

**Hydrogeochemische Prozesse der Uranfixierung  
in natürlichen Wetlands und deren Anwendbarkeit  
in der „passiven“ Wasserbehandlung**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Geol. Angelika Schöner  
geboren am 12.03.1970 in Simbach a. Inn

Gutachter:

1. Prof. Dr. Martin Sauter, Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen
2. Prof. Dr. Georg Büchel, Angewandte Geologie, Universität Jena
3. Dr. habil. Kurt Friese, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UfZ Leipzig

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.12.2006

## ***Kurzfassung***

SCHÖNER, A. (2006): Hydrogeochemische Prozesse der Uranfixierung in natürlichen Wetlands und deren Anwendbarkeit in der "passiven" Wasserbehandlung.- Dissertation, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 373 S.

Aus der Lagerstättenexploration ist bekannt, dass natürliche Feuchtgebiete (Wetlands) in den Substraten Torf und organikreiche Böden hohe Urankonzentrationen aus dem durchfließenden Wasser anreichern können. Die Übertragung dieses Phänomens auf „constructed wetlands“ könnte für urankontaminierte Bergbauwässer eine kosteneffiziente Behandlungsmethode sein, die besonders beim Langzeiteinsatz und niedrigen Schadstoffkonzentrationen ihre Stärken zeigt. Zur Reinigung typischer saurer Bergbauwässer werden solche Wetlands seit mehr als 15 Jahren erfolgreich angewendet. Inzwischen ist auch zur Uranabtrennung weltweit ungefähr ein Dutzend künstlicher Wetlandssysteme dokumentiert, die jedoch überwiegend eine unzureichende Behandlungseffizienz aufweisen.

Zahlreiche Literaturstudien zu Wetlands und zum zweiten wesentlichen Thema Uran, sowie sehr wenige Studien zu „Uran-Wetlands“ verdeutlichen, dass Uranrückhaltung in Wetlands mit organischem, aber auch anorganischem Substrat prinzipiell funktionieren sollte. Obwohl Beobachtungen an natürlichen Wetlands, in denen anaerobe, reduzierende Bedingungen vorliegen, belegen, dass Uran unter diesen Bedingungen fixiert werden kann, wurde keine rundum zufrieden stellende Anwendung künstlicher „Uran-Wetlands“ über längere Zeiträume gezeigt. Die Ursachen wurden bisher kaum näher erforscht, da eine technische Problemlösung im Mittelpunkt stand, im Gegensatz zur prozessorientierten Fragestellung. Daher sind die Mechanismen, welche die Rückhaltung von Uran in Wetlands bewirken, in den wesentlichen Punkten nach wie vor ungeklärt. Hier setzt das vorliegende Projekt an. Wirksame Mechanismen der Uranfestlegung werden anhand von Geländestudien an natürlichen Wetlands und dokumentierten Fallbeispielen diskutiert und im Hinblick auf die Signifikanz für den zukünftigen Einsatz künstlicher Wetlands für Urankontaminationen in Bergbauwässern und geogen belastete Grundwässer bewertet. Als Studienobjekte dienen natürliche Wetlands in Thüringen und Sachsen, die sich u. a. auf dem ehemaligen Uranbergbaugebiet der Betriebe Ronneburg und Seelingstädt der Wismut GmbH gebildet haben.

Im Rahmen von Geländeuntersuchungen wurden insgesamt mehr als 20 Standorte, auf denen sich Wetlands natürlich bzw. im Zuge der Bergbautätigkeit entwickelt haben, hydrogeologisch und teilweise hydrogeochemisch vorerkundet. Fast alle Standorte erwiesen sich als nicht geeignet für prozessorientierte Gelände- und Laboruntersuchungen, hauptsächlich da Uran in den Substraten der meisten Wetlands im Vergleich zu den Oberböden der Umgebung nicht deutlich angereichert ist. Von drei geeigneten Wetlands dagegen im Umfeld der industriellen Absetzanlagen Helmsdorf und Culmitzsch, die im Substrat teilweise stark erhöhte Urankonzentrationen mit Merkmalen sekundärer Anreicherung aufweisen, wurden die Substrate für Detailuntersuchungen vertikal durchteuft, um Feststoff und Wasserphase aus insgesamt 22 Wetlandhorizonten bearbeiten zu können.

Die Untersuchungen zeigen, dass Uran aus der Wasserphase im Zuge der Wetlandpassage mit sehr hohen Konzentrationen von annähernd 1 % besonders in organikreichen Substraten angereichert werden kann. Es wurde oberflächennah und überwiegend in Torfhorizonten akkumuliert. Urteilt man nach den elektrochemisch ermittelten Redoxpotentialen und den pH-Werten, müsste in den meisten Horizonten eine Reduktion von Uran erfolgen. Gleichgewichtsberechnungen mit Hilfe des Modellierungswerkzeuges PhreeqC auf Grundlage von Porenwasseranalysen liefern für einzelne Horizonte



eine Übersättigung oxidiert und reduzierter Uranminerale, was rein thermodynamisch zur Präzipitation von Uranmineralen führen müsste.

Mittels einer Korrelationsanalyse wurde nachgewiesen, dass Uran mit den analysierten Elementen in keinem deutlich erkennbaren kausalen Zusammenhang steht, der die zu beobachtende Anreicherung von Uran bewirkt hat. Die Dominanz eines einzigen Prozesses, z. B. Komplexbildung mit organischem Kohlenstoff, Sorption an Karbonaten oder Mitfällung mit typischen Sekundärmineralen wie Eisenhydroxiden, ist demzufolge unwahrscheinlich. Insgesamt zeigen die Analysen aber, dass organischer Kohlenstoff eine wichtige Voraussetzung für Urananreicherungen darstellt, wobei es sich um komplexe Beziehungen zwischen  $C_{org}$  und U handelt. Bei niedrigeren  $C_{org}$ -Gehalten ist kein Zusammenhang deutlich; erst ab höheren Gehalten ist  $C_{org}$  eine erkennbare Voraussetzung für die Anreicherung von Uran.

Eine weitere Einengung maßgeblicher Rückhalteprozesse in den natürlichen Wetlands erfolgte mit direkten analytischen Techniken (EXAFS, XPS, XRD) und indirekten Methoden (sequenzielle Schwefelextraktion, Bindungsformanalyse), wobei Uranspezies bzw. Uranbindungsformen nachgewiesen wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die mikrobielle Sulfatreduktion in den Wetlands keine bedeutende Rolle für die hohen Uranakkumulationen gespielt hat. Uran wurde zudem dort am höchsten angereichert, wo keine reduzierenden Verhältnisse vorlagen. Uranreduktion und nachfolgende Präzipitation stabiler U(IV)-Minerale trägt daher kaum zu den hohen Gehalten bei. Uranminerale konnten generell nicht nachgewiesen werden. Bei der sequenziellen Extraktion wurde Uran vor allem aus labilen bis mäßig mobilen Bindungsformen zurückgewonnen, wobei es im Durchschnitt der drei Wetlands zu 82 % remobilisierbar ist. Autoradiogramme von Substratproben enthüllten eine feine Verteilung festgelegter Uranspezies, wobei die höchsten Konzentrationen in Korngrößen auftreten, die Schluff entsprechen (63 bis 2  $\mu$ m). Direkte Urannachweise gelangen mit rasterelektronischen Untersuchungen und EDX in dem Substrathorizont mit den höchsten Urankonzentrationen. Dort liegt eine deutliche Assoziation von Uran zu aluminiumhaltigen Aggregaten vor. Diese uran- und aluminiumreichen Phasen haben keine Mineralstrukturen ausgebildet, obwohl sie chemische Ähnlichkeiten mit Kaolinit aufweisen. Es handelt sich vermutlich um Tonmineral-Vorstufen in kolloidaler Ausbildung, möglicherweise aber auch um Oxyhydroxide oder Huminstoffaggregate. Sie sind oft an biotische Strukturen gebunden (Pilze, Algen, Moos-Protonemen) und stehen mit der Urananreicherung wahrscheinlich in kausalem Zusammenhang. Uran ist daran durch chemische Sorption oder über Mitfällung bzw. Okklusion fixiert. Die weitergehende Aufklärung erfordert höher auflösende Analytik.

Die Mechanismen der Uranrückhaltung in den untersuchten natürlichen Wetlands umfassen verschiedene Prozesse, die eine initiale „Fangwirkung“ für Uran von der längerfristigen Festlegung unterscheiden lassen. Für den Transport des Urans in die Wetlands scheinen Uranylkomplexe u. a. mit Karbonationen eine Rolle zu spielen. Im Substrat der Wetlands wurde Uran in bedeutenden Mengen in der organischen Bodenfraktion als leicht remobilisierbare Spezies bestimmt. REM-Untersuchungen lassen vermuten, dass dabei die direkte Biosorption von Uran in molekularer Spezies, möglicherweise auch als präzipitierte Nanopartikel, für die initiale Uranakkumulation bedeutend ist. Für die längerfristige Festlegung kann das jedoch nicht gelten, da die mikrobielle Biomasse bei Änderung der Umweltbedingungen rasch abgebaut wird, wodurch Uran wieder in die Wasserphase gelangt. Im Substrat ist Uran nur in sehr geringem Ausmaß durch Phytoextraktion in pflanzlicher Biomasse akkumuliert. Das meiste Uran dagegen ist sorptiv an Biomasse wie Torfmoos-Partikel oder Mikroben gebunden. Dabei scheinen aluminiumreiche Aggregate im kolloidalen Maßstab für die Anreicherung von Uran auf den organischen Oberflächen bedeutsam und möglicherweise sogar eine Voraussetzung zu sein. Wenn diese Biomasse zersetzt wird, ist die Remobilisierung dieser Aggregate die

wahrscheinlichste Folge, nicht jedoch die Solubilisierung des Urans. Die chemische Form und die Größe der Uranspezies bzw. uranhaltigen Phasen entscheidet, ob ein Austrag aus dem Wetland erfolgt, oder die erneute Festlegung in unmittelbarer Umgebung. Die ermittelten hohen Anreicherungen sprechen dafür, dass eine längerfristige Uranfixierung innerhalb des Substrates erfolgt.

In Synthese mit den Ergebnissen der Literaturoauswertung sind Rhizosphäreneffekte im Sinne eines Synergismus aus Vegetation und Mikroorganismen eine der Grundvoraussetzungen für dauerhaft wirksame Prozesse zur Uranrückhaltung und ein langzeitstabilis Wetland. Biosorption trägt dabei wesentlich zur Uranrückhaltung bei, kombiniert mit spezifischen anorganischen Sorptionsprozessen. Diese sind in ihrer Wirkung eingeschränkt durch die Rate der Präzipitation (Mitfällung, Okklusion) oder durch die Menge der zur Verfügung stehenden Oberflächen (Ionenaustausch und Adsorption). Die darauf beruhenden Mechanismen können bei künstlichen Wetlands aber stimuliert werden. Bisher wurden in natürlichen Wetlands keine Neubildungen von U(IV)-Mineralen konkret nachgewiesen. Laborstudien zeigen jedoch, dass Uran, das mikrobiologisch oder chemisch reduziert und nachfolgend ausgefällt wurde, zweifellos stärker resistent gegenüber Remobilisierung ist. In künstlichen Wetlands konnte Uranreduktion noch nicht längerfristig erfolgreich umgesetzt werden, es gibt jedoch positive Erfahrungen mit Bioreaktoren. Sollte sich in zukünftigen Studien natürlicher Wetlands herausstellen, dass Uranreduktion den einzigen langzeitwirksamen Stabilisierungsmechanismus für Uran darstellt, muss versucht werden, den Erfolg sulfatreduzierender Reaktoren auf künstliche Wetlands zu übertragen. Es werden Perspektiven aufgezeigt, die eine reduktive Fixierung von Uranfestphasen durch einen gezielten Substrat- und Bakterieneinsatz ermöglichen und unerwünschte Nebeneffekte eliminieren können. Die Entwicklung eines dauerhaft reduzierenden Milieus ist durch die Standortwahl und konstruktive Maßnahmen zu fördern. Dienlich sind wasserspeichernde Pflanzen und Redoxpuffer. Konstruktiv muss zudem verhindert werden, dass Fließhemmungen auftreten, die die Reaktivität des Systems herabsetzen würden. Auch technisierte Eingriffe, z. B. die Nachschaltung reaktiver Wände, könnten dazu dienen, aus der Lösung angereichertes Uran in eine stabile Form überzuführen.

Die Ergebnisse dieser Studie können dabei helfen, die Prozessabfolge bei der Uranrückhaltung in natürlichen Wetlands besser zu verstehen. Sie lassen das bisherige Konstruktionsziel künstlicher „Uran-Wetlands“, die Uranreduktion, überdenken, und sie demonstrieren gleichzeitig die Notwendigkeit weiterer Forschung im Bereich „Geo-Bio-Interaktionen“, um künstliche Wetlands mit biologischen Maßnahmen stärker auf die hier erkannten Prozesse auszurichten.

Nach dem jetzigen Kenntnisstand sind Wetlands gut geeignet zur Vorbehandlung uranbelasteter Wässer oder in Kombination mit anderen „passiven“ Systemen, und durch zukünftige Forschungen auch in Vollsysteme umsetzbar. Trotz der noch offenen Fragen können künstliche Wetlands als kosteneffiziente, naturnahe Systeme als die beste Alternative zur konventionellen Wasserbehandlung bei niedrig konzentrierten und persistenten Kontaminationen insbesondere in Bergbauwässern betrachtet werden. Die Nachhaltigkeit künstlicher „Uran-Wetlands“ ist ein wichtiges Anliegen, das durch die Einbeziehung verschiedener Zeitskalen mittels der Untersuchung rezenter, aber auch seit geologischen Zeitskalen gebildeter Wetlandsedimente aufzugreifen ist.

Mit weiterer Identifikation der wirksamen Prozesse sollte es möglich sein, echt passive Systeme zu schaffen, die sich mit einer adaptierten und optimierten Biozönose aus Substrat, Bakterien und Pflanzen selbst regulieren. Solche Wetlands könnten sich nach dem Ende der kalkulierten Betriebsdauer idealerweise in den Untergrund eingliedern.

#### **Ansprechpartner:**

Dr. Angelika Schöner, Email: [angelika.schoener@geologin.de](mailto:angelika.schoener@geologin.de)

## ***Abstract***

SCHÖNER, A. (2006): Hydrogeochemische Prozesse der Uranfixierung in natürlichen Wetlands und deren Anwendbarkeit in der "passiven" Wasserbehandlung.- Dissertation, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 373 S.

Data from uranium exploration indicate that natural swamps and peat lands (wetlands) frequently remove uranium solutes from discharges, resulting in uranium enrichment in the organic-rich substrates. This observation suggests that constructed wetlands can be useful in terms of water purification. For mine water discharges with uranium contaminations, these systems offer crucial advantages regarding costs and maintenance expenses especially for long-term treatment and low contaminations. Since more than 15 years, constructed wetlands are successful in neutralising acid mine drainage and reducing elevated iron contents. Approximately a dozen of applications are described, primarily aiming at uranium removal, but still exhibiting insufficient treatment efficiency.

Numerous studies were regarding the operation of constructed wetlands or uranium chemical principals, but only a few records have combined the topics 'uranium' and 'wetlands'. Those provide evidence that, in principle, effective uranium retention can be realised in wetlands both with organic and inorganic substrates. Although observations from natural wetlands with anaerobic and reducing conditions indicate stable uranium fixation, successful performances of constructed wetlands over a longer period were not recorded so far. The basics of the processes that control the immobilisation of uranium are still unclear, particularly since most of the studies aimed at technical solutions to the contamination problem, rather than focussing on elucidating the mechanisms. In order to contribute to the limited data set with regard to uranium accumulation processes, natural wetlands were investigated and published case studies were evaluated. This aimed at assessing the potential of future wetland applications for elevated uranium concentrations in mine waters and groundwaters.

Therefore, approximately 20 small natural wetlands in the former German uranium milling area nearby Ronneburg and Seelingstädt in Thuringia and Saxony were surveyed, three of them containing high uranium concentrations in the substrates, which is clearly attributed to secondary enrichment. These three wetlands, located in the vicinity of the tailing ponds Helmsdorf and Culmützsch, were investigated in detail by hydrogeological and geochemical field and laboratory studies on soil and pore water samples of 22 stratified substrate horizons.

Uranium concentrations of the substrate strata are enriched up to almost 1 % of uranium, mainly in organic-rich horizons and close to surface. In most of the horizons, the measured  $E_H$  potential suggests chemical reduction and precipitation. Equilibrium computations (PhreeqC) based on horizon-wise pore water analyses imply a supersaturation of oxidised and reduced uranium minerals for individual horizons, which thermodynamically should result in uranium precipitations. The statistical evaluation of the data set indicates that prevailing processes for uranium transport or retention cannot be elucidated - even not with values normalised to refractory elements. However, a complex interrelation between uranium and organic carbon (OC) content is obvious. Only at higher concentrations, solid OC and U are correlated linearly and positively, suggesting an involvement of OC in the accumulation processes.

In order to elucidate main retention factors, direct analytical techniques (EXAFS, XPS, XRD) and indirect procedures (sulphur extraction TRIS, sequential extraction) were applied. Uranium species and distribution were detected by these methods. Based on sulphur extractions it can be assumed that no enduring conditions for sulphate reduction with quantitative sulphide mineral formation had established so far. Accordingly, it can be concluded that uranium reduction followed by precipitation

did not contribute to the high uranium substrate contents. The highest uranium concentrations even occur in horizons hardly providing any reducing conditions. Uranium minerals were not detectable at all. A sequential extraction procedure was carried out in order to determine the main soil fraction associated with uranium. Uranium is predominantly distributed in labile to moderately labile fractions and remobilisable to more than 80 % on average. Uranium distribution was visualised by autoradiography and is mainly dispersed in silt size fractions (63 to 2  $\mu\text{m}$ ). In the horizon with highest U concentrations uranium was identified by SEM/EDX. The analyses point to association mainly with organic matter, in accordance with the sequential extraction results. SEM analyses also reveal high uranium concentrations in Al-rich inorganic aggregates. Despite chemical affinity to kaolinite minerals no clear mineral structures were identified, assuming that these aggregates are either initial phases of clay minerals of colloidal size, or Al oxyhydroxides and clusters of humic substances, respectively. They are often attached to filamentous organic structures which are identified as microbes and plant particles. These observations suggest uranium sorption on, or coprecipitation with, these aggregates. Analytical methods with higher resolution may contribute to further identification.

Focusing on uranium retention processes, it can be distinguished between initial entrapment and sustainable storing mechanisms. The transport into the wetlands seems to be facilitated by uranyl ions in complex formation with carbonate ions. In the wetland substrates, uranium sorption to soil organic matter or even the precipitation of nanometre-sized uranium minerals is evident for initial uranium entrapment. Biosorbed uranium may be released if the biomass is degraded. Plant intracellular accumulation does not contribute significantly. For storing of uranium in the long term, uranium association to inorganic, Al-rich colloidal aggregates and sorption to biomass is of major importance. Thereby, these aggregates on the organic surfaces seem to be a precondition for uranium fixation. If this biomass is decomposed, the uranium bearing aggregates may be remobilised without solubilisation of uranium. The fate of uranium depends on the chemical composition and size of the U species and phases respectively; hence uranium will either be flushed out of the wetland or ideally be retained in close vicinity. The reported high accumulation rates of the wetland substrates support the latter case.

The results of a literature survey and investigations of natural wetlands in Germany point out that the main factors of sustainable uranium retention in wetlands are coupled to microorganisms in synergism with wetland vegetation. Therefore, methods and processes based on microbiology will be able to retain high uranium concentrations, in particular combined with specific inorganic sorption processes. Those are limited by precipitation rate (coprecipitation, occlusion) and surface area (ion exchange, adsorption), but may be stimulated in constructed wetlands. In none of the investigated sites and literature studies, bioreduction of uranium could be identified as principal or even important retention process in natural wetlands, although this was often assumed. However, field and laboratory studies suggest the major importance of chemical or microbial reduction and U(IV) mineral formation for resistance and longevity with regard to remobilisation. In constructed wetlands uranium reduction could be achieved, but not for longer periods, as it is possible in bioreactors. If future studies on natural wetlands identify reduction as the only stabilisation process for uranium in the long term, the successful application of bioreactors has to be transferred to wetland systems. Different aspects of the maintenance of stable conditions and the elimination of unwanted accompaniments in constructed wetlands are addressed, i. e. selection of adequate localities and engineering aspects. Furthermore, strategies for maintenance and additional constructions are discussed. The results of this study contribute to the understanding of the sequence of mechanisms leading to uranium fixation in natural wetlands.

According to the findings, the construction target of wetlands has to be reconsidered. Further studies should concentrate on elucidating biological and geological interactions by applying advanced imaging methods like TEM and microbiological complementary studies (DNA isolation). A main focus of future wetland systems should be on creating self-adjusting systems with adapted and synergistic biota, aiming at the formation of new uranium deposits instead of further waste sites. If stable conditions can be maintained, the use of constructed wetlands may be a promising methodology for eliminating moderate aqueous uranium contaminations.

**Contact:**

Dr. Angelika Schöner, Email: [angelika.schoener@geologin.de](mailto:angelika.schoener@geologin.de)

## ***Dank***

Die Untersuchungen wurden unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Sauter und Prof. Dr. Georg Büchel am Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. Ihnen gilt mein aufrichtiger Dank, insbesondere für wertvolle Hinweise und die stets gewährte finanzielle und ideelle Unterstützung. Zur Projektentwicklung trugen weiterhin Dr. Chicgoua Noubactep und Dr. Tobias Licha durch hohe Diskussionsbereitschaft bei. Mein Dank für bereitgestellte Stipendienmittel im Rahmen der Landesgraduiertenförderungsverordnung und der LUBOM gilt dem Land Thüringen (Thüringisches Kultusministerium) und der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Dem Bearbeiterteam des hydrochemischen Labors des Lehrbereichs für Angewandte Geologie und des hydrogeologischen Labors des Lehrbereichs für Hydrogeologie (Dr. D. Merten, G. Rudolph, I. Kamp, G. Weinzierl) danke ich für wasser- und bodenanalytische Arbeiten. Weitere analytische und präparative Maßnahmen wurden ermöglicht bzw. durchgeführt im Lehrbereich für Allgemeine Geologie (F. Linde, S. Bergmann) und für Mineralogie (U. Rudakoff), sowie an weiteren Instituten: Institut für Geografie (Dr. G. Daut, Dr. R. Irmler, C. Luge), Institut für Mikrobiologie (Prof. Dr. E. Kothe, L. Zeggel), Institut für Ernährungswissenschaften (Prof. Dr. H. Bergmann, K.-D. Voigt, Dr. H. Schönbuchner, Dr. A. Neagoe), Institut für Anorganische Chemie (Dr. M. Rudolph), Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie (U. Hempel), sowie Max-Planck-Institut für Biogeochemie (Dr. M. Wengel). Die Analytik mit REM-EDX erfolgte am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen, Angewandte Geologie, mit fachkundiger Unterstützung durch Dr. T. Heinrichs. Vielen Dank!

Äußerst hilfreich für diese Arbeit waren unentgeltliche Untersuchungen an weiteren Institutionen: Sequenzielle Schwefelextraktionen mit der nachfolgenden Analytik wurden mir am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UfZ), Standort Magdeburg, durch Dr. K. Friese und Dr. E. Bozau unter Anleitung von C. Völkner ermöglicht. Die Anfertigung der Autoradiogramme erfolgte am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE, Dr. H. Geckeis), durch Dr. J. Römer. An der Rossendorf Beamline (ROBL) am ESFR in Grenoble führte Dr. A. Scheinost, Forschungszentrum Rossendorf (FZR), XAS-Messungen durch. Dr. A. Shchukarev von der schwedischen Universität Umeå, Anorganische Chemie, analysierte ausgewählte Proben mit XPS. Mit interessanten Diskussionen trugen weiterhin Dr. A. Günther (FZR), Prof. Dr. B. Büdel (TU Kaiserslautern) und Dr. D. Begerow (Universität Tübingen) bei.

Für die Möglichkeit, Proben aus natürlichen Wetlands zu entnehmen, und für tatkräftige Unterstützung bedanke ich mich bei der Wismut GmbH und Wisutec GmbH (Dr. G. Kießig, F. Dullies, Dr. D. Vogel, A. Küchler, W. Künzel, A. Landgraf, W. Zapka, P. Halbauer).

Meinen Kollegen am Institut für Geowissenschaften danke ich für wertvolle Unterstützung durch Diskussionen und ermunternden Beistand. Hervorheben möchte ich die „Doktorandentreffen“-Gruppe (Birgit, Goska, Ivonne, Peter, Robert, Robert), Erik und Gustav. In gleicher Weise hilfreich waren viele Freunde und Kollegen an anderen Hochschulen, insbesondere Dr. D. Schönwiese, H. Dienemann, Dr. N. Beckers, Dr. C. Wolkersdorfer und Dr. M. Morrison. Ein besonderes Danke möchte ich meinem Mann Robert für die vielen anregenden Fragen und sein Verständnis sagen.

# ***Inhaltsverzeichnis***

## **KURZFASSUNG**

## **ABSTRACT**

## **DANK**

## **INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Hintergrund	1
1.2	Forschungsbedarf und Motivation	2
1.3	Zielsetzung, Herangehensweise	3
<b>2</b>	<b>HINTERGRÜNDE: URAN UND BERGBAUWÄSSER</b>	<b>4</b>
2.1	Uran: Geochemische Grundlagen und Umweltrelevanz	4
2.1.1	Vorkommen des Urans	4
2.1.2	Das Element Uran aus Sicht der Umweltqualität	7
2.2	Uran als Schadstoff im aquatischen Milieu	8
2.2.1	Uranspezies in wässrigem Milieu	8
2.2.2	Überblick: Bedeutende Aspekte für eine Uranfestlegung (Hypothesen)	10
2.2.2.1	Uransorption an oberflächenreaktiven Materialien	10
2.2.2.2	Uranreduktion und -ausfällung	15
2.2.2.3	Wechselwirkungen mit organischer Substanz	16
2.3	Generelle Problematik der Bergbauwässer	17
<b>3</b>	<b>URAN UND WETLANDS – KOMPILATION</b>	<b>19</b>
3.1	Einleitung	19
3.2	Entwicklung künstlicher Wetlands für Bergbauwässer	23
3.2.1	Historischer Überblick – Von der Pflanzenkläranlage zum „constructed wetland“	23
3.2.2	Methodik der passiven Reinigung typischer Bergbauwässer in Wetlands	26
3.3	Datenerhebung: Wetlands als weltweite Uranakkumulatoren	28
3.3.1	Einleitung	28
3.3.2	Forschungsprojekte zu „Wetlands und Uran“	30
3.3.3	Von der Datenerhebung zur Prozessbewertung	37
3.4	Wirkungsweise von „Uran-Wetlands“	39
3.4.1	Einleitung	39
3.4.2	Hydrogeochemische Prozesse der Uranrückhaltung	44
3.4.2.1	Reduktion und Ausfällung	44
3.4.2.2	Sorption	46
3.4.2.3	Mitfällung, Okklusion und Abbau	47
3.4.2.4	Physikalisch-hydrologische Prozesse	48
3.4.3	Mikrobiologische Prozesse der Uranrückhaltung	50
3.4.3.1	Einleitung	50
3.4.3.2	Milieuänderung	52
3.4.3.3	Mikrobiell vermittelte Reduktion von Uran	52
3.4.3.4	Bioreduktion	54
3.4.3.5	Biosorption	60
3.4.3.6	Ausfällung von U(VI)	63
3.4.3.7	„Sequestrierung“	63
3.4.3.8	Bioakkumulation	64
3.4.3.9	Erzeugung von Biofilmen und organischen Überzügen	66

3.4.3.10	Biodegradation	66
3.4.3.11	Zusammenfassung: Bedeutung und Grenzen der mikrobiologischen Umsetzung von Uran in Wetlands	67
3.4.4	Rolle von Substrat und Makrophyten in der Uranrückhaltung	68
3.4.4.1	Evolution eines künstlich angelegten Wetlands	68
3.4.4.2	Rolle der Substrat-Biomasse in der Uranrückhaltung	69
3.4.4.3	Rolle der Vegetation in Wetlands zur Uranrückhaltung	71
3.4.4.4	Phytoremediation als Additivverfahren in Wetlands?	75
3.4.4.5	Mechanismen der Aufnahme, des Transports und der Verteilung von Uran in der Pflanze	80
3.4.4.6	Zusammenfassung: Bedeutung von Substrat und Makrophyten für die Festlegung von Uran in Wetlands	84
3.4.5	Nachhaltigkeit der Uranrückhaltung	85
3.4.5.1	Effizienz und erreichbare Grenzwerte	85
3.4.5.2	Langzeitwirkung der Sulfatreduktion in künstlichen „Uran-Wetlands“	86
3.4.5.3	Langzeitwirkung der Sorption in künstlichen „Uran-Wetlands“	89
3.4.5.4	Stabilität angereicherter Uranspezies	89
3.4.5.5	Hydrogeologie, Wetlandgröße und Langzeitwirkung	90
3.4.5.6	Jahreszeitabhängige Variabilität	92
3.4.5.7	Kinetik in „Uran-Wetlands“	93
3.4.5.8	Zusammenfassung: Faktoren für die Langzeitwirkung künstlicher „Uran-Wetlands“	94
<b>4</b>	<b>WETLANDSTUDIEN IN GEBIETEN DES EHEMALIGEN URANBERGBAUS: HERANGEHENSWEISE UND VORUNTERSUCHUNGEN</b>	<b>95</b>
<b>4.1</b>	<b>Problemstellung, Zielsetzung, Untersuchungsansätze</b>	<b>95</b>
4.1.1	Problemstellung und Zielsetzung	95
4.1.2	Untersuchungsansätze, Programm	96
<b>4.2</b>	<b>Voruntersuchung natürlicher Wetlands</b>	<b>101</b>
4.2.1	Einleitung	101
4.2.2	Methodik der Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik	103
4.2.2.1	Probenahme und Probenaufbereitung	103
4.2.2.2	Auswahl geeigneter Untersuchungsparameter	103
4.2.2.3	Methodik der Elementaranalytik	104
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion der Voruntersuchungen	106
4.2.3.1	Morphologie, makroskopische Substratansprache	106
4.2.3.2	Wassergehalt und organische Substanz	116
4.2.3.3	Elementaranalytik des Substrates	117
4.2.3.4	Physikochemische Parameter	120
4.2.3.5	Hydrochemie	121
4.2.4	Beziehung zwischen den Ergebnissen der Substrat- und Wasseranalysen	122
4.2.5	Zusammenfassende Bemerkungen zu den Voruntersuchungen	125
<b>5</b>	<b>DETAILLIERTE STUDIE AN DREI NATÜRLICHEN WETLANDS</b>	<b>125</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>125</b>
5.1.1	Vorgehensweise	125
5.1.2	Beschreibung der Standorte	126
5.1.2.1	Kontaminationsquellen der untersuchten Wetlands	126
5.1.2.2	Topografisch-hydrologische Verhältnisse an den Wetlands	128
5.1.3	Probenahme, Probenaufbereitung	134
<b>5.2</b>	<b>Hydrogeochemische Charakterisierung der Wetlandhorizonte</b>	<b>135</b>
5.2.1	Standardmethoden der geochemischen Milieubeschreibung	135
5.2.2	Makroskopische Ansprache der Sedimente	138
5.2.3	Ergebnisse der analytischen Standarduntersuchungen	142
5.2.3.1	Die Substrate der Wetlands	142
5.2.3.1.1	Elementbestand der Substrate	142
5.2.3.1.2	Rangkorrelation des Elementbestandes im Feststoff	146



5.2.3.1.3	Elementbestand des Feststoffs im Tiefenprofil, Entwicklung	154
5.2.3.1.4	Heterogenität des Elementbestandes und Hintergrundbelastung	158
5.2.3.1.5	Organische Substanz, CNS-Analytik	162
5.2.3.1.6	Wassergehalt, Korngrößenverteilung und Mineralphasenbestand	166
5.2.3.1.7	Urangehalt des Bewuchses	169
5.2.3.2	Die Wasserphase der Wetlands	170
5.2.3.2.1	Physikochemische Analysen	170
5.2.3.2.2	Elementbestand der Wasserproben	175
5.2.3.2.3	Rangkorrelation des gelösten Elementbestandes	182
5.2.3.2.4	Gelöster Elementbestand im Tiefenprofil, Entwicklung	189
5.2.3.2.5	Modellierung thermodynamisch übersättigter Phasen	198
5.2.3.2.6	Gelöster Kohlenstoff, Gegenüberstellung mit Uran	204
<b>5.3</b>	<b>Charakterisierung des Redoxmilieus (TRIS-Extraktion)</b>	<b>207</b>
5.3.1	Einleitung: Ermittlung vorherrschender Redoxvorgänge durch Untersuchung der Schwefelspezies	207
5.3.2	Prinzip der Schwefelextraktion	208
5.3.3	Extraktionsschema und Analytik (TRIS-Extraktion)	211
5.3.4	Ergebnisse und Diskussion der Charakterisierung des Redoxmilieus	217
5.3.4.1	Anteil der Bindungsformen des Schwefels in den Wetlandprofilen	217
5.3.4.2	Bedeutung der einzelnen Schwefelformen	219
5.3.4.3	Einschätzung des Redoxmilieus	222
5.3.4.4	Assoziation von Schwefel und Metallen	224
5.3.5	Zusammenfassung der angewendeten Schwefelextraktion zur Charakterisierung des Redoxmilieus	226
<b>5.4</b>	<b>Bindungsformanalyse (Sequenzielle Extraktion)</b>	<b>227</b>
5.4.1	Einleitung: Indirekte Ermittlung von Element-Bindungsformen durch sequenzielle Extraktion	227
5.4.2	Verfahrensauswahl und Erläuterungen zum methodischen Vorgehen	228
5.4.3	Extraktionsprozess, Analytik und Auswertung	232
5.4.3.1	Probenvorbereitung, Versuchsdurchführung	232
5.4.3.2	Bedeutung der Extraktionsschritte	233
5.4.3.3	Analytik und Methodenvalidierung	234
5.4.3.4	Darstellung der Analysewerte	235
5.4.3.5	Mögliche Fehlerquellen	238
5.4.4	Ergebnisse der sequenziellen Extraktion und Diskussion der Schwermetallbindungsformen	246
5.4.4.1	Uran	246
5.4.4.2	Übergangsmetalle – Eisen, Mangan	249
5.4.4.3	Übergangsmetalle – Zink, Kupfer, Nickel, Cobalt, Chrom, Cadmium	250
5.4.4.4	Andere Metalle - Blei	251
5.4.4.5	Metalloide - Arsen	251
5.4.4.6	Nichtmetalle - Schwefel	252
5.4.4.7	Zusammenfassende Interpretation	258
<b>5.5</b>	<b>Speziationsuntersuchungen und Detektion partikulärer Uranspezies</b>	<b>260</b>
5.5.1	Röntgenabsorptionsmessungen	260
5.5.1.1	Kernphysikalische Analysemethoden XPS und XAS (EXAFS)	260
5.5.1.2	Ergebnisse der Überblicksuntersuchungen mit XPS und EXAFS	262
5.5.2	Bildgebendes Verfahren: Kontakt-Autoradiografie	266
5.5.2.1	Methodik, Probenpräparation	266
5.5.2.2	Ergebnisse der Autoradiografie	268
5.5.3	Bildgebendes Analyseverfahren: REM-EDX	274
5.5.3.1	Methodik, Probenpräparation	274
5.5.3.2	Generelle Ergebnisse der REM-EDX-Analytik	276
5.5.3.3	REM-EDX-Analyseergebnisse, Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch	276
5.5.3.4	REM-EDX-Analyseergebnisse, Wetland Zinnborn	280
5.5.3.5	Diskussion und Interpretation der REM-EDX-Analytik, Wetland Zinnborn	291

<b>6</b>	<b>SYNTHESE, SCHLUSSFOLGERUNGEN, PERSPEKTIVEN</b>	<b>295</b>
<b>6.1</b>	<b>Synthese, Schlussfolgerungen: Der bisherige Erfolg von Wetlands in der Uranrückhaltung</b>	<b>295</b>
6.1.1	Bewertung der bisherigen Untersuchungen und Anwendungsbeispiele	295
6.1.1.1	Vorgehensweise	295
6.1.1.2	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen, die vor dieser Studie erfolgt sind	295
6.1.2	Zusammenfassende Interpretation der Detailstudien an natürlichen Wetlands in Thüringen und Sachsen	296
6.1.2.1	Vorgehensweise und hydrogeochemische Untersuchungsergebnisse	296
6.1.2.2	Bedeutung der chemischen Komposition für die Wirksamkeit in der Uranrückhaltung	300
6.1.2.3	Versuch einer Bilanz	301
6.1.2.4	Tiefentrends und ableitbare Prozesse	304
6.1.2.5	Was kann vom Redoxmilieu, den Uran-Bindungsformen und Uranspezies hinsichtlich Mechanismen und Stabilität abgeleitet werden?	309
6.1.2.6	Bedeutung der strukturellen Komposition für die Wirksamkeit in der Uranrückhaltung	312
6.1.2.7	Schlussfolgerungen: Welche Prozesse steuern die Uranfestlegung in den natürlichen Wetlands?	313
6.1.2.8	Zusammenfassendes Modell zur Uranfestlegung in den Wetlands	315
6.1.2.9	Schlussfolgerungen für die Anwendbarkeit von Wetlands	317
6.1.2.10	Ausblick	317
<b>6.2</b>	<b>Perspektiven zur Konstruktion eines „Uran-Wetlands“</b>	<b>318</b>
6.2.1	Einleitung	318
6.2.2	Bestehende Konstruktionsschemata	320
6.2.3	Konstruktionsziele bei „Uran-Wetlands“	320
6.2.3.1	Initiierung der Rückhaltemechanismen	320
6.2.3.2	Ökologische Autarkie und Nachhaltigkeit als Perspektive	320
6.2.4	Technische Umsetzung der Konstruktionsziele	324
6.2.4.1	Dimensionierung	324
6.2.4.2	Technischer Aufbau des Wetlands	326
6.2.4.3	Substrat	328
6.2.4.4	Implementierung der Vegetation	330
6.2.4.5	Anregung mikrobieller Aktivität	332
6.2.5	Betrieb und Monitoring	333
6.2.6	Regenerationsfähigkeit, Nachsorge, Nachfolgelösungen	335
6.2.6.1	Zukunftsperspektiven eines Wetlands	335
6.2.6.2	Regeneration eines uranbeladenen Wetlands	336
6.2.6.3	Aspekte der Nachsorge bzw. Wartung	337
6.2.6.4	Mögliche Nachfolgelösungen	338
<b>Literatur</b>		<b>342</b>





# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

Die Erde ist zu drei Vierteln mit Wasser bedeckt, wobei es sich zu 97,5 Prozent um Meerwasser handelt. Nur ein sehr kleiner Teil ist **Süßwasser**, das jedoch zu zwei Dritteln in Gletschern und Schneedecken gebunden ist. Der mehrheitliche Anteil der freien Süßwasservorräte ist als **Grundwasser** in Aquiferen im Untergrund gespeichert. Aus Grundwasser werden in Deutschland rund 70 % des Trink- und Brauchwasserbedarfs gedeckt. Demzufolge ist der qualitative und quantitative Schutz dieser Ressourcen, explizit des Grundwassers und der (potenziell) Grundwasser führenden Gesteine (**Aquifere**), eine Grundvoraussetzung für das Fortbestehen der menschlichen Art und zahlreicher Ökosysteme.

Im letzten Jahrhundert ist der **Wassergebrauch**, der für gewöhnlich eine negative Veränderung der natürlichen Grundwasserbeschaffenheit nach sich zieht, mehr als doppelt so schnell gewachsen wie die Weltbevölkerung (TEARFUND 2003). Gleichzeitig steigen die weltweit verfügbaren Wasservorräte nicht an bzw. sinken sogar. Einen Ausweg aus der Vorratsbegrenzung bietet die technologische **Behandlung** des „verbrauchten“ Wassers, bevor es wieder dem Grundwasser zugeführt wird.

Besonders die bergbauliche Nutzung von Bodenschätzen resultiert in einer unverhältnismäßigen Kontamination<sup>1</sup> von Grund- und Oberflächenwasser durch Schwermetalle und andere toxische Elemente. Teilweise zieht die derzeit praktizierte Gewinnung geologischer Ressourcen eine annähernd irreversible Belastung des Grundwassers nach sich, aber auch die Erzaufbereitung (AGRICOLA 1556), die Grundwasserabsenkung (HEATHWORTH et al. 1980) und postbergbauliche Flutung (YOUNGER 1993) führt dazu. Kritisch ist dabei das Langzeit-Risikopotenzial, das Halden und Rückstände industrieller Absetzanlagen (Tailings) auch noch lange nach Schließung der Abbaubetriebe darstellen. Erst vor kurzem haben Unfälle wie der Dammbruch in Aznalcóllar (Spanien, 1998) dieses Risiko und die Sensibilität aquatischer Ökosysteme für Schwermetallemissionen aus Altstandorten drastisch verdeutlicht. Der Langzeiteffekt solcher Immissionen im Untergrund ist die Ursache, dass seit den 1980er-Jahren intensiv nach nachhaltigen Langzeitlösungen für die Wasserbehandlung gesucht wird (z. B. WIEDER & LANG 1984).

Ein weiteres Gefährdungspotenzial entsteht, wenn radioaktive Substanzen durch die Erzförderung mobilisiert werden. Dokumentiert wurde die Radioaktivität hochsaliner Lösungen aus dem Kohlebergbau (Polen, LEBECKA et al. 1994) oder Goldbergbau (Südafrika, in YOUNGER et al. 2002), wobei hier organische Substanz (Kohle bzw. Thucholith) primär zur Anreicherung von Uran geführt hat. In der Umgebung von ehemaligen Uran-, aber auch Kohlebergbaugebieten sind **Grund- und Sickerwässer** mit erhöhten Schwermetall- und insbesondere **Urankonzentrationen** ein bekanntes Phänomen von weltweiter Relevanz (DUBROVSKY et al. 1984, FINLAYSON 1994, CSÖVÁRI et al. 2004), das üblicherweise eine aufwändige Wasserbehandlung erfordert. Gelangen diese Wässer in die Vorflut, bilden sie ein potenzielles Risiko aufgrund der Chemotoxizität (z. B. Uran) oder ionisierenden Strahlung (z. B. Radon). Da speziell Uran oft über lange Zeiträume in geringen Konzentrationen

---

<sup>1</sup> Diese Wasserkontamination wird beim sog. Syndromansatz des Wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen als ein Symptom des sog. Katanga-Syndroms beschrieben, eines Synonyms für die „Umweltdegradation durch Abbau nicht-erneuerbarer Ressourcen“ (WBGU 1997).

anfällt, ist der Einsatz konventioneller, aktiv betriebener Technologien zur Uranentfernung aus Bergbauwässern äußerst kostenintensiv. Eine Alternativlösung sind so genannte **passive Systeme** der In-situ-Wasserbehandlung, z. B. Wetlands, mit entscheidenden ökologischen und wirtschaftlichen Vorteilen (KLEINMANN 1991, HEDIN et al. 1994, YOUNGER 1999).

## ***1.2 Forschungsbedarf und Motivation***

Der Begriff „**Wetland**“ beschreibt in diesem Zusammenhang natürliche und künstlich angelegte Feuchtgebiete, vergleichbar mit Pflanzenkläranlagen. Aus der Lagerstättenexploration ist bekannt, dass **natürliche Feuchtgebiete** (Wetlands) in den Substraten Torf und organikreiche Böden hohe Urankonzentrationen anreichern können (z. B. ZIELINSKI & MEIER 1988). Die Übertragung dieses Phänomens auf „constructed wetlands“ scheint ein kosteneffizienter, innovativer Ansatz zur Wasserbehandlung zu sein. So wurde die Uranrückhaltung in ersten Pilotanlagen in Form von **künstlichen Wetlands** in Australien (NOLLER et al. 1994, SHINNERS 1996), USA (DUSHENKOV et al. 1997) und seit 1999 auch in Sachsen (GERTH et al. 2000a) geprüft. Weltweit sind inzwischen etwa ein Dutzend künstlicher Wetlandssysteme zur **Uranabtrennung** dokumentiert, die jedoch oft eine nur unzureichende Effizienz aufweisen. Die Ursachen wurden meistens nicht näher erforscht, da eine technische Problemlösung im Mittelpunkt stand, im Gegensatz zur prozessorientierten Fragestellung. Nicht gezeigt wurde bisher eine rundum zufrieden stellende Anwendung künstlicher „Uran-Wetlands“ über längere Zeiträume.

Hohe Reinigungseffizienz und Systemstabilität zeigen dagegen künstliche Wetlands zur allgemeinen **Schwermetallabtrennung** außer Uran. Sie werden seit den 1980er-Jahren z. B. in England und Australien eingesetzt, um Schwermetalle wie Eisen und Zink sowie überschüssige Azidität gezielt aus Bergbauwässern zu entfernen (HEDIN 1997, YOUNGER 1997). Aus diesen Projekten resultiert ein Basiswissen über die internen hydrogeologischen, hydrogeochemischen und mikrobiologischen Prozesse in Wetlands (z. B. WALTON-DAY 1999). Diese Erkenntnisse sind jedoch nicht ohne weiteres auf uranbelastete Wässer zu übertragen, da die Speziation und Komplexchemie des Urans sich deutlich von den meisten anderen toxischen Elementen und Schwermetallen unterscheidet (LANGMUIR 1978). Uran ist chemotoxisch, zudem birgt es bei der potenziellen Akkumulation in Wetlands ein Risiko der radioaktiven Gefährdung. Aus diesen Gründen sollte für die Anwendung von künstlichen Wetlands für uranbelastete Wässer ein tiefgründiges Prozessverständnis Voraussetzung sein.

Die in dieser Arbeit erfolgte **Datenerhebung** verdeutlicht, dass bisher nur wenige zielgerichtete Untersuchungen zu den Mechanismen der Uranfestlegung in Wetlands durchgeführt worden sind. In bisherigen Arbeiten wurde i. d. R. die Effizienz künstlicher Wetlandssystem für uranhaltige Bergbauwässer in der Anwendung geprüft (VESELIC et al. 2001) oder die Uranfestlegung unter Experimentalbedingungen aufgeklärt (z. B. LIGER et al. 1999). Die Prozessidentifikation im Gelände ist bisher kaum erfolgt. Zahlreiche Literaturstudien zu Wetlands und zum zweiten wesentlichen Thema Uran, aber nur wenige Studien zu „Uran-Wetlands“ verdeutlichen, dass Uranrückhaltung in Wetlands mit organischem, aber auch anorganischem Substrat prinzipiell funktioniert. Beobachtungen an natürlichen Wetlands, in denen anaerobe, reduzierende Bedingungen vorliegen, belegen, dass Uran unter diesen Bedingungen fixiert werden kann. Bei den Literaturaussagen zu den Mechanismen der Uranfixierung handelt es sich vielfach um Vermutungen, da sie i. d. R. nicht eingehender untersucht wurden. Rund 53 % der dargelegten Studien verwenden hauptsächlich Annahmen, wohingegen 47 % aus weiterführenden Experimenten Aussagen ableiten, von denen jedoch nur 52 % als geeignet für die getroffene Folgerung gelten. Ergebnisse, die aus Geländeexperimenten mit Wetlands oder aus

Pilotanlagen im Gelände oder Labor gewonnen wurden, sind am besten für Interpretationen geeignet. Analytisch aufwändig ist der Nachweis der Spezies, in der Uran im Wetland fixiert wurde. Indirekte Nachweise z. B. mittels sequenzieller Extraktion sind aussagekräftiger als reine Stabilitätsbetrachtungen auf Grundlage der gemessenen Milieubedingungen ( $E_H$ , pH, usw.).

Bisher fehlen systematische Betrachtungen der vielfältigen chemischen und biologischen **Mechanismen** sowie ihrer Kinetik bei der Fixierung von Uran in den Wetlands, um einen erfolgreichen Einsatz von Wetlands zur Uranrückhaltung zu ermöglichen. Diese können jedoch, ebenso wie die Fragen der **Langzeitstabilität** und der **Nachsorge**, nur auf Basis von Prozessstudien erfasst bzw. prognostiziert werden. Es wird inzwischen davon ausgegangen, dass die Untersuchung rezenter Sedimente deutlich besser geeignet ist als Laborstudien an definierten Medien (LOVLEY et al. 1991). Insgesamt fehlt eine Synthese der relevanten Forschungsergebnisse. Erfolgt eine wissenschaftliche Aufklärung der wirksamen Prozessabfolgen, lässt sich die Reinigungsleistung der Wetlands durch gezielte Eingriffe und Anordnungen optimieren.

### ***1.3 Zielsetzung, Herangehensweise***

Hintergrund dieser Doktorarbeit ist die wissenschaftliche Untersuchung des Potenzials von Wetlands als komplementäre oder allein tragfähige Behandlungsmaßnahme zur Uranentfernung aus Grund- und Sickerwässern v. a. aus ehemaligen Bergbaugebieten. Das konkrete Ziel besteht darin, maßgebliche Prozesse der Uranrückhaltung in natürlichen, uranakkumulierenden Wetlands qualitativ zu charakterisieren und quantitativ möglichst genau zu erfassen, und die Möglichkeit der Wasserbehandlung mit künstlichen Wetlands zu bewerten. Der bisherige Kenntnisstand zu den Themen „Uran“ und „Wetlands“ wird erstmals detailliert kombiniert und die Übertragbarkeit auf künstliche Wetlands geprüft. Zusätzlich werden die Faktoren diskutiert, die die Effizienz und Langzeitstabilität dieser Mechanismen beeinflussen. Das drückt sich in einer umfangreichen **Literaturstudie** aus, die einen bedeutenden Abschnitt der vorliegenden Arbeit umfasst (Kap. 3).

Die dargestellte Prozessstudie setzt mit systematischen **Geländeuntersuchungen** auf der Basis hydrogeochemischer Erkundungen und Beprobungen an (Kap. 4 und 5). Dieser auf geologischer Expertise gründende Ansatz mündet in hydrochemische **Detailstudien im Labor**, wobei die Wechselwirkungen zwischen Porenwasser und Substrat untersucht werden. Als Untersuchungsobjekte bieten sich natürliche Wetlands in Thüringen und Sachsen an, die sich u. a. auf dem ehemaligen Uranbergbaugebiet der Wismut GmbH, dem bis 1990 weltweit drittgrößten Uranproduzenten, gebildet haben. Aus den geochemischen und hydrogeologischen Untersuchungen (Kap. 5.2) lassen sich unterschiedliche Prozesse ableiten, die für den Transport und die kurzfristige Festlegung des Urans von Bedeutung sind. Eine hinreichende Beschreibung des vorliegenden Redoxmilieus wird durch ein Schwefelextraktionsverfahren ermöglicht (Kap. 5.3). Im Substrat der Wetlands wird die Assoziation des Urans zu unterschiedlichen Bodenfraktionen mittels sequenzieller Extraktion aufgezeigt (Kap. 5.4). Visuelle Methoden (Autoradiographie, REM-EDX, Kap. 5.5.2 bis 5.5.3) erlauben eine weitere Eingrenzung und auch den konkreten Nachweis von Uranspezies, zusammen mit speziellen analytischen Techniken (EXAFS, XPS, Kap. 5.5.1) an ausgewählten Proben. Die erzielten Ergebnisse führen zusammen mit Resultaten aus der Literaturstudie zu einem Erkenntnisgewinn, der den Einsatz von „Uran-Wetlands“ als aussichtsreich bezeichnen lässt und Schwerpunkte für weitere Forschungsaufgaben aufzeigt.

## 2 Hintergründe: Uran und Bergbauwässer

### 2.1 Uran: Geochemische Grundlagen und Umweltrelevanz

#### 2.1.1 Vorkommen des Urans

Uran ist das 92ste **Element** des Periodensystems, ein Element der Actiniden-Gruppe mit einer Atommasse des Isotopengemischs von durchschnittlich 238,0289. Es ähnelt chemisch den Elementen Cr, Mo und W. Natürlich vorkommende Uranspezies existieren im Valenzzustand IV, V und VI, wobei U(V) sehr instabil ist (BOOMAN et al. 1962, MERKEL & SPERLING 1998). Als U(IV) verhält sich Uran aufgrund geometrischer und elektrochemischer Ähnlichkeiten ungefähr wie Thorium mit äußerst geringer Löslichkeit unter reduzierenden Bedingungen (DYBEK 1962), und damit chemisch konträr zu den meisten Schwermetallen. Die höher löslichen Valenzstufen U(V) und U(VI) liegen im Wasser als lineare Dioxokationen  $\text{UO}_2^+$  bzw.  $\text{UO}_2^{++}$  (Uranylion) vor. Die hohe Löslichkeit des sechswertigen Urans beruht auf der stabilen Komplexbildung des Uranylions mit Liganden wie Phosphat-, Karbonat-, Fluorid-, Sulfat- und Hydroxidionen (ibid.). Insbesondere in sauerstoffreichen oberirdischen **Gewässern** und oberflächennahen Grundwässern ist Uran dadurch ein ubiquitäres Element, wobei Karbonatkomplexe eine vorherrschende Rolle spielen (z. B. BABOROWSKI & BOZAU 2006 - in press). Konzentrationen im Meerwasser werden mit rund  $3,2 \mu\text{g/L}$  angegeben (LI 1982, QUINBY-HUNT & TUREKIAN 1983, CHEN et al. 1986), in Flüssen zwischen  $0,01$  und  $3 \mu\text{g/L}$  (z. B. LIVINGSTONE 1973, HART & STAUDIGEL 1982) mit einem Durchschnittswert von  $0,2 \mu\text{g/L}$  (BABOROWSKI & BOZAU 2006 - in press). Das verdeutlicht, dass Uran während des Flusstransportes mobil bleibt und im Meerwasser angereichert wird.

Angaben zu Urankonzentrationen in deutschen **Grundwässern**, u. a. aus stichpunktartigen Untersuchungen der Grund- und Trinkwässer Bayerns, umfassen zwischen  $1$  und etwas über  $100 \mu\text{g/L}$  (TAUSENDFREUND 2003, HÖLLER et al. 2005, MERKEL 2006). Es handelt sich um Gebiete, die nicht vom Uranbergbau beeinflusst sind, und daher primär um geogene Belastungen, die v. a. auf erhöhte Urangelhalte in Sedimentgesteinen zurückgeführt werden (BAIER 2004, SCHÖNWIESE 2007), teils mit zusätzlich hohen Gehalten an aggressiver Kohlensäure im Grundwasser (BAIER 2004). Als Beispiele für hohe Urangelhalte im Gestein können der Mittlere Bursandstein (Keuper) in Nordbayern oder Tone der Hardeggen-Folge (Mittlerer Buntsandstein) im Werra-Leine-Gebiet genannt werden (LUDWIG 1961, DILL 1988).

In der Erdkruste ist Uran mit durchschnittlichen Anteilen von  $1$  bis  $2 \text{ mg/kg}$  vertreten (z. B. SHAW et al. 1986, WEDEPOHL 1995). Rund  $200$  **Uranminerale** wurden beschrieben, dabei neben  $11$  U(IV)-haltigen Primärmineralen überwiegend durch Verwitterung oder hydrothermale Überprägung entstandene Sekundärmineralisationen mit Uranylionen (DYBEK 1962, MERKEL & SPERLING 1998). Primäre Uranminerale sind pegmatitischen Ursprungs, mit Ausnahme der Pechblende. Wirtschaftlich bedeutend sind nur  $11$  Minerale, u. a. Uraninit ( $\text{UO}_{2+x}$ ) bzw. Pechblende<sup>2</sup> ( $\text{U}_3\text{O}_8$  bis  $\text{U}_4\text{O}_9$ ), Autunit

---

<sup>2</sup> Primärerze der Uraninit-Gruppe mit der Summenformel  $\text{UO}_{2+x}(\text{c})$  (LANGMUIR 1978) bilden bei Oxidation Pechblenden, die schlechter kristalline, ggf. verunreinigte Mischoxide mit  $\text{UO}_2$  und  $\text{UO}_3$  darstellen, mit den Grenzen von  $\text{UO}_{2,2}$  bis  $\text{UO}_{2,7}$  (SDAG WISMUT 1972).



( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_3)_2 \cdot 8\text{--}12 \text{H}_2\text{O}$ ), Coffinit ( $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ ) und Carnotit ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 1\text{--}3 \text{H}_2\text{O}$ ) (MERKEL & SPERLING 1998). Ihr Auftreten ist an mindestens 14 Typen von Lagerstätten gebunden (LAMBERT et al. 1996, 2001). Eine Unterscheidung ist möglich zwischen **primären Lagerstättentypen**, z. B. den intergranitischen und mesosomatischen Vorräten in silikatischen, magmatischen Gesteinen mit durchschnittlich 3,6 bis 5,0 mg/kg Uran, und den daraus entstehenden **sekundären Lagerstätten**, den sedimentären Uranlagerstätten (POHL 1992, HOBDAÏ & GALLOWAY 1999). Primär wurden z. B. hydrothermale Lagerstätten wie im Erzgebirge (Schlema) und bei Menzenschwand (s. u.) gebildet.

In sedimentären Lagerstätten sind die hydrogeologischen Prozesse von höchster Bedeutung für die Anreicherung und den Ablagerungsbereich des Urans. Den ältesten Typ von Sekundärlagerstätten stellen Uranvorkommen in Quarzkonglomeraten archaischen und proterozoischen Alters dar (Beispiel Witwatersrand und Elliot Lake) (ibd.). Die Hydrodynamik der Oberflächenwasser bewirkte die **syngenetische Anreicherung**, wobei aufgrund der noch geringen Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre reduzierte Uranminerale erhalten sind. Eine deutlich jüngere Subklasse der syngenetisch gebildeten, sedimentären Lagerstätten sind uranführende Schwarzschiefer, Phosphorite und Torfvorkommen, bei denen ebenfalls die Akkumulation von Uran aus Oberflächenlösungen zur Anreicherung geführt hat. Letztere können als Analogon für künstlich errichtete „Uran-Wetlands“ angesehen werden, wenn die Sorption, ggf. auch Phytoextraktion durch Torfmoose als Hauptprozess betrachtet werden. Die Urananreicherung organikreicher Schwarzschiefer führte zu den am weitesten verbreiteten, niedriggradigsten Uranlagern, beispielsweise in Schweden (Ranstad, Alaunschiefer) (STIGLUND & AQUILONIUS 1999), Polen (Lubin-Distrikt, Kupferschiefer) (PIESTRZYNSKI 1990) oder eben auch in den paläozoischen Schwarzschiefern in Ronneburg (GELETNEKY & BÜCHEL 2002). In diesen Vorkommen mit typischerweise niedrigen Urankonzentrationen von einigen [mg/kg] wurde eine Korrelation von Uran- und Organikgehalt erkannt (BROWN 1956, zitiert in SPIRAKIS 1996).

Zur Bildung der an Diskordanzen gebundenen Ganglagerstätten (Typ Ronneburg) trugen im Unterschied zu den proterozoischen und älteren Lagerstätten bereits oxidierende Verhältnisse dazu bei, dass Uran über gelösten Transport sekundär angereichert wurde, wobei dieser Lagerstättentyp die höchsten Urankonzentrationen aufweist. Noch wenig genetisch erforscht sind Breccienlagerstätten (Beispiel Olympic Dam) mit sehr großen Uranvorräten. Der Typ der sandsteingebundenen Lagerstätten (Beispiel Königstein) tritt gehäuft erst ab dem Perm auf. Dieser Lagerstättentyp erfordert eine hohe gelöste Uranmobilisierung und Aufkonzentrierung in Porenhohlräumen im Bereich von Mineralisationsfronten und -linsen (POHL 1992, HOBDAÏ & GALLOWAY 1999).

**Syndiagenetische Lagerstätten** sind das Produkt zirkulierender, teilweise gespannter Grundwässer mit deutlichen Schwankungen im  $E_H$ - und pH-Milieu (HOBDAÏ & GALLOWAY 1999). Sie erzeugen uranführende Zonen im Sediment, wenn das Gebiet trocken fällt, oder aber eine überwiegend stratifizierte Anreicherung in organikreichen Sedimenten von Feuchtgebieten. Anreicherungsfaktoren sind die Adsorption oder Reduktion und Fällung des Urans im organikreichen Milieu (ibd.). Dieser Typ entspricht noch mehr der Idee künstlicher Wetlands, in denen die sekundäre Assoziation von Uran mit organischer Substanz den Hauptmechanismus darstellen soll. Berühmt als Analogon zu uranhaltigen Niedermoor torfen sind die miozänen Date-Creek-Vererzungen Arizonas, wobei Uran in Arkosen auftritt, die in lokal begrenzten Feuchtgebieten von Vulkanoklastika überlagert werden (ibd.). **Epigenetische Uranlagerstätten** dagegen erfordern das Eindringen oxidierender Wässer in den Untergrund, insbesondere entlang präferenzieller Fließpfade wie Störungszonen. Das Grundwasser entwickelt sich unter gespannten Verhältnissen entlang des Fließpfades geochemisch, besonders wenn Sulfidminerale im Untergrund oxidiert werden. An geochemischen „Fallen“, an denen oxidierende und reduzierende Zonen aneinander treffen, wird schließlich Uran reduziert und gefällt. Besonders hervorzuheben ist der sog. „Roll-front“-Typ mit Uranmineralisationen entlang von Redoxfronten, die

sich immer wieder weiter verlagern können („wandernde Redoxfronten“) (z. B. POHL 1992). Diese Lagerstätten verändern sich mit jedem Wechsel im hydrologischen Regime. Beispiele sind Uranlagerstätten des Colorado Plateaus und der Analogonstandort Poços de Caldas (Mine Osamu Utsumi) in Brasilien (NAGRA 1993).

Von den 4,6 Mio. t (OECD-NEA & IAEA 2004) der geschätzten Uranreserven<sup>3</sup> sind über 80 % auf die vier Länder Australien, Kanada, Kasachstan und Südafrika konzentriert (BGR 2002). Die **DDR** hatte sich dagegen zwischen 1964 und 1990 zum weltweit drittgrößten Uranproduzenten entwickelt. Im Westerzgebirge, später in weiten Teilen Sachsens und v. a. in Ostthüringen wurden Erze mit einem Urangehalt bis zu 0,4 % im Erzgebirge (BELEITES 1992) bzw. rund 0,02 bis 0,5 % in Ostthüringen (SCHUSTER 1995) abgebaut. Die primären Uranerzvorkommen des Erzgebirges, Pechblenden mit Quarz und Calcit bzw. Pechblenden mit Dolomit und Seleniden, sind an hydrothermale Gänge in der Nähe von Graniten gebunden (BELEITES 1992). Im Ronneburger Revier befindet sich Uran infolge mehrphasiger Anreicherung linsen- und stockwerkartig in paläozoischen Schiefern, Kalksteinen und Diabasen (ausführliche Darstellung siehe GELETNEKY 2002). Im Raum Culmitzsch und Trünzitz wurden flözzartige Uranlagerstätten in kalkig-tonigen Sedimenten des Zechsteins ausgebeutet (BELEITES 1992). Im Elbsandsteingebirge (Mine Königstein) wurde Uran aus kreidezeitlichen Sandsteinlagerstätten gewonnen. Berühmt sind auch die uranhaltigen Steinkohleflöze des Rotliegenden in Freital. Besonders im Ronneburger Revier wurde Uran an zahlreichen Stellen über- und untertage gefördert, woraus eine Vielzahl von Halden und Sickerwasser-Austrittsstellen resultiert. Diese Sickerwässer werden dabei an zahlreichen Stellen in kleinen, abflusslosen Senken aufgestaut, wodurch sich sog. Wetlands gebildet haben. Diese jungen, uranbeeinflussten Vernässungszonen sind Ausgangsobjekte der hier durchgeführten Untersuchungen natürlicher Wetlands (Kap. 4 und 5). Unter teilweise oder gänzlich oxidierenden Bedingungen sind in diesen Wetlands, im Unterschied zum Milieu primärer Uranlagerstätten, nur untergeordnet Uranmineralisationen zu erwarten, wobei diese als U(VI)-Sekundärminerale i. d. R. hoch löslich sind.

In **Westdeutschland** wurden im Jahre 1977 im Schwarzwald die hydrothermale Ganglagerstätte in oberkarbonischen Graniten bei Menzenschwand und die oberkarbonische Sandsteinlagerstätte bei Müllienbach als ökonomisch förderwürdig beschrieben (BARTHEL 1977). Erwähnt wurden daneben erhöht uranführende paläozoische Granite in NE-Bayern, im Schwarzwald und Odenwald sowie permische und triassische Sedimente in Rheinland-Pfalz, in Franken und Württemberg (ibid.), wobei später nur bei einigen Vorkommen, z. B. Mähring in NE-Bayern, ein kurzzeitiger Abbau erfolgte. Interessant sind diese Vorkommen jedoch wiederum für **Analogstudien** (z. B. SCHÖNWIESE 2007) oder zur generellen Betrachtung der Bildungsbedingungen sedimentärer Uranvorkommen. Neuere Untersuchungen werden dabei mit dem Hintergrund erhöhter **Urankonzentrationen im Grundwasser** angesetzt, beispielsweise im bayrischen Burgsandstein des Keupers (vgl. oben, BAIER 2004). Im Burgsandstein sind phosphatführende Arkosen („Aktivarkosen“) und Kalkkrusten sowie Uranerze (Pechblende, Coffinit) als diagenetisch gebildete Uranvorkommen beschrieben worden. Deren Bildung verlief parallel zur Beckensubsidenz, wobei sich die Uranerze an geochemischen Redoxbarrieren abgeschieden haben, die als Folge feinkörnigerer Sedimentation auftraten (DILL 1988). Die Urananreicherungen im Burgsandstein stehen aber auch mit Art und Anteil des Zementes im Sandstein in Zusammenhang (ABELE & SALGER 1962). Bei den uranhaltigen Sandsteinen des Burgsandsteins ist der Zementanteil mit 20 % bis über 50 % deutlich höher als bei uranfreien Sandsteinen der gleichen Folge. Er besteht zu rund 50 % aus Fluor-Karbonatapatit, sowie aus Hämatit,

---

<sup>3</sup> Uranreserven, die nur die Kostenklasse „gewinnbar bis 40 \$/kg U“ umfassen (BGR 2002).

Glimmer und Kaolinit; hämatitfreie Sandsteine enthalten mehr Kaolinit im Zement. Uranfreie Sandsteine enthalten als Zement v. a. Kaolinit, daneben Glimmer, Feldspat und Quarz (ibd.). Uran-Adsorption an Eisenoxiden trägt nicht zur Akkumulation bei, dagegen wurde ein Bezug zu Apatit (Karbonat-Fluor-Apatit) erkannt (ABELE & SALGER 1962, BAIER 2004). Mit steigendem  $P_2O_5$ -, F- und  $CO_3$ -Gehalt erhöht sich der Urangehalt der Apatite (BAIER 2004). In den Apatiten sollen U(IV)-Ionen das Ca im Gitter ersetzen, das deutlich dominierende U(VI) liegt dagegen sorbiert als  $UO_2HPO_4$  vor (ABELE & SALGER 1962, BAIER 2004).

### **2.1.2 Das Element Uran aus Sicht der Umweltqualität**

Uran besteht aus den radioaktiven Isotopen  $^{234}U$  (0,0057 %),  $^{235}U$  (0,71 %, spaltbar) und  $^{238}U$  (99,3 %), die jeweils Alpha- und Beta-Teilchen sowie Gammastrahlen emittieren. Das Isotop  $^{234}U$  hat eine Halbwertszeit von rund 246.000 Jahren und zerfällt über eine Reihe von Zwischenstufen wie  $^{226}Ra$ ,  $^{214}Pb$  und  $^{214}Bi$  in stabiles  $^{206}Pb$ . Darunter ist das gasförmige Zerfallsprodukt  $^{222}Rn$  mit einer Halbwertszeit von 3,8 Tagen eines der gesundheitlich äußerst problematischen Radionuklide, da es lungengängig ist. In ganz ähnlicher Weise zerfällt das dominierend vertretene  $^{238}U$  mit einer Halbwertszeit von 4,5 Mrd. über  $^{234}U$  und dessen Zerfallsreihe in stabiles  $^{206}Pb$ . Dieses  $^{238}U$  emittiert vor allem Alpha-Partikel, untergeordnet schwache Gammastrahlen. Mit etwas anderen Radionuklid-Zwischenstufen zerfällt  $^{235}U$  ( $T_{1/2}$  von rund 700 Mio. Jahre) in der Actinium-Zerfallsreihe zu stabilem  $^{207}Pb$ .

Uran im Boden wird durch Pflanzen aufgenommen, wodurch es auf indirektem oder direktem Weg in die Nahrungskette des Menschen gelangen kann. Im menschlichen Körper wird es in den Knochen und im Knochenmark aufkonzentriert. Gelangen staubförmige, unlösliche Urankomponenten in die Lunge, ist diese erhöhter Strahlung ausgesetzt. Die biologische Halbwertszeit im Körper ist zwischen 300 Tagen (Knochen) und 100 Tagen. Im menschlichen Körper haben besonders die Alpha-Teilchen eine gewebschädigende Wirkung. Die Radiotoxizität des Urans ist gegenüber den chemotoxischen Wirkung aufgrund der hohen Halbwertszeit jedoch untergeordnet. (Zusammengefasst nach DYBEK 1962, MERKEL & SPERLING 1998, BRADY et al. 1999, GERM 2006.)

Chemisch wird Uran als ähnlich toxisch wie Blei, Cadmium und Quecksilber eingestuft, wobei es Leber und Nieren schädigt (MERKEL & SPERLING 1998, US EPA 2000, WHO 2006a). Die früher radiologisch angesetzten Richtwerte (0,3 mg/L, vgl. SIMON et al. 2002) werden im **Trinkwasser** nun durch Empfehlungswerte aufgrund der Chemotoxizität ersetzt. Die Weltgesundheitsbehörde (WHO 2005, 2006b) empfiehlt für Trinkwasser seit 2005 einen Richtwert von 15  $\mu g/L$ , wobei zuvor 2  $\mu g/L$  vorgeschlagen wurden. Die US EPA schlägt dagegen einen sog. Maximum Concentration Level (MCL) von 30  $\mu g/L$  vor (US EPA 2000). Die Herleitung dieser Werte wird ausführlich in einer Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung erläutert (BfR 2004). In Deutschland gibt es wie in den meisten Ländern keinen Trinkwassergrenzwert. Die bayerische Gesundheitsverwaltung legt vorübergehend einen Trinkwasserrichtwert von 5  $\mu g/L$  und einen Ausnahmewert von 25  $\mu g/L$  zugrunde (MANNINGER 2001). Bisher sind humantoxikologische Untersuchungen zur Schädigung durch ingestiertes Uran noch selten erfolgt (z. B. ZAMORA et al. 1998), was sich auf die Ableitung von Grenzwerten auswirkt. Zur Einhaltung der vorgeschlagenen Werte, die für Trink- sowie Mineral- und Tafelwasser anzusetzen sind (BfR 2004), wird in Deutschland an die Selbstkontrolle der Wasserwerke plädiert. Als Handlungsstrategie wird bisher eine Mischung verschiedener Wässer bzw. die Aussparung kontaminierter Aquifere bevorzugt. Aktive Reinigungsverfahren wie die Umkehrosmose sind kostenintensiv und mit einer hohen Beeinträchtigung des Trinkwassers verbunden (TAUSENDFREUND 2003). Erprobt werden momentan Austauschverfahren (HAGEN & HÖLL 2006).

Unter anderen Aspekten werden Urankonzentrationen im **Grundwasser** und in **Oberflächen- und Fließgewässern** betrachtet. Hier wird in erster Linie ein Kompromiss zwischen der technologischen Umsetzbarkeit, der Hintergrundbelastung der Gewässer und einer möglichen Gesundheitsgefährdung gesucht. Für Oberflächengewässer wird in Deutschland ein Zielwert von  $3\ \mu\text{g/L}$  diskutiert (BRD 2003). Im Umfeld der ehemaligen Bergbaugebiete der Wismut GmbH wurde für Uran dagegen ein behördlicher Einleitwert von  $0,2\ \text{mg/L}$  genehmigt (frdl. mdl. Mitt. A. Küchler, Wisutec GmbH, 02.04.2003; Abgabewerte aus dem ehemaligen Bergbauggebiet Pöhla). Im Umfeld des Standortes Ronneburg erfolgte vor Inbetriebnahme einer aktiven Wasseraufbereitung im Jahre 1998 ein Abstrom in Form hoher gelöster und partikulärer Uranfrachten aus dem ehemaligen Uranbergbauggebiet, der den Vorfluter Weiße Elster stark beeinträchtigte (CZEGKA et al. 2006). Kleinere Zuflüsse brachten einen Input mit Konzentrationen von bis zu  $300\ \mu\text{g/L}$  in der Lösung bzw.  $400\ \text{mg/kg}$  in Suspension (ibd.). Eine rapide Abnahme der Urankonzentrationen konnte erst durch die Wasserbehandlungsanlage erzielt werden. Im Ronneburger Gebiet wird jedoch für die nächsten Jahre der oberirdische Austritt hoher Mengen an Flutungswasser erwartet, mit einem langfristigen Austritt kontaminierter Grundwässer v. a. im Gessental (PAUL et al. 2006), das die Entlastungszone des ehemals ca.  $74\ \text{km}^2$  großen Grundwasser-Absenkungstrichters bildet (ausführliche Erläuterungen siehe GELETNEKY 2002). Dieses Wasser wird auch für die nächsten Jahrzehnte Behandlung benötigen (PAUL et al. 2006), insbesondere um einem weiteren Anstieg der Urankonzentrationen im Wasser und im Flusssediment der Weißen Elster sowie der Saale und Elbe entgegenzuwirken. Aufgrund der Langfristigkeit dieser Kontamination sind Alternativen zu der derzeitigen Behandlungstechnologie ein ökonomisch dringliches Anliegen.

## 2.2 *Uran als Schadstoff im aquatischen Milieu*

### 2.2.1 *Uranspezies in wässrigem Milieu*

Uran tritt in wässrigen Lösungen überwiegend in sechswertiger Form und dann als Uranylion  $\text{UO}_2^{++}$  oder als kationischer, ungeladener oder anionischer Uranylkomplex auf. Das pH-Milieu steuert die Bildung hochmobiler Uranyl-Lösungskomplexe, die eine Festlegung des Urans über Adsorption erschweren oder unterbinden (LANGMUIR 1978, ZHOU & GU 2005). Abhängig vom pH-Wert sind bei höherer Ionenstärke konkurrierende Ionen und Lösungskomplexe vorhanden, z. B. Silikat-Komplexe (GABRIEL et al. 1998), die Uran von Sorptionsplätzen verdrängen. Die Komplexbildung ist somit ein dominanter Mechanismus des Urantransfers im hydrogeochemischen Zyklus.

In sauren, sulfatreichen Bergbauwässern ( $2 < \text{pH} < 5$ ) dominieren neben dem Uranylion hauptsächlich **Uranyl-Sulfatkomplexe** ( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$ ) (BERNHARD et al. 1998). Als sehr stabil sind **Uranyl-Fluoridkomplexe** mit hohen Bildungskonstanten ( $10\text{E}+04$  bis  $10\text{E}+11$  nach GRENTHE et al. 1992) anzusehen, sie sind jedoch nur bei hohen F-Gehalten und bei pH-Werten um 3 bis 4 bedeutend (BURNS & FINCH 1999). In ungefähr neutralen, karbonatfreien Lösungen bilden sich **Hydroxylkomplexe** des Urans, z. B.  $\text{UO}_2\text{H}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7$  (LANGMUIR 1997, BRADY et al. 1999, BURNS & FINCH 1999). In Karbonat-gepufferten Systemen mit höheren pH-Werten sind **Uranyl-Karbonatkomplexe** ( $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ ,  $\text{UO}_2[(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ,  $\text{UO}_2[(\text{CO}_3)_2]^-$ ) die vorherrschende Spezies (BERNHARD et al. 1996, KATO et al. 1996, MEINRATH et al. 1996, ABDELOUAS et al. 1998a). Bei hohen Anteilen organischer Verbindungen und pH-Werten  $> 6$  bilden sich neben anorganischen Karbonatkomplexen vor allem **Uranhumate** (ZEH 1993, BARANIAK et al. 1994, KUPSCH 1998, KUPSCH et al. 1999). Als weitere wichtige Komplexbildner für das Uranylion

gelten **Phosphationen** bei pH-Werten von 4 bis 7,5 (SANDINO & BRUNO 1992, BRENDLER et al. 1996). Untergeordnet ist die Komplexbildung mit Nitrat- und Chloridionen (GEIPEL et al. 1994, MERKEL & SPERLING 1998).

Die Stabilität und Mobilität solcher Spezies kann mittels thermodynamischer Daten berechnet werden und in Form von pH-E<sub>H</sub>-Diagramme in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen, Elemente und Phasen veranschaulicht werden. Für ausgezeichnete Darstellungen und Diskussionen von pH-E<sub>H</sub>-Diagrammen des Urans sei auf die Literatur verwiesen (LANGMUIR 1978, BROOKINS 1988, HALLETT et al. 1997). Eine gute Darstellung der relativen Verteilung gelöster Uranylspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. der Konzentrationen bietet z. B. MEINRATH (1997, 1998).

Bei der **Uranerzaufbereitung** durch die Wismut GmbH wurde Uran entweder durch Dichtentrennung oder durch saure Laugung bzw. bei > 5 % Karbonatgehalt im Erz durch sodaalkalische Laugung aus den Erzen extrahiert (SDAG WISMUT 1973). Bei der sauren Laugung mit Schwefelsäure entstehen u. a. Uranyl-Sulfatkomplexe, bei der alkalischen Laugung Ammoniumtrikarbonatouranat-Komplexe (SDAG WISMUT 1973). Um diese Komplexe weiterzuverarbeiten, muss Uran aus den Komplexen der sauren Laugung gefällt werden. Die Komplexe der alkalischen Laugung müssen durch Säurezugabe (pH < 2,3) oder pH-Wert-Anhebung >11,4 oder durch Reduktion zerstört werden (SDAG WISMUT 1973, BPS 2005). Durch Entwässerung und über Ionenaustauscherverfahren wird daraus der sog. „Yellow Cake“ produziert, ein Ammonium-/Magnesium-/Natrium-Diuranat (MERKEL & SPERLING 1998). Die verbleibenden Schlämme („Tailings“), die hohe Urangelhalte aufweisen können, werden in Becken der Industriellen Absetzanlagen (IAA) geleitet (vgl. Kap. 5.1.2.1) (WISMUT GMBH 1999a).

Bei dieser Laugungstechnik der Wismut GmbH sind in den Porenwässern der Tailings gleichzeitig CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen vorhanden. Dadurch ist Uran in den gepufferten Wässern dominierend an **Trikarbonatkomplexe** (u. a. UO<sub>2</sub>[(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>) gebunden (z. B. ZHOU & GU 2005), die i. d. R. sehr mobil sind, zumal sie bei negativer Ladung eine Sorption behindern können (MERKEL & SPERLING 1998). Es handelt sich bei Uranyl-Trikarbonatokomplexen um einige der wichtigsten Uranylspezies im natürlichen Umfeld (GEIPEL & BERNHARD 2005). Wie bei der Aufbereitung könnten äußerst niedrige oder äußerst hohe pH-Werte (s. o.) notwendig werden, um diese Lösungskomplexe zu zerstören und Uran daraus freizusetzen und stabil festzulegen (BPS 2005).

Sehr bedeutend ist aber auch der **neutrale** Dicalcium-Uranyl-Trikarbonatkomplex [Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq.)], der strukturell dem Mineral Liebigit entspricht; dieser beeinflusst die Uranspezifizierung bei Ca- und U-reichen Wässern im pH-Bereich von 6 bis 10 wesentlich (BERNHARD et al. 2001). Ähnlichkeiten zum Ca-Komplex zeigt ein derartiger Komplex mit Mg; dabei können stabiler Bayleyit und andere Minerale ausfallen (GEIPEL & BERNHARD 2005). Neutrale Trikarbonatkomplexe verbinden sich in geringen Konzentrationen mit weiteren zweiwertigen Metallionen wie Ba, Sr und Mg, wobei diese Komplexe ebenfalls zur Präzipitation neigen (ibid.). Auch die mikrobielle Reduktion des Urans aus Uranylkarbonat-Lösungskomplexen wurde beschrieben (LOVLEY & PHILLIPS 1992a, PHILLIPS et al. 1995). Es kann also nicht generell davon ausgegangen werden, dass eine Uranfestlegung in karbonatgepufferten Wässern durch die Bildung von Karbonatkomplexen verhindert wird oder chemische Hilfsmittel erfordert (vgl. MERKEL & SPERLING 1998, BPS 2005).

## 2.2.2 Überblick: Bedeutende Aspekte für eine Uranfestlegung (Hypothesen)

### 2.2.2.1 Uransorption an oberflächenreaktiven Materialien

Die Mobilität des U(VI) ist durch Sorptionsvorgänge in Abhängigkeit von der Speziation des Uranylions und des pH-Wertes der Lösung begrenzt. Zur Aufklärung der Sorptionsmechanismen des Uranylions an verschiedenen Mineraloberflächen wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt (z. B. DENT et al. 1991, CHISHOLM-BRAUSE et al. 1994, MORRIS et al. 1994). Eine umfangreiche Zusammenstellung von Sorptionsversuchen an verschiedenen Materialien und unter verschiedenen Bedingungen und den daraus abgeleiteten Kd-Werten (vgl. Kap. 3.4.2.2) findet sich in US EPA (1999). Die meist im Labormaßstab durchgeführten Sorptionsversuche zeigen, dass das Uranylion am besten im schwach sauren bis neutralen Bereich an Oberflächen sorbiert wird. Beginnend ab etwa pH 3 bis 4,5 werden Werte von pH 5,5 bis 6 als aktivste pH-Bereiche für Sorption, Mitfällung und Biosorption (Kap. 3.4) angegeben (s. Zitate in SHELOBOLINA et al. 2003). Im sauren und im alkalischen Milieu nimmt hingegen die Sorption ab, da dabei entweder schlechter sorbierende Uranspezies auftreten oder die Anzahl der Austauscherplätze an den variabel geladenen Oberflächen z. B. von Eisenoxiden oder organischer Substanz verringert ist.

In Ergänzung dazu wurde eine Literaturrecherche zu **reaktiven Materialien** durchgeführt, mit denen gelöstes Uran in „passiven“ Wasserbehandlungssystemen wie Wetlands fixiert werden kann. Meist handelt es sich um Materialien, die für den Einsatz in sog. reaktiven Barrieren getestet wurden; aus diesen wurde für die nachfolgende Auflistung eine Auswahl getroffen, die als Reaktionsmedien auch in Wetlands zum Einsatz kommen können. In Tabelle 2-1 sind weiterhin die Rahmenbedingungen aufgeführt, bei denen die Sorptions- bzw. Reduktionsversuche durchgeführt wurden. Deutlich wird, dass bei einer gezielten Kombination mehrerer Reaktionsmedien meist hohe Uran-Immobilisierungsraten zu erwarten sind (z. B. MORRISON & SPANGLER 1992, MALLANTS et al. 2002). Für kohlenstoffhaltige Materialien wie Torf liegen nur wenige Untersuchungen vor, zudem mit einem breiten Effizienzspektrum. Ein durchgehend hohes Rückhaltevermögen wurde durch reaktives Eisen (ZVI, „zero-valent iron“) erreicht (s. u.).

Tab. 2-1: Literaturrecherche über **Materialien**, die getestet wurden, um **Uran zu akkumulieren**, und deren Einsatz in Wetlands prinzipiell möglich wäre. In manchen Arbeiten wurde nur die prinzipielle Eignung gezeigt, ohne dass explizite Ergebnisse der Untersuchungen aufgeführt sind. (Angaben zu U in mg/L bzw. µg/L beziehen sich auf U-Abreicherung aus der Lösung; Angaben in mg/kg beziehen sich auf U-Anreicherung im Feststoff; k. A. = keine Angabe; SRB = sulfatreduzierende Bakterien; NOM = natürliches organisches Material; ZVI = Fe<sup>0</sup>; PRB = reaktive Barriere.)

(Literaturquelle)				
Experiment- dauer bzw. Residenzzeit	Methode	Material	vermuteter Mechanismus der Uran-Fixierung	Urangehalt vor / nach bzw. U-Rückhaltung [%]
(GROUDEV et al. 2001a)				
< 120 Tage	Batchversuche	Pilzkompost, Kuh- und Pferdemist, Schafdung, Stroh, Sägemehl	Uranreduktion und -fällung als UO <sub>2</sub> , Sorption an NOM	k. A.

5 Monate	Laboranlage: anaerobe Zelle + Wetland	Pilzkompost, Mist, Sägespäne, Stroh, Eisenspäne Boden		
(KLINGER et al. 2002)				
> 1 Jahr	Säulen- und Laborversuche	Eisenchips, Lignit	Kombination mehrerer Prozesse	> 90 % Rückhaltung
(MALLANTS et al. 2002)				
k. A.	Batchversuche	ZVI, Eisenhydroxide, Komposite	Reduktion + Fällung	99 % Rückhaltung
	Batchversuche	+ SRB + C <sub>org</sub>		
(MKANDAWIRE et al. 2004, MKANDAWIRE et al. 2006)				
5 Wochen	Batchversuche	<i>Lemna gibba</i>	Biosorption und Komplexierung mit Oxalsäuren, Biomineralisation als Uranlyoxalate	(Aufnahme bis zu 900 mg/kg)
(MORRISON & SPANGLER 1992)				
14 Tage schütteln (Einfluss des pH-Wertes und der Material- menge untersucht)	Batchversuche	Industriematerialien:	Präzipitation und Sorption	
		5 g Ca(OH) <sub>2</sub> + 5 g CaCl <sub>2</sub> + 3 g Gips + 90 g Sand		30 mg/L / 0,18 mg/L
		5 g Ca(OH) <sub>2</sub> + 2 g BaCl <sub>2</sub> + 3 g Gips + 90 g Sand		30 mg/L / 0,23 mg/L
		5 g Ca(OH) <sub>2</sub> + 5 g Sägemehl + 90 g Sand		30 mg/L / 0,04 mg/L
		5 g Ca(OH) <sub>2</sub> + 5 g Torf + 90 g Sand		30 mg/L / 0,03 mg/L
		5 g Ca(OH) <sub>2</sub> + 4 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...		30 mg/L / 0,33 mg/L
		Kohle		30 mg/L / 12 mg/L
		Sägemehl		30 mg/L / 3 mg/L
		Lignit		30 mg/L / 0,48 mg/L
Torf	30 mg/L / 0,33 mg/L			
(NOUBACTEP 2003)				
Monate	ungeschüttelte Standversuche	Phosphorit Zeolith Apatit Manganknollen   Braunkohle   Eisenschlamm   Gusspäne	Sorption, sehr untergeordnet Reduktion + Fällung	Rückhaltung: 76 % 76 % 63 % 89 %, davon rund 12 % irreversibel  91 %, davon rund 21 % irreversibel  88 %, davon rund 20 % irreversibel  98 %, davon rund 52 % irreversibel

		Flugasche		100 %, davon rund 54 % irreversibel
(ORDÓÑEZ et al. 2000)				
60 Tage 3 Tage	anaerobe Säulen	Kuhmist	k. A.	6 mg/kg / 11965 mg/kg
30 Tage 6 Tage	anaerobe Säulen	Kompost		<5 mg/kg / 593 mg/kg
(RAFF et al. 2003, SOLTSMANN et al. 2003)				
k. A.	Biosorptions- experimente	Biokomposite (Sol-Gel- Keramiken) mit vegetativen Zellen bzw. Sporen bzw. S-Layer-Proteinen von <i>Bacillus sphaericus</i> JG-A12	Sorption an Organik und an Keramik	(Zellen am effektivsten)
(SCHNEIDER et al. 2001)				
Fixierung und Desorption, pH 2.1 – 6.6; 3x in 2 Wochen geschüttelt	Batchversuche	32 reaktive Materialien: Organika, Zeolithe, Phosphate, Dolomite, Reduktanten + 2*10 <sup>-4</sup> M Uranylacetat + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaOH	Reduktion von U durch Fe <sup>0</sup> → Fe <sup>2+</sup> (Eh-600 mV lt. PhreeqC)	11 µg/L bzw. 1,9 mg/L  6 % Desorption
Durchfluss 0,016- 0,16 mL/min über 3 Monate; Desorption mit DW (2 Tage) und 0,1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1 Tag)	4 kleinskalige Säulenversuche	Quarz-Sand + 50 % Fe, 10 % ZVI 50 % Fe und Braunkohle 50 % Braunkohle 50 % Fe/Mn- Wasserwerksschlamm	Adsorption auf FeOOH, dann Oberflächen- präzipitation (Mitfällung)	50 % Desorption
Durchfluss 70 - 190 mL/min über 1 Jahr	Feld: je 3 Säulen	ZVI Fe/Mn-Wasserwerks- schlamm + Sand Torf	Sorption max. 1/2 Jahr an Torf, dann wieder erhöhter Austrag als im Zustrom	< 100 µg/L / 96 % R. / 50 % Rückhaltung / 0 % Rückhaltung
(AKBER et al. 1992, SHINNERS 1996)				
k. A.	natürliches Wetland: Ad-/Desorp- tionsversuche am Substrat	mineralische Böden	Sorption	k. A.
(SMYTH et al. 1999)				
2,5 Jahre	Pilot-PRBs	Phosphat, „amorphe“ Fe- Oxide, ZVI	k. A.	2 mg/L
7 Tage	Feld-PRB	ZVI + C <sub>org</sub> , dann ZVI	Präzipitation UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + ZVI → Fe <sup>2+</sup> + UO <sub>2</sub> (s)	/ 99,9 % Rückhaltung
	Labor-PRB (Säulen)	ZVI+C <sub>org</sub> , dann C <sub>org</sub> , dann ZVI	Reduktion und Ausfällung in den obersten [cm] in der ersten Säule (ZVI+C <sub>org</sub> )	200 µg/L



(TSEZOS & VOLESKY 1982)				
(12 Zyklen)	Pilotanlagen: Sorptions-Elu- tionsversuche	immobilisierte <i>Rhizopus- arrhizus</i> -Biomasse	Biosorption mit Ionenaustausch	500 mg/L → 0 mg/L
(VESELIC et al. 2001)				
8 h 1 Tag 2 Tage 3 Tage 4 Tage 7 Tage	Batchversuche	250 g Abwasser 25 g Wetlands substrat = verwitterter Boden über Schiefer (Karbon), Sandstein (Karn), Grödener Sandstein, Norischem Dolomit, bzw. gekaufter Torf	Absorption	2,8 ppm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /  / ca. 10 % R. / ca. 0 % R. / ca. 0 % R. / ca. 50 % R.  / ca. 20 % R.
Jahre	vertikale Säulenversuche	Pferdemist	k. A.	3,7 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / / 10 % Rückhaltung nach 1 Std., min. 5 %
3 Wiederholun- gen		Zeolithe		/ 85 % Rückhaltung nach 8 Std.
8 Stunden		Cordevol-Dolomit		/ 100 % U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Langzeit- versuche		Pferdemist + Zeolithe Pferdemist + Dolomit Eisensplitter + Sägespäne Pferdemist		k. A.
einige Jahre: funktionierte nur 1 Jahr (dabei 2-4 Monate effektiv)	Pilot-Wetland	1 m Kuh-/Pferdemist	Sorption am Substrat	2,5 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Abnahme auf 0,2-0,4 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> pro g Substrat
	Pilot-Wetland	1 m Stroh, Pferdemist, Kompost		Abnahme auf 0,2-0,4 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> pro g Substrat
funktionierte nur 1 Monat unter Blattbedeckung	Voluntär- Wetland	erodiertes Material	k. A.	2,2 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Abnahme auf 0,7 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Jahre	natürliches Wetland			0,6 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> / Abnahme auf 0 mg/kg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
(WATSON et al. 1997)				
k. A.	Batchversuche	Dowex 21k Harz (Harz- Ionentauscher) ZVI  pulverisierte Eisenoxide Torf	Sorption  Reduktion, Sorption usw. Sorption Sorption	Beladung: > 18 mg/g k. A.  k. A. 4-0,9 mg/g
	Proben aus Wetlands und Algenmatten	Wetlands Algenmatten	k. A. k. A.	70-100 % Entfernung 30-46 % Entfernung

Für die Uranimmobilisierung wird die Sorption an Eisen- und Mangan-Oxid-Verbindungen als äußerst bedeutender Prozess angesehen, da sie in eine Okklusion oder auch Mitfällung von Uran münden kann und so eine stabile Festlegung ermöglicht (Kap. 3.4.2.3) (WAITE et al. 1994, BRADY et al. 1999, US EPA 1999, DODGE et al. 2002). Auch in Wetlands sollten die Wechselwirkungen von **Uran und Eisen** bei den typischerweise hohen Eisenkonzentrationen in Bergbauwässern eine große Rolle spielen (vgl. BARNES & COCHRAN 1993, CHURCH et al. 1996, KLESSA 2000). Das Sorptionsverhalten von Uran an Eisenverbindungen wurde ausführlich verfolgt (AMES et al. 1983, HSI & LANGMUIR 1985, DEARLOVE et al. 1989, BRUNO et al. 1995, GABRIEL et al. 1998, ZUYI et al. 2000), insbesondere in Zusammenhang mit Reduktions- und Mitfällungsprozessen von Uran in reaktiven Wänden, bei denen ZVI als Reaktionsmedium eingesetzt wird (PHILLIPS et al. 2000, BURGHARDT & KASSAHUN 2004, NOUBACTEP et al. 2005a, NOUBACTEP et al. 2006). Als Mechanismus wird Uranreduktion angegeben. Im Widerspruch dazu konnten DUFF et al. (2002) und NOUBACTEP (2003) nachweisen, dass es sich dabei primär um eine reversible Mitfällung mit Eisenkorrosionsprodukten handelt.

In Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden Langzeitversuche durchgeführt, die eine langsame Mitfällung von Uran erzwingen (NOUBACTEP et al. 2005a, NOUBACTEP et al. 2005b). Motivation für die **Mitfällungsuntersuchungen** von Uran mit Eisenkorrosionsprodukten war die in der Literatur häufig zu findende Annahme, dass die Abnahme von Uran in der Lösung einer Präzipitation von Uran-(IV)-Mineralien gleich zu setzen ist. Diese Annahme wird getroffen, da die Identifizierung von Uran in der Festphase analytisch aufwändig ist. Demgegenüber kann nachgewiesen werden, dass die Mitfällung von Uran in Kombination mit Eisenkorrosionsprodukten wesentlich zu einer Urananreicherung in der Lösung führt (s. o.). Die mitgefällten Uranphasen sind nicht zwangsläufig reduziert worden, weshalb die Gefahr einer Remobilisierung von Uran gegeben ist, wenn die Eisenkorrosionsprodukte aufgelöst werden. In der Natur wird gefälltes Uran in den meisten Fällen in einer Matrix uneinheitlicher Zusammensetzung gebunden. Um eine Uranverbindung als Mineralphase nachweisen zu können, ist es erforderlich, dass U-Konzentrationen von einigen Gewichtsprozenten anfallen. Für die Identifikation mit XRD (Röntgendiffraktometrie) muss die Uranfestphase zudem kristallin vorliegen (vgl. Kap. 5.2.3.6.1). Geringe, nichtkristalline Urankonzentrationen in der Festphase werden daher oftmals nur infolge des Detektionslimits nicht bestimmt. Aus der Abnahme der gelösten Urankonzentration und der Nicht-Detektion von Uran in Fällungsprodukten wurde wiederholt angenommen, dass amorphe U(IV)-Minerale ausgefällt wurden (u. a. MORRISON et al. 2001). Die Unzulässigkeit dieses Rückschlusses wurde von NOUBACTEP (2003) diskutiert. Weiterhin konnte die Assoziation mit Fällungsprodukten gezeigt werden (NOUBACTEP et al. 2005b). Mit der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Versuchsdurchführung war es möglich, den Unterschied zwischen schneller Mitfällung, wie von DUFF et al. (2002) beschrieben, und langsamer Mitfällung zu charakterisieren und dabei naturnahe Verhältnisse umzusetzen. Analysen der Fällungsprodukte mit XPS (Methodik siehe Kap. 5.4.1)) zeigten anhand von Übersichts- und Detailspektren, dass Uran in einer Eisenmatrix überwiegend als U(VI), in geringem Anteil jedoch auch als vierwertige Spezies vorlag. Es konnte die Vermutung bestätigt werden, dass Reduktion und Fällung des Urans in Verbindung mit Eisen nur eine stark untergeordnete Bedeutung hat. Der entscheidende Prozess ist die Mitfällung und Okklusion des Urans in Eisenkorrosionsprodukten.

An den erhaltenen Korrosionsprodukten wurden **Remobilisierungsexperimente** (NOUBACTEP et al. 2005b) durchgeführt. Diese auch an anderen Proben durchgeführten Versuche zielten auf verschiedene chemische Prozesse der Uran-Desorption von den Eisenphasen (pH-Wert-Anhebung, Reduktion, Komplexierung). Es konnte gezeigt werden, dass die Mechanismen und Rahmenbedingungen der Uranfestlegung an Eisenverbindungen die Stabilität wesentlich steuern, wobei drei Einflussfaktoren dominieren: Alter und Kristallisationsgrad der Eisenoxide, der zeitliche Kontakt zwischen Uran und den Eisenoxiden und die Kinetik der Mitfällung. Falls Uran an höher kristallinen Oxyhydroxiden und

Oxiden ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sorbiert wird, ist der Mechanismus ein Ionenaustausch mit annähernd vollkommener Reversibilität. Tritt Uran jedoch schon mit gering kristallinen („amorphen“) Eisenphasen wie Ferrihydrit  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  in Wechselwirkung, wird Uran im Zuge der „Alterung“ des Ferrihydrits, also einer Umbildung in höher kristalline Phasen, okkludiert (ibid., vgl. Kap. 3.4.2.3) oder mitgefällt (NOUBACTEP et al. 2006). Das ermöglicht eine irreversible Festlegung im Sinne höherer Stabilität gegenüber Desorptionsprozessen (MORRISON et al. 1995, ENG et al. 2003). Nur durch Auflösung der Eisenoxide kann Uran wieder freigesetzt werden.

Diese Versuche zur Mitfällung von Uran mit Eisenkorrosionsprodukten tragen zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Eisen und Uran und deren Stabilität bei. Für das Wetlandmilieu spielt das insofern eine Rolle, da die Mitfällung mit Eisen teilweise als äußerst bedeutender, auch langlebiger Mechanismus in bergbaubeeinflussten, künstlichen Wetlands angesehen wird (vgl. BARNES & COCHRAN 1993, CHURCH et al. 1996, KLESSA 2000).

### 2.2.2.2 *Uranreduktion und -ausfällung*

In reduzierenden Böden werden sorbierte Uranspezies häufig remobilisiert; andererseits sinkt die Löslichkeit des Urans unter reduzierenden Bedingungen. Eine dauerhafte Uranimmobilisierung ist daher nicht nur durch irreversible Sorption (s. o.), sondern vor allem durch Reduktion von U(VI) zu U(IV) und den damit verbundenen Fällungsprozessen möglich (Kap. 3.4.2.1 und 3.4.3.4). Es ist bisher nicht bekannt, ob zunächst eine Adsorption von U(VI)-Verbindungen mit anschließender Reduktion ausschlaggebend ist, oder ob die Reduktion und die Fällungsprozesse der U(IV)-Verbindungen vor einer Festlegung erfolgen (LANGMUIR 1997). In **Wetlands** wird Uranreduktion von vielen Bearbeitern als der einzige Mechanismus angesehen, der eine dauerhafte Uranfixierung ermöglichen soll (z. B. HALLETT et al. 1997). Weitgehend ungeklärt ist jedoch, in welcher Ausprägung dieser Prozess in künstlichen, respektive in natürlichen „Uran-Wetlands“ überhaupt eine Rolle spielt.

Die geringe Löslichkeit der Minerale Uraninit oder z. B. Coffinit limitiert die Urankonzentrationen bei niedrigen Redoxspannungen im pH-Bereich von 4 bis 14 auf  $10^{-8}$  Mol/L (ca.  $2 \mu\text{L}$ ) (SIMON et al. 2002), dabei bei pH-Werten um 4 bis 6 auf rund  $1 \mu\text{g/L}$  (LANGMUIR 1978) oder auf noch deutlich geringere Werte (HALLETT et al. 1997). Oxidiertes Uran  $[\text{U(VI)}]$  kann durch Reduktion bei einem **Standardredoxpotenzial** von +280 mV in U(IV) überführt werden (MEINRATH 1998). Die Löslichkeit des Uranylions kann im oxidierenden Milieu durch Komplexbildung aber noch deutlich erhöht sein; um Uran daraus zu reduzieren, muss das Redoxpotenzial unterhalb der Phasengrenze im U(VI)/U(IV)-Stabilitätsfeld liegen (SIMON et al. 2002). Ebenso wird bei erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalten und höheren pH-Werten ein niedrigeres Reduktionspotenzial notwendig (ibid.). Unter Umweltbedingungen sollte eine Reduktion bei  $E_{\text{H}}$ -Potenzialen  $< 200$  mV erfolgen (IAEA 1992, KALIN et al. 2005).

Als Elektronen-Donatoren für den Reduktionsprozess sind Eisen, Schwefel und organischer Kohlenstoff denkbar, man findet zu den notwendigen Redoxbedingungen aber widersprüchliche Angaben (vgl. Kap. 3.4.3.4, siehe z. B. FRANCIS et al. 1994, ABDELOUS et al. 1998b, DUFF et al. 1999). Die Oxidationspotentiale der Redoxpaare  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sowie  $\text{HS}/\text{SO}_4^{--}$  (vgl. Tab. 3.4.4) werden i. d. R. als ausreichend angesehen, um Uran zu reduzieren (HALLETT et al. 1997). Einerseits wird davon ausgegangen, dass die Reduktion spontan erfolgen kann (SIMON et al. 2002), andererseits soll der Reduktionsprozess kinetisch gehemmt sein und eine hohe Aktivierungsenergie benötigen (ABDELOUS et al. 1998a, DUFF et al. 1999). LIGER et al. (1999) und FREDRICKSON et al. (2000b) untersuchten hierzu die **katalytische Wirkung** von Fe(III) bei der abiotischen Reduktion von U(VI) durch  $\text{Fe}^{++}$ , jedoch nur unter Laborbedingungen (Kap. 3.4.2.1). Weiter verbreitet ist die Meinung, dass biochemische Aktivitäten als Katalysatoren für die Uranreduktion dienen (Kap. 3.4.3.4) (LOVLEY et al. 1991, LOVLEY & PHILLIPS 1992a). Zahlreiche Arbeiten (z. B. FRANCIS et al. 1991,

LOVLEY & PHILLIPS 1992b, GOULD et al. 1994, GLOMBITZA et al. 1997, FRANCIS & DODGE 1998, HUANG et al. 1998b, LOVLEY et al. 1998, SHOKES & MÖLLER 1999) lassen darauf schließen, dass Mikroorganismen im oxischen und anoxischen Bereich direkt und indirekt durch ihre biologische Aktivität Lösungs- und Fällungsreaktionen von Radionukliden katalysieren (Kap. 3.4.3). Die möglicherweise einer Sorption nachfolgende Reduktion und Uranfällung im Substrat eines biologisch aktiven Wetlands sollte damit eigentlich ermöglichen, dass Uran aus Bergbauwässern eliminiert und unter anaeroben Bedingungen dauerhaft fixiert wird (Kap. 3.4).

Bei erneutem Wechsel zu oxidativen Verhältnissen dagegen kann jedoch eine **Remobilisierung** erfolgen, wobei manche U(IV)-Minerale nur bedingt wieder gelöst werden, andere dagegen, beispielsweise Uraninite, relativ rasch. Die Reoxidation von Uraninit kann dabei erneut zur Ausfällung von U(VI)-Sekundärmineralen führen, wobei kinetisch die Bildung von Uranyl-Oxyhydroxiden wie Schoepit gegenüber Uranylkarbonaten, -phosphaten usw. bevorzugt wird (LUTZE 2003). Die Löslichkeit von Uranylkarbonaten und -sulfaten wird zwischen nur  $10^{-9}$  und hohen  $10^{-2}$  Mol/L angegeben (LANGMUIR 1978). Aus verwitternden Uranlagerstätten wird Uran durch Auflösung solcher Sekundärminerale in hohen Konzentrationen an das oxidierende Grundwasser abgegeben. Derartige Verhältnisse sind auch in Wetlands zu erwarten (vgl. OWEN & OTTON 1995).

### 2.2.2.3 Wechselwirkungen mit organischer Substanz

Für Uran wurde immer wieder eine Affinität zu organischer Substanz (z. B. SZALAY 1974) oder organischem Kohlenstoff (z. B. DILL 1981) beschrieben (vgl. Kap. 3.3.1). Das lässt auf ein hohes Retentionsvermögen von Uran in  $C_{org}$ -reichen Sedimenten wie in Wetlands schließen, wobei die Mechanismen, wie Uran an  $C_{org}$  gebunden wird, im Detail noch nicht bekannt sind (vgl. Kap. 3.4.4.2). Diskutiert wird ein Adsorptionsprozess durch Ionenaustausch und Komplexbildung mit Carboxylsäuren und anderen funktionellen Gruppen (SZALAY 1964, BOROVEC et al. 1979, SHANBHAG & CHOPPIN 1981, IDIZ et al. 1986). LOVLEY et al. (1991) führten die Urananreicherung in  $C_{org}$ -reichen Wetlands auf die dort günstigen Bedingungen einer mikrobiellen Reduktion von U(VI) zu U(IV) zurück.

Die Fixierung von Uran an organischem Material (Kap. 3.4.4.2) hat verschiedene Auswirkungen: Einerseits soll die Immobilisierung des Urans an  $C_{org}$  in Sedimenten mit einer Reduktion von U(VI) zu U(IV) einhergehen (NASH et al. 1981). Dieser Ansatz wurde bei den bisherigen Anwendungen künstlicher Wetlands in Form sog. Kompostwetlands zur Uranrückhaltung angestrebt, da er als dominierender Prozess angesehen wurde (vgl. Kap. 3.4.1). Andererseits wird durch Komplexbildung mit organischen Kolloiden die Mobilität des Urans erhöht (KIM et al. 1992, KIM et al. 1994, KUPSCH 1998, KUPSCH et al. 1999). An Grubenwässern des Westerzgebirges konnten BARANIAK et al. (1994) zeigen, dass Uran im Sickerwasser von Halden komplexiert mit Huminstoffen ausgetragen wird. Auch KIM et al. (1994) und ZEH (1993) gehen davon aus, dass Uran in huminstoffreichen Lösungen als Komplex in Lösung bleibt. KUPSCH et al. (1999) belegen die Bedeutung von refraktären kolloidalen Metallspezies des DOC in Sickerwasser beim Austrag radioaktiver Schadstoffe aus den Halden des Schlemaer Reviers. Demgegenüber wird vor allem die Fixierung an partikulären Humin- und Fulvosäuren als maßgebender Prozess für die Retention von Uran und anderen Schwermetallen in Wetlands angesehen (OWEN & OTTON 1995, REBHUN et al. 1996). Humin- und Fulvosäuren entstehen bei der Zersetzung des organischen Materials (z. B. TITAYEVA 1967).

Die hier eingeführten **Hypothesen**, die in der Literatur als die bedeutenden Mechanismen und Faktoren für die Uranfestlegung in Wetlands angesehen werden, werden in Kap. 3.4 ausführlich diskutiert. Die eigenen Untersuchungen natürlicher Wetlands tragen zur Prozessidentifikation bei und

münden zusammen mit der Datenrecherche in eine **Synthese** (Kap. 6), wobei **Schlussfolgerungen** für die Anwendung künstlicher „Uran-Wetlands“ abgeleitet werden.

## 2.3 Generelle Problematik der Bergbauwässer

Bereits im 16. Jahrhundert erwähnte Gregorius Agricola die negativen Auswirkungen der bergbaulichen Erzförderung auf Vorfluter und Fischpopulationen (AGRICOLA 1556). Erste wissenschaftliche Abhandlungen über den **Chemismus von Bergbauwässern** datieren in das letzte Viertel des 19. Jahrhunderts (BEDSON 1887). Das Ausmaß des Impakts, den der Bergbau unter abgesenktem Grundwasserspiegel speziell auf die Qualität des Flutungswassers hat, wurde jedoch erst später erkannt (COLMER & HINKLE 1947, CAIRNEY & FROST 1975, BAYLESS & OLYPHANT 1993, YOUNGER 2000c). So wurde erst ab Ende der 1960er-Jahre intensiv an der Entstehung (SINGER & STUMM 1970, NORDSTROM 1979, KLEINMANN et al. 1981, WISOTZKY 1994) und in Konsequenz hierzu an der Behandlung (RENTON et al. 1988, HEDIN et al. 1994, KENT 1994) bergbaubeeinflusster Wässer geforscht.

Bergbau- und Grundwasser erhält neben der typischen Wasserzusammensetzung einen chemischen „Fingerabdruck“ zusätzlich durch die Bodenzone, aus den Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und aus Mischungsvorgängen mit anderen Wässern. Die Reaktionen zwischen Wasser und Festphase sind auf eine Kontaktzone beschränkt, deren Ausmaß die Reaktionsrate, beispielsweise durch die Diffusionsrate, beeinflusst bzw. begrenzt. Im Zuge der Bergbautätigkeit werden reaktive Oberflächen geschaffen und in Form von oberirdisch gelagertem Haldenmaterial sowie unterirdisch durch Absenkung des Grundwasserspiegels in Kontakt mit der Atmosphäre gebracht. Das ermöglicht die Oxidation reduzierter Minerale, woraus ein hohes Gefährdungspotenzial für das Wasser erwächst, wie nachfolgend erläutert wird. Auslöser der Acid-Mine-Problematik (s. u.) ist die Verwitterung des in Bergbauregionen typischen Begleitminerals **Pyrit** (SINGER & STUMM 1970, NORDSTROM 1979, DAVIES & RITCHIE 1986, MOSES et al. 1987, PEIFFER 1994, WILLIAMSON & RIMSTIET 1994, WISOTZKY 1994, EGGLESTON et al. 1996, EVANGELOU et al. 1998). Durch Oxidation entstehen aus Pyrit  $\text{Fe}^{++}$ -Oxide, z. B. Wüstit ( $\text{FeO}$ ), die weiter oxidiert werden zu sekundären Eisenmineralien (Eisenoxihydroxiden), die zu **Salzausblühungen** führen. Mit Beendigung des Bergbaus und einer Flutung der Stollen treten diese Salze (AGS, „acid-generating salts“) in Kontakt mit Grundwasser (YOUNGER et al. 2002). Sie werden hydratisiert und dabei rasch gelöst, wodurch hohe Konzentrationen an Sulfat, Eisen und anderen Metallen in die Lösung abgegeben werden und die Azidität steigt. Für durchsickernde Wässer bilden Elemente mit hohem **Säuregenerationspotenzial**, also dreiwertige, hydratisierbare Metallionen wie Eisen, die größte Gefahr eines Säureschubs (ibd.). Dieser Vorgang aus Oxidation, Sekundärmineralbildung und -auflösung beschreibt die Bildung typischer **AMD** („acid mine drainage“), worunter Bergbauwässer mit pH-Werten  $< 6$  verstanden werden, oder aber mit Eisengehalten  $> 10 \text{ mg/L}$  bei niedriger Alkalität (HEDIN 1997). Unter diesen sauren Bedingungen können gering kristallisierte Eisenhydroxide wie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausfallen und dabei andere Metalle und Schadstoffe wie Uran aus der Lösung mitfällen.

Nach dieser ersten, extremen Verschlechterung der Wasserqualität, die auch „**first flush**“ genannt wird, steigt die Qualität langsam (YOUNGER 2000c, WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002). Die gelösten Schadstoffe werden nach und nach ausgetragen und in ihren Konzentrationen verringert. Das liegt daran, dass Pyrit und andere sauerstoffsensitive Minerale unter Wasser schwer löslich sind, wohingegen begleitende Minerale wie Calcit, die der Azidität entgegenwirken, über oder unter dem Grundwasserspiegel weiterhin gelöst werden. Die Auflösung weiterer Kontaminanten ist nur aus Horizonten möglich, die ständig oder zeitweise über den Grundwasserspiegel gelangen (ibd.).

Die **zeitliche Wirkung** der AMD-Problematik hängt von verschiedenen Faktoren ab (GATZWEILER & MAGER 1993, YOUNGER et al. 2002). Falls nach der Flutung im Verhältnis weniger Pyrit vorhanden ist als **neutralisierende Minerale**<sup>4</sup> wie Calcit, Dolomit und Silikate, nimmt die totale Azidität nach und nach ab (YOUNGER et al. 2002). Ein selteneres Szenario ist der Umstand, dass sich nach Beginn der Flutung nur wenige neutralisierende Minerale im Einflussbereich des steigenden Grundwassers befinden. Damit können sich im Abfluss nur zu Beginn nettoalkaline Bedingungen einstellen. Nachdem diese Minerale aufgebraucht sind, steigt die Azidität im Bereich des schwankenden Wasserspiegels durch die fortgesetzte Pyritoxidation wieder an (ibd.). Neutralisierend und säurekonsumierend wirken jedoch auch biologische Prozesse, beispielsweise die mikrobielle Sulfatreduktion in anaerobem, organikreichem Milieu, wenn bei der Oxidation von  $C_{org}$  Bikarbonationen freigesetzt werden (vgl. Kap. 3.2.2); dieser Prozess ist jedoch jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen (KLEINMANN 1998).

Für die Dauer des „first flush“ werden weniger als 40 Jahre kalkuliert, bei hohem Niederschlagsaufkommen und externen Eingriffen rund 10 bis 20 Jahre (YOUNGER 1996). Stellt man den Verlauf des „first flush“ als eine Kurve dar, kommt es nach den ersten hohen Konzentrationen des „first flush“ zu einer asymptotischen Abnahme und Angleichung der Eisenkonzentrationen auf 10 bis 30 mg/L. Deutlich höher (< 300 mg/L) bleibt die Restkonzentration des Eisens im Wasser bei hohen Ausgangskonzentrationen von Pyrit oder bei schwankendem Wasserspiegel (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002). Der Kurvenverlauf lässt jedoch eine Behandlungsdauer über Jahrzehnte bis Jahrhunderte vermuten. Eine aktive Behandlung von AMD mittels Ionentauscher, Mikrofiltrationstechniken usw. erfordert erfahrungsgemäß viermal die Zeitspanne, die für die Flutung der Mine benötigt wird (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002, YOUNGER et al. 2002). Im Sanierungsgebiet der Wismut GmbH im Osten Deutschlands wird eine Behandlungsdauer von 15 bis 25 Jahren abgeschätzt (PAUL et al. 2006), teilweise wurden auch mehr als 50 Jahren für realistisch angesehen (KIESSIG & HERMANN 2000).

Insgesamt gesehen sind metallbelastete, meist saure Bergbauwässer ein Problem von weltweiter Relevanz, mit Ausnahme der Antarktis (ALLAN 1997). In Zusammenhang mit Bergbautätigkeiten besteht stets eine hohe Gefahr, dass unbehandeltes AMD das Grundwasser und Vorfluter von punktuellen Eintrittsstellen aus kontaminiert und versauert, oft auch mit negativen Auswirkungen auf die aquatischen Lebewesen. Allein für die USA wurde abgeschätzt, dass mehr als 20000 km aller Flüsse und Bäche und mehr als 72000 ha der Wasserflächen (Seen, Vorratsbecken) durch Bergbauwässer nachteilig beeinflusst sind (KLEINMANN 1989). Für Deutschland fehlen derartige Abschätzungen. Die Qualität des Bergbauwassers kann nicht genau vorausgesagt werden, es ist jedoch meist hochmineralisiert und metallreich (YOUNGER et al. 2002). Während typisches Grubenwasser oft nettoalkalisch ist und hohe Mengen an Eisen, Mangan und Zink enthält, zeigen Haldensickerwässer eher nettoazidische Verhältnisse mit niedrigem pH-Wert und hohen Mengen an Eisen, Mangan und Aluminium (ibd.). Eine exaktere Abschätzung der Wasserentwicklung auf Grundlage des Abraummaterials kann unter Berücksichtigung einer Reihe von Faktoren erfolgen, die von PAKTUNC (1999) diskutiert werden.

---

<sup>4</sup> Karbonate (z. B. Calcit, Siderit) und Silikate (Feldspäte, Glimmer) konsumieren bei der Verwitterung Säure, wodurch der pH-Wert des Wassers angehoben wird. Obwohl Silikate in Gesteinen höhere Anteile haben als Sulfidminerale, bilden sich weiterhin saure Wässer, da die Pyritverwitterung rascher erfolgt. Die Unterschiede in der Verwitterungskinetik sorgen dafür, dass auch geringe Sulfidgehalte große Probleme darstellen (YOUNGER et al. 2002, BANWART & YOUNGER o. J.).

# 3 Uran und Wetlands – Kompilation

## 3.1 Einleitung

Um erhöhte, schädliche Urankonzentrationen aus dem Grund- und Trinkwasser zu entfernen, ist eine Aufbereitung des Wassers notwendig. Die hier vorgestellte Recherche berücksichtigt schwerpunktmäßig **Bergbauwässer**. Aus dem Uranbergbau, aber auch aus der Kohle-, Gold- und Phosphoritförderung sind kontaminierte Bergbauwässer mit hohen Urankonzentrationen dokumentiert (QUINIF et al. 1981, BOLLHOEFER et al. 2002, SERJANI et al. 2002, TORGEOV et al. 2002, WINDE & DEVILLIERS 2002, SCHÖNWIESE 2007). Für diese Wässer ist eine Aufbereitung insbesondere aufgrund der Radionuklidbelastung notwendig.

Bis ca. 1980 wurden die beim Bergbau anfallenden Gruben- und Haldensickerwässer (vgl. Kap. 2.3) ausschließlich konventionell technologisch („aktiv“) gereinigt (YOUNGER et al. 2002). Die **konventionelle Behandlung uranbelasteter Sicker- und Flutungswässer** erfolgt meist über Fällung und Flockung bzw. Ionenaustausch, kombiniert mit Elution, Umkehrosmose, Präzipitation, Mischung mit Aschen und Zement sowie HDS-Verfahren (HEINZE et al. 2002, MÄRTEN et al. 2002, WISUTEC o.J.). In der kommunalen Trinkwasseraufbereitung kann Uran v. a. durch Koagulation und Fällung (jeweils mehr als 50 % Reinigungsleistung) bzw. Ionenaustausch und aktiviertes Aluminium (jeweils mehr als 80 % Reinigungsleistung, Zielwert unter 0,001 mg/L) erfolgreich behandelt werden (WHO 2006b). Bei diesen Verfahren werden die Wässer durch Zugabe von Chemikalien i. d. R. neutralisiert und die Schadstoffe chemisch gefällt. Aber auch mikrobiologische Methoden werden für eine technologische Reinigung bei Uranbelastungen eingesetzt. So wird bei der (technisierten) Bioremediation<sup>5</sup> z. B. mit dem sulfatreduzierenden Bakterium *Desulfovibrio desulfuricans* eine direkte enzymatische Uranreduktion und -ausfällung angestrebt (GANESH et al. 1999) (vgl. Kap. 3.4.3.4). Im weiteren Sinne wird auch Pflanzenaufnahme als Bioremediation verstanden (HAZEN et al. 2003) (vgl. Kap. 3.4.4.4). Durch Zugabe synthetischer Chelatbildner kann die Verfügbarkeit von Uran für Pflanzen deutlich erhöht werden (AMRHEIN et al. 1993).

Die **Stärke** hochtechnologischer Systeme zur Wasseraufbereitung besteht darin, dass der Einsatz von Energie und Zusatzstoffen an schwankende Zuflussqualitäten und -quantitäten rasch angepasst werden kann. Zudem ermöglicht aktive Wasseraufbereitung meist eine präzise Einhaltung von Qualitätsanforderungen für das abgegebene Wasser. Sie erfordert jedoch eine kontinuierliche Zugabe von Energie und/oder (bio)chemischer Reagenzien und eine regelmäßige Wartung. Aufgrund des Langzeiteffekts bergbaulicher Eingriffe auf die Wasserqualität müssen großtechnische Wasserbehandlungsanlagen viele Jahrzehnte betrieben werden (vgl. Kap. 2.3), mit massivem **Kostenaufwand** durch hohe Investitions- sowie laufende Personal- und Betriebsausgaben. Die eingesetzten Chemikalien können zudem ein weiteres Gesundheitsrisiko für das Personal bergen. Problematisch sind auch die Rückstände, die aus der Zugabe von Flockungsmitteln und anderen Chemikalien resultieren. Für diese Problemstoffe ist ein weiterführendes **Entsorgungskonzept** inklusive Kostenkalkulation notwendig.

Aus dem Ansatz, Chemikalien und Energie einzusparen und eine Rückgewinnbarkeit von Uran zu ermöglichen, resultiert der „on-site“ Einsatz **biologisch basierter Behandlungsmethoden** über **Adsorbermaterialien** (z. B. Biocere, SOLTSMANN et al. 2003) oder **Biostimulation**, z. B. Stimulation uranreduzierender Bakterien durch Zugabe bioverfügbarer Substrate. Im Unterschied zu echten

<sup>5</sup> Der Begriff „Bioremediation“ ist definiert für den technologischen Einsatz von Mikroorganismen, untergeordnet auch von Pflanzen, zur Schadstoffbehandlung in Wasser, Boden und Luft (HAZEN et al. 2003).

passiven Methoden (s. u.) ist dabei eine stetige Wartung bzw. Instandsetzung oder eine (anhaltende) Zugabe von Chemikalien oder Nährmedien notwendig. Diese Möglichkeit der stimulierten Uranreduktion oder vergleichbarer Biotechniken wird momentan in Pilotstudien erprobt (ANDERSON & LOVLEY 2002, HAZEN et al. 2003, BURGHARDT & KASSAHUN 2004), wobei technische Schwierigkeiten ( $H_2$ -Mangel, ungleichmäßige Durchströmung, konkurrierende Bakterien usw.) noch effizienter gestaltet werden müssen. Unabhängig davon erreichte die Rückhaltung von Uran im Vergleich zu anderen Kontaminanten nur teilweise das optimale Resultat (HAZEN et al. 2003, BURGHARDT et al. 2006).

Eine ökonomische und ökologische Alternative zu konventionellen (aktiven) Reinigungsstrategien bilden die so genannten **passiven Methoden** zur Wasserbehandlung, die für Bergbauwässer etwa seit 1980 in Verwendung sind (CAIRNS & ATKINSON 1994, HEDIN et al. 1994, YOUNGER et al. 2002) (Def. s. u.). Weltweit befinden sich passive Sanierungsverfahren weiterhin in der Entwicklung und Erprobung. Für Bergbauwässer stellen HEDIN et al. (1994), BANKS et al. (1997) und YOUNGER et al. (2002) diverse Strategien vor (Kap. 3.2.2). Dazu gehören Wetlands als natürlich entstandene und auch künstlich angelegte Feuchtgebiete. Die bisherigen Entscheidungsschemata zur passiven Sanierung beziehen Wässer aus Uranbergbaugebieten allerdings nicht mit ein (vgl. Abb. 3.1-1). Zur Säureneutralisation und Eisenfällung aus Bergbauwässern werden **Wetlands** als „geprüfte Technologie“ im Ausland seit mehr als 15 Jahren mit durchgreifendem Erfolg angewendet (z. B. WIEDER 1989, JARVIS & YOUNGER 1999). Allein im Osten der USA wurden aber bereits in den 1980er-Jahren über 140 Wetlands für Bergbauwässer errichtet (WIEDER 1989) und bis 1998 in der Appalachen-Region auf mehr als 500 allein für Kohlebergbauwässer ausgeweitet (DAVIS 1998).

Aus den bisherigen Erfahrungen existiert ein prinzipielles Verständnis für die Funktionsweise von Wetlands. Diese Erkenntnisse lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf die Behandlung der Problemwässer aus dem **Uranbergbau** übertragen, da Uran durch Speziation und Komplexbildung ein anderes Verhalten zeigt als die sonst üblichen Metalle (vgl. Kap. 2.1.1). Die meisten der oben beschriebenen Kenntnisse (Kap. 2) zum Verhalten von Uran im aquatischen System und zu dessen Wechselwirkungen mit organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen sowie Festphasen stammen aus den Untersuchungen zum Verhalten von Radionukliden im Umfeld von geplanten unterirdischen nuklearen Zwischen- und Endlagern (z. B. KIM et al. 1992). Die Umsetzung dieser Erkenntnisse auf passive Sanierungsmaßnahmen erfolgte bisher nur eingeschränkt, zumal sich das Milieu im Bereich der geplanten Endlager durch das geologische Umfeld (Salz, Kristallingestein) grundsätzlich von den hier diskutierten passiven Systemen (oberflächennahes,  $C_{org}$ -reiches, wassergesättigtes Milieu) unterscheidet. Hieraus und aus den verschiedenen Konzentrationsbereichen (molare Konzentrationen im Vergleich zu nmol-Bereich in Wetlands) ergeben sich z. T. unterschiedliche Prozesse, die für die Mobilität von Radionukliden maßgebend sind. Das sind im Umfeld geplanter Endlager physikochemische Infiltrations- und Lösungsprozesse, im Wetlandmilieu indessen vorwiegend biotische Mechanismen (ZEEVAERT et al. 1999). Weiterhin kann im Endlagerbereich aufgrund der geringen hydraulischen Leitfähigkeit in den meisten Fällen von Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen werden, während die hohen Durchströmungsraten in Wetlands die Berücksichtigung der Kinetik dieser Prozesse erfordern.

Bei Wetlands zur Radionuklidbehandlung bedingt die von der Kernstrahlung ausgehende, mögliche Gefährdung ein überlegtes Design, um eine zusätzliche Exposition z. B. durch lungengängige Zerfallsprodukte oder die Infiltration der Wetlandporenwässer in genutzte Quellgebiete zu verhindern (vgl. Kap. 2.1.2). Insbesondere ist das Inkorporierungsrisiko über den Pflanzen- und Tierpfad zu vermeiden (Kap. 3.4.4.1 und 6.2.6).



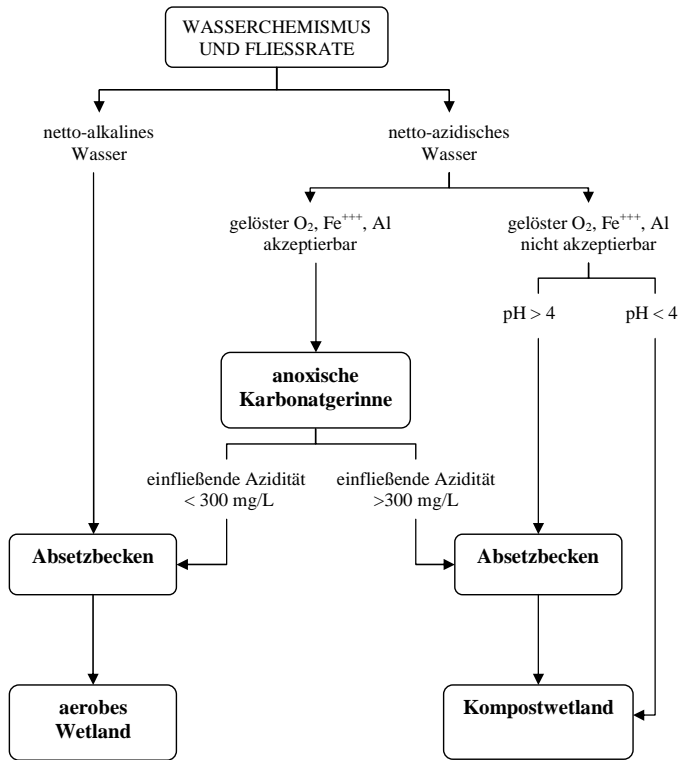


Abb. 3.1-1: Beispiel eines Entscheidungsschemas für die **passive Sanierung** von Bergbauwässern in Wetlands (nach HEDIN et al. 1994).

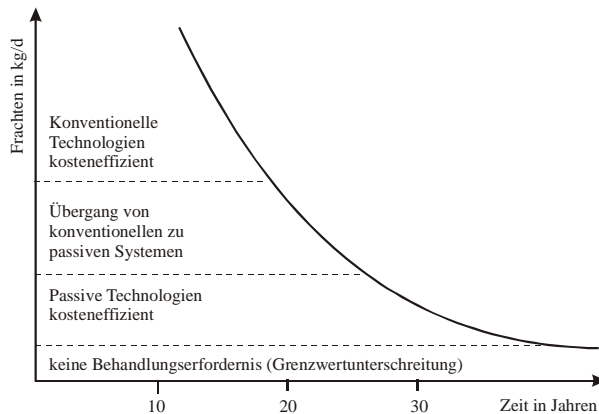


Abb. 3.1-2: **Wasserbehandlungsstrategien** in Abhängigkeit von der typischen Entwicklung der Schwermetall- und Radionuklidfracht im Laufe der Zeit (nach KIESSIG & HERMANN 2000, und KÜCHLER et al. 2006).

Bei der Aufbereitung von belastetem Wasser aus Industrie und Bergbau ist der **Begriff der „passiven Wasserbehandlung“** verbreitet. Diese Behandlungsstrategie leitet sich aus der Beobachtung ab, dass Schadstoffe im natürlichen aquatischen Milieu gewöhnlich auch ohne Fremdeingriffe durch hydrochemische und biologische Prozesse aus Bergbauwässern entfernt werden (YOUNGER et al. 2002).

Ein typisches passives Sanierungssystem ist ein hochkomplexes System, in dem eine Vielzahl biogeochemischer und hydraulischer Prozesse für die Schadstoffbehandlung eine Rolle spielen (z. B. WALTON-DAY 1999, REDDY et al. 2000). Entscheidend ist es, daraus die Hauptmechanismen für die Eliminierung eines bestimmten Schadstoffes bzw. für die Verbesserung der Wasserqualität zu erkennen. Werden Schadstoffe als Festphasen ausgefällt, wird das Risikopotenzial, das von ökotoxischen Elementen ausgeht, deutlich verringert. Passive Wasserbehandlung ist also die vorsätzliche Verbesserung der Wasserqualität mithilfe **wartungsarmer** Systeme, wobei nur natürlich verfügbare Energiequellen wie Gravitation, mikrobiologische metabolische Energie und Photosynthese genutzt werden (PIRAMID CONSORTIUM 2003). Die Grundidee ist eine Dekontamination des Schadstoff-Plumes, nicht der -Quelle (ROEHL 2004). Dieser **emissionsorientierte** Ansatz ist z. B. bei undeutlich lokalisierbaren Schadstoffquellen oder langsamem Austrag von Vorteil. Die passiven Reinigungssysteme werden vor allem dort eingesetzt, wo niedrige Schadstofffrachten langfristig gereinigt werden müssen. Für Grundwasser werden z. B. sog. reaktive Wände (PRB = „permeable reactive barriers“) „in-situ“ im Grundwasserleiter eingebaut. Für Oberflächenwässer werden u. a. Wetlands „on-site“ eingesetzt. Neben passiven Technologien wie wetlandartigen Systeme wurden zahlreiche weitere Systeme entwickelt, die den chemischen Charakteristika einzelner Schadstoffe angepasst sind. Unter den Überbegriffen IMPs („inorganic media passive systems“) und SFBs („subsurface-flow bacterial sulfate reduction systems“) werden von einfachen Kalkschotterkanälen bis zu komplexen Filtersystemen und Reaktoren eine Reihe von „in-situ“- und „on-site“-Technologien zusammengefasst (Kap. 3.3.1).

Das **Wirkprinzip** passiver Systeme beruht auf einer Schadstoffbehandlung über ein Medium (z. B. organisches Substrat, Kalkschotter), das einen Abbau, Sorption, Präzipitation oder eine generelle Schadstoffentfernung bewirkt (ROEHL 2004). Die Effizienz der Systeme über die geplante Lebensdauer soll dabei durch eine seltene, wenngleich auch regelmäßige Wartung gewährleistet werden. Für passive Behandlungsmethoden wird eine generelle Wartungsfrequenz von etwa einem halben Jahr vorgeschlagen (ERMITE CONSORTIUM 2004), wobei als Fernziel dennoch eine „walk-away-solution“ angestrebt wird, die für die kalkulierte Einsatzdauer keine weitere Nachsorge benötigt (HEDIN & NAIRN 1993). Passive Reinigungsanlagen zeichnen sich also durch geringen Personal, Energie- und Materialbedarf aus. Nach ihrer Einrichtung fallen deshalb auf Dauer nur minimale Betriebskosten an. Auf lange Sicht sind passive Sanierungsverfahren daher kostengünstiger als konventionelle Verfahren (Abb. 3.1-2). Neben **ökonomischen Gesichtspunkten** spielen bei vielen passiven Systemen (z. B. künstliche Wetlands, RAPS = „reducing and alkalinity-producing systems“, usw.) auch **ökologische und sozio-politische Aspekte** eine Rolle, da sie bedeutende und auch attraktive Flora- und Faunahabitate darstellen können (z. B. „Kakadu National Park“ in Australien oder „Rieselfelder Münster“ in Deutschland). Ein Nachteil ist, dass bei hohen Schadstofffrachten oder -Fluxen im Vergleich zu aktiven Reinigungsanlagen meist umfangreiche Betriebsflächen erforderlich sind. Sie sollen ausreichende Verweilzeiten für eine abgeschlossene Schadstoffbehandlung innerhalb des passiven Systems gewährleisten. Dieser **Flächenbedarf** verursacht hohe initiale Kosten. Insbesondere wetlandartige Systeme müssen so dimensioniert werden, dass Belastungsspitzen oder saisonale Fließhemmungen durch das Wetlands selbst getragen werden können.

Der Begriff „Wetland“, der sich in der modernen Ökologie etabliert hat, ist ohne nähere Angaben zur Hydrologie und Hydrochemie des Wassers, der vorhandenen Pflanzen und Tiere sowie der Bodenfeuchte sehr unspezifisch. Unter dem Begriff „feuchte Lebensräume“ können sich vom tidebeeinflussten Wattenmeer bis hin zum Hochmoor sehr unterschiedliche räumliche Strukturen verbergen. Im englischen Sprachgebrauch sind nach Vegetation und Hydrologie traditionell eine Reihe von Begriffen zu unterscheiden, darunter „marsh, bog, swamp, fen, pond, wet meadow, tidal wetland, floodplain, ribbon (riparian) wetland along stream channels“; wobei sich die Definitionen unterscheiden (vgl. OWEN & OTTON 1995). Es handelt sich bei Wetlands um natürliche oder anthropogen geschaffene Übergangszonen vom aquatischen zum terrestrischen Lebensraum. Sie werden über Oberflächen- oder Grundwasser gespeist und sind permanent oder zeitweise überflutet, wobei bei einer Wassertiefe ab 2 m von „Tiefwasserhabitaten“ gesprochen wird (COWARDIN et al. 1979). Die Vegetation solcher Wetlands besteht zum Großteil aus Pflanzen, die an wassergesättigte Böden angepasst sind (Hydrophyten, Helophyten). Das Substrat der Wetlands setzt sich aus anorganischen, hydrischen Böden und/oder organischem Material zusammen. Ob aerobe oder anaerobe Prozesse in den Böden der Wetlands dominieren bzw. ob oxidierende oder reduzierende Bedingungen vorliegen, wird u. a. durch den Wassergehalt im Boden beeinflusst. Ein wichtiges Kriterium aller Wetlands ist eine ausgeprägte mikrobiologische Aktivität, die mit dem hohen organischen Gehalt und der Vegetation gekoppelt ist (Definition nach COWARDIN et al. 1979, in MITSCH & GOSSELINK 2000).

Im Sprachgebrauch der Umweltwissenschaften repräsentiert der Begriff „Wetlands“ auch natürliche oder künstlich angelegte Feuchtgebiete, die zur **Reinigung von belastetem Wasser** genutzt werden, ähnlich den Pflanzenkläranlagen für kommunale Abwässer. In diesem Sinne wird der Begriff „Wetland“<sup>6</sup> im vorliegenden Text verwendet. Für Wetlands, die sich in der Umgebung von Bergbaugebieten infolge von Änderungen im Grundwasserhaushalt spontan entwickeln, ist zusätzlich der Begriff „Voluntärwetland“ in Verwendung (vgl. NOLLER et al. 1994).

## 3.2 *Entwicklung künstlicher Wetlands für Bergbauwässer*

### 3.2.1 *Historischer Überblick – Von der Pflanzenkläranlage zum „constructed wetland“*

Naturnahe Wasserreinigungssysteme im Sinne von Pflanzenkläranlagen werden seit rund 35 Jahren weltweit angewendet. Trotz langjähriger Erforschung und Erfahrung wird der Einsatz aber nicht überall gesetzlich anerkannt. Das weist darauf hin, dass die Wirkungsweise noch nicht ausreichend erforscht ist, um die Leistung solcher Systeme vorhersagen und in Modelle umsetzen zu können (COLE 1998). Nach VYMAZAL et al. (1998) lassen sich drei Haupttypen **pflanzengebundener Verfahren** bei der Wasseraufbereitung unterscheiden<sup>7</sup>: Hydrobotanische Anlagen mit Schwimmpflanzen, Systeme mit Unterwasserpflanzen (Aquakultur) und Systeme mit auftauchenden Wasserpflanzen. Letztere umfassen technische Feuchtgebiete, bei denen Helophyten auf Filterbeeten angepflanzt werden und oberirdische Sprosse ausbilden. Sie bilden die Grundlage für die vorliegende Arbeit.

<sup>6</sup> Künstliche Wetlands werden in USA v. a. zur Behandlung und Aufbereitung von kommunalen, industriellen und landwirtschaftlichen Abwässern sowie Bergbauwässern eingesetzt, darüber hinaus zur Nachklärung und als Maßnahme zur Regenwasseraufbereitung (ITRC 2005).

<sup>7</sup> Nicht näher betrachtet wird die gezielte Verwendung natürlicher Feuchtgebiete zur Wasseraufbereitung. Diese Möglichkeit wurde in flächenreichen Staaten wie USA seit den 1970er Jahren untersucht und teilweise auch umgesetzt (MITSCH & GOSSELINK 2000).

Die Idee der Wasserreinigung mithilfe emerser<sup>8</sup> Pflanzen wurde Mitte der 1960er-Jahre in Deutschland entwickelt und in die Praxis umgesetzt (SEIDEL 1966). Dr. Käthe Seidel vertrat die progressive These, dass höhere Pflanzen in Abwässern wachsen und gleichzeitig zur Verbesserung der Wasserqualität beitragen können. Durch Versuchsreihen an der Limnologischen Station Niederrhein konnte sie die These wissenschaftlich belegen (MPG 2004). Die als „Krefelder System“ bekannten **Schilf-Binsen-Anlagen** wurden für kommunale Abwässer, später auch für Industrieabwässer eingesetzt. Sie sehen die Abwasserreinigung mit Hilfe von Sumpfpflanzen auf Beeten mit gewaschenem Kies vor (KOC SIS 1988), wobei als wesentlicher Prozess die Schadstoffaufnahme durch Helophyten und deren bakterizide Wirkung gefolgert wurde (SEIDEL 1969, KICKUTH & KAITZIS 1975). KICKUTH (1977) wandelte das Verfahren ab, indem er vorwiegend bindigen, mit Schilf bewachsenen Boden bei der sog. **Wurzelraumsorgung** einsetzte (KOC SIS 1988). Die Weiterentwicklung resultierte in Mischsystemen, z. B. den „**Bewachsenen Bodenfiltern**“, deren erfolgreicher Einsatz mit sandigem Filtermaterial seit Beginn der 1980er-Jahre auch wissenschaftlich gut dokumentiert ist (GELLER 1997).

Eine Differenzierung verschiedener Verfahren ergibt sich durch die Art des eingebauten Bodens und der Bepflanzung sowie die Durchströmung (horizontal oder vertikal) und Beschickungsweise (ATV 1989, 1998). Bei **Systemen mit freiem Wasserkörper** über einem bepflanzten Substrat besteht die Gefahr, dass durch raschen Oberflächenabfluss keine Reinigungsleistung erfolgt. Diese naturnäheren Systeme („surface-flow systems“) werden bevorzugt in USA v. a. aufgrund des höheren Flächenangebots eingesetzt (MITSCH & GOSSELINK 2000). Dagegen werden bei der erzwungenen Durchströmung von Filterkörpern in horizontaler oder vertikaler Richtung („subsurface-flow systems“) hohe Reinigungsleistungen erzielt. Der Wasserspiegel wird auf Höhen innerhalb des grobkörnigen Substrates eingestellt. **Vertikal durchströmte Pflanzenbeete** sind bei gleicher Fläche leistungsfähiger als **horizontal durchströmte Beete**, da bei der Vertikalströmung deutliche Sauerstoffkonzentrationsgradienten zwischen Wurzelraum und tieferen Substratregionen vorliegen, die aufeinander folgende aerobe und anaerobe Abbauprozesse ermöglichen (VYMAZAL et al. 1998, PREUB & HÄNISCH 2001, DBU 2003). Der Hauptmechanismus der Wasserbehandlung ist jedoch überwiegend auf Mikroorganismen zurückzuführen, die das durch die Pflanzen geschaffene Mikromilieu für katabolische Prozesse nutzen (z. B. WALTON-DAY 1999, PLUGGE 2001).

Die Nutzung solcher Pflanzenkläranlagen für **kommunale Abwässer** ist enorm gestiegen (COLE 1998, GELLER 1998), da sie v. a. in der dezentralen Abwasserbehandlung ökonomische Vorteile bildet. In diesen Wässern spielt die Entfernung organischer Stickstoff-, Phosphor- und Kohlenstoffverbindungen (z. B. CAMERON et al. 2002) und mikrobieller Belastungen (z. B. VACCA et al. 2005) eine große Rolle. Dennoch müssen in kommunalen Kläranlagen auch erhöhte Schwermetallkonzentrationen wie z. B. Blei aus Straßenabwässern beseitigt werden. Pflanzenkläranlagen bieten dafür eine sehr gute Voraussetzung. Abwässer aus Gewerbe, Industrie und Bergbau enthalten dagegen ein breiteres Schadstoffspektrum und werden bei der aktiven Wasseraufbereitung i. d. R. nach anderen Konzepten behandelt. Auch hier liegen erste Erfahrungsberichte zur Aufbereitung **industrieller Abwässer** mithilfe künstlicher Wetlands vor (PEVERLY et al. 1995, DEBUSK et al. 1996, COLE 1998, FLUGHAFEN ZÜRICH 1999, KIETLINSKA 2004).

Das Konzept der passiven Behandlung typischer **Bergbauwässer** wurde v. a. durch das „US Bureau of Mines“ propagiert (HEDIN et al. 1994). In USA erfolgte die Behandlung von Bergbauwässern bis Mitte der 1980er-Jahre nur chemisch. Passive Aufbereitungsmethoden für Bergbauwässer erlebten

---

<sup>8</sup> Emers (auftauchend) sind Wasserpflanzen, die über die Wasseroberfläche hinauswachsen.

aber nach einer 1988 gehaltenen Tagung (US DEPARTMENT OF THE INTERIOR 1988)<sup>9</sup>, bei der Ergebnisse erster Pilotstudien präsentiert wurden, einen enormen Aufschwung (HEDIN 1997). Im Initialstadium wurden sog. „**constructed wetlands**“ als künstliche Sümpfe (bogs) und bepflanzt mit Torfmoosen (*Sphagnum*) nach dem Vorbild der Natur gebaut, während im nächsten Entwicklungsschritt Rohrkolben (*Typha latifolia*) bevorzugt wurde (DEP 2005). Das Design älterer Wetlandmodelle war also an natürlichen Wetlands orientiert. In jüngerer Zeit wurden höher technologische Systeme entwickelt, die von unbepflanzten und teils substratlosen aeroben **Reaktoren und Filtersystemen** bis hin zu anoxischen, unterirdisch einzubauenden Fließreaktoren mit organischem Substrat, aber ohne Makrophytenbewuchs, reichen (YOUNGER et al. 2002). Inzwischen sind unterschiedliche Mechanismen der Schadstoffentfernung in einer breiten Spanne passiver Technologien umgesetzt, deren Spektrum sich rapide weiterentwickelt. YOUNGER et al. (2002) unterscheiden zwischen drei Hauptsystemen der passiven Wasserbehandlung von Bergbauwässern:

- 1) IMPs („inorganic media passive systems“): Basierend auf der Auflösung und/oder Ausfällung anorganischer, mineralischer Substanzen in ober- oder unterirdischen Fließreaktoren. Unterschieden werden karbonatauflösende Systeme von Systemen mit Oberflächenprozessen als Eliminierungsmechanismen.
- 2) SFBs („subsurface-flow bacterial sulfate reduction systems“): Darunter werden PRBs („permeable reactive barriers“, sog. reaktive Wände) und spezielle „on-site“-Reaktoren für Bergbauwässer zusammengefasst.
- 3) Wetlandartige Systeme i. w. S. (Abb. 3.2-1). Anhand der Form, Funktionsweise und Anwendbarkeit werden drei Hauptgruppen unterschieden (vgl. nächstes Kapitel): Aerobe Wetlands („reed beds“), Kompostwetlands, auch „anaerobe“ Wetlands genannt, und RAPS („reducing and alkalinity-producing systems“). Mit Kompostwetlands (s. u.) gibt es erste Erfahrungen zur „passiven“ Uranrückhaltung.

Ein weiterer Ansatz mit vielversprechenden Ergebnissen stammt aus dem Bereich der Bioremediation (PHILLIPS & BENDER 1998):

- 4) Wachsende mikrobielle Matten mit verschiedenen mikrobiologischen Kulturen, in Silage okultiert. Sie werden „on-site“ als freischwimmende, dicke Mikrobennatten eingesetzt.

Inhalt dieser Arbeit sind **wetlandartige Systeme**, da sie die am weitesten verbreiteten passiven Systeme sind und bei der Aufbereitung typischer „acid mine drainage“ (AMD) inzwischen als „Stand der Technik“ betrachtet werden (YOUNGER et al. 2002). Sie sind zudem sehr naturnahe Behandlungsanlagen, die nach erfolgreicher Implementierung die Vision eröffnen, als **selbstregulierende Systeme** echte Nachhaltigkeit zu erreichen.

---

<sup>9</sup> „Mine Drainage and Surface Mine Reclamation“, Konferenz in Pittsburgh, Pennsylvania, 19.-21. April 1988.

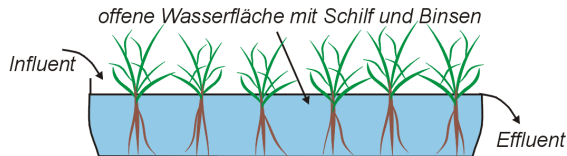
### 3.2.2 *Methodik der passiven Reinigung typischer Bergbauwässer in Wetlands*

Künstlich errichtete Wetlands zeigen ihre Stärke bei der Behandlung niedriger, langfristig anfallender Schadstofffrachten im bergbaubeeinflussten Sicker- oder Grundwasser. Sie werden ergänzend zu aktiven Wasserbehandlungsanlagen während des Zeitraumes des „first flush“ (vgl. Kap. 2.3) oder als alleinige passive Reinigungsanlage eingesetzt. Die Entfernung anorganischer Schadstoffe erfolgt i. d. R. als Ausfällung in Form von Oxiden (z. B. Mn), Hydroxiden (z. B. Al, Cr) oder Sulfiden (z. B. Fe, Ni, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Bedeutend ist auch die Adsorption und Mitfällung von Kontaminanten (z. B. As). Die Mobilität der Metalle in Bergbauwässern hängt von deren Speziation und von den  $\text{E}_\text{H}$ - und pH-Bedingungen ab. Unterschiedliche Metalle fallen bei unterschiedlichen pH-Werten aus der Lösung aus; danach richtet sich bei aktiven Technologien die Wahl der Chemikalien zur Wasserbehandlung. Bei der Reinigung typischer, infolge der Pyritoxidation versauerter Bergbauwässer mit Wetlands wird durch die geeignete Kombination von aeroben mit „anaeroben“ Wetlands die Säureneutralisation bzw. pH-Wert-Anhebung und die Präzipitation und/oder stabile Sorption der Schadstoffe angestrebt. Abbildung 3.2-1 zeigt beispielhaft drei Typen von Wetlands, die bisher zur Behandlung von AMD eingesetzt werden (Abb. und Erläuterungen nach NOVOTNY & OLEM 1994, und YOUNGER 2000a). Die übliche Zielsetzung dieser Systeme ist die Entfernung von Eisen aus der Wassersäule, daneben Sulfidfällung und der Ausgleich erhöhter Azidität (WIEDER & LANG 1984).

- (1) Neutrale, eisenhaltige Wässer, die aus anoxischem/reduzierendem Milieu austreten, lassen sich ausgezeichnet in **aeroben Wetlands** aufbereiten (z. B. LAINE 1997). Das Wasser wird in das Wetland eingeleitet und fließt primär horizontal über das Substrat, das als Boden für Pflanzenbewuchs eingebracht wird. Eine natürliche oder künstlich eingebrachte Lage aus Ton dichtet das System nach unten hin ab. Über die offene Wasseroberfläche steht das kontaminierte Wasser in ständigem Kontakt mit der atmosphärischen Luft, wobei  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe(III)}$  oxidiert und schließlich als  $\text{Fe(OH)}_3$  ausgefällt wird. Schilf- und Binsengewuchs haben einerseits die Funktion, die Fließgeschwindigkeit herabzusetzen, andererseits eine Filterfunktion für die Eisenhydroxide. Zusätzlich wirkt die organische Substanz als Sorbent für Eisen und andere Metalle.
- (2) Saure Bergbauwässer mit hohen Sulfatgehalten werden in sog. „anaeroben“ **Wetlands (Kompostwetlands)** behandelt (z. B. JARVIS & YOUNGER 1999). Hierzu wird in das Wetland z. B. über eine dünne Dichtschicht eine etwa 50 cm mächtige, anoxische Filterschicht mit Kompost oder anderem organischem Material eingebaut, durch die das Wasser geleitet wird. Zwischen Ein- und Auslass wird ein Gefälle von 1-3 % eingestellt, um eine vertikale Durchströmung der organikreichen Lage zu gewährleisten. Durch die Oxidation von organischem Material wird Sauerstoff und ggf. Nitrat verbraucht. Aufgrund der einsetzenden mikrobiellen Sulfatreduktion wird der Sulfatgehalt durch die Ausfällung von Metallsulfiden verringert, der pH-Wert angehoben und die Alkalität geringfügig erhöht (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002).
- (3) Saure, eisenhaltige Bergbauwässer werden in sog. „reducing and alkalinity-producing systems“ (**RAPS**) gereinigt (z. B. YOUNGER et al. 2003). Hierfür wird im Wetland eine Kompostlage o. ä. über einer Kalksteinlage eingebaut. Ein- und Auslass sind so angeordnet, dass das belastete Wasser zunächst zur Säureneutralisation durch die Kompostlage fließt und dort der gelöste Sauerstoff durch die Oxidation von  $\text{C}_{\text{org}}$  aufgezehrt wird. Hierdurch wird verhindert, dass das gelöste Eisen in der nachfolgenden Kalksteinlage sofort als Eisenhydroxid ausfällt. Die Kalklösung trägt bedeutend zur Alkalitätsproduktion bei (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002). Eine Fällung von  $\text{Fe(OH)}_3$  erfolgt erst in einem nachgeschalteten aeroben Wetland vom Typ 1 (nicht dargestellt in Abb. 3.2-1). Weitere gelöste Metalle können an  $\text{Fe(OH)}_3$  sorbiert und mit ausgefällt werden.

### **Aerobes Wetland:** Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$

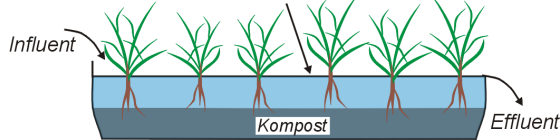
→ Behandlung von eisenhaltigen Bergbauwässern mit einem pH > 5,6



### **Anaerobes Kompost-Wetland:** Säureneutralisation und Verminderung der $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration durch Sulfatreduktion

→ Behandlung von sauren Bergbauwässern mit hohen Sulfatgehalten

*Flachwasser mit Schilf und Binsen über einer anoxischen Kompostlage*



### **Kombiniertes Wetland mit Kompost- und Kalksteinlage:** anoxisches Milieu durch $\text{O}_2$ -Verbrauch in Kompostlage, darauffolgend Säureneutralisation durch Karbonatlösung

→ Behandlung von sauren Bergbauwässern mit hohen Eisengehalten

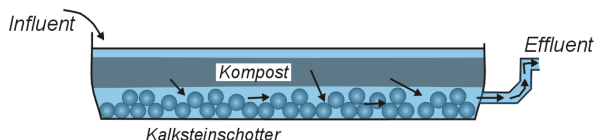


Abb. 3.2-1: Dieses Schema zeigt beispielhaft drei Typen wetlandartiger Systeme, die bisher zur **Behandlung von typischen AMD** eingesetzt werden (nach NOVOTNY & OLEM 1994, YOUNGER 2000a).

### 3.3 Datenerhebung: Wetlands als weltweite Uranakkumulatoren

#### 3.3.1 Einleitung

Die Entwicklung und erste Anwendung von **Wetlands für aquatische Urankontaminationen** geht auf Beobachtungen an natürlichen Wetlands zurück. Es gibt zahlreiche Gründe, die Wechselwirkungen zwischen natürlichen Wetlands und chemischen Elementen zu untersuchen. Wetlands können für bestimmte Elemente Archive darstellen, die den menschlichen Eingriff in den globalen, biogeochemischen Kreislauf aufzeichnen (SCHELL et al. 1989). Ihr Elementspektrum reflektiert zudem den geogenen Hintergrund und hilft bei der Aufsuche z. B. von Metallagerstätten (BROOKS 1998). Wetlands können auch selbst als abbauwürdige Lagerstätte gelten, beispielsweise für Elemente wie Kupfer, Zink und Eisen (SOBOLEWSKI 1997 und Zitate darin). Im Zuge der Lagerstättenexploration wurde ab den 1960er-Jahren berichtet, dass Uran in **natürlichen, organikreichen Feuchtgebieten** oft bedeutend akkumuliert wird, auch wenn die Urankonzentrationen im zuströmenden Grundwasser nur sehr gering sind (z. B. KOCHENOV et al. 1965, LOPATKINA 1967 und Zitate darin, IDIZ et al. 1986, JOHNSON et al. 1987, ZIELINSKI et al. 1987, BARNES & COCHRAN 1993, READ et al. 1993, VESELIC et al. 2001). Natürliche Wetlands mit hohen Urangehalten wurden v. a. im Umkreis von Bergbaugebieten festgestellt. Insbesondere aus dem Uran-, Gold-, Kohle- und Phosphoritbergbau sind kontaminierte Bergbauwässer mit teils hohen Urankonzentrationen dokumentiert (BOLLHOEFER et al. 2002, SERJANI et al. 2002, TORGEOV et al. 2002, WINDE & DEVILLIERS 2002, SCHÖNWIESE 2007), die auch zu Anreicherungen in organikreichen Wetlands geführt haben (z. B. NOLLER et al. 1994). OWEN & OTTON (1995) wiesen für natürliche Wetlands in Colorado eine Aufkonzentration von Uran auf 100 bis mehr als 1000 ppm nach (vgl. Kap. 3.4.1 und Tab. 3.3-1). Urankonzentrationen in dieser Größenordnung, zwischen 100 bis 1000 ppm in der Trockenmasse, werden als „hohe Anreicherung“ angesprochen; Konzentrationen von mehr 1000 ppm Uran in der Trockenmasse eines Wetlandssubstrates werden als „sehr hoch angereichert“ bewertet (OWEN et al. 1992). Auf diese Weise kommt jedoch die Differenz zum Urangehalt in der Lösung, und damit der eigentliche Anreicherungseffekt nicht zum Ausdruck. In Tabelle 3.3-1 sind dagegen **Anreicherungswerte** für Uran in natürlichen Wetlands zitiert, die auf die Konzentrationen des aquatischen Urans bezogen sind.

Tab. 3.3-1: Beispiel für hohe **Anreicherungswerte** von Uran in Wetlandsedimenten (Trockenmasse) im Verhältnis zur Urankonzentration im Wasser (nach OWEN et al. 1992).

Anreicherungswert	Bezugssystem	Zitat
2.000.000	natürliche Wetlands	(KOCHENOV et al. 1965)
ca. 500 bis 50.000	natürliche Torf-Wetlands	(LOPATKINA 1967)
10.000	Torf, Laborversuche	(SZALAY 1974)
10.000	natürliches Wetland	(IDIZ et al. 1986)
10.000 bis 20.000	natürliches Wetland	(OWEN et al. 1992)

Uran ist nicht nur in Wetlands angereichert, sondern auch in Kohle- und Kerogenlagern (WILLINGHAM et al. 1985), in Schwarz- und Ölschiefern (POHL 1992) oder in marinen Sedimenten (BARNES & COCHRAN 1993, VAN DER WEIJEN et al. 1993) (vgl. Kap. 2.1). Das deutet auf eine Affinität von Uran zu organischem Kohlenstoff bzw. generell zu **organischem Material** hin (s. a. MOORE 1954, SWANSON & VINE 1958, ZIELINSKI et al. 1987, GRUAU et al. 2000). Deutlich wurde ebenfalls eine Assoziation zu Pyrit, woraus die Notwendigkeit eines **reduzierenden Milieus** abgeleitet



wurde (z. B. SWANSON 1956, zitiert in SPIRAKIS 1996), sowie ein **anoxisches** System. Die wenigen Untersuchungen natürlicher, „anaerober“ Wetlands stellen in Bezug auf die beobachteten Faktoren immer wieder den Forschungsbedarf hinsichtlich der tatsächlichen Mechanismen der Uranimmobilisierung heraus (LOPATKINA 1967, JOHNSON et al. 1987, ZIELINSKI et al. 1987, OWEN & OTTON 1995, SHINNERS 1996). Deutlich wird, dass die Uran-Kohlenstoff-Beziehung im Detail komplex ist (POSTMA & TEN VEEN 1999) und von verschiedenen Faktoren abhängt, wie der Art des organischen Materials (terrestrisch oder marin), der Sedimentationsrate und der Lage der Redoxgrenze bezogen auf die Sediment-Wasser-Grenzfläche (VAN DER WEIJDEN et al. 1993).

Auch aus der Untersuchung sog. „**Naturanaloge**“<sup>10</sup>, wurde in Ansätzen versucht, Faktoren für eine Urananreicherung abzuleiten, die für Wetlands gelten könnten. Diese Objekte erlauben z. B. die Untersuchung biogeochemischer Prozesse, die sich in längeren Zeitskalen abgespielt haben (HAVEMAN & PEDERSEN 2002). An der Uran-Thorium-Lagerstätte Palmottu im präkambrischen Kristallin Finnlands kann Uran beispielsweise bei unterschiedlichsten Redoxbereichen studiert werden (SUKSI et al. 1996). Ein weiteres Beispiel ist die „Bangombé Natural Reactor Zone“ der Oklo-Region in Gabun (DEL NERO et al. 1999). Dabei handelt es sich um oberflächennahe Vererzungen, die als Analoga zu unterirdischen Uranendlagern gesehen werden, und zugleich um die einzigen natürlichen Kernfusionsreaktoren. Sie ermöglichen z. B. Studien zur Migration und Löslichkeit des Urans. Als weiteres Analogon werden die natürlichen Wetlands am „Needle’s Eye“ in Schottland genannt (BRAITHWAITE et al. 1997), wo Uran v. a. sorptiv an organisches Material gebunden ist. Auch Uranreduktion soll erfolgt sein, jedoch wurde weder Präzipitation noch der strukturelle Einbau in Minerale nachgewiesen. Die weitere Untersuchung solcher seit geologischen Zeiten existierenden Naturanaloga, insbesondere organikreicher Systeme, könnte zur Identifikation der für Wetlands relevanten Prozesse bedeutend beitragen.

Allein dadurch, dass natürliche Wetlands häufig Uran akkumulieren, ist es notwendig, das Verhalten dieses Schadstoffes in Wetlands vorhersagen und das daraus entstehende **Risiko** abschätzen zu können. Wetlands, in die Schadstoffe eingetragen wurden, sind Habitate, die besonders durch anthropogene Aktivitäten gefährdet sind. Der Abbau oder die Trockenlegung dieser Wetlands kann zur Freisetzung von Elementen führen, die über geologische Zeiträume gespeichert wurden. Andererseits können natürliche Wetlands als Vorbild dienen, die den Einsatz künstlicher Wetlands zur Wasserreinigung implizieren. Das Phänomen der Akkumulation von Uran in natürlichen Wetlands lieferte die Idee der **Übertragbarkeit** speziell auf sog. Kompostwetlands bzw. „anaerobe“ Wetlands mit organischem Substrat. Das erfordert die Kenntnis der wirksamen Prozesse. Voruntersuchungen dazu sind v. a. in USA durchgeführt worden (z. B. SZALAY 1974, JOHNSON et al. 1987, ZIELINSKI et al. 1987, LOVLEY et al. 1991, OWEN et al. 1992, SHINNERS 1996). Neben der Betrachtung rezent, aber auch seit geologischer Zeiträume existierender Wetlands und weiterführenden Laboruntersuchungen mit Wetlands substraten (KOCHEV et al. 1977, BOROVEC et al. 1979) ist die Durchführung von Experimenten im Pilotmaßstab ein weiterer möglicher Untersuchungsansatz, um die Prozesse aufzuklären. Der **Kenntnisstand** ist bisher unzureichend.

---

<sup>10</sup> „Natürliche Analoga sind Systeme in der Natur, in denen über historische oder geologische Zeiträume physikalische und chemische Prozesse ablaufen oder abgelaufen sind, wie sie ähnlich in Endlagersystemen oder deren Teilsystemen (Nahfeld, Fernfeld, Biosphäre) zu erwarten sind“ (NIERSTE & BRÄUER 2002). Anhand von Naturanaloga kann das Langzeitverhalten von Uranablagerungen betrachtet werden.

### 3.3.2 *Forschungsprojekte zu „Wetlands und Uran“*

Während die geochemischen Prozesse, die die Mobilisierung und Ausbreitung von Uran über die Wasserphase steuern, Inhalt zahlreicher internationaler Untersuchungen sind, wird ein Bezug zu Wetlands nur gelegentlich hergestellt. Ebenso ist das Element Uran in den zahlreichen Erfahrungsberichten nur selten erwähnt, die inzwischen zu künstlichen Wetlands vorliegen. In dieser Arbeit erfolgte eine Recherche zu Projekten, die **Uranrückhaltung in natürlichen und künstlichen Wetlands** betrachten. Es konnten immerhin mehrere Dutzend Projekte ausgewertet werden, die auf das Thema „Uranakkumulation in Feuchtgebieten“ i. w. S. eingehen. Die anhand von Publikationen und Tagungsbeiträgen recherchierten Projekte sind in den nachfolgenden Tabellen stichpunktartig zusammengestellt. Anwendungen der Phytoremediation wurden nur aufgegriffen, wenn sie in Wetlands erfolgten.

Die Mehrzahl der Projekte beinhaltet Untersuchungen natürlicher Wetlands bzw. Wetlandssubstrate im Zusammenhang mit der Lagerstättenerkundung oder Endlagerthematik (z. B. OWEN et al. 1992, BRUNO et al. 1998). Die Anwendung künstlicher Wetlands erfolgte für uranhaltige Wässer bisher nur vereinzelt (Tab. 3.3-2, hervorgehoben). Beinhaltet sind Pilotanlagen, die von der Wismut GmbH im ehemaligen ostdeutschen Uranbergbauggebiet eingesetzt wurden. Diese Projekte sind ausführlicher dargestellt (s. u.). In keiner der bisherig dokumentierten Untersuchungen natürlicher Wetlands wurde der Nachweis erbracht, dass reduzierte Uranspezies festgelegt wurden; nichtsdestotrotz wurde oftmals davon ausgegangen (s. KOCHENOV et al. 1965, GROUDEV et al. 2001b).

Tab. 3.3-2: Dokumentierte **Untersuchungen zur Uranrückhaltung** in natürlichen Wetlands und in künstlichen Wetlands (hervorgehoben).

Bewertung der Prozessuntersuchung mit +++/++/+/- nach folgendem Schlüssel:

+++ Untersuchungsansatz sehr gut geeignet, um auf die vermuteten Mechanismen zu schließen; - Untersuchungsansatz nicht geeignet, Mechanismen daraus nicht ableitbar.

(Englische Begriffe der Wetlandtypen vgl. OWEN et al. 1992, OM = organisches Material, k. A. = keine Angaben erhältlich.)

	<i>Standort (Bearbeiter; Publikation)</i>	<i>Objekt bzw. Unter- suchungsmethode</i>	<i>unter- suchtes Material</i>	<i>vermuteter Prozess der U-Festlegung</i>	<i>Effizienz der Be- wertung U- Festlegung</i>	<i>Be- wertung</i>
<b>Russland, Estland</b>						
1	Russland (KOCHENOV et al. 1965)	natürliche Wetlands in humider Waldumgebung: Autoradiografie, E <sub>H</sub> usw.	(Wetlands)	Sorption an Humus; Reduktion; U in eisenreichen Horizonten	Anreiche- rung bis 2*10 <sup>6</sup>	+
2	Russland, Estland (TITAYEVA 1967)	natürliche Wetlands: Ad-/Desorptionsversuche am Substrat, teils kontrollierte Bedingungen	Torf Schlamm	Kationenaustausch durch CaCl <sub>2</sub> ; U v. a. an alkalilöslicher Fraktion (Humin-, Fulvosäuren)	k. A.	++
3	Russland (LOPATKINA 1967)	natürliche Wetlands: Wasser- und Substratuntersuchungen	Torf Schlamm	Adsorption an Torf	8-88 % Entfernung	+
		Adsorptionsversuche mit Quellwasser bei Δ pH	Torf	Abnahme in d. Lösung = Adsorption an Torf; Adsorptionskapazität von OM, Korngrößenabhängig	k. A.	+

Standort (Bearbeiter; Publikation)      Objekt bzw. Untersuchungsmethode      unter- suchtes Material      vermuteter Prozess der U-Festlegung      Effizienz der U- Festlegung      Be- wer- tung

<b>Australien, Northern Territory Mines:</b>					
<b>Ranger Mine (Djalkmara und Georgetown Billabong, Magela Floodplain) im Kakadu National Park; Tom's Gully Mine</b>					
4	Djalkmara Billabong, Ranger Mine (AKBER et al. 1992)	<b>künstlich verbessertes, natürliches WL</b>	Wasser, Sedimente	Adsorption	-
5	Magela Floodplain, Ranger Mine (FINLAYSON 1994)	natürliche Wetlands („billabongs“), Gerinne und Talaue: Wasseranalysen (HART et al. 1987), Geologie, Vegetation	Wasser, Sedimente, Pflanzen	Anreicherung in Pflanzendetritus; Partikeltransport (Adsorption)	k. A. -
6	Djalkmara Billabong, Ranger Mine (NOLLER et al. 1994)	natürliche Wetlands am Ende von Bächen vor der Talaue	(Wetlands)	k. A.	110 ppb → < 1 ppb (Median 0.2) -
7	Wetlands bei den Billabongs, Ranger Mine (JONES et al. 1996)	<b>künstliche Wetlands</b> im Vergleich mit natürlichen Wetlands („billabongs“)	Wasser, Sedimente, Pflanzen	Akkumulation in Algen und <i>Eleocharis</i> -Wurzeln: Algen mit < 15 g/kg TM, Wurzeln mit < 5 g/kg TM	Abnahme < 50 % (erste 15 Tage > 80 %) +++
8	Wetland am Rückhaltebecken 1, Ranger Mine (SHINNERS 1996)	<b>künstliches Wetland</b> (9 Zellen): Hydrologie	Wasser	initiale Adsorption an Ton	1300 ppb → 200 ppb -
9	Djalkmara Billabong, Ranger Mine (NOLLER et al. 1997)	natürliches tropisches Wetland <b>hinter künstlichem Wetland</b> : U-Analysen nach Durchfluss	Wasser, Sedimente	Sorption	< 0,5 ppb -
10	Georgetown Billabong, Ranger Mine (PAYNE et al. 1998)	natürliches tropisches Wetland: Batchversuche zur Ad- und Desorption bei $\Delta$ pH; Kinetikstudien	anorganisch-organische Sedimente	Sorption untersucht: endlich, von OM-Nachlieferung abhängig; nicht-linear: Adsorption sinkt	k. A. ++
11	Wetland, Ranger Mine (KLESSA 2000)	<b>künstliches Wetland</b> (8 Zellen, 1 Sumpf): Hydrogeologie, Geochemie, Vegetation	Sediment, Wasser, Pflanzen	Adsorption v. a. an Mn-Oxiden, Mitfällung, Bioakkumulation	anfangs 55-73 %, später > 90 % Entfernung +
12	Tom's Gully Mine (NOLLER et al. 1994)	Goldmine mit natürlichen Wetlands entlang Bächen	Wasser	k. A.	> 97 % -
<b>USA (Westen): Sierra Nevada (Kalifornien, Nevada), Flodelle Creek (Washington), Boston Peak (Colorado)</b>					
<b>u. v. a. (unveröffentlichte Berichte, Tagungsbeiträge) z. B. Wyoming</b>					
13	Sierra Nevada, (Kalifornien) (SWANSON & VINE 1958)	natürliche Wetlands: Analysen Wasser, Pflanzen, Humus, Boden	28 Proben von OM (oberflächennah)	U in Humus, aus Wasser: in und an OM; Sorption an kalkigem Boden	320 → 8 ppb -
14	(Kalifornien) (IDIZ et al. 1986)	natürliches Wetland: U-Analysen, sequenzielle Extraktion, HS-Extraktion	Wasser, Sedimente, Pflanzen	Komplexierung durch Carboxylgruppen der Huminstoffe	k. A. +++
15	Flodelle Creek (Washington) (ZIELINSKI et al. 1987)	Fluss, Quelle, Porenwasser: Wasseranalytik, thermodynamische Modellierung	Oberflächenwasser, Porenwasser	Uran partikulär mit OM transportiert; Adsorption; Präzipitation bei $\Delta E_H$	k. A. +
16	Flodelle Creek (Washington) (ZIELINSKI & MEIER 1988)	natürliches Wetland (Aue): Extraktionsversuche (Batchtests) bei unterschiedlichen Bedingungen	Torf	U(VI)-Sorption durch OM, relativ stabil gegenüber Ionenaustausch	(Angaben z. Desorptionsverhalten bei versch. Bed.) +++

	Standort (Bearbeiter; Publikation)	Objekt bzw. Unter- suchungsmethode	unter- suchtes Material	vermuteter Prozess der U-Festlegung	Effizienz der U- Festlegung	Be- wer- tung
17	Boston Peak Fen (Colorado) (OWEN et al. 1990)	natürliches Wetland („fen“)	(Wetlands)	Sorption durch OM	k. A.	-
18	Flodelle Creek (Washington) (OWEN et al. 1992)	natürliche Wetlands entlang des Baches (4,1 km Bachstrecke)	Sedimente	k. A.	Mittelwert 800 ppm bis < 10.000 ppm	-
19	Flodelle Creek (Washington)  Sierra Nevada (Kalifor- nien, Nevada)  Boston Peak WL (Colorado, USA) (OWEN & OTTON 1995)	Hydrogeologie, Analysen: natürliches Wetland (Aue)  natürliche Wetlands („fen“ + „fen-swamp“-Komplex)  natürliches Wetland („fen- carr“-Komplex)	anorganische Sedimente und organische Sedimente (Torf)	Sorption durch OM	k. A.	-
<b>USA (Osten): Canary Creek (Delaware), Ashtabula Site (Ohio), Savannah River (South Carolina) u. v. a. (unveröffent- lichte Berichte, Tagungsbeiträge) z. B. in Texas, Missouri, Everglades (Florida), Oak Ridge (Tennessee)</b>						
20	Canary Creek (Lewes, Delaware) (CHURCH et al. 1996)	natürliches Wetland (Salzmarsch): Hydrogeologie, sequenzielle Extraktion	Wasser, Sedimentkern	Mitfällung mit Uranyl- Sulfonat-Komplexen und Eisenoxiden, Sorption	75 % Ab- nahme aus der Lösung; 1/3 bei Ebbe kolloidal ausgetragen	++
21	Ashtabula Site (Ohio) (DUSHENKOV et al. 1997)	<b>künstliche Wetlands: Pilotanlagen</b> von Rhizofiltrationssystemen	Landpflanzen wie Sonnen- blumen	Uranaufnahme und Translokation in Pflanzen	30.000-fache Anreiche- rung in Wurzeln	+
22	Savannah River Site, (Aiken, South Carolina) (KAPLAN & SERKIZ 2001)	natürliches Wetland: sequenzielle Extraktion, in- situ Kd-Wert-Bestimmung, Geochemie	Bodenproben von der Oberfläche	Sorption, Inkorporation in Fe-Oxide u. a.	pflanzenver- fügbar	++
23	Tims Branch System, Savannah River Site, (Aiken, South Carolina) (SOWDER & BERTSCH 2002, BERTSCH et al. 2003, SOWDER et al. 2003)	Auesedimente: Geochemie, Hydrogeologie, sequenzielle Extraktion, Analytik mit SXRF, XANES, REM-EDX	Wasser, Sediment- kerne	U(VI) in Verbindung mit länglichen organischen Strukturen; Komplex- und Kolloidbildung mit DOC und C <sub>org</sub>	93 % säurelöslich und organisch gebunden	+++
<b>Großbritannien: Needle's Eye (Schottland), Broubster (Schottland)</b>						
24	Broubster Naturanalogon (Caithness, Schottland) (READ et al. 1993 und Zitate darin)	natürliches Wetland: Säulenversuche	Torf und andere Sedimente	Transport als U(VI)- Fulvosäure-Komplexe; Uran mit Carboxylgrup- pen der Huminsäuren komplexiert; keine Re- duktion o. Ionenaustausch	Anreiche- rung 105- fach aus Wassersäule	++
25	Needle's Eye Naturanalogon (Solway Firth, Schottland) (BRAITHWAITE et al. 1997 und Zitate darin)	natürliche Wetlands („bog, saltmarsh, intertidal mud- flats“): Batchversuche, se- quenzielle Extraktion mit Kationen-Harz-Austausch.	Torf von der Oberfläche	Reduktion; U(IV)- und U(VI)-Humatkomplexe, kein struktureller Einbau; Bindungsstärke kinetisch und pH-kontrolliert	komplett reversibel, Desorption u. Reoxidation möglich	++

Standort (Bearbeiter; Publikation)      Objekt bzw. Untersuchungsmethode      unter- suchtes Material      vermuteter Prozess der U-Festlegung      Effizienz der U-Festlegung      Be- wer- tung

Frankreich						
26	Wetlands an den Flüssen Pleine Fougères und Kervidy-Naizin (Frankreich) (GRUAU et al. 2000)	natürliche Wetlands	Substrate, Wasser	Reduktion oder Sorption durch Fe-Mn-Hydroxide, Sorption durch OM	bei niedrigem $E_H$ wird U festgelegt	-
27	Wetland am Bach Kervidy-Coët Dan (Britannien, Frankreich) (OLIVIE-LAUQUET et al. 2001)	natürliches Wetland	Wasser	k. A.	im Frühjahr wird U mit DOC und mikrobiell mobilisiert	-
Ungarn, Kanada, Slowenien, Südafrika						
28	Balaton (Ungarn) (ELBAZ-POULICHET et al. 1997)	Balatonsee und 2 Becken am Fluss Zala	Seewasser, Seesedimente	Uranyl-Karbonatokomplexe im oxischen Milieu; mikrobielle Reduktion im anoxischen Milieu	unter anoxischen Bedingungen (Mai-Sept.) wird U festgelegt	-
29	Summerland (British Columbia, Kanada) (TIXIER & BECKIE 2001)	natürliches Wetland („flat“): Geologie, Elutionstests, thermodyn. Modellierung	Bodenkerne	Adsorption an OM (60 %), Reduktion, Präzipitation als U(IV)-Minerale [ $\mu\text{m}$ ]	Desorption durch $\text{HCO}_3^-$	+
30	Žirovski vrh Uranmine (Slowenien) (VESELIC et al. 2001)	<b>künstliche Wetlands (Pilotanlagen):</b> Kuh- und Pferdemist (1 m) als Substrat  Stroh, Pferdemist und Kompost (1 m) als Substrat  natürliche Wetlands: mineralischer Boden als Substrat	Wasser	Sorption am Substrat	2,5 $\rightarrow$ 0,2 mg/L $\text{U}_3\text{O}_8$ pro g Substrat  k. A.  pro g Substrat 2,2 $\rightarrow$ 0,7 bzw. 0,6 $\rightarrow$ 0 mg/L $\text{U}_3\text{O}_8$	-
31	Witwatersrand (Südafrika) (COETZEE et al. 2002b)	natürliche Wetlands: sequenzielle Extraktion	Wetland-sedimente	Adsorption	reversibel festgelegt	++
mehrere Standorte						
32	Koekemoer Spruit (NW-Provinz, Südafrika)  Magela Creek (Northern Territory, Australien)  Rössing Uranmine (Swakopmund, Namibia)  Lerchenbach (Thüringen, Deutschland) (WINDE 2002)	Bäche und natürliche Wetlands	Bachsedi- mente, Bach- wasser, Wetland- sedimente	Mitfällung mit $\text{CaCO}_3$ und Mitfällung mit amorphen Fe-Mn-(Hydr-)Oxiden  U bleibt in Lösung  k. A.  Mitfällung mit „schwimmenden“ Fe-Hydroxiden	relativ stabil  kaum U-Festlegung  k. A.  wird ausgetragen	-

Standort (Bearbeiter; Publikation)      Objekt bzw. Untersuchungsmethode      untersuchtes Material      vermuteter Prozess der U-Festlegung      Effizienz der U-Festlegung      Bewertung

<b>Bulgarien</b>						
33	Urantailing Buhavo (Bulgarien) (SOMLEV et al. 1997)	<b>3 künstliche Wetland-Becken</b>	Wasser	k. A.	57-77 % Entfernung	-
34	Curilo Mine (Bulgarien) (GROUDEV et al. 2000b)	<b>künstliches Pilot-Wetland</b> mit Boden + Pilzkompost + Schluff, Sand: Hydrogeologie, Biologie	Wasser, Mikroorganismen	chemische Uranreduktion, -fällung, Adsorption in anaerober Zelle	5,3 → < 0,1 ppm in der Lösung	-
35	Curilo Mine (Bulgarien) (GROUDEV et al. 2001b und Zitate darin)	<b>künstliches Pilot-Wetland</b> aus dreiteiliger anaerober Zelle (Pilzkompost, Kuhmist, Säge- und Eisenspäne gemischt) + Wetland (Pilzkompost, Boden): Hydrogeologie, Biologie	Wasser, Mikroorganismen	chemische Uranreduktion, -fällung, Sorption an OM	2,84 → < 0,1 ppm in der Lösung	-
36	Curilo Mine (Bulgarien) (GROUDEV et al. 2001b)	natürliches Wetland am Teina Fluss: Hydrogeologie, Biologie	Wasser, Sedimente, Mikroorganismen, Pflanzen	chemische Uranreduktion, -fällung, Biosorption, Pflanzenaufnahme	2,44 → < 0,1 ppm in der Lösung	-
<b>Deutschland</b>						
37	Pöhla-Tellerhäuser Mine (Sachsen) (GLOMBITZA et al. 2000, KIESSIG & HERMANN 2000, KALIN et al. 2002)	<b>künstliches Pilot-Wetland</b> (mehrsträbig, mehrstufig, Horizontalfluss; 3 aerobe und 2 anaerobe Zellen): Hydrologie	Wasser, Pflanzen	Biosorption, Reduktion, Pflanzenaufnahme	durchschnittlich 50 % Entfernung im ersten ½ Jahr, später 3 %	-
38	Pöhla-Tellerhäuser Mine (Sachsen) (KÜCHLER et al. 2006)	<b>künstliches Wetland, Vollsistem</b> (8 Becken, 2 Filter): Hydrologie	k. A.	k. A.	k. A.	-
39	Schlema-Alberoda Mine (Sachsen) (HEBNER 2005, GERTH et al. 2006, KÜCHLER et al. 2006)	<b>künstliches Pilot-Wetland</b> (Horizontalfluss; 4 Becken mit Kies, dabei die ersten 2 mit flüssiger C <sub>org</sub> -Dosisierung als anaerobe Wetlands, + 2 Teiche)	k. A.	k. A.	k. A.	-
40	Paitzdorf (Thüringen) (KIESSIG & HERMANN 2000)	<b>künstliches Pilot-Wetland</b> (6 Zellen)	k. A.	k. A.	k. A.	-
41	Urantailing Schneckenstein (Sachsen) (RICHTER 2000, LANDGRAF et al. 2002)	natürliches Wetland: Hydrologie, Hydrogeologie	Wasser, Boden, Substrat, Pflanzen	k. A.	Abnahme um ca. 20 % bzw. 53 % in der Lösung	-
42	Urantailing Lengenfeld (Sachsen) (SEIDEL 2002, SEIDEL et al. 2002)	natürliches Wetland: Hydrologie, Hydrogeologie, sequenzielle Extraktion	Wasser, Substrat, Boden, Pflanzen	v. a. Verdünnung, kaum Sorption, austauschbar und organisch gebunden	230 ppb → 1 ppb in der Lösung	++
43	Urantailings Lengenfeld und Mechelgrün (Sachsen) (DIENEMANN et al. 2002)	fließendes Wasser und natürliches Becken unterhalb der Tailings: Analysen von Pflanzen und Wasser	makrophytische Algen und Periphyton, Wasser	v. a. Biosorption, sowie Aufnahme in lebende Algen-Biomasse	Akkumulation < 300 ppm; Transferkoeffizient Wasser/Alge = 250	+

	Standort (Bearbeiter; Publikation)	Objekt bzw. Unter- suchungsmethode	unter- suchtes Material	vermuteter Prozess der U-Festlegung	Effizienz der U- Festlegung	Be- wer- tung
44	Urantailings Lengenfeld und Neuensalz-Mechel- grün (Sachsen) (MKANDAWIRE et al. 2004, MKANDAWIRE et al. 2006)	Pflanzen und Wasser u. a. aus natürlichen Wetlands: Analysen, REM-EDX, Batchversuche	<i>Lemna gibba</i>	Biosorption und Komplexierung mit Oxalsäuren, Biominalisation als Uranlyoxalate	(versch. Auf- nahmeraten in Labor- versuchen, bis zu 900 ppm)	++

In ersten künstlichen Wetlands („**constructed wetlands**“) wird die Uranrückhaltung seit ca. 10 Jahren v. a. in Australien und Deutschland geprüft. **Weltweit** wurden inzwischen etwa ein Dutzend künstlicher Wetlandssysteme zur Uranabtrennung eingesetzt, wobei nur für die 14 „Uran-Wetlands“, die in Tabelle 3.3-2 aufgelistet sind, Hintergrundinformationen aus der Literatur gewonnen werden konnten. Die eingesetzten Systeme sind oder beinhalten Kompostwetlands. Die Hälfte wurde bisher in Form von Pilotanlagen betrieben, v. a. wenn die Uranentfernung aus der Wasserphase das Hauptziel darstellte. In einigen Anwendungsbeispielen sind die Wetlands auf die Behandlung komplex belasteter Bergbauwässer, die auch Uran enthalten, ausgerichtet und daher nicht auf die geochemischen Besonderheiten des Urans optimiert.

In den ehemaligen Uranbergbaugebieten im Osten **Deutschlands** wurde seit 1998 die Nutzbarkeit von Wetlands zur Uranrückhaltung im Auftrag der Wismut GmbH geprüft (KIESSIG & HERMANN 2000). Teilweise wurden **natürliche Wetlands** gezielt genutzt, um Auswirkungen auf einfließende Tailingssickerwässer zu untersuchen. Ein Beispiel ist ein einige hundert Quadratmeter großes Wetland bei der IAA Schneckenstein südlich von Zwickau (Sachsen), das effizient Eisen und Uran, aber auch Blei, Arsen und Cadmium zurückhält (RICHTER 2000). Die gelösten Urankonzentrationen sind am Auslass um durchschnittlich 53 % verringert.

Erste **künstliche Wetlands** entstanden als behördlich als Pilotanlagen genehmigte Systeme in Sachsen (GERTH et al. 2000a), später in Thüringen. Die zusammenfassenden Angaben zu den sächsischen Pilot-Wetlands sind Firmenreferenzen und Tagungsbeiträgen entnommen. Im sächsischen Bergbauggebiet bei Pöhla-Tellerhäuser wird von der Wismut GmbH seit dem Sommer 1998 (JANNECK & KRÜGER 1999) das zweistraßige, mehrstufige, horizontal durchflossene **Pilotwetland Pöhla** betrieben (WISUTEC o.J.). Das Sickerwasser in Pöhla enthält als Hauptkontaminanten Radium, Arsen und Eisen. Die Pilotanlage besteht aus drei aeroben und zwei anaeroben Zellen, die teilweise bewachsen sind (WISMUT GMBH 1999b, KIESSIG & KÜCHLER 2002) und wurde für 3,5 m³/h Durchsatz auf 474 m² Fläche angelegt. Der Durchsatz wurde später zwischen 1 bis 2 m³/h eingeregelt (KALIN et al. 2002). Interessanterweise werden nur die Zellen Nr. 4 und 5 als eigentliche Wetlands angesprochen, aufgebaut aus bepflanzten Substraten aus 1,9 m mächtigem Kies-Sand (Nr. 4) bzw. in Nr. 5 aus 0,4 m Kies über 1,16 m Boden und 0,25 m Kompost (KALIN et al. 2002). In Zelle Nr. 2 befinden sich spezielle Matten, die das mikrobiologische und geochemische Milieu fördern (KÜCHLER et al. 2006); in den nachfolgenden Zellen sind Algen (*Characeae*) angesiedelt (WISUTEC o.J.). Die Vegetation in den Zellen 4 und 5 besteht aus *Typha latifolia*, *Juncus inflexus*, *Juncus effusus*, *Phragmites communis* und *Iris pseudacorus* (KÜCHLER et al. 2006). Über zwei zusätzliche kleine Zellen, die als „Polizeifilter“ mit dem reaktiven Material Hedulat (vgl. Kap. 6.2.6.4) ausgeführt sind, wird das Flutungswasser an den Vorfluter Luchsbad abgegeben (WISUTEC o.J.). Die Ergebnisse am Standort Pöhla-Tellerhäuser belegen, dass die Konzentrationen von Uran und anderen Schwermetallen mit Wetlands reduziert werden können (KIESSIG & HERMANN 2000, KALIN et al. 2002). Die

Urankonzentrationen, die 1996 zwischen 3003 und 500 µg/L lagen (GLOMBITZA et al. 2000), wurden im ersten halben Jahr der Pilotanlage zu durchschnittlich 50 % aus dem Wasserpfad entfernt (JAKUBICK et al. 1998). Bei einem Durchsatz von 0,3 m<sup>3</sup>/h konnte der Urangehalt von 170 auf 24-87 µg/L verringert werden, bei einem Durchsatz von 0,5 m<sup>3</sup>/h allerdings nur noch von rund 160 µg/L auf 130 µg/L (KIESSIG & HERMANN 2000). Von 1999 bis 2001 wurde die einfließende Urankonzentration (von 90 bis 150 µg/L, GLOMBITZA et al. 2000) beim Durchfluss kaum mehr weiter verringert, also von durchschnittlich 90 µg/L auf 80 µg/L im Abstrom (KALIN et al. 2002). Die Ursachen dafür müssen in der Natur der Entfernungsprozesse begründet sein, darauf zielende Untersuchungen sind aber nicht dokumentiert. Es gibt Vermutungen, dass die passive Wasserbehandlung bei den bereits niedrigen Urankonzentrationen von rund 100 µg/L keine höhere Abtrennleistung mehr bringt; im Jahr 1999 lag die mittlere Abtrennrate für Uran in Pöhla bei 3 % (GLOMBITZA et al. 2000). Aufgrund hoher HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen im Abfluss erklären KALIN et al. (2002) die verminderte Effizienz mit der Dominanz von Uranyl-Karbonatkomplexen. Die stabilen Anionenkomplexe gehen mit den ebenfalls negativ geladenen Zellwänden der Wetland-Organismen keine Verbindung ein und sollen aus diesem Grund im Wasser gelöst bleiben.

Parallel zur Pilotanlage wurde ab Oktober 2005 das **Vollsystem Pöhla** mit acht Becken und zwei Filtern umgesetzt, das offenbar vorerst als Ersatzsystem verwendet wird (KÜCHLER et al. 2006). Hinter zwei Absetzbecken folgen zwei Becken mit sog. AQUA-Matten. Die restlichen vier Becken enthalten Algen der Familie *Characeae*, die Filter reaktives Material zur Radiumrückhaltung (ibd.). Aussagen zur Notwendigkeit und Wirksamkeit einer Uranrückhaltung liegen zu dieser Anlage nicht mehr vor.

Eine zweite sächsische **Pilotanlage**, das Wetland in **Schlema-Alberoda**, umfasst Becken, in die Flutungswasser der Halde 371 einfließt. Ab 2001 wurden von der Fa. BioPlanta GmbH vier horizontal durchflossene, bepflanzte Kiesbecken zur Abtrennung von Uran und Arsen konzeptioniert (HEBNER 2005). Zur Uranabtrennung werden die ersten zwei Becken durch Wassersättigung und Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle als „anaerobe“ Wetlands betrieben (ibd.). Aufgrund der Biostimulation durch die Dosierung flüssiger Melasse, eines Nebenerzeugnisses der Zuckerproduktion, später auch Methanol (KÜCHLER et al. 2006), ist dieses Wetland nicht zu den echten „passiven“ Wasserbehandlungsverfahren zu zählen (Kap. 3.1). Die Anlage enthält weiterhin ein parallel geschaltetes Kiesbecken zur Erkundung mikrobiologische Mechanismen (KÜCHLER et al. 2006), einen Absetz- sowie einen Schönungsteich und ist ausgelegt auf 5 m<sup>3</sup>/h Durchsatz bei einer Substrattiefe von 0,9 m, einem Freibord von 0,3 m und einer Beckengröße von 15 bis 19 m<sup>2</sup> (GERTH et al. 2006). Geprüft wurde die Effizienz für Uran, Arsen, Radium, Nitrat und Schwermetallspuren im Langzeitbetrieb (bisher 3,5 Jahre, davon 1,5 Jahre im Vollbetrieb), dabei auch unter ausgedehnten Frostperioden, mit erhöhtem Durchfluss und hoher C<sub>org</sub>-Fracht (ibd.). Uran sollte auf 300 µg/L gesenkt werden, Arsen auf 100 µg/L. Durch die Zugabe hoher Melassemengen wurden alle vier Becken reduzierend und Uran und Nitrat zurückgehalten. Arsen jedoch wurde mobilisiert, sodass ein Kreislaufbetrieb notwendig wurde. Bei einem erneuten Versuch mit geringerer Melassedosis zwischen 70 und 100 L/Tag wurde die Anforderung für Uran nach etwa zwei Monaten erfüllt, gleichzeitig konnte Sulfatreduktion nachgewiesen werden. Wenn die CSB-Werte als Folge der Melassedosierung am Ausfluss zu hoch waren, wurden die Becken 3 und 4 umgangen, damit Arsen nicht wieder mobilisiert wurde; dadurch wies der Abstrom deutlich höhere Urankonzentrationen als am Zuflussbereich auf (ibd.). Ein zufriedenstellender Kompromiss aus Biostimulation, Uran- und Arsenrückhaltung konnte mit dieser Methode bisher offenbar nicht gefunden werden (vgl. GERTH et al. 2006). Erkannt wurden aber notwendige Konstruktionsprinzipien, wie Vorrichtungen gegen den Eintrag von Oberflächenwasser und die Notwendigkeit von Wasserstandskontrolleinrichtungen,



nachgeschalteten Adsorptionsfiltern, Frostschutzmaßnahmen und eines Minimums an menschlichem Monitoring (KÜCHLER et al. 2006).

Dieses Anwendungsbeispiel verdeutlicht letztendlich, dass Systeme wie Wetlands ohne die Kenntnis der wirksamen Prozesse auch durch „**trial-and-error**“-Methoden nur schwer stabilisiert werden können. Die in Schlema eingesetzten Becken sind von naturnahen Systemen jedoch relativ weit entfernt, betrachtet man die Füllung aus gewaschenem Fein- bis Mittelkies sowie an Ein- und Auslässen aus Grobkies, Zuströmventile und Vorrichtungen zur Wasserstandskontrolle zwischen den Zellen in Form von Sammelschächten, die exakt angelegte *Phragmites-Carex*-Bepflanzung und v. a. die dosierte und fortwährende Biostimulation.

Für die ostthüringische ehemalige Uranbergbauregion existieren ebenso erste Darstellungen des Einsatzes künstlicher Wetlands. Am Standort **Paitzdorf** wurde am Fuß der Kegelhalden auf einem ehemaligen Waschplatz im Jahre 2001 eine **Pilotanlage** mit sechs Zellen konstruiert. Zu Beginn des Betriebs im September 2001 wurden Sickerwässer mit 1 m<sup>3</sup>/h und 20 °C aus einem Bohrloch eingeleitet. Die Urangehalte lagen bei 8 mg/L, Sulfat- und Hydrogenkarbonatwerte waren relativ hoch (frdl. mdl. Mitt. Dr. D. Vogel, Wisutec GmbH, 05.09.2001). In dieser Anlage wird das Sickerwasser über einen Pufferbehälter dosiert in eine C-Mischkammer mit Methanol-Lactat- bzw. Heusubstraten geführt, durchströmt anschließend von unten nach oben eine Reduktionskammer, die in verschiedene Substratzonen (Lava, Klärschlamm, Torf) eingeteilt ist, und wird am Schluss mit markantem Oberflächenfluss durch Schönungsteiche (Kiesbecken und Pflanzenbecken) geführt. Das Pflanzenbecken als eigentliches Wetland ist mit Schilf, Binsen und Seggen akkurat bepflanzt und die gesamte Anlage mit Wällen vor Windverdriftung geschützt. Angestrebt wird in dieser Anlage die Steuerung der bakteriellen Sulfatreduktion mittels Biostimulation durch C<sub>org</sub> und Phosphat (KIESSIG & HERMANN 2000), um Schwermetallsulfide und Uran abzutrennen. Ergebnisse des auf drei Jahren angesetzten Pilotversuches sind in der Literatur nicht dokumentiert. Bisher sollen keine dauerhaft stabilen E<sub>H</sub>-Bedingungen einzustellen und auch nur eine unbefriedigende Uranabtrennung gelungen sein. Insbesondere ist eine hohe mikrobielle Schleimbildung in der Lavazone der Reduktionskammer hinderlich für die Durchströmung gewesen (frdl. mdl. Mitt. F. Dullies, Wisutec GmbH, 04.03.2004). Trotz bakterieller Sulfatreduktion konnten auch die Sulfatgehalte nicht bedeutend verringert werden, da zu wenige sulfidbildende Metalle in der Lösung waren (frdl. mdl. Mitt. Dr. D. Vogel, Wisutec GmbH, 05.09.2001). Weitere Probleme resultierten aus hohem Mückenaufkommen und starker Gasentwicklung (frdl. mdl. Mitt. A. Küchler, Wisutec GmbH, 02.04.2003). Gase wie H<sub>2</sub>S können toxisch auf Bodenorganismen und Makrophyten wirken. Hohe Methangasmengen sind auch aus ökologischen Gründen unerwünscht.

### **3.3.3 Von der Datenerhebung zur Prozessbewertung**

In Kapitel 3.3 sind die recherchierten Studien zu „Uran-Wetlands“ hinsichtlich der Untersuchungen und der daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen tabellarisch zusammengefasst (Tab. 3.3-2), wohingegen die Diskussion im nächsten Kapitel geführt wird. Zahlreiche Literaturstudien zum Thema Wetlands im Allgemeinen und zum zweiten wesentlichen Thema Uran stehen zur Verfügung, um Prozesse der Uranrückhaltung in Wetlands zu diskutieren. Es wurde gezeigt, dass nur wenige Studien dokumentiert sind, die beide Aspekte im Hinblick auf „Uran-Wetlands“ kombinieren. Die beinhalteten Daten verdeutlichen, dass Uranrückhaltung in Wetlands mit organischem, aber auch anorganischem Substrat prinzipiell **funktioniert**. Beobachtungen an natürlichen, organikreichen Wetlands, in denen anaerobe, reduzierende Bedingungen vorliegen, belegen, dass Uran unter diesen Bedingungen fixiert

werden kann. Nicht gezeigt wurde bisher eine rundum zufrieden stellende Anwendung künstlicher „Uran-Wetlands“ über längere Zeiträume. Auch der Nachweis, dass Uranreduktion eine wirksame Zielstellung bei künstlichen Wetlands ist und überhaupt dauerhaft umzusetzen ist, ist bisher nicht erfolgt.

Bei den Literaturaussagen zu den **Mechanismen** der Uranfixierung handelt es sich vielfach um Vermutungen, da sie i. d. R. nicht eingehender untersucht wurden. Die letzte Spalte der Tabelle 3.3-2 enthält daher eine **Bewertung** des in den jeweiligen Arbeiten gewählten Untersuchungsansatzes hinsichtlich der Eignung zu mechanismenbezogenen Aussagen. Am wertvollsten sind Schlussfolgerungen, die aus Geländeexperimenten mit Wetlands oder aus Pilotanlagen im Gelände oder Labor gewonnen werden konnten, bei denen nicht nur hydrologische Untersuchungen erfolgten. Analytisch aufwändig ist der Nachweis der Spezies, in der Uran im Wetland fixiert wurde. Indirekte Nachweise z. B. mittels sequenzieller Extraktion sind aussagekräftiger als reine Stabilitätsbetrachtungen auf Grundlage der gemessenen Milieubedingungen ( $E_H$ , pH, usw.). **Zusammengefasst** basieren die Literaturaussagen in 53 % der dargelegten Studien größtenteils auf Annahmen. Die restlichen 47 % der Studien leiten Schlussfolgerungen aus weiterführenden Untersuchungen und Experimenten ab, von denen jedoch nur 52 % als geeignet für die getroffene Folgerung betrachtet werden können.

Die Datenerhebung verdeutlicht, dass bisher nur **wenige zielgerichtete Untersuchungen** zu den Mechanismen der Wetlands durchgeführt worden sind. Die Prozesse, die die Rückhaltung von Uran bewirken, sind nach wie vor weitgehend ungeklärt, zumal deren Identifikation bei den bisherigen künstlichen Wetlandprojekten nicht detailliert verfolgt wurde. Die Tabelle illustriert den **weiteren Forschungsbedarf**. Es fehlen milieubezogene, **systematische Untersuchungen** der vielfältigen chemischen und biologischen Prozesse bei der Uranfixierung sowie ihrer Kinetik. Die Untersuchung der **Nachhaltigkeit** dieser Prozesse und der kompletten Systemen ist ein weiteres Anliegen, das dringend verfolgt werden müsste (vgl. Kap. 6.2). Große Wissenslücken existieren zur Langzeitstabilität der in den Wetlands gebildeten Uranverbindungen sowie zum Einfluss saisonaler Schwankungen des Klimas, der Schadstoffkonzentration und der anfallenden Wassermengen auf die Kinetik der chemischen und mikrobiologischen Prozesse. Größtenteils unklar ist auch, in welchen Mengen Uran in künstlichen Wetlands angereichert werden kann, und wie schnell sich die Wirksamkeit der Systeme erschöpft. Schließlich ist eine **Nachsorge** zu bedenken, die sowohl die Auskoffierung und Deposition der Wetlandssubstrate beinhaltet, möglicherweise aber auch eine Rückgewinnung des Urans (vgl. Kap. 6.2). Dazu sind Langzeit-Pilotstudien eine unumgängliche Voraussetzung.

Aufgrund zahlreicher ungeklärter Fragestellungen fehlt bis jetzt ein Entscheidungsinstrument für Behörden, um künstliche Wetlands als Sanierungssystem für Uran nach dem Stand der wissenschaftlichen Forschung genehmigen zu können. Erst wenn die wirksamen Mechanismen bekannt sind, lässt sich die Reinigungsleistung der Wetlands durch gezielte Eingriffe und Anordnungen optimieren. Das ist bei den bisherigen Anwendungen nicht zielgerichtet erfolgt, woraus die (meist nur in persönlichen Gesprächen eingestandenen) **Probleme** mit nachlassender mikrobieller Aktivität, hoher Gasentwicklung oder signifikantem präferenziellem Fluss resultieren. Zur optimalen Reinigung von Bergbauwässern müssen Wetlands darüber hinaus so angelegt werden, dass sie sowohl das geochemische Verhalten des Urans berücksichtigen, als auch weiterer Kontaminanten.

Basierend auf den aufgezeigten Missständen wird der bisherige **Stand des Wissens** zum ersten Mal aus der Auswertung und **prozessorientierten Neuinterpretation** von Untersuchungen zu beiden

Themen zielgerichtet und detailliert dargestellt (Kap. 3.4). Weiterhin werden die erkannten Prozesse im Hinblick auf ihre Umsetzbarkeit in der Behandlungstechnologie der künstlichen „Uran-Wetlands“ erörtert (v. a. Kap. 6.2). In hohem Maße tragen dazu **Geländestudien** bei (Kap. 4 und 5), die auf die Ableitung relevanter Mechanismen der Uranrückhaltung aus rezenten, natürlichen, uranakkumulierenden Wetlands in Thüringen und Sachsen zielen (Abb. 3.3-3).

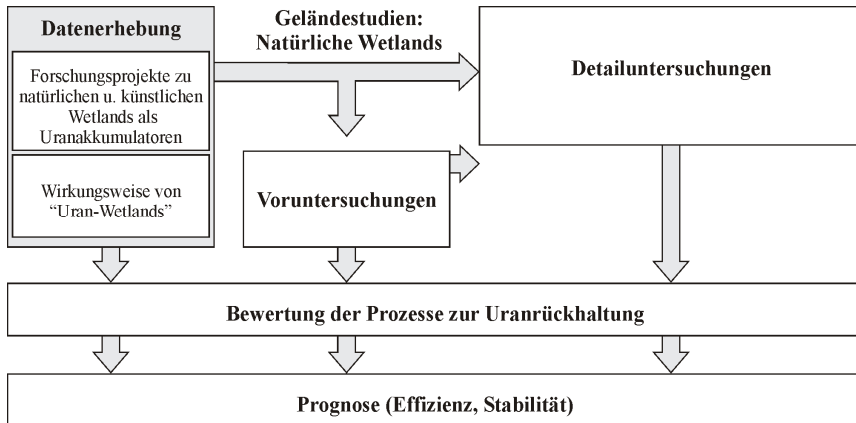


Abb. 3.3-3: Flussdiagramm zum zweigeteilten **Untersuchungsansatz** der vorliegenden Arbeit: Geländestudien und Datenerhebung (vgl. Abb. 4-1).

### 3.4 Wirkungsweise von „Uran-Wetlands“

#### 3.4.1 Einleitung

Trotz erster Einsätze künstlicher Wetlands für Urankontaminationen reichen die bisherigen Untersuchungsergebnisse bei weitem nicht aus, um eine optimale und dauerhafte Reinigungsleistung zu erreichen (s. Kap. 3.3.2). Zur Verbesserung der Technologie müssen die maßgebenden **Prozesse** und die **steuernden Größen** identifiziert werden. In diesem Kapitel werden die Mechanismen, die in der Uranrückhaltung eine Rolle spielen können, erstmalig ausführlich dargelegt und diskutiert im Sinne einer **prozessorientierten Betrachtung** der Wirkungsweise von Wetlands bezüglich Uranrückhaltung. Beinhaltet sind Faktoren, die bei Projekten zu „Uran“ und zu „Wetlands“ im Allgemeinen für wesentlich angesehen werden. Welche Prozesse aber maßgeblich und quantitativ zur Retention von **Uran** in künstlichen Wetlands beitragen, kann bisher nur von einer begrenzten Anzahl an Studien abgeleitet werden, deren Untersuchungsansatz zudem dafür oft nicht geeignet ist (Tab. 3.3-2, letzte Spalte). Einbezogen wurden daher auch Erkenntnisse, die aus Fallstudien mit künstlichen Wetlands für **Kohlebergbauwässer** resultieren, obwohl sich die Problematik dieser Wässer, erhöhte Azidität und hohe Eisen- und/oder Sulfatgehalte (WIEDER 1989, SKOUSEN et al. 1994, WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002), grundsätzlich unterscheidet. Dennoch sind ähnliche geomikrobiologische Prozesse bedeutend, die die Reinigungsmechanismen in Gang setzen.

Herangezogen wurden weiterhin relevante Studien der Mikroprozesse, die Interaktionen des Urans mit der Bio-, Geo- und Hydrosphäre beinhalten.

Die Beobachtung, dass natürliche **Wetlands als Senken** für unterschiedlichste Chemikalien wirken, resultierte in einer Vielzahl von Untersuchungen im Gelände- und Labormaßstab (WIEDER 1990, SOBOLEWSKI 1996), welche die hydrogeochemischen, biologischen und pflanzenphysiologischen Prozesse behandelten, die zur Entfernung von Metall(oid)en aus kontaminierten Wässern in künstlichen Wetlands beitragen. Diese Prozesse (Abb. 3.4-1) werden hier unter dem Blickpunkt Uranrückhaltung betrachtet. Sie werden bestimmt durch die Art des zuströmenden **Wassers** (sauer, neutral, basisch, huminstoffreich, metallbelastet, etc.) und die **Wassermenge** (hoher, niedriger Durchsatz), durch die **Vegetation** (Hydro- und Helophyten), die Art des Substrates (organisch/anorganisch) und die **mikrobielle Aktivität**. Ein hydrogeologischer Aspekt ist die Aufrechterhaltung einer langsamen, auch vertikalen **Durchströmung**, um in dem gesättigten bis überstauten Substrat eine ausgedehnte Kontaktzeit zwischen Wasser und Oberflächen zu ermöglichen (DAVIS 1998).

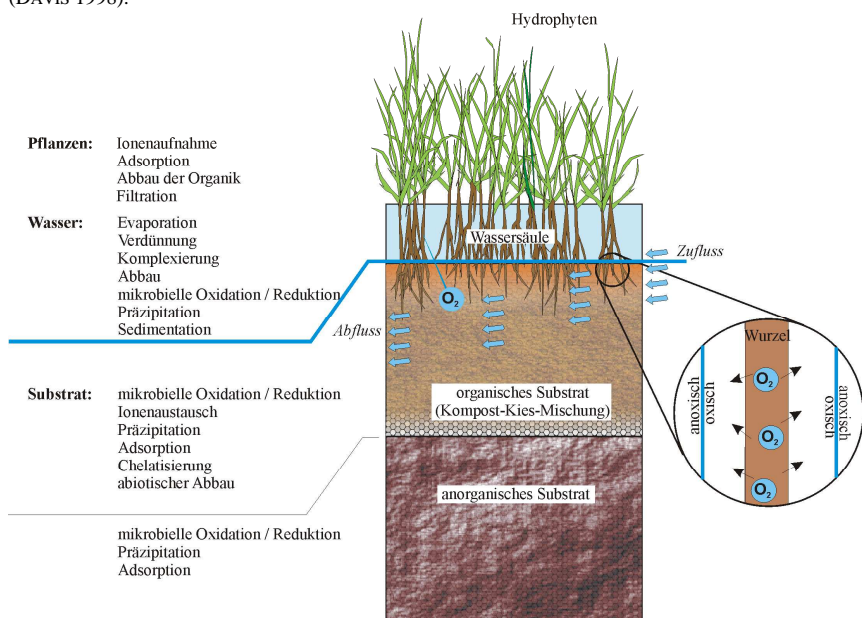


Abb. 3.4-1: Schematisiertes Kompostwetland mit typischen physikalischen, geochemischen und biologischen **Mechanismen** der Schadstoffminimierung in der Wasserphase (verändert nach WALTON-DAY 1999, sowie REDDY et al. 2000). Vergrößert dargestellt ist die enge Verknüpfung oxischen/anoxischen Milieus im Bereich der Rhizosphäre (vgl. Text).

Ziel der differenzierten Betrachtung ist es, die **Hauptmechanismen** für die Eliminierung von Uran aus dem Grundwasser zu erkennen. Einige der wenigen Anwendungen künstlicher Wetlands zielten primär auf die **Pflanzenaufnahme** von Uran (DUSHENKOV et al. 1997, GERTH et al. 2000a, b, OVERALL & PARRY 2004). Bei den bisherigen Einsatzbeispielen wird jedoch vorrangig die

„**reduktive Uranfällung**“ als nachhaltigste Methode der Uranfestlegung angesehen (HALLETT et al. 1997, KIESSIG & HERMANN 2000, VESELIC et al. 2001). Diese propagierte Zielsetzung der Wasserbehandlung, eine Reduktion mit nachfolgender Präzipitation stabiler Uranminerale, begründet sich auf Laboruntersuchungen zum Verhalten von Uran im aquatischen Milieu (z. B. LANGMUIR 1978) bzw. in kohlenstoffreichen Systemen (US EPA 1999). Mit dieser Prämisse wird speziell auf sog. Kompostwetlands bzw. „anaerobe“ Wetlands eingegangen, da sie ein reduzierendes Milieu ermöglichen. Im Einsatz für Bergbauwässer ist insbesondere **Sulfatreduktion** bedeutend (WALTON-DAY 1999). Sie kann als einziger Prozess signifikante Mengen metallischer Spurenelemente entfernen, indem Metallsulfide ausgefällt werden. Dieser Mechanismus ist für Uran nicht möglich, da sich in der Natur keine Uransulfide bilden. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die Reduktion von Uran, häufig parallel zur mikrobiellen Sulfatreduktion, in einer Präzipitation relativ stabiler Minerale, v. a. **Uranoxide**, münden kann, solange reduzierende Bedingungen aufrecht erhalten werden. Die Bedeutung dieses Prozesses nach Intensität und Reinigungsleistung wurde in künstlich errichteten Wetlands im Feldmaßstab bisher nicht gezeigt. Es gibt nur indirekte Anzeichen, aus denen ein Zusammenhang zwischen Sulfatreduktion und Uranrückhaltung abgeleitet wird (z. B. GERTH et al. 2006).

Weiterhin wurde in natürlichen, uranakkumulierenden Wetlands und Naturaloga die **Anreicherung organischen Kohlenstoffs** als gemeinsames Merkmal erkannt ( Kap. 3.3.1).

Ein **Profilschnitt durch ein Kompostwetland** erfasst eine oxidierte Wassersäule mit Photosynthese betreibenden Algen und Populationen aerober Bakterien, eine oxidierte, wassergesättigte Bodenlage und darunter eine reduzierte, wassergesättigte Boden- bzw. Sedimentzone (vgl. Abb. 3.4-1). In einem typischen Wetlandmilieu kommt es zur Anreicherung von organischem Kohlenstoff, da die Produktionsraten von  $C_{org}$  mittels Photosynthese die Abbauraten im anaeroben Milieu übersteigen (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Beim Bau eines Wetlands muss aber bereits eine organikreiche Lage (Kompost o. ä.) eingebracht werden, die idealerweise locker mit grobkörnigem Substrat, z. B. Filterkies, durchsetzt ist, um die Durchströmung zu gewährleisten (Kap. 6.2-4). Dieser Effekt wird verstärkt durch den Einbau einer Filterkieslage am Boden der organikreichen „Reaktionszone“ (vgl. Abb. 3.4-1). Durch die Kombination von wassergesättigtem, organikreichem Boden und angepasster Vegetation stellt sich in Wetlands rasch ein typischer Übergang von oxischem (aerobem) zu anoxischem (anaerobem<sup>11</sup>) Milieu ein. Sauerstoff wird entweder direkt durch Diffusion aus der Atmosphäre in die Freiwassersäule oder indirekt durch Photosynthese und über diffusen und konduktiven Transport über die Pflanzen und Wurzeln in das Wetland eingetragen (vgl. Abb. 3.4-1). Die Sauerstoffdiffusion im Medium Wasser ist niedrig, etwa  $10^4$  mal geringer als an der Luft (REDDY et al. 2000). Durch Diffusion allein kann an der Freiwasser-Substrat-Grenze eine wenige mm bis etwa 2 cm mächtige **oxische Substratzone** als Abgrenzung zwischen sauerstoffhaltigem Freiwasser zum sauerstofffreien Substrat aufrechterhalten werden (ibid., vgl. Abb.). Darüber hinaus können Hydro- und Helophyten über das Aerenchym (Gastransportgewebe) Sauerstoff bis in das durchwurzelte Substrat transportieren (vgl. Kap. 3.4.4.5). Der gelöste Sauerstoff wird im Porenwasser aber rasch verbraucht, mithilfe aerober Bakterien schon innerhalb weniger Stunden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Diese Mikroorganismen oxidieren  $C_{org}$ , um daraus Energie zu gewinnen, und nutzen dabei  $O_2$  als terminalen Elektronenakzeptor. Da der Sauerstoffverbrauch in Wetlands höher ist als die Sauerstoffzufuhr, bildet sich am Übergang der Wassersäule zum Boden und in der Wurzelzone jeweils ein **Redoxgradient** zwischen einer oxischen und einer anoxischen Zone aus, der infolge der pflanzlichen

<sup>11</sup> Oxisch/anoxisch in Bezug auf das Vorliegen/Fehlen von  $O_2$ ; aerob/anaerob umfasst die An-/Abwesenheit weiterer Oxidationsmittel wie  $NO_3^-$  und anderer Stickstoffoxide, also eine weitere Beschreibung des Redoxmilieus, bezieht sich aber meist auf das Milieu des mikrobiologischen Abbaus.

Photosynthese Fluktuationen im Tag-Nacht-Rhythmus aufweisen kann. Durch diesen Gradienten wird der Stoffkreislauf von redoxsensitiven Elementen wie z. B. C, S, Fe, Mn und auch U lokal beeinflusst, wodurch sich deren Oxidationsstufe und damit deren Lösungs- oder Fällungsverhalten verändert. Die oxidierte Bodenzone spielt daneben auch für zyklische Nährstoffumsetzungen eine wichtige Rolle (MITSCH & GOSSELINK 2000).

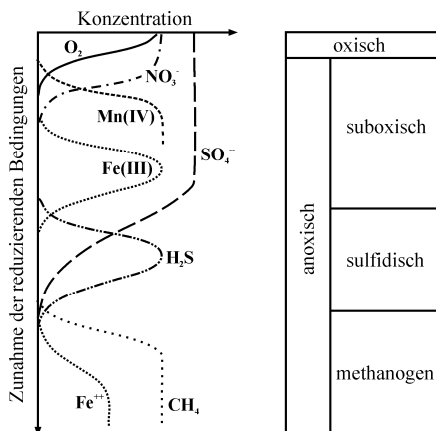


Abb. 3.4-2: Vertikale **Abfolge von Elektronenakzeptoren** im Untergrund. Sie sind der Ausdruck einer Redoxsequenz, die sich beim Abbau von organischem Material in Sedimenten ausbildet. Abbildung verändert nach APPELO & POSTMA (1999).

In der **sauerstofffreien Zone** des Wetlandsubstrates beginnen anaerobe Mikroorganismen, zur Energiegewinnung aus der Oxidation von  $C_{org}$  anstelle von  $O_2$  andere Elektronenakzeptoren ( $NO_3^-$ ,  $Mn(IV)$ ,  $Fe(III)$ ,  $SO_4^{2-}$  usw.) zu verwenden. Zahlreiche Beobachtungen an wassergesättigten Böden und Sedimenten zeigen bei ausreichendem Gehalt an  $C_{org}$  eine vertikale Abfolge von Elektronenakzeptoren und deren Reduktionsprodukten, die wiederum als Elektronendonatoren dienen können (Abb. 3.4-2 und Sekundärreaktionen in Tab. 3.4-3). Daraus wurde abgeleitet, dass sich die unterschiedlichen mikrobiellen Abbauprozesse vertikal in definierte Redoxzonen untergliedern lassen (FRÖLICH et al. 1979, LEUCHS 1988) (Abb. 3.4-2). Idealisiert führen also zonierte Redoxreaktionen zu subsequenten (bio-)chemischen Umwandlungen (PONNAMPERUMA 1972), wobei sie an der Verfügbarkeit terminaler Elektronenakzeptoren ausgerichtet sind (ANDERSON & LOVLEY 2002). Gleichzeitig nimmt die Energieausbeute subsequent ab (vgl. Tab. 3.4-3) (APPELO & POSTMA 1999). In der Realität ist diese Idee einer definierten, räumlichen Trennung von **Redoxsequenzen** nicht aufrecht zu erhalten. Die einzelnen Reduktionsstufen haben unscharfe Übergänge oder laufen teilweise gleichzeitig ab, so z. B. Sulfat- und Eisenreduktion (POSTMA & JAKOBSEN 1996), nicht jedoch Nitrat- und Sulfatreduktion (KALIN et al. 2005). Einzelne Vorherrschaften können auf dem jeweiligen pH-Wert, der  $C_{org}$ -Verfügbarkeit oder dem Grad der Adaption bestimmter Bakterienspezies beruhen (KÜSEL & DORSCH 2000). All diese Reaktionen führen zur Änderung des **Redoxpotenzials** des Bodens (vgl. Tab. 3.4-4). Die chemische Speziation des Urans wird primär von diesen Redox- und pH-Bedingungen gesteuert (vgl. Kap. 2.2.1).

Tab. 3.4-3: Biochemische **Abbauprozesse** und die daraus gewonnene Gibb'sche freie Energie. Stark vereinfachte Reaktionsgleichungen mit der Summenformel  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$  für marine, organische Substanz („Redfield ratio“) (REDFIELD et al. 1963). Nach FRÖLICH (1979) und POSTMA & JAKOBSEN (1996).

			$\Delta G$ [kJ/mol]
<b>Aerober Abbau</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2$	$\rightarrow$	$106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{ H}_2\text{O}$	-3190
<b>Denitrifikation</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 94,4 \text{ NO}_3^-$	$\rightarrow$	$106 \text{ CO}_2 + 55,2 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2 \text{ H}_2\text{O}$	-3030
<b>Manganreduktion</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 + 472 \text{ H}^+$	$\rightarrow$	$106 \text{ CO}_2 + 236 \text{ Mn}^{++} + 8 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366 \text{ H}_2\text{O}$	-2920
<b>Eisenreduktion</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 424 \text{ FeOOH} + 848 \text{ H}^+$	$\rightarrow$	$106 \text{ CO}_2 + 424 \text{ Fe}^{++} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 742 \text{ H}_2\text{O}$	-1330
<b>Sulfatreduktion</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 54 \text{ SO}_4^{--}$	$\rightarrow$	$106 \text{ CO}_2 + 54 \text{ S}^{--} + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106 \text{ H}_2\text{O}$	- 380
<b>Methanogenese</b>			
$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	$\rightarrow$	$53 \text{ CO}_2 + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-350

Tab. 3.4-4: **Standardelektrodenpotenziale**  $E^0$  [V] relevanter Redoxreaktionen (Halbreaktionen) im Wetlandmilieu. Reduzierte Spezies aus Reaktionen mit niedrigerem  $E^0$  als die aufgelistete Reduktionsreaktion des Urans sind als abiotische Reduktionsmittel für Uran prinzipiell geeignet (a GERASIMOV 1974, b WHITE & PATERSON 1996, c MEINRATH 1998, d SCHLICKER 1999).

<b>Reaktion</b>	<b><math>E^0</math> (V)</b>	<b>Literaturquelle</b>
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O}$	1.27	a
$\text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	1.23	a
$\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons 4 \text{ OH}^-$	0.81	d
$\text{Fe(III)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	0.77	a
$\text{NO}_3^- + 6 \text{ H}^+ + 5 \text{ e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{ N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}$	0.75	d
$\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightleftharpoons 4 \text{ OH}^-$	0.40	a
$\text{NO}_3^- + 10 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3 \text{ H}_2\text{O}$	0.36	d
$\text{UO}_2^{++}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{s})$	0.28	c
$2 \text{ H}_3\text{O}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2(\text{g})$	0.00	d
$\text{SO}_4^{--} + 9 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 0.22	d
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}$	- 0.24	a
$\text{Fe(III)}_{(\text{s})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}_{(\text{s})}$	-0.36 – -0,65	b

### 3.4.2 Hydrogeochemische Prozesse der Uranrückhaltung

Anorganische, gelöste Schadstoffe wie Uran können immobilisiert werden, indem die Löslichkeit durch pH-Wert-Änderungen verringert wird oder eine Mineralisation durch Ionenüberschuss hervorgerufen wird (SCHERER et al. 2000). Derartige Mechanismen werden in Wetlands oft angestrebt. Die Reduktion von Uran bedingt eine Phasentransformation und zugleich eine Immobilisierung in Form gering löslicher Präzipitate. Uran tendiert als anorganischer Schadstoff zudem dazu, über elektrostatische und chemische Wechselwirkungen sorbiert zu werden. Die wichtigsten hydrogeochemischen Prozesse der Uranentfernung aus der Wasserphase unter natürlichen Bedingungen können somit unter den Stichpunkten Reduktion, Sorption sowie (Mit-)Fällung zusammengefasst werden (NOUBACTEP 2003), wobei die Bedeutung der einzelnen Prozesse in Wetlands noch wenig erforscht ist. Weitere mögliche Mechanismen, z. B. mechanische Filtration oder Abbau (vgl. Abb. 3.4-1), sind in Wetlands eindeutig untergeordnet.

#### 3.4.2.1 Reduktion und Ausfällung

Parallel zu den oben beschriebenen Redoxsequenzen im Untergrund (Abb. 3.4-2) kann es zu relevanten Sekundärreaktionen kommen, z. B. zu anorganischen Redoxprozessen, wie die Oxidation von  $\text{Fe}^{++}$  durch  $\text{O}_2$  oder Mn(IV) (VAN CAPPELLEN & WANG 1996). Indirekt chemische Transformationen sind möglich, wenn Bakterien zusätzliche Metallredoxreaktionen katalysieren. Auf beide Arten kann auch Uran in eine andere Speziation transformiert werden. Eine chemische oder biologische **Reduktion** gelöster U(VI)-Spezies zu vierwertigem Uran kann sich in einer **Präzipitation** von unterschiedlichsten Uranmineralen äußern. Es gibt Beobachtungen, dass diese Festlegung über „reduktive Fällung“ nicht direkt aus der Wasserphase möglich ist, sondern erst nach Sorption, z. B. im Substrat, erfolgen kann (KOCHENOV et al. 1977, ANDERSON et al. 1989, ELBAZ-POULICHET et al. 1997, PRACHT 2001, SUZUKI et al. 2005) (vgl. Kap. 3.4.3.4). Bedeutende Produkte sind (Misch-) Minerale wie die Gruppe der Uraninite mit der Summenformel  $\text{UO}_{2+x}(\text{c})$  (LANGMUIR 1978) oder die schlechter kristallinen bzw. verunreinigten Pechblendes, beide mit vier- und sechswertigen Uranspezies. Uran wird darin teilweise sehr stabil festgelegt (vgl. Kap. 3.4.5.4). Reduktion ermöglicht den langlebigsten Fixierungsprozess für Uran und wird demzufolge in künstlichen Wetlands bisher als Hauptmechanismus angesehen und angestrebt (s. o.). Einschränkend dazu zeigen aktuelle Laborexperimente jedoch, dass reduziertes Uran in strenger organischer Komplexierung mit Carbonsäuren (FRANCIS 2006) oder mit Siderophor-Liganden über einen breiten pH-Bereich (FRAZIER et al. 2005) gelöst bleiben kann, ohne dass reduzierte Uranminerale ausfallen.

Demgegenüber können auch reine U(VI)-Spezies im oxidierten Milieu temporäre **Uranyl-Mineralausfällungen** bilden, z. B. Schoepit ( $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), wenn Uran in der Lösung übersättigt ist und eine Präzipitation kinetisch möglich ist. Unter oxidierten Bedingungen sind im aber nur wenige U(VI)-Minerale zu erwarten, dabei unter strengen pH-Wert-Einschränkungen und mit hoher bis mäßiger Löslichkeit (vgl. Kap. 2.3.3.2). Aus pH-E<sub>H</sub>-Diagrammen (25 °C, 1,013250 · 10<sup>5</sup> Pa) lässt sich ableiten, dass Schoepit im oxidierten U-O-H-System die einzige (meta-)stabile U(VI)-Oxid-Hydroxid-Phase bildet, wobei auch nur in einem engen pH-Bereich von ca. pH 5-7 (DENHAM et al. 2004). Bei der Anwesenheit von C und pH-Werten von ca. 5-6 dominieren Uranylkarbonat-Festphasen wie Rutherfordin ( $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ) (US EPA 1999, HBCU/MI 2003). Als stabilere Festform in U(VI)-U(IV)-



Mischphase (vgl. oben) kann  $\text{U}_3\text{O}_8$  im reinen U-O-H-System unter oxidierendem, aber ausgeprägt basischem Milieu ausfallen (HBCU/MI 2003). Dass oxidiertes, gelöstes Uran bei stagnierenden Bedingungen aus der Wassersäule ausfällt, wurde als wichtiges Sanierungsmerkmal in einem natürlichen Wetland in Australien erkannt (NOLLER et al. 1997).

Abhängig vom herrschenden Redoxpotenzial kann im Wetlandmilieu eine Änderung der Oxidationsstufe des Urans vom 6- zum 4-wertigen Zustand prinzipiell durch **abiotische Reduktion** erfolgen, bei der ein Elektronentransfer der elektrochemischen Spannungsreihe folgt. Das Standardelektrodenpotenzial der Reaktion  $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$  mit einem  $E^\circ$  von +0.280 V (MEINRATH 1998) kann von verschiedenen abiotischen Redoxreaktionen im Wetland unterschritten werden. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Bildung von U(IV) in natürlichen Systemen ein bedeutendes Überpotenzial benötigt (KALIN et al. 2005). Je niedriger bzw. negativer das Standardredoxpotenzial einer Redoxreaktion ist, umso höher ist die Reduktionskapazität der beteiligten reduzierten Spezies für eine abiotische Reduktion von Uran (vgl. Tab. 3.4-4). Beispielsweise kann Uran thermodynamisch leichter durch  $\text{Fe}^{++}_{(s)}$  als durch  $\text{CH}_{4(g)}$  reduziert werden. Die Bereitstellung dieser abiotischen Reduktionsmittel für Uran erfolgt i. d. R. auf mikrobiellem Weg, z. B. über enzymatisch reduzierte Elektronentransporter wie Methan (indirekt enzymatisch) (Kap. 3.4.3.3). Die Möglichkeit der Uranreduktion mittels gelöster Sulfide soll dabei kaum eine Rolle spielen (LOVLEY et al. 1991). So ist die abiotische Uranreduktion durch Sulfide nur bei hohen Konzentrationen unter Laborbedingungen (MOHAGHEGHI et al. 1985, WERSIN et al. 1994), nicht jedoch unter Geländebedingungen nachweisbar (KOCHENOV et al. 1977, ABDELOUAS et al. 1998b, FINNERAN et al. 2002a). Dass diese Reaktion kinetisch gehemmt ist, wurde bei der Uranreduktion durch  $\text{H}_2\text{S}$  bei hohen (Bi-)Karbonatgehalten beobachtet (ABDELOUAS et al. 1998a, DUFF et al. 1999). Bis vor einigen Jahrzehnten wurde sogar angenommen, dass die Reduktion von Uran im Untergrund überwiegend abiotisch erfolgt (z. B. LANGMUIR 1978, NAKASHIMA et al. 1984). Unter Umweltbedingungen, die man im Untergrund oder in Wetlands findet, ist es jedoch schwierig, Uran mit abiotischen Reduktionsmitteln in U(IV) überzuführen (FINNERAN et al. 2002a, LOVLEY 2002), was eben v. a. in der Kinetik der thermodynamisch möglichen Prozesse begründet ist. In einer Vielzahl von Untersuchungen wird dagegen herausgestellt, dass Mikroorganismen im oxischen und anoxischen Bereich Uran sehr rasch reduzieren können (vgl. Kap. 3.4.3.4), direkt enzymatisch<sup>12</sup> und über indirekte Mechanismen (FRANCIS et al. 1991, LOVLEY et al. 1991, GOULD et al. 1994, FRANCIS & DODGE 1998, HUANG et al. 1998a, LOVLEY et al. 1998, SHOKES & MÖLLER 1999). Diese Bedeutung und Dominanz der **Bioreduktion** bei der Uranfestlegung im natürlichen aquatischen Milieu wurde erst spät erkannt (LOVLEY et al. 1993a, ABDELOUAS et al. 1998b). Eine Vorherrschaft der **abiotischen gegenüber der enzymatischen Uranreduktion** wird inzwischen nur noch als Ausnahme angesehen (ANDERSON & LOVLEY 2002), z. B. wenn eine strenge Uranadsorption an Mineraloberflächen die Verfügbarkeit des Urans für Bakterien einschränkt (VAN CAPPELLEN & BEHREND 2003). Neuere Untersuchungen stellen zusätzlich zu diesen „Konkurrenzeffekten“ die Bedeutung der **Katalyse** durch Mineraloberflächen heraus. Beispielsweise kann die Uranreduktion bei einer U(VI)-Adsorption an Hämatitpartikeln durch in der Lösung vorhandenes  $\text{Fe}^{++}$  v. a. in der schnellen Anfangsphase der Reaktion bedeutend beschleunigt werden (BEHREND & VAN CAPPELLEN 2005). Im Vergleich dazu wirkte sich die Uransorption an Bakterien weniger effektiv auf die Kinetik der Reaktion aus, in diesem Fall die enzymatische Reduktion von Uran (ibd.). Auch LIGER et al. (1999) betonen die abiotische, oberflächenkatalysierte Uranreduktion durch  $\text{Fe}^{++}$ , die in einem breiten

<sup>12</sup> Enzymatische Reduktion: Bestimmte eisenreduzierende Bakterien nutzen Enzyme zum Elektronentransport zwischen einem  $e^-$ -Donator (z. B. Acetat) und U(VI) als  $e^-$ -Akzeptor (ANDERSON & LOVLEY 2002). Auch sulfatreduzierende Bakterien können Uran enzymatisch reduzieren.

Redoxbereich eine vergleichbare Bedeutung wie die enzymatische Uranreduktion haben soll. Als primärer Vorgang wird Sorption vermutet, welcher die Reduktion mit Zeitverzögerung nachfolgen kann (KOCHENOV et al. 1977, ZIELINSKI & MEIER 1988). Reduktion mittels  $\text{Fe}^{++}$  soll bisher aber nur unter Laborbedingungen gelungen sein (FINNERAN et al. 2002a).

Das mögliche **Ausmaß der abiotischen Uranreduktion** wurde in Wetlands bisher nicht gezeigt; in natürlichen Systemen ist eine mikrobielle Beteiligung ohnehin kaum auszuschließen. Die zunehmende Identifikation mikrobieller Spezies, die zur Uranreduktion fähig sind, lässt vermuten, dass eine Vielzahl von Organismen sich derart an Urankontaminationen anpassen kann, dass sie als Uranreduzierer sozusagen ubiquitär auftreten (vgl. ABDELOUAS et al. 2000b), falls geeignete Milieubedingungen herrschen. Es ist anzunehmen, dass eine bedeutende abiotische Reduktion von Uran auf die oben beschriebenen Ausnahmesituationen beschränkt bleibt. Aufgrund der ungünstigen Kinetik im Vergleich zur dissimilatorischen Reduktion ist eine gezielte Förderung abiotischer „reduktiver Fällung“ im Wetland kein primäres Ziel.

#### 3.4.2.2 Sorption

**Sorptionsprozesse** als wichtige Reaktionen mit dem Aquifermaterial (Boden bis künstliches Substrat) verkomplizieren die Aufdeckung wirksamer Rückhaltemechanismen. Über Sorptionsmechanismen gibt es vielfältige Modellvorstellungen, wobei für anorganische Schadstoffe z. B. die Unterscheidung von Adsorption und Ionenaustausch (z. B. APPELO & POSTMA 1999) bzw. von unspezifischer und spezifischer Sorption (z. B. STUMM & MORGAN 1981, STUMM 1992) eine Systematik erlaubt.

Reine Oberflächenprozesse werden mit dem Begriff der **Adsorption** von Uranylionen oder ihrer Komplexe an organischen und anorganischen Sorbenten wie Torf (MORRISON & SPANGLER 1992, LANGMUIR 1997), Eisen-Oxyhydroxiden (AMES et al. 1983, HSI & LANGMUIR 1985) oder Tonmineralen (MORRIS et al. 1994) umschrieben. In Laborversuchen konnte mit dem Bakterium *Bacillus subtilis* gezeigt werden, dass die Adsorptionskapazität von schlecht kristallinen („amorphen“) Eisenhydroxiden für Uran gesteigert werden kann, wenn diese als Überzug auf Bakterien entstanden sind (WARREN & FERRIS 1998). In Kompostwetlands spielt die Adsorption an organischen Oberflächen (Kap. 3.4.3.5) eine deutlich höhere Rolle als anorganische Adsorption, die hier nicht näher ausgeführt wird. Es wird immer wieder vermutet, dass die Adsorption von Uran generell einer Präzipitation vorausgeht, sie führt aber nicht zwangsläufig dazu (LANGMUIR 1997).

Komplexer ist der **Ionenaustausch** als Austausch gelöster Uranylkationen gegen vorwiegend elektrostatisch gebundene Kationen des Bodens. Die Austauschkapazität eines Feststoffs wird von seiner spezifischen Oberfläche gesteuert, im Boden hängt sie also von Menge und Spezifität von Ton, Tonmineralen, OM („organic matter“ bzw. organisches Material) und (Hydr-)Oxiden ab (APPELO & POSTMA 1999). Es wird angenommen, dass sich infolge des Ionenaustauschs zwischen sorbierten und gelösten Ionen ein Gleichgewicht einstellt (ibd.). Im Wetland sollten Uranylkationen also ausgetauscht werden, wenn sich ein instationärer Zustand ausbildet, z. B. durch Konzentrationsänderungen von Uran im Zustrom. Die Selektivität einer Oberfläche für bestimmte Ionen lässt sich dabei durch Austauschkoeffizienten beschreiben, die sich für Elektronenpaare in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung bestimmen lassen. Generell wird das Uranylion bei hoher Ionenstärke in einer Lösung durch Kationen wie  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{K}^+$  verdrängt, woraus eine höhere Mobilität von Uran bei hohen Ionenstärken resultiert (US EPA 1999). Ionenaustausch stellt eine relativ schwache Bindungsform dar, wobei der Prozess i. d. R. reversibel ist und rasch erfolgt (WALTON-DAY 1999). Er wird bei den Untersuchungen natürlicher Wetlandssubstrate durch TITAYEVA (1967) als bedeutendster Effekt für Uranakkumulationen angesehen (vgl. Kap. 3.3.2).

Die Sorptionsaffinität von Uran im Sinne einer **unspezifischen Bindung** an Oberflächen (Physisorption, auf elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhend) hängt wesentlich vom pH-Wert der Lösung ab. Das pH-Milieu steuert die Bildung hochmobiler Uranyl-Lösungskomplexe, die eine Festlegung des Urans über Adsorption erschweren oder unterbinden (LANGMUIR 1978). Es beeinflusst aber auch das Auftreten anderer Lösungskomplexe, z. B. Silikat-Komplexe (GABRIEL et al. 1998), die mit Uran um Sorptionsplätze konkurrieren.

Die **spezifische Sorption** (Chemisorption) als Unterscheidung zur unspezifischen Sorption beruht auf ionischen und zusätzlich kovalenten Wechselwirkungen unter Erreichung hoher Bindungsenergien, sie wirkt jedoch nur über kurze Distanzen (STUMM & MORGAN 1981). Darunter fällt die Modellvorstellung (SCM, surface complexation model) der Bildung **innersphärischer Oberflächenkomplexe**<sup>13</sup> über Ligandenaustausch (SPARKS 1998), wobei das sorbierende Ion direkt oder über eine Sauerstoffbrücke mit der Feststoffoberfläche verbunden ist (STUMM & MORGAN 1981). Im Gegensatz dazu sind die Ionen bei den weniger stabilen **außersphärischen** Komplexen (entsprechend der unspezifischen Sorption) hydratisiert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Aufgrund der elektrostatischen (ionischen) Kräfte können kationische Sorbenten nur oberhalb, anionische Sorbenten nur unterhalb des Ladungsnullpunktes der Oberfläche außersphärisch komplexieren; die Bindungsstärke wird dabei von der Oberflächenladung des Sorbats und der Ionenstärke der Lösung bestimmt (STUMM 1992). Da der Ladungsnullpunkt sekundärer Eisenminerale im Bereich von pH 6.5 bis 8.5 bestimmt wurde (STUMM & MORGAN 1981), sollte die Sorption von Uranylkationen an Eisenausfällungen in eisenreichen Wetlands mit annähernd neutralen pH-Werten bedeutend sein (vgl. Kap. 2.2.2.1); in den untersuchten Standorten (vgl. Kap. 5.2.3.1.2) war ein derartiger Prozess jedoch nicht zu belegen. **Biosorption** an Mikroorganismen und Biomasse (vgl. Kap. 3.4.3.5 und 3.4.4) ist in Kompostwetlands aber noch weit wichtiger als anorganische Sorption.

Die Adsorption ist ebenso wie der Ionenaustausch ein i. d. R. hoch reversibler Prozess. Bei Änderung der Milieubedingungen z. B. durch Konzentrationsänderungen im Zufluss können v. a. unspezifisch adsorbierte Ionen durch Gleichgewichtsverschiebungen relativ einfach desorbiert werden. Die meisten spezifisch gebundenen Ionen stehen dagegen nicht vollständig für Austauschprozesse zur Verfügung (KLEY 1999). So ermöglicht die Sorption von Uran z. B. an Eisen- und Manganoxiden in Böden in Kombination mit Okklusion (s. u.) teilweise eine irreversible Festlegung (BRADY et al. 1999, US EPA 1999). Interaktionen des Urans mit organischem Material in Wetlands werden als äußerst bedeutende Fixierungsmechanismen beschrieben, wobei über die Natur und Stabilität dieser Verbindungen unterschiedliche Vorstellungen existieren (vgl. Kap. 3.4.4.2). **Zusammenfassend ist Sorption** ein entscheidender Regelmechanismus hinsichtlich des Entzugs und des Wiedereintrags von Uran in Bergbauwässern. Vor allem in der Anfangsphase der Wasserbehandlung mit künstlichen Wetlands spielen Sorptionsprozesse eine wichtige Rolle (KLESSA 2000, TIXIER & BECKIE 2001), wobei die fixierbare Uranmenge durch die Größe des Wetlands limitiert ist (WALTON-DAY 1999).

### 3.4.2.3 Mitfällung, Okklusion und Abbau

Spezifische Sorption kann zu einer spezifischen **Mitfällung** von Uran im Sinne eines strukturellen Einbaus (Inkorporation) führen (DUFF & AMRHEIN 1996). Dagegen wurde die sog. **Okklusion** gelösten Urans in Niederschläge im Sinne einer unspezifischen Mitfällung beschrieben (ACKERMANN et al. 1988), beispielsweise bei Eisenoxidausfällungen (NOUBACTEP 2003). Uran wird bei der

<sup>13</sup> Bei innersphärischen Komplexen werden Liganden oberflächennaher Metallkationen des Sorbenten gegen Liganden des Sorbats (z. B. Uranylkationen) ausgetauscht (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Ihre Bindungsfestigkeit wird durch die Stabilitätskonstante *K* des Komplexes charakterisiert.

Okklusion physikalisch, nicht jedoch strukturell eingebaut. Andere Beispiele für Okklusion sind der Einschluss von U(VI)-Festphasen durch Beläge von Tonmineralen und Oxiden (DUFF et al. 2002) oder auch durch mikrobiell reduzierte U(IV)-Lagen (FREDRICKSON et al. 2000b). Die Kombination aus initialer Sorption und Okklusion im Zuge eines kontinuierlichen Mineralwachstums, z. B. von Goethit, oder des Zusammenbruchs von Tonmineral-Stukturen kann bereits zu einer irreversiblen Festlegung von Uran führen (BRADY et al. 1999), wobei Uran nur durch Auflösung der Minerale remobilisiert werden kann. Die Prozesse der Mitfällung und Okklusion ermöglichen eine Ausfällung aus der Lösung auch dann, wenn das Löslichkeitsprodukt deutlich unterschritten wird, und könnte beispielsweise in eisenreichen Wetlands eine große Rolle spielen. So zeigten Untersuchungen eines künstlichen Wetlands bei der „Ranger Uranium Mine“ in Australien, dass dort die Adsorption und Mitfällung von Uran mit Oxyhydroxiden des Eisens und Mangans bedeutend für die Uranfestlegung ist (KLESSA 2000). Auch in natürlichen Wetlands bei den „Witwatersrand Gold/Uranium Mines“ in Südafrika wurde Uran durch sequenzielle Extraktion überwiegend an reduzierbaren Eisenhydroxiden und Manganoxiden („okkludiert“) gefunden (COETZEE et al. 2002b). In anderen Fällen hat sich trotz geeigneter Bedingungen die Annahme, dass Eisenoxide als „Fänger“ für Uran gelten können (BARNES & COCHRAN 1993), durch Untersuchungen nicht bestätigt (PRACHT 2001, CHAILLOU et al. 2002). Als bedeutender Uranfestlegungsprozess in tidebeeinflussten Salzwiesen wird die Mitfällung mit Eisenoxiden oder mit Organoschwefelverbindungen eingeschätzt (CHURCH et al. 1996). Infolge der Sulfidoxidation herrscht dort eine hohe Azidität, wodurch Uran aus den typischen U(VI)-Tetrakarbonatkomplexen in weniger stabile Phosphat- oder Huminstoffkomplexe umgelagert wird, die in kolloidaler Form mitgefällt werden können (ibid.). Diese implizierte Reaktionsabfolge mit einer Rekompexierung des Urans an Huminstoff-Sulfonat-Liganden bei niedrigen pH-Werten (ibid.) als Schlüsselfunktion könnte auch für Wetlands, in die Bergbauwässer mit hohen Salz- und Säuregehalten einfließen, sehr bedeutend sein.

Der Mechanismus des **Abbaus** spielt für anorganische Schadstoffe nur indirekt, unter dem Aspekt der chemischen Transformation, eine Rolle. Das ist möglich, wenn Metalle volatilisiert werden (z. B. As(III)), oder wenn sich durch Redoxreaktionen geringer toxische Spezies bilden (z. B. Cr(III) aus Cr(VI)). Uran kann durch Änderung der Oxidationsstufe nicht in eine weniger toxische Spezies „abgebaut“ werden. Es unterliegt jedoch dem radioaktiven Zerfall, der prinzipiell einem Abbau gleichzusetzen ist. Da eine Abnahme der Kernstrahlung auf die halbe Intensität (Halbwertszeit) jedoch 4,5 Milliarden Jahre dauert, ist das kein anzustrebender Abbaumechanismus in Wetlands. Der Zerfall von Uran resultiert darüber hinaus in Zerfallsprodukte (vgl. Kap. 2.2.1) mit vergleichsweise höherer Emission von Gammastrahlung und der Bildung gesundheitsgefährdender Gas- bzw. Aerosolphasen. Erhöhte Konzentrationen dieser radioaktiven Elemente wurden z. B. von einem Volunärwetland bei der „Ranger Uranium Mine“ in Australien berichtet (PUNSHON et al. 2003).

#### 3.4.2.4 Physikalisch-hydrologische Prozesse

Physikalische (hydrologische) Prozesse tragen in Wetlands entscheidend zur Eliminierung von Uran aus der Wasserphase bei, zumal v. a. biosorbiertes Uran (vgl. Kap. 3.4.3.5) über das Stadium der Sedimentation dem Substrat zugeführt wird (s. u.). Auch andere physikalisch-hydrologische Prozesse spielen eine Rolle. Durch **Verdünnung** in der Wasserphase wird zu einer Verringerung der gelösten Urankonzentrationen, jedoch nicht der -frachten beigetragen, weshalb dieser Mechanismus nicht als eigentliche Sanierungsmethode anzusehen ist. Als Beispiel können die in der Elbe gemessenen Urankonzentrationen gelten, die (nur) während des Hochwassers im August 2002 deutlich erniedrigt waren (PEPELNIK et al. 2004).

Wetlands mit freier Wasserfläche können als **Filteroberfläche** für luftgetragene Uranpartikel wirksam sein. Der Effekt wird erhöht, wenn zum Wetland hin ein Gradient ausgebildet ist, der Wasserzuflüsse ermöglicht. Dadurch vergrößert sich das Einzugsgebiet für atmosphärisch transportierte Uranpartikel, die durch Vegetation (v. a. Bäume) und Feuchtfächen aufgefangen und über den Wasserweg partikulär in das Wetland eingetragen werden. Auch erhöhte Urankonzentrationen in Moosen und Flechten, die in Kanada in der Nähe von Uranminen wuchsen, konnten auf die Filtration **lufttransportierter Uranstaubpartikel** zurückgeführt werden (SHEARD 1986). Die Festlegung uranhaltiger Partikel ist hinsichtlich der Nachhaltigkeit des Prozesses positiv zu bewerten, solange ein physikalischer Austrag verhindert wird.

Die **Filtration** oder **Sedimentation** partikulären, wassertransportierten Urans (suspendierte Teilchen oder Makromoleküle bzw. Kolloide) im Substrat ist auch langfristig bedeutend. In Bergbausickerwässern sind teilweise signifikante Anteile der Uranfrachten auf kolloidalen Transport zurückzuführen, wie u. U. aus dem Vergleich unfiltrierter und filtrierter ( $0,45\ \mu\text{m}$ ) Wasserproben abgeleitet werden kann (BEUGE et al. 1995, DEISSMANN et al. 1995, MERKEL & DUDEL 1998). Diese Partikel können in Wetlands durch den Pflanzenbewuchs bzw. das Substrat aus der Wasserphase gefiltert werden und weiterhin die Porenkanäle rückschreitend gegen die Strömungsrichtung verstopfen (Selbstabdichtung), wodurch die Filterwirkung rein mechanisch verstärkt wird. Zu dieser direkten, physikalischen Eliminierung von Uranpartikeln in Wetlands mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen bisher keine in der Literatur dokumentierten Beobachtungen vor. Für typische AMD dagegen wurde beschrieben, dass die Sedimentation von Eisenoxiden, -hydroxiden bzw. -oxyhydroxiden den Hauptfaktor bei der Eiseneliminierung in Wetlands bildet (WALTON-DAY 1999). Suspendierte Partikel werden durch engstehende Vegetation filtriert bzw. durch Herabsetzen der Fließgeschwindigkeit sedimentiert. Indirekt kann auf diese Weise auch Uran aus der Lösung entfernt werden (vgl. oben), wenn es an diesen Fe(III)-Partikeln sorbiert wird (HSI & LANGMUIR 1985, WAITE et al. 1994).

Ein Beispiel für die Rolle biogener organischer Partikel im Urantransfer sind Kotpillen (KALIN et al. 2005). Im marinen Milieu trägt herbivores Zooplankton damit bedeutend zum Uranentzug aus der Wassersäule bei. An oder in Phytoplankton (Algen) akkumuliertes Uran gelangt über die Nahrungskette des Zooplanktons letztendlich in die zur Aggregation neigenden Kotpillen (IAEA 2000a). Diese Aggregate werden rasch sedimentiert, bevor sie in der Wassersäule bakteriell zersetzt werden, wodurch das Uran dem Sediment zugeführt wird. Uran kann auch über die Organismen, die als Liganden für Uran wirken, selbst sedimentiert werden, sobald diese absterben und absinken, wobei der Prozess wiederum durch Koagulation beschleunigt wird. Abgestorbene Algen wurden mehrfach als Uranquellen in Seesedimenten beschrieben (siehe Zitate in KALIN et al. 2005), wobei diese Biomasse im Sediment mikrobiell in organische Säuren und Huminkolloide zerlegt wird, die das sorbierte (nichtreduzierte) Uran weiterhin bergen. Diese Partikel können **resuspendiert** werden, v. a. bei fehlendem organischen Substrat (KALIN et al. 2005). Von anderen organischen Festkörpern wie NOM (aquatisches natürliches organisches Material), an denen Uran sorbiert und in Folge sedimentiert werden kann, wurde beschrieben, dass Uran nur unter anoxischen Bedingungen stabil ins Sediment eingelagert wurde (KLINKHAMMER & PALMER 1991). Unter stärker oxidischen Bedingungen resultierte der mikrobielle Abbau von NOM in einer Freisetzung von Uran, wobei es nicht in Form von Partikeln, sondern gelöst **remobilisiert** wurde (ibd.).

In Wetlands, die zeitweise trocken fallen, können über **Evaporation** bei hoher Verdunstung Uransalze ausgeschieden werden. So wird Uran in den großflächigen Wetlands in Carson Desert, Nevada, bei hoher Verdunstung sorptiv mit Chloriten ausgeschieden und nach Auflösung der Salze im oberflächennahen Grundwasser angereichert (WELSCH & LICO 1998).

Die aufgezählten physikalisch-hydrologischen Prozesse sind in Wetlands nicht die Regel, sondern eher die Ausnahme, sie können in diesen Fällen aber bedeutend zur Wasserreinigung beitragen.

### 3.4.3 Mikrobiologische Prozesse der Uranrückhaltung

#### 3.4.3.1 Einleitung

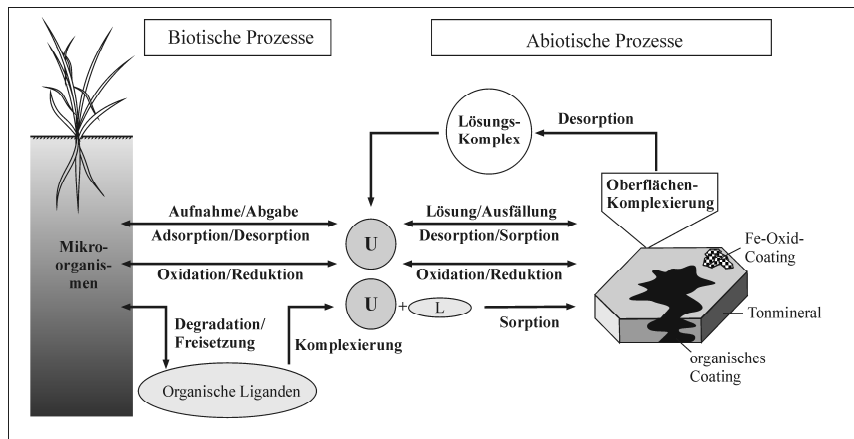


Abb. 3.4-5: **Mikrobiologische Prozesse** und deren Einfluss auf die Uranmobilität: Von Mikroorganismen produziertes, organisches Material kann **Liganden** liefern, die Uran komplexieren und auf diese Weise transportieren können. Diese Liganden können mikrobiell abgebaut werden und dabei Uran wieder freisetzen, die Komplexe können jedoch auch über Sorption festgelegt werden. Mikroorganismen können Uranspezies daneben **direkt** ad- und desorbieren, aufnehmen und wieder abgeben, oxidieren bzw. reduzieren. Das auf diese Weise freigesetzte Uran kann auch **auf abiotischem Weg** Lösungskomplexe bilden, oder aber Komplexe mit Feststoffen; letzteres würde einen partikulären Transport erlauben. Abiotisch komplexiertes Uran kann entweder direkt an eine Mineralphase sorbiert werden, oder indirekt beispielsweise an Eisenoxid- oder organische Überzüge eines Minerals. Uran kann in der Lösung untergeordnet auch abiotisch oxidiert/reduziert werden, falls das vom Redoxmilieu erzwungen wird oder geeignete organische Oxidations- bzw. Reduktionsmittel vorliegen. Dadurch ändert sich für Uran die Mobilität, das Sorptions- bzw. Ausfällungsverhalten, und u. U. auch die Toxizität. (In Anlehnung an HAZEN et al. 2003.)

Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Algen) können Uran auf viele Arten im Wetlandmilieu festlegen. Auch bei den biologischen Reaktionen sind Reduktion, Sorption und Fällung am bedeutendsten (s. o.). Eine erfolgreiche Bioremediation hängt dabei von der Präsenz geeigneter Organismen in richtigen Mengen und Kombinationen sowie dazu passenden Umweltbedingungen ab (HAZEN et al. 2003). Während mikrobielle Populationen überwiegend mit der Festphase des Bodens assoziiert sind, wirkt die Wasserphase als Transportvehikel für Mikroorganismen und gelöste Uranspezies (ibd.). Das Konsortium aus Mikroorganismen in einem Wetland entwickelt sich selbständig und kann auch durch technologische Eingriffe nur bedingt gesteuert werden (s. u.). Insbesondere Bakterien, allen voran *Deinococcus radiodurans* (z. B. FREDRICKSON et al. 2000a, DALY et al. 2004), ertragen hohe Dosen ionisierender Strahlen. Mehr noch spielt die Toleranz der Toxizität von Uran eine Rolle. Einige

*Acidithiobacillus*-Stämme beispielsweise tolerieren bis zu 9 mM konzentrierte Uranlösungen (MERROUN & SELENSKA-POBELL 2001); *Caulobacter crescentus* scheint komplett resistent gegenüber Uran zu sein (ANDERSEN et al. 2005). Das Radionuklid Uran können sowohl ausgewählte Prokaryonten (v. a. Bakterien) als auch Eukaryonten (v. a. Pilze und Algen) in die Zelle transportieren oder an der Zelloberfläche binden (Abb. 3.4-6 und 3.4-7). Diese Zellwände bestehen hauptsächlich aus Polysacchariden und Kohlenhydraten mit negativen Oberflächenladungen bzw. negativ geladenen Liganden (BEVERIDGE 1984), wodurch sie für Wechselwirkungen mit dem Uranyl kation prädestiniert sind. Besonders Prokaryonten vermögen Redoxreaktionen von Metallen umfassend zu katalysieren und daraus Energie zu gewinnen (EHRlich 1997). Für die anaerobe bakterielle Respiration kann auch Uran als Substrat verwendet werden. Das ist nach heutigem Wissenstand der einzige nutzbringende Effekt, den Uran einem Organismus bieten kann (LOVLEY et al. 1991)<sup>14</sup>.

Es gibt eine Reihe weiterer Prozesse, die im Wetlandmilieu durch mikrobiologische Aktivität ausgelöst werden und das chemische Verhalten von Uran beeinflussen können (vgl. FRANCIS 1998) (Abb. 3.4-5 und 3.4-6). Zusammengefasst sind folgende Prozesse zu betrachten:

- $E_H$ - und pH-Wert- bzw. Aziditäts-Änderungen,
- die Produktion von reduzierten Verbindungen für eine abiotische (indirekt enzymatische) Uranreduktion,
- die enzymatische (direkte) Metallreduktion,
- die Biosorption an der mikrobiologischen Biomasse,
- die Produktion von Liganden für Fällungsreaktionen (Biomineralisation),
- die Erzeugung von „sequestering agents“ (z. B. Chelatbildner),
- die Bioakkumulation in Mikroorganismen,
- die Erzeugung von Biofilmen und organischen Überzügen,
- die Biodegradation von organischen Radionuklid-Komplexen.

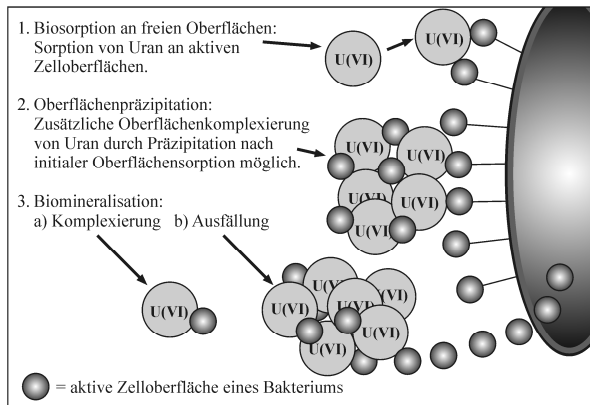


Abb. 3.4-6: Drei mögliche, **nichtreduktive Mechanismen** der Interaktion bakterieller Zelloberflächen mit U(VI): Schematische Darstellung der Biosorption, Oberflächenpräzipitation und Biomineralisation. (Nach HAZEN et al. 2003.)

<sup>14</sup> Beschrieben wurden darüber hinaus hormetische Effekte auf eine makrophytische Bartgrasspezies, die sich in gesteigertem Wachstum auf uranangereichertem Boden äußerten (MEYER et al. 1998).

### 3.4.3.2 Milieuänderung

Mikroorganismen verändern durch ihre Stoffwechsellätigkeit häufig die Azidität des Systems in der unmittelbaren Umgebung von Uran (FRANCIS et al. 2000, HAZEN et al. 2003), z. B. indem sie Protonen oder Säuren abgeben (v. a. Pilze), reduzierende oder komplexierende Stoffwechselprodukte ausscheiden,  $O_2$  zehren (KÖHLER & VÖLSGEN 1998, KNOPP et al. 2003) oder den  $CO_2$ -Partialdruck erhöhen (WAN et al. 2005). Bei Algen wurde beobachtet, dass sie auf ihrer Oberfläche elektrische Ströme induzieren können (KALIN et al. 2005). Auf diese Weise können separate „Microenvironments“ erzeugt werden, die unterschiedliche Milieubedingungen und damit auch unterschiedliche Spezies auf engstem Raum erlauben (BENNER et al. 2000). Daraus resultierende  $E_H$ - und pH-Wert-Änderungen oder Komplexbildungen wirken sich direkt auf die Uranmobilität aus (vgl. Kap. 2.2.1). Durch pH-Wert-Änderungen können zudem verschiedene Verlagerungsmechanismen eintreten. Uran kann einerseits durch mechanische Erosion in Form klastischer Partikel verteilt werden, andererseits angelagert an kolloidalen Partikeln in der Suspension transportiert werden (vgl. NOLLER et al. 1997).

### 3.4.3.3 Mikrobiell vermittelte Reduktion von Uran

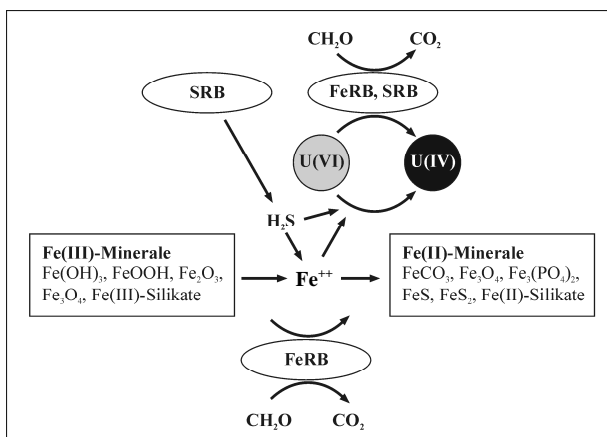


Abb. 3.4-7: Modell einer Kopplung der mikrobiellen Oxidation von Organik ( $CH_2O$  zu  $CO_2$ ) mit der enzymatischen Sulfatreduktion (durch SRB, *sulfate reducing bacteria*) bzw. Eisenreduktion (durch FeRB, *Fe reducing bacteria*), wobei Uran durch die Produkte,  $H_2S$  bzw. komplexiertes  $Fe^{++}$ , **abiotisch reduziert** werden kann. Die beiden Prozesse, Sulfat- und Eisenreduktion, konkurrieren bei der cometabolischen Uranreduktion. Aus der Darstellung geht hervor, dass Fe-Minerale potenzielle Reduktionsmittel für Uran darstellen bzw. zur Verfügung stellen können. (Nach KOSTKA 2005.)

Je nach Redoxpotenzial sind in Wetlands unterschiedliche Mechanismen der abiotischen Reduktion von Uran möglich (vgl. oben). Geeignete **Reduktionsmittel** entstehen oft in Folge enzymatischer Prozesse im Wetland, z. B.  $H_2S$  bzw.  $HS^-$ ,  $Fe^{++}$  und  $CH_4$  aus der mikrobiellen Sulfat- und Eisenreduktion oder Methanogenese (z. B. BEHREND & VAN CAPPELLEN 2005). Somit kann die chemische Uranreduktion auf indirekt enzymatischem Weg erfolgen, ohne direkte Beteiligung von Mikroorganismen. Beschrieben wurden v. a. die Prozesse, bei denen Sulfat- oder Eisenreduzierer oder



Fermentierer die Oxidation von  $H_2$  oder organischen Komponenten mit der Reduktion von  $SO_4^{2-}$ , Fe(III) oder Mn(IV) koppeln (Abb. 3.4-7). Die reduzierte Spezies kann dann chemisch U(VI) reduzieren. Uran kann auf diese Weise als reduziertes Uranmineral ausfällt werden. Es besteht ebenso die Möglichkeit der Mitfällung (struktureller Einbau bzw. Inkorporation) oder Okklusion (physikalischer Einbau in „aufwachsende“ Präzipitate) z. B. in Fe(III)-Mineralen, die sich aus der Rückoxidation von  $Fe^{++}$  (mit paralleler U(IV)-Reoxidation) bilden (z. B. DUFF & AMRHEIN 1996, DUFF et al. 2002) (vgl. Kap. 3.4.2.3); nachfolgend kann mitgefälltes U(VI) mikrobiell reduziert werden (NOUBACTEP 2003).

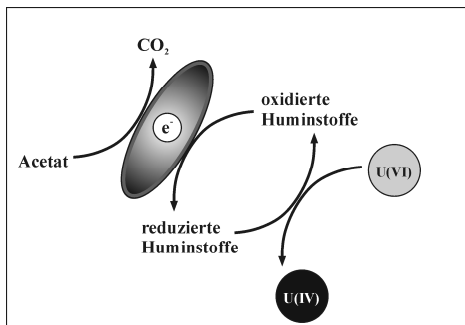


Abb. 3.4-8: Als **Elektronen-, „Shuttle“** wirkende **Huminstoffe** zwischen nicht direkt zur Uranreduktion fähigen Bakterien und Uranoxiden (Schema nach LOVLEY et al. 1998).

Überschneidungen mit Definition und Mechanismus der direkten Uranreduktion treten auf, wenn Elektronentransporter, im aufgeführten Beispiel Huminstoffe, am Reduktionsprozess beteiligt sind (s. u. und Tab. 3.4-11). Huminstoffe können als **Elektronen-, „Shuttle“** wirken (Abb. 3.4-8), indem sie Elektronen z. B. von Eisenreduzierern wie *Geobacter metallireducens* mittels Quinongruppen an Uran übermitteln (LOVLEY et al. 1998, MACASKIE 1999, GU et al. 2005); es ist jedoch ein langsamer Prozess (FINNERAN et al. 2002a). Eine ähnliche Art der **Bereitstellung organischer Reduktionsmittel** für U(VI) wurde bei der Reduktion synthetischer Huminsäuren durch *Deinococcus radiodurans* R1 unter Laborbedingungen beobachtet (FREDRICKSON et al. 2000a).

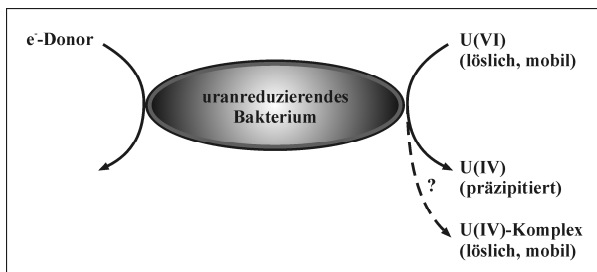


Abb. 3.4-9: Mögliche **Effekte** bakteriell bereitgestellter, **organischer Liganden** (nach HONEYMAN et al. 2004).

Das mikrobiell erzeugte Angebot organischer, reduzierter Spezies wirkt sich jedoch nicht immer auf eine Fixierung der Radionuklide aus (Abb. 3.4-9). BERRY et al. (1991) wiesen in ihren Versuchen nach, dass die beim Abbau von Cellulose entstehenden organischen Säuren die Löslichkeit von Uran erhöhen. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung **mobiler Urankomplexe** mittels der organischen Liganden (z. B. KIM et al. 1992, KUPSCH et al. 1999, GU et al. 2005). Aus dem bakteriellen Abbau organischer Substanzen resultierende, nicht-humine, wasserlösliche Komplexbildner wie Aminosäuren und Peptide sind dabei wichtige **Bioliganden** für Uran und häufig im Wetlandmilieu zu finden (WALTON-DAY 1999, REDDY et al. 2000). Welches Ausmaß all diese indirekten Prozesse in der Uranreduktion im natürlichen Milieu einnehmen, wurde bisher nicht detailliert untersucht und ist schwer einzuschätzen.

### 3.4.3.4 Bioreduktion

Mikroorganismen können Uran im oxischen und anoxischen Bereich sehr rasch reduzieren und dominieren bei der Uranfestlegung im natürlichen aquatischen Milieu über die abiotische Uranreduktion (LOVLEY et al. 1993a, ABDELOUAS et al. 1998b). Durch mikrobielle Reduktionsprozesse wird Uran z. B. als unlösliches  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (LIVENS 2005) immobilisiert, wobei ggf. Energie für bakterielles Wachstum bereitgestellt wird. Hinweise darauf lieferten geochemische Beobachtungen zu Urananreicherungen in anoxischen Sedimenten; aus dem Verteilungsmuster wurde eine reduktive Uranfällung parallel zu den typischen, mikrobiell katalysierten Redoxsequenzen im Untergrund abgeleitet (KLINKHAMMER & PALMER 1991, BARNES & COCHRAN 1993) (vgl. Kap. 3.4.1). Dass uranreduzierende Bakterien in der Natur ubiquitär vorhanden sind, konnten ABDELOUAS et al. (2000b) anhand von Inkubationsexperimenten mit urankontaminierten sowie unbelasteten Böden zeigen. Die Uranreduktion im anaeroben Milieu ist meist das Ergebnis einer direkten, bakteriellen Reduktion (**Bioreduktion**) (vgl. Abb. 3.4-10a), wobei die Oxidation einer C-Quelle zu  $\text{CO}_2$  mit der Reduktion eines Metalls enzymatisch gekoppelt wird (LOVLEY et al. 1991). Zwei eisenreduzierende Bakterienspezies (FeR), *Geobacter metallireducens* und *Shewanella putrefaciens*, und ein Sulfatreduzierer (SRB), *Desulfotomaculum reducens* sp. nov. MI-1, können Energie auch dann gewinnen, wenn nur U(VI) als Elektronenakzeptor angeboten wird, wohingegen bei den weiterhin aufgeführten, zur U(VI)-Reduktion befähigten Bakterien (Tab. 3.4-11) konkurrierende Elektronenakzeptoren wie Fe(III) oder  $\text{SO}_4^-$  als Energielieferanten zur Verfügung stehen müssen (LOVLEY et al. 1991, TEBO & OBRAZTSOVA 1998).

Vielfach wurde beschrieben, dass Uranreduktion in der Sulfatreduktionszone von Sedimenten stattfindet (REYNOLDS & GOLDBERGER 1983, BARNES & COCHRAN 1993, DUFF et al. 1999). FRANCIS et al. (1994) fanden Uranreduktion durch *Clostridium* sp. bei Redoxpotenzialen, die in Beziehung zur Mangan- und Eisenreduktion stehen, also noch vor der Sulfatreduktion (NINDEL & LUTZE 2000). Für eine Uranreduktion in der Eisenreduktionszone von Sedimenten wurden häufig Anzeichen gefunden (LANGMUIR 1978, COCHRAN et al. 1986, LOVLEY et al. 1991, HAVEMAN & PEDERSEN 2002, HOLMES et al. 2002, HAZEN et al. 2003), obwohl bisher überwiegend sulfatreduzierende Bakterien (SRB) als Uranreduzierer identifiziert wurden (vgl. Tab. 3.4-11). LOVLEY et al. (1993a) konnten deutliche Querverbindungen zwischen den **anaeroben Metabolisierungswegen** u. a. der Spezies *Desulfovibrio* aufzeigen. So nutzen diese typischen SRB nicht nur Sulfat, sondern auch Eisen als Elektronenakzeptor, und reduzieren zugleich Uran. Sie konkurrieren somit innerhalb der Eisenreduktionszone interzellulär mit typischen Eisenreduzierern um Elektronendonatoren (z. B. Acetat und  $\text{H}_2$ ), die sie zur Umsetzung von Fe(III) verwenden (LOVLEY & PHILLIPS 1987). Gleichzeitig stehen sie in interner Konkurrenz innerhalb der Gruppe der SRB, da sie zu alternativen

Elektronentransportwegen befähigt sind (LOVLEY et al. 1993a). Beim Vorliegen von  $H_2$  reduziert *Desulfovibrio desulfuricans* Sulfat simultan mit Fe(III) (COLEMAN et al. 1993) oder mit U(VI) (LOVLEY & PHILLIPS 1992b), wobei diese Bakterienspezies nur aus der Sulfatreduktion ausreichend Energie gewinnen kann; andererseits werden Eisen und Uran - im Gegensatz zu Sulfat - auch noch bei sehr niedrigen  $H_2$ -Konzentrationen als Elektronenakzeptor genutzt (LOVLEY et al. 1993a). Kontrastierend dazu wurde in jüngerer Zeit die Bedeutung und Dominanz von nicht zur Sulfatreduktion fähigen *Geobacteraceae* betont, die in der Eisenreduktionszone Eisen oder Uran reduzieren, also noch vor der mikrobiellen Sulfatreduktion (HOLMES et al. 2002, ANDERSON et al. 2003, NORTH et al. 2004). Diese Beobachtungen sind bedeutend, da sie einen Hinweis auf die Reduktivität des zu „implementierenden“ und aufrechtzuerhaltenden Milieus in künstlichen Wetlands liefern.

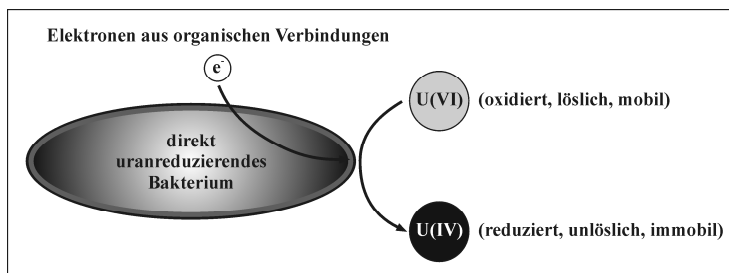


Abb. 3.4-10a: Schema der **direkten** (enzymatischen) **U(VI)-Reduktion** durch Bakterien (nach HAZEN et al. 2003).

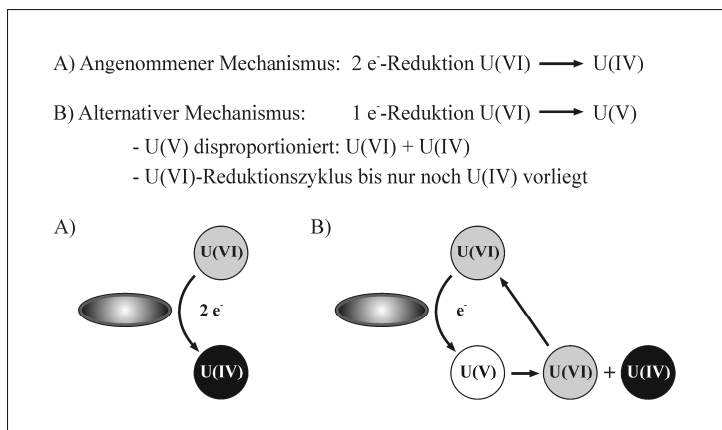


Abb. 3.4-10b: Möglichkeiten des einstufigen oder zweistufig-zyklischen **Elektronenübertrags** bei der direkten (enzymatischen) U(VI)-Reduktion durch Bakterien (nach LIVENS 2005).

Beim **Elektronenübertrag** mittels Mikroorganismen sind unterschiedliche Prozesse vorstellbar: Eine simultane Übertragung von zwei Elektronen oder aber die Transformation über Zwischenstufen. Im zweiten Fall wird angenommen, dass eine 1-e<sup>-</sup>-Reduktion von U(VI) zu U(V) mit einer nachfolgenden Disproportionierung des Produktes in U(VI) und U(IV) erfolgt (Abb. 3.4-10b). Diese **zyklische Transformation** sollte bis zum Aufbrauch aller U(VI)-Spezies ablaufen. Durch EXAFS-Spektroskopie konnte dieser Mechanismus bei *Geobacter sulfurreducens* für Uran über den temporären Nachweis von U(V)-Spezies bewiesen werden (LIVENS 2005).

Direkte, enzymatische Bioreduktion von U(VI) (vgl. Kap. 3.4.2.1) ist beispielsweise durch den **Elektronentransporter** Cytochrom C<sub>3</sub> des Bakteriums *Desulfovibrio vulgaris* und weiterer Bakterien möglich (LOVLEY & PHILLIPS 1992a, LOVLEY et al. 1993b, PAYNE et al. 2002). Daher wird sogar die Eignung isolierter Cytochrome für einen (aktiven) Bioremediationseinsatz getestet (NINDEL & LUTZE 2000) (Kap. 6.2.6.4). Welche Enzyme bei anderen Bakterien möglicherweise an den Redoxprozessen beteiligt sind, ist bisher noch unklar. Der Elektronentransfer ruft meist eine Ausfällung reduzierter Uranspezies hervor. Dabei kann, als eine Möglichkeit, U(VI) durch lebende Organismen biosorbiert und darauffolgend als U(IV)-Spezies intrazellulär gefällt werden, wofür jedoch Transporter benötigt werden, die den Elektronenübertrag an Uran ausführen.

Andererseits kann diese aktive, „reduktive Fällung“ ebenso extrazellulär, dabei direkt am Bakterium oder im Substrat erfolgen (Abb. 3.4-6). GORBY und LOVLEY (1992) beschreiben bei Experimenten mit Zellsuspensionen von *Geobacter metallireducens* den extrazellulären Niederschlag von Uraninit-**Präzipitaten** [UO<sub>2</sub> mit U(IV)] bei gleichzeitiger Abnahme von U(VI) aus der Lösung. Sie beobachteten anfangs nur kleine Präzipitate; erst nach einigen Stunden wurden auch größere Mineralaggregate > 0,2 µm ausgefällt. Ab diesem Zeitpunkt vermuten sie eine Inkorporation oder Okklusion (DUFF & AMRHEIN 1996) von U(VI) in die U(IV)-Präzipitate. Nach BEHREND & VAN CAPPELLEN (2005) fördert die **Adsorption an Bakterien** die Kinetik der „reduktiven Fällung“. Andere Beobachtungen deuten darauf hin, dass eine Sorption von Uran an mikrobiellen Oberflächen oder innerhalb der Zellen überhaupt die Voraussetzung für eine enzymatische Reduktion ist (ABDELOUAS et al. 2000b, SUZUKI et al. 2002, SANI et al. 2005). Diese Bearbeiter erkannten Uraninit- bzw. U(IV)-Partikel auf der äußeren Membran von Bakterien; LIU et al. (2002) konnten uranhaltige Partikel im periplasmatischen Raum gramnegativer Bakterien visualisieren, also innerhalb der äußeren Membran. Diese Lokation des Elektronenübergangs propagiert auch LIVENS (2005). Solche Beobachtungen sprechen weiterhin dafür, dass die Festlegung über enzymatische Reduktion und Fällung nicht direkt aus der Wasserphase erfolgt (vgl. Kap. 3.4.2.1) (ANDERSON et al. 1989, ELBAZ-POULICHET et al. 1997, SUZUKI et al. 2005). Dass eine enzymatische Uranreduktion nur gelingt, wenn Uran komplexiert vorliegt, beobachteten GANESH et al. (1997) für die Spezies *Shewanella alga*.

Über eine enzymatische Uranreduktion direkt im anorganischen Substrat stellte PRACHT (2001) Vermutungen auf, jedoch zeigten Untersuchungen von JEON et al. (2004), dass **Oberflächenadsorption an Böden und Sedimenten** die Geschwindigkeit und das Ausmaß des enzymatischen Mechanismus verringert oder teilweise sogar unterbindet (VAN CAPPELLEN & BEHREND 2003, ORTIZ-BERNAD et al. 2004), im Gegensatz zur Adsorption an mikrobiellen Oberflächen (vgl. oben). Mikrobiell nicht direkt zugängliches Uran soll trotzdem enzymatisch reduziert werden können. Vermutet wird eine Elektronen-„Shuttle“-Funktion der Quinongruppen von Huminstoffen, z. B. wenn Uran in sehr kleinen Porenhölräumen okkludiert ist (MACASKIE 1999) (vgl. Abb. 3.4-8). Im Gegensatz zur weiter oben erwähnten „Shuttle“-Funktion durch Quinongruppen transferieren diese Gruppen bei dieser Deutung die Elektronen an Enzyme, und nicht an Uran.

Neben der direkten Reduktion kann Uran auch auf indirekte Weise bei der Bioreduktion **mobiliert** werden, wenn metallreduzierende Bakterien z. B. bei der dissimilatorischen Eisenreduktion Eisen(III)-Phasen lösen und daran sorbierte oder mitgefällte Uranverbindungen freisetzen.

**Konkurrierende Effekte** beeinflussen die Bioreduktion von Uran. So konnten PHILLIPS et al. (1995) bei einem Anstieg der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration in der Lösung von ca. 30 auf 100 mM eine signifikante Abnahme der bakteriellen Uranreduktion beobachten. Auch Ca-Konzentrationen von 0,45 bis 5 mM verringern das Ausmaß und verzögern die Rate dieses Prozesses (BROOKS et al. 2003). Es konnte belegt werden, dass die Bildung von  $\text{Ca-UO}_2\text{-CO}_3$ -Komplexen dafür verantwortlich ist, dass Uran vermindert reduziert wird (ibd.). Dennoch gelingt Spezies der Bakteriengattungen *Desulfovibrio*, *Geobacter* und *Shewanella* die „reduktive Fällung“ von Uran aus stabilen Uranylkarbonat-Lösungskomplexen (LOVLEY & PHILLIPS 1992a, PHILLIPS et al. 1995). Andererseits zeigten WAN et al. (2005) bei mehrmonatigen Experimenten, dass bei steigenden (Hydrogen-) Karbonatkonzentrationen eine Reoxidation stattfindet, wodurch auch unter stabil reduzierenden Bedingungen bei neutralen bis basischen pH-Werten weiterhin U(VI)-Karbonatkomplexe gebildet werden. Der Anstieg der Karbonatkonzentrationen, zusammen mit einem erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, steht dabei in unmittelbarem Zusammenhang mit der mikrobiellen Atmung und mindert den Langzeiteffekt der Bioreduktion deutlich.

Sehr hohe Anionenkonzentrationen (von 5000 bzw. 10000 bis 50000 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ ), Kationen wie Ca und Schwermetalle wie Cu und  $\text{Ni}^{++}$  verminderten das Ausmaß der Uranentfernung aus der Lösung durch *Desulfovibrio desulfuricans* (GANESH et al. 1999, GU et al. 2005). Bei *Geobacter metallireducens* und anderen Uranreduzierern, die zur multiplen Nutzung verschiedener Elektronenakzeptoren fähig sind, wird die dissimilatorische Uranreduktion im Sediment erst möglich, wenn das gesamte Nitrat mikrobiell reduziert worden ist (FINNERAN et al. 2002b, SENKO et al. 2002). Das wird darauf zurück geführt, dass Nitrat als Elektronenakzeptor i. d. R. bevorzugt wird, falls nicht sogar reine Nitratreduzierer dominant werden, die die uranreduzierenden Bakterien folglich zurück drängen. Das entscheidende Hemmnis ist jedoch, dass Nitrat die chemische Rückoxidation von bereits reduziertem U(IV) hervorruft (SENKO et al. 2002). Auch andere, durch die Uranreduzierer nutzbare terminale Elektronenakzeptoren wie Eisenhydroxide können die Urantransformation verzögern. *Shewanella alga* (BrY) wird durch Ferrihydrit, jedoch nicht durch Goethit an der Uranreduktion gehindert (WIELINGA et al. 2000).

Bestimmte organische Substanzen im Grundwasser, die als **Chelatoren**<sup>15</sup> für Uran wirken können, können das Ausmaß der Uranreduktion oder -ausfällung z. B. durch *Desulfovibrio desulfuricans* (GANESH et al. 1999) deutlich herabsetzen. Die Beeinflussung ist jedoch individuell abhängig vom Typ des U(VI)-Organo-Komplexes und von der Spezies des Bioreduktanten. GANESH et al. (1997) konnten belegen, dass *Shewanella alga* und *Desulfovibrio vulgaris* Uran reduzieren und fällen können, wenn es mit organischen Liganden (aliphatisch, aromatisch) in der Lösung komplexiert wird, was eine Eignung zur Bioreduktion auch in natürlichen Wässern impliziert. Bemerkenswerterweise ist für *Shewanella alga* eine strenge Komplexbildung die Voraussetzung, dass überhaupt eine Uranreduktion stattfindet. Untersuchungen von FRANCIS (1998, 2006) zeigen, dass Uran in organischen Chelatkomplexen durch anaerobe Bakterien reduziert werden kann, ohne dass dabei Uran ausgefällt oder die organische Phase metabolisiert wird. Auf diese Weise bleiben U(IV)-Spezies in der Lösung persistent. Falls dies quantitativ zutrifft, ist die Bioreduktion als Maßnahme zur Uranimmobilisierung in Wetlands nicht ausreichend, da mobile U(IV)-Organo-Komplexe einer dauerhaften Uranfixierung widersprechen würden.

---

<sup>15</sup> Chelate sind äußerst stabile Komplexe, wobei Uran durch Liganden (die Chelatoren), also durch zwei oder mehrere funktionelle Gruppen organischer Komplexbildner, scherenartig eingeschlossen wird. Dabei entstehen 5- oder 6-gliedrige Ringe (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

Tab. 3.4-11: **Bakterien** mit Möglichkeiten zur **direkten U(VI)-Reduktion**. Die hervorgehobenen Spezies können bei ausschließlicher Verwendung von U(VI) als Elektronenakzeptor auch Energie gewinnen.

<b>Bakterien, die zur Bioreduktion von U(VI) fähig sind</b>	<b>Typ</b>	<b>Referenz</b>
<i>Clostridium</i> sp.	grampositiv, Fermentierer	(FRANCIS et al. 1994)
<i>Cellulomonas</i> sp.	grampositiv, Cellulosezer-setzer	(SANI et al. 2002)
<i>Acidovorax</i> spp.	gramnegativ, Denitrifizierer	(NYMAN et al. 2005)
<i>Salmonella subterranea</i> sp. nov. FRC1	gramnegativ, Denitrifizierer	(SHELOBOLINA et al. 2004)
<i>Pseudomonas putida</i>	gramnegativ, Denitrifizierer	(BARTON et al. 1996)
<i>Desulfovibrio UFZ B 490</i> (vergleichbar <i>Desulfovibrio vulgaris oxamicus</i> )	gramnegativ, Denitrifizierer/Sulfatreduzierer	(PIETZSCH & BABEL 2003)
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(MOHAGHEGHI et al. 1985, LOVLEY & PHILLIPS 1992b)
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(LOVLEY et al. 1993a, SPEAR et al. 1999)
<i>Desulfovibrio baculatus</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(LOVLEY et al. 1993a)
<i>Desulfovibrio sulfodismutans</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(LOVLEY et al. 1993a)
<i>Desulfovibrio baarsii</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(LOVLEY et al. 1993a)
<i>Desulfovibrio äspöensis</i>	gramnegativ, Sulfatreduzierer	(MOLL et al. 2005)
<i>Desulfosporosinus</i> sp.	grampositiv, Sulfatreduzierer	(SUZUKI et al. 2003)
<i>Desulfotomaculum reducens</i> sp. nov. MI-1	grampositiv, Sulfatreduzierer	(TEBO & OBRAZTSOVA 1998)
<i>Geobacter metallireducens</i> (urspr. „GS-15“)*	gramnegativ, Eisenreduzierer	(LOVLEY & PHILLIPS 1988)
<i>Geobacter</i> sp.	Metallreduzierer	(ANDERSON et al. 2003)
<i>Shewanella putrefaciens</i> (urspr. <i>Alteromonas putrefaciens</i> )	gramnegativ, Eisenreduzierer	(LOVLEY et al. 1991, LOVLEY et al. 1993a)
<i>Shewanella alga</i> BrY	gramnegativ, Eisenreduzierer	(CACCARO et al. 1992)
<i>Thermus</i> sp.	gramnegativ, thermophiler Eisenreduzierer	(KIEFT et al. 1999)
<i>Pyrobaculum islandicum</i>	Archaea, hyperthermophiler Sulfatreduzierer	(KASHEFI & LOVLEY 2000)
<i>Micrococcus lactilyticus</i> ( <i>Veillonella alcalescens</i> )	gramnegativ, Metallreduzierer	(WOOLFOLK & WHITELEY 1962)

\*Für *Geobacter metallireducens* wurde später eine indirekte Uranreduktion mittels Elektronen-„Shuttle“-Effekt beschrieben (LOVLEY et al. 1998, MACASKIE 1999, GU et al. 2005). Die Elektronenübertragung erfordert dabei die Vermittlerfunktion von Huminstoffen.

Den konkurrierenden Einfluss abiotischer Sorptionsoberflächen auf die Bioreduktion beschreiben BEHREND & VAN CAPPELLEN (2005) am Beispiel von Hämatit als Fe(III)-Mineral in Modellsystemen. Ebenso stellten ORTIZ-BERNAD et al. (2004) in Inkubationsexperimenten fest, dass an Sedimenten adsorbiertes U(VI) nicht für die stimulierte bakterielle Reduktion zur Verfügung stand. Auch die Sorption an pflanzlicher Biomasse soll nach DUFF et al. (1999) die Bioreduktion von Uran

verhindern können. Letztendlich können unterschiedliche Spezies in bakteriellen Gemeinschaften den Effekt der Uranreduktion negativ beeinflussen, z. B. indem Sulfatreduzierer hohe Mengen an  $\text{H}_2\text{S}$  produzieren, die die zur Uranreduktion fähigen Eisenreduzierer vergiften (CHANG et al. 2001b).

Die **Kapazität** der Bioreduktion pro Zelle wird im Vergleich zur Biosorption als sehr hoch angesehen, zumal Sorptionsplätze einer Zelle begrenzt sind (LOVLEY & PHILLIPS 1992a). Diese Autoren berichten für *Desulfovibrio desulfuricans* eine Präzipitation von 11 g U(VI) pro g Zelltrockenmasse, wohingegen die Biosorption typischerweise weniger als 0,1 g U(VI) pro g bakterieller Zelltrockenmasse (MACASKIE 1991) bzw. Pilzbiomasse (GIBBAL et al. 1992) immobilisiert. Die anfängliche **Rate** der U(VI)-Bioreduktion durch *Shewanella putrefaciens* im strikt anaeroben Milieu kann bei der Anwesenheit von Huminstoffen, dabei besonders Huminsäuren, bis zu 10-fach erhöht sein (GU et al. 2005). Eine Erklärungsmöglichkeit sind Elektronen-„Shuttle“-Effekte (s. o.) bzw. Komplexbildung „störender“ Kationen wie  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$ . Eine hohe **Effizienz** der Bioreduktion wird bei Laborversuchen durch Abnahme von U(VI) aus der Lösung um mehr als 90 % verdeutlicht (z. B. WIELINGA et al. 2000, GU et al. 2005). Im natürlichen Umfeld kann der Effekt der Uranreduktion durch sog. **Biostimulation** teilweise erhöht werden, indem als Kohlenstoffquelle z. B. Acetat (FINNERAN et al. 2002a, ANDERSON et al. 2003) oder Ethanol und ein weiterer organischer Elektronendonator, z. B. Trimetaphosphat (ABDELOUAS et al. 2000b), in das Grundwasser eingebracht werden; diese Maßnahmen sind den aktiven Sanierungsmethoden von Grundwasser zuzuordnen (vgl. Kap. 6.2.4.5 bzw. 3.4.5.2).

Die Rate der **Reoxidation** des unter der Anwesenheit von Huminstoffen bioreduzierten Urans wies in den Experimenten von GU et al. (2005) eine Halbwertszeit von weniger als 5 Minuten auf. Im Vergleich dazu war Uran, das ohne Huminstoffe bioreduziert worden ist, bedeutend länger gegenüber einer Reoxidation stabil, mit einer Halbwertszeit von ca. 40 Minuten. Deutlich wurde, dass dieser Prozess unter aeroben Laborbedingungen nicht verhindert werden kann; bei der Gegenwart von Sauerstoff, Nitrat oder Intermediaten der dissimilatorischen Denitrifizierung besteht stets die Gefahr einer Rückoxidation von zuvor bioreduziertem Uran (SENKO et al. 2002), wobei die Rate stark erhöht ist, wenn Huminstoffe vorhanden sind (GU et al. 2005). Die Ausbeute der Uranreduktion im Wetlandsediment kann daher indirekt gesteigert werden, indem versucht wird, Reoxidation einzuschränken (Kap. 3.4.5.3 und 6.2.3.2). Huminstoffe sind in bewachsenen Wetlands immer zahlreich vorhanden, es muss also eine Minimierung möglicher Oxidationsmittel für Uran erfolgen.

Die **Bedeutung der Bioreduktion in Wetlands** ist aufgrund unzureichender Untersuchungen schwer einschätzbar. Eine zunehmende Identifikation mikrobieller Spezies, die zur Uranreduktion fähig sind, lässt vermuten, dass eine Vielzahl von Organismen sich derart an Urankontaminationen anpassen kann, dass sie als Uranreduzierer sozusagen ubiquitär auftreten (vgl. ABDELOUAS et al. 2000b). Bei geeigneten Milieubedingungen mit ausreichend negativem Redoxpotenzial sollten sich also Uranreduzierer im uranbeeinflussten Wetland vermehren. Die Untersuchung von Bodenproben aus uranbelastetem Milieu (z. B. SCHIPPERS et al. 1995, HAZEN et al. 2003, GEISSLER et al. 2006) ist ein erstrebenswerter Ansatz, um Bedeutung und Ausmaß der „reduktiven Fällung“ konkret durch Mikroorganismen aufzuklären, er wurde bisher aber nur ungenügend verfolgt (s. a. NORTH et al. 2004). Im Unterschied zu Laborstudien mit isolierten Spezies sollte das gesamte mikrobielle Inventar eines Standortes betrachtet werden, um daraus die häufigsten und jeweils aktivsten Spezies qualitativ und quantitativ zu erfassen. Mit diesem Untersuchungsansatz wäre der Beitrag der enzymatischen Uranreduktion in Wetlands genauer erfassbar. Bei hoher Bedeutung der Bioreduktion könnten gezielte, diesen Mechanismus fördernde Eingriffe vorgenommen werden (Kap. 3.4.5.3 sowie Biostimulation und Bioaugmentation, Kap. 6.2.4.5).

### 3.4.3.5 Biosorption

Als Sonderform der Sorption (vgl. Kap. 3.4.2.2) kann die **Biosorption** z. B. an Pilzen, Bakterien oder mikrophytischen Algen eine wichtige Anreicherungsfunktion in Wetlands übernehmen (vgl. Kap. 5.4.2; makrophytische Biomasse wird in Kapitel 3.4.4 behandelt). Darunter ist die Aufkonzentrierung eines Substrates, in diesem Fall Uran, in Lagen oder Clustern mithilfe eines biologischen Systems gemeint. Sorption ist nicht auf die biologische Aktivität der Zellen angewiesen und dadurch mit lebender oder toter Biomasse möglich (SINGHAL et al. 2004). BEVERIDGE (1984) beobachtete, dass Bakterien mehr Kationen binden, als ihnen stöchiometrisch an anionischen Bindungsplätzen innerhalb der Zellwand zur Verfügung steht. Daraus schloss er, dass die an der Zelloberfläche gebundenen Metallkationen als Nukleus für die Bildung von Metallaggregaten wirken (mit Übergang zur Oberflächenpräzipitation, vgl. Abb. 3.4-6) und auf diese Weise hohe Metallkonzentrationen immobilisieren können. Biosorption v. a. an Pilzen schneidet auch im Vergleich zur Sorption an kommerziellen Ionenaustauscherharzen oder Aktivkohle bzw. Metalloxid-Oberflächen sehr gut ab (KAPOOR & VIRARAGHAVAN 1995). Mikroorganismen sorbieren Uran bereits aus stark verdünnten Lösungen, beispielsweise an der getrockneten Biomasse der ubiquitären Alge *Chlorella* (SINGHAL et al. 2004). Auch das Myzel von Pilzen eignet sich hervorragend, sowie Hefen und Bakterien.

Eine derartige Festlegung oxidiert, gelöster Uranspezies wird bei **technologischen Entwicklungen** u. a. für uranbelastete Bergbauwässer umgesetzt, wobei tote oder lebende Mikroorganismen z. B. in einer porösen, keramischen Matrix (Biocere, RAFF et al. 2003), in Polyacrylamidgel (MALEKZADEH et al. 2002) oder Bioreaktoren mit Algenprodukten (SINGHAL et al. 2004) eingebunden sind. Biocere befinden sich bereits in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand (vgl. LORENZ 2003). Da primär auf die Sorptionswirkung funktioneller Gruppen abgezielt wird, sind Verfahren in der Anwendung, bei denen spezielle S-Layer-Proteine von Bakterien extrahiert und isoliert in anorganische Matrix eingebettet wurden (SOLTMANN et al. 2003). Diese gitterförmigen Proteinmembranen können als Schutzhülle oder Molekularsiebe wirken und dadurch dem Mikroorganismus selektive Vorteile bieten. Im Vergleich dazu erzielten in Kompositmaterial eingebettete Sporen etwas niedrigere Beladungen, komplette Zellen von *Bacillus sphaericus* etwas höhere. Teilweise wird auch die intrazelluläre Aufnahme mit angestrebt (MALEKZADEH et al. 2002). Es handelt sich bei diesen matrixbasierten Produkten um aktive Sanierungstechnologien, die in typisch „passiven“ Anlagen wie Bioreaktoren, reaktiven Wänden oder Wasserbehandlungsbecken eingesetzt werden können. Ein anderes Beispiel mit lebenden Organismen sind wachsende mikrobielle Matten, bei denen verschiedene Kulturen (Cyanobakterien, Algen usw.) „on-site“ in Silage inokuliert werden (PHILLIPS & BENDER 1998). Daraus entwickeln sich frei schwimmende, gelatineartige, dicke Matten, die als typische passive Sanierungsmethode nach der Einrichtung kaum Wartung und keine Zuführung von Nährstoffen benötigen sollen (ibid.).

Die Biosorption von Uran wird von der Oberflächenstruktur und -ladung der **Zellwand** beeinflusst und ist daher auch innerhalb einer Population bei einzelnen Individuen unterschiedlich ausgeprägt. Sie ist pH-abhängig, und bei Temperaturen über ca. 50 °C ist die Kapazität der Adsorption deutlich erhöht (KÖHLER & VÖLSGEN 1998). Eine Uranfixierung in der Zellwand erfolgt oft an funktionellen Gruppen oder als Ionenaustausch mit Zellwandkationen (KÖHLER & VÖLSGEN 1998). In wässriger, zirkumneutraler Lösung sind die kationischen Uranyl-Hydroxylkomplexe dominante Sorptionspartner der negativ geladenen, funktionellen Gruppen (KALIN et al. 2005). Für Carboxylgruppen wurden im Labor pKs-Werte zwischen 2,6 und 5 ermittelt, entsprechend dem optimalen pH-Bereich für Urankomplexierung (KALIN et al. 2005). Ein Biosorptionsmaximum wurde für pH 4 und 5 beschrieben (LUTZE 2003). Im alkalischen Milieu überwiegen Uranylkarbonate, die als anionische



oder neutrale Spezies für eine sorptive Festlegung positiv geladene Liganden benötigen. Biosorption soll eine einfache **Remobilisierung** von Uran nur mehr bedingt zulassen (ibd.), im Allgemeinen ist sie als physikochemischer Sorptionsprozess aber reversibel (SAHUT & ROUX 1997). Bakterien, die eine überwiegend irreversible Uranfixierung ermöglichen sollen, wurden von PANAK et al. (1999) beschrieben. Azidophile, chemolithotrophe Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* können demzufolge Uran direkt an der bakteriellen Biomasse als stabile, innersphärische Uranylkomplexe festlegen, nachdem sie das Uran aus U(IV)-Mineralen afoxydiert haben. Demgegenüber erbrachten Desorptionsexperimente von MERROUN & SELENSKA-POBELL (2001) an diesem Bakterium eine Rückgewinnung von bis zu 97 % des fixierten Urans. **Desorption** ist im natürlichen Umfeld, auch im Unterschied zur Reoxidation, höchstwahrscheinlich nicht zu verhindern; das deutet darauf hin, dass Reduktion als Prozess mit der höheren Langzeitstabilität bevorzugt anzustreben ist.

Bei gramnegativen **Bakterien** soll die Metallbindung v. a. mit der Lipopolysaccharidlage und den Phospholipiden (Phosphat-, Phosphonat- und Carboxylgruppen) der äußeren Membran erfolgen, bei grampositiven dagegen mit dem Peptidoglycan (Carboxylgruppen) oder den Teichuronsäuren (Phosphatgruppen) der Zellwand (vgl. Zitate in MERROUN & SELENSKA-POBELL 2001, MERROUN et al. 2003), was höhere Kapazitäten ermöglicht (BEVERIDGE 1984). Beispiele für bakterielle Biosorbenten von Uran sind *Pseudomonas aeruginosa* (STRANDBERG et al. 1981), *Streptomyces longwoodensis* (FRIIS & MYERS-KEITH 1986), *Pseudomonas* MGF-48 (MALEKZADEH et al. 2002), und *Microcystis aeruginosa* (LI et al. 2004). Für *Pseudomonas fluorescens* konnten Urankomplexe mit der äußeren Membran, der Cytoplasmamembran und dem Peptidoglycan der Zellwand gezeigt werden, also verteilt über die gesamte Zellhülle (KRUEGER et al. 1993). *Streptomyces* komplexieren das Uranylion hauptsächlich mit Phosphonsäure-Resten  $[\text{PO}(\text{OH})_2]$  (SAHUT & ROUX 1997).

In der Zellwand von **Pilzen** wie *Rhizopus arrhizus* erfolgt Biosorption über Amingruppen des Chitins und resultiert dort in einer Biomineralisation von Uranyl-Hydroxiden (TSEZOS & VOLESKY 1982). Für andere Pilze und einige Bakterien wurden Phosphatgruppen und Carboxylate als Sorptionspartner für Uran beschrieben. Pilze wie *Penicillium chrysogenum* und *Aspergillus terreus* (TSEZOS & VOLESKY 1981) sowie *A. fumigatus* (BHAINSA & D'SOUZA 1999), *Saccharomyces cerevisiae* (STRANDBERG et al. 1981), *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 mit beispielsweise 0,3 g U(VI) pro g Pilztrockenmasse (BENGTTSSON et al. 1995), *Mucor miehei* (GUIBAL et al. 1992) und viele andere Spezies sind ausgezeichnet zur Biosorption von Uranylionen befähigt. Die Uranretention war in mehreren Fällen mit dem Modell einer Langmuir-Isotherme zu beschreiben (BENGTTSSON et al. 1995, BHAINSA & D'SOUZA 1999), woraus ein Sorptionsmaximum abgeleitet werden kann.

Mikrophytische **Algen** zeigen im Vergleich zu Makrophyten eine hohe Effizienz in der Urananreicherung im aquatischen Milieu (DIENEMANN et al. 2002). Im Bergbauwasser-Milieu wurden sie als die häufigste und produktivste Spezies beschrieben (KALIN et al. 2005). Süßwasseralgen wie *Spirogyra* und *Chlorella* können Uran aus der Wasserphase deutlich aufkonzentrieren (ALEISSA et al. 2004). Wachsende Algen erneuern ihre Zellwandoberfläche kontinuierlich, was ihre hohe Sorptionseffizienz begründen kann. Die Interaktionen von Uran mit Algen und auch **Flechten** umfassen Biosorption an Zelloberflächen und extrazellulären Polysacchariden, evt. gefolgt von Bioakkumulation, Oberflächenfällung oder Mitfällung mit assoziierten Aragonitkristallen (HAAS et al. 1998, KALIN et al. 2005).

Generell handelt es sich bei der Sorption und auch bei der Oberflächenpräzipitation (s. u.) um rasche, teilweise innerhalb weniger Minuten (MALEKZADEH et al. 2002) bis Stunden ablaufende Mechanismen, denen ggf. deutlich langsamere Prozesse wie Reduktion oder intrazelluläre Akkumulation folgen (HAAS et al. 1998). Die **Kapazität** der Biosorption ist im Vergleich zur

Bioreduktion physisch begrenzt und erreicht i. d. R. weniger als 0,1 g U(VI) und maximal 0,4 g pro g Zelltrockenmasse (MACASKIE 1991), abhängig von der Anzahl und Verteilungsdichte geeigneter Liganden in der Zellwand. *Rhizopus arrhizus* konnte bis zu 18,5 Prozent der Zelltrockenmasse an Uran sorbieren (entsprechend 0,2 g U(VI) pro g Zelltrockenmasse) (BRIERLEY 1982). FRANCIS (1998) bestimmte für bakterielle Biokolloide in uranhaltigen Laborlösungen geringe Uranbeladungen, je nach Bakterienkultur mit Mengen von  $10^{-15}$  bis  $10^{-18}$  Mol U pro suspendierter Zelle. Durch Metallkationen wie Al(III) kann die Biosorption z. B. bei *Aspergillus fumigatus* abgeschwächt werden (BHAINSA & D'SOUZA 1999), bei *Rhizopus arrhizus* zusätzlich durch  $\text{Fe}^{++}$  oder  $\text{Zn}^{++}$  (TSEZOS & VOLESKY 1982, TSEZOS et al. 1997). Als Ursachen wurden bei Aluminium und Uran gegenseitige sterische Effekte erkannt, was bei der Aufnahme in das Chitingeflecht der Pilzzellwand eine Rolle spielt (TSEZOS et al. 1997); aber auch die Konkurrenz um Adsorptionsplätze ist bedeutend, zumal Aluminiumhydroxide die Oberflächen belegen. Nichtsdestoweniger ist Biosorption äußerst effizient. Zellpräparate von *Pseudomonas* MGF-48 entfernten in Laborversuchen > 90 % des Urans aus einer ca. 0,3 mM Uranlösung (MALEKZADEH et al. 2002). Bei *Rhizopus-arrhizus*-Bioreaktoren konnten 100 % des Urans aus einer etwa 2 mM Uranlösung auch noch nach mehreren Durchläufen sorbiert werden (TSEZOS et al. 1997). Die intensivste Biosorption findet durch Beeinflussung der Metallspeziesierung und der Zellwandchemie bei pH-Werten von 4 bis 5 (KALIN et al. 2005) bzw. 5,5 bis 6 statt (SHELOBOLINA et al. 2003 und Zitate darin), wobei auch noch bei höheren Werten (pH 8,8) sehr hohe Uranentfernungsraten aus der Lösung (ca. 75 bis 80 %) erreicht wurden (MALEKZADEH et al. 2002). Bei moderaten pH-Werten sorbiert Uran vornehmlich als Uranyl-Hydroxylkomplex an Oberflächen von Mikroorganismen und ermöglicht dadurch eine mehrlagige Sorption, wohingegen bei sauren pH-Werten nur Monolagen sorbiert werden (GUIBAL et al. 1992). Im sauren Milieu sind Algen deutlich effizienter als Bakterien. Diese detaillierten Beschreibungen können dazu beitragen, dass eine Bestimmung des Mikrobienkonsortiums eines Wetlands nach Art und Anzahl die Möglichkeit eröffnet, die Effizienz eines Wetlands hinsichtlich der Kapazität und Dauerhaftigkeit der Uranfestlegung abzuschätzen.

Die **Regeneration** und Wiederverwendung von Biosorbenten-Produkten bei der aktiven Wasserbehandlung ist durch eine einfache Rückgewinnung des sorbierten Urans über Elutionsschritte möglich, zumal das oberflächlich, über physikalische und chemische Wechselwirkungen fixierte Uran keine Zellschädigungen hervorruft (MALEKZADEH et al. 2002). Als effiziente Desorptionsmittel wurden besonders Natriumkarbonat (MERROUN & SELENSKA-POBELL 2001), EDTA (MALEKZADEH et al. 2002) und Salpetersäure (SINGHAL et al. 2004) beschrieben, wobei je nach Organismus unterschiedliche Mengen, aber deutlich über 95 % des fixierten Urans zurückgewonnen werden können (z. B. MARQUÉS et al. 1991).

**Zusammenfassend** ist Biosorption in Wetlands im Sinne eines passiven Methodeneinsatzes vor allem unter dem Aspekt der **primären Anreicherung** von Uran zu schätzen. Neben dem steten Risiko einer Desorption (s. o.) ist zu berücksichtigen, dass mikrobiologische Sorbenten gegen Trockenheit, Hitze, UV-Strahlung usw. oft nur gering beständig sind und rasch zersetzt werden können. Aufgrund dieser fehlenden Langzeitstabilität wird sorbiertes Uran wieder freigesetzt. Auch im Zuge einer raschen Uraneinbettung in das Substrat kann, im Unterschied zur reduktiven Festlegung, eine erneute Mobilisierung des sorbierten Urans nicht verhindert werden. Daher muss auf die primäre Uransorption in Wetlands eine Umlagerung in stabilere Bindungsformen folgen, etwa Mitfällung bei strukturellem Einbau des Urans in andere Mineralphasen oder Uranreduktion.

In bergbaubeeinflussten Wetlands wurden v. a. Algen als effiziente, temporäre Uransinken beschrieben (DIENEMANN et al. 2002). Sorption und Bioakkumulation wurden nicht exakt unterschieden, auf einfache Adsorption war jedoch die Hälfte des angereicherten Urans zurückzuführen.

### 3.4.3.6 Ausfällung von U(VI)

Abweichend zur „reduktiven Fällung“ ist die aktive Ausfällung nicht reduzierter Uranspezies durch Mikroorganismen (**Biominalisation**) möglich (Abb. 3.4-6), beispielsweise mit Phosphatliganden, die durch das Enzym Phosphatase des Bakteriums *Citrobacter* sp. bereitgestellt werden können (BASNAKOVA et al. 1998, MACASKIE et al. 2000). Das (in diesem Fall urantolerante) Enzym setzt dazu aus organischen Verbindungen Phosphat frei, welches **in der Lösung** freie Uranylionen komplexiert und in Form nadelartiger Kristalle als  $\text{HUO}_2\text{PO}_4$  an der Zelloberfläche präzipitiert (MACASKIE et al. 1992). Diese durch **Oberflächenpräzipitation** entstandenen Uran-Phosphat-Niederschläge werden als unlöslich beschrieben (GUPTA et al. 2000). Es handelt sich dabei um einen Detoxifizierungsmechanismus von *Citrobacter* sp., der jedoch nicht spezifisch für Uranylionen ist und zudem bei hohen Phosphatkonzentrationen gehemmt wird (ROIG et al. 1997). Ein weiteres Beispiel ist die enzymatische Phosphatfreisetzung beim Abbau abgestorbener Zellen von *Bacillus sphaericus*. Daraus entstehende, anorganische Polyphosphatverbindungen können Uranylionen komplexieren (PANAK et al. 2000) und bei Übersättigung die Präzipitation von Uranyl-Phosphat-Mineralen bewirken, z. B.  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (KNOPP et al. 2003).

*Pseudomonas aeruginosa*, ein Polyphosphat-Hyperakkumulierer, kann beim Abbau seiner zellinternen Phosphate am Bakterium sorbierende Uranylionen direkt **an der Zellmembran** als Uranyl-Phosphate ausfällen (RENNINGER et al. 2004). Auch *Deinococcus radiodurans* kann Uranyl-Phosphat-Mineralie außerhalb der äußeren Membran präzipitieren (SUZUKI & BANFIELD 2001). Auf Zelloberflächen werden jedoch nicht nur Phosphatverbindungen gefällt; beispielsweise wurden auf mikrophytischen Algen reine Uranoxid-Mineralisationen identifiziert (zit. in KALIN et al. 2005). Extrazelluläre Biominalisation kann zu Uranfällungen in variabler Aggregatgröße und -morphologie führen, im Unterschied zur stoffwechselabhängigen intrazellulären Mineralisation, aus der i. d. R. hochkristalline Partikel in oft gleichen Größen resultieren (KÖHLER & VÖLSGEN 1998).

Für *Citrobacter* sp. wurde eine **Kapazität** von 9 g Uran pro g Trockensubstanz mittels einer derartigen, mikrobiell vermittelten Fällung und nachfolgender **Biosorption** des Präzipitates beschrieben (MACASKIE 1991). Diese im Labor erzielten, sehr hohen Uranentfernungsraten sind vergleichbar mit denen der Bioreduktion. Um eine Biominalisation mit Phosphatliganden erfolgreich anzuwenden, müssen geeignete organische Phosphatverbindungen als Substrat zur Verfügung stehen oder – im Falle einer aktiven Sanierungsstrategie – eingebracht werden. Eine Anwendung in Wetlands mit geeignetem Substrat bzw. phosphathaltigem Zufluss bleibt zu prüfen, würde aber eine interessante, vermutlich sogar äußerst stabile Variante der Uranfestlegung darstellen.

### 3.4.3.7 „Sequestrierung“

Von Mikroorganismen gebildete, sog. „sequestering agents“ überführen leicht verfügbares Uran extrazellulär in eine stabilere Form. Diese Agenzien bilden Moleküle, in denen das Uranylion so fest („sequestriert“) gehalten wird, dass es nicht weiter reagieren kann, seine Migration aber oft deutlich erhöht wird (READ et al. 1998). Zu diesen Agenzien gehören **Chelatbildner**, die als natürliche Bioliganden vorkommen. Bei der Ausbildung kolloidaler Chelate können diese Bindungen als Senke für Uran gelten (vgl. Kap. 3.4.4.2), wohingegen lösliche Chelatkomplexe zum Austrag von Uran beitragen (HERMS & BRÜMMER 1984, BOZKURT et al. 2001). Natürliche Chelatbildner sind Huminstoffe, oder z. B. Phytochelatine, die als schwermetallbindende Peptide u. a. von Pilzen der Gruppe *Zygomycetes*, *Ascomycetes* und *Basidiomycetes* gebildet werden (SCHMÖGER 2000) (vgl. Kap. 5.4.2). Bakterien erzeugen Siderophore, Citrat und andere Carbonsäuren, die als organische Chelatbildner sehr wirkungsvoll sind. Extrazelluläre Urankomplexierung mit Carbonsäuren lässt eine

Biotransformation zu U(IV) zwar zu, scheint jedoch so gut wie keine Auflösung der Komplexe im anaeroben Milieu zu erlauben (FRANCIS 1998) (vgl. Kap. 3.4.2.1 und 3.4.3.4). Obwohl die organischen Liganden im bakteriellen Stoffwechsel benötigt werden, sind sie in bi- und polynuklearen Urankomplexen nicht zugänglich für eine enzymatische Metabolisierung; ebenso wenig können die Komplexe in die Bakterienzelle hinein transportiert werden (ibd.). Im Unterschied zum Liganden steht das Uranylion in diesen Verbindungen als Elektronenakzeptor zur Verfügung, was aber aufgrund der Stabilität der Lösungskomplexe eben nur sehr untergeordnet in einer Komplexauflösung und Uranpräzipitationen resultiert (ibd.).

In bergbaubeeinflussten Wetlands ist davon auszugehen, dass zudem künstliche Chelatbildner wie EDTA, CDTA usw. in der Lösung auftreten, da diese Reagenzien häufig zur Wasserbehandlung oder für Bodenwaschanlagen eingesetzt wurden. Diese persistenten Chelatoren können durch die Sequestrierung von Uran dessen Aufnahme in Pflanzen deutlich intensivieren, was häufig bei Phytoextraktionsmethoden eingesetzt wird (z. B. SHAHANDEH & HOSSNER 2002) (vgl. Kap. 3.4.4.4). Sequestriertes Uran kann in Wetlands insgesamt kritisch sein, wenn hochmobile Komplexe entstehen, wobei Uran ggf. vom Wetlandssubstrat desorbiert und im Grundwasser verstärkt verbreitet werden kann oder pflanzenverfügbar wird. Eine stabile Festlegung innerhalb des Wetlandssubstrates würde jedoch erfordern, dass Chelatbildner mengenmäßig untergeordnet sind.

### 3.4.3.8 Bioakkumulation

**Bioakkumulation** im Sinne einer Aufnahme von Uran in das Zellinnere von Bakterien und Pilzen ermöglicht generell eine irreversible Uranfestlegung. Allein durch Eluierung der Biomasse kann bioakkumuliertes Uran nicht zurück gewonnen werden, sondern erst durch Zerstörung der Zelle z. B. bei Extraktion mit sauren oder alkalischen Lösungen (KÖHLER & VÖLSGEN 1998). Für die intrazelluläre Aufnahme werden i. d. R. stoffwechselabhängige Prozesse impliziert, sie sollte daher nur in lebenden Organismen möglich sein (ibd.). Mechanismus und auch Beweggrund sind dabei unklar, zumal Uran keinen essenziellen Stoff für Organismen darstellt. Resistenzen sollen ein Grundkriterium sein (GLOMBITZA et al. 1997). Als Mechanismus vermuten MALEKZADEH et al. (2002) eine ggf. passive Diffusion infolge der durch Uran erhöhten Permeabilität der Zellmembran. Auch MERROUN et al. (2003) nehmen an, dass Uran zumindest bei *Acidithiobacillus ferrooxidans* stoffwechselunabhängig aufgenommen wird, da aktive Transportsysteme für Uran bisher nicht bekannt sind. Von anderen Autoren wird aber ein ähnlicher Prozess wie bei der Eisenaufnahme durch Siderophore vermutet. Für Plutonium konnte eine proteinvermittelte Aufnahme von Pu(IV)-Siderophorkomplexen durch spezielle Bakterien bereits gezeigt werden (NEU et al. 2002), wobei dies für Uran nicht funktionierte (JOHN et al. 2001). Auch die Beteiligung von Metallothioneinen, kleinen Proteinen, wird diskutiert (STRANDBERG et al. 1981). Ebenso unklar ist, ob nur das freie Uranylion oder auch Uranylkomplexe intrazellulären Zugang finden.

Intrazellulär kann eine Komplexierung des Urans mit spezifischen metallbindenden Komponenten erfolgen (FRANCIS 1998), z. B. mit Phosphatresten (GOLAB et al. 1990). Das bioakkumulierte Uranylion bildet z. B. in Enzymproteinen häufig Komplexe mit sauer reagierenden, funktionellen Gruppen wie Carboxylsäuren oder Phosphonsäuren, wodurch die Tätigkeit der Enzyme aber eingeschränkt werden kann (KÖHLER & VÖLSGEN 1998). Biosorption und Bioakkumulation können neben der Komplexbildung zur extra- und intrazellulären Mineralisation (FRANCIS 1998) (vgl. oben) und damit zur Einbindung von Uran in das Sediment führen, was ein bedeutender Aspekt für die Uranfestlegung in Wetlands sein kann. Einschränkend dazu kann Uran über zellinterne Detoxifizierungsmechanismen wieder ausgeschieden (s. Kap. 3.4.3.6) und ggf. destabilisiert werden.

Zu den **Bakterien**, bei denen Uranakkumulation im Cytoplasma beobachtet wurde, gehören verschiedene Spezies von *Pseudomonas* (STRANDBERG et al. 1981, MARQUÉS et al. 1991, KRUEGER et al. 1993), *Acidithiobacillus ferrooxidans* mit Uran in intrazellulären Polyphosphatkörpern (MERROUN et al. 2003), sowie *Arthrobacter ilicis*, bei dem feinkörnige Cluster intrazellulär detektiert wurden, die auch Phosphor und Calcium enthalten (SUZUKI & BANFIELD 2001). Diese Uranablagerungen wurden aber nicht in allen Zellen einer Population detektiert. Unter den **Pilzen** wurde für *Saccharomyces cerevisiae* eine extreme Kapazität berichtet (POPA et al. 2003), wobei diese Spezies auch als bedeutender Biosorbent für Uran beschrieben wurde (STRANDBERG et al. 1981). POPA et al. (2003) sprechen sogar von Hyperakkumulation. Auch bei *Schizophyllum commune* deutet einiges auf eine aktive Aufnahme von Uran aus Bergbauwässern hin, u. a. eine simultane Fraktionierung von Selten-Erd-Elementen (MERTEN et al. 2004). Uran wurde nach vierwöchigen Inkubationsexperimenten um etwa 35 % aus der Lösung abgereichert. **Flechten** wie *Peltigera* vermögen Uran aufzunehmen, indem sie Uran-Phosphat-Kristalle intrazellulär im Mycobionten einlagern (HAAS et al. 1998). Auch die Aufnahme von Uran in die Vakuolen der **Algenzelle**, teils mit Präzipitation, wurde beschrieben (KALIN et al. 2005). Zu typischen Wetlandalgen gehören Spezies der Familie *Bacillariophyceae* (Diatomeen, Kieselalgen). Eine aktive Aufnahme von Uran in Diatomeen konnte aber bisher nicht bestätigt werden (GOLDBERG et al. 1998).

Manche Mikroorganismen haben eine sehr hohe Aufnahme**kapazität** für Uran, ohne dabei Schaden zu nehmen. Andererseits wurde beobachtet, dass Bakterien der Spezies *Pseudomonas fluorescens* Uran in so hohen Mengen akkumuliert haben, dass der Zelltod eintrat (KRUEGER et al. 1993). Die Flechte *Peltigera membranacea* erreichte bei Laborstudien durch Bioakkumulation und Biosorption Konzentrationen von bis zu 4,2 Gew.-% Uran (0,04 g/g) in der Flechte (HAAS et al. 1998). Dabei wurden heterogen verteilte, begrenzte, phosphorreiche Uranakkumulationen innerhalb der oberen Rindenschicht lokalisiert, was eine Beteiligung von Phosphaten am Aufnahmeprozess vermuten lässt. In der lebenden Biomasse von Algen (*Cladophora crispera*, *Rhizoclonium hieroglyphicum*) und Cyanobakterien (*Oscillatoria* sp., *Phormidium* sp.) aus bergbaubeeinflussten Wetlands fanden DIENEMANN et al. (2002) bis zu 0,0001 g Uran pro g Trockenmasse, wobei etwa die Hälfte der Konzentrationen locker auf den Zelloberflächen adsorbiert waren. Für *Saccharomyces cerevisiae* wurden unter Laborbedingungen dagegen Extremwerte von ca. 2 g Uran pro g Zelltrockenmasse gefunden (POPA et al. 2003), was dem Größenordnungsbereich der Bioreduktion schon nahe kommt (vgl. oben). Es ist zu vermuten, dass auch diese Angabe zu „bioakkumulierten Konzentrationen“ als Summe von extra- und intrazellulärer Aufnahme verstanden werden muss.

Bakterielle und mikrophytische Bioakkumulation wurde als Behandlungsansatz für Bergbauwässer in **Wetlands** bisher kaum dokumentiert (WALTON-DAY 1999). Es gibt aber langjährige Untersuchungen in Abflussbecken von Uranhalden mit dem Ziel der Bioakkumulation in makrophytischen Algen. Diese zur Phytoremediation zählende Anwendung ist in Kapitel 3.4.4.4 ausgeführt. Erste Überlegungen wurden auch angeführt, Pilze zur Bioextraktion von Uran direkt aus Bergbauwässern einzusetzen, da das Myzelium der Pilze nicht auf organisches Substrat angewiesen ist (MERTEN et al. 2004). Insbesondere in Wetlands ist dieser Ansatz als Alternative zu substratgebundenen Phytoremediationsverfahren anzustreben, wie die Ergebnisse der Untersuchungen natürlicher Wetlands zeigen (Kap. 5.5.3).

Die relativ hohe Anreicherungskapazität über Bioakkumulation ist vielversprechend. Es muss in Wetlands jedoch gewährleistet werden, dass die Biomasse der Organismen in das Substrat eingebettet wird, bevor Uran remobilisiert wird. Da mikrobielle Biomasse i. d. R. schnell zersetzt wird, Uran darüber hinaus meist in feinkörnigen Aggregaten mineralisiert wird, ist eine rasche Remobilisation

bzw. Solubilisierung zu befürchten. Es wäre nötig, diese Uranaggregate zu stabilisieren, z. B. unter reduzierenden Bedingungen in U(IV)-Minerale überzuführen (KALIN et al. 2005). Unter diesem Aspekt kann die Bioakkumulation auch nur einer primären Anreicherung dienen, auf die ggf. aktive Eingriffe, z. B. Ernte oder Maßnahmen, die zu einer Reduktion und ggf. zu größeren Mineralisationen führen, folgen müssten.

#### 3.4.3.9 Erzeugung von Biofilmen und organischen Überzügen

Biofilme sind komplexe, auf Grenz- und Oberflächen anhaftende, mikrobiologische Vergesellschaftungen im aquatischen Milieu, deren mehrphasige Entstehung sehr gut beschrieben ist (vgl. GÓMEZ-SUÁREZ et al. 2002). Darin eingebettete Bakterien produzieren **extrazelluläre polymere Substanzen** (EPS<sup>16</sup>), um sich selbst irreversibel am Substrat zu verankern (NEU & MARSHALL 1990). Diese EPS aus Polysacchariden, Proteinen, Lipiden, Nukleinsäuren, Huminstoffen und v. a. Wasser (FLEMMING & WINGENDER 2001) haben aufgrund der enthaltenen Liganden metallbindende Fähigkeiten. EPS können als Überzug über einzelne Zellen oder als freie, dispergierte, lösliche Substanz Metalle „fangen“, wie für  $Mn^{++}$  und andere Schwermetalle beschrieben wurde (FOSTER et al. 2000). Uraninit-Präzipitate wurden als diffus verteilte Phase innerhalb einer EPS-Lage von *Shewanella alga* BrY beschrieben; durch diese Art der Verteilung bleibt die Reaktivität von Uran mit der umgebenden Lösung erhalten (LESTER et al. 2001). *Pseudomonas* produziert hohe Mengen extrazellulärer Polysaccharide, die Uran komplexieren können (MARQUÉS et al. 1990). Auch bei *Acidithiobacillus ferrooxidans* wurde Uran primär in den EPS akkumuliert (MERROUN et al. 2003), bei *Myxococcus xanthus* dabei v. a. in Phosphaten der EPS. Die Uranretention bei *Pseudomonas* war mit einer Freundlich-Isotherme zu beschreiben (MARQUÉS et al. 1990), woraus eine einlagige, gegen einen Sättigungswert strebende Sorption abgeleitet werden kann.

Die Uranimmobilisierung in sulfatreduzierenden **Biofilmen** (MARSILI 2004, NEAL et al. 2004) erfolgt unter Laborbedingungen teils als indirekt enzymatische, teils als chemische Reduktion (SANI et al. 2004). In Biofilmen, die von *Gallionella ferruginea* aufgebaut werden, wurde Uran in hohem Ausmaß durch bakteriell erzeugte Eisenoxidpräzipitate, die zudem bakterielle Exsudate und Zellen enthielten, über Sorption zurückgehalten (ANDERSON & PEDERSEN 2003).

Biofilme spielen auch in künstlichen Wetlands als dynamische Komponenten eine bedeutende Rolle, wobei für bepflanzte Wetlands Biofilme mit einer eher geringen Anzahl mikrobieller Populationen beschrieben wurden (CASTILLO GONZALEZ 2004).

#### 3.4.3.10 Biodegradation

Im Wetlandmilieu ist Uran häufig mit organischen Bindungspartnern in Form stabiler Uran-Organik-Komplexe assoziiert; infolgedessen sollte der mikrobielle Abbau der Liganden prinzipiell eine Uranfreisetzung ermöglichen. Ein tatsächlicher Abbau von Uran ist nicht möglich (vgl. Kap. 3.4.2.3), die **Biodegradation** und Auflösung der Komplexe kann sich aber auf das Transportverhalten von Uran auswirken. Im Unterschied zu dieser Annahme scheinen uranhaltige Verbindungen mit den häufig vorkommenden Carbonsäureliganden, v. a. auch als ternäre Komplexe mit Fe(III), nach bisherigem Untersuchungsstand nicht immer abbaubar, die Komplexe mikrobiologisch also oft nicht zerstörbar zu sein (FRANCIS 2006). Andere Untersuchungen gehen von einem Abbau der Liganden aus, begründen aber eine fehlende Freisetzung von Uran mit Sorption an den Zellwänden der

---

<sup>16</sup> Die Abkürzung EPS wird einschränkend auch für reine Polysaccharid-Exopolymere als extrazelluläre, polymere Substanzen verwendet. Dem gegenüber steht z. B. auch die Verwendung von PGA für Polyglutamat-Exopolymere.

bakteriellen Biodegradierer (BENCHEIKH-LATMANI et al. 2003). Auch die Biodegradation von Uranyl-Citrat-Komplexen (Chelatkomplex mit Zitronensäure) ist unter manchen Bedingungen nicht möglich (FRANCIS 1998) (vgl. Kap. 3.4.2.1); Uran kann aber mittels Lichteinwirkung (Photodegradation) aus diesen Komplexen freigesetzt werden (FRANCIS & DODGE 1998).

#### *3.4.3.11 Zusammenfassung: Bedeutung und Grenzen der mikrobiologischen Umsetzung von Uran in Wetlands*

Mikrobiologische Prozesse sind der maßgebliche Effekt bei der Uranfixierung in Wetlands, zumal sie die Reaktionsrate bei der Uranreduktion bestimmen. Auch die Bindung von Uran an der Zelloberfläche bzw. der Transport in die Zelle hat eine hohe Kapazität, insbesondere bei den für Wetlands typischen mikrophytischen Algen. Vor allem im Vergleich zu anorganischen Eliminationsverfahren, z. B. über Ionenaustauscher oder Aktivkohle, können mikrobiologisch unterstützte Verfahren eine deutlich höhere Menge an Uran im Bezug auf die Trockensubstanz entfernen. Aber auch bei diesen Verfahren ist die jeweilige Höhe der Uranfixierung sehr unterschiedlich. Während für Biosorption an Mikroorganismen Werte von bis zu 0,4 g Uran pro g Zelltrockenmasse dokumentiert sind, wurden durch Bioakkumulation in Wetlands höhere Mengen, etwa 2 g Uran pro g Zelltrockenmasse aufkonzentriert. Dies verdeutlicht das Potenzial für den Einsatz von (stoffwechselaktiven) Algenprodukten in der technisierten Bioremediation. Durch Bioreduktion wird durchschnittlich eine noch höhere Immobilisation pro g Zelltrockenmasse ermöglicht. In der Literatur werden Werte bis zu 11 g Uran genannt (s. o.). Bei der Biomineralisation von U(VI)-Spezies wurden vergleichbare 9 g Uran angereichert. Solche überwiegend unter Laborbedingungen erreichten Akkumulationsraten können in Wetlands wohl nur angesetzt werden, wenn das Milieu für die jeweiligen Prozesse optimal ist und eine hohe Anzahl der erforderlichen Organismen vorliegt. Die Erprobung erfordert Geländestudien.

Im natürlichen Milieu können sich von Mikroorganismen bereitgestellte Chelatbildner, ebenso Änderungen des Mikromilieus z. B. durch ausgeschiedene Stoffwechselprodukte, kritisch auf die Retentionskapazität von Wetlands auswirken, wenn hochmobile Uranspezies entstehen. Das Verhalten von Chelaten ist ambivalent. Während manche Chelatkomplexe mit Uran die Reduktion von Uran forcieren, halten andere sogar unter reduzierenden Verhältnissen Uran in Lösung, wodurch die Gefahr des Austrags aus dem Wetland steigt.

Die meisten der beschriebenen, mikrobiologischen Prozesse sind unter dem Aspekt primärer **Aufkonzentrierung** von Uran im Wetland zu betrachten. Sie haben den Effekt, dass Uran aus der Lösung entfernt wird und am oder im Feststoff (z. B. Bakterienzelle) angereichert wird. Kationische Uranyl-Lösungskomplexe beispielsweise, darunter die häufigen Uranyl-Hydroxylkomplexe in zirkumneutralen Wässern, neigen zur Sorption an negativ geladenen funktionellen Gruppen der Zellwände von Mikroorganismen. Die Menge des sorbierten Urans hängt von der Anzahl und Verteilung von Liganden an den Zellwänden ab. Eine Beschreibung mit Freundlich- oder Langmuir-Isothermen ist oftmals möglich, wodurch Anhaltspunkte für Sorptionsmechanismen und für maximale Sorptionskapazitäten gegeben sind (vgl. KALIN et al. 2005).

Biosorbiertes Uran sinkt spätestens beim Tod des Mikroorganismus zusammen mit der Zelle oder mit Detritus ab und wird so dem Substrat eingegliedert. Es kann jedoch resuspendiert oder remobilisiert werden. Nachfolgelösungen sind daher zwingend erforderlich. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist davon auszugehen, dass bei den bekannten mikrobiologischen Rückhaltemechanismen für Uran nur durch Bioreduktion und Biomineralisation in Form von U(IV)-Mineralen eine **Langzeitstabilität** gewährleistet werden kann. Die Festlegung der Minerale erfolgt im Substrat und setzt voraus, dass reduzierende Verhältnisse aufrecht erhalten werden. Auch technisierte Eingriffe, z. B. der Einsatz von

Bioreaktoren oder die Nachschaltung reaktiver Wände, könnten dazu dienen, aus der Lösung angereichertes Uran in eine stabile Form überzuführen (vgl. Kap. 6.2.6.4). Insgesamt ist das Verständnis, wie mikrobiologisches Wachstum in Wetlands gefördert und aufrecht erhalten werden kann, und die Kontrolle der entsprechenden ökologischen Erfordernisse die Grundlage der Wasserbehandlung in Wetlands.

### 3.4.4 Rolle von Substrat und Makrophyten in der Uranrückhaltung

#### 3.4.4.1 Evolution eines künstlich angelegten Wetlands

Die wichtigsten Komponenten eines Wetlands sind neben der Wasserphase das (wassergesättigte) Substrat aus organischem und anorganischem Boden bzw. Sediment und der Bewuchs mit Makrophyten (Gefäßpflanzen, aquatische Moose und größere Algen). Nach Beobachtungen an natürlichen Wetlands ist davon auszugehen, dass das organische Substrat eine entscheidende Rolle als Uranfänger und -speicher spielt (TITAYEVA 1967, OWEN et al. 1992). Im Substrat finden die meisten der o. g. hydrogeochemischen und mikrobiologischen Prozesse statt. In geringerem Ausmaß sind pflanzenphysiologische Prozesse an Urantransfer und -fixierung beteiligt.

Sedimente und organischer Detritus akkumulieren in einem Wetland in Folge langsamer Fließgeschwindigkeiten und der charakteristischen, hohen Erhaltungsrate im Wetlandmilieu und bilden bzw. ergänzen auf diese Weise das Wetlands substrat. In-situ vorkommende, lebende und abgestorbene Organismen, dabei v.a. Makrophyten, sind die Hauptquelle des **organischen Substrates**. Im Wetlandmilieu wird im Vergleich zu terrestrischen Böden wenig Substanz mineralisiert, sondern überwiegend in organische Bestandteile zerlegt. In Folge der Wassersättigung bzw. des Sauerstoffdefizits wird das Material aber nur ungenügend abgebaut, was sich, je nach Nährstoffangebot, in unterschiedlich starkem Humifizierungsgrad und, je nach Zusammensetzung, unterschiedlichem Zersetzungsgrad der Streu ausdrückt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Der verzögerte Abbau der Streu bewirkt trotz relativ geringer Primärproduktionsraten in abgeschlossenen Wetlands (z. B. ombrogenen Mooren) die Anreicherung organischer Substanz. Die höchste Produktivität wird erreicht, wenn das Wetland nur saisonal, etwa zu 50 % der Zeit, überflutet wird (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Ein Humuskörper ab einem Gehalt von > 30 Gew.-% organischer Substanz wird als Torf definiert (ZIECHMANN & MÜLLER-WEGENER 1990), wobei es sich im geologischen Sinn um ein organisches Sediment handelt.

Neben der Genese ermöglicht die **Vegetation** eine weitere Systematik der Wetlands. So sind Schilf (*Phragmites*), Rohrkolben (*Typha*) und Seggen (*Carex*) typisch für Niedermoore, bei stärkerer Verlandung nehmen Erlen (*Alnus*) und Weiden (*Salix*) zu (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Torfmoose (*Sphagnum*-Arten) sind typische Pflanzen eines nährstoffarmen, ombrogenen Hochmoores mit geringem Humifizierungsgrad. Ein hoher minerogener Eintrag in das Wetland begünstigt die Entwicklung von subhydrischen bis semiterrestrischen Mineralböden mit typischen Helophytenarten wie Binse (*Juncus effusus*), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*), Kalmus (*Acorus calamus*), Teichsimse (*Scirpus lacustris*) oder Wasserschwertlilie (*Iris pseudacorus*) (ibid.).

Die Besiedlung und Bioturbation durch **tierische Makroorganismen** kann zu sekundären Umlagerungen im Wetlands substrat führen. Sie birgt dazu die Gefahr eines Transfers von Stoffen in höhere Nahrungsebenen und einer räumlichen Weiterverbreitung der eingetragenen Stoffe, was aufgrund der Toxizität von Uran äußerst unerwünscht ist. Aus diesem Grund sollte die Erreichbarkeit für höhere Tiere eingeschränkt werden, z. B. indem Zäune und Vogelscheuchen errichtet werden.



#### 3.4.4.2 Rolle der Substrat-Biomasse in der Uranrückhaltung

Entscheidende Parameter für eine erfolgreiche Uranrückhaltung in einem Kompostwetland sind die chemischen Bedingungen im Substrat, die von einer adaptierten Biozönose gesteuert werden. Die mikrobiologisch stimulierte Redoxsequenzierung (vgl. Kap. 3.4.1 und Tab. 3.4-2) führt zur Änderung des Redoxpotenzials des Bodens. Das **Redoxmilieu** in Wetlands wird mit steigender Wassersäule und höherer Substratdicke zunehmend reduzierender (vgl. Kap. 3.4.1.1), was die Wahrscheinlichkeit der „reduktiven Fällung“ von Uran erhöht. Vor allem Torfsubstrate steuern die Entwicklung kritischer pH- und  $E_H$ -Bedingungen im Hinblick auf eine Uranimmobilisierung. Darin kann sich meist innerhalb der obersten Dezimeter, knapp unterhalb der Wasseroberfläche, ein anaerobes Milieu mit geeigneten Bedingungen für Sulfatreduktion und Methanogenese etablieren (BOZKURT et al. 2001).

Mit abnehmenden Redoxpotenzialen treten auch charakteristische **pH-Wert**-Änderungen auf. Der pH-Wert saurer, organikreicher Böden steigt i. d. R. zunehmend an, da Reduktionsreaktionen Protonen verbrauchen (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Aus diesem Grund entwickeln anaerobe Böden mit der Zeit neutrale bis leicht alkalische Milieubedingungen (VADAS & SIMS 1998). Andererseits weisen reine Torfsubstrate oft erhöhte Aziditäten mit niedrigen pH-Werten auf, die auf Mechanismen wie hohe Hydrogenionen-Austauschkapazität von *Sphagnum*, die Produktion organischer Säuren während der Dekomposition sowie auf langsame, oxidative Bildung von Schwefelsäure zurückgeführt werden (MITSCH & GOSSELINK 2000). In natürlichen Torfböden entwickeln sich pH-Werte zwischen 2,6 und 7,5 (MITSCH & GOSSELINK 2000), wobei höhere pH-Werte normalerweise ein höheres Nährstoffangebot voraussetzen (DENHAM et al. 2004). Je saurer das pH-Milieu ist, desto löslicher ist das Uranylion, da es i. d. R. im sauren Milieu desorbiert wird. Torf zeigt die höchste Uran-Sorptionskapazität bei pH 6 (MORRISON & SPANGLER 1992). In karbonatreichen Lösungen wiederum wird Uran durch Torf nicht angereichert (ZIELINSKI & MEIER 1988). Solche Lösungen sind sogar in der Lage, Uran aus Torfsubstraten auszulaugen. In Abhängigkeit von der Konzentration des total gelösten Karbonats kann Torf also nicht nur als Senke, sondern auch als Quelle für Uran wirken (ibd.).

In anaeroben Wetlands erfolgt die Biodegradation des Pflanzenmaterials verlangsamt im Wesentlichen durch Bakterien und Pilze (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001) unter Nutzung alternativer Oxidationsmittel (vgl. Kap. 3.4.1), wodurch Oberflächen und damit Sorptionsflächen am organischen Material vergrößert werden. Die Pflanzenstreu-Lage im Wetland ist ein hervorragender Lieferant für Nährstoffe und Energie und enthält daher eine hohe Anzahl von Mikroorganismen ( $10^9$  bis  $10^{10}$  pro g Trockenmasse) (KJOLLER et al. 1985, zitiert in REDDY et al. 2000). Die Sorption an dieser Biomasse wird von DUFF et al. (1999) als der wirksame Faktor für die Uranentfernung beschrieben, der sogar die Bioreduktion von Uran verhindern kann (s. Kap. 3.4.3.4). **Biosorption an makrophytischer Biomasse**<sup>17</sup> unterscheidet sich von der an Mikroorganismen v. a. im Ursprung der Liganden. Bei höheren Pflanzen bildet das Polysaccharid Cellulose, das weltweit bedeutendste Biopolymer (MERTENS 1997-2005), den Hauptbestandteil der Zellwände, neben Hemicellulose, Lignin und Pektin. Ein Substrat aus Torf besteht demzufolge überwiegend aus Cellulose und dem persistenterem Lignin<sup>18</sup>, wobei diese teilweise zu Huminstoffen mit niedrigeren Molekulargewichten abgebaut werden. Vor allem die hochmolekularen organischen Verbindungen wie **Lignin**, aber auch die spezifische Oberfläche des Torfes mit über 200 m<sup>2</sup>/g und die Porosität von bis zu 95 % (BROWN et al. 2000), befähigen Torf zum Einsatz als Sorptionsmedium (MORRISON & SPANGLER 1992, SCHERER et al. 2000), besonders im pH-Bereich von 3,5 bis 6,5 (BROWN et al. 2000). Metallsorption an Torf soll

<sup>17</sup> Als pflanzliche Biomasse wird die gesamte, durch Photosynthese entstandene Substanz bezeichnet.

<sup>18</sup> Lignin ist in Niedermoor torfen dominanter als in *Sphagnum*-Torfen. *Sphagnum* enthält zudem kein Lignin *per se*, jedoch dem Lignin-Molekül vergleichbare Phenole (YAVITT et al. 2005).

insgesamt das Resultat einer Reihe von Mechanismen sein (BROWN et al. 2000) und nicht nur aus der Anzahl der Austauscherplätze (ermittelt als Kationenaustauschkapazität) folgen. Dagegen wurde eine **Gesetzmäßigkeit** für unterschiedliche Kationen nach valenz-, größen- und gruppenspezifischen Merkmalen formuliert (WIEDER 1990). Effizienzunterschiede organischer Substrate im technologischen Einsatz, z. B. in reaktiven Wänden für Bergbauwässer (MORRISON & SPANGLER 1992), ergeben sich also aus der Art des pflanzlichen Ausgangsmaterials, aus dem Zersetzungs- und Humifizierungsgrad, aus einer eventuellen Vorbehandlung und aus dem betrachteten Metall.

Pflanzliche Biomasse ermöglicht einen **Kationenaustausch** bevorzugt mit aliphatischen und polyphenolischen Hydroxyl- und Carboxylgruppen (KRÄUTER 2001). Beim Abbau pflanzlicher Kohlenhydrate und Aromaten entstehen Huminstoffe mit den funktionellen Hauptgruppen Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonyl- und Aminogruppen (BALLENWEG 2005), wobei Komplexe zwischen phenolischen Hydroxylgruppen (z. B. der Lignine und Catechole) und Actiniden wie Uran häufig sind (KÖHLER & VÖLSGEN 1998). Dieser (unspezifische) Ionenaustausch an Huminstoffen wird als Sonderfall der Sorption gesehen (vgl. Kap. 3.4.2.2), da neben elektrostatischen Wechselwirkungen zusätzlich oder ausschließlich kovalente Bindungen vermutet werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). **Metallorganische Komplexe** zwischen dem Uranylion und Huminsäuren an Huminstofffestphasen können je nach Ligandenstruktur in Form stabiler **Chelatkomplexe** vorliegen. In Abhängigkeit vom pH-Wert können Huminsäuren aufgrund der Ausbildung kolloidaler Chelate als Senke für Uran gelten, wohingegen niedermolekulare Fulvosäuren über einen breiten pH-Bereich (WALTON-DAY 1999) zum Austrag von Uran in Form löslicher Chelatkomplexe beitragen (HERMS & BRÜMMER 1984, BOZKURT et al. 2001). Die Bedeutung organisch gebundenen Urans in natürlichen Wetlands wird in einer Vielzahl von Studien herausgestellt (z. B. OWEN et al. 1992, CHURCH et al. 1996, ELBAZ-POULICHET et al. 1997, DOWDALL et al. 2005), dagegen werden Details der Wechselwirkungen selten beschrieben (wie z. B. in IDIZ et al. 1986, ZHANG et al. 1997, PAYNE et al. 1998). Das Auftreten organischer U-Komplexe wird oft vermutet oder indirekt aus den Ergebnissen sequenzieller Extraktionen von Wetlands substraten abgeleitet (z. B. FERDELMAN 1988, zitiert in CHURCH et al. 1996, sowie KAPLAN & SERKIZ 2001). Die direkte Spezifizierung von Uranverbindungen an Wetlandsedimenten ist bisher kaum erfolgt (SOWDER & BERTSCH 2002). VON BORSTEL (1984) beschreibt die Festlegung von Uran an Torf in Form von Uranylhumaten als Ionenaustauschprozess. Dass über die Festlegungsprozesse von Uran an Torf grundsätzliche Unklarheiten herrschen bzw. dass unterschiedliche Mechanismen in Frage kommen, zeigt auch ein Review-Artikel von BROWN (2000). Darin werden die Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Torf zusätzlich mit weiteren möglichen Modellvorstellungen erklärt, nämlich Komplexierung (s. a. IDIZ et al. 1986) oder Oberflächenadsorption (s. a. LOPATKINA 1967). Die **Kapazität** der Sorption am organischen Substrat ist beschränkt durch die angebotenen Sorptionsplätze und daher endlich, solange nicht neue Oberflächen in ausreichender Menge nachgeliefert werden (s. nächstes Kap. und 3.4.5.3). Die Effizienz ist am höchsten bei niedrigen Schadstofffrachten.

**Zusammengefasst** sind die Wechselwirkungen im Substrat entscheidend für die Uranrückhaltung. Zur Aufrechterhaltung reduzierender Bedingungen ist metabolisierbarer  $C_{org}$  nötig, aber auch ein moderater Chemismus des Boden- und Porenwassers, um mikrobiologische Aktivitäten zu unterstützen. Das Substrat muss degradierbar sein und ausreichende sowie geeignete Oberflächen für Sorptionsvorgänge anbieten. Zur Festlegung von Uran trägt die Bildung von Chelatkomplexen mit Huminsäuren bei, wohingegen mit Fulvosäuren die Gefahr der Weiterverbreitung ansteigt. Die Verwendung eines Ausgangsmaterials, das nur untergeordnet Fulvosäuren bildet, wäre anzustreben; grundsätzliche Forschungsarbeiten zum Verständnis der Bildung von Fulvosäuren sind jedoch noch

ausstehend (THESE 2005). Beobachtet wurde ungünstigerweise ein erhöhter Fulvosäureanteil in Waldböden und Wetlandböden, sowie generell in der aquatischen Phase.

#### 3.4.4.3 *Rolle der Vegetation in Wetlands zur Uranrückhaltung*

Hydrophile Pflanzen optimieren das Gesamtsystem „Wetland“ primär durch Rhizosphäreneffekte (s. u.) sowie physikalisch-pflanzenphysiologische Prozesse, und erst sekundär durch direkte Phytoremediation (Kap. 3.4.4.4). Letztere sieht definitionsgemäß (HAZEN et al. 2003) eine Aufnahme (Bio- bzw. Phytoakkumulation) und Transformation des Schadstoffes Uran im Inneren der Pflanze vor. In Wetlandssystemen für Bergbauwässer wurde erkannt, dass Pflanzen beim mittelfristigen Einsatz technologisch ausgereifter Substratmischungen weggelassen werden könnten (YOUNGER et al. 2002), da sie kein Hauptelement der Metallrückhaltung und Säureneutralisation sind (vgl. Kap. 3.3.2). Es ist jedoch sinnvoll, eine langfristige Lösung anzustreben, bei der die Vorteile einer Bepflanzung stichhaltig sind.

Einen großen Nutzen bietet die Vegetation in diesen Systemen durch **physikalisch-pflanzenphysiologische Effekte**. Wasserangepasste Pflanzen durchwurzeln das Substrat und verbessern u. U. die Hydraulik (BRASKERUD 2001). Sie wirken als isolierende Schicht im Winter und stabilisieren die Oberfläche (BRIX 1997). Eine etablierte Vegetation filtert mechanisch und verlangsamt die Durchströmung. Letzteres wird von SKOUSEN et al. (1994) als Hauptfaktor angesehen, da daraus eine verlängerte Reaktionszeit für hydrochemische und mikrobiologische Prozesse in Wetlands resultiert, aber auch die Partikelsedimentation erhöht ist. Pflanzen bieten weiterhin **Besiedlungsfläche** für Mikroorganismen und ermöglichen in der Kombination der aufgeführten Effekte die Bildung von „Microenvironments“ innerhalb der Wassersäule (ANDERSON et al. 1993, DAVIS 1998). Beispielsweise wurden häufig Eisenhydroxidausfällungen an Pflanzenwurzeln beschrieben, mit denen Spurenelemente sorptiv akkumuliert werden können (vgl. Kap. 3.3.2, 3.4.2.2 und 3.4.2.3) (BATTY et al. 2000, JACOB & OTTE 2003). Ein Hauptfaktor des direkten Uranrückhaltevermögens von Pflanzen ist die Bereitstellung von Oberflächen für Austauschvorgänge (**Biosorption**). Abgestorbenes Pflanzenmaterial stellt weitere Flächen zur Besiedlung bzw. zur Sorption zur Verfügung (Kap. 3.4.4.2).

**Hydrophyten** (Wasserpflanzen) und **Helophyten** (Sumpfpflanzen) sind Pflanzen, die speziell auf wassergesättigte Böden angepasst sind und zeitweise oder permanente Staunässe bzw. Überflutung kompensieren können. Sie sind auch bei anaerobem Milieu in der Rhizosphäre lebensfähig, da sie oberflächennahe Adventivwurzeln und ein **Aerenchym** ausbilden. Über das Aerenchym, das Spross, ggf. Blätter, ggf. Wurzeln und Rhizom durchzieht, ist ein Gasaustausch mit der Atmosphäre bis in die Wurzelspitzen möglich, wodurch zum einen die Pflanze mit Sauerstoff versorgt (Respiration), zum anderen Sauerstoff und Wasserdampf an die Atmosphäre abgegeben (Transpiration) werden kann (ITRC 2001). Somit wird O<sub>2</sub> aus der Luft in die Rhizosphäre im wassergesättigten Boden eingetragen (ARMSTRONG & ARMSTRONG 1990) und steht für mikrobielle Oxidationsvorgänge im Wurzelraum zur Verfügung. Bei geeigneten Redoxverbindungen in der Nähe des Wurzelcortex (Wurzelsrinne) können Elektronenakzeptoren, also reduzierte Schadstoffverbindungen wie U(IV), **mobiliert** werden, was die Pflanzenaufnahme ermöglicht (WOOD & SHELLEY 1999). In Wetlands wurde aber auch beobachtet, dass die gelösten Urankonzentrationen bei Wiederbelüftung sinken. Ein Beispiel ist die Ausbildung oxidischer „Microenvironments“. Eine derartige Abnahme kann dadurch erklärt werden, dass Uranyl-Lösungskomplexe mit DOC („dissolved organic carbon“) oder mobilen Huminstoffen infolge des Sauerstoffeintrags am aeroben Boden sorbiert werden, während CO<sub>2</sub> entweicht (AMRHEIN et al. 1993).

Zur typischen Wetlandvegetation gehören **Torfmoose** (*Sphagnidae* mit der einzigen Gattung *Sphagnum*), die häufigsten Pflanzen in torfbildenden Moosgesellschaften (HAYWARD & CLYMO 1982, zitiert in GAUDIG 2001). Das Blattgewebe der Torfmoose besitzt großlumige, abgestorbene Zellen (Hyalocysten), der Spross eine geeignete Außenhaut (Hyalodermis) zur Wasserspeicherung. Die eingerollten, überlappenden Blätter mit einer hohen, spezifischen Oberfläche wirken als Kapillarsystem (MITSCH & GOSSELINK 2000), zumal Sphagnen nicht in der Lage sind, Wasser aktiv von unten nach oben zu transportieren (HAYWARD & CLYMO 1982, zitiert in GAUDIG 2001). Diese kapillare Wasserspeicherung funktioniert auch noch bei abgestorbenen Pflanzen. *Sphagnum* besitzt keine Wurzeln, sondern nur beblätterte Sprosse, die unten absterben und folglich Torflagen aufbauen (VON SENGBUSCH 2004). Es entzieht dem Boden selektiv Anionen und Protonen, wodurch das Innere eines Torfkörpers saure pH-Werte aufweist (ibd.). Torfmoose produzieren zudem saure Sekrete, deren Säurereste (Polygalakturonsäuren) v. a. an der Zellwand lokalisiert sind und auf diese Weise die **Kationenaustauschkapazität** dieser Moospezies enorm steigern (CLYMO & HAYWARD 1982, zitiert in MITSCH & GOSSELINK 2000). Bei der Durchströmung torfmooshaltiger Böden<sup>19</sup> werden durch den Kationenaustausch H<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt, was die Entwicklung niedriger pH-Werte im Moor ankurbelt und damit die Besiedlung durch andere Organismen erschwert. Zufließende Wässer mit hohen Kalziumgehalten und hohen pH-Werten schädigen das Wachstum der Torfmoose, ebenso saure Wässer mit pH-Werten unter 3 (MONEY 1995, PFADENHAUER & KLÖTZLI 1996, zitiert in GAUDIG 2001).

Der Begriff „**Rhizosphäreneffekte**“ beschreibt eine Reihe typischer Auswirkungen, die auf einen Umkreis von 5 mm um einzelne Pflanzenwurzeln beschränkt sein sollen (PLUGGE 2001) und eine Folge des Stoffeintrags in die Rhizo- und angrenzende Pedosphäre sind. Die pflanzlichen Abbauprodukte C, N und P dienen dort heterotrophen Mikroorganismen als Nahrungs- und Energiequelle bzw. als **Substrat** für metabolische und cometabolische<sup>20</sup> Prozesse wie die Uranreduktion. Auch durch lebende Vegetation wird organisches Material<sup>21</sup> in das Wetland eingetragen, z. B. indem sich Teile der Wurzeln ablösen (**Rhizodeposition**). Im Bereich der Rhizosphäre kann abgestorbenes Pflanzenmaterial Einfluss nehmen auf Parameter wie pH-Wert und Redoxpotenzial, und es kann die Bodenstruktur verändern (ANDERSON et al. 1993, MOORMANN 2001). Das hat Auswirkungen auf die Durchlässigkeit für Wasser- und Gasphasen und prägt das Mikromilieu für Mikroorganismen mit. Eine weitere Rhizodeposition sind organische Verbindungen (Dicarbonsäuren, Aminosäuren, Phytosiderophore usw.), die mittels der Pflanzenwurzeln exsudiert werden (SCHWITZGUÉBEL 2004). Diese **Wurzelexsudate** enthalten z. B. Acetat, das für heterotrophe Mikroorganismen als Kohlenstoffquelle dient (Chemoorganotrophie) (KÖHLER & VÖLSGEN 1998), wodurch deren Aktivität ansteigt. Auf diese Weise kann sich als wesentlicher Rhizosphäreneffekt ein spezielles, **wurzelassoziertes Bakterienkonsortium** entwickeln. Der Eintrag von Sauerstoff über die Pflanzenwurzeln, eine Eigenschaft von Wetlandpflanzen (Kap. 3.4.4.5), ist dagegen hinderlich für die Aktivität obligater Anaerobier. Bekannt ist auch die aktivitätshemmende Wirkung bakterizider

<sup>19</sup> Die Benennung „Boden“ eines Moores umfasst i. d. R. nur die stoffwechselaktive, oberste Zone eines Torfkörpers, wohingegen Torf als geologisches Substrat den Körper aus toten Sphagnen bzw. anderen, abgestorbenen Pflanzen wie *Carex* umschreibt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

<sup>20</sup> Beim Cometabolismus wird ein Fremdstoff, in diesem Fall Uran, durch Enzyme transformiert, die eigentlich für andere Substanzen (z. B. Eisen oder Sulfat) spezifisch sind. Diese Substanzen müssen gemeinsam mit Uran vorliegen, da sie die C- und Energiequelle bilden. Der transformierende Organismus kann aus Uran keinen Nutzen ziehen (BALLENWEG 2005).

<sup>21</sup> Organisches Material (OM) in Böden, im Sinne von organischen Verbindungen, also fast alle Verbindungen des Kohlenstoffs. Sie umfassen Huminstoffe (Humin-, Fulvosäuren und Humine) und nicht-humine Stoffe wie z. B. organische Säuren, Peptide und Ligninfragmente (WALTON-DAY 1999).

Substanzen aus der Wurzelexsudation (MOORMANN 2001). Ein nur für die Phytoremediation (s. Kap. 3.4.4.4) erwünschter Rhizosphäreneffekt, der aus der Rhizodeposition resultiert, ist die **Mobilisierung** anorganischer Schadstoffe durch die eingetragenen organischen Komplexbildner, wodurch die Urankonzentration in der Bodenlösung erhöht werden kann. Umfangreiche Exsudation von Oxalsäuren mit Auswirkungen auf die Uranmobilität wurde von *Lemna gibba* berichtet (MKANDAWIRE et al. 2004, MKANDAWIRE et al. 2006). Erhöhte Mobilität im Sinne von Wasserlöslichkeit bedeutet aber nicht zwangsläufig, dass die Pflanzenverfügbarkeit unmittelbar ansteigt (BERGMANN et al. 2006).

Pflanzen haben die Fähigkeit, Schwermetalle aufzunehmen, was bei den Methoden der Phytoremediation (Kap. 3.4.4.4) genutzt wird. Intrazellulär aufgenommen und transloziiertes Uran (vgl. Kap. 3.4.3.8) ist irreversibel festgelegt und kann nur durch destruktive Techniken zurück gewonnen werden. Die Pflanzenaufnahme (**Phytoakkumulation**) von Uran in Wetlands wird als kritisch angesehen, da sie die Gefahr des Transfers toxischen Urans in höhere Nahrungsebenen birgt (ROBERTSON et al. 2003). In Wetlands, die zur Wasserbehandlung eingesetzt werden, ist das Überleben der Vegetation aufgrund typischerweise hoher Konzentrationen einzelner Schadstoffe beschränkt auf schadstofftolerante Pflanzen. SHEPPARD et al. (1992) haben mit Toxizitätsuntersuchungen von fünf Pflanzenspezies an elf Böden bei neun unterschiedlichen Urankonzentrationen erkannt, dass bis zu 300 mg/kg U die Pflanzen nicht schädigen (zitiert in HOSSNER et al. 1998). Als einheimische **urantolerierende Pflanzen** sind beispielsweise Holunder (*Sambucus nigra* und *S. racemosa*) und Rote Heckenkirsche (*Lonicera xylosteum*) bekannt (STEUBING & HANEKE 1993). In belasteten Wässern aus Urantailings (0,03 bis 300 mg/L U) wachsen Schwimmpflanzen der Gattung *Lemna* unbeschadet (MKANDAWIRE et al. 2004); diese Hydrophytenspezies ist häufig in uranbelasteten Wetlands zu beobachten (Kap. 5.1.2.2). Toxische Effekte können durch die Pflanzen selbst vermindert werden, indem sie die Schadstoffe in der Rhizosphäre festlegen (z. B. durch Sorption), mit Hilfe von Wurzelexsudaten umwandeln bzw. fixieren (z. B. durch Reduktion) oder in die Pflanze selbst aufnehmen und deponieren (s. Kap. 3.4.4.5). Ein dabei möglicher Effekt ist die intrazelluläre **Biominalisation** von Uran. Interessanterweise wurde für das Bartgras *Schizachyrium scoparium* ein hormetischer Effekt durch abgereichertes Uran beschrieben (MEYER et al. 1998). Es wird davon ausgegangen, dass sich die einwirkende Strahlung biopositiv auswirkt, was sich in gesteigertem Wachstum auf Böden mit Urankonzentrationen zwischen 50 und 500 mg/kg äußerte. Als Ursache kann u. a. eine vermehrte Aufnahme von Phosphor über Uranyl-Phosphat-Komplexe impliziert werden.

Angaben zur **Kapazität** der Biosorption an lebenden Gefäßpflanzen sind meist nicht klar von echter Pflanzenaufnahme abgetrennt, was vermutlich auch in der Aufbereitung der zu analysierenden Pflanzen begründet ist. Bei dem i. d. R. praktizierten, intensiven Spülen der Wurzeln nach der Ernte sollte mikroskopisch überprüft werden, ob feste Beläge vollständig entfernt wurden. Eisenreiche Präzipitate auf den Wurzeln sind beispielsweise hervorragende „Fänger“ für Spurenelemente wie Uran (OVERALL & PARRY 2004, DIENEMANN et al. 2006), können aber auch die Phytoakkumulation behindern (BATTY et al. 2000). Laborstudien zum Einsatz von Schwimmpflanzen wie Wasserlinsen, dabei v. a. *Lemna gibba*, zeigen, dass ihre Aufnahmekapazität bzw. Wachstumsrate von der gelösten Urankonzentration abhängt. Sie konnten bis zu 900 mg/kg U (annähernd 0,001 g/g Trockenmasse) anreichern (MKANDAWIRE et al. 2004), wobei Biosorption an, sowie Biominalisation an und in den Wasserlinsen (vgl. Kap. 3.4.4.4) gezeigt wurden (MKANDAWIRE et al. 2006).

In Laborversuchen und in Feldexperimenten mit Hydrokultur-Rhizofiltrationsanlagen konnte für Sonnenblumen (*Helianthus annuus*) eine hohe Assoziation von Uran mit den **Pflanzenwurzeln**

nachgewiesen werden (DUSHENKOV et al. 1997). Der Mechanismus blieb unklar, Biosorption sollte jedoch deutlich dominiert haben. Kinetikuntersuchungen und deutlich geringere Urangelhalte im Spross sprechen gegen eine intensive Uraufnahme ins Innere der Pflanzen (DUSHENKOV et al. 1997). Bei relativ hohen gelösten Urankonzentrationen ( $\geq 2,4 \text{ mg/L}$ ) wurden in der Wurzel-trockenmasse  $[\text{mg/kg}]$  bis zu 30.000-fach höhere Konzentrationen als im Wasser  $[\text{mg/L}]$  erzielt; die **Effizienz** der Wasserreinigung erreichte 95 % innerhalb kürzester Zeit. Der Anreicherungsfaktor war bei Lösungen mit 0,01 bis  $2,4 \text{ mg/L U}$  zwar unabhängig von der Urankonzentration, bei pH 5 jedoch etwa doppelt so hoch wie bei pH 7. Auch bei zweiwöchiger Versuchsdauer wurde mit der Spross-Trockenmasse i. d. R. weniger als 2, maximal aber  $< 5 \text{ mg/kg U}$  angereichert, während die Wurzel-Trockenmasse über 1 % U konzentrierte (ca.  $0,012 \text{ g/g}$ ). Weiterhin wurden die giftige Feuerbohne (*Phaseolus coccineus*), Rutenkohl (*Brassica juncea*) und eine kultivierte Riesensonnenblume („Mammoth giant“) getestet, wobei nur die Feuerbohne Uran einigermaßen effektiv aus der Lösung entfernte.

Beim Einsatz von getrockneter, zerkleinerter Biomasse der makrophytischen, marinen Alge *Sargassum* sp. (Tang) in Säulenversuchen wurden Anreicherungen von bis zu 0,6 g Uran pro g Zelltrockenmasse gefunden, die v. a. auf Ionenaustausch zurückgeführt werden (YANG & VOLESKY 1999). Phytoakkumulation ist dabei auszuschließen. Diese Ergebnisse sind erfolgversprechend für den Einsatz z. B. in Bioreaktoren. Die vollgeladene Biomasse im Reaktor erfordert jedoch eine regelmäßige Wartung z. B. durch Elution und zeigt daher nicht die Vorteile passiver Behandlungssysteme.

**Zusammengefasst** geht eine direkte, **pflanzenassoziierte Anreicherungswirkung** für Uran von der Biosorption v. a. an Pflanzenwurzeln aus. Besonders effektiv ist auch der Kationenaustausch an *Sphagnum*, was in natürlichen Wetlands bzw. Torfsubstraten für Uran (TITAYEVA 1967, BOROVEC et al. 1979) oder für verschiedene Metalle aus Laborstudien abgeleitet wurde (z. B. SZALAY 1964, CRIST et al. 1996). Die präsentierten Kapazitäten der Makrophyten-Biosorption ( $0,001$  bis  $0,6 \text{ g U pro g Trockenmasse}$ ) liegen im Bereich der oben aufgeführten Werte zur Biosorption an Mikroorganismen (durchschnittlich bis zu  $0,1 \text{ g/g}$ ), aber deutlich unter der Bioreduktion (bis  $11 \text{ g/g}^{22}$ ).

Der Entzug von Uran durch Aufnahme in die Pflanze ist in Wetlands unbedeutend, v. a. im Vergleich zur Festlegung im Sediment (KARATHANASIS & JOHNSON 2003). Untersuchungen z. B. von HINTON et al. (2005) zeigten, dass hochgerechnet nur 1 % der im Boden vorhandenen Gesamturanmenge in Pflanzen aufgenommen wurde. Pflanzen können jedoch als temporäre Uranspeicher fungieren (OVERALL & PARRY 2004), die den Uraneintrag in das Sediment durch ihre abgestorbene Biomasse ergänzen (vgl. nächstes Kapitel). Von einem ökologischen Standpunkt aus ist die Pflanzenaufnahme von Uran nicht anzustreben, da der potenzielle **Transfer** in höhere Nahrungsebenen ein Toxizitätspotenzial für höhere Organismen darstellt, zumal Wetlands i. d. R. ökologisch wertvolle Lebensräume mit dichter Besiedlung darstellen.

---

<sup>22</sup> Eine Uraufnahme von  $> 0,001 \text{ g/g}$  (Trockenmasse) wäre durch Hyperakkumulatoren erreichbar (s. u.).

#### 3.4.4.4 Phytoremediation als Additivverfahren in Wetlands?

Als Phytoremediation wird der Einsatz natürlich vorkommender oder biotechnologisch optimierter Pflanzen zur Sanierung kontaminierter Standorte mittels **Pflanzenaufnahme (Phytoakkumulation)** umschrieben (FLATHMAN & LANZA 1998). Diese Technologie umfasst unterschiedliche Ansätze (s. u. und Abb. 3.4-12). Es ist inzwischen unbestritten, dass terrestrische und amphibische Pflanzen nur geringe Mengen metallischer Schadstoffe aufnehmen (NOLLER et al. 1994, OVERALL & PARRY 2004), wobei die Pflanzenverfügbarkeit dieser Stoffe Grundvoraussetzung ist. Geeignete Pflanzen sollten Schadstoffe daher im Spross hyperakkumulieren, schnell wachsen und dabei hohe Mengen an Biomasse produzieren, zudem tief wurzeln und leicht zu ernten sein (CLEMENS et al. 2002). Diese Kombination ist in der Natur nicht erfüllt (ERNST 2005). Eine Optimierung der Phytoremediation ist durch bodenbezogene Maßnahmen (z. B. Zugabe von Chelatoren), pflanzenbezogene (z. B. Mykorrhizierung) und wirtschaftliche Faktoren (z. B. Rückgewinnung) möglich. Bei der klassischen Wasseraufbereitung in durchströmten Pflanzenkläranlagen oder Reaktoren werden meist anorganische Substrate und Hydrokultur bepflanzt (ATV 1998). Ein breites Anwendungsfeld sind auch Bepflanzungen terrestrischer Böden zur Dekontamination der Feststoffphase (BECKER 2000). Phytoremediation dient i. d. R. der Verminderung organischer Schadstoffe (z. B. SCHWITZGUÉBEL et al. 2002) und pathogener Keimzahlen (z. B. BAEDER-BEDERSKI et al. 2004). Organische Schadstoffe können im Unterschied zu Uran durch die Aufnahme in Pflanzen in harmlose Substanzen abgebaut werden. Auch anorganische Stoffe wie Phosphor und andere essenzielle Mineralelemente werden von Pflanzen aufgenommen und zu Synthesezwecken oder, im Fall von Spurenelementen, z. B. als Enzym-Cofaktoren genutzt. Anorganische Schadstoffe werden dagegen meist nur in geringen Mengen in Pflanzen aufgenommen und können intern nur verlagert und letztendlich festgelegt werden, oder eben wieder ausgeschieden werden. In Pflanzen natürlicher Wetlands mit Zufluss metallkontaminierter Wässer hat SOBOLEWSKI (1997) in zahlreichen Studien gezeigt, dass keine signifikante intrazelluläre Aufnahme in Wetlandpflanzen stattfindet.

Bei den ersten Anwendungen künstlicher Wetlands für uranhaltige Wässer wurde die Pflanzenaufnahme von Uran noch als primärer Dekontaminationsprozess angestrebt (DUSHENKOV et al. 1997) bzw. erwartet (GERTH et al. 2000b, GERTH & KIESSIG 2001). Auch neuere Anwendungen künstlicher Wetlands zielen darauf, jedoch als Sekundärprozess, der zusätzliche Kapazitäten für die kurzfristige Speicherung von Uran bietet (OVERALL & PARRY 2004). Es gibt langjährige Untersuchungen in Abflussbecken von Uranhalden, bei denen durch ökologisch-technische Eingriffe die Uranakkumulation in makrophytischen Algen angestrebt wurde (KALIN 2005). In solchen Becken, die auch als künstliche Wetlands gelten, konnte gezeigt werden, dass Algen der Spezies *Characeen (Nitella flexilis)* Uran mit bis zu 9 g/g Trockenmasse enorm aus der Wasserphase anreichern (KALIN 2002). Bei anderen Untersuchungen wird die Eignung der Phytoakkumulation als temporäre Ergänzungsmaßnahme dadurch verdeutlicht, dass 98 % des jährlich in Blattpflanzen aufgenommenen Urans in Folge des Blattfalls an den Boden zurück gegeben werden (SCK-EN 2002). Daraus resultiert ein hoher Uranumsatz (vgl. DIENEMANN et al. 2006) gegenüber einer begrenzten Immobilisierung von Uran in mehrjährigen, verholzten Pflanzenorganen (2 % der jährlichen Aufnahme). SERKIZ & BLUNDY (2003) nutzen den Wiedereintrag durch Blattfall in einer biogeochemischen Behandlung, indem sie reaktive Geotextilien auf den Boden ausbringen, in denen das aus der sich zersetzenden Biomasse remobilisierte Uran stabil festgelegt wird (US-Patent). Die breite Funktionstüchtigkeit dieser Technologie ist möglicherweise anzuzweifeln, zieht man eine Studie mit Bäumen in Wetlands heran. Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, dass das in den Blättern aufkonzentrierte Uran nicht auf einfache Weise remobilisiert werden konnte (DIENEMANN et al. 2006).

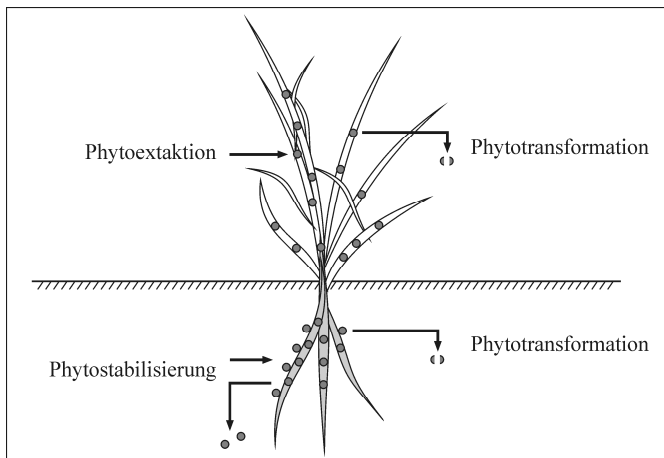


Abb. 3.4-12: Vereinfachtes Schema der unterschiedlichen **Ansätze der Phytoremediation**. Für Uran sind Phytoextraktion durch Pflanzenaufnahme und Phytostabilisierung durch eine Festlegung des Urans im Bereich der Rhizosphäre (Wurzeln, Bodenmatrix) von gewisser Bedeutung. Phytostabilisierung kann auch in Wetlands zur zielgerichteten Uranfestlegung beitragen.

Die Phytotoxizität von Uran ist gering, was sich in unbeeinträchtigtem Pflanzenwachstum auch bei relativ hohen Urankonzentrationen äußert. Warum Pflanzen Uran aufnehmen, ist unklar. Vermutungen umfassen hormetische Effekte wie Wachstumsverbesserung z. B. durch die vermehrte Aufnahme von Phosphor über Uranyl-Phosphat-Komplexe (MEYER et al. 1998) oder z. B. „Vergiftung“ als Schutzmechanismus gegenüber Insekten oder andere Herbivoren (SALT 2001). **Hyperakkumulation**<sup>23</sup> von Uran wurde bei der Chinesischen Wasserkastanie (*Eleocharis dulcis*) erkannt. Diese tropische Wetlandpflanze toleriert Uran nicht nur, sie reichert es in der Wurzelrockenmasse sogar auf bis zu 5000 mg/kg (0,005 g/g) an (OVERALL & PARRY 2004). Auch in den Zweigen der in Nordamerika heimischen, Feuchtigkeit liebenden aber langsam wachsenden Schwarz-Fichte (*Picea mariana*) wurden bis zu 2270 mg/kg (0,002 g/g) Uran angereichert (zitiert in HINTON et al. 2005). Hyperakkumulationseffekte wurden zudem bei Sonnenblumen (*Helianthus*) beschrieben (VAN DER LELIE et al. 2001), wobei es sich vermutlich nicht um echte Pflanzenaufnahme, sondern v. a. Sorption handeln sollte (DUSHENKOV et al. 1997); eine hinlängliche Unterscheidung würde eine mikroskopisch überwachte Arbeitsweise erfordern. Hohe Anreicherungsraten in Pflanzen werden ansonsten nur beim **Zusatz organischer Säuren** in der Lösung erreicht. Mit Zitronensäure hyperakkumulieren die Kohlarten *Brassica chinensis* und *Brassica juncea* Uran um den Faktor  $10^3$  im Vergleich zu Laborversuchen ohne Chelatorzugabe (HUANG et al. 1998b). Auch Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) steigerten die Uranaufnahme nach Zugabe von Zitronensäure enorm, bis 14-fach im Spross (EBBS et al. 1998). Insgesamt erfolgt die höchste Uranaufnahme bei Pflanzen mit relativ sauren Zellsäften und hoher Kationenaustauschkapazität der Wurzeln (CANNON 1957). NYQUIST & GREGER (2003) fassen

<sup>23</sup> Hyperakkumulatoren sind definiert als Pflanzen, die das 100-fache nicht-akkumulationsfähiger Pflanzen aufnehmen. Das sind mindestens 1000 mg/kg (Trockenmasse) der Metall(oid)e Co, Cu, Cr, Pb oder Ni; für Mn und Zn ist das 10-fache dieser Konzentration gefordert (BAKER et al. 1988, zitiert in ITRC 2001). Teilweise wird Hyperakkumulation nur auf die Anreicherung im Spross bezogen (z. B. ERNST 2005).



aus verschiedenen Studien zusammen, dass reine Unterwasserpflanzen eine höhere Kapazität der Metallaufnahme zeigen, was vermutlich auf einen zusätzlichen Transportpfad durch das Blattgewebe zurückzuführen ist (vgl. Kap. 3.4.4.5). Bei der Untersuchung eines natürlichen Wetlands wurden **Baumarten** gefunden, die Uran aus dem Boden transferieren (HINTON et al. 2005). Am effektivsten waren der in Nordamerika häufige Tupelobaum (*Nyssa sylvatica*) und der Amerikanische Amberbaum (*Liquidambar styraciflua*), wobei in den Blättern Maximalkonzentrationen von nur 5-8 mg/kg Uran gefunden wurden. Pflanzengesellschaft aus gemischten Baumarten erwiesen sich als leistungstärker im Vergleich zu Einzelspezies (ibd.).

Für Uran sind bisher noch keine auch für die gemäßigten Breiten geeigneten, hoch- oder sogar hyperakkumulierenden Wetlandpflanzen bekannt. Für *Carex* und halophytische Pflanzen konnte zumindest eine erhöhte Uranakkumulation gezeigt werden (SHEPPARD et al. 1995). Dennoch rückt das einen Phytoremediationseinsatz in „anaeroben“ Wetlands – der ohnehin nur bedingt anzustreben ist – noch in die Ferne, falls für die quantitative Extraktion eines Schadstoffs der Hyperakkumulation und nicht dem Biomassereichtum Vorzug gegeben wird.

In der Kombination mit Wetlands zur Wasserreinigung sind im Anbetracht der geringen Aufnahmekapazität und der zusätzlichen Expositionsgefahr Bepflanzungen zu bevorzugen, die zur temporären Uranfestlegung im Bereich der Rhizosphäre beitragen können (Abb. 3.4-12). Relevant für die Wetland-Thematik ist daher die zur Phytoremediation zählende **Rhizofiltration** bzw. **Phytostabilisierung**, d. h. die Fixierung von Schadstoffen in und an Pflanzenwurzeln und an der Bodenmatrix, womit der Schadstoffzugang in die Umgebung bzw. ins Grundwasser verhindert werden kann (RASKIN et al. 1994). Die Rhizofiltration kann eine verminderte Verfügbarkeit bis zu einer irreversiblen Festlegung z. B. durch Einbau in Zellwandbestandteile umfassen (CUNNINGHAM et al. 1996). Bedeutend für diesen Prozess ist die pflanzliche Ausscheidung organischer Verbindungen (Rhizodeposition, Kap. 3.4.4.3) (MOORMANN 2001), die indirekt zur interzellulären Aufnahme beitragen können. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass diese Rhizosphäreneffekte auch eine Uranfreisetzung bewirken können. Darüber hinaus können Bakterien und Pilze in der Rhizosphäre Kontaminanten wiederum binden, beispielsweise an EPS, und somit die Pflanzenverfügbarkeit verringern (VAN DER LELIE 1998). Die Wirkung speziell von Mikroorganismen auf unterirdisch phytostabilisiertes Uran bleibt zu untersuchen. In Kombination mit Wetlands müssen geeignete Pflanzen hydrophil sein und über eine hohe Urantoleranz verfügen (s. o.). Falls Uran nicht nur an, sondern auch in den Wurzeln akkumuliert wird, ist in Abgrenzung zur Phytoextraktion eine möglichst niedrige Transferrate in andere Pflanzenteile gefordert. In diesem Zusammenhang spielen „Excluder“-Pflanzen eine große Rolle (BERGMANN et al. 2006). Auf diese Weise bleibt Uran auf die Substratzone beschränkt. Experimente mit mykorrhizierter Gerste konnten eine sehr erfolgreiche Phytostabilisierung mit hoher Uraufnahme, aber verringertem Wurzel-Spross-Transfer zeigen (CHEN et al. 2005), jedoch handelt es sich nicht um eine Wetlandpflanze.

Eine Sanierungsmethode mit dem Ansatz der Dekontamination ist die **Phytoextraktion**, die intensive Akkumulation von Schadstoffen im Innern von Wurzeln, v. a. aber Spross und Blattwerk von Pflanzen, mit anschließender Ernte und idealerweise anschließender Wiedergewinnung der extrahierten Stoffe. Günstig ist die Verwendung rasch wachsender Pflanzen mit hohem Biomassezuwachs und einem hohen Wurzel-Spross-Transfer (ERNST 2005). Grundlegend für eine Anwendung ist jedoch das Vorliegen geeigneter Pflanzen, bioverfügbarer Schadstoffspezies und niedrig kontaminierter Bodenlösungen (ERNST 1996). Oft wird der Einsatz hyperakkumulierender Pflanzen empfohlen; andererseits sind solche Spezies nur für ein enges Schadstoffspektrum geeignet und produzieren darüber hinaus nur geringe Mengen an Biomasse, weshalb sogar davon abzuraten ist (ERNST 2005). Speziell in Wetlands kann die Schadstoffentfernung durch die Vegetation unter

Umständen erwünscht sein, jedoch ergibt sich durch die Transfermöglichkeit der Biomasse in die Nahrungskette ein neues Gefährdungspotenzial (vgl. ERNST 1996). Die Aufnahme von Schadstoffen über die Wurzeln ist eng verbunden mit den Rhizosphäreneffekten (Kap. 3.4.4.3), die zu einem komplett veränderten chemischen Milieu im Vergleich zum umgebenden Boden beitragen und dadurch die Bioverfügbarkeit von Uran aktiv steuern. Ursprünglich ist Uran nur gering bioverfügbar (ITRC 2001).

Als weitere Phytosanierungsmethode ist die **Phytotransformation** abzugrenzen, bei der die aufgenommenen Stoffe durch die Pflanze umgewandelt werden. Ähnliche Ziele hat die **Rhizosphären-Bioremediation**, bei der eine Schadstofftransformation durch pflanzenassoziierte Mikroorganismen erfolgt. Die Transformation von anorganischen Schadstoffen beinhaltet keinen Abbau zu anderen Substanzen, für manche Metalle ist jedoch eine Volatilisierung möglich (z. B. Selen und Arsen), oder eine Änderung des Redoxzustandes, was zu einer Mineralisierung in der Rhizosphäre führen kann (BROOKS 1998). Die Verlagerung von Kontaminanten in ggf. zuvor unbelastete Kompartimente wie Luft und Boden ist wiederum als kritisch anzusehen (ERNST 2005).

Phytoakkumuliertes Uran kann durch **Abernten**, beispielsweise in Kombination mit energetischer Verwertung der Biomasse, entsorgt werden. Eine Rückgewinnung im Sinne von „**Phytomining**“ ist durch Extraktion der geernteten Biomasse bzw. durch Agglomeration oder Leaching aus dem veraschenen Pflanzenmaterial möglich (US EPA 2003).

Zur **Uranspeziation in Pflanzen** gibt es kaum Untersuchungen. In Freiland- und Laborversuchen mit unterschiedlichen Pflanzenspezies auf urankontaminiertem Boden wurden von GÜNTHER et al. (2002) heterogen verteilte, uranhaltige Ablagerungen innerhalb der Pflanzen gefunden. Sie beinhalteten stets die gleichen chemischen Verbindungen, unabhängig von der Pflanzenspezies und der ursprünglichen Uranspeziation und -konzentration im Boden. Mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wurde gezeigt, dass sich unter den experimentellen Bedingungen höchstwahrscheinlich Verbindungen des Uranylkatons mit anorganischem und organischem Phosphor gebildet haben. Unterschiede zeigten sich einzig in der Zusammensetzung der U-P-Verbindungen in der Zellflüssigkeit im Vergleich zu der in den Zellfestbestandteilen. Ein weiteres Beispiel für vermutete **Biominalisation** im Innern der Pflanze zeigten MKANDAWIRE et al. (2006) anhand der Wasserlinse *Lemna gibba*. In und an ihren Blattstrukturen, den Fronds, wurden mit REM anisotrope Mineralausfällungen gezeigt, deren Chemismus (EDX-Spektrum) Uranyl-Oxalat-Spezies entsprechen könnte. Eine andere Uran-Biominalisation lassen Untersuchungen tropischen Seetangs der Abteilungen Chloro-, Rhodo- und Phaeophyta vermuten. In Rhodophyta-Spezies, die Calciumkarbonat in ihre Zellwände einbauen, wurde eine Korrelation zwischen U- und Ca-Konzentrationen gefunden, was auf den Einbau stabiler Uranyl-Trikarbonatokomplexe deutet (KALIN et al. 2005). Uran könnte dabei in Karbonate inkorporiert oder über Ionenaustausch sorbiert worden sein.

Die Angaben zur **Kapazität** der Phytoextraktion von Uran sind sehr von den Randbedingungen der Untersuchungen abhängig. Laborversuche zur Phytoakkumulation aus 1000 µM Uran-Modelllösungen resultierten in maximal 0,015 g Uran pro g Wurzel-Trockenmasse (Hyperakkumulation) und etwa 900-fach geringeren Konzentrationen im Spross von *Phaseolus vulgaris*<sup>24</sup> (VANDENHOVE et al. 2006). Bei Topfversuchen mit Uranhaltenden Boden (U ca. 100 mg/kg) und 17 verschiedenen Pflanzenspezies wurden bei einer maximalen Versuchsdauer von 42 Tagen im Spross der aus Setzlingen gezogenen Pflanzen zwischen 0,0000002 (*Brassica chinensis*) und 0,00000273 (*Brassica rapa*) g Uran pro g

<sup>24</sup> Aufgrund der hohen Urankonzentration der Lösung und der damit signifikant reduzierten Enzymaktivität in den Wurzeln muss die Entwicklung der gesamten Pflanze deutlich beeinträchtigt gewesen sein.

Trockenmasse aufgenommen (BERGMANN et al. 2006). Der Durchschnitt im Spross betrug 0,00000086 g/g, wohingegen in den Wurzeln durchschnittlich 0,0000620 g/g, also die 78-fache Konzentration erreicht wurden. In makrophytischen Algen künstlicher Wetlands in Australien wurden Konzentrationen von fast 0,015 g Uran pro g Trockenmasse gemessen (JONES et al. 1996), bei der Grünalge *Nitella* sogar enorme 9 g/g (KALIN 2002, s. o.).

Eine quantitative Gegenüberstellung erfolgt häufig über die Angabe von **Transferfaktoren** (TF), z. B. als Quotient der Trockenmassen-Konzentration von Uran in oberirdischen Pflanzenteilen und im Boden  $[=c(\text{U})\text{-Pflanze}/c(\text{U})\text{-Boden}]$ . Da aber Transferfaktoren stark von der Ausgangs-Urankonzentration im Boden und somit von Standortfaktoren und auch von den betrachteten Pflanzenteilen abhängen, ist diese Vergleichsmethode inzwischen umstritten (SHEPPARD & EVENDEN 1988, SCHÖNBUCHNER 2003 und Zitate darin). Zu bevorzugen wären Transferfunktionen aus Regressionsberechnungen (SCHÖNBUCHNER 2003).

Transferfaktoren für Uran scheinen nur für den Konzentrationsbereich, bei dem sie ermittelt wurden, gültig zu sein (SHEPPARD & EVENDEN 1988, MORTVEDT 1994, ROBERTSON et al. 2003). Vergleichende Versuche mit Hydrokultur, Sandboden und organischem Boden (RAMASWAMI et al. 2001) verdeutlichen zudem den **Einfluss des Substrates** auf die Aufnahmekapazität der untersuchten Pflanzenspezies, weshalb im Labor ermittelte Transferfaktoren natürliche Systeme u. U. überschätzen. Indem N- und  $C_{\text{org}}$ -haltige Komponenten zum Boden zugegeben werden, kann das Phytoextraktionspotenzial für manche Pflanzen und Schadstoffe manipuliert werden, ohne dass jedoch die Wasserlöslichkeit bzw. Auswaschbarkeit der Schadstoffe im Boden signifikant ansteigt (BERGMANN et al. 2006). Auch DUQUÈNE et al. (2006) fanden substratspezifisch unterschiedliche Transferfaktoren für Uran, wobei sie als Ursache jedoch schon die jeweilige Bindungsart im Substrat (im Sinne von Pflanzenverfügbarkeit) erkannten. Substratcharakteristika scheinen untergeordnet zu sein, denn die Änderung von Substratparametern unter Pflanzeneinfluss, z. B. die Menge organischer Säuren in der Bodenlösung, zeigte keinen Zusammenhang mit Änderungen der Transferfaktoren. Dagegen scheinen pflanzenphysiologische Mechanismen der Uraufnahme bedeutend für den Boden-Wurzel-Transfer und noch um ein Vielfaches bedeutender für den internen Wurzel-Spross-Transfer zu sein (ibid.). DUQUÈNE et al. (2006) fanden für den Wurzel-Spross-Transfer Faktoren zwischen 28 (*Brassica juncea*) und 1166 (*Zea mays*). Eine andere Möglichkeit ist die Angabe der Konzentrationsfaktoren zwischen Lösung und Pflanze  $[=c(\text{U})\text{-Pflanze}/c(\text{U})\text{-Lösung}]$ . Für Hydrokulturexperimente mit *Phaseolus vulgaris* wurde der Lösungs-Wurzel-Transfer mit Werten um 1,5 bis 3,5 ermittelt, wobei 99 % des gelösten Urans rasch aufgenommen wurden (LAROCHE et al. 2005). RAMASWAMI et al. (2001) erreichten in Hydrokultursubstraten Transferfaktoren  $[=c(\text{U})\text{-Wurzeltrockenmasse}/c(\text{U})\text{-Lösung}]$  in der Größenordnung von 1000, in Sandböden nur noch 1-10 und nahe an 1 in organischen Böden. Das widerspiegelt die Effizienz der Entfernung, von 60-90 % bei Hydrokultur bis 2-12 % bei Sandböden und weniger als 2 % Uranentfernung aus organischen Böden.

Verschiedene **Geländestudien** an uranbelasteten Böden lieferten **Transferfaktoren**  $[c(\text{U})\text{-Pflanze}/c(\text{U})\text{-Boden}]$  von 0,009 bis 4,1 (vgl. Review von ROBERTSON et al. 2003). SHEPPARD et al. (2005) bestimmten auf kontaminierten Standorten Faktoren bis 0,017, HINTON et al. (2005) bis 0,059 (Mittelwert 0,022). Ein Reviewwert mit 0,0045 (SHEPPARD & EVENDEN 1988) wurde als **Mittelwert** einiger hundert Literaturangaben des Boden-Pflanzen-Transfers von Uran ausgegeben. WHICKER et al. (1999) ermittelten bei Freilandexperimenten niedrigere Faktoren von 0,00021 bis 0,0018. Unterschiedliche **Treibhausstudien** mit Uran erbrachten Faktoren von 0,08 bis 0,36 für den Boden-Wurzel-Transfer und 0,0003 bis 0,002 für den Boden-Spross-Transfer (vgl. Review von ROBERTSON et al. 2003). Die von DUQUÈNE et al. (2006) erreichten Werte für den Boden-Wurzel-Transfer liegen höher, sie betragen maximal 1,38 (*Lolium perenne* bei der zweiten Ernte) bzw. 0,18 (*Brassica juncea*) für den Boden-Spross-Transfer.

Von Pflanzgefäßversuchen in Sandboden bei niedrigen Urangelhalten (0,0028 mg/kg) wurde ein enorm hoher Boden-Spross-Transfer in Jungpflanzen berichtet, mit Faktor 75,00 bei *Festuca pratensis* und 10,71 bei *Beta vulgaris* (SCHÖNBUCHNER 2003). Bei 5000-fach höheren Urankonzentrationen im Boden (13,9 mg/kg) wurden nur noch etwa 5 bzw. 20 % des vorherigen Transfers mit entsprechenden Faktoren von 3,80 bzw. 2,33 erreicht. Die letztgenannten Untersuchungen verdeutlichen die mangelnde Übertragbarkeit ermittelter Transferfaktoren auf unterschiedlich hohe Kontaminationen (s. o.). SCHÖNBUCHNER (2003) vermutete als Ursache einen aktiven Widerstand der Pflanze gegen die Uranaufnahme, die möglicherweise durch eine Uransättigung im Gewebe bedingt ist (vgl. SIMON & IBRAHIM 1987). Andererseits wurde mit äußerst geringen Urankonzentration im Substrat experimentiert, sodass für die ermittelten Urankonzentrationen in Boden und Pflanze Analysefehler stärker berücksichtigt werden müssen, ebenso Verdünnungseffekte durch Unterschiede in der Biomasse. Die bei einem TF von 75,00 ermittelten Pflanzengehalte von ca. 0,2 mg/kg (0,0000002 g/g) entsprechen nur einem Gesamtentzug von ca. 0,05 µg Uran pro verwendetem Pflanzgefäß. Die höchste Effizienz wurde bei den niedrigsten Urankonzentrationen im Substrat erreicht (Verlagerung von max. 3,26 % des Gesamturans in den Spross von *Festuca pratensis*), die niedrigste bei der höchsten Ausgangskontamination (0,04 %) durch *Trifolium pratense*. Zu beachten ist zudem, dass in natürlichen Systemen nur ein Bruchteil des Gesamturans in pflanzenverfügbarer Form gebunden ist. Im Freiland wurden um mehr als drei Größenordnungen geringere Transferfaktoren ermittelt, da Uran dort nicht primär als Uranylkation oder Uranyl-Hydroxylkomplex vorliegt. In Gegenwart von Phosphaten ist die Wurzel Aufnahme von Uran oft deutlich reduziert, u. a. durch die Bildung extrazellulärer U-P-Präzipitate (z. B. MACASKIE et al. 1992, SCHÖNBUCHNER 2003).

#### 3.4.4.5 *Mechanismen der Aufnahme, des Transports und der Verteilung von Uran in der Pflanze*

Durch Aufnahme in Wurzeln, Sprossachse und Blättern und Transfer mittels leistungsfähiger Transportsysteme entziehen Pflanzen dem Wasser Nährstoffe, Mineralstoffe und nicht-essenzielle Elemente. Die Ergründung der Aufnahmepfade ist entscheidend für die Ausgestaltung und Gewährleistung einer effizienten Pflanzenakkumulationsstrategie, aber auch für den Einsatz gering-akkumulierender Pflanzen in uranbelasteten Wetlands.

Kohlenhydrate und andere organische Verbindungen (Nährstoffe) werden über ein Kapillarsystem der Makrophyten, das Phloem, entlang eines Konzentrationsgefälles transportiert; darunter fällt der Transport von Photosyntheseprodukten in die Wurzeln. Mineralstoffe und Wasser werden innerhalb des Zentralzylinders der Pflanze über ein weiteres Kapillarsystem, das Xylem, weiter geleitet. Der Antrieb erfolgt hier durch den Transpirationsstrom (BREUER 2001, FESTER et al. 2001). Für den **Schadstofftransport** aus dem Boden wird ebenfalls - als einfachste Form - die Aufnahme über die Wurzel und ein Transfer mit dem Transpirationsstrom angenommen (ibd.). Wasserpflanzen bilden kein Xylem aus, sondern verfügen über ein Durchlüftungsgewebe, das Aerenchym, das einen diffusiven oder angetriebenen Gasstrom ermöglicht; untergeordnet wird auch Wasser weitergeleitet. Bei untergetauchten lebenden Pflanzen ist der Transpirationsstrom nicht möglich, es erfolgt jedoch überwiegend ein Antrieb durch den Wurzeldruck. Kontrastierend zur Wurzel Aufnahme soll die **Uran Aufnahme** bei *Eleocharis dulcis* in tropischen Wetlands v. a. über die untergetauchten Stämme, dabei über die Stomata der Cuticula, direkt aus der Wassersäule erfolgen; Uran wird zur Wurzel transferiert und dort akkumuliert (OVERALL & PARRY 2004). Ein homöostatischer Zustand innerhalb der Pflanze wird durch ein Netzwerk aus Aufnahme, Verteilung und Entgiftung angestrebt (Abb. 3.4-13).

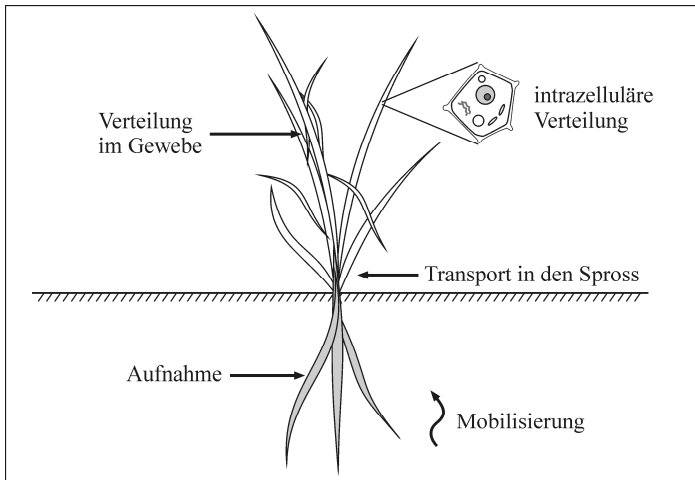


Abb. 3.4-13: Schema des **Metallhomöostase**-Netzwerks in Pflanzen (nach WEBER 2005).

Es ist allgemein akzeptiert, dass dem **Aufnahmemechanismus** von Ionen **in die Pflanze** eine der folgenden Arten zugrunde liegt: Entweder A) Transmembran-Transport (s. u.), nämlich a) durch aktiven (metabolischen), selektiven Transport durch die Membran mittels protonengekoppelter Transporter (Carrier-Proteine<sup>25</sup>), bzw. b) durch passive Aufnahme über Ionenkanalsysteme, bzw. c) durch passive Diffusion durch die aus polaren Lipiden bestehende Membran, oder B) ein membranverlagernder Transport, nämlich Clathrin-vermittelte Endocytose<sup>26</sup> (SCHWITZGUÉBEL 2004). Intrazellulär sind selektive Bindungsstellen für die Weiterverteilung verschiedener Metallionen notwendig (CLEMENS et al. 2002). In welcher chemischen Form die Uran bevorzugt in Pflanzen aufgenommen wird, als freies **Uranylion**, in organischen oder in anorganischen **Uranylkomplexen**, ist nicht eindeutig nachgewiesen; nach NOVOTNY & OLEM (1994) sollen komplexierte Schadstoffe für aquatische Makrophyten generell nicht verfügbar sein. Andererseits ist anerkannt, dass ein Pflanzenaufnahmepfad, nämlich die Aufnahme über Transportersysteme, eine organische Komplexbildung z. B. mit Phytosiderophoren voraussetzt (SCHAAF et al. 2004). Für Plutonium wurde dieser Pfad in Bakterien gezeigt, darüber hinaus auch für Pflanzen vermutet (JOHN et al. 2001). Jedoch ermöglichte diese Komplexbildung bei Uran keine Interaktion mit den Aufnahmetransportern der Zellwände. EBBES et al. (1998) kamen in Hydrokulturexperimenten zu dem Ergebnis, dass das freie Uranylion von Pflanzen rasch aufgenommen wird. Vorausgesetzt sind niedrige **pH-Werte**, da die Löslichkeit des Uranylions bei zirkumneutralen und höheren pH-Werten wieder sinkt, zugunsten der Vorherrschaft von Hydroxyl- und Phosphatspezies bzw. von Karbonatspezies im alkalinen Milieu (LANGMUIR 1978). Aus den geringen Raten der Phytoakkumulation bei höheren pH-Werten wurde abgeleitet, dass anorganische Uranylkomplexe nicht oder nur unmerklich pflanzenverfügbar sind (EBBES et al. 1998).

<sup>25</sup> Metallbindende Proteine sind z. B. Phytochelatine, Chaperone und Metallothioneine (KÖHLER & VÖLSGEN 1998, CLEMENS et al. 2002).

<sup>26</sup> Endocytose (Membranfluss) als Mechanismus der Stoffeinschleusung in die Zelle. Die Membran umfließt das aufzunehmende Material und schließt sich zu einem Bläschen (Vesikel), das durch die Zellen diffundiert. Dabei wird das Protein Clathrin in die Membran eingelagert (<http://de.wikipedia.org/>).

Operationell definiert wurde ein **pflanzenverfügbare Pool** eines Schwermetalls im Boden dadurch, dass das Element durch eine festgesetzte Behandlung mit Salzen wie Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) in Lösung geht (z. B. JAUCH et al. 1997). Element- und substratspezifische Unterschiede, die sich im Vergleich zum reellen Pflanzenentzug ergeben, führen dabei zu Fehlinterpretationen. Ebenso operationell definiert wurde, dass der bioverfügbare Pool eines Schwermetalls im Boden bei sequenziellen Extraktionsverfahren als Summe der mobilen und nachlieferbaren Fraktion erfasst wird (z. B. BITTNER 1999), z. B. durch die Extraktion mit Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) und Ammoniumacetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) (ZEIEN & BRÜMMER 1989). Für Uran wurde eine gute Übereinstimmung mit der reell ermittelten Konzentration in Pflanzen (Rettich und Bohnen) und dem durch Ammoniumacetat mobilisierbaren Pool in verschiedenen Böden ermittelt (SHEPPARD & EVENDEN 1992). Welche konkrete Uranspezies dabei extrahiert wird, bleibt offen; mit Ammoniumacetat ist ein Kationenaustausch im Substrat möglich. Generell wird die Methode der Quantifizierung eines pflanzenverfügbaren Pools über Extraktion mit bestimmten Chemikalien kritisch betrachtet (vgl. BERGMANN et al. 2006).

Da die Bio- bzw. Pflanzenverfügbarkeit für Uran allgemein sehr gering ist (ITRC 2001), wurde oftmals eine Verbesserung durch Zugabe von Chemikalien angestrebt (vgl. Kap. 3.4.4.4). Die bei der technologischen Wasserreinigung eingesetzten, künstlichen **Chelatbildner** wie EDTA können die Verfügbarkeit von Uran für Pflanzen deutlich steigern (AMRHEIN et al. 1993, SHAHANDEH & HOSSNER 2002), noch ausgeprägter organische Säuren wie Zitronensäure (EBBS et al. 1998, HUANG et al. 1998b). Diese Chelatoren ermöglichen eine hohe Pflanzenverfügbarkeit auch bei neutralem Boden-pH v. a. durch eine wirkungsvolle Komplexierung von Uran, und nur untergeordnet durch pH-Wert-Absenkung (EBBS et al. 1998). Die direkte Aufnahme der Uran-Citrat- oder Uran-EDTA-Komplexe wurde jedoch noch nicht belegt, sodass weiterhin ungeklärt bleibt, ob auch die Aufnahme des komplexierten, oder aber nur des freien Uranylions möglich ist (vgl. auch BERGMANN et al. 2006). Es gibt Annahmen, dass Chelatbildner durch Schädigungen an den Wurzelzellen direkt in die Pflanze intrudieren können (WILLIAMS et al. 2000).

Die **Translokation von Uran innerhalb der Pflanze** erfolgt entgegen der Annahme von EBBS et al. (1998) vermutlich nicht als freies Uranylion, sondern als Komplex mit Vermittlerproteinen (Chaperonen) und Chelatoren, da damit die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies unterbunden werden soll (CLEMENS et al. 2002, ERNST 2005). Darüber hinaus verfügt der Wurzelapoplast (s. u.) über eine hohe Kationenaustauschkapazität (NYQUIST & GREGER 2003), weshalb das Uranylkation in der Wurzel signifikant zurückgehalten werden sollte. So kann der Wurzelapoplast als Vorratsraum gelten, aus dem Metalle z. B. durch Wurzelexsudate mobilisiert und dann komplexiert in den Spross transportiert werden können (ZHANG et al. 1991). Eine Modellvorstellung über den Uran-**Transfer** und die Translokation innerhalb der Pflanze ist nachfolgend zusammengefasst nach FESTER et al. (2001), BREUER (2001) und CLEMENS et al. (2002). Als generelle Transportformen sind der apoplastische Transport in Interzellularräumen bzw. innerhalb der Zellwände und der symplastische Transport innerhalb des Cytoplasmas von Bedeutung (Abb. 3.4-14). Mit dem Transpirationsstrom werden Stoffe über das tote Zellwandmaterial der Wurzel in die lebenden Wurzelzellen und über den Holzteil, das Xylem, weiter nach oben transportiert. Der Diffusionsraum wird **Apoplast** genannt; beim Wurzelapoplasten handelt es sich um den interzellulären Raum außerhalb der zellulären Plasmamembranen im Wurzelcortex. Die Endodermis (das innere Abschlussgewebe des Wurzelcortex bzw. die äußerste Zellschicht des Zentralzylinders) bildet eine Barriere zu den Leitungsbahnen des Xylems. MARSCHNER (1995) geht von einem überwiegend apoplastischen Transport von Metallen aus; der apoplastische Transport vom Wurzelcortex in den Zentralzylinder ist jedoch durch den Casparischen Streifen der Endodermis unterbrochen. Daher sollte die Wurzelaufnahme bei jungen

Pflanzen erfolgen, da dort der Casparische Streifen noch nicht vollständig ausgebildet ist (ibd.). Stoffe können aber auch in den Symplasten der Endodermiszellen eindringen, was mithilfe spezifischer Carrier (s. o.) unter Verbrauch von Energie erfolgen kann (SCHOLZ 2003). Als **Symplast** bezeichnet man den Verbund aus lebenden Teilen innerhalb der Plasmamembran von Einzelzellen, d. h. den Verbund aus Protoplasten in einem Gewebe und die Verbindungskanäle (Plasmodesmen) zwischen den Protoplasten. Im endodermischen Symplasten können Stoffe über die Plasmodesmen von Zelle zu Zelle bis in die Leitungsgewebe, das Xylem, wandern bzw. mittels Transportproteine vermittelt werden (s. o.). Ob dieser Transport ins Xylem wiederum in ionischer oder komplexierter Form erfolgt, ist ungeklärt. Im Leitungsgewebe des Xylems erfolgt der weitere Transfer mit dem **apoplastischen** Transpirationsstrom in den Spross; dort werden Metalle i. d. R. aus dem Xylem in den Symplasten entladen und im pflanzlichen Gewebe verteilt. Innerhalb der Blätter erfolgt diese Verteilung über den Sym- und den Apoplasten je nach Pflanzenart zielgerichtet, z. B. über Transporter vermittelt an Proteine. Die intrazelluläre Bindung kann mit Metallothioneinen, Phytochelatinen oder Polyphosphaten erfolgen und zu einer Ablagerung in der Vakuole führen (KOTHE et al. 2005 und Zitate darin). Makrophyten können sich also von akkumulierten Schadstoffen **entgiften**, indem sie diese in unterschiedlichen Gewebebereichen deponieren (Metall-Kompartimentierung) und z. B. über Phytotransformation als Mineralniederschläge **immobilisieren** (Metall-Sequestrierung bzw. Biomineralisation). Solche Pflanzen haben homöostatische Fähigkeiten, die sich in einer spezifischen Toleranz äußern.

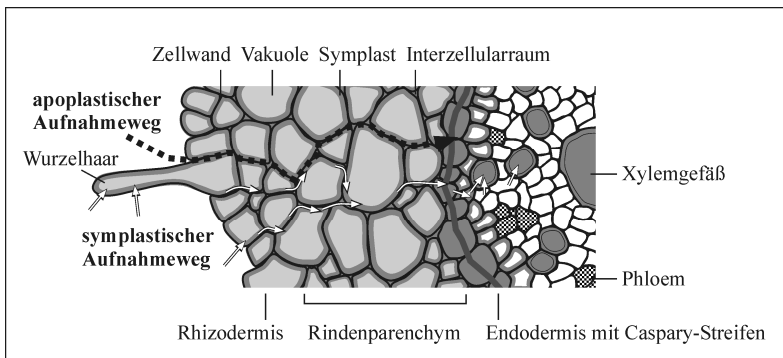


Abb. 3.4-14: **Lösungstransport** in der Wurzel mit symplastischem und apoplastischem Aufnahmeweg (verändert nach GISI et al. 1997).

Nicht immer jedoch wird Uran in den Spross transportiert (POZOLOTINA et al. 2000). Laboruntersuchungen z. B. von Hafer (*Avena sativa*) lassen eine **Wurzel-Spross-Barriere** für die Uranverlagerung vermuten (SCHÖNBUCHNER 2003). Bei Unterwasserpflanzen dagegen ist für manche Elemente sowohl ein Wurzel-Spross-Transfer, als auch ein Transfer in umgekehrte Richtung möglich (GREGER 1999, zitiert in NYQUIST & GREGER 2003).

#### 3.4.4.6 Zusammenfassung: Bedeutung von Substrat und Makrophyten für die Festlegung von Uran in Wetlands

Das Substrat eines Wetlands und sein Bewuchs offerieren eine Vielzahl von Oberflächen für Wechselwirkungen mit gelöstem oder kolloidal transportiertem Uran und ermöglichen dadurch die primäre Uranentfernung aus der Wasserphase. In der organismenreichen Substratzone finden zudem die entscheidenden Prozesse für die längerfristige Uranfixierung statt. Der direkte Beitrag dieser Zone beruht v. a. auf physikochemischen Effekten, deutlich untergeordnet dagegen ist Pflanzenaufnahme. Bei Mikrokosmosversuchen (EGER & WAGNER 2003) und Geländestudien an natürlichen Wetlands (EGER & LAPAKKO 1988 und Zitate darin, SENCINDIVER & BHUMBLA 1988) konnte gezeigt werden, dass überwiegend rund 99 % der Rückhaltung von Uran und weiterer Metalle im Substrat erfolgte, aber nur etwa 1 % in der Vegetation. Die Rolle der Makrophyten ist daher vor allem unter dem Gesichtspunkt stimulierender Rhizosphäreneffekte sowie aktiver Nachlieferung von Substrat und Oberflächen zu schätzen. Als effizienter Prozess wurde in diesem Zusammenhang Kationenaustausch an *Sphagnum* beschrieben, das häufig Torfsubstrate in natürlichen Wetlands aufbaut.

Zur Aufklärung konkreter Rückhaltemechanismen im Substrat tragen Untersuchungen mittels sequenzieller Extraktion bei. Ergebnisse verschiedener Studien legen dar, dass immer nur wenige Prozent des im Substrat akkumulierten Urans durch Extraktion mit Wasser zurück gewinnbar waren (z.B. KAPLAN & SERKIZ 2001, COETZEE et al. 2002b, SEIDEL 2002), was in der Mehrzahl Festlegungsmechanismen impliziert, die über physikalische Prozesse hinaus gehen (Kap. 5.4). Um im Substrat ein reduzierendes Milieu zu gewährleisten, sind metabolisierbarer  $C_{org}$  und eine hohe mikrobiologische Aktivität nötig. In Untersuchungen von Wetlands (vgl. Kap. 3.4.1 und 5.4) ist jedoch selten eine sehr stabile Uranfixierung über Mitfällung oder Reduktion und Mineralisation dokumentiert.

Phytoremediationsansätze können in Wetlands zur temporären Uranspeicherung und zu einem vermehrten Uranumsatz beitragen, z. B. durch phytoakkumuliertes Uran, das über Blattfall dem Substrat zugefügt wird. Die Phytoakkumulation des vermutlich freien Uranylions bewirkt erhöhte Urankonzentrationen i. d. R. in der unterirdischen Biomasse, also den Pflanzenwurzeln. Bei submersen Pflanzen erfolgt die Aufnahme nicht nur auf dem sonst üblichen Pfad über die Wurzelspitzen, sondern wohl auch durch das Blattgewebe. In der Pflanze wird Uran, vermutlich in komplexierter Spezies, überwiegend apoplastisch verlagert, mit dem Ziel einer Kompartimentierung oder Sequestrierung. Diese Entgiftungsmechanismen sind bei manchen Pflanzen durch einen geringen Wurzel-Spross-Transfer oder regelrechte Barrieren behindert. Phytoextraktion im Sinne einer Aufnahme und Fixierung in aberntbaren Pflanzenteilen setzt den Einsatz von biomassereichen oder hyperakkumulierenden Pflanzen voraus. Die in oberirdischen Pflanzenteilen erreichbaren Mengen bzw. Konzentrationen sind dennoch äußerst gering.

In Wetlands wird Rhizostabilisierung als erstrebenswerte Methode angesehen, wobei destabilisierende Rhizosphäreneffekte Unwägbarkeiten darstellen, die weitere Forschung erfordern.



### 3.4.5 *Nachhaltigkeit der Uranrückhaltung*

Erhöhte Urankonzentrationen sind Kontaminationen, die in Sickerwässern aus dem Uranbergbau über viele Jahrzehnte anfallen können, in geogen belasteten Grundwässern sogar dauerhaft. Damit zur Wasserbehandlung künstliche Wetlands mit behördlicher Genehmigung eingesetzt werden können, ist es erforderlich, die Langzeitstabilität zuverlässig abzuschätzen. Das umfasst Fragen zu den Zeiträumen, für die einerseits eine optimale Systemleistung garantiert werden kann, andererseits Uran stabil zurückgehalten werden kann. Die bedeutendsten, **prozessorientierten Nachhaltigkeitskriterien der Uranfixierung in künstlichen Wetlands** beruhen auf einem entsprechenden Design des Wetlands, das die notwendigen Prozesse und die Systemeffizienz dauerhaft gewährleistet. Es setzt die Kenntnis der wirksamen Mechanismen voraus.

#### 3.4.5.1 *Effizienz und erreichbare Grenzwerte*

Die Effizienz passiver Systeme kann unter dem Aspekt der Reinigungsleistung, der saisonalen Funktionstüchtigkeit, des Kostenaufwands, der Wartungserfordernis und Langzeitwirkung betrachtet werden. Bisher sind diesbezügliche Daten für künstliche „Uran-Wetlands“ Mangelware. Damit fehlt eine detaillierte Bewertungsmöglichkeit der Wetlands.

Für einige künstliche Wetlands sind durchschnittliche Zu- und Abstromkonzentrationen von Uran dokumentiert (vgl. Kap. 3.3.2). Als effizienteste Reinigungsleistung infolge der Durchströmung eines Wetlands wurde eine **Uran-Konzentrationsverminderung** von 98 % angegeben (SHINNERS 1996), meist liegt sie aber deutlich darunter (vgl. Tab. 3.3-2). Die Akkumulationsrate in einem Wetlandsubstrat kann indirekt gesteigert werden, wenn versucht wird, eine reduktive Festlegung zu fördern, dabei aber die Reoxidation von Uran einzuschränken (vgl. Kap. 6.2.3.2).

In einer **Kostenbewertung** der konventionellen Wasserbehandlungsanlagen im ehemaligen Uranbergbaugebiet der Wismut GmbH wurden Durchsatz und spezifische Kosten in Beziehung gesetzt. Die effektiven Behandlungskosten betragen bei 450 m<sup>3</sup> Durchsatz ca. 0,19 €/m<sup>3</sup>, bei 5 m<sup>3</sup> Durchsatz nur ca. 2,28 €/m<sup>3</sup> (LANTZSCH 1997). Bei ökonomischer Betrachtung wird davon ausgegangen, dass die „aktive“ Wasserbehandlung ab einem Durchsatz von weniger als 20 m<sup>3</sup> Wasser pro Stunde teurer ist als der Einsatz passiver Methoden (ibd.). Dort liegen zusätzlich Angaben zu **Betriebskosten** für ein künstliches Wetland vor, mit dem am Standort Pöhla-Tellerhäuser auch Urankontaminationen behandelt wurden (WISMUT GMBH 1999b) (vgl. Kap. 3.3.2). Bei einem Wasserdurchsatz von 15 m<sup>3</sup>/h verursachte die Anlage spezifische Behandlungskosten von ca. 2,40 €/m<sup>3</sup>, ohne Einbeziehung nachfolgender Schlamm Entsorgungskosten (JANNECK & KRÜGER 1999). Jedoch scheint dieser Durchsatz unrealistisch zu sein, wenn Uran effizient, im Sinne eine Konzentrationsverminderung um mehr als 90 %, entfernt werden soll. Die Baukosten betrugen 700.000 € (WISUTEC o.J.). Sie sollten sich nach einem Jahr durch Wegfall der konventionellen Wasserbehandlungsanlage amortisiert haben und sich längerfristig auf spezifische Behandlungskosten unter 0,2 €/m<sup>3</sup> einpendeln (ibd.).

Für typische AMD liegen dagegen Angaben v. a. zur **Reinigungsleistung** und Kosteneffizienz vor. Im Einsatz für solche Bergbauwässer wurden von ZIEMKIEWICZ et al. (2003) fünf verschiedene Typen passiver Systeme in ihrer Kapazität zur Entfernung von Azidität vergleichend beurteilt. Diese Werte können auch einen Anhaltspunkt für die Funktion bei Urankontaminationen geben, zumal die Behandlung beider Schadstoffe auf die mikrobielle **Sulfatreduktion** als bedeutenden Mechanismus zielt. „Anaerobe“ Wetlands waren vergleichsweise leistungstark, mit einer durchschnittlichen Aziditätsreduktion um 11,9 t pro Jahr (ZIEMKIEWICZ et al. 2003). Das kleinste aus elf untersuchten

Wetlands erreichte mit 40 m<sup>2</sup> Fläche eine sehr hohe Rate der **Aziditätsentfernung** von 37 g/m<sup>2</sup> pro Tag. Einen flächenbezogenen Leistungswert gibt auch HEDIN an (1997). Pro Tag entfernen Kompostwetlands, an denen das Wasser primär über die Kompostoberfläche fließt, 2 bis 12 g/m<sup>2</sup> an Azidität. YOUNGER (2003) verweist auf Entfernungswerte von täglich 3,5 bis 7 g/m<sup>2</sup>, bezogen auf totale Azidität als Äquivalent zu CaCO<sub>3</sub>. Leistungswerte, die sich direkt auf die Sulfatreduktion beziehen, sind im nachfolgenden Kapitel aufgeführt. Die **Gesamtkosten** (Konstruktion und Betrieb) wurden in der Studie von ZIEMKIEWICZ et al. (2003) ebenfalls bewertet. Sie sind im Vergleich der fünf getesteten passiven Systemtypen am höchsten bei den betrachteten Kompostwetlands mit durchschnittlich 527 \$ pro t Aziditätsentfernung und Jahr. Das ist durch hohe Baukosten verursacht, jedoch v. a. von einer unter den bewerteten Kompostwetlands preislich herausragenden Anlage. REED & BROWN (1992) kalkulierten für diesen Wetlandtyp Gesamtkosten von rund 215.000 \$ pro Hektar. Eine andere Erhebung erbrachte für Kompostwetlands **Baukosten** von ca. 80.000 \$ (ITRC 2003) bzw. 200.000 \$ pro Hektar sowie Einheitskosten von 163 \$ pro Kubikmeter behandeltem Wasser (US EPA 1993). Der höchste Kostenanteil von mehr als 50 % der Gesamtkosten entfiel dabei auf das einzubauende Substrat, weitere rund 30 % bedingten die Baukosten (ibid.).

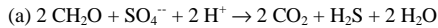
#### 3.4.5.2 *Langzeitwirkung der Sulfatreduktion in künstlichen „Uran-Wetlands“*

Der bisher angestrebte Reinigungsmechanismus in Kompostwetlands beruht primär auf sulfatreduzierenden Bakterien, mit der Zielstellung der Metallsulfidfällung oder Alkalitätsgenerierung (vgl. Kap. 3.3.2 und 6.2.3.1) (HEDIN et al. 1994) bzw. der biochemischen Reduktion von Uran v. a. durch sulfat- und eisenreduzierende Bakterien (vgl. Kap. 3.4.3.4). Die **Reduktion als Dekontaminationspfad** passiver Systeme wurde für Uran und andere Kontaminanten wie Cr(VI), As(V), Cu<sup>++</sup> (COHEN 1996, zitiert in YOUNGER et al. 2002) und Ti(III) (MUELLER 2001) zwar angewandt, prozessspezifisch aber nur in geringfügigem Umfang untersucht. Deshalb kann vorerst nur ansatzweise diskutiert werden, warum die Uranreduktion in künstlichen Wetlands bislang kaum erfolgreich umzusetzen war (vgl. Kap. 3.2).

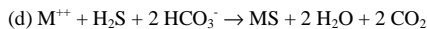
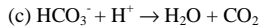
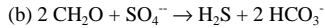
In tieferen, anaeroben Porenwässern organireicher Wetlands generieren **sulfatreduzierende Bakterien** Sulfide aus Sulfat (Formel 3.4-15 (a) bzw. (b)), was die Entfernung von Azidität (Formel 3.4-15 (b) und (c)) und Metallen aus Bergbauwässern nach sich ziehen kann (Formel 3.4-15 (d)). Dabei werden kurzketten organische Substanzen als Elektronenlieferanten in einem breiten pH-Bereich genutzt. Der optimale pH für Sulfatreduzierer liegt bei Werten zwischen 5 und 9 (HEDIN 1997), für azidophile Sulfatreduzierer bei pH-Werten um 3 (KOLMERT & JOHNSON 2001). Für die Funktionstüchtigkeit „anaerober“ Systeme wie Kompostwetlands sprechen einige Beobachtungen. Nach EGER & WAGNER (2003) ist eine pH-Wert-Anhebung von ca. 4 auf über 7 als eine Folge des H<sup>+</sup>-Aufbrauchs (Formel 3.4-15 (c) oder Formel 3.4-15 (e)) bzw. der Bikarbonat-Bildung (= Alkalitätsanhebung, Formel 3.4-15 (b) + (c)) in Wetlands möglich, mit einer Metallentfernung von (anfänglich) über 90 %. Andererseits werden insgesamt selten mehr als 20 % der zufließenden Sulfatfracht aus der Wasserphase entfernt. Das kann bedeuten, dass die Sulfatreduktion in Wetlands anfällig oder generell begrenzt ist (YOUNGER et al. 2002). Eine andere mögliche Ursache ist die Ausbildung eines schwer beeinflussbaren Schwefel-Redox-Systems nach Formel 3.4-15 (e) und (f), mit teilweiser Rückoxidation zum elementaren Schwefel (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002) und gleichzeitig nur geringer Alkalitätsanhebung (YOUNGER 2000b, KÜSEL 2003). Für eine wirksame Sulfatreduktion dürfen konkurrierende Elektronenakzeptoren wie O<sub>2</sub>, Fe(III) oder Mn(IV) nicht mehr vorhanden sein (HEDIN 1997), jedoch muss genügend Sulfat angeboten werden. Bergbauwässer sind infolge der Pyritverwitterung meist sulfatübersättigt.

Formel 3.4-15:

Chemische Gleichungen der dissimilatorischen **Sulfatreduktion** mit Absenkung des pH-Wertes, solange  $\text{CO}_2$  an die Atmosphäre abgegeben werden kann (c). Die Erhöhung der Alkalität wird durch neugebildetes  $\text{HCO}_3^-$  ausgedrückt. ( $\text{CH}_2\text{O}$  als generalisierte Formel für Carbohydrate,  $\text{M}^{++}$  für divalente Metalle.)



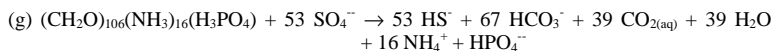
bzw.



Chemische Gleichungen der dissimilatorischen Sulfatreduktion mit Absenkung des pH-Wertes primär durch einen Nettoverbrauch von  $\text{H}^+$ . Gleichzeitig wird Eisen aus der Lösung entfernt und elementarer Schwefel durch Rückoxidation gebildet. Die Alkalitätserhöhung ist bei der postulierten Reaktionsabfolge nur gering (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002).



Chemische Gleichung des biologischen Abbaus von Lignocellulose während der Sulfatreduktion (PULLES et al. 2004). Reaktionsgleichungen mit der Summenformel  $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$  für marine, organische Substanz („Redfield ratio“) (REDFIELD et al. 1963).



Grundvoraussetzung für einen dauerhaften Betrieb ist die **Verfügbarkeit von organischem Material**, das Sulfatreduzierern oder anderen anaeroben Atmern für katabolische Prozesse dient. Bei einer Sulfatkonzentration von über 300 mg/L wird die Sulfatreduktion im Wesentlichen von dieser Einflussgröße gesteuert (EGER & WAGNER 2003). Verfügbares  $\text{C}_{\text{org}}$  sollte von den absterbenden Pflanzen stammen, die auf diese Weise das Substrat ergänzen. Es muss nur in ausreichenden Mengen erzeugt werden. In Mooregebieten der Everglades betrug die Torfablagerung zwischen 1964 und 1989 etwa 1,5 bis 3 mm/Jahr mit einer durchschnittlichen jährlichen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Akkumulation von 0,104 kg/m<sup>2</sup> (CRAFT & RICHARDSON 1993). Die jährliche Gesamtproduktion von  $\text{C}_{\text{org}}$  in natürlichen Wetlands wurde von WHITTAKER und LIKENS (1972) mit ca. 1 kg/m<sup>2</sup> ermittelt, was bei einem 1 m tiefen Substrat einer Produktion von 23 mmol/m<sup>3</sup> pro Tag und – bei Annahme des Gesamtumsatzes der jährlichen Neuproduktion – einer Sulfatreduktionsrate von ca. 12 mmol/m<sup>3</sup> pro Tag entsprechen würde (zitiert in EGER & WAGNER 2003). Angaben zu gemessenen Sulfatreduktionsraten in künstlichen Systemen mit unterschiedlichen Substraten bewegen sich im Bereich von 200-600 mmol/m<sup>3</sup> pro Tag in Wetlands (ibd.) bzw. 300-800 mmol/m<sup>3</sup> pro Tag in Reaktoren (Zitate in YOUNGER et al. 2002). In einem intensiv untersuchten Bioreaktorsystem wurden in ausgereiften Festbettreaktoren  $\geq 2000$  mmol/m<sup>3</sup> Sulfatreduktion erreicht (PULLES et al. 2004) (vgl. Kap. 3.4.5.1).

**Kalkulationen der Sulfatreduktion**, die sich auf den Gesamtgehalt an  $\text{C}_{\text{org}}$  stützen, überschätzen die Betriebsdauer von Kompostwetlands aber deutlich (EGER & WAGNER 2003). Für die Angabe des **nutzbaren  $\text{C}_{\text{org}}$**  müssen sie korrigiert werden um den Anteil des unter diesen Bedingungen

abbauresistenten  $C_{org}$  sowie um den Anteil des Kohlenstoffs, der mineralisiert wird (HEDIN et al. 1994). Unkorrigierte Kalkulationen in Fallbeispielen, die den gesamten C-Pool, und nicht nur die jährlich neu produzierte Menge an  $C_{org}$  einbeziehen, gehen davon aus, dass der  $C_{org}$  eine Sulfatreduktion über 20-30 Jahre (Zitate in EGER & WAGNER 2003) bzw. 91 Jahre (HEDIN et al. 1994) gewährleistet. Gelände- und Laborstudien mit zehnjähriger Dauer ergaben aber schon nach 5,5 Jahren einen drastischen Abfall infolge des Aufbrauchs des Substrates, mit einer auf 10 % des Zielwertes abgeschwächten Sulfatreduktionsrate (Zielwert = 300 mmol/m<sup>3</sup> pro Tag) (EGER & WAGNER 2003). Ähnliche Aussagen zur nachlassenden Sulfatreduktion sind von unterschiedlichen Langzeitstudien dokumentiert (Zitate in EGER & WAGNER 2003, PULLES et al. 2004), wobei z. B. in einem passiven Bioreaktor als ratenlimitierender Schritt die Hydrolyse der Lignocellulose erkannt wurde (Formel 3.4-15 (g)) (PULLES et al. 2003, zitiert in PULLES et al. 2004, LOGAN et al. 2005). Eine mathematische Modellierung (TARUTIS & UNZ 1995) deutet darauf hin, dass nach drei Jahren Substrateinsatz das leicht abbaubare Material überwiegend aufgebraucht („gealtert“) ist, weshalb die externe Nachlieferung von zerlegbarem Substrat in diesem Rhythmus empfohlen wird (ibid.). Absterbende Wetlandpflanzen könnten zum C-Pool in einem Wetlandsubstrat beitragen, es ist jedoch unzureichend untersucht, ob sie allein ausreichen, um mikrobiell verwertbares Substrat nachzuliefern. Falls also das System klein und der Input an verfügbarem  $C_{org}$  nur gering ist, kommt man nach EGER & WAGNER (2003) nicht umhin, das Substrat zu ersetzen, wenn man die Reaktionsraten erhalten will. Möglicherweise versprechen Sulfatreduktionsreaktoren eine längere Wirkungsdauer (vgl. Kap. 3.4.5.2) (PULLES et al. 2004).

Viele Untersuchungen zielen auf die Eignung diverser organischer Substrate für eine effiziente Energiegewinnung durch dissimilatorische Atmung (WAYBRANT et al. 1998, z. B. GOORISSEN 2002, ITO et al. 2002). Kompost allein bietet zuwenig  $C_{org}$  an, um die Aktivität von Sulfatreduzierern anzuregen (GIBERT et al. 2004). Als wichtige **C-Quelle** für heterotrophe, chemotrophe Mikroorganismen gilt Acetat, das im Wetland zuerst aus der Hydrolyse von Kohlenhydraten durch andere heterotrophe Anaerobier bereit gestellt werden muss, sowie andere, kurzkettige C-Verbindungen, die aus der Fermentation stammen (z. B. YOUNGER et al. 2002). Für passive Methoden ist eine C-Quelle in Form fester Lignocellulose vorgesehen (PULLES et al. 2004), deren Abbau nach Formel 3.4-15 (g) beschrieben werden kann. Die höchsten Sulfatreduktionsraten wurden bei Substratgemischen mit unterschiedlichen organischen Quellen (von Klärschlamm über Tiermist zu Holzchips) in Batchversuchen erreicht (z. B. THOMSON et al. 1996, WAYBRANT et al. 1998), wobei neben C auch der Gehalt von N und P eine Rolle zu spielen scheint (WAYBRANT et al. 1998). Pflanzliche Kohlenhydrate (Cellulose und Hemicellulose) und Proteine werden teilweise in Bakterien resynthetisiert, zum anderen Teil erfolgreich zur Energiegewinnung oxidiert, wobei sie v. a. aerob gut umsetzbar sind. Im anaeroben Bereich dagegen entstehen infolge des meist unvollständigen Abbaus niedermolekulare Produkte wie Fettsäuren (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Diese Hydrolyseprodukte können fermentiert und weiter anaerob z. B. zu **Acetat oder Wasserstoff**, den wichtigsten Medien der mikrobiellen Sulfatreduktion, abgebaut werden. Aromatische Bestandteile eines Substrates werden jedoch vorwiegend stabilisiert, z. B. das phenolische **Lignin** (vgl. Kap. 3.4.4.2), das im anaeroben Milieu nur sehr langsam zersetzt (BOZKURT et al. 2001) und daher im Torf angereichert wird (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Lignin kann von Anaerobiern nur sehr untergeordnet als C- oder Energiequelle genutzt werden (z. B. GIBERT et al. 2004), es wird jedoch als Edukt für Huminstoffe (BOZKURT et al. 2001) mit der Sorption von Uran in Verbindung gebracht (vgl. Kap. 3.4.4.2). Torfsubstrate sind daher für eine angestrebte Uranreduktion sogar als kontraproduktiv anzusehen. Bei künstlichen Wetlands in Australien, Ranger Mine, wurde gezeigt, dass die Algen *Carteria sp.* und *Scenedesmus sp.* als einzige  $C_{org}$ -Quellen für sulfatreduzierende Bakterien genutzt werden können. In diesen Wetlands wurde Uran erfolgreich zurückgehalten (RUSSELL et al. 2001).

### 3.4.5.3 *Langzeitwirkung der Sorption in künstlichen „Uran-Wetlands“*

Für Wetlands mit oxischen Bedingungen nehmen EGER und WAGNER (2003) an, dass neutrale, netto-alkaline Bergbauwässer effizient behandelt werden können, indem Metalle am organischen Substrat sorptiv zurück gehalten werden. Das ist z. B. in einer Reinigungsleistung aerober Wetlands von über 90 % für Nickel und Kupfer dokumentiert (ibd.). Auch für Uran ist **Sorption im Substrat** ein entscheidender Rückhaltemechanismus, zumindest in der Etablierungsphase eines konstruierten Wetlands, wenn die biologische Aktivität noch begrenzt ist (KLEINMANN 1991). Für den Erfolg limitierend ist die Annahme einer endlichen Sorptionskapazität. Durch die Erfassung der **Austauscherplätze** des Substrates mittels Laboruntersuchungen (KAK<sup>27</sup>) und hydrogeologischer Daten wurden Kalkulationen zur Gesamtaufnahmemenge von Wetlands und damit der Lebensdauer angestellt (Zitate in WIEDER 1990, EGER & WAGNER 2003).

An einem künstlichen, aber aeroben Wetland in Minnesota haben EGER und WAGNER (2003) die Menge der Neuproduktion von Austauscherplätzen abgeschätzt und dabei festgestellt, dass nach sieben Betriebsjahren die jährlich dazu gewonnene Entfernungskapazität (im Sinne von Austauscherplätzen) offenbar die im gleichen Zeitrahmen nachgelieferte Schwermetallfracht übersteigt. Theoretisch sollte dieses Wetlandssystem also autark sein. Für „**anaerobe**“ Wetlands ist allerdings davon auszugehen, dass die Nachlieferung von Austauscherplätzen über dekompostierendes Pflanzenmaterial in bedeutend niedrigeren Mengen erfolgt. An die Stelle von Oxidationsvorgängen tritt im anaeroben Milieu die deutlich langsamer ablaufende reduktive Fermentation (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Infolgedessen wird im reduzierenden Milieu meist nur gering zersetztes organisches Material angereichert (**Torfbildung**), mit einer geringeren oxidativen Umwandlung zu Huminstoffen und daher niedrigem Anteil an den für Uran bedeutenden Carboxyl- und Hydroxylgruppen (vgl. Kap. 3.4.4.2). Rechnerisch ermittelt wurde der jährliche Substanzabbau für teilweise gesättigten Torf mit 4500 g/m<sup>2</sup>, für vollständig gesättigten Torf mit nur 8-12 g/m<sup>2</sup> (BOZKURT et al. 2001). Demzufolge würde es bei einer teilgesättigten Torflage von 10 cm zwischen 5 und 50 Jahren dauern, bis die Hälfte der Organik abgebaut ist. Weitere Faktoren für die Degradationsrate eines Torfes sind u. a. die Mächtigkeit, der pH-Wert, die Lage des Wasserspiegels und das Torfalter (ibd.). In kleinmaßstäblichen Experimenten (u. a. Säulen) mit Kiesfüllung, Pflanzen und Mikroorganismen wurde durch die Fa. BioPlanta gezeigt, dass Uran erfolgreich zurückgehalten werden kann, dass jedoch die Nachlieferung von C<sub>org</sub> durch Wurzeln und Detritus nicht ausreicht, um das erforderliche Redoxmilieu einzustellen (GERTH et al. 2006). Als externe C<sub>org</sub>-Quelle wurde eine dosierbare Flüssigkeit bevorzugt, mit der Begründung, die C<sub>org</sub>-Bereitstellung könne durch organische Feststoffsubstrate nicht kontrolliert werden. Im Pilotversuch jedoch erwies sich diese Biostimulation mit Melasse als äußerst problematisch, v. a. durch die Erhöhung des CSB<sup>28</sup>. Mit Zunahme der gelösten organischen Substanz kann beispielsweise Arsen deutlich remobilisiert werden (ibd.) (Kap. 3.3.2). Zusammenfassend stellt der Einsatz organischer Festsubstrate nach dem bisherigen Kenntnisstand die günstigere Variante dar.

### 3.4.5.4 *Stabilität angereicherter Uranspezies*

Die Aufrechterhaltung der Sorptionskapazität, beispielsweise durch neu gebildete Austauscherplätze, und die konkrete Urananreicherung sind Grundvoraussetzungen für die Wirksamkeit eines Wetlands. Der wichtigste Anspruch an den Erfolg dieser Reinigungsmaßnahme ist aber, dass eine **dauerhafte**

<sup>27</sup> Kationenaustauschkapazität KAK bzw. englisch CEC

<sup>28</sup> CSB = chemischer Sauerstoffbedarf als Parameter der Wasseranalytik; O<sub>2</sub>-Bedarf für die Oxidation der in einem Liter Wasser gelösten organischen Substanz.

**Festlegung** von Uran innerhalb des Wetlands erfolgt. Insbesondere gilt es, eine Remobilisierung, die auf unterschiedlichem Weg möglich ist (s. u.), zu verhindern. Für die Nachhaltigkeit ist entscheidend, wo genau Uran akkumuliert wird, beispielsweise durch Sorption an kolloidaler Biomasse oder durch Präzipitation im Substrat, und in welcher chemischen Stabilitätsform es fixiert wird (EGER & WAGNER 2003).

In den vorhergehenden Kapiteln wurde auf Grundlage von Literaturdaten gezeigt, dass Uran über „reduktive Fällung“ und Mineralisation, unterstützt durch biologische Mechanismen, längerfristig und quantitativ fixiert werden kann. Eine der nachhaltigsten Festlegungsformen ist die Präzipitation vierwertiger Spezies (LANGMUIR 1978, HALLETT et al. 1997, DUFF et al. 1999). Voraussetzung dafür ist ein dauerhaft reduzierendes Milieu. Durch Oxidation dagegen können Uranpräzipitate mehr oder weniger rasch resolubilisiert werden (COCHRAN et al. 1986, ABDELOUAS et al. 2000b, ZHENG et al. 2002). Für reine U(IV)-Minerale wie Uraninit und Coffinit wird von einer höheren Stabilität gegenüber **Reoxidation** ausgegangen (LANGMUIR 1978, HALLETT et al. 1997). Dagegen erwiesen sich Uranmineralisationen mit gemischten Oxidationsstufen, z. B. Pechblende ( $U_3O_8$ ), in verschiedenen Studien bei Sauerstoffexposition als hochlöslich. Beispiele dafür reichen von Uranspezies, die sich in Wetlands oder unter Laborbedingungen gebildet haben (DUFF et al. 1997, DUFF et al. 1999) bis zu Uranmineralen in natürlichen Lagerstätten (BOOMAN et al. 1962). Problematisch ist es auch, wenn U(IV)-Spezies im Nanomaßstab gebildet werden (SUZUKI et al. 2002). Aus der geringen Größe resultiert eine hohe Reaktivität und Transportierbarkeit, weshalb diese kleinen Partikel weder gegenüber Reoxidation noch kolloidalen Austrag geschützt sind (ibid.). Die **Remobilisierungsrate** ist demzufolge abhängig von der Uranspezies, aber auch von deren morphologischen Ausbildung, deren Zugang zu gelöstem Sauerstoff, von der Kristallinität der Uranpräzipitate sowie deren Verteilung auf mineralischen Oberflächen (LANGMUIR 1978, PEYTON et al. 2002), schließlich von dem Milieu eines Wetlands bezüglich Reduktivität, pH-Wert und Lösungsinhalt. Remobilisierung ist also nicht nur durch Oxidation möglich, sondern zusätzlich durch gelöste Komplexbildner wie Karbonationen, durch Wurzelexsudate sowie durch pH-Wert-Änderungen und ähnliche Milieuschwankungen (Kap. 3.4.2.4, 3.4.3.3, 3.4.4.3).

Welche Faktoren in künstlichen Wetlands letztendlich die Präzipitation **langzeitstabiler Uranminerale** begünstigen könnten, ist weiterhin unsicher und bedarf zusätzlicher Studien. In Geländeuntersuchungen wurde gezeigt, dass eine anhaltende Biostimulation urankontaminierter Aquifere mit Acetat in einer Uran-Bioreduktion durch *Geobacteraceae* resultierte, wobei die nicht näher definierten Uranpräzipitate auch „erhebliche zeitliche Perioden“ nach Beendigung der Acetatzugabe stabil waren (ORTIZ-BERNAD et al. 2004). Andererseits ist die Wiederauflösung von Mineralen auch dann möglich, wenn sie Uran in komplett reduzierter Spezies enthalten (SUZUKI et al. 2002, HBCU/MI 2003). DUFF et al. (1999) berichten von einer partiellen Oxidation neugebildeter, reiner U(IV)-Spezies schon nach 96 Stunden Luftexposition. Neben der Erforschung, wodurch die **Bildung stabiler Uranpräzipitate** stimuliert werden könnte, sind die Erkenntnis, wie **dauerhaft reduzierendes Milieu** in Wetlands gefördert und aufrecht erhalten werden kann, und die Einbeziehung förderlicher **geologischer Randbedingungen** (vgl. Kap. 6.2.3.2) die wichtigsten Grundlagen einer Langzeitfixierung bereits akkumulierter Uranspezies in Wetlands.

### 3.4.5.5 *Hydrogeologie, Wetlandgröße und Langzeitwirkung*

Durch Veränderung hydrogeologischer Konditionen ist die Funktionstüchtigkeit von Wetlands vielfältig gefährdet. Beispielsweise kann die **Trockenlegung** natürlicher Wetlands oder ein vergleichbarer Eingriff, z. B. der Abbau „fossiler“ Wetlandschichten, zur Freisetzung von Elementen führen, die über geologische Zeiträume gespeichert worden sind (OWEN & OTTON 1995). Ein weiterer

Faktor für die Langlebigkeit und Langzeiteffizienz künstlicher Wetlandsysteme ist die **Verweilzeit** des belasteten Wassers innerhalb des Wetlands und, eng damit verbunden, die Gewährleistung einer gleichmäßigen Durchströmung des Substrates. Die Ausbildung bevorzugter Fließwege kann eine zu geringe Aufenthaltszeit im Wetland bewirken und damit die chemischen Reaktionen beeinträchtigen oder gar unterbinden. Der hydrologische In- und Output muss in der Summe in ausgeglichener Bilanz stehen, was durch Abfluss- und meteorologische Messungen zu kontrollieren ist. Allerdings sind Kolmation sowie Schlamm- und Stoffanreicherungen mutmaßliche Erscheinungen beim Dauerbetrieb von wetlandartigen Systemen (DBU 2003), wodurch das Fließregime ebenfalls beeinflusst wird.

Kompostwetlands, in denen saure, metallhaltige Wässer einfließen, unterliegen besonders der Gefahr, dass das Substrat verstopft („**clogging**“). Nach einer angestrebten Aziditätskonsumierung und pH-Wert-Anhebung im Wetland fallen trivalente Metalle wie Al(III) oder Metalle wie Mn als Hydroxide und Karbonate aus. Diese **Präzipitate** können die hydraulischen Verhältnisse negativ beeinflussen, schließlich sogar zu einem völligen Zusetzen des Systems führen (z. B. YOUNGER et al. 2002). Je nach Konstruktionstyp eines Wetlands verteilen sich Präzipitate auf den unmittelbaren Zulaufbereich, auf einzelne Substrathorizonte oder diffus über die gesamte Anlage (DBU 2003). Generell sind hohe stoffliche Belastungen in sog. Wurzelraumanlagen festzustellen (vgl. Kap. 3.3.1), dagegen wurden in sandig-kiesigen Bodenfiltern nach bis zu 15-jähriger Betriebsführung keine auffälligen Stoffanreicherungen beobachtet (ibd.). In den Wurzelraumanlagen war die stoffliche Belastung dort am höchsten, wo partikulärer Eintrag vorherrschte und dort, wo sich durch absterbende Biomasse ein Humus-Auflagehorizont über mehrere Jahre hinweg entwickeln konnte (ibd.). Untersuchungen an Pilotanlagen zu Ursachen des „**cloggings**“ erbrachten, dass suspendierte Feststoffe die Hauptursache darstellen (LANGERGRABER et al. 2003). Die Menge suspendierter Partikel steht im direkten Zusammenhang mit der Fließrate  $q$  [cm/Tag] (Kap. 6.2.4.1).

Auch bei der angestrebten Ausfällung von **Uranpräzipitaten** sowie der Uran-Mitfällung (z. B. mit Eisenhydroxiden) ist ein möglicher Einfluss auf das Fließregime konstruktiv zu berücksichtigen, insbesondere bei Anreicherungen auf oder nahe der Wetlandoberfläche (Kap. 6.2.4.1). Unbestritten ist, dass das periodische Entfernen auflagernder Feststoffe nicht für eine Aufrechterhaltung der Reinigungskapazität ausreicht. Für die Gewährleistung einer Langzeitleistung mit niedrigem bis ganz einsparbarem Wartungsbedarf scheint es bei aeroben wie bei „anaeroben“ Wetlands notwendig zu sein, dass zusätzlich neue Austauschplätze geschaffen werden, was durch die Vegetation übernommen werden könnte (EGER & WAGNER 2003). Dieser Prozess ist langsam und begründet daher die Erfordernis großflächiger Wetlands und relativ geringer Inputs von Schadstofffrachten (ibd.). Für Uran gibt es noch zu wenige Erfahrungen mit Wetlands, aus denen Kalkulationen zur erforderlichen Dimensionen (Substratvolumen, Beckenoberfläche, Fließpfadlänge, jeweils in Abhängigkeit von der Durchströmung) abgeleitet werden könnten. Der **Flächenbedarf** ist in Deutschland aber ein limitierendes Element in der Umsetzung geplanter Wetlands.

Die Durchlässigkeit in biologisch aktiven Substraten kann außerdem durch schleimbildende Mikroorganismen („**bioclogging**“) deutlich herabgesetzt werden, was beispielsweise in einem zur Uranrückhaltung konstruierten Wetland bei Paitzdorf, Thüringen, ein großes Problem darstellte (frdl. mdl. Mitt. Dr. D. Vogel, Wismut GmbH, 27.01.2003). Dieses Zusetzen durch wachsende Mikroben soll i. d. R. gegenüber „**clogging**“ durch suspendierte und eingebrachte Partikel klar untergeordnet sein (LANGERGRABER et al. 2003). Eine weitere Fließhemmung ist durch mikrobiologisch erzeugte Gasblasen möglich, wie durch  $N_2$  aus der Denitrifizierung oder durch  $CO_2$ -Entwicklung (SOARES et al. 1991, LANGERGRABER et al. 2003). Gasblasenreiche Zonen im wassergesättigten Substrat können durch den erhöhten Gasdruck eine Umströmung dieser Bereiche erzwingen, wodurch die Anzahl reaktiver Fließpfade herabgesetzt wird.

### 3.4.5.6 Jahreszeitabhängige Variabilität

Saisonale Faktoren wie die Temperatur, Helligkeit, Luft- und Bodenfeuchtigkeit beeinflussen die Leistung eines Wetlands, indem sie die Einstellung reduzierender Bedingungen und die Abbaurate des organischen Materials kontrollieren. Der Effekt des Klimas im Hinblick auf die Vegetationsperiode wirkt sich weiterhin u. a. auf pH- und Redoxmilieu, Alkalität, Mikrobiologie und Organika im Wetland aus. So kann sich ein Wetland saisonabhängig als Senke oder Quelle für Uran darstellen (OLIVIE-LAUQUET et al. 2001).

Speziell für Mangan und Zink wurde in einer Studie eines künstlichen und eines natürlichen Wetlands im Winter und bei der Schneeschmelze eine **Freisetzung** als gelöste Spezies gemessen (GOULET & PICK 2001, AUGUST et al. 2002). Für Eisen zeigte sich eine winterliche Remobilisierung nur im künstlichen Wetland, wobei prinzipiell auch mitgefällte Spurenelemente wie Uran remobilisiert werden könnten. Das natürliche, seit 10 Jahren von Bergbauwässern beeinflusste Wetland in den Rocky Mountains wirkte dagegen mit Ausnahme der Schneeschmelze, die zu einem erhöhten Metallinput geführt hatte, ganzjährig als Eisensenke (AUGUST et al. 2002). Auch bei einem natürlichen Wetland in Mitteleuropa wurde ab Mitte Februar ein rascher Konzentrationsanstieg von Uran und vielen anderen gelösten Spurenelementen, jedoch nicht Zink und Kupfer, gefunden. Gleichzeitig sank das Redoxpotential, während der Gehalt an  $C_{org}$  und gelöstem Eisen und Mangan sowie die Temperatur anstiegen (GRUAU et al. 2000, OLIVIE-LAUQUET et al. 2001). Aus der Korrelation dieser Parameter wurden chemoorganotrophe Mikroorganismen, die Eisen und Mangan als Elektronenakzeptoren nutzen und einen Anstieg an DOC induzieren, als Schlüsselfaktoren abgeleitet. Die Effizienz der Rückhalterate eines Wetlands in Bezug auf Nährstoffe und weitere Elemente scheint deutlich von der mikrobiologischen Aktivität abzuhängen. Mikrobiell induzierte **Redoxzyklen** als Wechsel zwischen oxidierendem und reduzierendem Milieu führen bei Schwermetallen letztendlich zu einer Umverteilung in geringer stabile Phasen (CALMANO et al. 1992).

Die jahreszeitlich variablen Parameter ( $T$ ,  $\Psi_w$  usw.) steuern also Prozesse, die sich auf die Mobilität von Uran auswirken können. Durch sulfatreduzierende Bakterien werden immerhin **Temperaturen** von unter  $-5\text{ °C}$  bis  $+75\text{ °C}$  toleriert; SRB passen sich zudem an geänderte Temperaturbedingungen an (POSTGATE 1984). Auf die Rate der Sulfatreduktion in natürlichen Milieus wirken sich auch extreme Temperaturfaktoren nicht bedeutend aus (HERLIHY et al. 1987) (beide zitiert in WAYBRANT et al. 1998). In Kompostwetlands ist aber ein Niedrigstand des Wassers v. a. in hochsommerlichen und winterlichen Trockenperioden ungünstig, da sich durch die **Belüftung** das biologische und physikochemische Milieu grundlegend verändert.

Die **hydraulischen Verhältnisse** können sich im Laufe eines Jahres signifikant ändern. Ein durchgefrorenes Substrat verhindert die vertikale Wasserbewegung, weshalb Grundwasser, das vor der Passage durch das Wetland austritt und oberirdisch eingespeist wird, dann nur mit der Substratoberfläche in (eingeschränkte) Wechselwirkung treten kann. Fermentationsvorgänge im Substrat erhöhen jedoch die Temperatur im Vergleich zur Lufttemperatur. Zudem können jahreszeitlich bedingte, hydraulische Fluktuationen im Zufluss und/oder Schwankungen im Chemismus dazu führen, dass sich im Wetland durch Zutritt von Sauerstoff oder Zustrom von Nitrat, Sulfat usw. das Redoxmilieu und damit die mikrobiologische Aktivität ändert (MCLATCHEY & REDDY 1998). Redoxsensitive Elemente werden dadurch unmittelbar beeinflusst.

Phytoextraktionsverfahren und in gewissem Maße auch Phytostabilisierung sind auf die **Vegetationsperiode** zwischen dem letzten und ersten Frost beschränkt. Die saisonale Abhängigkeit pflanzlicher Organismen, insbesondere die Ruhephase im Winter muss in Leistungsberechnungen mit einbezogen werden. In der Ruhephase der Pflanzen ist die ohnehin nur gering bedeutende,



intrazelluläre Uranakkumulation und der Transfer komplett verhindert. Stattdessen kann das in den Pflanzen translozierte Uran aus abfallender Pflanzenstreu wie Blättern wieder heraus gelöst werden, wenn das Material zersetzt wird (JACKSON et al. 1994, MITSCH & GOSSELINK 2000). Weitere Faktoren für erhöhte Uranrückhaltung im Sommer sind z. B. Algenblüten. Bei Unterwasserpflanzen wurde beobachtet, dass die meisten Metalle, die mit den oberirdischen, auch untergetauchten Pflanzenteilen assoziiert sind, am Ende des Sommers wieder freigesetzt wurden (ST-CYR et al. 1994). Damit also gelöstes Uran während der Ruhephase die Wetlandpassage nicht unbeeinflusst durchfließt, müssen ggf. Nachsorgelösungen gefunden werden (Kap. 6.2.6.4). Im Zuge wissenschaftlicher Studien ist ein **ganzjähriges Monitoring** über mehrere Jahre notwendig (vgl. JACOB & OTTE 2003), im Zuge der Anwendung eine periodische Überwachung, um saisonale Langzeiteffekte zu erfassen.

#### 3.4.5.7 Kinetik in „Uran-Wetlands“

Ein weiterer Aspekt der Langzeitwirkung künstlicher Wetlands ist die chemische Reaktionskinetik des Urans. Bei Annahme einer konstanten Reaktionsrate innerhalb des Wetlandvolumens wird von Kinetik nullter Ordnung gesprochen. Das Wetland wäre autark. Dieser Ansatz wird als Faustformel für die Dimensionierung von Kompostwetlands für Bergbauwässer empfohlen (ITRC 2003).

Zur Reaktionsgeschwindigkeit bei der **Biosorption** von Uran bis zur Einstellung eines Gleichgewichts existieren Angaben von Stunden bis Tagen. Bei der Wasserlinse *Lemma gibba* wurde immer wieder eine rasche Uraufnahme innerhalb der ersten 24 Stunden beobachtet (MKANDAWIRE et al. 2004). Eine Uraufnahme innerhalb von drei Tagen erfolgte bei der Chinesischen Wasserkastanie *Eleocharis dulcis* (OVERALL & PARRY 2004). Laborversuche mit Sonnenblumenwurzeln (*Helianthus annuus*) erbrachten eine 10-fache Abnahme von Uran aus der Lösung innerhalb einer Stunde; nach 48 Stunden hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt (DUSHENKOV et al. 1997).

PAYNE et al. (1998) beobachteten dagegen über längere Zeiträume in Laborexperimenten eine stufenweise Verringerung der Uranentfernungsrate. Die aufgezeichnete Uranakkumulation im **Sediment** konnte mit einer nicht-linearen Isotherme dargestellt werden. Es erfolgte eine erste, sehr rasch einsetzende, vermutlich zweistufige Akkumulation innerhalb von Minuten und Stunden, bei der sich wahrscheinlich noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte. Im Zeitraumen von Tagen bildete sich ein zweites, länger anhaltendes Sorptionsmaximum aus. Die Kinetik dieser zweiten Reaktion schien durch Sulfat im System noch verlangsamt zu werden, offenbar als Folge erhöhter gelöster Urankonzentrationen im Gleichgewichtszustand. Es handelte sich also nicht um eine einstufige Kinetik erster Ordnung. Für eine fortwährende Adsorption müsste demzufolge mehr Substrat mit verfügbaren Sorptionsplätzen abgelagert werden.

Anzeichen für Kinetik erster Ordnung zeigte ein künstliches Wetland für typische AMD in Nordengland (YOUNGER 2000b). Die höchsten Entfernungsraten wurden bei den höchsten Schadstoffkonzentrationen im Zufluss erreicht, was vor allem in den trockenen Monaten der Fall war. Analog dazu wurden die geringsten Entfernungsraten auch bei den geringsten Schadstoffkonzentrationen im Zufluss erzielt. Diese können Folgen eines Verdünnungseffektes durch hohe Niederschlagsmengen im Herbst und Winter sein.

Die kinetischen Raten verschiedener Schadstoffentfernungsprozesse können laut YOUNGER et al. (2002) verbessert werden, wenn man die Milieubedingungen in einem passiven System manipuliert. Das erfordert, dass der ratenlimitierenden Schritte jedes Prozesses erkannt und verstanden wird und geeignete Methoden gefunden werden, um deren Kinetik zu beeinflussen (ibid.). Auch aus diesem Grund ist die Untersuchung der Prozesse und Mechanismen erforderlich, die einer passiven Behandlung zugrunde liegen.

### 3.4.5.8 Zusammenfassung: Faktoren für die Langzeitwirkung künstlicher „Uran-Wetlands“

Für eine Reihe von Schadstoffen wird in künstlichen Wetlands nachhaltig eine relativ hohe Entfernungsrates aus dem einfließenden Wasser erreicht, darunter Metalle, Feststoffe, Nährstoffe und organische Stoffe. Grundsätzlich ist die **Effizienz** künstlicher Wetlands aber **begrenzt** und abhängig von konkreten Eliminationsmechanismen und der Größe, weshalb die angestrebten Abgabewerte für einzelne Schadstoffkonzentrationen manchmal weniger niedrig als erwünscht angesetzt werden müssen (ITRC 2003)<sup>29</sup>. Dies muss auch unter dem Blickpunkt der saisonal abhängigen **Variabilität der Reinigungsleistung** betrachtet werden. Für Uran gibt es bisher sehr wenige Untersuchungen (Kap. 3.2), wodurch Aussagen zur Langzeitwirkung und Nachhaltigkeit erschwert sind.

Aufgrund der niedrigen Kosten beim Langzeiteinsatz und der relativ einfachen Konstruktion sind künstliche Wetlands trotz dieser Einschränkungen oft die **beste Wahl** zur Behandlung oder zumindest Vorbehandlung von Bergbauwässern und Grundwässern mit Uran und anderen Schadstoffen, deren Konzentrationen (geringfügig) erhöht sind und zugleich langfristig anfallen, vorausgesetzt, die Reinigungsleistung kann über den angestrebten Einsatzzeitraum gewährleistet werden.

Erst eine **hinreichende Kenntnis** der jeweiligen Reinigungsmechanismen ermöglicht eine Optimierung der Wetlandsysteme. Die wichtigsten Faktoren, die die Dauerhaftigkeit der Uranrückhaltung in Wetlands beeinflussen, sind Sulfatreduktion, Fließraten und Dimensionierung. Die Nachhaltigkeit des Gesamtsystems „Wetland“ kann daraus aber nur bedingt abgeleitet werden. Ein Wunschziel wären Feuchtgebiete, die sich selbst regulieren und neue „Lagerstätten“ generieren. Die Frage der Langzeitwirkung ist jedoch ein noch ungenügend geklärtes Problem, das in Ausrichtung auf verschiedene Zeitskalen durch weitere Fallstudien rezenter und fossiler Wetlands zu behandeln ist.

**Zusammengefasst** sind Rhizosphäreneffekte, der **Synergismus aus Vegetation und Mikroorganismen**, eine der Grundvoraussetzungen für langzeitstabile Prozesse zur Uranrückhaltung in einem Wetland, insbesondere im Rahmen der mikrobiellen **Sulfatreduktion**.

Nachfolgend zur Sorption sollten geeignete, in hohen Mengen vorhandene und aktive Bakterien prinzipiell eine Fixierung von Uranfestphasen v. a. über Bioreduktion erlauben. Nicht alle Mineralisationen gewähren eine stabile Uranfestlegung. Zu untersuchen bleibt, wodurch die Bildung schwer- oder unlöslicher Uranpräzipitate forciert werden könnte; die bisherigen Beobachtungen lassen noch keine Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Die Entwicklung eines dauerhaft reduzierenden Milieus in Wetlands ist durch die Standortwahl (vgl. Kap. 6.2.3.2) und konstruktive Maßnahmen (Kap. 6.2.4) zu fördern. Dienlich sind wasserspeichernde Pflanzen und Redoxpuffer wie Mackinawit (Kap. 6.2.3.2). Konstruktiv muss auch verhindert werden, dass Fließhemmungen auftreten, die die Reaktivität des Systems herabsetzen würden.

---

<sup>29</sup> Für Pilotwetlands der Wismut wurden für Uran Reinigungszielwerte von 0,2 mg/L behördlich vorgegeben (KRESSIG & HERMANN 2000), für die Wasserbehandlungsanlage Helmsdorf 0,5 mg/L (WISMUT GMBH 1999a). Dagegen wird in USA auf Gebieten der ehemaligen Uranaufbereitung ein Grundwassergrenzwert von 0,044 mg/L angestrebt (DIEHL 2005). Auf deutlich niedrigere Werte, zwischen 0,015 mg/L (Empfehlungswert der WHO) und 0,03 mg/L (US EPA), wird in Grenzwertdiskussionen für Trinkwasser gezielt, die neben der Radioaktivität die Toxizität von Uran miteinbeziehen.

## 4 Wetlandstudien in Gebieten des ehemaligen Uranbergbaus: Herangehensweise und Voruntersuchungen

### 4.1 Problemstellung, Zielsetzung, Untersuchungsansätze

#### 4.1.1 Problemstellung und Zielsetzung

In Gebieten der ehemaligen Uranerzförderung bzw. -aufbereitung wie im einstigen Ronneburger und Seelingstädter Revier in Thüringen fallen noch lange nach der Stilllegung Grund- und Sickerwässer mit behandlungsbedürftigen Urankonzentrationen an. Diese Wässer werden üblicherweise gesammelt und in Wasserbehandlungsanlagen eingeleitet. Die hohen Kosten und die Langfristigkeit der Kontamination sind ein Motiv für die Erprobung alternativer Wasserbehandlungsstrategien mit künstlichen Wetlands, wobei eine dauerhafte Uranfestlegung in deren organischen Substrathorizonten angestrebt wird. Ein erfolgreicher Einsatz solcher Kompostwetlands erfordert jedoch zuerst die Kenntnis der wirksamen Prozesse. Zahlreiche Detailstudien zur Uranrückhaltung, wie z. B. Batchversuche an natürlichen und künstlichen Substraten oder die Charakterisierung uranreduzierender Bakterien, tragen zur Aufklärung der aquatischen Charakteristika und Wechselwirkungen von Uran unter Experimentalbedingungen bei (z. B. LIGER et al. 1999) (Kap. 3.4). Dagegen sind Untersuchungen der zur Uranrückhaltung relevanten **Prozesse im natürlichen Umfeld** bisher nur in unzureichendem Ausmaß erfolgt. In bisherigen Geländestudien wurde i. d. R. die Effizienz künstlicher Wetlandssystem für uranhaltige Bergbauwässer in der Anwendung geprüft, ohne die Mechanismen intensiver zu betrachten (z. B. VESELIC et al. 2001) (Tab. 3.3-2). Mechanismen der Uranfixierung in Wetlands können realistisch nur auf Basis von Prozessstudien erfasst bzw. prognostiziert werden. Im Hinblick auf diesen Mangel trägt diese **Studie an uranakkumulierenden Wetlands**, die sich auf dem Sanierungsgebiet der Wismut GmbH von selbst gebildet haben, zur Auflösung der wichtigsten Frage bei: Auf welche Weise kann gelöstes Uran im Wetlandmilieu dauerhaft festgelegt werden?

**Zielsetzung** solcher Prozessstudien ist letztendlich die Umsetzung der an natürlichen Wetlands erkannten Prinzipien auf künstliche Wetlands. Mit Geländestudien wurde konkret die geochemische Milieubeschreibung beabsichtigt, weiterhin erfolgt die Prüfung möglicher Uranassoziationen, eine Bindungsformanalyse zur indirekten Stabilitätsbetrachtung, die Erfassung der Reduktion und Ausfällung von Uran und anderer Mechanismen und die Belegung oder Widerlegung von Uran-Mineralphasen im Wetlandsubstrat. Mithilfe der Ergebnisse lassen sich **Modelle** für die Entstehung der Uranarchive finden. Die **Relevanz für Sanierungstechnologien** und das Potenzial von Wetlands als komplementäre oder allein tragfähige Behandlungsmaßnahme zur Uranentfernung wird anhand der Ergebnisse diskutiert.

#### 4.1.2 Untersuchungsansätze, Programm

**Vorerkundungen** im Bereich des ehemaligen Uranbergbaus bzw. der Uranerzaufbereitung in Ostthüringen dienten der Standortsuche nach natürlichen, uranbeeinflussten Wetlands (Kap. 4.2). Diese Geländeerkundungen beinhalteten geologische Beschreibungen und hydrogeochemische Voruntersuchungen an Substrat und Oberflächenwasser von zuvor visuell als natürliche Wetlands bzw. Voluntärwetlands eingestuften Feuchtgebieten. Aus diesen wurde eine Objektauswahl für detaillierte Untersuchungen getroffen werden, um die wirksamen Prozesse und Milieubedingungen bei der Uranfestlegung stärker einzuengen.

Trotz Beginn der Wetland-Vorerkundungen im Sommer 2002 ist es erst im September 2003 gelungen, auf dem Sanierungsgebiet der Wismut GmbH genehmigungsrechtlich zugängliche Wetlands zu finden, in denen Uran auch deutlich angereichert ist und zudem die Voraussetzung für Prozessstudien vorliegt. **Drei Standorte mit Wetlands** im Umkreis von Rückstandsbecken aus der ehemaligen Uranerzaufbereitung (industrielle Absetzanlagen, IAA) in Thüringen bzw. Sachsen boten sich für weiterführende Untersuchungen der Redoxbedingungen und hydrogeochemischen Verhältnisse an. In Tabelle 4-2 sind die untersuchten **Proben der Vorerkundungen und der Detailstudien** nach Standorten aufgelistet, mit Kürzel bezeichnet und kurz beschrieben. Im nachfolgenden Text werden die Proben über diese Kurzzeichen definiert.

Die **Detailstudien** (Kap. 5) beinhalten eine **hydrogeologische Bestandsaufnahme** und eine **hydrogeochemische Charakterisierung** von Sediment- und Wasserproben aus 22 Substrathorizonten, von denen Profile beprobt wurden. Anhand der Proben wurde das Milieu hinsichtlich geochemischer Parameter und Redoxbedingungen mit direkten und indirekten Methoden erfasst. Über sequenzielle Extraktionen wurden die Bindungsformen des zurückgehaltenen Urans und anderer Schwermetalle bestimmt und u. a. daraus die Stabilität der Uranspezies abgeleitet. Ein Hauptanliegen, zugleich aber eine untersuchungstechnische Herausforderung war die Detektion fixierter Uranphasen, da einige Substrathorizonte relativ hohe Uranakkumulationen aufwiesen. In Kombination mit bildgebenden Verfahren und mineralogischen Ergebnissen gelangen für das Spurenelement Uran einige aufschlussreiche Nachweise im Wetlandsubstrat. Aus den Assoziationen von Uran mit anderen Substratinhaltsstoffen wurden Aussagen über die Bedeutung unterschiedlicher Festlegungsmechanismen abgeleitet.

Das Untersuchungsprogramm umfasste folgende Parameter und Inhalte (Abb. 4-1):

- Bestimmung physikochemischer Parameter ( $E_H$ , pH, Lf,  $O_2$ , T) und der Durchströmung (Q, v), Gasmessung in den Wetlands (Überblicksuntersuchungen),
- bodenphysikalische und geochemische Untersuchungen (Wassergehalt, Korngrößenverteilung),
- mineralogische Untersuchungen (XRD, REM/EDX),
- Elementaranalytik im Sediment und Porenwasser (Königswasser-Aufschluss, organische CNS-Analyse, Kalkgehalt nach Scheibler, TOC/DOC, ICP-MS, ICP-OES),
- Extraktion unter anaeroben Bedingungen zur Schwefelspeziation (TRIS),
- sequenzielle Elution und Extraktion der Sedimentproben,
- Uran-Speziationsuntersuchungen (EXAFS, XPS),
- Visualisierung der Uranverteilung (Autoradiografie, REM).

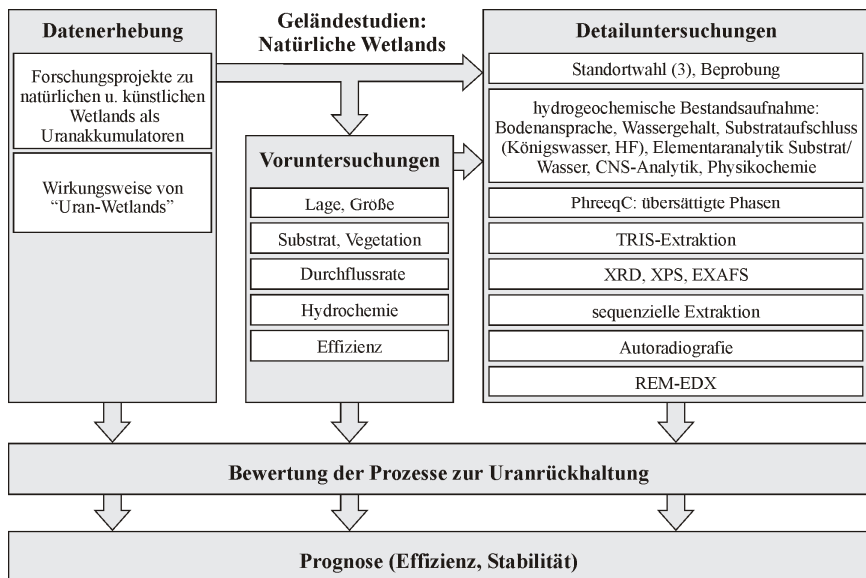


Abb. 4-1: Flussdiagramm der vorliegenden Arbeit mit Auflistung der wichtigsten Untersuchungsmethoden.

Vor Beginn der Hauptuntersuchungen im Gelände wurden im **Labormaßstab** durch Experimente und durch die Formulierung numerischer Relationen im Wesentlichen einige Rahmenbedingungen der Sorption und Fällung von Uran betrachtet. Es handelte sich dabei um Untersuchungen, die auf die **Identifikation von Zustandsparametern** eines Wetlands zielten. Verschiedene analytisch erfassbare Parameter wurden auf ihre Eignung geprüft, als Sensoren im Wetland zu gelten, aus denen das „Schicksal“ des Urans während der Wetlandpassage annähernd abgeleitet werden kann. Experimente und Berechnungen zielten auf die Sensorwirkung von anorganischen Liganden. Bei mehrmonatigen Standversuchen wurde dagegen pH-abhängig die Eignung der Eisenkonzentration als Zustandsparameter untersucht (NOUBACTEP et al. 2005b, NOUBACTEP et al. 2006). Ein weiterer möglicher Sensor für die uranstabilisierende Wirkung eines Wetlands könnte die Gasentwicklung im Substrat sein. Einige Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen sind in Kapitel 2.2.2 zusammengefasst.

Tab. 4-2: Überblick über die bearbeiteten Proben der **Vorerkundungsstandorte** Gessenwiese, Culmitzschau, Reust und Paitzdorf sowie der **Wetland-Standorte** Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn. Für die **Sediment-, Freiwasser- und Porenwasserproben** sind die Probenbezeichnungen und Kurzbeschreibungen zur Lokalität aufgeführt, weiterhin ggf. Urangehalt (in [mg/kg TM] bzw. [mg/L]) und Gauß-Krüger-Koordinaten (Bessel-Ellipsoid). (Aufschluss mit Königswasser bzw. bei Proben der Wetlandprofile flusssäurehaltiger Aufschluss, Analytik mit ICP-MS; V = Vorerkundung; WL = Wetland; TM = Trockenmasse; n.b. = nicht bestimmt.)

<i>Proben des Standortes Gessenwiese</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort, mittig</i>	<i>Beschreibung</i>
Ge1	4,59	4510719 / 5635105	WL-Sediment oberflächennah (V)
Ge1 <sub>aqu</sub>	0,03	"	Freiwasser Zulaufbereich Ge1 (V)
Ge2	4,25	4510683 / 5635150	WL-Sediment oberflächennah (V)
Ge2 <sub>aqu</sub>	0,03	"	Freiwasser Mitte in Ge2 (V)
Ge3	54	4510550 / 5635790	Bach-Sediment am Wehr vor Ge4 (V)
Ge3 <sub>aqu</sub>	0,05	"	Freiwasser Zulauf von Ge4 (V)
Ge4	24	4510530 / 5635790	WL-Sediment oberflächennah (V)
Ge4 <sub>aqu</sub>	0,002-0,008	"	Freiwasser Ablauf von Ge4 (V)
Ge5	74	4510555 / 5635455	WL-Sediment oberflächennah (V)
<i>Proben des Standortes Culmitzschaue</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
CuA1	82,1		Auesediment aus S-Bereich der Aue (V)
CuA2	160		Auesediment aus N-Bereich der Aue (V)
CuA3	967		WL-Sediment oberflächennah (V)
CuA4	n.b.		WL-Sediment ca. 30 cm Tiefe (V)
<i>Proben des Standortes Reust</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
Reu1	54	4513260 / 5634005	WL-Sediment oberflächennah (V)
<i>Proben des Standortes Patzdorf</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
Pai1	348	4514400 / 5635560	WL-Sediment oberflächennah (V)
Pai1 <sub>1a</sub>	2,36	"	Freiwasser im SE in Pai1 (V)
Pai1 <sub>2a</sub>	2,63	"	Freiwasser im SW in Pai1 (V)
Pai1 <sub>3a</sub>	2,70	"	Freiwasser Ablauf von Pai1 (V)
Pai1 <sub>4a</sub>	3,42	"	Freiwasser Ablauf hinter Pai1 (V)
Pai2	139	4514410 / 5635580	WL-Sediment oberflächennah (V)
Pai2 <sub>1a</sub>	2,10	"	Freiwasser im SE in Pai2 (V)
Pai2 <sub>2a</sub>	1,86	"	Freiwasser Mitte S in Pai2 (V)
Pai2 <sub>3a</sub>	5,53	"	Freiwasser Mitte S in Pai2 (V)
Pai2 <sub>4a</sub>	1,86	"	Freiwasser Ablauf von Pai2 (V)
Pai2 <sub>5a</sub>	2,70	"	Freiwasser Ablauf hinter Pai2 (V)
Pai3	259	4514300 / 5635590	WL-Sediment oberflächennah (V)
Pai3 <sub>1a</sub>	7,34	"	Freiwasser Mitte N in Pai3 (V)
Pai3 <sub>2a</sub>	14,05	"	Freiwasser NW in Pai3 (V)
Pai4	205	4514400 / 5635555	Boden südlich außerhalb Pai1
Pai5	278	4514410 / 5635575	Boden südlich außerhalb Pai2

<i>Proben des Standortes Helmsdorf</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
Helm1	n.b.	4532110 / 5626035	WL-Sediment oberflächennah (V)
Helm2	230	"	WL-Sediment ca. 15 cm Tiefe (V)
Helm3	77	"	WL-Sediment ca. 30 cm Tiefe (V)
Helm4	845	"	WL-Sediment Mischprobe 0-30 cm (V)
Helm5	n.b.	4532143 / 5626014	Schacht-Sediment oberflächennah (V)
Helm6	657	"	Schacht-Sediment ca. 15 cm Tiefe (V)
Helm7	n.b.	"	Schacht-Sediment ca. 30 cm Tiefe (V)
Helm8	437	"	Schacht-Sediment Mischprobe (V)
Helm1 <sub>aqu</sub>	n.b.	4532110 / 5626035	Porenwasser von Helm1 (V)
Helm2 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm2 (V)
Helm3 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm3 (V)
Helm4 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm4 (V)
Helm5 <sub>aqu</sub>	n.b.	4532143 / 5626014	Porenwasser von Helm5 (V)
Helm6 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm6 (V)
Helm7 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm7 (V)
Helm8 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Porenwasser von Helm8 (V)
Helm9 <sub>aqu</sub>	n.b.	4532110 / 5626035	Freiwasser bei Helm1 (V)
Helm10 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Freiwasser bei Helm2 (V)
Helm11 <sub>aqu</sub>	n.b.	4532143 / 5626014	Freiwasser bei Helm5 (V)
Helm12 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Freiwasser bei Helm6 (V)
Helm13 <sub>aqu</sub>	n.b.	"	Freiwasser bei Helm7 (V)
Helm14	666	4532218 / 5625598	Sediment aus WLHe ca. 30 cm Tiefe (V)
Helm15	234	"	Sediment aus WLHe oberflächennah (V)
Helm16	762	"	Sediment aus WLHe oberflächennah (V)
Helm17	571	"	Sediment aus WLHe oberflächennah (V)
Helm18 <sub>aqu</sub>	6,54	4532213 / 5625580	Freiwasser Zustrombereich Helmsdorf
Helm19 <sub>aqu</sub>	4,74	4532218 / 5625598	Freiwasser Helmsdorf
Helm20 <sub>aqu</sub>	0,72	4532220 / 5625610	Freiwasser Abstrombereich Helmsdorf
Helm21 <sub>aqu</sub>	4,44	4532220 / 5625615	Freiwasser NE-Abstrombereich in Helmsdorf
WLHe <sub>aqu</sub>	2,03	4532218 / 5625598	Freiwasser Helmsdorf (WLHe), 281 müNN
WLHe1	130	4532218 / 5625598	Sediment Helmsdorf, Tiefe 0-3 cm
WLHe2	236	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 3-5 cm
WLHe3	1117	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 5-7cm
WLHe4	1105	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 8-12 cm
WLHe5	747	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 12-14 cm
WLHe6	172	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 14-16 cm
WLHe7	111	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 16-18 cm
WLHe8	4,79	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 18-23 cm
WLHe9	268	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 23-28 cm
WLHe10	3,50	"	Sediment Helmsdorf, Tiefe 30-41 cm
WLHe1 <sub>aqu</sub>	0,63	"	Porenwasser zu WLHe1
WLHe2 <sub>aqu</sub>	0,81	"	Porenwasser zu WLHe2
WLHe3 <sub>aqu</sub>	1,41	"	Porenwasser zu WLHe3
WLHe4 <sub>aqu</sub>	2,43	"	Porenwasser zu WLHe4

WLHe5 <sub>aqu</sub>	1,88	"	Porenwasser zu WLHe5
WLHe6 <sub>aqu</sub>	0,91	"	Porenwasser zu WLHe6
WLHe7 <sub>aqu</sub>	0,50	"	Porenwasser zu WLHe7
WLHe8 <sub>aqu</sub>	0,20	"	Porenwasser zu WLHe8
WLHe9 <sub>aqu</sub>	0,14	"	Porenwasser zu WLHe9
WLHe10 <sub>aqu</sub>	0,10	"	Porenwasser zu WLHe10
WLHeH1	253		Sediment 30 cm stromabwärts zu Helmsdorf (WLHe)
WLHeH2	86		Sediment 50 cm stromabwärts zu Helmsdorf (WLHe)
WLHeH3	1362		Sediment 150 cm stromabwärts zu Helmsdorf (WLHe)
WLHeH4	213		Sediment 450 cm stromabwärts zu Helmsdorf (WLHe)
He1	360	4532220 / 5625608	Boden östlich außerhalb des Wetlands

<i>Proben des Standortes Culmitzsch</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
Culm1	970	4513206 / 5627282	WL-Sediment oberflächennah (V)
Culm2	391	4513200 / 5627291	Becken-Sediment oberflächennah (V)
Culm3	n.b.	4513208 / 5627279	WL-Sediment, Tiefe 8-12 cm (V)
Culm4	n.b.	"	WL-Sediment, Tiefe 12-16 cm (V)
Culm5	n.b.	"	WL-Sediment, Tiefe 16-20 cm (V)
Culm3 <sub>aqu</sub>	13,2	"	Porenwasser zu Culm3 (V)
Culm4 <sub>aqu</sub>	19,8	"	Porenwasser zu Culm4 (V)
Culm5 <sub>aqu</sub>	14,1	"	Porenwasser zu Culm5 (V)
Culm6 <sub>aqu</sub>	4,30	4513215 / 5627278	Freiwasser Zustrombereich Culmitzsch
Culm7 <sub>aqu</sub>	4,23	4513206 / 5627277	Freiwasser Culmitzsch
Culm8 <sub>aqu</sub>	3,06	4513201 / 5627283	Freiwasser Abstrom Culmitzsch (E 318*)
WLCu <sub>aqu</sub>	6,17	4513210 / 5627280	Freiwasser Culmitzsch (WLCu), 266 müNN
WLCu1	240	4513210 / 5627280	Sediment Culmitzsch, Tiefe 0-8 cm
WLCu2	418	"	Sediment Culmitzsch, Tiefe 8-14 cm
WLCu3	95	"	Sediment Culmitzsch, Tiefe 14-22 cm
WLCu4	62	"	Sediment Culmitzsch, Tiefe 22-31 cm
WLCu5	70	"	Sediment Culmitzsch, Tiefe 31-42 cm
WLCu1 <sub>aqu</sub>	4,69	"	Porenwasser zu WLCu1
WLCu2 <sub>aqu</sub>	1,89	"	Porenwasser zu WLCu2
WLCu3 <sub>aqu</sub>	2,41	"	Porenwasser zu WLCu3
WLCu4 <sub>aqu</sub>	0,79	"	Porenwasser zu WLCu4
WLCu5 <sub>aqu</sub>	0,75	"	Porenwasser zu WLCu5
WLCuH1	1165		Sediment 30 cm stromabwärts zu Culmitzsch (WLCu)
WLCuH2	845		Sediment 50 cm stromabwärts zu Culmitzsch (WLCu)
WLCuH3	873		Sediment 150 cm stromabwärts zu Culmitzsch (WLCu)
WLCuH4	893		Sediment 450 cm stromabwärts zu Culmitzsch (WLCu)
Cu1	20	4513196 / 5627284	Boden nördlich außerhalb des Wetlands



<i>Proben des Standortes Zinnborn</i>	<i>U [ppm]</i>	<i>RW / HW Probenstandort</i>	<i>Beschreibung</i>
Zin1	61	4531482 / 5626653	WL-Sediment oberflächennah (V)
Zin2	754	4531505 / 5626601	WL-Sediment oberflächennah (V)
Zin3	430	4531486 / 5626580	WL-Sediment oberflächennah (V)
Zin4 <sub>aqu</sub>	0,47	4531544 / 5626726	Abstrom: Freiwasser nahe M232*
Zin5 <sub>aqu</sub>	0,35	4531513 / 5626590	Freiwasser Zustrombereich Zinnborn
Zin6 <sub>aqu</sub>	0,49	4531507 / 5626596	Freiwasser Zinnborn
Zin7 <sub>aqu</sub>	0,46	4531503 / 5626602	Freiwasser Abstrombereich Zinnborn
WLZ <sub>aqu</sub>	0,43	4531509 / 5626595	Freiwasser Zinnborn (WLZ), 314 müNN
WLZ1	2234	4531509 / 5626595	Sediment Zinnborn, Tiefe 0-18 cm
WLZ2	7562	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 18-25 cm
WLZ3	1163	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 25-40 cm
WLZ4	2965	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 40-45 cm
WLZ5	152	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 45-60 cm
WLZ6	391	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 60-68 cm
WLZ7	235	"	Sediment Zinnborn, Tiefe 68-75 cm
WLZ1 <sub>aqu</sub>	0,39	"	Porenwasser zu WLZ1
WLZ2 <sub>aqu</sub>	0,96	"	Porenwasser zu WLZ2
WLZ3 <sub>aqu</sub>	0,71	"	Porenwasser zu WLZ3
WLZ4 <sub>aqu</sub>	1,16	"	Porenwasser zu WLZ4
WLZ5 <sub>aqu</sub>	0,13	"	Porenwasser zu WLZ5
WLZ6 <sub>aqu</sub>	0,44	"	Porenwasser zu WLZ6
WLZ7 <sub>aqu</sub>	0,44	"	Porenwasser zu WLZ7
WLZH1	1628		Sediment 30 cm stromabwärts zu Zinnborn (WLZ)
WLZH2	1279		Sediment 50 cm stromabwärts zu Zinnborn (WLZ)
WLZH3	5129		Sediment 150 cm stromabwärts zu Zinnborn (WLZ)
WLZH4	3817		Sediment 450 cm stromabwärts zu Zinnborn (WLZ)
Z1	62	4531509 / 5626578	Boden südlich außerhalb des Wetlands

\*Oberflächenwasser-Messstelle der Wismut, langjähriges Mittel

## 4.2 Voruntersuchung natürlicher Wetlands

### 4.2.1 Einleitung

Im Zuge von Geländebegehungen im Großraum der ehemaligen Wismut-GmbH-Betriebsstätten Ronneburg-Seelingstädt (Ostthüringen), später auch Crossen (Westsachsen), wurden insgesamt mehr als 20 Standorte, an denen sich Wetlands natürlich bzw. ohne konstruktive Eingriffe („von selbst“) gebildet haben, hinsichtlich ihrer Eignung als Studienobjekt für Uranakkumulationsfaktoren vorerkundet (Abb. 4-3). Siebzehn als primär geeignet erscheinende Wetlands wurden hydrogeochemisch weiteruntersucht. Auswahlkriterien waren Substratbeschaffenheit (v. a. organischer



## 4.2.2 Methodik der Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik

### 4.2.2.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Von den vorerkundeten Wetlands wurden **wassergesättigte Sedimentproben** unterhalb der Substratoberfläche entnommen, makroskopisch beschrieben und in Glasgefäßen mit Wasserüberstand gekühlt zwischengelagert. Da die Bodenbildung in den meisten der untersuchten Proben noch nicht weit fortgeschritten ist, wird für die Substratproben bevorzugt die Bezeichnung „Sediment“ verwendet. Zur **Probenaufbereitung** wurde das wassergesättigte Probenmaterial im Trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (rund 72 Stunden Trockenzeit). Anschließend wurden die Sedimentproben im Achatmörser zerkleinert, jeweils homogenisiert und mit einem Kunststoffsieb abgesiebt. Die Fraktion < 0,2 mm wurde für die nachfolgenden Analysen verwendet. Die Sedimentproben Ge2, CuA2 und Pai5 wurden als Vergleichsproben zu Ge1, CuA1 und Pai4 ungesiebt und unzerkleinert weiterbearbeitet. Um die Urangelhalte der Proben in Lösung analysieren zu können, wurden die Sedimente mit **Königswasser** (DIN ISO 11466 1997) aufgeschlossen. Dazu wurden jeweils rund 5 g des Sedimentes eingewogen und mit Königswasser (6 mL konz. HNO<sub>3</sub>, 18 mL konz. HCl, Säurenqualität p.a., nochmals aufdestilliert) zur Voroxidation 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Proben wurden 120 Minuten bei 120 °C gekocht. Parallel zu jedem Aufschlussdurchgang wurde eine Chemikalien-Blindprobe mitgeführt. Die gewonnene Aufschlusssubstanz wurde mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und durch Rundfilter (Blauband) filtriert. Die Sedimente der detailliert untersuchten Wetlandhorizonte (WLHe1 bis 10, WLCu1 bis 5, WLZ1 bis 7) wurden später mit einem flusssäurehaltigen Aufschluss extrahiert (vgl. Kap. 5.2.1); für die Urankonzentrationen in diesen Proben wurden im nachfolgenden Text die Daten dieses zweiten Aufschlusses verwendet.

Proben aus dem **Freiwasser** der Wetlands wurden aus ca. 15 cm Wassertiefe in PE-Gefäße gefüllt, wobei eine Teilprobe durch 0,45 µm filtriert und eine weitere Teilprobe mit HNO<sub>3</sub> angesäuert wurde. Gleichzeitig zur Beprobung wurden die **physikochemischen Parameter** Redoxspannung, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Wassertemperatur mit mobilen Messgeräten erfasst. Die Wasseranalytik im hydrogeochemischen Labor des Institutes für Geowissenschaften wurde umgehend durchgeführt. Die Bestimmung des Wassergehalts der frischen Proben erfolgte durch Ofentrocknung und Wägung (DIN 18121 T1 1976).

### 4.2.2.2 Auswahl geeigneter Untersuchungsparameter

An den Königswasserextrakten der Substratproben wurden neben Uran wenige ausgewählte Elemente analysiert. Die Bestimmung von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (CNS-Analytik) diente der Charakterisierung des Gehaltes an Organik (C<sub>org</sub>, Huminstoffe) in den Sedimenten und damit der chemischen Identifikation organischer Bodenhorizonte. Beim Abbau der extern angelieferten organischen Substanz (pflanzliche Streu) im Sediment wird **Kohlenstoff** zum Teil oxidativ freigesetzt. Mikroorganismen veratmen oder vergären die organische Substanz zur Aufrechterhaltung ihres Energiestoffwechsels. Ein Großteil des Kohlenstoffs wird jedoch im Sediment mineralisiert oder – in geringeren Ausmaßen – als Humus stabilisiert. Der C-Gehalt der organischen Substanz steigt im Laufe des Bodenbildungsprozesses. In semiterrestrischen, humusreichen Böden trägt der oxidierbare Kohlenstoff dazu bei, dass Sauerstoff aufgezehrt wird. Anaerobe Bakterien beginnen dann mit dem reduktiven Abbau der organischen Substanz. Dabei dient diese weiterhin als Elektronendonator, als Elektronenakzeptoren werden jedoch anstelle von Sauerstoff andere Verbindungen mit hoher Oxidationsstufe (z. B. Fe(III), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) verwendet. Die mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen führen

zu einer stetigen Abnahme des Redoxpotenzials. So können sich dauerhaft reduzierende Bedingungen einstellen, solange zersetzbare organische Substanz im wassergesättigten Sediment vorliegt. Da bei der Reduktion oxidierter Substanzen  $H^+$ -Ionen verbraucht werden, steigen die pH-Werte mit zunehmender Reduktion bis hin zu neutralen Werten an.

**Stickstoff** wird durch organische Substanz (Streu) und v. a. durch atmosphärische Deposition in das Wetlands substrat eingetragen. Durch den mikrobiellen Abbau entsteht  $NO_3^-$ , das von Bodenorganismen aufgenommen wird. Stickstoff liegt im Boden somit überwiegend in organischer Form vor und ist ein wichtiger Huminstoff-Bestandteil. Anorganischer Stickstoff kann in lehmigen bis tonigen Böden, eingebaut in Tonmineralen, bis zu 25 % des Gesamt-Stickstoffes ausmachen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Bei den Sedimenten, an denen CNS-Analytik erfolgte, ist der anorganische Ton-Schluff-Gehalt jedoch gering, sodass davon ausgegangen werden kann, dass annähernd 90 % des analysierten Stickstoffes der organischen Substanz zugerechnet werden können.

Anorganischer **Schwefel** liegt in Sedimenten oft in sulfatischer Bindung, z. B. in Form von Gips (aerobe Mineralisation) vor, oder sulfidisch gebunden, dabei v. a. als Eisensulfid (anaerobe Mineralisation). Bei den untersuchten Sedimentproben ist davon auszugehen, dass das Eisendisulfid-Mineral Pyrit aus den aufgehaldeten Gesteinen (z. B. verwitterter Ockerkalk) detritisch eingetragen wurde. Aus Böden wird Schwefel als relativ leicht lösliches Sulfat rasch ausgewaschen, sodass der Gehalt an S meist unter 1 % liegt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Davon ist ein Großteil organisch gebunden, wobei C-S-Bindungen überwiegen. Bei stark negativen Redoxpotenzialen hingegen kann Schwefel aus sulfatreichen Lösungen mikrobiell in Form sekundärer Sulfide angereichert werden, die aber beim Eintritt oxidativer Bedingungen zu Schwefelsäure abgebaut und weggeführt werden können (vgl. Kap. 5.3).

**Uran** wird in Bergbauhalden unter oxidativen Verhältnissen aus den uranführenden Gesteinen (v.a. paläozoische Schiefer) mobilisiert. Dadurch kann es in der Wasserphase transportiert werden und bei geeigneten Bedingungen, wie sie in „anaeroben“ Wetlands vorliegen (niedriges Redoxpotential, zahlreiche Bindungspartner), wieder fixiert werden.

Eine Bestimmung von **Mineralphasen** in den untersuchten Sedimenten mit Röntgendiffraktometrie (XRD) ist bei den Vorerkundungen nicht erfolgt, da vergleichbare Auesedimente des Gessenbaches (nahe Ronneburg) bereits diffraktometrisch untersucht wurden (LAHL 2001). Die Ergebnisse zeigen dominierend Quarz, daneben Tonminerale, Glimmer und Chlorite sowie Calcit. Ähnliche Hauptminerale lagen bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Wetlandhorizonte vor (Kap. 5.2.3.1.6).

#### 4.2.2.3 Methodik der Elementaranalytik

Die Bestimmungen von **Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel (CNS)** erfolgten mit einem Vario EL CNS Elementaranalysator (Heraeus) am Institut für Geografie der FSU Jena. Die Proben wurden in reinem Sauerstoff bei 950 °C vollständig verbrannt. Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff („total carbon“, TC) wurde für jede zu untersuchende Sedimentprobe direkt an einer Teilprobe bestimmt. Dabei wurde der Kohlenstoff durch Verbrennen in Sauerstoff oxidiert und das gebildete  $CO_2$  mittels Infrarot-Absorption gemessen. An simultanen Teilproben des gleichen Sedimentes wurde der in Karbonaten mineralisierte, sog. anorganische Kohlenstoff vor der thermischen Behandlung mit konzentrierter Salzsäure weggelöst. Diese Proben wurden gewaschen und zentrifugiert. Bei der Analyse dieser Teilproben konnte somit der Gehalt an organischem Kohlenstoff ermittelt werden („organic carbon“ OC bzw.  $C_{org}$ ). Die Differenz TC-OC liefert indirekt den Anteil an anorganischem Kohlenstoff („total inorganic carbon“, TIC) jeder Probe. Da von jeder Sedimentprobe nur zwei Teilproben (TC,  $C_{org}$ ) analysiert wurden, konnten Inhomogenitäten im Material nicht berücksichtigt werden. Zu beachten ist,

dass bei dieser Bestimmungsmethode nicht nur Huminstoffe erfasst werden, sondern auch organischer Kohlenstoff, der in Gesteinsbruchstücken der Sedimente vorhanden ist. Bei den untersuchten Proben stellen Einschwemmungen von aufgehaldetem Gestein (Abraum) aus dem Uranbergbau die klastische Grobfraction dar. Die meisten Halden beinhalten paläozoische Schwarzschiefer mit hohen Gehalten an organischer Substanz, welche feinstverteilt in Form von C-H-Verbindungen (Kerogen, Anthraxolith) die Schwarzfärbung der Schiefer bewirkt. Somit ist davon auszugehen, dass bei den Analyseergebnissen am  $C_{org}$ -Gehalt auch Kerogene beteiligt sind, sodass die auf Humusgehalt umgerechneten Werte lediglich Maximalwerte darstellen.

Stickstoff wurde gemessen, indem aus dem oxidativ verbrannten Probenmaterial das dabei entstehende Gas  $NO_x$  katalytisch zu  $N_2$  reduziert und anschließend mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt wurde. Der analysierte Stickstoffgehalt („total nitrogen“, TN) ist ein weiteres Maß für die organische Substanz der Proben, wobei hier auch anorganische Bestandteile (Nitrat usw.) erfasst wurden.

Schwefel wurde bei der Hochtemperaturbehandlung in  $SO_2$  überführt. Der Schwefelgehalt („total sulphur“, TS) wurde in dem Gerät durch Titration der vollständig in  $H_2O_2$  gelösten Schwefeloxide bestimmt. Bei den meisten der untersuchten Proben konnte ein charakteristischer Geruch festgestellt werden, der ein Hinweis auf  $H_2S$ -Bildung durch mikrobiellen Abbau ist. Die dunkle Farbe der Sedimentproben ist teilweise auf Sulfide zurückzuführen, die unter reduzierenden Verhältnissen in den Sedimenten ausgefällt wurden, wie mit weitergehenden Untersuchungen gezeigt wurde (Kap. 5.3). Der gemessene S-Gehalt ist somit weniger ein Maß für die Bodenbildung, sondern vielmehr ein Hinweis auf Sulfideintrag und deutlich untergeordnet authigene Sulfidbildung unter reduzierenden Verhältnissen. Dieser Schwefel birgt ein hohes Versauerungspotenzial für das Sediment, da sich bei eintretenden aeroben Bedingungen Schwefelsäure bilden kann.

Die **Urankonzentrationen** in der Aufschlusslösung wurden mittels ICP (Merchantek) und gekoppeltem Massenspektrometer (VG Elemental) im hydrogeochemischen Labor des Instituts für Geowissenschaften der FSU bestimmt.

Die **Wasserinhaltsstoffe** (Anionen, Kationen, ausgewählte Schwermetalle und Spurenelemente) wurden im hydrogeochemischen Labor mittels Ionenchromatografie (DX120/DX600, Dionex), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS 5EA und AAS 5FL, Analytik Jena), UV-VIS-Photometrie (Hach-DR/4000 V) und Titration (Titrimo 716 DMS, Metrohm) ermittelt. Die Uran-, Zink- und Arsenanalytik erfolgte mittels ICP-MS. Urangelhalte wurden an Wasserproben (filtriert und angesäuert mit  $HNO_3$ ) aus den meisten Standorten bestimmt (vgl. Tab. 4-2). Eine Vollanalyse der Wasserinhaltsstoffe erfolgte an  $Pai15_{aqu}$  und  $Pai22_{aqu}$ , die aus Wetlands am intensiver erkundeten Standort Paitzdorf entnommen wurden.

Bei einigen Wetlands wurde versucht, die Bodengasentwicklung von  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und  $CH_4$  mit einem tragbaren Deponiegasmessgerät (*airTOX* Gas-Mess-System) und einer 1-Meter-Schlagsonde zu erfassen.

### 4.2.3 *Ergebnisse und Diskussion der Voruntersuchungen*

#### 4.2.3.1 *Morphologie, makroskopische Substratansprache*

Die untersuchten Proben stammen aus semiterrestrischen bis subhydriken Böden bzw. Sedimenten, d. h. aus zeitweise oder ständig überflutetem Bildungsraum. Diese Sedimente werden in der Geologie als **Mudden** bezeichnet. Eine Ausnahme bilden die Proben Pai4 und Pai5 als terrestrische Bodenproben, mit denen die Hintergrundkontamination am Standort Paitzdorf abgeschätzt wurde, Cu1 am Standort Culmitzsch sowie He1 und Z1 im sächsischen Helmsdorf und Zinnborn. Tabelle 4-4 fasst die **makroskopische Substratansprache** stichpunktartig zusammen.

Mit der Wassersättigung, den hohen Salzkonzentrationen (s. Kap. 4.2.3.4) und dem teilweise vorhandenem Bewuchs (v. a. Seggen und Schilf, selten Torfmoose) liegen in den untersuchten Standorten prinzipiell Bedingungen vor, die eine Bildung von Niedermooren bzw. Auenmooren begünstigen. Bisher ist jedoch fast nirgends eine nennenswerte Akkumulation von organischer Substanz erkennbar, da die Substrate der Voluntärwetlands an den Bergbaustandorten erst seit einigen Jahren bis Jahrzehnten gebildet werden. Durch den eingetragenen Sauerstoff wird der Abbau organischer Substanz in den obersten Zentimetern des wassergesättigten Substrates begünstigt, weshalb diese obersten Sedimente überwiegend aus Mineralpartikel und schwach zersetzten Wurzeln bestehen. Ausnahmen bilden die älteren Feuchtfelder in der Culmitzschau (CuA1 bis 2) und das Mooregebiet Zinnborn (Zin1 bis 3), die sich als natürliche Wetlands schon deutlich länger bilden und erst seit Beginn des Bergbaus kontaminiert bzw. stärker belastet wurden.

Dass in den Mudden sauerstoffzehrende Vorgänge stattfinden, ist bei intensivem Geruch, der höchstwahrscheinlich auf mikrobielle  $H_2S$ -Bildung zurückzuführen ist, zu vermuten. Die dunkelbraune bis schwarze Färbung der Sedimente wird nur zum Teil durch Huminstoffe hervorgerufen. Zum Großteil sind wahrscheinlich authigene Eisen- und Manganoxide, daneben auch Bruchstücke der aufgehaldeten Schiefer (sog. Schwarzschiefer) im Umkreis der Probenahmelokalitäten Ursache der Sedimentfärbung. Bei den relativ hohen Stickstoffgehalten und reduktiven Verhältnissen sind die Verhältnisse für die Bildung von Faulschlamm (Sapropel) gegeben. Makroskopisch sichtbare Bodenfauna ist nicht entwickelt, was vermutlich auf hohen Sulfatgehalt und toxische Stoffe wie Uran zurückzuführen ist.

Tab. 4-4: Erstbeschreibung von **Wetlands**, die sich im ehemaligen ostthüringischen Uranbergbaugebiet von selbst entwickelt haben und visuell als potenziell geeignete Untersuchungsobjekte für Mechanismen der Uranakkumulation eingestuft wurden. Neben der **Kurzbeschreibung der Standorte** ist die makroskopische **Ansprache der Substratproben** (Lockergesteinsansprache) stichpunktartig zusammengefasst. Die ermittelten **Urankonzentrationen** (ICP-MS-Analytik, n.b. = nicht bestimmt) in Wasserphase und Substrat und ggf. **C<sub>org</sub>-Gehalte** (CNS-Analytik) sind angegeben. (Uran aus Königswasserextraktion, Angabe in mg/kg TM = Trockenmasse.)

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
	<i>Wetlands am Standort Gessenwiese</i>			
Ge1	<p>Voluntärwetland (vgl. Kap. 3.1) in zwei aneinandergrenzenden Senken von je ca. 500 m² am Südostrand der Aufstandsfläche der ehemaligen Gessenhalde (Laugungshalde; heute Gessenwiese) auf einer ebenen Fläche von ca. 40 m x 50 m Erstreckung. Das Wetland ist nach der Beräumung des Haldenmaterials, die in den Zeitraum 1991 bis 2002 fällt, am Fuß einer flachen Böschung entstanden, die innerhalb der Aufstandsfläche gemäß der ehemaligen Konturierung rekonstruiert wurde. Das mit Schilf und Rohrkolben dicht bewachsene Wetland hat keine größere Freiwasserfläche, sondern ein wassergesättigtes Substrat von wenigen dm Mächtigkeit, das diffus durchströmt wird. Der Zufluss erfolgt an mehreren Stellen kanalisiert als kleiner Sickerwasserströme (wenige mL/s), die an der etwa 5 hohen, nach Westen hin ansteigenden Böschung austreten. Er ist durch das von der Laugung belastete Substrat der unabgedichteten und teils unzureichend abgetragenen Aufstandsfläche kontaminiert. Der Abstrom erfolgt diffus zu einem Vorfluter, der zwischen Nord- und ehemaliger Gessenhalde nach Nordosten in Richtung Gessenbach führt.</p>	<p>RW 4510719, HW 5635105 / RW 4510721, HW 5635138 Probe an einem Zufluss aus ca. 15 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; mineralisches Sediment, keine Humusauflage; Schluff-Sand-Gemisch, braun, schwarz gesprenkelt, nicht plastisch; enthält zahlreiche Schieferbruchstücke; Geruch nach Schwefelwasserstoff; 0,99 % C<sub>org</sub></p>	Zulauf 0,03	4,59
Ge2	<p>Voluntärwetland als große Vernässungszone nahe des Ostrandes der Aufstandsfläche der ehemaligen Gessenhalde (Laugungshalde; heute Gessenwiese) mit ca. 50 x 350 m Erstreckung. Das Wetland hat sich nach der Beräumung des Haldenmaterials in einer Ebene am Fuß einer Böschung entwickelt, die innerhalb der Aufstandsfläche gemäß der ehemaligen Konturierung rekonstruiert wurde. Das mit Schilf und Rohrkolben bewachsene Wetland hat einzelne, m²-große Freiwasserflächen, überwiegend jedoch wassergesättigtes Substrat von wenigen dm Mächtigkeit ohne Wasserüberstand. Der Zufluss erfolgt durch kleine Sickerwasserströme (wenige mL/s), die an der nach Südwesten hin ansteigenden Böschung austreten. Er ist durch das von der Laugung belastete Substrat der Haldenaufstandsfläche kontaminiert. Der Abstrom erfolgt kanalisiert in einer</p>	<p>RW 4510683, HW 5635150 Probe mitig aus ca. 20 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; humoser Mineralboden; Ton-Schluff-Sand-Gemisch, dunkelbraun, leicht plastisch; enthält teilverwitterte Streu; Geruch nach Schwefelwasserstoff;</p>	0,03	4,25

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
	künstlich angelegten Drainage zwischen Nord- und ehemaliger Gessenhalde, die nach Nordosten in ein Sammelbecken führt.			
(Ge3)	An einem Wehr angesammeltes Bachsediment des Gessenbaches ca. 20 m stromaufwärts des Wetlandstandortes Ge4. Die Sedimentmächtigkeit von einigen Dezimetern hat sich im Laufe einiger Monate bis weniger Jahre ausgebildet. Der Bach, der weiter östlich im Gessental entspringt, verläuft hier als befestigtes Gerinne in einer Betonmulde (ca. 2 m breit, Wasserstand wenige cm bis dm). Rund 300 m stromaufwärts des Wehres strömt Sickerwasser zu, das ebenfalls in einem Betongerinne (ca. 1 m breit) kanalisiert ist. Dieses sickert wenige 100 m stromaufwärts diffus aus der Nordhalde. Das Sediment besteht aus zerkleinerten Partikeln des Haldenmaterials, die im Bach transportiert wurden. (Referenzprobe zu Ge4.)	RW 4510550, HW 5635790 Entnahme oberflächennah mit Spaten im Gessenbach; Ton-Schluff-Sand-Gemisch mit Schiefer- und weiteren Gesteinsbruchstücken; schwarz, braunrot gesprenkelt, leicht plastisch; Geruch nach Schwefelwasserstoff; 1,41 % C <sub>org</sub>	0,05	54
Ge4	Voluntärwetland, Dimension ca. 10 m x 2 m, mit ca. 20 cm freiem Wasserspiegel über 50 cm wassergesättigtem, durchströmten Substrat. Das mit Rohrkolben und Schilf dicht bewachsene Wetland konnte sich im Betongerinne des Gessenbaches (Wanne von ca. 2 m Breite und 1 m Höhe) nahe der Mündung Badergraben entwickeln. Vegetation und Substrat wurden in den letzten Jahren immer wieder beräumt, das Wetland entwickelte sich aber rasch neu und ist daher maximal wenige Jahre alt. Der durch Sickerwässer der Nordhalde und der Gessenwiese kontaminierte Gessenbach bildet den Zu- und Ablauf des Wetlands.	RW 4510530, HW 5635790 Substrat aus der Mitte des Wetlands, Entnahme aus ca. 25 cm Tiefe mit Spaten; Schluff-Ton-Gemisch mit Schiefer- und weiteren Gesteinsbruchstücken sowie Wurzeln; dunkelbraun, mäßig plastisch; kein auffälliger Geruch; 0,46 % C <sub>org</sub>	Zulauf 0,05; Ablauf 0,002-0,008	24
Ge5	Voluntärwetland mit freier Wasserfläche (Wassertiefe 1-2 dm) im westlichen Hochebenenbereich der Aufstandsfläche der ehemaligen Gessenhalde, mit Seggenbewuchs und reichem Algenvorkommen. Es ist als Regen- und Sickerwassersammelstelle ohne definierten Zulauf im Laufe weniger Jahre in einer flachen, stauenden Senke auf der rekonstruierten Aufstandsfläche entstanden (vgl. Ge1 und Ge2). In der ca. 20 x 30 m großen Vernässungszone haben sich einige cm an algenreichem Substrat angesammelt. Die Kontamination des Sickerwassers ist Folge der Auslaugung des unmittelbaren Untergrundes. Ein schmaler, erodierter Ablauf verläuft nach Osten flach hangabwärts.	RW 4510555, HW 5635455 Probe aus ca. 10 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; organikreiches Sediment aus abgestorbenen Algen und eingeschwemmten, mineralischen Partikeln, keine Humusauflage; schluffig-toniger Sand, braun und schwarz, nicht plastisch; enthält zahlreiche Schieferbruchstücke, Wurzeln und Algenreste; Geruch nach Schwefelwasserstoff; 0,33 % C <sub>org</sub>	n.b.	74



Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
	<i>Wetlands am Standort Culmitzschau</i>			
CuA1	Südrand des Feuchtgebietes Culmitzschau. Das natürliche Wetland in der Culmitzschau südlich von Zwirtschen erstreckt sich über ca. 700 m Länge und 100 m Breite. An der Ostseite fließt der Lerchenbach nach Süden. Das Wetland wird diffus durchströmt, zusätzlich sind schwach mäandrierende Oberflächenströme ausgebildet. Seit Mitte der 1960er-Jahre sind Einspeisungen in die Culmitzschau durch stark kontaminierte Porenwässer der Absetzbecken beiderseits der Aue (IAA Culmitzsch und IAA Trünzig) möglich und auch belegt (z. B. BECKERS 2005). Das Substrat besteht aus 1-2 m mächtigem Auelehm (WINDE 1998), der als wassergesättigter Mineralbodenhorizont mit erhöhten Humusgehalten ausgebildet ist. Teilweise finden sich vergleyte Horizontfolgen. Die Feuchtvegetation wird dominiert von Schilf und salzliebenden Pflanzen (Halophyten). Die Kontamination der geogen belasteten Auesedimente stieg durch die Bergbautätigkeit seit Beginn der 1950er-Jahre an.	Probe am SE-Ende der Aue in ca. 20 m Entfernung vom Lerchenbach aus ca. 10 bis 30 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; wassergesättigtes, organikreiches Schluff-Ton-Gemisch, braun, nicht plastisch; enthält zahlreiche Wurzeln; Geruch nach Schwefelwasserstoff; 1-2 % C <sub>org</sub> (BECKERS 2005)	n.b.	82,1
CuA2	Nordostrand der Culmitzschau als natürliches Wetland (vgl. CuA1).	Probe an NE-Ende der Aue in ca. 10 m Entfernung vom Lerchenbach aus ca. 15 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; organikreiches Schluff-Ton-Gemisch, schwarz, schwach plastisch; enthält zahlreiche Wurzeln; Geruch nach Schwefelwasserstoff	n.b.	160
CuA3/CuA4	Natürliches, 1,50 x 3 m großes Becken, eingetieft im Nordwestbereich der Culmitzschau, 15 m innerhalb des Westrandes, mit 40 cm Wasserspiegel über mächtigem Beckensubstrat. Wasserlinsen-Vegetation. Kein definierter Zu- und Abfluss ausgebildet.	Proben in 40 cm Wassertiefe mit Plastikrohr, das per Hand unten abgedichtet wurde, entnommen; oberflächennah organikreiches, schwarzes Schluff-Ton-Gemisch mit langfaserigen Wurzeln, in etwa 20 cm Tiefe erhöht anorganische, braune, schluffig-sandige Beimengungen; nicht plastisch; intensiver Schwefelwasserstoff-Geruch	n.b.	967

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
<i>Wetland am Standort Reust</i>				
Reu1	Bewaldetes Wetland am Nordfuß der Kegelhalden Reust. Das ebene Feuchtgebiet in dem Wald erstreckt sich über ca. 200 m Länge und ca. 50 m Breite und ist erst in Folge der Haldenaufschüttung seit 1956 vernässt. Es wird von Haldensickerwässern aus Süden gespeist und flächig durchströmt. An der Ostseite wird Sickerwasser [-mL/s] in einer künstlich angelegten Rinne drainiert. Ein definierter Ablauf ist nicht ausgebildet. Im Wetland ist ein wassergesättigter, mineralischer Waldboden mit Humusauflage entwickelt.	RW 4513260, HW 5634005 Probe am SE-Ende des Wetlands aus ca. 15 cm Tiefe mit Schaufel entnommen; organischer Boden, schluffig, sandig, schwarz, nicht plastisch; enthält zahlreiche Wurzeln; Geruch nach Schwefelwasserstoff	n.b.	54
<i>Wetlands am Standort Paitzdorf</i>				
Pai1	Voluntärwetland in einem künstlich errichteten Graben am Nordfuß der Armerzhalde Paitzdorf. Das mit mit Seggen bewachsene Wetland hat eine Ausdehnung von ca. 25 m x 2 m und ca. 35 ° geneigte, unbewachsene Grabenböschungen mit etwa 2,50 m Höhe. Oberirdisch wird über die steilen Grabenwände Haldenmaterial partikulär eingetragen. Das Substrat wird bei geringmächtigem Wasserüberstand diffus durchströmt. Der nicht fassbare Zufluss erfolgt unterirdisch v. a. von der Haldenböschung aus südlicher Richtung. Das über die gesamte Breite einsickernde Wasser ist stark kontaminiert. Ein künstlich errichtetes Abflussrohr leitet das Wasser, das sich am Südwestende des Wetlands in einem mit Schilf- und Rohrkolben bewachsenen Becken (5 x 3 m) etwas staut, unter einem Zufahrtsweg hindurch nach Nordwesten in das Wetland Pai2. Das Wetlandsubstrat ist ein durchwurzelter Mineralboden mit einer dünnen Humusauf- lage. Am flachen, nicht überstauten Südostende liegen darauf eisenhaltige, schlammartige Ausfällungen, im tieferen Teil des Wetland ist dagegen unter dem Wasserkörper ein subhydrischer Braunschlammboden entwickelt.	RW 4514400, HW 5635560 Probe am SW-Rand mit Bohrstock mit ca. 50 cm Kernlänge entnommen; wassergesättigtes, schwarzbraunes Ton-Schluff-Sand-Gemisch, mäßig plastisch, mit ausgeflockten Huminstoffgelelen („schlammartig“), Wurzelfasern, Gesteins- und wenigen Schieferbruchstückchen; Geruch nach Schwefelwasserstoff; 2,01 % C <sub>org</sub>	Zulauf 2,36- 2,63; Ablauf 2,70- 3,42	348
Pai2	Voluntärwetland in einem um 1970 errichteten Betonbecken (28 m x 8 m) am Nordfuß der Armerzhalde Paitzdorf, ca. 6 m stromabwärts des Wetlands Pai1. Im Becken mit mehr als 50 cm mächtigem, wassergesättigtem Substrat (subhydrischer Braunschlammboden) und rund 20-70 cm Wasserüberstand befinden sich nur Algen als Makrophyten. Das Wasser wird über ein Rohr aus „Pai1“ eingeleitet, der Abfluss verläuft über eine künstlich angelegte, erosiv vertiefte Bodenrinne nach Nordwesten in Richtung einer Kläranlage.	RW 4514410, HW 5635580 Probe am NE-Rand mit Bohrstock mit ca. 50 cm Kernlänge entnommen; wassergesättigtes, schwarzes Ton-Schluff-Sand-Gemisch, mäßig plastisch, mit Wurzelfasern, Laubresten und ausgeflockten Huminstoffgelelen;	Zulauf 1,86- 5,53; Ablauf 1,86- 2,70	139

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
		Geruch nach Schwefelwasserstoff; 2,85 % C <sub>org</sub>		
Pai3	Voluntärwetland, das sich seit knapp 35 Jahren am Nordwestfuß der Armerzhalde Paitzdorf ausgebildet hat. Es handelt sich um eine Geländedepression von ca. 60 m Länge und bis zu 8 m Breite, die parallel zur Haldenkontur verläuft. Das mit Seggen und Schilf bewachsene Wetland wird diffus durchströmt bzw. in einer flachen Senke, die in westliche Richtung immer tiefer wird, überstaut. Am Westende ist ein tiefes, algenreiches Becken ausgebildet, in dem ca. 50 cm Wasser über mehr als 50 cm mächtigem Substrat steht. Das Wetland wird dort mit steilen, bis zu 2,50 m hohen Böschungen nach W und SW begrenzt, die anderen Ränder sind sehr flach auslaufend. Zuflüsse sind nicht exakt fassbar; einige kleine, sickwasserführende Rinnen sind vom Ablauf aus Pai2 her erodiert. Das meiste Sickerwasser wird durch Austritte am Haldenfuß direkt eingetragen und ist stark kontaminiert. Es ist kein Ablauf ausgebildet; das Wasser sammelt sich in dem am Westende vertieften, strömungslosen Becken. In der flachen Senke ist ein vernässter, durchwurzelter, mineralischer Boden mit geringer Humusaufage entwickelt, im tiefen Becken ein subhydrischer Grauschlammboden (im Übergang zu Sapropel) mit eingetragenen Gesteinspartikeln.	RW 4514300, HW 5635590 Probe am SW-Ufer des Wetlands mit Bohrstock mit ca. 50 cm Kernlänge entnommen; graus Sand-Schluff-Gemisch mit plastischen, ockerbraunen, cm-großen Ton-Schluff-Linsen und Gesteinsbruchstücken; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff; 1,70 % C <sub>org</sub>	7,34-14,05	259
(Pai4 / Pai5)	Substrat aus der Böschung oberhalb des Wetlands Pai1 am Fuß der Armerzhalde Paitzdorf (Referenzproben zu Pai1, Pai2 und Pai3).	RW 4514400, HW 5635555 / RW 4514410, HW 5635575 Proben an der südlichen Grabenböschung des Wetlands oberflächennah mit Spaten entnommen; grau-brauner, humoser Sand bis Feinkies mit Wurzeln und Schieferbruchstücken; trockenbrüchelig; kein auffälliger Geruch; 1,83 % C <sub>org</sub>	-	205-278

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
<i>Wetlands am Standort Helmsdorf</i>				
Helmsdorf (WLHe) (Helm1/Helm2/ Helm3/Helm4)	Voluntärwetland, das sich im Oberrothenbacher Tal unterhalb der IAA Helmsdorf frühestens seit Beginn der 1960er-Jahre entwickelt hat (detaillierter in Kap. 5.2.1 beschrieben). Steile Böschungen begrenzen das Wetland. Der oberstromig zum östlichen Zufahrtsweg liegende Beckenabschnitt ist rund 20-30 m breit und erstreckt sich ca. 30 m in Tallängsrichtung. Sickerwässer aus den Tailings werden an der westlichen Böschung (künstlicher Fahrdamm des westlichen Zufahrtsweges) in zwei relativ definiert fassbaren Austrittsstellen eingespeist. Der Ablauf verläuft primär durch eine Verrohrung unter dem östlichen Weg hindurch in das Unterbecken (Helm5-8). Das sumpfige Substrat ist mit Schilf, Seggen und Rohrkolben bewachsen und befindet sich im Übergang von Gley zu Niedermoor-torf.	RW 4532110, HW 5626035 Proben im N-Bereich des Wetland-Teilbeckens mit Plastikrohr, das per Hand unten abgedichtet wurde, mit ca. 35 cm Kernlänge entnommen (Parallelenentnahme mehrerer Kerne); Helm1 (Abschnitt 1-4 cm) als lockerer, brauner, faseriger Torf, teils orangebraun imprägniert, mit gering zersetztem Laub; Helm2 (Abschnitt 4-21 cm) als fester, brauner, langfaseriger Torf, teils orangebraun imprägniert; Helm3 (Abschnitt 21 bis ca. 35 cm) als schwarzer Torf mit intensivem Schwefelwasserstoff-Geruch; Helm4 als Mischprobe	n.b.	77-845
Helm5/Helm6/ Helm7/Helm8	Voluntärwetland im Oberrothenbacher Tal, Unterbecken (vgl. WLHe). Der unterstromig zum östlichen Zufahrtsweg liegende Beckenabschnitt ist rund 20 m breit und erstreckt sich ca. 40 m in Tallängsrichtung nach Nordosten. Sickerwässer, die mit den Tailings in Zusammenhang stehen, werden aus dem oberstromigen Wetlandbecken durch ein Rohr und zusätzlich diffus eingespeist. Das Wetland wird v. a. im Westen von steilen Böschungen zwischen 0,50 und 2,50 m Höhe begrenzt. Talabwärts läuft es flach aus und mündet in Sickerwasserströme, die sich im Oberrothenbacher Bach vereinigen. Das bis zu 50 cm, aber meist deutlich geringere mächtige Substrat ist sumpfig und besitzt nur dm-große Freiwasserbereiche und kurze, wasserdurchtrännte Rinnen. Das Substrat ist mit Schilf, Seggen, Binsen und dominant Erlen und anderen Auengehölzen dicht bewachsen. Es ist inhomogen, an vielen Stellen stark anorganisch geprägt, an manchen Stellen als Gley ausgebildet.	RW 4532143, HW 5626014 Proben im S-Bereich des Wetland-Teilbeckens 1 m westlich eines Schachtes mit Schaufel subsequent bis in 40 cm Tiefe abgetragen; Helm5 (Abschnitt 0-8 cm) als humoses Sand-Schluff-Gemisch mit einigen leicht zersetzten Pflanzenfasern, braun bis orangebraun; Helm6 (Abschnitt 8-28 cm) als humoses Sand-Schluff-Gemisch mit Wurzelboden, schwarz-braun; Helm7 (Abschnitt 28-40 cm) als Schluff-Sand-Gemisch, braun-schwarz; Helm8 als Mischprobe; kein auffälliger Geruch	n.b.	437-657

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
(Hel)	Substrat aus der Böschung nordöstlich des Wetland-Oberbeckens in Helmsdorf als humoser Oberboden (A-Horizont, 0-15 cm) (Referenzprobe zu Helm1-8 und WLHe).	RW 4532220, HW 5625608 Probe oberflächennah mit Schaufel entnommen; humoser Mineralbodenhorizont (sandig-schluffig), Humusform Mull, mit unverwitterter Streu (Laubreste, Zweige)	-	360
<b>Wetlands am Standort Culmitzsch</b>				
Culmitzsch (WLCu) (Culm1/ Culm3, Culm4, Culm5)	Voluntärwetland, das sich längs eines Dammfußes der IAA Culmitzsch B erstreckt und frühestens seit Ende der 1960er-Jahre entstanden ist (detailliert in Kap. 5.2.1 beschrieben). Tailingsickerwasser sickert durch den IAA-Norddamm und fließt als kleiner Bach, der sich im Zustrombereich aufgabelt, von Osten her in das Wetland ein. Nach ca. 6 m vertieft das Wetland zu einem Becken mit freier Wasserfläche. Ein definierter Abstrom erfolgt über einen Überlauf nach Norden in ein zweites, künstlich angelegtes Betonbecken (Culm2). Das Wetland ist ca. 26 m lang und 8-13 m breit, mit ca. 10-50 cm Wasserspiegel über einem Boden des Typs Gley bis Unterwasserboden des Typs Sapropel, der stellenweise mindestens 90 cm mächtig ist. Die Längsseiten werden von steilen, etwa 2 bis 4 m hohen Böschungen begrenzt. Die Vegetation am Rand des Wetlands und im seichten Zustrombereich besteht v. a. aus Erlen-Weiden-Bruchwald, Eschen und Holunder, daneben Seggen und untergeordnet Brennnessel.	RW 4513206, HW 5627282 / RW 4513208, HW 5627279; Proben im SE-Bereich des Wetlands mit Schaufel bzw. mit Bohrstock bis 20 cm Kernlänge entnommen; Culm1 als oberflächennah entnommenes, humoses Schluff-Ton-Sand-Gemisch, dunkelbraun, mit langfaserigem Wurzelboden; kein auffälliger Geruch; Culm3 (Abschnitt 8-12 cm) als weicher, humoser, schluffiger Ton mit feinen, mäßig zersetzten Pflanzenfasern; Farbe frisch N2-N1, Schlieren 5Y4/1; Farbe nach Trocknung 10YR6/2 mit Schlieren 5Y6/; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff; Culm4 (Abschnitt 12-16 cm) als weiches bis steifes Ton-Schluff-Gemisch, schwach kiesig, mit wenigen Pflanzenfasern; Farbe frisch 5Y2/1, Schlieren 5Y4/1; Farbe nach Trocknung 10YR6/2; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff; Culm5 (Abschnitt 16-20 cm) als weiches Schluff-Sand-Gemisch, stark kiesig, mit zersetzten Pflanzenfasern; Farbe frisch 10YR4/2-5Y4/1; Schlieren N4; Farbe nach Trocknung 5Y6/1-4/1 mit Schlieren 10YR6/2 starker Geruch nach Schwefelwasserstoff	Zulauf 4,30; Ablauf 6,15 (Porenwasser 13,2-19,8)	970

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
Culm2	Mit Characeen bewachsenes Betonbecken im Abstrom nördlich von WLCu. Es ist auf ca. 25 m² Fläche mit einem dm-m hohen Freiwasserspiegel und am Boden akkumuliertem Sediment ausgebildet. Das einströmende, von den Tailings kontaminierte Freiwasser aus WLCu fließt nach Durchströmung des Beckens in den Fuchsbach ab.	RW 4513200, HW 5627291 Probe am Nordstrand des Beckens mit Spaten entnommen; Schluff-Ton-Sand-Gemisch, braun, leicht plastisch, mit Characeenwurzeln; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	Zulauf 6,15	391
(Cu1)	Substrat aus der Böschung am nördlichen Ufer des Wetlands als humoser Oberboden (A-Horizont, 0-15 cm), Bodentyp Braunerde (Referenzprobe zu Culm1, Culm3-5 und WLCu).	RW 4513196, HW 5627284 Probe oberflächennah mit Schaufel entnommen; humoser Mineralbodenhorizont mit Humusform Mull, mit unverwitterter Streu	-	20
<i>Wetlands am Standort Zinnborn</i>				
Zinnborn (WLZ) (Zin1/Zin2/ Zin3)	Natürliches Wetland im Quellgebiet des Zinnborns. Es handelt sich um ein Durchströmungsmoor mit bis zu 50 cm mächtigen Torfarealen in einem sumpfigen Waldgebiet (detailliert in Kap. 5.2.1 beschrieben). Sickerwässer der rund 500 m südlicher liegenden IAA Dänkriz 1 und Helmsdorf bilden kleine Quellzonen, die sich zu mehreren beckenförmigen Sumpf- bis Mooregebieten ausdehnen und als Zinnborn weiter nördlich in den Zinnbach münden. In einigen dieser zwischen wenigen Quadratmeter und einigen 10er-Quadratmeter großen Wetlands wurde Substrat zwischen 10 und mehr als 80 cm Mächtigkeit beprobt. Es wurden Torfe, Braunerden und Wetlandböden des Typs Gley, Ammoorgley bis (saures) Niedermoor angetroffen. Die Vegetation besteht aus Mischwald (Birke, Kiefer, Erle, Esche), Sphagnen, Seggen und untergeordnet Binsen und Schachtelhalmen.	RW 4531482, HW 5626653 / RW 4531508, HW 5626601 / RW 4531486, HW 5626580 Proben an verschiedenen Stellen des Wetlands oberflächennah mit Schaufel entnommen; Zin1 als humoses, braunes Schluff-Ton-Gemisch; Zin2 als braune, trockene Torfmoose; Zin3 als braunschwarzes Ton-Schluff-Gemisch, schwach kiesig, mäßig plastisch, mit ausgeflockten Huminstoffgelelen; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0,4	61-754
(Z1)	Substrat aus einer Böschung oberhalb eines Quellflüsschens von WLZ als humoser Oberboden (A-Horizont, 0-15 cm) eines Mischwaldes, Bodentyp Braunerde (Referenzprobe zu Zin1-3 und WLZ).	RW 4531509, HW 5626578 Probe oberflächennah mit Schaufel entnommen; humoser Mineralbodenhorizont (schluffig-tonig), krümelig, mit Humusform Moder, mit unverwitterter Streu (Laubreite)	-	62

Wetland (Kurzzeichen)	Beschreibung des Standortes	Beschreibung des beprobten Substrates und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]
<i>Wetlands an weiteren Standorten</i>				
Teufelsgraben	Natürliches Wetland an der Stelle des früheren Wasserschlosses der ehemaligen Ortslage Culmitzsch südlich der Culmitschause, Dimension ca. 50 x 200 m. Zu- und Abfluss nicht fassbar.	wassergesättigter, mineralischer Boden mit geringer Humusauflage	n.b.	n.b.
Lokhalde	Mehrere kleine Volantürwetlands (je ca. 5 bis 50 m²) am flachen Außenhang der Lokhalde nordöstlich der IAA Culmitzsch. Fläche, vernässte Hangstufen mit Binsenbewuchs und äußerst geringmächtigem, überwiegend mineralischem Substrat, untergeordnet mit Torfmoosen ( <i>Sphagnum</i> -Arten). Diffuse Sickerwasserzutritte aus der Halde, ebenso nicht fassbare Sickerwasseraustrittsstellen. Schlecht zugänglich.	Kies-Sand-Gemisch, schluffig, teils humos und mit Beimengungen von <i>Sphagnum</i>	n.b.	n.b.

#### 4.2.3.2 Wassergehalt und organische Substanz

Alle Sedimentproben weisen hohe natürliche **Wassergehalte** auf, was für Wetlandsstrate mit hohem Anteil an Feinmaterial (Ton-Schluff bzw. organische Substanz) zu erwarten ist (Tab. 4-5). Die höchsten Wassergehalte (bis zu 92 %) haben die Sedimentproben mit dem größten Anteil an Streu, wie z. B. (mäßig) zersetzten Pflanzenwurzeln (vgl. Tab. 4-4). Die Plastizität der Sedimentproben hängt dagegen v. a. von der Aktivität der Tonminerale und dem Gehalt der organischen Substanz ab.

Tab. 4-5: **Wassergehaltsbestimmung** an Sedimentproben aus voruntersuchten Wetlands.

<i>Probe</i>	<i>Wassergehalt [%]</i>	<i>Probenahme vom</i>			
Ge1	52	03.12.2002	Pai1	48	21.11.2002
Ge2	53	03.12.2002	Pai2	46	21.11.2002
Ge3	51	03.12.2002	Pai3	43	21.11.2002
Ge4	35	03.12.2002	Pai4, Pai5	20	21.11.2002
Ge5	37	24.10.2003	Reu1	83	27.01.2003
CuA1	78	27.01.2003	He1	28	05.07.2004
CuA2	92	27.01.2003	Helm14	41	11.07.2003
CuA3	88	24.10.2003	Helm15	57	11.07.2003
CuA4	69	24.10.2003	Helm16	62	11.07.2003
Cu1	19	05.07.2004	Helm17	70	11.07.2003
Culm1	63	11.07.2003	Helm2	85	01.08.2003
Culm2	64	05.07.2004	Helm3	57	01.08.2003
Culm3	50	29.10.2003	Helm4	70	01.08.2003
Culm4	36	29.10.2003	Helm6	67	01.08.2003
Culm5	46	29.10.2003	Helm8	64	01.08.2003
			Zi1	84	23.04.2003
			Zin1	35	23.04.2003
			Zin2	88	23.04.2003
			Zin3	74	23.04.2003

Tab. 4-6: Ergebnisse der **CNS-Elementaranalyse** an ausgewählten Sedimentproben. Der Quotient  $C_{org}/N$  wurde aus den atomaren Verhältnissen bestimmt.

<i>Probe</i>	<i>TC [%]</i>	<i>TIC [%] berechnet</i>	<i>C<sub>org</sub> [%]</i>	<i>TN [%]</i>	<i>TS [%]</i>	<i>C<sub>org</sub>/N berechnet</i>	<i>*Humus-gehalt [%]</i>	<i>**Kalkgehalt (Calcit)[%]</i>
Ge1	1,91	0,92	0,99	0,12	0,26	10	2	8
Ge3	4,33	2,92	1,41	0,25	0,52	7	3	24
Ge4	0,97	0,51	0,46	0,07	0,18	8	1	4
Ge5	0,45	0,12	0,33	0,06	0,69	7	1	1
Pai1	2,88	0,87	2,01	0,18	0,57	13	4	7
Pai2	4,06	1,21	2,85	0,24	0,67	14	6	10
Pai3	2,53	0,83	1,70	0,16	0,30	12	3	7
Pai4	2,47	0,64	1,83	0,17	0,29	13	4	5
*** CuA	-	-	1-2	-	-	-	-	-

\* unter der Annahme, dass der gesamte  $C_{org}$  (OC) in Form von Huminstoffen vorliegt

\*\* unter der Annahme, dass der gesamte TIC als Calcit vorliegt

\*\*\* durchschnittlicher  $C_{org}$ -Wert zahlreicher Sedimentproben aus der Culmitschau (BECKERS 2005)



Die gemessenen Konzentrationen an **organischer Substanz** (Tab. 4-6) sind im Vergleich zu typischen mineralischen Oberbodenhorizonten erhöht, aber für subhydrische Horizonte relativ gering. Da die Werte für  $C_{org}$  (OC, 0,3-2,9 %) bei den zur Untersuchung ausgewählten Sedimenten sehr niedrig sind, ist nicht von organischen Horizonten zu sprechen. Allein aus den Angaben des Gesamt-Stickstoffs (TN, 0,06-0,3 %) und Gesamt-Schwefels (TS, 0,2-0,7 %) ist nicht abzuleiten, in welchem Anteil diese Elemente in organischer Bindung vorliegen und als pedogenetische Indikatoren zu sehen sind. Zwischen der makroskopischen Beschreibung des Anteils organischer Substanz und den analysierten Gehalten an  $C_{org}$  ist kein gerichteter Zusammenhang erkennbar. Die höheren  $C_{org}$ -Werte der Wetlands am Standort Paitzdorf ( $C_{org} > 1,7 \%$ ), in denen der Eintrag von Bruchstücken sog. Schwarzschiefer bedeutend ist, sind dagegen ein Hinweis dafür, dass das  $C_{org}$ -Signal primär auf mineralisierte C-H-Verbindungen in den Sedimenten zurückzuführen ist (s. o.).

#### 4.2.3.3 *Elementaranalytik des Substrates*

Die **Kohlenstoff**-Analysewerte stimmen in den TIC-Werten gut mit den makroskopischen Beobachtungen überein. Alle Proben reagierten bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure (7 %), ein Anzeichen für die Lösung von mineralisiertem Calciumkarbonat. Sie bestehen zu 0,1 bis 2,9 % aus karbonatisch gebundenem (anorganischem) Kohlenstoff, entsprechend einem Karbonatgehalt von rund 1-24 % (umgerechnet auf Calcit). Die Sedimente sind nach SCHLICHTING et al. (1995) als karbonathaltig bis karbonatreich einzustufen.

Der theoretische Humusgehalt der Proben lässt sich durch Multiplikation von  $C_{org}$  mit 2,0 errechnen, wenn man von einem mittleren C-Gehalt der organischen Substanz von 58 % ausgeht (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). So würde der Humusgehalt der Proben zwischen 0,9 % (Ge4 und Ge5) und 5,7 % (Pai2) liegen, was nach AG BODEN (1994) als schwach bis stark humos anzusehen ist. Da aber anzunehmen ist, dass ein gewisser Anteil des gemessenen  $C_{org}$  aus altem, organisch gebundenem Kohlenstoff besteht (s. o.), der aus den Schieferbruchstücken stammt, können die angegebenen Humusgehalte nur als Maximalwerte interpretiert werden. Der reale Humusgehalt der Proben sollte im Bereich weniger Prozente liegen (schwach bis sehr schwach humos) (SCHLICHTING et al. 1995).

Der Gesamtgehalt des **Stickstoffes** ist pedogenetisch wenig aussagefähig. So gelten Böden mit  $N > 2 \text{ ‰}$  als N-reich, mit  $N < 2 \text{ ‰}$  als N-arm (EMDE & SZÖCS 2000). Der Gehalt an Stickstoff liegt hier deutlich über 2 ‰, die Sedimente sind demzufolge stickstoffreich. Die Bestimmung des Stickstoffes ermöglicht auch die Angabe des  $C_{org}/N$ -Verhältnisses, das prinzipielle Aussagen über Art und Abbauverhalten der organischen Substanz zulässt (LEUCHS 1988). Es wurden die atomaren Massen aufeinander bezogen (vgl. FRIESE et al. 1998). In den analysierten Proben liegt ein relativ enges  $C_{org}/N$ -Verhältnis mit Werten von 7 bis 14 vor. Da nicht die Gesamtmenge des gemessenen  $C_{org}$  mit Humus gleichzusetzen ist (s. o.), kann davon ausgegangen werden, dass das  $C_{org}/N$ -Verhältnis noch enger sein müsste. Diese Werte sind zu niedrig für terrigene organische Stoffe bzw. Huminstoffe (SCHNITZER 1976, MÜLLER 1977, MEYERS et al. 1984). Sie entsprechen eher dem  $C_{org}/N$ -Gewichtsverhältnis von Mikroorganismen, das mit 4 bis 9 angegeben wird. Mikroorganismen immobilisieren Ammonium ( $NH_4^+$ ), indem sie es als organische N-Verbindung in die mikrobielle Biomasse einbauen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Die Werte sind hier so zu deuten, dass in den Proben der Anteil an  $C_{org}$  gegenüber N bei generell niedrigem Humusgehalt zurücktritt. Offenbar wurde bisher wenig organische Substanz eingetragen und abgebaut, was wiederum darauf hindeutet, dass der Bodenbildungsprozess noch nicht weit fortgeschritten ist.

Es wurden **Schwefel**gehalte zwischen 0,2 und 0,7 % gemessen. Aus dem Verhältnis  $C_{org}/S$  ist zu erkennen, dass der Schwefelgehalt gegenüber Kohlenstoff erhöht ist und daher nicht quantitativ in

organischer C-S-Bindung vorliegen sollte. Vermutlich wurde dabei auch S aus authigenen Sulfiden gemessen, die infolge mikrobiell katalysierter Sulfatreduktion ausgefällt wurden.

Die **Urangehalte** der Sedimentproben schwanken zwischen 4 und 970 mg/kg TM (vgl. Tab. 4-7). Die höchsten Werte wurden in der Culmitzschau, in Zinnborn und in Helmsdorf gemessen. Im Vergleich dazu gibt FENGLER (1997) Uranwerte von ca. 15 mg/kg für die Oxidationszonen der Lagerstätte Ronneburg an. Die relativ hohen gemessenen Urangehalte von rund 750 bzw. 850 mg/kg in Sedimentproben der Wetlands in Zinnborn bzw. Helmsdorf sowie in der Culmitzschau (rund 1000 mg/kg) sind daher vermutlich ein Hinweis auf sekundäre Uranakkumulationen.

Der anfangs intensiver untersuchte Standort **Paitzdorf** mit drei Wetlands weist Urangehalte bis zu 350 mg/kg im Substrat auf. Der  $C_{org}$ -Gehalt dieser Proben liegt bei bis zu 3 %, was nicht für einen Uran-Anreicherungsmechanismus spricht, der in Verbindung mit der organischen Substanz des Wetlands steht. Generell ist bei den untersuchten Proben keine **Gegenüberstellung Humusgehalt/Urankonzentration** möglich, die einem eindeutigen Trend folgt. Das kann daran liegen, dass die Anzahl und Zusammensetzung der untersuchten Proben nicht repräsentativ ist. Nach OWEN et al. (1992) sind in organikreichen Wetlandsedimenten Anreicherungen von bis zu 20 mg/kg als niedrig („low enrichment“) einzustufen, worunter die Standorte Ge1 und Ge2 zu zählen sind. Urankonzentrationen von 100 bis zu 1000 mg/kg werden als hohe Anreicherungen betrachtet (ggf. alle Standorte außer der Gessenwiese), jedoch sollten Hintergrundkonzentrationen der Sedimente bzw. partikuläre Einträge mit einbezogen werden. An den Standorten Gessenbach und Paitzdorf sowie Culmitzsch, Helmsdorf und Zinnborn wurde neben den Wetlands daher auch Hintergrundsediment außerhalb der Wetlands beprobt, was einen direkten Vergleich zwischen den Urangehalten der Wetlandsedimente (Ge4 bzw. Pa1 bis 3 sowie alle Proben Culm und WLCu, Helm und Zin1 bis 3) und der von Wetlands unbeeinflussten Sedimente (Ge3 bzw. Pa4 bis 5 sowie Cu1, He1 und Z1) ermöglicht. Im Vergleich dieser Entnahmestellen waren für die thüringischen Standorte keine signifikanten Unterschiede festzustellen bzw. sogar höhere Urangehalte in den Hintergrundsedimenten zu messen, sodass bislang kein Nachweis dafür erbracht werden konnte, dass Uran in diesen Wetlands akkumuliert wurde. Die Erwartungen speziell an die thüringischen Standorte der Voruntersuchungen, die auch auf Angaben der Fa. Wismut/Wisutec beruhten, nämlich dass Uran in den untersuchten Wetlands angereichert wurde, wurden nicht erfüllt. Die beiden Standorte in Sachsen (Helmsdorf, Zinnborn), sowie der thüringische Standort Culmitzsch, die alle erst später in die Vorerkundungen miteinbezogen werden konnten, zeigen jedoch für manche Horizonte deutlich erhöhte bzw. generell sehr hohe Urankonzentrationen. Sie wurden daher für die Detailstudien ausgewählt.

Die Bestimmung erhöhter Werte der **Bodengase** (Tab. 4-8) sollte einen Anhaltspunkt für mikrobielle Prozesse geben. Mit einer Schlagsonde wurde versucht, die aus den Wetlands substrat ausströmenden Gase  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und  $CH_4$  mithilfe eines Deponiegasmessgerätes quantitativ zu erfassen. Während am Standort Helmsdorf an fünf verschiedenen Stellen Gasmessungen gelangen, zeigte das Gerät an weiteren Standorten nur Messfehler, was daran lag, dass anstelle der Bodengase Wasser angesaugt wurde. Für Wetlands eignet sich die angewendete Methode nicht.

Im Wetland Helmsdorf (WLHe) gibt es bei nur undeutlich erniedrigtem  $O_2$ -Gehalt im Vergleich zur Umgebungsluft teilweise erhöhte  $CO_2$ -Entwicklungen neben geringer Schwefelwasserstoff- und Methanbildung. Die geringen  $H_2S$ -Konzentrationen von bis zu 7,6 ppm können darauf hindeuten, dass im Substrat bereichsweise mikrobielle Sulfatreduktion vorliegt. Die gemessenen Methangehalte sind ebenfalls äußerst niedrig, sodass sie nicht als eindeutige Hinweise auf Methanogenese gedeutet werden.

Tab. 4-7: **Urangehalte** ausgewählter **Sedimentproben** aus natürlichen Wetlands [mg/kg TM]. Die ermittelten **C<sub>org</sub>-Gehalte** [%] wurden zum Vergleich gegenübergestellt; es ist kein eindeutiger Trend in der Konzentrationsentwicklung beider Parameter erkennbar. (Uran aus Königwasserextraktion, Analyse mit ICP-MS; C<sub>org</sub> aus CNS-Analytik; TM = Trockenmasse.)

<i>Probe</i>	<i>Uran</i> [mg/kg]	<i>C<sub>org</sub></i> [%]	<i>Probe</i>	<i>Uran</i> [mg/kg]
<i>Gessenwiese</i>			<i>Helmsdorf</i>	
Ge1	4,59	0,99	Helm2	230
Ge2*	4,25	-	Helm3	77,1
Ge3	53,8	1,41	Helm4	845
Ge4	24,4	0,56	Helm6	657
Ge5	73,5	0,33	Helm8	437
<i>Culmitzschau</i>			Helm14	666
CuA1	82,1	-	Helm15	234
CuA2*	160	-	Helm16	762
CuA3	967	-	Helm17	571
<i>Reust</i>			<i>Hel</i>	360
Reu1	54,4	-	<i>Culmitzsch</i>	
<i>Paitzdorf</i>			Culm1	970
Pai1	348	2,01	Culm2	391
Pai2	139	2,85	<i>Cul</i>	20
Pai3	259	1,70	<i>Zinnborn</i>	
Pai4	205	1,83	Zin1	60,7
Pai5*	278	-	Zin2	754
			Zin3	430
			<i>Zl</i>	61,7

\* Vergleichsproben ungemörsert, ungesiebt

*kursiv*: Proben aus Böden neben den Wetlands (Hintergrundsediment)

Tab. 4-8: Konzentrationen der **Bodengase** O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und CH<sub>4</sub>, die mit einer 1-Meter-Schlagsonde an fünf verschiedenen Stellen des Wetlands WLHe am Standort Helmsdorf gemessen wurden. Analytik mittels tragbarem Deponiegasmessgerät.

<i>Gasphase</i>	<i>5 Bodengas-Messpunkte in Helmsdorf (WLHe)</i>					<i>Mittel- wert</i>
O <sub>2</sub> [%]	20,3	16,3	20,3	20,5	20,6	<b>19,6</b>
CO <sub>2</sub> [%]	0,00	0,24	0,00	0,00	0,005	<b>0,05</b>
CH <sub>4</sub> [%]	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	<b>0,06</b>
H <sub>2</sub> S ppm	1,5	0,0	7,6	7,4	4,2	<b>3,7</b>

#### 4.2.3.4 Physikochemische Parameter

An zwei Wetlands an der Lokalität Paitzdorf und an den Standorten Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn wurden die physikochemischen Parameter im Gelände bestimmt (s. Tab. 4-9) und das Freiwasser dieser Messpunkte beprobt.

Tab. 4-9: Bestimmung der **physikochemischen Parameter** pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial in Bezug zur Normalwasserstoffelektrode ( $E_H$  vs. NHE), Leitfähigkeit und gelöster Sauerstoff im Freiwasser bzw. Porenwasser (mit \* indiziert) natürlicher Wetlands.

<i>Probe</i>	<i>pH</i>	<i>T</i> [°C]	<i>Eh vs. NHE</i> [mV]	<i>Lf</i> [mS/cm]	<i>O<sub>2</sub></i> [mg/L]
<i>Paitzdorf</i>					
Pai12 <sub>aqu</sub>	6,40	4,6	+440	2,87	8,3
Pai25 <sub>aqu</sub>	7,21	3,5	+270	4,17	9,6
<i>Helmsdorf</i>					
WLHe <sub>aqu</sub>	7,04	13,1	+320	4,03	1,7
*Helm1 <sub>aqu</sub>	7,56	26,9	+240	-	-
*Helm2 <sub>aqu</sub>	7,99	26,7	+180	0,0001	-
*Helm3 <sub>aqu</sub>	7,06	26,5	+240	-	-
*Helm4 <sub>aqu</sub>	7,60	26,6	+440	4,59	-
*Helm5 <sub>aqu</sub>	7,62	25,6	+200	3,91	-
*Helm6 <sub>aqu</sub>	7,61	24,8	+140	3,86	-
*Helm7 <sub>aqu</sub>	7,63	24,9	+220	1,20	-
*Helm8 <sub>aqu</sub>	7,59	26,2	+200	3,98	-
Helm9 <sub>aqu</sub>	7,52	15,9	-120	-	0,5
Helm10 <sub>aqu</sub>	7,09	17,0	-70	-	0,4
Helm11 <sub>aqu</sub>	7,50	20,7	-10	-	0,1
Helm12 <sub>aqu</sub>	7,46	18,6	-30	-	0,3
Helm13 <sub>aqu</sub>	7,07	21,2	+150	-	0,1
<i>Culmitzsch</i>					
WLCu <sub>aqu</sub>	7,42	9,4	+10	7,38	2,5
*Culm3 <sub>aqu</sub>	8,07	21,4	+330	4,32	-
*Culm4 <sub>aqu</sub>	8,08	21,2	+100	4,33	-
*Culm5 <sub>aqu</sub>	7,99	21,7	+90	4,52	-
<i>Zinnborn</i>					
Zin4 <sub>aqu</sub>	6,70	20,1	-	2,91	-
WLZ <sub>aqu</sub>	6,58	3,3	+390	1,44	5,1

\* Parameter (ohne O<sub>2</sub>) im Porenwasser bestimmt.

An verschiedenen Beprobungspunkten weisen hohe Leitfähigkeiten (> 3 mS/cm) auf hohe gelöste Salzfrachten hin. Der Sauerstoffgehalt wurde ca. 10 cm unterhalb der Wasseroberfläche gemessen. Speziell in den Wetlands in Paitzdorf wurden hohe Gehalte an O<sub>2</sub> mit rund 60 bis 70 % der Sättigungskonzentration gemessen (entsprechend 8-10 mg/L gelöster O<sub>2</sub>), ein Indiz dafür, dass durch die langsame Durchströmung ein Gasaustausch mit der Atmosphäre gefördert wird.

Der pH-Wert ist an jedem Standort annähernd neutral. Es wurde überwiegend ein positives Redoxpotenzial bestimmt; Vergleichsproben zwischen Freiwasser und Porenwasser, das erst im Labor durch Zentrifugation gewonnen wurde, zeigen meist deutliche  $E_H$ -Wert-Unterschiede und lassen daher

die Eignung des angewendeten Messverfahrens mit Redox-Einstabmessketten stark anzweifeln, speziell auch für das Milieu in Wetlands (vgl. auch SCHÜRING et al. 2000). Das wird ebenfalls durch den Vergleich mit weiteren Parametern deutlich. Das Wetland mit Mess- und Beprobungspunkt Pai25 zeigt ein niedrigeres Redoxpotenzial, bei dem kein Sauerstoff mehr nachweisbar sein sollte (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Gemessen wurden jedoch hohe O<sub>2</sub>-Werte bei einem leicht basischen pH-Wert. Das Wetland mit Mess- und Beprobungspunkt Pai12 ergab bei Messungen oberflächennah ein noch höheres Redoxpotenzial und hohe O<sub>2</sub>-Gehalte; als mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen sollten gemäß des E<sub>H</sub>-Wertes Nitratreduktion und beginnende Manganreduktion ablaufen, doch steht das im Widerspruch zu den sehr hohen O<sub>2</sub>-Gehalten. Der pH-Wert zeigt leicht saure Bedingungen an.

#### 4.2.3.5 Hydrochemie

Die Untersuchungsergebnisse der Wasserphase der Wetlands auf dem ehemaligen Bergbauggebiet der Wismut GmbH sollten aufzeigen, in welchen Konzentrationen **Uran** in der Wasserphase gelöst ist (Tab. 4-10) und wie hoch diese im Vergleich zu den Konzentrationen in den Wetlandsedimenten sind. Ein Indiz für eine Reinigungswirkung der Wetlands wäre eine messbare Abnahme der gelösten Urankonzentration am Auslauf der Wetlands. Da der Standort Paitzdorf ursprünglich als geeignetes Untersuchungsobjekt vorgeschlagen wurde, wurden Vollanalysen von Wasserproben aus den Wetlands erbracht (Tab. 4-11). Diese ermöglichen eine Einstufung der Freiwässer der Wetlands als neutrale Mg-Sulfatwässer, die relativ hoch mit Uran belastet sind und extrem hohe Härtegrade aufweisen. Eisen und Sulfat resultieren aus der Pyritverwitterung, wobei Eisen in der Wasserphase aufgrund von Ausfällungen abgereichert ist. Das Zurücktreten von Eisen im Wasser könnte ein Indiz dafür sein, dass die schwarze Substratfärbung auch durch authigene Eisensulfide verursacht wird. Die Ionenbilanzen der Wasseruntersuchungen zeigen Abweichungen von rund 1 %.

Tab. 4-10: **Uran**analytik an **Freiwasser**proben der vorerkundeten Wetlands. (Analyse mit ICP-MS.)

<i>Probe</i>	<i>Uran</i> <i>[mg/L]</i>	<i>Standort der Probenahme</i>
<i>Gessenwiese</i>		
Ge1 <sub>aqu</sub>	0,03	Zulauf zu Wetland Ge1
Ge2 <sub>aqu</sub>	0,03	Wetland Ge2 (Mitte)
Ge3 <sub>aqu</sub>	0,05	Zulauf zu Wetland G7
Ge4 <sub>aqu</sub> *	0,002-0,008	Ablauf von Wetland G7
<i>Paitzdorf</i>		
Pai11 <sub>aqu</sub>	2,36	Wetland Pai1 (SE-Ecke)
Pai12 <sub>aqu</sub>	2,63	Wetland Pai1 (SW-Ecke)
Pai13 <sub>aqu</sub>	2,70	vor Wetland Pai1 (Auslauf)
Pai14 <sub>aqu</sub>	3,42	Wetland Pai1 (Auslaufrohr)
Pai21 <sub>aqu</sub>	2,10	Wetland Pai2 (SE-Ecke)
Pai22 <sub>aqu</sub>	1,86	Wetland Pai2 (Mitte S)
Pai23 <sub>aqu</sub>	5,53	Wetland Pai2 (Mitte S)
Pai24 <sub>aqu</sub>	1,86	Wetland Pai2 (Auslauf)
Pai25 <sub>aqu</sub>	2,70	Wetland Pai2 (Auslauf)
Pai31 <sub>aqu</sub>	7,34	Wetland Pai3 (Mitte N)
Pai32 <sub>aqu</sub>	14,05	Wetland Pai3 (NW-Ecke)

<i>Helmsdorf</i>		
Helm18 <sub>aqu</sub>	6,54	Zulauf zu Wetland Helmsdorf
Helm19 <sub>aqu</sub>	4,74	Wetland Helmsdorf Mitte
Helm20 <sub>aqu</sub>	0,72	Ablauf von Wetland Helmsdorf
Helm21 <sub>aqu</sub>	4,44	Ablauf Dammostseite
WLHe <sub>aqu</sub>	2,03	Wetland Helmsdorf (Mitte N)
<i>Culmitzsch</i>		
Culm6 <sub>aqu</sub>	4,30	Zulauf zu Wetland Culmitzsch
Culm7 <sub>aqu</sub>	4,23	Wetland Culmitzsch Mitte
Culm8 <sub>aqu</sub>	6,15	Ablauf von Wetland Culmitzsch
WLCu <sub>aqu</sub>	6,17	Wetland Culmitzsch (Mitte N)
<i>Zinnborn</i>		
Zin4 <sub>aqu</sub>	0,47	Abstrom bei Messstelle M232
Zin5 <sub>aqu</sub>	0,35	Zulauf zu Wetland Zinnborn
Zin6 <sub>aqu</sub>	0,49	Wetland Zinnborn (Mitte)
Zin7 <sub>aqu</sub>	0,46	Ablauf von Wetland Zinnborn
WLZ <sub>aqu</sub>	0,43	Wetland Zinnborn (Mitte S)

\* mehrmalige Beprobung durch S. Senitz, IGW, Frühjahr 2001

Tab. 4-11: Vollanalysen an **Freiwasser**proben natürlicher Wetlands in **Paitzdorf**. (Beprobung vom 03.12.2002. Analysen mit ICP-MS, AAS, IC, Photometer und Titrimo.)

<i>Probe</i>	<i>Si</i>	<i>As</i>	<i>Cl</i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	<i>Na<sup>+</sup></i>	<i>K<sup>+</sup></i>	<i>Ca<sup>++</sup></i>
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Pai12 <sub>aqu</sub>	5,2	0,0023	7,47	2730	14,52	1	n.n.	n.n.	8,60	3,76	329
Pai25 <sub>aqu</sub>	4,1	0,0056	15,18	3450	184	1	<0,005	<0,05	15,67	4,65	244
<i>Probe</i>	<i>Mg<sup>++</sup></i>	<i>Gesamthärte</i>		<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>		
	[mg/L]	[mmol/L] / ° dH		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]		
Pai12 <sub>aqu</sub>	4844	28,1	158	0,567	2,144	3,175	0,030	0,233	<0,002		
Pai25 <sub>aqu</sub>	776	38,0	213	0,051	0,611	0,048	0,043	0,113	<0,002		

Standorte: Pai12<sub>aqu</sub> = Freiwasserprobe, vor dem Auslaufrohr in Pai1 entnommen

Pai25<sub>aqu</sub> = Freiwasserprobe des Wetlandbeckens Pai2, unterhalb des Auslaufs im NW entnommen

#### 4.2.4 *Beziehung zwischen den Ergebnissen der Substrat- und Wasseranalysen*

In der nachfolgenden Tabelle 4-12 sind für den Standort Paitzdorf, an dem mehrere Wetlands beprobt wurden (Pai1, Pai2 und Pai3), der C<sub>org</sub>-Gehalt [%] sowie die Urankonzentrationen in Sedimentproben [mg/kg TM] und Wasserproben [mg/L] beispielhaft gegenübergestellt. Zwischen C<sub>org</sub>- und Urangehalt der Sedimentproben dieser Wetlands ist kein linearer **Zusammenhang** ablesbar.

Die **Entwicklung der Urankonzentrationen** im Zuge der Wetlanddurchströmung sind ebenfalls beispielhaft dargestellt (Abb. 4-13). Die Wetlands Pai1, Pai2 und Pai3 werden nacheinander über kanalisierte Fließstrecken als Verbindung durchflossen, jedoch sind auch unkontrollierte

Sickerwasserzutritte von den Halden wahrscheinlich, an deren Fuß sich die Wetlands lateral erstrecken. Bei den Wetlands Pai1 und Pai3 in Paitzdorf steigt der Urangehalt im Wasser während des Durchflusses durch die Wetlands von 2,4 auf 2,7 bzw. von 7 auf 14 mg/L an, während der Urangehalt im mittleren Wetland Pai2 sinkt. Dieses ist in einer Betonwanne ausgebildet und daher von lateralen Sickerwasserzutritten abgekoppelt.

Tab. 4-12: Gegenüberstellung **C<sub>org</sub>** [%] und **Urankonzentrationen** in Sedimentproben [mg/kg TM] und Wasserproben [mg/L] aus drei Wetlands des Vorerkundungsstandortes **Paitzdorf**. (C<sub>org</sub> aus CNS-Analytik; Uran aus Königswasserextraktion und ICP-MS-Analytik; TM = Trockenmasse.)

Standort	C <sub>org</sub> [%]	U [mg/kg]	U [mg/L]:	Zulauf	Mitte	Ablauf
Pai1	2,01	348		2,36	2,63	2,70
Pai2	2,85	139		2,10	1,86	1,86
Pai3	1,70	259		7,34	-	14,05

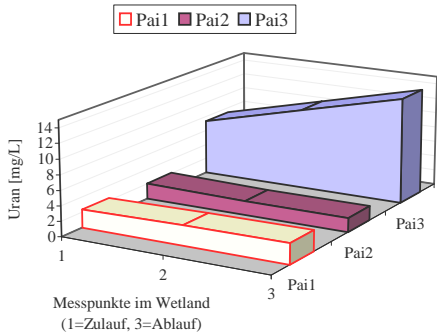


Abb. 4-13: **Entwicklung** der Urankonzentration in der Wasserphase verschiedener Wetlands zwischen Zulauf und Ablauf. Die Analyseergebnisse zeigen eine Zunahme, und nicht wie erwartet eine Abnahme der gelösten Urankonzentrationen beim Durchfluss durch die Wetlands Pai1 und Pai3. Auch die subsequente Durchströmung mehrerer Wetlands (von Pai1 über Pai2 in Pai3), die am Standort Paitzdorf näherungsweise ausgebildet ist, zeigt keine positiven Einflüsse der Wetlands auf die Urankonzentration in der Wasserphase.

Für alle vorerkundeten Wetlands, an denen Urankonzentration von Sediment zu Wasser ermittelt wurden, können aus dem Verhältnis der beiden Parameter **Anreicherungs-faktoren** von etwa 40 bis 2100 abgeleitet werden (Tab. 4-14). Da die Werte aus Einzelanalysen stammen, sind diese Faktoren nur Anhaltspunkte. Im Vergleich zu Literaturdaten, die sich auf organikreiche Wetlands wie Moore beziehen, sind sie zudem recht niedrig (z. B. OWEN et al. 1992) (vgl. Tab. 3.3-1). Die niedrigste Anreicherung zeigen die Wetlands in Paitzdorf, wobei im ersten der drei hintereinander durchströmten Wetlands der höchste Faktor ermittelt wurde. Im Substrat ist Uran knapp 150-fach höher konzentriert als im einfließenden Sickerwasser. Da sich das Hintergrundsediment im Urangehalt

nur undeutlich von den Wetlandsedimenten unterscheidet, ist anzunehmen, dass die Urangelhalte im Substrat dominierend auf partikulären Eintrag zurückzuführen sind. In den Proben Ge3<sub>aqu</sub>/Ge4 aus dem Gessenbach drückt sich dagegen ein hoher Unterschied zwischen Konzentrationen in der Lösung und im Sediment aus, der aber ebenfalls auf Partikeleintrag und nicht auf sekundäre Anreicherung zurückzuführen ist. Am Standort Gessenwiese sind die Urankonzentrationen generell sehr niedrig. Eine deutliche Anreicherung sollte dagegen in Anbetracht der Urankonzentrationen von knapp 1000 mg/kg in der Culmitschau (CuA3) vorliegen, wobei das nicht quantitativ zu belegen ist, da die bedeutenden seitlichen Sickerwasserzutritte aus den Tailings nicht zu erfassen und beproben waren. Dieser Standort ist für die weiteren Untersuchungen daher nicht geeignet, zumal das Auesediment in seiner gesamten Breite von etwa 100 m durchströmt wird. Sickerwassereintritte können dabei weder analysiert, noch kontrolliert werden, im Vergleich zu den kleineren und deutlicher begrenzten Wetlands an den meisten anderen Standorten.

Im Resümee erscheinen die drei Standorte **Helmsdorf, Culmitsch und Zinnborn** in der Gesamtbetrachtung von Urankonzentrationen im Wetlands substrat, Hintergrundwerten, Anreicherungsfaktoren und Standortverhältnissen erfolgsversprechend für weitere Detailstudien. Hier sind Indizien für sekundäre Urananreicherungen durch chemisch-biologische Abläufe in den Wetlands substraten gegeben.

Tab. 4-14: Ausgewählte Wetlands der Vorerkundungen: Bestimmung von **Uran-Anreicherungsfaktoren** aus Einzelanalysen. Die Urankonzentrationen im Wetlands sediment [mg/kg TM] sind auf das im Freiwasser gelöste Uran [mg/L] bezogen. (TM = Trockenmasse.)

<i>Wasserprobe Zulauf</i>	<i>Sedimentprobe aus Wetland</i>	<i>Anreicherung als Faktor <math>U(\text{Sediment}) : U(\text{Wasser})</math> in [mg/kg TM] : [mg/L]</i>
<i>Gessenwiese</i>		
Ge1 <sub>aqu</sub>	Ge1	148
Ge2 <sub>aqu</sub>	Ge2	129
Ge3 <sub>aqu</sub>	Ge4	469
<i>Paitzdorf</i>		
Pai11 <sub>aqu</sub>	Pai1	147
Pai12 <sub>aqu</sub>	Pai1	132
Pai14 <sub>aqu</sub>	Pai2	41
Pai21 <sub>aqu</sub>	Pai2	66
Pai25 <sub>aqu</sub>	Pai3	96
<i>Helmsdorf</i>		
Helm18 <sub>aqu</sub>	Helm14	102
Helm18 <sub>aqu</sub>	Helm15	36
Helm18 <sub>aqu</sub>	Helm16	117
Helm18 <sub>aqu</sub>	Helm17	87
<i>Culmitsch</i>		
Culm6 <sub>aqu</sub>	Culm1	226
<i>Zinnborn</i>		
Zin5 <sub>aqu</sub>	Zin2	2141



## **4.2.5 Zusammenfassende Bemerkungen zu den Voruntersuchungen**

Im Rahmen von Geländeuntersuchungen im Umfeld der Betriebe Ronneburg und Seelingstädt des ehemaligen Uranbergbaugebietes wurden insgesamt mehr als 20 Standorte, auf denen sich Wetlands natürlich bzw. im Zuge der Bergbautätigkeit gebildet haben, hydrogeologisch vorerkundet. Davon wurden 17 Wetlands hydrogeochemisch untersucht. Die Analytik an Sediment- und Wasserproben zielte darauf, das Rückhaltevermögen dieser Wetlands für Uran zu beurteilen. Zusammengefasst erwiesen sich fast alle Standorte als nicht geeignet für die geplanten, prozessorientierten Gelände- und Laboruntersuchungen (Kap. 5). Uran ist in den mineralischen Bodenhorizonten der meisten Wetlands im Vergleich zu den Oberböden der Umgebung nicht angereichert, was den ursprünglichen Erwartungen und Aussagen widersprach.

Bei den vorerkundeten Voluntärwetlands handelt es sich um junge Bildungen mit einem Alter von wenigen Monaten (Standort Gessenwiese) bis zu 30-45 Jahren (Standorte Paitzdorf, Culmitzsch, Helmsdorf). Wie die Sedimentansprache und die niedrigen  $C_{org}$ -Gehalte verdeutlichen, auch im Vergleich mit TN und TS, wurde bisher in die meisten Wetlands nur wenig organische Substanz als pflanzliche Streu eingetragen und in Form von Huminstoffen stabilisiert. In den Wetlands in Thüringen wurden überwiegend mineralische, semiterrestrische bis subhydrische Sedimente, jedoch keine organischen Horizonte (org. Substanz > 30 %, AG BODEN 1994) gefunden. Diese Sedimente sind bisher nicht für die Ansiedlung arten- und individuenreicher mikrobiologischer Gesellschaften geeignet, da der Gehalt an oxidierbarem Kohlenstoff zu gering ist. Wahrscheinlich ist durch den Mangel an Biomasse die Entwicklung von Mikroorganismen, die die reduktive Ausfällung von Uran katalysieren könnten, in den Wetlands gehemmt. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden erst nach Ausdehnung des Untersuchungsgebietes auf Westsachsen bzw. auf primär nicht zugängliche Gebiete mit zeitlicher Verzögerung drei geeignete Wetlands gefunden, für die dank Unterstützung durch Mitarbeiter der Wisutec GmbH (F. Dullies, Dr. D. Vogel) auch die Genehmigung zur Beprobung erteilt wurde. Die drei Standorte **Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn** weisen im Wetlandsubstrat erhöhte Urankonzentrationen mit Merkmalen sekundärer Anreicherung auf und sind von den Standortverhältnissen her gut für prozessorientierte Studien geeignet (Kap. 5).

# **5 Detaillierte Studie an drei natürlichen Wetlands**

## **5.1 Einleitung**

### **5.1.1 Vorgehensweise**

Im Umfeld der industriellen Absetzanlagen Helmsdorf und Culmitzsch, innerhalb der umzäunten Sanierungsbereiche der Wisutec GmbH, haben sich mehrere kleine Wetlands entwickelt, aus denen Objekte für weitergehende Untersuchungen ausgewählt werden konnten. **Drei Wetlands** erfüllten die bei den Voruntersuchungen (Kap. 4.2) angesetzten Auswahlkriterien mit mächtigen, organischen Substraten und oberflächlich einspeisenden Sickerwässern sowie ebenso lokalisierbaren Abflussbereichen. Mit deutlichen Urananreicherungen im Substrat im Vergleich zu Sedimenten der Umgebung und zur Zustromkonzentration schienen diese drei Wetlands für die beabsichtigten Untersuchungen, die auf die **wirksamen Prozesse bei der Uranfestlegung** zielten, gut geeignet. Die

Gewinnung von Parametern, mit denen Umsatzraten prognostiziert werden könnten, wie detaillierte Daten zum geometrischen Aufbau des Wetlands und zu Durchlässigkeit sowie Speichervermögen, war nicht Ziel dieser Arbeit.

An den ausgewählten drei Wetlands erfolgte eine auf hydrogeochemischen Methoden basierende Beschreibung der Bedingungen, bei denen Uran deutlich akkumuliert werden konnte, und daraus eine Ableitung der Rückhaltemechanismen. Uran kann in den Wetlands in Form von natürlichen Mineralen vorliegen, die partikulär eingetragen wurden. Eine andere Form sind stabile Uranspezies, z. B. Oxide und Karbonate, die als Ausfällungen direkt im Wetland entstanden sind. Das ist möglich bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes in der umgebenden Lösung (vgl. Kap. 5.2.3.2.5). Grundlage der Detailuntersuchungen war die Durchteufung und Beprobung des organischen Substrates der Wetlands im **Vertikalprofil**, um getrennt voneinander Feststoff und Wasserphase aus insgesamt 22 Wetlandhorizonten zu untersuchen. Mit einer Reihe von Analysen und Laborstudien wurden der Einfluss der Wetlands auf das Grundwasser erfasst und die Mechanismen der Uranimmobilisierung beschrieben (vgl. Untersuchungsprogramm in Kap. 4.1).

Der Zugang zu den Standorten war jeweils in Begleitung von Mitarbeitern der Wisutec GmbH möglich; jedes Wetland konnte an zwei bzw. drei Terminen vor Ort untersucht und beprobt werden. Hintergrundinformationen zur Entstehung der Wetlandstandorte sowie einzelne Analysewerte zu Urankonzentrationen im Substrat und in benachbarten Messstellen der Grund- und Oberflächenwässer wurden von der Wisutec GmbH freundlich zur Verfügung gestellt. Eine Reihe von Untersuchungen bzw. Analysen wurden von weiteren Kooperationspartnern unentgeltlich ermöglicht bzw. durchgeführt.

## **5.1.2 Beschreibung der Standorte**

### *5.1.2.1 Kontaminationsquellen der untersuchten Wetlands*

Geeignete Proben aus natürlich bzw. nach Eingriffen selbständig entstandenen Wetlands waren auf dem Sanierungsgelände der Wismut GmbH speziell aus Bereichen der ehemaligen Uranerzaufbereitung zu gewinnen. Die drei näher untersuchten Wetlands befinden sich im Umkreis bzw. Einflussbereich von Absetzbecken, sog. industriellen Absetzanlagen (IAA), in denen die Aufbereitungsrückstände aus der Uranproduktion, die sogenannten Tailings eingelagert wurden. Hier haben sich Wetlands gebildet, die von uranhaltigen Sickerwässern und Grundwässern intensiv beeinflusst werden.

Zwei der näher untersuchten Wetlands liegen im Umkreis der IAA Helmsdorf und IAA Dänkriz I/II des ehemaligen Uranerz-Aufbereitungsbetriebes Crossen nördlich von Zwickau im Freistaat Sachsen (Abb. 4-3 und 5.1-1). Das sind Wetlands am bzw. nahe des Standorts der ehemaligen Ortslage **Helmsdorf** (RW 4532218, HW 5625598, 281 müNN bzw. RW 4531509, HW 5626599, 314 müNN). Im Aufbereitungsbetrieb Crossen wurden sedimentäre Karbonaterze aus dem Raum Ronneburg, erzgebirgische Gangerze, Freitaler Erzkohle und Königsteiner Erze verarbeitet (WISMUT GMBH 1999a). Die Erze enthielten zwischen 0,05 und 0,4 % Uran, und auch auffällig erhöhte Arsengehalte bis 0,5 %.

In die IAA Dänkriz I bzw. II wurden von 1952 bzw. 1955 bis 1958 stark uranhaltige Tailings (Urangehalt von 110-307 mg/kg) im Umfang von 6,6 bzw. 1,2 Mio. t eingespült (WISMUT GMBH 1999a). Weitere Daten zur chemischen Zusammensetzung der Tailings sind nicht publiziert. Die **IAA Dänkriz I** ist eine ehemalige Kiesgrube, die nicht abgedichtet wurde und Schlämme von rund 22 m

Mächtigkeit enthält, die zeitweise übergelaufen sind (ibd.). Da das Zinnborn-Gebiet rund 500 m nordöstlich dieser IAA im Geländetiefsten liegt, wurden die überlaufenden Tailings möglicherweise partikulär in das Gebiet, und damit auch in das untersuchte Wetland eingetragen. Auch in die ehemalige Kiesgrube **IAA Dänkriz II** wurden ohne Abdichtung Tailings gespült, wobei eine ca. 11 m hohe Eindämmung aus Tailingsmaterial die Aufnahmekapazität erhöhte (WISMUT GMBH 1999a).

Die im Oberrothenbacher Tal liegende, südöstlich an Dänkriz I anschließende **IAA Helmsdorf**, das zweitgrößte der von der Wismut betriebenen Absetzbecken, wurde von 1958 bis 1989 für 48,8 Mio. t für ausschließlich karbonatische Rückstandsschlämme der Crossener Uranerzaufbereitung benutzt (WISMUT GMBH 1999a). Die eingespülten Tailings sind feinkörnig, unregelmäßig im Becken geschichtet, und die Konzentrationen der Elemente  $^{226}\text{Ra}$ , As, Bi, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, S, Zn,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  sind unterschiedlich stark erhöht. Der Urangelgehalt der eingelagerten Tailings liegt bei 49-270 mg/kg, das Freiwasser enthält 7,0 mg/L Uran. Der ursprüngliche Wassergehalt schwankte zwischen 30 bis 100 %. Das ins Rotliegende eingesenkte Becken wurde mit Dämmen umgeben, die aus Material des Rotliegenden, aus Haldenmaterial und aus eingespülten Tailings in selbstabdichtender Schüttung hochgezogen wurden, und ist ebenfalls nicht zusätzlich abgedichtet (ibd.). Hier ist ein einmaliger Durchbruch von Sickerwässern und Tailings im Jahr 1961 dokumentiert, von dem der Standort des Wetlands Helmsdorf direkt betroffen war. Im Oberrothenbacher Tal erfolgte eine Beräumung der Schlämme, da Schlammverfrachtungen bis ins Elbegebiet messbar waren. Weiterhin sind an dem Standort uranhaltige Staubniederschläge dokumentiert (ibd.).

Das dritte Wetland (RW 4513210, HW 5627280, 266 müNN) liegt nahe der IAA **Culmitzsch**, in der zwischen 1967 und 1991 Tailings des einstigen Aufbereitungsbetriebes Seelingstädt im Freistaat Thüringen abgelagert wurden. Im Betrieb Seelingstädt gelangten Uranerze aus den Lagerstätten Ronneburg, Culmitzsch, Dresden-Gittersee, Aue und Königstein zur schwefelsauren und sodaalkalischen Verarbeitung, wobei die Rückstände in die Tagebaurestlöcher Culmitzsch A und B eingespült wurden (WISMUT GMBH 1999a). Der Standort befindet sich ca. 2 km westlich des Betriebs Seelingstädt und 500 m südöstlich von Wolfersdorf im Landkreis Greiz (Abb. 4-3 und 5.1-2). Die ehemalige Ortschaft Culmitzsch wurde bereits früher verlegt, als mit dem Urantagebau in ordovizischen, phyllitischen Tonschiefern am Standort der späteren IAA begonnen wurde. Der Norddamm des Beckens Culmitzsch B wurde ab 1965 aus Haldenmaterial geschüttet und beckenwärts mit Feinschlämmen abgedichtet, während insgesamt 26,9 Mio. t Tailings aus primär karbonatischem Feinmaterial eingespült wurden (ibd.). Das Haldenmaterial um Culmitzsch enthält zwischen 7 und 17 mg/kg Uran, die Tailings durchschnittlich 82 mg/kg und das Freiwasser ca. 7,0 mg/L Uran (ibd.). Ein kleines Gerinne, das sich nördlich, parallel zum Norddamm, aus Sickerwasseraustritten gebildet hat und an einer Stelle zu dem untersuchten Wetland verbreitert ist, fließt anschließend weiter nach Norden zum Fuchsbach, der nach Westen in Richtung Wolfersdorf entwässert. Im Fuchsbach wurden unterhalb der IAA 1977 und 1989 Urankonzentrationen von knapp 0,3 mg/L gemessen (WISMUT GMBH 1999a). Ab 1985 gab es am Norddamm verstärkte Sickerwasseraustritte, infolgedessen die weitere Selbstabdichtung des Dammes mit modifizierter Einspülung von Feinmaterial versucht wurde (WISMUT GMBH 1999a). Wie in Helmsdorf sollten uranhaltige Stäube zum partikulären Eintrag in das Wetland beitragen.

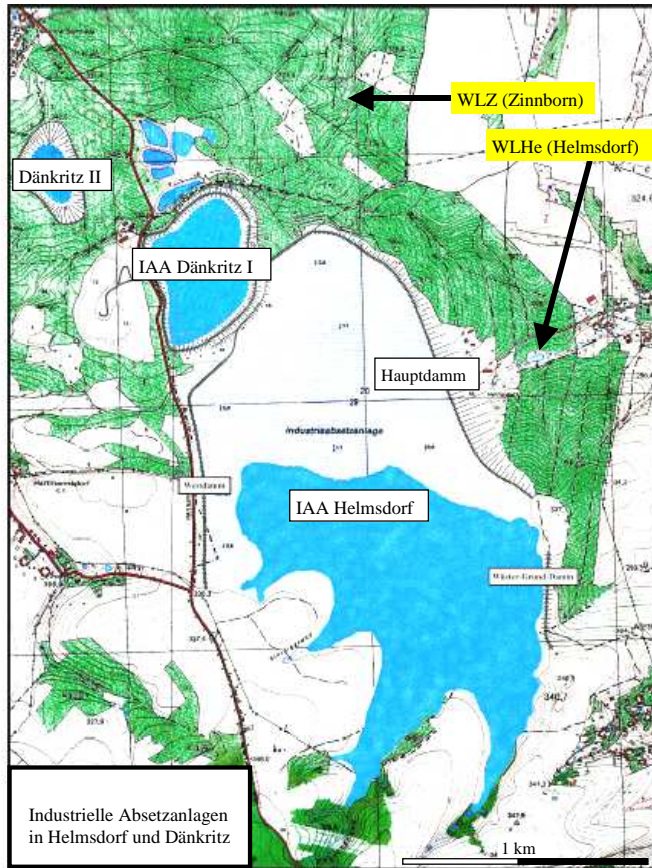


Abb. 5.1-1: Topografische Karte zum Umfeld der Wetlands **Helmsdorf** (WLHe) und **Zinnborn** (WLZ). (Verändert nach WISMUT GMBH (1999a): Ausschnitt aus den topografischen Karten M-33-37-D-b-3, b-4 und d-2; Gen.Nr. 184/94, LVA Sachsen.)

#### 5.1.2.2 Topografisch-hydrologische Verhältnisse an den Wetlands

Die Standortbezeichnungen Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn wurden als Benennungen bzw. Abkürzungen (WL = Wetland; Standorte He, Cu, Z) für die untersuchten Wetlands übernommen (vgl. Probenkurzzeichen, Tab. 4-2). Die Beschreibung der Wetlands ist in Tabelle 5.1-3 zusammengefasst. Bei **Helmsdorf** (WLHe) handelt es sich um ein Voluntärwetland, das dadurch entstanden ist, dass in Folge der Uranerzaufbereitung durch deponierte Rückstände in das Grund- und Sickerwasserregime eingegriffen wurde (vgl. Kap. 3.1). Die Tailings der IAA Helmsdorf wurden in ein ehemaliges Seitental der Zwickauer Mulde, das Oberrothenbacher Tal, rund 2 km westlich von Crossen als talabriegelnder Damm und dahinterliegendes Becken bis auf eine Tailingshöhe von ca. 50 m

eingespült (PALME & WITTIG 2004). Talabwärts vor diesem sog. Hauptdamm, im Oberrothenbacher Tal nordöstlich der Tailings, bildete sich frühestens seit Beginn der 1960er-Jahre am Dammfuß infolge durchsickernder Porenwässer ein Wetland von rund 70 m Länge und zwischen 20 und 30 m Breite. Ein schmaler, definiert abgegrenzter Sickerwasserzufluss weitet sich dazu in Tallängsrichtung zu einem länglichen, unterschiedlich tiefen Becken mit Freiwasserbereichen auf. An den Beginn dieses Aufweitungsbereich wurde quer zum Tal ein niedriger Damm geschüttet, auf dem der westliche Zufahrtsweg verläuft. Das durch den Damm sickern Wasser tritt im Wetland an zwei Stellen dominant aus (s. u.). Steile Böschungen zwischen 0,50 und 3 m Höhe umgrenzen das Wetland. Nach etwa 70 m Beckenlänge münden diffuse Abflüsse ostwärts in den Oberrothenbach, der in Richtung der rund 250 m bachabwärts gelegenen, gleichnamigen Ortschaft entwässert.

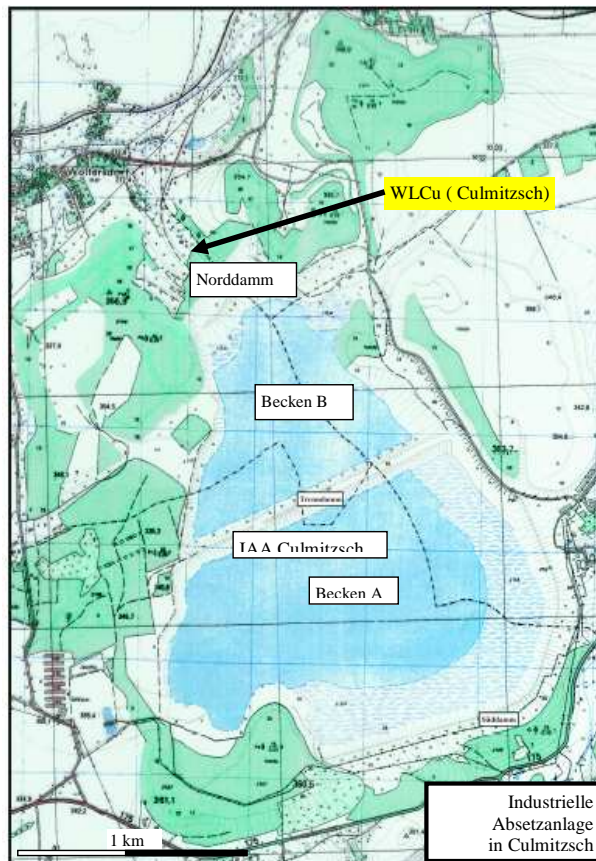


Abb. 5.1-2: Topografische Karte mit dem Wetlandstandort **Culmitzsch** (WLCu). (Verändert nach WISMUT GMBH (1999a); Ausschnitt aus den topografischen Karten M-33-37-C-b-3 und b-4; Gen.Nr. 003736/94, LVA Thüringen; Gitternetz 1 km.)

Das Wetland selbst wird nochmals durch einen Damm, der als Unterbau eines östlichen Zufahrtsweges quer zum Talverlauf geschüttet wurde, in zwei Teilbereiche untergliedert. An dieser Stelle verläuft der Ablauf des oberstromigen Wetlandbereiches durch eine Verrohrung, die den Zufahrtsweg unterquert, in das etwas kleinere, unterstromige Becken. An weiteren Stellen sickert das Wasser diffus durch den Damm dieses Zufahrtsweges in das Unterbecken.

Das oberstromige Becken besitzt am Damm des östlichen Zufahrtsweges und nahe des Becken-Ostufers rund 5 m<sup>2</sup> große Freiwasserflächen mit einigen Dezimetern Wassersäule über maximal 50 cm organischem Substrat. Das restliche Becken besteht aus wassergesättigtem, bewachsenem, sumpfig-moorigem Substrat zwischen 50 und mehr als 100 cm Mächtigkeit, das in der Entwicklung zwischen Gley und Niedermoortorf steht (Bodentyp Anmoorgley). Zwei flache, bevorzugt durchflossene Rinnen von wenigen Dezimetern Breite durchziehen das Wetland undeutlich in Längsrichtung; die Probenahme erfolgte in > 5 m Entfernung von diesen Rinnen. Am Ursprung dieser Rinnen sind Quellbereiche in der Böschung und am Böschungsfuß des westlichen Zufahrtsweges entwickelt, in denen die Sickerwässer an definierter Stelle in das Wetland einspeisen. Diese rund 3 m<sup>2</sup> großen Zonen sind von kiesig-sandigen Sedimenten ohne überdeckendem Bewuchs geprägt, die Rinnen mit geringmächtiger kiesig-sandiger Füllung dagegen sind überwachsen. An der Oberfläche ist das Wetland mit nur geringen Höhenunterschieden ausgebildet. Die Vegetation wird von Makrophyten wie *Juncus*, *Carex* und *Phragmites* dominiert, sowie *Lemna* auf den Wasserflächen. An und auf der Böschung des Wetlands befinden sich Pioniergehölze, v. a. Erlen und Weiden, sowie Eschen und Makrophyten wie Brennnessel (*Urtica*).

Der abstromige Beckenabschnitt, der nordöstlich an den Damm des östlichen Zufahrtsweges anschließt, wird primär durch Sickerwasser aus der Verrohrung nahe des Nordrandes des Wetlands gespeist. Hier sind keine größeren Freiwasserzonen ausgebildet. Durch relativ dichte Bewaldung und sumpfiges, bereichsweise vergleytes Substrat ist die Zugänglichkeit erschwert. Dieser Wetlandbereich wurde bei den Vorerkundungen beprobt (vgl. Tab. 4-4).

Das Wetland **Culmitzsch (WLCu)** liegt am Dammfuß rund 50 m unterhalb der Krone des Norddammes der IAA Culmitzsch B. Vor dem Dammbau befand sich hier die Zufahrt zum Tagebau. Das Wetland entstand nach dem Dammbau frühestens seit Ende der 1960er-Jahre infolge immer wieder durchsickernder Sickerwässer ebenfalls als Voluntärwetland. Ein kleiner Bach ist der relativ gut definierte Hauptlieferant des Sickerwassers, der von Osten einströmt und durch Aufgabelung den vernässten, relativ ebenen Zustrombereich des Wetlands von rund 6 m Länge und Breite bildet. Anschließend vertieft das Wetland zu einem Freiwasserbecken von 20 m Länge und bis zu 13 m Breite. Hier wird das Substrat bis zu 50 cm überstaut. In dieses Becken speist auch ein erosiv eingetiefter Bachlauf aus südwestlicher Richtung ein, dieser Zustrom beeinflusst aber das Wetland Culmitzsch östlich des Beckens nicht direkt. Im Wetland ist ein Unterwasserboden des Typs Gley bis Sapropel entwickelt, der stellenweise mindestens 90 cm mächtig ist. Die Längsseiten werden von steilen, etwa 2 bis 4 m hohen Böschungen begrenzt. Die Vegetation am Rand des Wetlands und im seichten Zustrombereich besteht v. a. aus Erlen-Weiden-Bruchwald sowie Esche und Holunder, daneben *Carex* und untergeordnet *Juncus* und *Urtica*. Im Freiwasser des Beckens finden sich spärlich Algen. Das dammparallel verlaufende, südwest-nordöstlich ausgelängte Wetland hat über das Freiwasserbecken einen definierten Abfluss über einen künstlichen Überlauf (Wismut-Messstelle E318). Von dort wird das Wasser in ein zweites, künstlich angelegtes Betonbecken, in dem zahlreiche Armleuchteralgen (*Characeae*) wachsen, nach Norden abgeleitet und hat dort einen Abfluss, der dem Fuchsbach tributär ist.

Aus dem Substrat der beiden Voluntärwetlands Helmsdorf und Culmitzsch konnten rund 40 cm mächtige **Sedimentprofile** beprobt werden, das bei Helmsdorf als semiterrestrischer Bodentyp Anmoorgley, bei Culmitzsch als Unterwasserboden des Typs Sapropel entwickelt ist.

Das natürliche Wetland **Zinnborn (WLZ)** ist ein Durchströmungsmoor mit bis zu 50 cm mächtigen Torfarealen in einem sumpfigen Waldgebiet. Bei einer Annahme von jährlich ca. 2 mm Zuwachs an Torfsubstrat muss das Gebiet des Zinnborns seit einigen hundert Jahren vernässt sein (CRAFT & RICHARDSON 1993). Es befindet sich in rund 500 bzw. 1000 m Entfernung nördlich der IAA Helmsdorf und nordöstlich der IAA Dänkriz I bzw. II und erhält frühesten seit Ende der 1960er-Jahre Einspeisungen kontaminierter Sickerwässern, die v. a. mit den Tailings in Dänkriz II in Verbindung stehen müssen. Diese Sickerwässer mit mäßiger Uranbelastung dringen an mehreren Stellen des Waldes in Form kleiner Quellgebiete zutage und bilden an der untersuchten Lokalität die Quellflüsschen des Zinnbaches, der als Vorfluter in nordöstliche Richtung auf die Ortschaft Mosel zuströmt. Einer dieser Quellflüsschen ist als Zu- und Abstrom des beprobten Wetlandbereichs zu sehen. Dort wurde ein 75 cm mächtiges **Sedimentprofil** des semiterrestrischen Bodentyps Anmoorgley bis Bodentyps Niedermoor in einem ebenen Abschnitt beprobt. In dem oberen, locker gelagerten Torfhorizont perkoliert das Wasser. Die Vegetation des Wetlands besteht dominant aus *Sphagnum*, daneben aus einer lückigen Krautschicht aus *Carex* und untergeordnet *Juncus* und *Equisetum*. Die trockeneren Bereiche des Zinnborn-Gebietes tragen Laubmischgehölze (Birke, Erle, Esche) und vereinzelt Kiefern.

Ein Überblick über die **hydrologischen Verhältnisse** in den Wetlands kann mit Stichtagsmessungen während der Probenahme gegeben werden; für das Untersuchungsziel war es nicht notwendig und verhältnismäßig, das hydrologische Regime im Jahresverlauf komplett zu erfassen. Kleinräumige Unterschiede im Porenwasserchemismus insbesondere in den Urankonzentrationen (Kap. 5.2.3.2.2) verdeutlichen weiterhin, dass eine genaue Ermittlung von Uranfrachten und die Aufstellung von Bilanzen nur über ein enges Messstellen- und Beprobungsnetz gelingt; die in dieser Arbeit angesetzten Profilstudien zielten dagegen auf eine detaillierte Prozessuntersuchung anhand natürlicher Proben, ohne die Wetlands in ihrer Gesamtheit hinreichend erfassen zu können. Hinsichtlich der hydrologischen Verhältnisse konnte im Wetland **Helmsdorf** im Zu- und Abstrombereich an drei Terminen keine Oberflächenströmung gemessen werden. Auch in den wassergefüllten Rinnen innerhalb des Wetlands (s. o.) herrschten stagnierende Verhältnisse. Im untersuchten Bereich des Wetlands **Zinnborn** lag im Mittel von drei Stichtagsmessungen an der Probenahmestelle ein Oberflächenabfluss von durchschnittlich 12 mL/s vor. Als Zufluss rund 4 m stromaufwärts wurden im Mittel 18 mL/s gemessen, der Abstrom rund 7 m stromabwärts der Probenahmestelle wurde mit nur 4 mL/s bestimmt. Diese Messungen implizieren, dass das Durchströmungsmoor Zinnborn nicht von der Umgebung abgekoppelt ist, sondern als Torfareal signifikant Wasser speichert und dieses neben dem definierten Abstrom zum Zinnborn auch unterirdisch und diffus an die Umgebung abgibt. Im Wetland **Culmitzsch** wurde die Durchströmung auch an drei Terminen gemessen. Der Mittelwert betrug 75 mL/s im Zustrombereich sowie an der Probenahmestelle. Der Abstrom aus dem anschließenden Freiwasserbecken erfolgte an der Wismut-Messstelle E318 mit durchschnittlich 140 mL/s, wobei ein zweiter oberirdischer Zufluss einspeist. Von der Wismut wurde an dieser Messstelle über den Verlauf eines Jahres ein deutlich höherer Abstrom von 3173 mL/s als Mittelwert gemessen. Das zeigt, dass das hydrologische Regime mit Stichtagsmessungen nur sehr unzureichend beschrieben werden kann.

Tab. 5.1-3: Kurzbeschreibung der **Wetlands**, die auf dem Gelände der Wismut GmbH als Untersuchungsobjekte für Mechanismen der Uranakkumulation herangezogen wurden. Neben der **Standortbeschreibung** ist die makroskopische **Ansprache des Substrataufbaus** nach bodenkundlichen Gesichtspunkten stichpunktartig zusammengefasst. Die ermittelten **Uran**-Konzentrationsbereiche (HF-Aufschluss, ICP-MS-Analytik) im Freiwasser (inkl. Zu- und Abstrombereich), im Porenwasser, im Substrat und in den Substratvergleichsproben (Hintergrundkontamination) sind angegeben, ebenso die **C<sub>org</sub>-Gehalte** der Substrate (CNS-Analytik). (n = Anzahl der Proben, mg/kg auf die Trockenmasse TM bezogen.)

Beschreibung des Standortes	Beschreibung der Bodenhorizonte und C <sub>org</sub> -Gehalt [%]	Uran im Freiwasser / Porenwasser [mg/L]	Uran im Substrat / im Hintergrund [mg/kg]
<b>Wetland am Standort Helmsdorf (WLHe)</b>			
<p>Voluntärwetland im Oberrothenbacher Tal unterhalb der IAA Helmsdorf, frühestens seit Beginn der 1960er-Jahren entstanden. Steile Böschungen begrenzen das Wetland. Der beprobte Beckenabschnitt (Oberbecken, vgl. Tab. 4-4) ist rund 20-30 m breit und erstreckt sich ca. 30 m in Tallängsrichtung. Die Substratoberfläche ist mit nur geringen Höhendifferenzen ausgebildet. Die oberstromige, westliche Begrenzung des Wetlands ist der aufgeschüttete Fahrdamm des westlichen Zufahrtsweges. Die Beprobung erfolgte von der Mitte des nördlichen Längsuferes ca. 4 m beckenwärts. Sickerwasser der karbonatischen Tailings, das im Tal ansonsten in einer kleinen Geländerinne fließt, wird an der westlichen Böschung in zwei relativ definiert fassbaren Austrittsstellen eingespeist. Der Ablauf verläuft größtenteils durch eine Verrohrung unter dem östlichen Weg hindurch in das Unterbecken.</p> <p>Das sumpfige Substrat ist mit <i>Phragmites</i>, <i>Carex</i> und <i>Typha</i> bewachsen. Bodentyp Anmoorgley.</p>	<p>RW 4532218, HW 5625598, 281 müNN</p> <p>Oberes Teilbecken von WLHe: Mit Bohrstock teilweise bis zu 90 cm tiefe Profile erbohrt; für Detailuntersuchungen wurde mittig nahe des N-Ufers ein Sedimentprofil flächig bis in 41 cm Tiefe mit der Handschaufel sukzessive abgetragen und für Untersuchungen konserviert.</p> <p>Horizont aus stark humifiziertem, zersetztem Niedermoorort (nH<sub>1</sub>) bis in ca. 20-40 cm Tiefe: Torfmooshumus mit bandförmigen Anreicherungen unterschiedlich stark zersetzter Streu, teils anorganische Partikel; unten sehr stark zersetzt (nH<sub>2</sub>).</p> <p>Nassgleyhorizont (Ah-Go): Hydromorpher Mineralbodenhorizont, dunkel durch akkumulierten Humus, mäßig humifiziert, mit teilverwitterter Streu, konkretionären Eisenakkumulationen und „verrosteten“ Wurzelröhren.</p> <p>Ab rund 60 cm Tiefe Gleyhorizont mit deutlicheren Oxidationsfarben (Go): teilverwitterte Streu, nicht humifiziert; bis 90 cm Tiefe kein ausgeprägter Reduktionshorizont ausgebildet.</p> <p>Deutlicher Kohlenstoffgehalt bis ca. 60 cm Tiefe; 0,83-20,36 % C<sub>org</sub>.</p>	<p>0,72-6,54 (n=5)</p> <p><b>0,50-2,43</b> (n=10)</p>	<p><b>3,50-1127</b> (n=12)</p> <p>360 (n=1)</p>
<b>Wetland am Standort Culmitzsch (WLCu)</b>			
<p>Voluntärwetland längs des Norddammfußes der IAA Culmitzsch B, frühestens seit Ende der 1960er-Jahre entstanden. Das Wetland ist ca. 26 m lang und 8-13 m breit,</p>	<p>RW 4513210, HW 5627280, 266 müNN</p> <p>Mit Bohrstock teilweise über 90 cm tiefe Profile erbohrt; für Detailuntersuchungen wurde im südöstlichen Zustrombereich des Wetlands</p>	<p>4,23-6,17 (n=4)</p> <p>/</p>	<p><b>62-443</b> (n=6)</p> <p>/</p>



mit ca. 10-50 cm Wasserspiegel. Die Längsseiten werden von steilen, etwa 2 bis 4 m hohen Böschungen begrenzt. Durch den Damm sickern des Porenwasser der karbonatischen Tailings fließt als kleiner Bach, der sich im Zustrombereich aufgabelt, von Osten her in das Wetland ein. Nach ca. 6 m vertieft das Wetland zu einem Becken mit freier Wasserfläche. Die Probenahme erfolgte mittig im Zustrombereich des nördlichen Zuflussarmes kurz vor der Vertiefung. Ein weiterer Zustrom in das Becken erfolgt durch einen kleinen Sickerwasserbach aus Südwesten. Das Wasser verlässt das Wetland in der Mitte definiert über einen Überlauf nach Norden in ein angelegtes Betonbecken. Die Vegetation am Rand des Wetlands und im seichten Zustrombereich besteht v. a. aus Erlen-Weiden-Bruchwald, Eschen und Holunder, daneben <i>Carex</i> und untergeordnet <i>Urtica</i> . Bodentyp Sapropel.	ein Sedimentprofil flächig bis in 42 cm Tiefe mit der Handschaufel sukzessive abgetragen.  Unterwasserhorizont (F) bis ca. 40 cm Tiefe: Humoser Mineralboden unter Wasserbedeckung, rel. stark humifiziert, tiefschwarz.  Gleyhorizont (Go-Gr): Redoximorpher Mineralbodenhorizont im Übergang oxidiert-reduziert, mit teilverwitterter Streu, kaum humifiziert, ohne Skelett, bis über 90 cm Tiefe erbohrt.  Kein deutlicher Karbonatgehalt; 1,01-3,41 % C <sub>org</sub> .	<b>0,75-4,69</b> (n=5)	20 (n=1)
<b>Wetland am Standort Zinnborn (WLZ)</b>  Natürliches Wetland im Quellgebiet des Baches Zinnborn, als Durchströmungsmoor mit bis zu 50 cm mächtigen Torfarealen in einem sumpfigen Waldgebiet ausgebildet. Sickerwässer der rund 500 m südlicher liegenden IAA Dänkriz II und u.U. der IAA Helmsdorf bilden hier frühestens seit Beginn der 1960er-Jahre kleine Quellzonen. Eine dieser Quellen speist in das beprobte Wetland ein. Das Wetland erstreckt sich in N-S-Richtung als flache, 1,5-2 m breite, durchströmte Rinne von ca. 12 m Länge. Sie hat drei Zulaufbereiche und mündet in den W-E-verlaufenden Zinnborn. Das wassergesättigte Substrat ist ca. 80 cm tief, stellenweise bildeten sich bis zu 3 cm Freiwasser. Der Abstrom der Wetland-Rinne mündet in den Zinnborn und weiter nördlich in den Zinnbach. Die Vegetation besteht aus <i>Sphagnum</i> , <i>Carex</i> und untergeordnet <i>Juncus</i> und <i>Equisetum</i> , der Mischwald an den Rändern des Wetlands v. a. aus Birke, Kiefer, Erle und Esche. Bodentyp Moorgley bis Niedermoor.	RW 4531509, HW 5626599, 314 müNN Sedimentprofil bis in 75 cm Tiefe am N-Rand des Wetlands mit Handschaufel sukzessive abgetragen.  Horizont aus Übergangsmoor (uH <sub>1</sub> ) bis in ca. 25-30 cm Tiefe: Mäßig humifizierte Torfmoose, mittel zersetzt, mit bandförmigen, mineralischen Anreicherungen.  Gleyhorizont (Go) bis ca. 40 cm Tiefe: Hydromorpher, oxidiert, ockerfarbener Mineralbodenhorizont, mit unverwitterter Streu, schwach humifiziert.  Horizont aus Niedermoor (nH <sub>2</sub> ) bis in ca. 75 cm Tiefe: Stark humifizierter Torfmooshumus, stark zersetzt, mit bandförmigen, mineralischen Anreicherungen.  Horizont aus Niedermoor im Übergang zu Gley (nH-Gr) ab 75 bis in ca. 80 cm Tiefe: Hydromorpher, reduzierter Torfmooshumus, rel. stark humifiziert, schwach kiesig, unverwitterte Streu. Kein deutlicher Karbonatgehalt; 8,16-25,56 % C <sub>org</sub> .	0,35-0,49 (n=5) / <b>0,13-1,16</b> (n=7)	<b>152-8011</b> (n=10) / 62 (n=1)

### 5.1.3 *Probenahme, Probenaufbereitung*

Im Herbst 2003 erfolgte in jedem der drei natürlich entstandenen Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn anhand eines Substratprofils die Beschreibung der unterschiedlichen Sedimentlagen sowie der Materialzusammensetzung und die Beprobung. Insgesamt konnten je 22 Sediment- und Porenwasserproben gewonnen werden. An den Sedimentproben wurden geochemische und mineralogische Untersuchungen durchgeführt, um die Festphase zu charakterisieren und damit notwendige Voraussetzungen für die Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen Feststoff und Wasserinhaltsstoffen zu schaffen. Die Wasserinhaltsstoffe wurden mit hydrochemischen Standardmethoden bestimmt.

Initial wurde im Gelände mit einem Spaten jeweils ein Profil von etwa 50 cm Breite über die gesamte Tiefe des unverfestigten Substrates, also etwa 40 bzw. 75 cm, gegraben und zur weiteren Bearbeitung visuell in Schichten mit mehreren Zentimetern bis Dezimetern Mächtigkeit unterteilt. Das 41 cm mächtige Profil im Wetland Helmsdorf wurde in zehn Probenhorizonte unterteilt. Das Substrat wies im untersten Horizont bereits höhere anorganische Anteile (Ton) auf, wobei das Profil von einer Tonschicht in halbfester Konsistenz nach unten hin abgedichtet wurde. Das Vertikalprofil (42 cm) im Wetland Culmitzsch wurde in fünf Horizonte untergliedert, darunter folgte eine anorganische, gering kieshaltige Lage. Das auf 75 cm beprobte Profil im Wetland Zinnborn lieferte sieben unterscheidbare Horizonte über einem fast reinen Kieshorizont, der bis in 83 cm durchteuft werden konnte. Die Horizontabgrenzung folgte dabei einer Stratifizierung, die v. a. auf unterschiedliche Anteile makroskopisch sichtbarer organischer Substanz beruhte und dadurch im Wesentlichen auch eine hydrostratigrafische Einteilung darstellte. Stark nachsickerndes Wasser wurde während der Profilbeschreibung abgeschöpft. Das **Sedimentprofil** wurde gezeichnet und charakterisiert (s. u.).

Die Entnahme von **Probenmaterial** erfolgte unter möglichst sauerstofffreien Bedingungen schichtweise aus dem frischen Profil. Dazu wurden von der vertikalen Profilwand jeweils die vordersten 10 cm einer Schicht entfernt, 5 bis 10 dm<sup>3</sup> als Mischprobe des frisch abgestochenen Horizontes rasch mit einer Handschaufel abgetragen und in einen PE-Beutel überführt. Der Beutel wurde sofort dreimal mit Argon gespült und verschlossen in einen zweiten, mit Argon gespülten Beutel eingebracht. Erst dann wurde die nächste Schicht frisch präpariert und beprobt. Auf die gleiche Weise wurden Probenaliquots für die spätere Schwefelextraktion in 100-mL-PE-Behälter gefüllt und in PE-Beutel eingelagert. An weiteren Probenaliquots aus dem frischen Sedimentprofil wurden vor Ort im Porenwasser physikochemische Parameter bestimmt (Kap. 5.2.1).

Im unterschiedlichen Abständen von dem Sedimentprofil wurde das Wetlandssubstrat nochmals oberflächennah beprobt, um eine **Heterogenitätsskala** der Uranverteilung zu erstellen. Auch von der äußeren Umrandung der Wetlands wurden oberflächennahe Sedimentproben aus bis zu 15 cm Tiefe entnommen, um **Hintergrundwerte** im Vergleich zu den Wetlandsedimenten zu ermitteln. Das **Freiwasser** der Wetlands wurde im Zu- und Ablauf beprobt, ein Aliquot durch Zelluloseacetat-Membranfilter der Porenweite 0,45 µm filtriert und eine Teilprobe mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> (Suprapur) stabilisiert. Von jedem Wetland wurden fünf charakteristische Pflanzenspezies entnommen.

Die **Lagerung** der Sediment-, Pflanzen- und Wasserproben erfolgte während des Transports in das Labor in Kühltaschen. Im Labor wurden die Sedimentproben später zur physikalischen Konservierung bei ca. minus 20 °C in Dunkelheit eingelagert, wobei die Gasfüllung der Beutel regelmäßig kontrolliert wurde. Die Lagerungszeit unter annähernd anoxischen Bedingungen betrug zwischen 1,5

und 8,5 Wochen (TRIS-Extraktion, Kap. 5.3) bzw. bis zu 6 Monaten (sequenzielle Extraktion, Kap. 5.4.3.5, und Totalaufschluss), bevor Teilproben entnommen wurden.

Sofort im Anschluss an die Probenahme wurde ein Teil des unter anoxischen Bedingungen transportierten, frischen Sedimentes bei  $2000 \text{ U min}^{-1}$  bis zu 50 Minuten in verschließbaren 500-mL-Behältern mit Argonüberschichtung zentrifugiert. An dem so gewonnenen **Porenwasser** wurden erneut die Parameter pH-Wert,  $E_H$  und die elektrische Leitfähigkeit (Lf) bestimmt. Zur Vorbereitung für hydrochemische Analysen wurden die Porenwässer durch Zelluloseacetat-Membranfilter ( $0,45 \mu\text{m}$ ) filtriert und eine Teilprobe mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (Suprapur) stabilisiert. Die Porenwässer wurden bis zur Analyse kurzfristig bei  $+5^\circ\text{C}$  gelagert.

Am Freiwasser wurde das **Aziditätspotenzial** ebenfalls sofort nach der Beprobung durch Titration von  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$  im Labor ermittelt (s. u.). Zur Bestimmung des **Wassergehalts** der frischen Sedimentproben wurden jeweils etwa 300 g der homogenisierten Proben im Triplikat bis zur Gewichtskonstanz bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet und gewogen (DIN 18121 T1 1976).

Die beprobten **Pflanzen** wurden mit einer kleinen Bürste und bidestilliertem Wasser vorsichtig gereinigt und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Wurzeln von Spross inkl. Blättern separiert und getrennt voneinander mit einer elektrischen Mühle mit Schneidmesser homogen zerkleinert. Insbesondere bei den Wurzeln gelang die staubfeine Aufbereitung nicht, die Feinstpartikel behielten eine längliche Form und Korngrößen im  $10\text{er-}\mu\text{m}$ -Bereich.

## 5.2 *Hydrogeochemische Charakterisierung der Wetlandhorizonte*

### 5.2.1 *Standardmethoden der geochemischen Milieubeschreibung*

Um den Einfluss der bearbeiteten Wetlands auf das Grundwasser zu untersuchen und die Uranimmobilisierung zu erfassen, sind die hydrogeologische Bestandsaufnahme und die geologische Ansprache im Gelände grundlegend. Darauf aufbauend wurden verschiedene physikochemische, elementar- und phasenanalytische Untersuchungen an den Proben vorgenommen und die Korngrößenverteilung bestimmt (vgl. Untersuchungsprogramm in Kap. 4.1).

Im Vorfeld wurden an den **Standorten** topografische Elemente, Dimensionen und Zu- und Abläufe aufgezeichnet (Kap. 5.2.1). Die **Wetlands** wurden mit Fließregime, Dimensionen, Substrattiefen und Wasserstand aufgenommen und skizziert (Kap. 5.1.2.2), wobei neben dem Materialbestand v. a. der Verlauf visueller Redoxfronten anhand von redoximorphen Kennzeichen wie Farben und Geruch erfasst wurde. Die Höhe des Zu- und Abstroms wurde gemessen und Freiwasser zur Analyse entnommen (s. u.), ebenso die Hauptelemente der Bepflanzung beschrieben und beprobt.

Die makroskopische Ansprache des frischen Probenmaterials erfolgte im Gelände simultan zur Präparation der **Substrathorizonte** (Kap. 5.2.2). Gleichzeitig wurden die **physikochemischen Parameter** horizontbezogen an geringen Porenwassermengen bestimmt. Dieses konnte gewonnen werden, indem etwas Substrat eines Probenhorizontes in Filmdosen gegeben wurde und das Porenwasser durch Schütteln und Klopfen abgetrennt wurde. Mit Handmessgeräten wurden Redoxspannung und pH-Wert (WTW pH 330, Zweipunkt-Kalibration) mittels Einstabmessketten ermittelt, daneben Sauerstoffgehalt (WTW Oxi 330) und Leitfähigkeit (WTW Lf 330). Die mit einer Glaselektrode gemessene Redoxspannung (SentixORP kombiniert mit Referenzelektrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}/$  in  $3 \text{ M KCl}$ ) wurde unter Berücksichtigung der Sedimenttemperatur auf die Standardwasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet ( $E_H$  vs. NHE), aber nicht pH-korrigiert. Die physikochemischen Messungen

wurden unmittelbar nach der Probenahme an größeren Porenwassermengen im Labor wiederholt. Diese wurden durch Zentrifugation mehrerer hundert Gramm anoxisch gelagerter Bodenproben eines Horizontes kumulativ gewonnen.

Im Labor wurden zur Vorbereitung der Feststoffanalytik Aliquots aller 22 eingelagerten **Sedimentproben** sowie der Heterogenitäts- und Vergleichsproben aufgetaut und mit Keramikmörser und Pistill analysenfein zermahlen. Die Konzentration der Elemente Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Si, S, As und U in den Probenhorizonten wurde nach dem sog. „Totalaufschluss“ anhand des **Königswasserextraktes** (DIN ISO 11466 1997) analog zur Methodik der Voruntersuchungen (Kap. 4.2.2.2) bestimmt. Korrekterweise werden damit nicht die Gesamtbodengehalte ermittelt, wie Vergleiche zu Elementkonzentrationen zeigen, die mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie (HORNBERG & LUER 1999) oder mit nasschemischen Aufschlussmethoden mit Flusssäure(-gemischen) (Kap. 5.5.4) gewonnen wurden; aufgrund der einfachen Handhabung ist das Verfahren für Bodenproben aber weit verbreitet. Der Schadstoff-Gesamtgehalt als die Menge eines Schadstoffes in der Sedimentprobe, bezogen auf die Trockenmasse (TM), angegeben als [mg/kg TM], ist bei der Interpretation der sequenziellen Extraktionsuntersuchungen zu berücksichtigen. Da bei diesen Untersuchungen (Kap. 5.4) deutliche Diskrepanzen zwischen den sequenziell ermittelten Gehalten und den königswasserextrahierten Totalgehalten festgestellt wurden und aus der Differenz die residualen, nicht-extrahierten Feststoffgehalte nicht abgeleitet werden konnten, wurde ein **flusssäurehaltiger Totalaufschluss** aller 22 Sedimentproben angeschlossen und zur Angabe der Schadstoff-Gesamtgehalte verwendet. Bei diesem Verfahren wurde 0,1 g des analysenfeinen Sedimentes eingewogen und mit 3 mL HF, 3 mL HClO<sub>4</sub> und 2 mL HNO<sub>3</sub> zur Voroxidation 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Proben wurden anschließend für 12 Stunden auf 220 °C erhitzt, entsprechend einer Temperatur von 190 °C in den Aufschlussgefäßen (Teflon), und bis zur Trockene abgeraucht. Die Rückstände wurden in Säurelösung (2 mL HNO<sub>3</sub>, 0,6 mL HCl) aufgenommen und mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Zur Herstellung der Lösungen wurden konzentrierte Säuren des Reinheitsgrades p. a. (zusätzlich aufdestilliert mit Ausnahme von HF) und Reinstwasser verwendet. Parallel zu jedem Aufschlussdurchgang wurden bei jedem Extraktionsverfahren zwei Probenaliquots und eine Chemikalien-Blindprobe mitgeführt. Die Qualität der Analysen wurde für den flusssäurehaltigen Aufschluss mit Standard-Referenzmaterialien (IAEA-SOIL-7) überprüft. Die **Analytik** der Extrakte erfolgte am hydrochemischen Labor des Instituts für Geowissenschaften mittels ICP-OES (Spectro), für die geringer konzentrierten Elemente Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, As, Pb, V und U zusätzlich mittels ICP-MS (Merchantek/VG Elemental). Die Analyseergebnisse wurden mit den gemessenen Werten aus den verwendeten Extraktionschemikalien (Blindwerten) korrigiert. Zur Kalibrierung der Messverfahren wurden neben internen Standards externe Multielementlösungen eingesetzt.

Um Urankonzentrationen in den charakteristischen Pflanzen der Wetlands mittels ICP-MS zu bestimmen, wurden Wurzeln und Spross getrennt voneinander mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> (Suprapur) in einem Mikrowellen-**Druckaufschluss**ssystem (Mars 5, CEM) behandelt. Die analysenfein gemahlene Makrophyten konnten in Teflongefäßen mit 3,5 mL für 1,5 Stunden vorreagieren, bevor der Aufschluss mit einem dreistufigen Temperatur-Druck-Programm bei Temperaturen von 100 bis 200 °C und einem maximalen Druck von 24,6 bar gefahren wurde. Mit den Proben wurden zeitgleich zwei Blindproben und als externer Standard ein zertifiziertes Referenzmaterial (IAEA-SOIL-7) aufgeschlossen. Nach Abkühlung der Lösungen wurden sie mit Reinstwasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Die Analytik erfolgte analog zu den Sedimenten.

Die Bestimmung von TC, C<sub>org</sub>, TN und TS erfolgte mit einem Vario EL **CNS Elementaranalysator** (Heraeus) am Institut für Geografie der FSU Jena durch oxidative Verbrennung der Substratproben bei

950 °C (Methodenbeschreibung in Kap. 4.2.2.2). Die Kalibration erfolgte extern gegen Feststoffstandards. Für die Proben aus Zinnborn mit hohen Anteilen pflanzlicher Organik waren die der Säurelösung des TIC nachfolgenden Reinigungsdurchgänge mit hohen Verlusten an aufschwimmender Organik verbunden, sodass nur TC analysiert werden konnte. Daher wurde der Karbonatgehalt an diesen Proben am Institut für Geowissenschaften nach dem **Scheibler-Verfahren** ermittelt (DIN 18129 1990). Dazu wurden rund 1 bis 2 g analysenfeines Probenmaterial mit 2-molarer HCl behandelt und das entweichende CO<sub>2</sub>-Gasvolumen gemessen (n=2 bzw. 3). Daraus lässt sich die Masse des Karbonatanteils und der Volumenanteil an der Gesamttrockenmasse ermitteln. Die Berechnung erfolgte hier unter der Annahme, dass alle Karbonate als Calcit vorliegen. Mit diesem Kalkgehalt konnte auf die Werte für C<sub>org</sub> und TIC zurückgerechnet werden. Weiterhin sind die Verhältnisse von C<sub>org</sub> zu TN bzw. zu TS in gewisser Weise indikativ für die Herkunft bzw. für Bodenbildungsprozesse (NRIAGU & SOON 1985, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Die Quotienten sind aus den atomaren Anteilen zu ermitteln (z. B. FRIESE et al. 1998).

**Röntgendiffraktometrische Untersuchungen** zur chemischen Bestimmung der Mineralphasen erfolgten am Institut für Geowissenschaften (Seifert-FPM XRD 7) an den mit Mörser und Pistill analysenfein zerkleinerten Bodenproben, die in einen Probenhalter für Pulverdiffraktometrie präpariert wurden. Das Diffraktometer ist mit einem Graphit-Monochromator und einem Nickelfilter ausgerüstet und verwendet eine Cu K $\alpha$ -Strahlung. Die erhaltenen Spektren wurden mit dem Programm MacDiff (Apple) dargestellt und ausgewertet.

Die **Verteilung der Korngrößen** der Sedimentproben wurde mit einem Laserbeugungsinstrument (Shimadzu 2001) am Institut für Geografie der FSU Jena ermittelt (n=1). Bei dieser Partikelanalyse wird über die Interferenzspektren von Laserlicht auf die Korngrößenverteilung rückgeschlossen. Die Analytik erfolgte an den nassen Proben; Partikel größer 500  $\mu$ m mussten zuvor abgesiebt werden. Die gemessene Größenverteilung der Feinfraktion wurde jeweils auf 100 % normiert und als Summenkurve halblogarithmisch dargestellt. Mit diesem Verfahren soll der Anteil der Feinstfraktion unterschätzt werden, es erlaubt jedoch im Vergleich zur herkömmlichen Sedimentationsanalyse (z. B. Aräometer-Methode) einen deutlich höheren Probendurchsatz pro Zeiteinheit.

Analysen an den wässrigen Lösungen wurden ebenfalls am hydrochemischen Labor des Instituts für Geowissenschaften durchgeführt. Im **Frei- und Porenwasser**, das an den Stellen der Sedimententnahme beprobt wurde, wurden Elementkonzentrationen von Si, Sr, Cd, Ba, Pb, Cl, F, Co, Ni, Cu, Zn, As und U mit ICP-OES (Spectro) bestimmt, bei Konzentrationen im Spurenbereich zusätzlich mittels ICP-MS (Merchantek/VG Elemental), jeweils extern kalibriert mit Multielementstandards. Mittels Ionenchromatografie konnten Na, K, Ca und Mg (DX120/DX600, Dionex) gemessen werden, Atomabsorptionsspektroskopie wurde für SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe, Mn, Al und Cr angewendet (AAS 5EA, AAS 5FL, Analytik Jena). Die Anionen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> wurden photometrisch ermittelt (Hach-DR/4000 V), die Härte, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sofort nach der Probenahme im Labor titriert (Titrimo 716 DMS, Metrohm). Der Ammoniumgehalt wurde mit einer Ammoniakkelektrode gemessen. Zur Bestimmung gelöster Fe<sup>2+</sup>-Konzentrationen mittels UV-VIS-Photometrie wurde die FerroVer-Methode (Hach) angewendet.

Die Analyse des gelösten Kohlenstoffs als **DC und DOC** im filtrierten Frei- und Porenwasser erfolgte mit einem TOC-Gerät (DIMA-TOC 100, Dimatec) im hydrogeologischen Labor des Instituts für Geowissenschaften. Nach der Gesamtbestimmung des gelösten Kohlenstoffs („dissolved carbon“ DC) wurde der anorganische Kohlenstoff durch Säurezugabe als CO<sub>2</sub> ausgetrieben und C erneut als DOC („dissolved organic carbon“) bzw. NPOC („non purgable organic carbon“) bestimmt. Da die DC-Analytik an den gekühlten, filtrierten und mit HNO<sub>3</sub> angesäuerten Porenwasserproben erfolgte bleibt unklar, ob durch die HNO<sub>3</sub>-Vorbehandlung bereits geringe Mengen anorganischen Kohlenstoffs gelöst

wurden. Im Vergleich dazu wurde der eluierbare DOC der Proben an Eluat der Sedimentproben am Max-Planck-Institut für Biogeochemie, Jena, bestimmt (High TOC, Elementar). Die Eluate wurden durch Schütteln mit bidestilliertem Wasser während der sequenziellen Extraktion (Schritt 1, vgl. Kap. 5.4) gewonnen. Die Proben wurden im Kalibrationsbereich von 0 bis 500 mg/L analysiert.

## 5.2.2 *Makroskopische Ansprache der Sedimente*

Im Gelände wurden die 22 beprobten Substrathorizonte anhand der entnommenen Sedimente **geologisch und nach bodenkundlichen Gesichtspunkten** beschrieben (Tab. 5.2-1). Mit der Reaktion auf zehnpromzentige **HCl** wurde die Kalkführung der Probenhorizonte abgeschätzt; der genaue Kalkgehalt wurde später analytisch ermittelt. Die Substratprofile in Helmsdorf, Culmützsch und Zinnborn lieferten Sedimentproben in der Ausbildung semiterrestrischer bis subhydrischer Böden, die sich in einem zeitweilig oder ständig überfluteten Bildungsraum entwickeln konnten. Die weiterhin angetroffenen hydromorphen Böden in Form von Moorbildungen sind ebenfalls zu den semiterrestrischen Mineralböden (Moorgleye) zu zählen, weil sie noch nicht mächtiger als 3 dm sind. Da die Grenzziehung zwischen semiterrestrischen und subhydrischen Böden unscharf ist, werden solche Böden in der Geologie als Sedimente (Mudden) aufgefasst (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002) und hier zusammenfassend als solche angesprochen.

Bei der makroskopischen Ansprache wurde ein Hauptaugenmerk auf **organische Horizonte** gelegt, die hinsichtlich ihrer Mächtigkeit, der Farbe, des Humifizierungs- und Zersetzungsgrades aussagekräftig sind. Die Verwitterung der Streu wurde beachtet, ebenso redoximorphe Merkmale wie dunkle Farben in Form von Sprenkeln oder Marmorierungen. Dunkle Farben können durch Mangan oder Humifizierung hervorgerufen werden und sind im ersten Fall ein Hinweis auf fortgeschrittene reduktive Bedingungen. Mit einem **Mangantest** wurde daher die Reaktion dunkler Bodenkonkretionen bzw. Verfärbungen auf dreipromzentige  $H_2O_2$  untersucht (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Eine rasche Gasentwicklung würde das Vorhandensein von Mn bestätigen, langsame Reaktionen werden dagegen von Bodenorganik hervorgerufen (ibd.). Graue Farben sind stets indikativ für Eisenreduktion, insbesondere, wenn an der Luft rasche Farbänderungen auftreten, die ein Hinweis auf Eisenoxidation sind. Da die Eisenreduktion nach der Manganreduktion erfolgt, kann sie, ebenso wie die typische Graufärbung, bei hohen Mangangehalten verhindert werden (ibd.). Die **Farbe** der erdfeuchten und ofengetrockneten Proben wurde mithilfe der Boden-Farbendiagramme nach Munsell benannt, insbesondere im Hinblick auf Farbunterschiede in der ersten halben Stunde nach der Entnahme und nach der Trocknung als wichtige Redoxindikatoren (RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Vermerkt wurden Eisenkonkretionen und durch rote, gelbe und graue Sprenkel verdeutlichte Eisenabreicherungen.

Sauerstoffzehrende Vorgänge in den Mudden werden durch Schwefelwasserstoff-**Geruch** angezeigt, der höchstwahrscheinlich auf mikrobielle  $H_2S$ -Bildung zurückzuführen ist. Dieser Geruch ist in der Luft schon bei Konzentrationen von ca. 0,025 ppm wahrzunehmen (SCHMIDT et al. 1975). Die dunkelbraune bis schwarze Färbung der Sedimente wird zum Teil durch Huminstoffe hervorgerufen. Zur Sedimentfärbung tragen aber auch authigene Eisen- und ggf. Manganoxide bei (vgl. Kap. 5.2.3.2.5, Kap. 5.4), sowie Bruchstücke partikulär eingetragener, pyritführender Sedimente aus den Einzugsgebieten der Wetlands.

Tab. 5.2-1: Makroskopische Lockergesteinsansprache der **Sedimentproben** aus den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn unter Einbeziehung bodenkundlicher Gesichtspunkte. Die Reaktionen bei einem Kalktest (HCl 10 %) bzw. einem Manganestest (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 %) wurden vermerkt (+++ = starke Reaktion, 0 = keine Reaktion). Farbangaben richten sich nach dem Munsell-System. Aufgeführt sind zusätzlich die Urangehalte von Porenwasser und Substrat (HF-Aufschlüsse, Analytik mit ICP-MS) sowie C<sub>org</sub>-Gehalte im Substrat (CNS-Analytik). (Tiefe = Tiefe unter Substratoberfläche, mg/kg auf die Trockenmasse TM bezogen.)

Tiefe [cm]	Proben- bezeich- nung	WLHe (Helmsdorf) Sedimentansprache der beprobten Horizonte	Reaktion auf Kalktest	Reaktion auf Mn-Test	Farbe vor / nach Trocknung	Uran im Porenwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]	C <sub>org</sub> im Substrat [%]
-5 - 0	Bewuchs	<i>Phragmites, Carex, Typha</i>	-	-	-	-	-	-
0-3	WLHe1	Torfmooshumus, stark humifiziert, wassergesättigt; eingeschwemmte Sandpartikel bzw. Sand-Schluff-Lagen; sehr wenige, 5 mm große, zerdrückbare, gelbbraune Konkretionen und „verrostete“ Wurzelröhren; un- bis teilverwitterte Streu: Blätter frisch oder zersetzt, dicke Wurzeln, Holzreste; nicht plastisch; Erdgeruch	+++	++	10YR2/2; Lagen 5YR5/6 / 10YR5/4	0,63	130	8,30
3-5	WLHe2	Torfmooshumus, sandig-schluffig, stark humifiziert und zersetzt, weich und kurzfasrig, wassergesättigt; kleine Rostflecken; teilverwitterte Streu: weiche Wurzeln (cm lang); nicht plastisch; Erdgeruch	+++	+	N1; Flecken 5YR5/6 / 10YR4/2	0,81	236	10,54
5-7	WLHe3	Torfmooshumus, stark humifiziert, weich und sehr kurzfasrig, wassergesättigt; wenige rostfarbene Flecken/Partikel [mm]; teilverwitterte Streu: weiche, dünne Wurzeln [cm] gering plastisch; Erdgeruch	+++	0	N1 / 5Y3/1	1,41	1117	11,68
8-12	WLHe4	Torfmooshumus, stark humifiziert, breiig, dünnfasrig und sehr kurzfasrig; teilverwitterte Streu: platte Wurzeln (cm lang); gering plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	++	0	N2; Bereiche 5YR2/1 / 5YR2/1	2,43	1105	14,24
12-14	WLHe5	Torfmooshumus, stark humifiziert, weich, dünnfasrig und kurzfasrig; teilverwitterte Streu: längere, dünne Wurzeln; gering plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	++	0	N2; Wurzeln 10YR6/2 / 10YR2/2	1,88	747	15,34
14-16	WLHe6	Torfmooshumus, stark humifiziert, weich, trocken; unverwitterte Streu: platte, hellbraune Wurzeln; gering plastisch; Geruch nach Schwefelwasserstoff	+	0	N2; Wurzeln 5Y5/4 / 5Y2/1	0,91	172	18,77
16-18	WLHe7	Torfmooshumus, mäßig humifiziert, weich, trocken; gering plastisch; + leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	+	0	5Y2/1 / 5YR2/1	0,50	111	19,35

18-23	WLHe8	Torfmooshumus, stark humifiziert; überwiegend unverwitterte, + trockene Streu: platte, 3-4 cm breite, lange Pflanzenfasern; gering plastisch; Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	N2 / 10YR5/2	0,20	4,79	20,36	
23-28	WLHe9	Torfmooshumus, stark humifiziert, sehr stark zersetzt, trocken, sehr feinkörnig (bildet platte Bruchstücke, die ausgespült werden); verwitterte Streu: 0,5 cm lange Pflanzenfasern; nicht plastisch; Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	10YR4/2; Bruchstücke N2 / 10YR6/2	0,14	268	7,15	
30-41	WLHe10	Nassgleyhorizont aus Torfmooshumus und Ton, grau, mäßig humifiziert; teilverwitterte Streu bildet grauschwarze Schlieren, ca. 1-2 cm lang; ausgeprägt plastisch; kein Geruch	0	10YR 6/2 / 10YR 6/6	0,10	3,50	0,83	
ab 41	-	Tonlage in halbfester Konsistenz, nicht durchteufbar	-	-	-	-	-	
Tiefe [cm]	Proben- bezeich- nung	WLCu (Culmitzsch) Sedimentsprache der beprobten Horizonte	Reaktion auf Kalktest	Reaktion auf Mn-Test	Farbe vor / nach Trocknung	Uran im Porenwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]	C <sub>org</sub> im Substrat [%]
-5 - 0	Bewuchs	Carex	-	-	-	-	-	-
0-8	WLCu1	Unterwasserhorizont aus Ton, breiig-weich, mit teilverwitterter Streu, stark humifiziert; plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	+	0	N1; Schlieren 10YR5/2 / 10YR6/2	4,69	240	3,06
8-14	WLCu2	Torfmooshumus, stark humifiziert, feinkörnig, mit verwitterter Streu: stark zersetzte, dünne Wurzeln, cm-lang; vermischt mit Ton, weich; mäßig plastisch; starker Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	N1; Schlieren 10YR5/2 / Schlieren 5Y8/1 und 5YR8/1, sonst 10YR6/2	1,89	443	1,41
14-22	WLCu3	Ton, steif, mit geringen Anteilen an stark humifiziertem Torfmooshumus; plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	10YR4/2, Schlieren N2 / 10YR6/2	2,41	95	1,14
22-31	WLCu4	Ton, steif-weich, mit geringen Streuantteilen, stark humifiziert; plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	10YR5/2; Schlieren N2 / 5YR7/2; 10YR6/2	0,79	62	1,01
31-42	WLCu5	Torfmooshumus, mäßig humifiziert, feinkörnig; geringe Tonanteile; plastisch; starker Geruch nach Schwefelwasserstoff	+	0	N2 / 5Y5/1	0,75	70	3,41
ab 42	-	Schluff-Tonlage, kiesig, halbfest, nicht durchteufbar	-	-	-	-	-	-



Tiefe [cm]	Proben- bezeich- nung	WLZ (Zinnborn) Sedimentansprache der beprobten Horizonte	Reaktion auf Kalktest	Reaktion auf Mn-Test	Farbe vor / nach Trocknung	Uran im Porenwasser [mg/L]	Uran im Substrat [mg/kg]	C <sub>org</sub> im Substrat [%]
-5-0	Bewuchs	<i>Sphagnum, Carex, Juncus, Equisetum</i>	-	-	-	-	-	-
0-18	WLZ1	Übergangsmoorortof, mäßig humifiziert, mittel zersetzt, trocken; un- und teilverwitterte Streu aus Wurzeln; nicht plastisch; Erdgeruch	++	0	10YR3/2; Wurzeln 10YR6/4 / 10YR6/2	0,39	2234	25,56
18-25	WLZ2	Übergangsmoorortof, mäßig humifiziert, mittel zersetzt, langfaserig, 0 feucht; Ton-Schluff-Lagen; teilverwitterte Streu: Wurzeln Ø <1-5 mm, teils geplättet; nicht plastisch; Erdgeruch	0	0	10YR4/3; Lagen 10YR2/2; Wurzeln 5YR2/2 / 10YR6/3	0,96	7562	25,53
25-40	WLZ3	Oxidationshorizont: Gley aus Niedermoorortof, schwach humifiziert, 0 und Fein- bis Mittelkies (schlecht gerundet), mäßig feucht; unverwitterte Streu: kurze Wurzeln (cm-lang) Ø 1-2 mm; nicht plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	5Y2/1; Wurzeln 5YR2/2 / 10YR4/2	0,71	1163	19,62
40-45	WLZ4	Torfmooshumus, stark humifiziert, stark zersetzt, langfaserig, mit 0 Fein- bis Mittelkies (schlecht gerundet), feucht; unverwitterte Streu: lange Wurzeln (dm-lang) Ø 1-2 mm; teilweise Oxidationsfarben; nicht plastisch; Erdgeruch	0	0	5Y2/1; Wurzeln 5YR2/2 / 5Y2/1	1,16	2965	21,06
45-60	WLZ5	Torfmooshumus, stark humifiziert, stark zersetzt, mit Fein- bis 0 Mittelkies, schwach schluffig; nicht plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	10YR2/2 / 5Y4/1	0,13	152	10,42
60-68	WLZ6	Torfmooshumus, stark humifiziert, stark zersetzt, stark sandig- 0 schluffig; unverwitterte Streu: zahlreiche Wurzeln Ø <1-5 mm; leicht plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	5Y2/1 / 5Y4/1	0,44	391	11,13
68-75	WLZ7	Torfmooshumus, mäßig humifiziert, stark zersetzt, stark schluffig- 0 tonig; wenig Wurzel-Streu; leicht plastisch; kein Geruch	0	0	10YR2/2 / 5Y4/1	0,44	235	8,16
75-83	-	Fein- und Mittelkies (schlecht gerundeter Quarz), schwach sandig, 0 schwach schluffig; untergeordnet Torfmooshumus, mäßig humifiziert; teils Reduktionsfarben; nicht plastisch; leichter Geruch nach Schwefelwasserstoff	0	0	-	-	-	-

## 5.2.3 *Ergebnisse der analytischen Standarduntersuchungen*

### 5.2.3.1 *Die Substrate der Wetlands*

#### 5.2.3.1.1 Elementbestand der Substrate

Die Substrate der Wetlands wurden anhand von 22 Sedimentproben, die schichtbezogen entnommen wurden, hinsichtlich ihres anorganischen **Elementinhaltes** nasschemisch analysiert, um Aussagen zum Schadstoff-Gesamtgehalt treffen zu können (vgl. Probenahme und Methodik in Kap. 5.1.3 und 5.2.1). Dabei wurden in Helmsdorf und Zinnborn je zwei ausgewählte Probenhorizonte doppelt oder dreifach bearbeitet (WLHe3, WLHe4, WLZ2<sup>30</sup>, WLZ4), in Culmitzsch ein Horizont (WLCu2), um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Die blindwertkorrigierten Ergebnisse dieser Analysen sind zusammenfassend in Tab. 5.2-3 dargestellt; die Angabe der relativen Standardabweichung bezieht sich auf drei Parallelmessungen an der selben Analysenprobe. Nachfolgende Angaben, meist in mg/kg, sind immer auf die Trockenmasse des Bodens bezogen. Die Tiefenlage der von oben nach unten durchnummerierten Probenhorizonte ist aus Tab. 5.2-1 zu entnehmen.

In den untersuchten Wetlands ist davon auszugehen, dass eine **Kontamination** primär vom bergbaubeeinflussten Grundwasser ausgeht, das neben partikulärem Eintrag auch sekundär zu Schadstoffanreicherungen in den Wetlandsedimenten geführt hat. Die Elemente Fe, Mn und Al, die in Bergbausickerwässern typischerweise mobilisiert werden (YOUNGER et al. 2002), sind in den Substraten hoch konzentriert. Besonders an den Analyseergebnissen des Urans und der Metalle Zn, Cu, Pb, Cd, Mo sowie des Halbmetalls As sieht man, dass das Substrat der Wetlands belastet ist (Tab. 5.2-3). Die meisten Schadstoffe sind oberflächennah oder in der Mitte stärker angereichert als im untersten Bereich der beprobten Vertikalprofile. Wenn Schwermetalle im Boden die Vorsorgewerte nach der Bundesbodenschutzverordnung überschreiten, ergibt sich daraus eine potenzielle Gefährdung des Grundwassers (BBodSCHV 1999). Bei der Bewertung müssen jedoch immer auch regionale Hintergrundwerte mit betrachtet werden, daher wurden Werte für Thüringen und Sachsen nach LABO (2003) zum Vergleich herangezogen.

In den Wetlandsedimenten sind in hohen Konzentrationen vor allem die typischen Elemente der bergbaulich bedingten **Pyritoxidation** und der Folgeverwitterung des silikatischen Abraums wiederzufinden. Diese Elemente konnten v. a. bei niedrigen pH-Werten mobilisiert werden. Eisen ist in durchschnittlichen Konzentrationen von rund 50000 (Helmsdorf), 45000 (Culmitzsch) bzw. 8000 mg/kg (Zinnborn) festgelegt. Mangan weist oberflächennah in Helmsdorf und Zinnborn sehr hohe Gehalte auf (Maximum in Helmsdorf rund 18500 mg/kg), wobei als Lieferquelle vermutlich die oxidierten, manganführenden Sulfide der silurischen Uranerze aus dem Ronneburger Raum gelten (vgl. GELETNEKY 2002). Diese beiden hochkonzentrierten Elemente haben in den Wetlands bereits visuell sichtbare, redoximorphe Merkmale wie charakteristisch gefärbte Überzüge und Konkretionen hervorgerufen (Tab. 5.1.3 und 5.2.1). Typisch für saure Bergbauwässer ist auch die Mobilisierung von Aluminium. Die starken Anreicherungen in den Substraten der Wetlands mit Al-Maximalkonzentrationen von rund 94500 mg/kg in Culmitzsch und knapp 109000 mg/kg (11 %) in Zinnborn sind zumindest teilweise auf sekundäre Ausfällungen zurückzuführen, wie die Befunde der Rasterelektronenmikroskopie (Kap. 5.5.3) und die Modellierung übersättigter Phasen (Kap. 5.2.3.2.5) vermuten lassen. Als primäre Lieferquellen kommen Tonminerale, Feldspäte und Hellglimmer in

---

<sup>30</sup> Zur Uranbestimmung wurden aus dem Horizont WLZ2 als Ausnahme vier Probenaliquots untersucht.

Frage, als Bestandteile der uranerzführenden silurischen Metasedimente des Ronneburger Reviers (Graptolithenschiefer, Ockerkalk-Folge) (vgl. GELETNEKY 2002).

Für die **Metalle** Zn, Cu, Ni, Pb, Cr und Cd werden die Vorsorgewerte (BBODSCHV 1999) bzw. Hintergrundwerte (LABO 2003) vor allem in den Wetlands in Helmsdorf und Culmitzsch überschritten. Eine erhöhte Gefährdung für das Grundwasser ist bei erneuter Mobilisierung der Schadstoffe gegeben. Bei den insgesamt gemessenen pH-Werten zwischen 6,44 und 8,19 (Kap. 5.2.3.2) ist Cadmium unter den genannten Metallen am leichtesten mobilisierbar, falls die pH-Werte unter 6,5 fallen. Zink ist in Helmsdorf (MW 179 mg/kg) und v. a. in Culmitzsch mit einem Mittelwert von 546 mg/kg im Vergleich zu Vorsorgewerten, die je nach Korngrößen im Bereich von ca. 150 bis 200 mg/kg liegen (BBODSCHV 1999), deutlich erhöht, ebenso Kupfer (MW in Helmsdorf 54 mg/kg, in Culmitzsch 63 mg/kg). Nickel ist in einzelnen Horizonten problematisch (Maxima von 68 bzw. 119 bzw. 49 mg/kg in Helmsdorf bzw. Culmitzsch bzw. Zinnborn), Chrom zeigt in wenigen Horizonten undeutlich erhöhte Werte (Maxima 67/79/70 mg/kg). Blei ist in Culmitzsch mit einem Mittelwert von 107 mg/kg deutlich erhöht, dazu in wenigen Horizonten der anderen Wetlands. Die Cd-Konzentrationen der Wetlands liegen in den meisten Horizonten signifikant über den Vorsorgewerten (Maxima 3,3/5,1/11 mg/kg). Die höchsten Molybdängehalte mit bis zu 24 mg/kg wurden in Culmitzsch ermittelt; diese für Böden sehr hohen Werte sind teilweise in der Größenordnung der silurischen Schwarzschiefer aus dem Ronneburg-Seelingstädter Revier (WISMUT GMBH 1999a). Das **Halbmetall** Arsen stellt in allen Horizonten von Helmsdorf (MW 149 mg/kg) und Culmitzsch (MW 86 mg/kg) eine hohe Belastung dar, sowie in einigen Horizonten von Zinnborn. Diese Arsengehalte sind auf die Verarbeitung erzgebirgischer Erze im Aufbereitungsbetrieb Crossen zurückzuführen (BELETES 1992). In Culmitzsch kann diese Erklärung nicht in Betracht gezogen werden, da im Betrieb Seelingstädt hauptsächlich Erze lokaler Liefergebiete mit geringer Arsenführung verarbeitet wurden (vgl. Kap. 5.1.2.1).

Anhand der Substratproben wurden im Wetland Helmsdorf **Urankonzentrationen** von 4 bis 1117 mg/kg gemessen, in Culmitzsch zwischen 62 und 443 mg/kg und in Zinnborn von 152 bis 7562 mg/kg U. Die vertikale Verteilung der Urananalysewerte in den Substratprofilen der drei Wetlands ist in Abb. 5.2-2 (linke Grafik) dargestellt. Auffällig sind in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch hohe bzw. sehr hohe Urananreicherungen bis in ca. 15 cm Tiefe<sup>31</sup>. Noch deutlicher werden die oberflächennahen Uranakkumulationen in Zinnborn, wobei Uran unterhalb etwa 45 cm Substrattiefe um eine Größenordnung geringer als darüber konzentriert ist. In mehreren Proben aus den C<sub>org</sub>-reichen Horizonten WLZ1 bis WLZ4 in Zinnborn wurden äußerst hohe Urangelhalte gemessen, allen voran in WLZ2 mit 7,6 g/kg<sup>32</sup>, was Urangelhalte im annähernd prozentualen Bereich repräsentiert. Anhand dieser Beobachtung ist zu vermuten, dass die hohen Urananreicherungen in komplexem Zusammenhang mit der Organik der Substrathorizonte stehen. Die oft herausgestellte Beziehung zu organischem Kohlenstoff (vgl. Kap. 3.3.1) wird aber nicht aus der grafischen Gegenüberstellung der Konzentrationsentwicklungen von Uran und C<sub>org</sub> deutlich (Abb. 5.2-2, rechte Grafik); diese Unstimmigkeit wird in Kap. 5.2.3.1.5 ausführlicher diskutiert. Auch in den Proben WLHe3 und WLHe4 des Wetlands Helmsdorf wurden Urankonzentrationen im Bereich von über 1 g/kg Boden gefunden, wobei hier aus der makroskopischen Beschreibung und aus den C<sub>org</sub>-Messungen keine Anreicherungsfaktoren abzuleiten sind. Der Mittelwert (MW) der Substrat-Uranwerte beträgt in Helmsdorf 389 mg/kg, in Culmitzsch 182 mg/kg und in Zinnborn 2104 mg/kg.

<sup>31</sup>Nach OWEN et al. (1992) ist bei Konzentrationen zwischen 100 und 1000 mg/kg in der Trockenmasse von hoher Anreicherung, bei mehr als 1000 mg/kg Uran von sehr hoher Anreicherung in Wetlands zu sprechen (Kap. 3.3.1).

<sup>32</sup> Mittelwert aus vier Proben dieses Horizontes.

Tab. 5.2-3: **Chemismus der Substrate** in den untersuchten Horizonten von Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). (Flusssäurehaltiger Aufschluss, Analyse mit ICP-OES und ICP-MS; Konzentrationen in [mg/kg], auf die Trockenmasse TM bezogen; RSD als relative Standardabweichung in [%]; gültige Ziffern schematisiert auf mind. zwei Stellen größer 0 gerundet, RSD auf max. eine Nachkommastelle.)

	<i>Fe</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Mn</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>U</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>As</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Zn</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Cu</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Ni</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Co</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Pb</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Cr</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Cd</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>	<i>Li</i> [mg/kg]	<i>RSD</i>
WLHe1	49884	0,2	18462	0,5	130	0,6	401	2,6	78	2,6	15	3,4	16	4,3	12	2,1	6,2	1,5	4,2	7,7	0,77	7,5	5,5	2,7
WLHe2	38328	0,2	6418	0,3	236	2,2	334	3,1	97	3,1	26	4,5	21	6,2	9,3	3,6	13	0,8	9,7	5,2	0,77	6,0	13	1,0
WLHe3*	37500	0,5	2878	0,3	1117	0,7	229	1,8	172	3,5	77	2,6	61	3,0	19	2,4	49	0,6	54	0,6	1,5	4,4	38	0,5
WLHe4*	33828	0,3	1297	0,5	1105	0,8	181	3,5	250	2,6	101	2,0	68	1,7	23	1,8	73	0,6	56	0,2	1,8	2,0	52	1,2
WLHe5	35686	0,4	973	0,3	747	1,1	183	2,8	288	4,2	107	3,9	68	3,3	18	3,0	82	0,9	67	0,7	2,3	3,7	49	0,9
WLHe6	23127	0,2	599	1,1	172	0,9	117	5,9	289	3,3	74	5,4	66	5,3	19	5,7	69	0,4	59	0,4	3,3	4,0	34	0,4
WLHe7	18652	0,7	432	0,1	111	0,3	75	5,0	226	3,0	53	3,3	42	3,1	8,2	2,4	50	0,3	40	0,1	2,4	4,6	32	0,3
WLHe8	20997	0,3	395	0,5	4,8	1,1	20	4,4	102	2,8	15	2,2	18	2,8	7,5	2,6	30	0,7	48	1,8	0,44	4,9	34	1,0
WLHe9	29757	0,2	562	0,3	268	1,2	85	1,6	219	3,0	54	2,6	30	5,1	6,5	5,4	35	0,4	47	0,9	1,9	4,9	23	0,9
WLHe10	22107	0,3	630	0,3	3,5	1,9	15	8,3	70	3,2	13	4,8	22	5,2	7,9	3,5	25	0,9	32	1,4	0,24	4,5	35	0,6
WLCu1	30527	0,4	747	0,3	240	0,7	49	3,1	495	0,5	49	2,7	41	3,2	13	1,5	237	0,3	58	0,8	4,3	2,8	87	0,1
WLCu2*	36530	0,4	761	0,1	443	0,4	71	3,5	631	4,2	65	2,2	51	1,9	15	1,8	107	0,3	79	0,2	5,1	3,3	117	0,3
WLCu3	45054	0,2	715	0,0	95	0,8	114	4,1	773	4,1	74	3,3	57	2,9	21	3,2	110	0,7	54	0,3	3,3	2,4	155	0,1
WLCu4	44689	0,6	669	0,3	62	1,5	118	5,2	626	4,4	68	2,5	62	3,6	19	3,5	107	1,8	45	0,3	2,9	3,9	150	0,7
WLCu5	44483	0,4	1199	0,4	70	3,7	79	4,1	207	4,1	58	3,6	119	6,3	18	5,6	61	2,0	44	0,7	1,1	5,5	146	0,6
WLZ1	2520	0,3	2439	0,1	2234	0,7	7,6	33,6	116	2,4	23	3,7	34	4,1	75	1,8	33	0,3	70	1,6	3,0	6,0	5,2	8,3
WLZ2*	7152	0,2	46	0,3	7562	1,9	45	2,2	45	3,3	17	2,7	18	3,2	5,8	2,5	67	1,7	51	0,6	2,5	3,2	3,1	8,0
WLZ3	4244	0,6	140	0,2	1163	0,4	14	14,2	89	1,5	31	2,9	29	3,0	10	1,2	55	0,1	40	0,9	2,6	2,6	21	1,0
WLZ4*	7115	0,3	83	0,6	2965	0,4	28	5,5	159	1,5	37	2,5	49	0,9	11	0,7	176	0,8	46	4,2	11	1,0	25	1,8
WLZ5	3718	0,3	39	0,4	152	0,9	9,4	25,9	69	3,0	11	2,8	23	2,5	4,2	2,6	35	0,7	38	1,1	0,75	3,7	35	0,8
WLZ6	7919	0,4	68	0,5	391	0,5	13	10,6	41	2,8	18	3,5	33	3,1	6,2	1,2	52	0,5	67	0,4	2,1	4,2	35	0,9
WLZ7	4330	0,4	49	0,7	258	0,8	19	8,8	28	4,0	12	2,5	29	4,4	4,7	3,7	27	16,0	33	0,7	1,7	7,2	30	1,0

\* Mittelwert aus zwei bzw. drei Proben des gleichen Horizonts; i. d. R. wurde eine Probe aufgeschlossen.

(Fortsetzung der Tab. 5.2-3; Chemismus Substrate)

	Na [mg/kg]	RSD	Mg [mg/kg]	RSD	Al [mg/kg]	RSD	P [mg/kg]	RSD	K [mg/kg]	RSD	Ca [mg/kg]	RSD	Sr [mg/kg]	RSD	Ba [mg/kg]	RSD	Mo [mg/kg]	RSD	V [mg/kg]	RSD	Zr [mg/kg]	RSD	Ti [mg/kg]	RSD
WLHe1	2322	0,5	5584	0,4	4785	1,3	2598	0,5	1874	0,7	244469	0,3	110	0,2	248	0,4	1,2	22,8	12	2,1	7,1	3,3	300	0,5
WLHe2	2197	0,7	6012	0,2	8218	0,2	2544	0,5	3065	0,6	244995	0,2	110	0,3	227	0,2	1,1	12,5	28	2,8	18	1,7	577	0,5
WLHe3*	2816	0,3	9766	0,2	28005	0,7	1696	0,3	9986	0,3	106636	0,3	83	0,3	407	1,0	6,2	3,1	87	3,5	62	0,8	1864	0,2
WLHe4*	3429	0,8	11595	0,2	39913	0,5	1207	0,4	15515	0,8	69266	0,2	78	0,5	509	1,1	6,1	6,9	117	2,2	89	0,4	2601	0,5
WLHe5	3417	0,4	10886	0,1	37996	0,9	1217	0,5	14298	0,7	24467	0,2	64	0,1	477	1,0	5,0	8,5	107	2,5	117	0,5	2993	0,2
WLHe6	3718	0,2	7058	0,3	28923	0,7	1365	0,5	10978	0,4	17514	0,8	57	0,2	406	0,3	4,5	16,9	72	4,0	142	0,4	2787	0,8
WLHe7	3277	0,5	5079	0,7	23477	0,9	1277	0,6	9937	0,4	11873	0,1	53	0,1	356	0,6	2,7	7,3	45	3,6	109	0,3	2350	0,2
WLHe8	5101	0,3	4824	0,4	39436	0,1	856	0,3	17772	0,3	6667	0,5	79	0,4	405	0,3	1,1	36,4	52	3,7	265	0,3	4120	0,5
WLHe9	4701	0,3	5264	0,3	23662	0,4	1214	0,9	9796	0,2	13358	0,2	47	0,7	254	0,8	4,2	11,8	39	2,6	126	0,4	2211	0,2
WLHe10	6163	0,5	5017	0,4	45725	1,2	847	0,5	19747	0,7	4955	0,4	82	0,9	443	0,4	<0,8	-	59	3,1	365	0,2	4898	0,2
WLCu1	5614	0,2	10158	0,2	58927	0,8	467	0,1	28682	0,1	10559	0,2	92	0,3	509	0,1	24	1,7	74	1,3	236	0,4	4810	0,2
WLCu2*	4586	0,3	13914	0,5	75906	0,4	557	0,4	34099	0,3	11926	0,2	115	0,4	624	0,8	24	2,0	110	5,0	232	0,5	5867	0,7
WLCu3	3960	0,4	17643	0,3	94641	0,5	669	0,6	43207	0,2	10413	0,1	137	0,2	676	0,9	8,9	4,0	133	4,0	200	0,0	6574	0,3
WLCu4	4100	0,5	16989	0,3	91621	1,3	658	0,4	40683	0,4	10999	0,3	130	0,5	710	0,9	6,6	10,1	134	4,3	206	0,6	6539	0,3
WLCu5	5491	0,3	19275	0,2	83071	0,4	716	0,5	35299	0,2	24525	0,4	107	0,3	1049	1,3	9,0	10,1	171	4,9	180	0,4	6130	0,3
WLZ1	3158	0,6	1565	0,4	64440	0,0	939	0,3	1001	0,3	6730	0,2	56	0,2	82	0,7	2,6	60,7	7,8	3,5	17	2,2	347	0,3
WLZ2*	1340	0,8	1276	0,4	108942	0,5	506	0,5	667	0,9	6918	0,3	88	0,3	111	0,9	<0,8	-	21	3,2	20	1,7	319	0,2
WLZ3	1751	0,8	1887	0,8	31619	0,5	454	0,6	3072	0,9	5813	0,2	59	0,1	115	0,5	<0,8	-	18	3,0	89	0,1	2392	0,3
WLZ4*	1819	1,0	2831	0,1	32243	0,7	636	0,4	3850	0,6	10303	0,4	93	0,3	215	0,9	<0,8	-	32	1,8	88	0,7	2578	0,3
WLZ5	1297	0,7	1834	0,5	31756	1,1	230	1,1	4401	0,5	3113	0,3	43	0,3	119	0,3	0,85	17,1	30	2,6	131	0,1	3028	0,3
WLZ6	2450	0,6	2645	0,8	45978	0,4	396	0,3	7206	0,5	5087	0,1	70	0,5	186	0,7	0,83	47,2	43	1,8	188	0,3	4158	0,1
WLZ7	1300	0,8	1529	0,8	28558	0,5	246	0,8	3983	0,8	2890	0,4	87	0,3	133	5,1	<0,8	-	28	4,3	132	0,3	2980	0,5

\* Mittelwert aus zwei bzw. drei Proben des gleichen Horizonts; i. d. R. wurde eine Probe aufgeschlossen.

Im Vergleich dazu werden die natürlichen Urankonzentration in der Erdkruste auf mittlere 1,8 mg/kg geschätzt (BALLENWEG 2005). Die Konzentrationen im ehemaligen Abbaubereich des Ronneburger Reviers der Wismut GmbH lagen bei durchschnittlich 200 bis 300 mg/kg U (SCHUSTER 1995). Hinsichtlich des Toxizitätspotenzials der Wetlands ist zu berücksichtigen, dass insbesondere die Horizonte WLZ1 bis WLZ2 in Zinnborn aus torfreichem Substrat geringer Dichte bestehen, womit die hohen Urangelhalte auf ein großes Substratvolumen verteilt sind.

Die höchsten Gehalte an Makronährelementen (Mg und K) sowie Na liegen in Culmitzsch vor, gefolgt von Helmsdorf, das über mehr P und Ca verfügt. Insgesamt ist die Gesamtelementverteilung in den Vertikalprofilen intern und auch zwischen den Standorten ohne deutlich erkennbare Trends oder Muster ausgebildet.

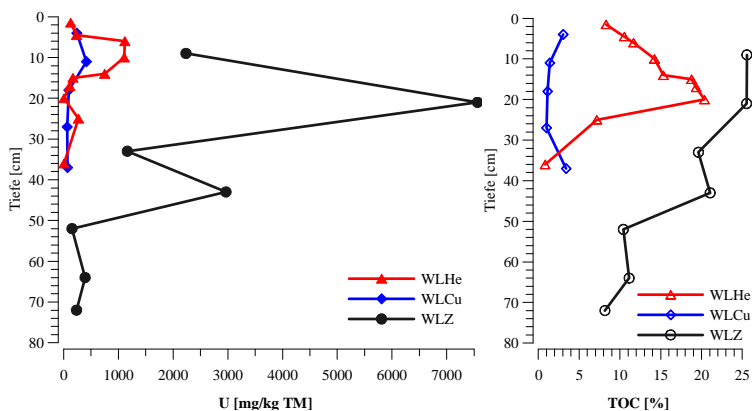


Abb. 5.2-2: Tiefenverteilung der in den Substratproben analysierten **Ur**ankonzentrationen und  $C_{org}$ -Gehalte [%] von Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ) [mg/kg TM] (Werte unnormiert; analytische Standardabweichung nicht dargestellt, da sehr gering; n = 1 bis 4).

#### 5.2.3.1.2 Rangkorrelation des Elementbestandes im Feststoff

Mit den im Substrat gemessenen Elementkonzentrationen wurde eine **Rangkorrelationsanalyse** vorgenommen (Tab. 5.2-4), bei der jeweils zwei Wertematrizes in Bezug gesetzt sind. Eine Matrix wird dabei von den unterschiedlichen Konzentrationen eines Elementes in den verschiedenen Tiefenhorizonten gebildet. Aus den Verhältnissen der Elemente untereinander können ggf. kausale Zusammenhänge erkannt werden, wobei es sich primär nur um statistische Beziehungen handelt. Geprüft wurde die Kovarianz, also mögliche Zusammenhänge zwischen jeweils zwei Analyten nach einem Rangkorrelationsverfahren. Die eingehenden Messgrößen sind auf Verhältnisskalenniveau interpretierbar, enthalten Ausreißer und sind überwiegend nicht normalverteilt. Letzteres wurde vor und nach einer Normierung mit Zirkon (s. u.) mit Histogrammen und PP-Plots geprüft. Auch eine Korrektur durch Logarithmierung erzielte für die meisten Wertematrizes keine Normalverteilung. Aus diesem Grund wurde als parameterfreies Verfahren eine Rangkorrelation nach SPEARMAN durchgeführt. Dabei werden alle Originaldaten auf eine Rangfolge abgebildet und gleichwertige Fälle korrigiert, anschließend erfolgt eine PEARSON-Korrelation der Ranglistenplätze. Bei dem PEARSON-Verfahren wird die Kovarianz mit den Varianzen der beiden Analyseergebnisse normiert, indem das Verhältnis zwischen der Kovarianz der beiden Analysedaten und dem Produkt der Standardabweichungen dieser Größen betrachtet wird. Das liefert den **SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten**  $r_s$ , der bei Werten nahe 1 auf statistische Zusammenhänge (Kovarianzen) hinweist. Einzelne „kleiner-als“-Analysewerte (bei Mo) wurden durch den halben Wert der angegebenen Nachweisgrenze ersetzt und weiter verwendet.

Die Rangkorrelationsanalyse der Elementkonzentrationen in den Substratproben liefert im Wetland **Helmsdorf** für Uran eine hohe positive Rangkorrelation mit Cu, Mo und Mg ( $r_s > 0,86$ ) und mit den meisten anderen Schwermetallen eine mittlere Rangkorrelation (definiert mit  $r_s = 0,50$  bis  $0,70$ ). Eisen ist mit Mn, As und Ca sehr hoch rangkorreliert ( $r_s > 0,92$ ), neben ein paar weiteren sehr hohen (d. h.  $r_s > 0,90$ ) positiven oder auch negativen Rangkorrelationen verschiedener Elemente untereinander. In **Culmitzsch** ist U mit Cr, Cd und Mo hoch rangkorreliert ( $r_s > 0,87$ ). Mittelhohe negative Beziehungen bestehen für Uran neben vielen Spurenelementen auch zu Eisen ( $r_s = -0,60$ ), hohe zu As, Ni, Ba und V ( $r_s = -0,80$ ). Auch hier gibt es eine Reihe sehr hoher positiver und negativer Zusammenhänge verschiedener Elemente, wobei keine offensichtlichen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind. Für Uran zeigen sich im Wetland **Zinnborn** sehr hohe ( $r_s = 0,93$ ) Rangkorrelationen mit Ca, sowie hohe ( $r_s > 0,79$ ) mit Cd und P. Negativ rangkorreliert ist U mit Li, K, Zr und Ti ( $r_s > -0,75$ ). Aus dieser SPEARMAN-Korrelationsanalyse sind primäre kausale Zusammenhänge zwischen Einzelelementen nicht ohne Weiteres zu erkennen. Die  $r_s$ -Werte von U zu Mo in Helmsdorf und Culmitzsch könnten zwar durch simultanes Verhalten dieser beiden Spurenelemente verursacht sein, denn Molybdän reichert sich ähnlich wie Uran im anoxischen, organikreichen Milieu an (MERKEL & SPERLING 1998). Für die ebenso hoch rangkorrelierten Elemente, beispielsweise Cu, lässt sich jedoch keine ursächliche Erklärung finden. Auch Prozesse wie Mitfällung von Uran mit Eisen- oder Manganverbindungen, wie das im Wetlandmilieu erwartet wird (vgl. Kap. 3.4.2.2) (US EPA 1999, NOUBACTEP et al. 2005b), deuten sich in der Rangkorrelationsmatrix nicht an. In Culmitzsch scheint der  $r_s$ -Wert sogar auf das Gegenteil zu verweisen.

Oft ist es sinnvoll, Analysewerte gegen einen konservativ agierenden Substratinhaltsstoff nach dem Prinzip eines Referenzelementes zu **normieren**, um den Datensatz statistisch unabhängig zu machen, und damit erneut eine Korrelationsanalyse durchzuführen. Bei den vorliegenden Analysen wurde **Zirkon** als refraktäres Element für eine Normierung verwendet. Es wurde im Vergleich zu anderen potenziell verwendbaren Analyten als am besten geeignet eingeschätzt, da es im Unterschied z. B.

zum ebenfalls stabilen Titan von diagenetischen Umwandlungen unbeeinflusst bleibt. Weitere Matricelemente in Sedimenten, auf die prinzipiell normiert werden könnte, z. B. Al, Fe oder Ca, sind im vorliegenden Bergbaumilieu nicht als refraktär anzusehen. Bezieht man die Konzentrationen von **Uran und Zirkon** in den Tiefenprofilen aufeinander, werden dabei die Hintergrundwerte herausgerechnet, die dem primären Uran/Zirkon-Verhältnis entsprechen. Dieses Verhältnis lag primär im Gestein bzw. in den in die Wetlands eingetragenen Partikeln vor. Das **anorganische Wetlands substrat** ist dominiert von in-situ verwitterndem Untergrundmaterial (Bodenbildung), daneben von Material, das partikulär von den Rändern und der näheren Umgebung der Wetlands eingeschwemmt wurde (Sediment). Der Eintrag von Partikeln aus den Tailings kann über die einströmenden Sickerwässer und über den Luftweg erfolgen und ist die dritte bedeutende Feststoffquelle. Ist nun das U/Zr-Verhältnis einer Probe erhöht bzw. weicht der Wert von einer gedachten linearen Ausgleichsgeraden ab, bei der alle Einzelwerte von Zr und U des Gesamtprofils gegeneinander aufgetragen werden, deutet das auf eine sekundär erhöhte Urankonzentration hin. Betrachtet man die Wertematrix des Profils und bezieht man die ranggelisteten Matrizes von zwei auf Zirkon normierten Elementen aufeinander, erhält man den Rangkorrelationskoeffizienten  $r_{s, \text{normiert}}$ . Für diesen zeigen Werte nahe 1 eine hohe Übereinstimmung der Konzentrationsentwicklung in Bezug auf Zr an, wobei die erwähnten, möglichen Abweichungen vom Primärverhältnis für die beiden betrachteten Elemente ähnlich sein müssen. Anhand des  $r_s$ -Wertes ist nicht erkennbar, ob sekundär erhöhte U/Zr-Verhältnisse in einzelnen Horizonten von Bedeutung sind. Erkennbar ist aber, ob die **sekundären Einflüsse** für die zwei betrachteten Element gleichlaufende oder sogar übereinstimmende **Konzentrationsverschiebungen** bewirkt haben; ein hoher Rangkorrelationskoeffizient ist aber auch möglich, wenn es keine Abweichungen einzelner Proben von den **Primärverhältnissen** gibt. Insgesamt können mit dem Rangkorrelationskoeffizienten also **ursächliche Zusammenhänge** zwischen zwei Elementen innerhalb eines Profils dargestellt werden, unabhängig von sekundären Beeinflussungen; so kann beispielsweise ein hoher  $r_s$ -Wert von Uran und Eisen im Substrat darauf hinweisen, dass Uran mit Eisenmineralen in Beziehung steht. Im Vergleich dazu sind Wertematrizes von reinen Messwerten, die nicht auf ein konservativ agierendes Element bezogen sind, (noch) stärker von sekundären Einflüssen aus der Bodenbildung oder infolge von Präzipitationen geprägt, weshalb Beziehungen des Urans zu möglichen Liganden allein aus den unnormierten, gemessenen Konzentrationen kaum ableitbar sind (s. Kap. 5.2.3.2.3).

**Aus der Normierung** der analysierten Elementkonzentrationen auf Zirkon resultieren bei den vorliegenden Daten deutliche Zusammenhänge zwischen Einzelelementen (Tab. 5.2-4). Für Uran sind die normierten  $r_s$ -Faktoren separat aufgeführt (Tabellenteil 1 b), die Korrelationen der anderen Elemente werden nur kurz diskutiert (Tabellenteile 2 bis 4).

Durch die Normierung zeigen sich für die Wetlands **Helmsdorf und Zinnborn** deutliche Parallelen in der Rangkorrelationsmatrix, mit überwiegend sehr hohen  $r_s$ -Werten der einzelnen Analyten untereinander (d. h.  $r_s > 0,90$ ). Offenbar werden hier durch die Normierung vermehrt die **primären Elementbeziehungen** verdeutlicht, wobei anzunehmen ist, dass dem Substratchemismus von Helmsdorf und Zinnborn ähnliche Ausgangsbedingungen zugrunde liegen. Innerhalb des Wetlands **Helmsdorf** sind alle analysierten Elemente untereinander sehr hoch rangkorreliert ( $r_s > 0,90$ ) bzw. mit Ausnahme weniger Beziehungen hoch ( $r_s > 0,70$ ). Die mit allen Analyten hoch rangkorrelierten Elemente Cr und Cd stehen untereinander nur in mittelmäßiger Relation ( $r_s = 0,66$ ). Das Ergebnis der Rangkorrelationsmatrix für Helmsdorf zeigt, dass alle untersuchten Proben bzw. die verschiedenen Horizonte im Verhältnis zu Zirkon in ursächlichem Zusammenhang stehen. Das spricht für einen primären Sedimentchemismus, der kaum durch sekundäre Zu- und Abflüsse beeinflusst ist, und damit gegen bedeutende Mineralneubildungen oder Auflösungen innerhalb des Wetlands substrates. Uran ist



mit Zr-Normierung am höchsten mit Mo, Fe und Mn rangkorreliert ( $r_s > 0,98$ ), am wenigsten hoch mit Cd ( $r_s = 0,81$ ). Im Wetland **Zinnborn** ist Uran mit Eisen vollkommen rangkorreliert ( $r_s = 1$ ), sowie im Kontrast zu den restlichen Elementen mit V nur mittel ( $r_s = 0,68$ ) und als „Ausreißer“ mit K nur gering ( $r_s = 0,36$ ), mit Li nicht ( $r_s = 0$ ) und mit Ti gering negativ ( $r_s = -0,43$ ). Eine bedeutende Assoziation von Uran und Eisen im Substrat war aber bei keiner der weiteren Untersuchungen zu zeigen, auch nicht bei der Bindungsformanalyse. Die Substratelemente neben Uran zeigen untereinander sehr ähnliche Beziehungen wie in Helmsdorf, jedoch mit etwas geringeren  $r_s$ -Werten. Die meisten Elemente stehen also kausal in Verbindung, vermutlich als primäre Sedimentbestandteile. Im Vergleich zum Wetland Helmsdorf sind Sekundäreinflüsse augenfälliger, die innerhalb des Substrates gegensinnige Konzentrationsverschiebungen einzelner Elemente bewirkt haben. Die Elemente Li, K und V stechen mit geringen bis mittleren Rangkorrelationsfaktoren zu den anderen Elementen hervor, sowie Ti als überwiegend schwach negativ rangkorreliertes Element. Insgesamt besteht das Wetlandsubstrat in Zinnborn in hohem Maße aus organischen Komponenten wie Torfmoosen.

Im Wetland **Culmitzsch** sind Elementassoziationen nicht gut erkennbar. In den fünf Probenhorizonten liegen in Bezug auf Zirkon unterschiedliche Verhältnisse der Elemente untereinander vor, die nur in Ausnahmen mittel bis hoch korreliert sind. Das deutet darauf hin, dass die einzelnen Substrathorizonte unterschiedliche Entwicklungen erfahren haben, möglicherweise aber auch schon auf verschiedene Eintragungspfade für die einzelnen Sedimentlagen. Dabei ergeben sich für Uran durch die Zr-Normierung größtenteils nur geringfügig geänderte Elementbeziehungen im Vergleich zu den reinen Messwerten (s. Tab. 5.2-4). Die hohen positiven Relationen von U zu Cr, Cd und Mo sind bei beiden Betrachtungsweisen etwa gleich hoch, ebenso die hohen negativen  $r_s$ -Faktoren von -0,80 zu As, Ni und Ba, dazu Ca. Für die Elemente Mn, Ca und Na ändern sich die Beziehungen zu den restlichen Elementen durch die Normierung am stärksten. Dennoch bleibt das Bild in Culmitzsch relativ unklar.

Tab. 5.2-4 (Teile 1 a/b bis 4 a/b): Darstellung ausgewählter **SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten  $r_s$  für Uran** (Teil 1 a/b) in Beziehung zu den analysierten Elementkonzentrationen in den **Substrat**proben von Helmsdorf (WLHe, Probenhorizonte n=10), Culmitzsch (WLCu, n=5) und Zinnborn (WLZ, n=7). Die Tabellenteile 2 a/b bis 4 a/b enthalten die Korrelationsmatrizes für alle Elemente. Im jeweils oberen Tabellenteil sind die Werte unnormiert dargestellt, in der unteren Tabelle wurden alle Werte auf Zr **normiert**. (- =  $r_s$  nicht bestimmbar; für Uran sind  $r_s \geq \pm 0,70$  hervorgehoben.) Durch das gemeinsame Bezugssystem, das refraktäre Zirkon, werden kausale Beziehungen zwischen den einzelnen Elementen im Wetlandsubstrat verdeutlicht.

<b>Substratchemismus unnormiert:</b>			
<i>U korreliert mit</i>	<i>WLHe: <math>r_s</math></i>	<i>WLCu: <math>r_s</math></i>	<i>WLZ: <math>r_s</math></i>
Fe	0,56	-0,60	0,29
Mn	0,44	0,40	0,36
As	0,59	-0,80	0,54
Zn	0,48	0,30	0,46
Cu	<b>0,86</b>	-0,30	0,61
Ni	0,63	-0,80	0,18
Co	0,65	-0,60	0,61
Pb	0,50	0,41	0,68
Cr	0,52	<b>0,90</b>	0,57
Cd	0,38	<b>0,90</b>	<b>0,79</b>
Li	0,41	-0,60	-0,83
Na	-0,41	0,30	0,46
Mg	<b>0,87</b>	-0,60	-0,07
Al	-0,08	-0,60	0,68
P	0,30	-0,60	<b>0,86</b>
K	-0,21	-0,60	-0,79
Ca	0,62	-0,10	<b>0,93</b>
Sr	-0,04	-0,30	0,61
Ba	0,30	-0,80	-0,25
Mo	<b>0,87</b>	<b>0,87</b>	0,11
V	0,48	-0,80	-0,29
Zr	-0,49	0,60	-0,75
Ti	-0,39	-0,60	-0,79

<b>Substratchemismus mit Zr-Normierung:</b>			
<i>U / Zr korreliert mit</i>	<i>WLHe: <math>r_{s, normiert}</math></i>	<i>WLCu: <math>r_{s, normiert}</math></i>	<i>WLZ: <math>r_{s, normiert}</math></i>
Fe / Zr	<b>0,98</b>	-0,60	<b>1,00</b>
Mn / Zr	<b>0,98</b>	-0,20	<b>0,89</b>
As / Zr	<b>0,95</b>	-0,80	<b>0,89</b>
Zn / Zr	<b>0,92</b>	-0,10	<b>0,86</b>
Cu / Zr	<b>0,95</b>	-0,60	<b>0,96</b>
Ni / Zr	<b>0,95</b>	-0,80	<b>0,86</b>
Co / Zr	<b>0,95</b>	-0,50	<b>0,93</b>
Pb / Zr	<b>0,93</b>	0,20	<b>0,93</b>
Cr / Zr	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,93</b>
Cd / Zr	<b>0,81</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>
Li / Zr	<b>0,94</b>	-0,60	0,00
Na / Zr	<b>0,93</b>	-0,50	<b>0,93</b>
Mg / Zr	<b>0,95</b>	-0,60	<b>0,93</b>
Al / Zr	<b>0,94</b>	-0,50	<b>0,96</b>
P / Zr	<b>0,92</b>	-0,60	<b>0,96</b>
K / Zr	<b>0,92</b>	-0,60	0,36
Ca / Zr	<b>0,95</b>	-0,80	<b>0,93</b>
Sr / Zr	<b>0,94</b>	-0,60	<b>0,96</b>
Ba / Zr	<b>0,94</b>	-0,80	<b>0,96</b>
Mo / Zr	<b>0,99</b>	<b>0,90</b>	<b>0,75</b>
V / Zr	<b>0,95</b>	-0,60	0,68
Zr / Zr	-	-	-
Ti / Zr	<b>0,94</b>	-0,60	-0,43

(Fortsetzung Tab. 5.2-4: Teil 2 a/b)

WLHe	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
Mn	0,93	1,00															
U	0,56	0,44	1,00														
As	0,94	0,87	0,59	1,00													
Zn	-0,20	-0,30	0,48	-0,01	1,00												
Cu	0,21	0,11	0,86	0,32	0,83	1,00											
Ni	-0,09	-0,06	0,63	0,00	0,84	0,90	1,00										
Co	0,46	0,56	0,65	0,56	0,46	0,66	0,63	1,00									
Pb	-0,26	-0,29	0,50	-0,13	0,92	0,86	0,95	0,50	1,00								
Cr	-0,18	-0,27	0,52	-0,10	0,84	0,82	0,85	0,49	0,90	1,00							
Cd	-0,16	-0,24	0,38	0,07	0,90	0,70	0,69	0,33	0,74	0,57	1,00						
Li	-0,18	-0,09	0,41	-0,22	0,44	0,60	0,77	0,53	0,74	0,77	0,12	1,00					
Na	-0,71	-0,71	-0,41	-0,87	0,06	-0,20	0,07	-0,43	0,16	0,29	-0,13	0,35	1,00				
Mg	0,58	0,56	0,87	0,64	0,58	0,86	0,74	0,88	0,60	0,58	0,45	0,51	-0,43	1,00			
Al	-0,47	-0,36	-0,08	-0,61	0,15	0,12	0,41	0,09	0,42	0,53	-0,20	0,81	0,77	0,03	1,00		
P	0,69	0,64	0,30	0,84	-0,02	0,10	-0,16	0,37	-0,25	-0,27	0,23	-0,52	-0,89	0,33	-0,86	1,00	
K	-0,56	-0,44	-0,21	-0,67	0,12	0,03	0,33	0,03	0,38	0,49	-0,22	0,77	0,76	-0,09	0,98	-0,84	1,00
Ca	0,92	0,87	0,62	0,98	-0,01	0,33	0,02	0,59	-0,13	-0,12	0,05	-0,20	-0,87	0,66	-0,58	0,81	-0,65
Sr	0,63	0,74	-0,04	0,54	-0,71	-0,40	-0,51	0,22	-0,64	-0,50	-0,73	-0,18	-0,47	0,04	-0,18	0,40	-0,16
Ba	-0,21	-0,09	0,30	-0,27	0,42	0,52	0,74	0,50	0,71	0,72	0,12	0,97	0,43	0,46	0,84	-0,56	0,79
Mo	0,26	0,18	0,87	0,37	0,72	0,92	0,80	0,73	0,75	0,72	0,63	0,56	-0,23	0,82	0,06	0,20	-0,04
V	-0,15	-0,08	0,48	-0,15	0,59	0,70	0,85	0,62	0,82	0,86	0,28	0,98	0,30	0,60	0,75	-0,42	0,70
Zr	-0,78	-0,78	-0,49	-0,89	0,12	-0,20	0,09	-0,47	0,20	0,32	-0,04	0,30	0,94	-0,48	0,71	-0,81	0,75
Ti	-0,70	-0,62	-0,39	-0,78	0,19	-0,04	0,27	-0,19	0,38	0,47	-0,07	0,59	0,83	-0,25	0,88	-0,84	0,93

WLHe	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr
Mn / Zr	0,98	1,00															
U / Zr	0,98	0,98	1,00														
As / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00													
Zn / Zr	0,95	0,93	0,92	0,98	1,00												
Cu / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00											
Ni / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00	1,00										
Co / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00									
Pb / Zr	0,90	0,90	0,93	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	1,00								
Cr / Zr	0,83	0,84	0,90	0,86	0,82	0,86	0,86	0,86	0,93	1,00							
Cd / Zr	0,81	0,81	0,81	0,90	0,86	0,90	0,90	0,90	0,81	0,66	1,00						
Li / Zr	0,96	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,94	0,83	0,89	1,00					
Na / Zr	0,96	0,93	0,93	0,89	0,90	0,89	0,89	0,89	0,84	0,75	0,82	0,92	1,00				
Mg / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	0,95	0,86	0,90	0,99	0,89	1,00			
Al / Zr	0,96	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,94	0,83	0,89	1,00	0,92	0,99	1,00		
P / Zr	0,96	0,92	0,92	0,94	0,96	0,94	0,94	0,94	0,89	0,77	0,87	0,98	0,96	0,94	0,98	1,00	
K / Zr	0,95	0,92	0,92	0,93	0,98	0,93	0,93	0,93	0,95	0,84	0,76	0,95	0,92	0,93	0,95	0,95	1,00
Ca / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	0,95	0,86	0,90	0,99	0,89	1,00	0,99	0,94	0,93
Sr / Zr	0,96	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,94	0,83	0,89	1,00	0,92	0,99	1,00	0,98	0,95
Ba / Zr	0,96	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,94	0,83	0,89	1,00	0,92	0,99	1,00	0,98	0,95
Mo / Zr	0,95	0,95	0,99	0,93	0,90	0,93	0,93	0,93	0,95	0,94	0,76	0,92	0,90	0,93	0,92	0,89	0,93
V / Zr	0,95	0,95	0,95	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	0,95	0,86	0,90	0,99	0,89	1,00	0,99	0,94	0,93
Ti / Zr	0,96	0,94	0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,94	0,83	0,89	1,00	0,92	0,99	1,00	0,98	0,95

(Fortsetzung Tab. 5.2-4: Teil 3 a/b)

WLCu	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
Mn	-0,50	1,00															
U	-0,60	0,40	1,00														
As	0,90	-0,60	-0,80	1,00													
Zn	0,50	-0,50	0,30	0,30	1,00												
Cu	0,90	-0,60	-0,30	0,80	0,80	1,00											
Ni	0,60	0,10	-0,80	0,70	-0,30	0,30	1,00										
Co	1,00	-0,50	-0,60	0,90	0,50	0,90	0,60	1,00									
Pb	-0,21	-0,46	0,41	-0,36	0,36	-0,05	-0,82	-0,21	1,00								
Cr	-0,50	0,00	0,90	-0,60	0,50	-0,10	-0,90	-0,50	0,56	1,00							
Cd	-0,50	0,00	0,90	-0,60	0,50	-0,10	-0,90	-0,50	0,56	1,00	1,00						
Li	1,00	-0,50	-0,60	0,90	0,50	0,90	0,60	1,00	-0,21	-0,50	-0,50	1,00					
Na	-0,90	0,60	0,30	-0,80	-0,80	-1,00	-0,30	-0,90	0,05	0,10	0,10	-0,90	1,00				
Mg	0,70	0,20	-0,60	0,60	-0,10	0,40	0,90	0,70	-0,67	-0,80	-0,80	0,70	-0,40	1,00			
Al	1,00	-0,50	-0,60	0,90	0,50	0,90	0,60	1,00	-0,21	-0,50	-0,50	1,00	-0,90	0,70	1,00		
P	0,70	0,20	-0,60	0,60	-0,10	0,40	0,90	0,70	-0,67	-0,80	-0,80	0,70	-0,40	1,00	0,70	1,00	
K	1,00	-0,50	-0,60	0,90	0,50	0,90	0,60	1,00	-0,21	-0,50	-0,50	1,00	-0,90	0,70	1,00	0,70	1,00
Ca	-0,30	0,70	-0,10	-0,10	-0,60	-0,40	0,50	-0,30	-0,87	-0,30	-0,30	-0,30	0,40	0,30	-0,30	0,30	-0,30
Sr	0,90	-0,60	-0,30	0,80	0,80	1,00	0,30	0,90	-0,05	-0,10	-0,10	0,90	-1,00	0,40	0,90	0,40	0,90
Ba	0,60	0,10	-0,80	0,70	-0,30	0,30	1,00	0,60	-0,82	-0,90	-0,90	0,60	-0,30	0,90	0,60	0,90	0,60
Mo	-0,87	0,67	0,87	-0,98	-0,21	-0,72	-0,67	-0,87	0,24	0,67	0,67	-0,87	0,72	-0,56	-0,87	-0,56	-0,87
V	0,60	0,10	-0,80	0,70	-0,30	0,30	1,00	0,60	-0,82	-0,90	-0,90	0,60	-0,30	0,90	0,60	0,90	0,60
Zr	-0,70	-0,20	0,60	-0,60	0,10	-0,40	-0,90	-0,70	0,67	0,80	0,80	-0,70	0,40	-1,00	-0,70	-1,00	-0,70
Ti	1,00	-0,50	-0,60	0,90	0,50	0,90	0,60	1,00	-0,21	-0,50	-0,50	1,00	-0,90	0,70	1,00	0,70	1,00

WLCu	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr
Mn/Zr	0,90	1,00															
U/Zr	-0,60	-0,20	1,00														
As/Zr	0,60	0,30	-0,80	1,00													
Zn/Zr	0,00	-0,10	-0,10	0,60	1,00												
Cu/Zr	0,70	0,50	-0,60	0,90	0,70	1,00											
Ni/Zr	0,90	0,70	-0,80	0,70	-0,10	0,60	1,00										
Co/Zr	0,90	0,80	-0,50	0,70	0,40	0,90	0,70	1,00									
Pb/Zr	-0,60	-0,70	0,20	-0,20	0,40	-0,10	-0,70	-0,30	1,00								
Cr/Zr	-0,30	0,10	0,90	-0,50	0,20	-0,20	-0,60	-0,10	0,10	1,00							
Cd/Zr	-0,80	-0,50	0,90	-0,60	0,20	-0,50	-0,90	-0,60	0,40	0,80	1,00						
Li/Zr	1,00	0,90	-0,60	0,60	0,00	0,70	0,90	0,90	-0,60	-0,30	-0,80	1,00					
Na/Zr	0,30	0,10	-0,50	-0,10	-0,70	-0,20	0,40	0,00	-0,10	-0,70	-0,70	0,30	1,00				
Mg/Zr	1,00	0,90	-0,60	0,60	0,00	0,70	0,90	0,90	-0,60	-0,30	-0,80	1,00	0,30	1,00			
Al/Zr	0,90	0,80	-0,50	0,70	0,40	0,90	0,70	1,00	-0,30	-0,10	-0,60	0,90	0,00	0,90	1,00		
P/Zr	1,00	0,90	-0,60	0,60	0,00	0,70	0,90	0,90	-0,60	-0,30	-0,80	1,00	0,30	1,00	0,90	1,00	
K/Zr	0,70	0,50	-0,60	0,90	0,70	1,00	0,60	0,90	-0,10	-0,20	-0,50	0,70	-0,20	0,70	0,90	0,70	1,00
Ca/Zr	0,90	0,70	-0,80	0,70	-0,10	0,60	1,00	0,70	-0,70	-0,60	-0,90	0,90	0,40	0,90	0,70	0,90	0,60
Sr/Zr	0,70	0,50	-0,60	0,90	0,70	1,00	0,60	0,90	-0,10	-0,20	-0,50	0,70	-0,20	0,70	0,90	0,70	1,00
Ba/Zr	0,90	0,70	-0,80	0,70	-0,10	0,60	1,00	0,70	-0,70	-0,60	-0,90	0,90	0,40	0,90	0,70	0,90	0,60
Mo/Zr	-0,50	-0,10	0,90	-0,90	-0,50	-0,80	-0,60	-0,60	-0,10	0,70	0,70	-0,50	-0,20	-0,50	-0,60	-0,50	-0,80
V/Zr	1,00	0,90	-0,60	0,60	0,00	0,70	0,90	0,90	-0,60	-0,30	-0,80	1,00	0,30	1,00	0,90	1,00	0,70
Ti/Zr	1,00	0,90	-0,60	0,60	0,00	0,70	0,90	0,90	-0,60	-0,30	-0,80	1,00	0,30	1,00	0,90	1,00	0,70

(Fortsetzung Tab. 5.2-4: Teil 4 a/b)

WLZ	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
Mn	-0,29	1,00															
U	0,29	0,36	1,00														
As	0,64	-0,29	0,54	1,00													
Zn	-0,43	0,57	0,46	-0,14	1,00												
Cu	0,07	0,82	0,61	0,14	0,71	1,00											
Ni	-0,05	0,74	0,18	-0,23	0,54	0,72	1,00										
Co	-0,14	0,93	0,61	-0,14	0,71	0,89	0,78	1,00									
Pb	0,50	0,04	0,68	0,61	0,46	0,57	0,07	0,29	1,00								
Cr	0,14	0,50	0,57	-0,25	0,32	0,43	0,40	0,68	0,21	1,00							
Cd	-0,04	0,79	0,79	0,18	0,79	0,93	0,67	0,93	0,54	0,54	1,00						
Li	0,13	-0,38	-0,83	-0,34	-0,36	-0,38	0,09	-0,49	-0,31	-0,40	-0,61	1,00					
Na	0,07	0,82	0,46	-0,29	0,43	0,71	0,76	0,89	0,14	0,86	0,71	-0,27	1,00				
Mg	0,18	0,36	-0,07	-0,14	0,46	0,61	0,67	0,39	0,43	0,11	0,36	0,47	0,39	1,00			
Al	0,25	0,07	0,68	0,04	0,21	0,14	0,02	0,36	0,36	0,86	0,36	-0,51	0,50	-0,18	1,00		
P	-0,07	0,71	0,86	0,11	0,68	0,75	0,54	0,89	0,39	0,71	0,93	-0,76	0,75	0,07	0,61	1,00	
K	0,21	-0,32	-0,79	-0,32	-0,39	-0,32	0,14	-0,43	-0,29	-0,32	-0,57	0,99	0,99	0,50	-0,46	-0,71	1,00
Ca	0,18	0,39	0,93	0,39	0,71	0,71	0,34	0,68	0,79	0,57	0,86	-0,67	0,50	0,21	0,64	0,86	-0,64
Sr	0,71	-0,04	0,61	0,89	-0,04	0,36	0,18	0,14	0,57	0,00	0,39	-0,27	0,07	0,07	0,14	0,32	-0,21
Ba	0,54	-0,18	-0,25	0,29	-0,11	0,14	0,40	-0,14	0,25	-0,32	-0,07	0,69	-0,07	0,68	-0,39	-0,32	0,71
Mo	-0,32	0,43	0,11	-0,54	0,64	0,36	0,74	0,58	-0,02	0,56	0,45	0,09	0,62	0,45	0,37	0,49	0,09
V	0,64	-0,43	-0,29	0,18	-0,25	-0,11	0,18	-0,32	0,25	-0,14	-0,29	0,76	-0,11	0,57	-0,11	-0,43	0,79
Zr	0,39	-0,39	-0,75	-0,07	-0,68	-0,39	-0,11	-0,57	-0,29	-0,46	-0,68	0,87	-0,32	0,29	-0,57	-0,82	0,89
Ti	0,21	-0,32	-0,79	-0,32	-0,39	-0,32	0,14	-0,43	-0,29	-0,32	-0,57	0,99	-0,18	0,50	-0,46	-0,71	1,00

WLZ	Fe	Mn	U	As	Zn	Cu	Ni	Co	Pb	Cr	Cd	Li	Na	Mg	Al	P	K
	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr	/Zr
Mn/Zr	0,89	1,00															
U/Zr	1,00	0,89	1,00														
As/Zr	0,89	0,89	0,89	1,00													
Zn/Zr	0,86	0,82	0,86	0,86	1,00												
Cu/Zr	0,96	0,93	0,96	0,86	0,89	1,00											
Ni/Zr	0,86	0,93	0,86	0,96	0,89	0,89	1,00										
Co/Zr	0,93	0,96	0,93	0,93	0,86	0,96	0,96	1,00									
Pb/Zr	0,93	0,71	0,93	0,82	0,86	0,86	0,75	0,79	1,00								
Cr/Zr	0,93	0,86	0,93	0,82	0,96	0,96	0,86	0,89	0,89	1,00							
Cd/Zr	0,90	0,94	0,90	0,90	0,85	0,96	0,96	0,99	0,78	0,88	1,00						
Li/Zr	0,00	0,18	0,00	0,14	0,39	0,21	0,36	0,25	0,04	0,29	0,34	1,00					
Na/Zr	0,93	0,86	0,93	0,82	0,96	0,96	0,86	0,89	0,89	1,00	0,88	0,29	1,00				
Mg/Zr	0,93	0,86	0,93	0,82	0,96	0,96	0,86	0,89	0,89	1,00	0,88	0,29	1,00	1,00			
Al/Zr	0,96	0,82	0,96	0,86	0,93	0,93	0,82	0,86	0,96	0,96	0,83	0,07	0,96	0,96	1,00		
P/Zr	0,96	0,93	0,96	0,86	0,89	1,00	0,89	0,96	0,86	0,96	0,96	0,21	0,96	0,96	0,93	1,00	
K/Zr	0,36	0,32	0,36	0,14	0,54	0,54	0,32	0,39	0,39	0,61	0,47	0,68	0,61	0,61	0,43	0,54	1,00
Ca/Zr	0,93	0,86	0,93	0,82	0,96	0,96	0,86	0,89	0,89	1,00	0,88	0,29	1,00	1,00	0,96	0,96	0,61
Sr/Zr	0,96	0,93	0,96	0,96	0,82	0,93	0,93	0,96	0,86	0,86	0,94	0,04	0,86	0,86	0,89	0,93	0,21
Ba/Zr	0,96	0,93	0,96	0,96	0,82	0,93	0,93	0,96	0,86	0,86	0,94	0,04	0,86	0,86	0,89	0,93	0,21
Mo/Zr	0,75	0,68	0,75	0,79	0,96	0,79	0,82	0,75	0,79	0,89	0,74	0,43	0,89	0,89	0,86	0,79	0,50
V/Zr	0,68	0,46	0,68	0,68	0,75	0,64	0,64	0,61	0,71	0,71	0,58	0,11	0,71	0,71	0,75	0,64	0,25
Ti/Zr	-0,43	-0,39	-0,43	-0,32	-0,29	-0,39	-0,29	-0,36	-0,21	-0,36	-0,25	0,43	-0,36	-0,36	-0,39	-0,39	0,14

#### 5.2.3.1.3 Elementbestand des Feststoffs im Tiefenprofil, Entwicklung

Die **vertikale Verteilung der Elemente** innerhalb eines Wetlands wurde mit sogenannten **Scatterplots** veranschaulicht. In den Abb. 5.2-5 und 5.2-6 sind ausgewählte Elemente im Tiefenprofil dargestellt bzw. die Konzentrationsverläufe mehrerer Elemente untereinander in Bezug gesetzt. Aus dieser grafischen Betrachtung ist es grundsätzlich möglich, Vertikalverlagerungen abzuleiten und Auswaschungs- oder Anreicherungshorizonte bzw. Oxidations- und Reduktionszonen im Tiefenverlauf der Wetlands aufzuzeigen. In den Plots wurden die auf Zirkon normierten Elementkonzentrationen des Substrates aufgetragen, um die Abweichungen von den primären U/Zr-Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Horizonte zu vergleichen. Sekundäre Elementverschiebungen z. B. durch Bodenbildung werden dadurch hervorgehoben. Folglich können aus den Plots nicht die analysierten Elementkonzentrationen abgelesen werden, dafür jedoch die Elementverteilung in den einzelnen Probenhorizonten.

Im Profil **Helmsdorf** sind die Konzentrationen der chemischen Substratkomponenten überwiegend stark gestreut (> 100 % Standardabweichung vom Mittelwert). Für die meisten Elemente ist eine starke, oft stetige Abnahme der Konzentrationen bis in ca. 15 cm Substrattiefe zu erkennen (vgl. rechter Plot in Abb. 5.2-5). Die weitere Abnahme mit der Tiefe verläuft weniger ausgeprägt, und dabei weist die Probe WLHe9 aus rund 25 cm Tiefe für die Mehrzahl der Elemente deutliche Konzentrationsanstiege auf. Uran hat bei höherer Schwankungsbreite der Konzentrationen mit den Kurven von Mo und Pb im Tiefenverlauf am ehesten Ähnlichkeit, wobei es mit Mo auch hoch rangkorreliert ist (s. o.) (linker Plot in Abb. 5.2-5). Die hohe Rangkorrelation zu Fe und Mn ist aus dem Kurvenverlauf nicht offensichtlich. In **Culmitzsch** steigen die Elementkonzentrationen bis WLCu3 bei den meisten Spurenelementen stetig, aber geringfügig an, unterhalb dagegen bleiben sie annähernd konstant, mit Ausnahme des Maximums in WLCu5 bei den Elementen Ni, Ba, Mn, Na und Ca. Die Verteilung von Uran, das die höchste Streubreite aufweist, gleicht im Verteilungsmuster und mit dem ausgeprägten Maximum in WLCu2 kaum einem anderen Element im Tiefenverlauf; ähnlich ist nur Mo. Bei vielen Elementen in **Zinnborn** ist im Horizont von WLZ2 ein Maximum, von WLZ5 ein Minimum ausgeprägt. Die meisten Elemente zeigen einen Trend zur Konzentrationsabnahme nach der Tiefe. Beinahe gegenläufig und mit niedriger Konzentration in WLZ2 sind die Verteilungsmuster von Li, Ti und K. Auch Mo, Co und Mn weichen ab, zeigen aber untereinander Parallelen. Die deutlichsten Standardabweichungen vom Konzentrations-Mittelwert treten bei Cd und U auf. In diesem Substratprofil sind die komplett rangkorrelierten Elemente U und Fe auch offensichtlich in ähnlicher Weise angereichert, aber auch Al und Ca treten in diesem Verteilungsmuster auf (vgl. rechter Plot in Abb. 5.2-6). Analog dazu finden sich bei den niedrig konzentrierten Elementen V, Pb und Ba ähnlich undulierende Konzentrationsverteilungen. As und Sr zeigen ebenfalls Parallelen, mit kontrastierendem Anstieg in WLZ7.

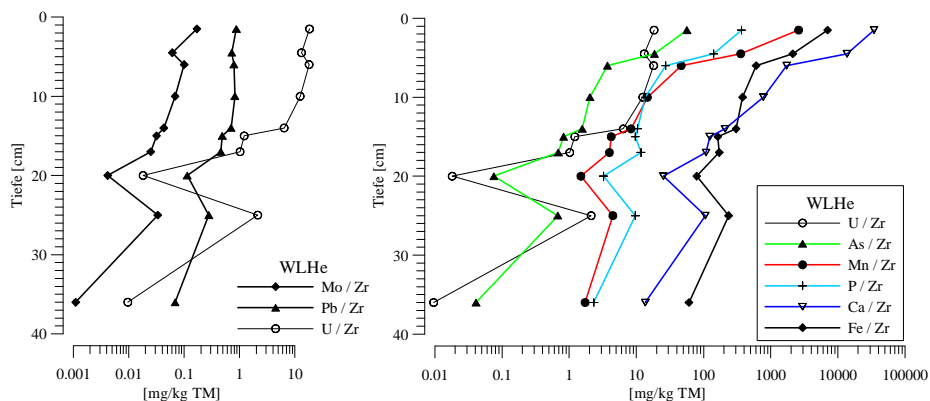


Abb. 5.2-5: Qualitative **Tiefenverteilung** verschiedener Elemente in den Substratproben von **Helmsdorf (WLHe)**. Die Elementkonzentrationen wurden mit Zirkon **normiert** und vergleichbare Tiefenverläufe kombiniert. Im rechten Diagramm weicht Uran in seinem Verlauf deutlich von den anderen Elementen ab.

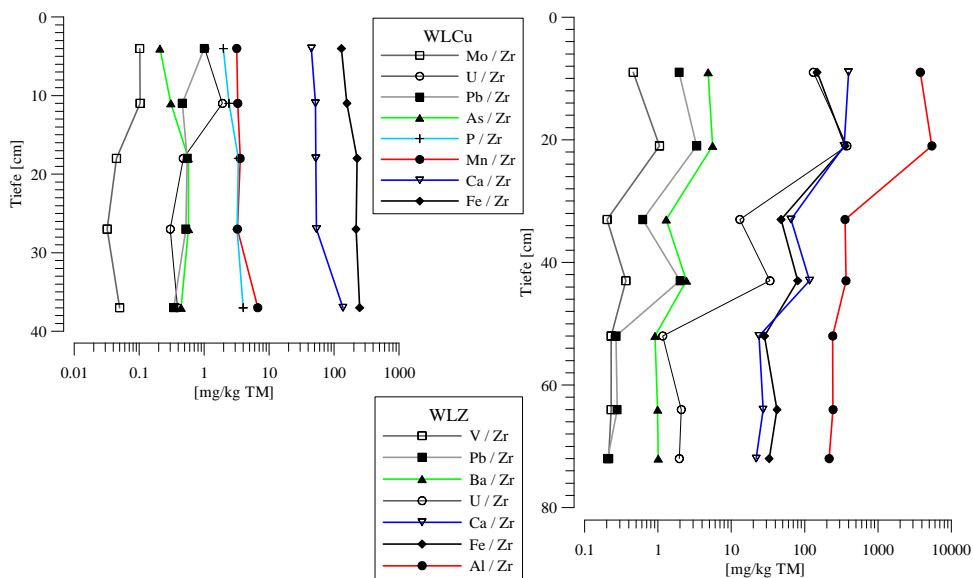


Abb. 5.2-6: Qualitative **Tiefenverteilung** verschiedener Elemente in den Substratproben von **Culmützsch (WLCu, links)** und **Zinnborn (WLZ, rechts)**. Die Elementkonzentrationen wurden mit Zirkon **normiert**. (Nicht quantitativ; Maßstäbe der Achsen variieren.)

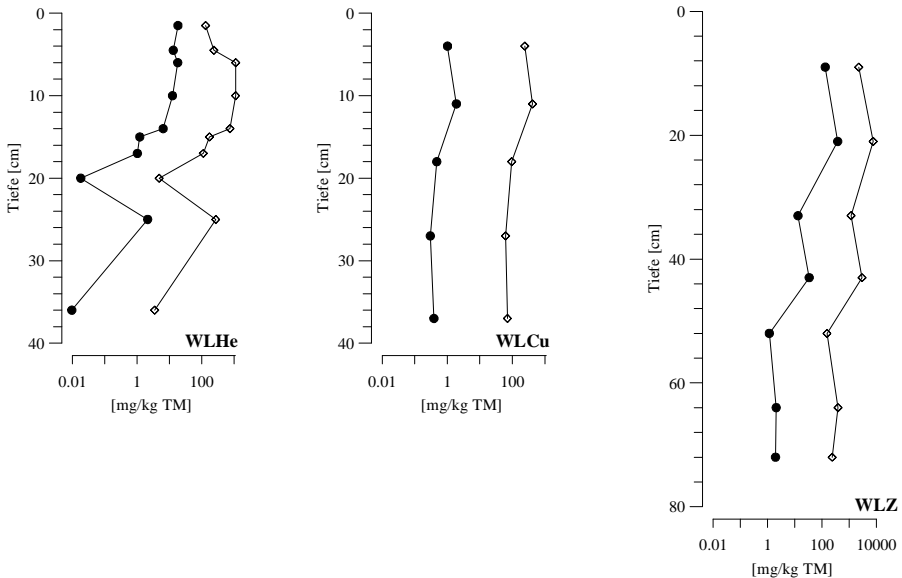


Abb. 5.2-7: Vergleich der Urankonzentrationen in den **normierten** und **unnormierten** Profilverläufen der Wetland-Substratproben von Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ) in halblogarithmischer Darstellung. (Gefüllte Symbole =  $U/Zr$  [mg/kg]; leere Symbole = unnormierte Messwerte von U [mg/kg]; Maßstäbe der Achsen variieren.)

Der **Vergleich** der tatsächlich gemessenen Werte (Elementkonzentrationen **unnormiert**) mit dieser Darstellung der auf Zirkon **normierten** Verläufe ermöglicht unter Umständen eine **prozessorientierte Auswertung** der Elemententwicklungen über die Tiefe. Mit der normierten Darstellung kann der Blick speziell auf die sekundären Prozesse gelenkt werden, d.h. auf Ungleichgewichte im Chemismus, die beispielsweise für **Uran** durch Reduktion und Ausfällung oder durch Sorption verursacht sein können und vom ursprünglichen Verhältnis zu Zirkon Abweichungen bewirkt haben. Eine Anreicherung von Uran nahe der Substratoberfläche ist in den normiert dargestellten Profilverläufen deutlich zu erkennen (gefüllte Symbole in Abb. 5.2-7). Aus dem Vergleich zum Kurvenverlauf der unnormierten, reinen Messwerte kann dagegen nochmals ein Unterschied herausgestellt werden. So zeigt sich in Helmsdorf das stark erhöhte Verhältnis von Uran in den Horizonten WLHe1 und WLHe2 erst deutlich in Bezug auf Zirkon; bei den unnormierten Messwerten würde man dagegen in den Horizonten WLHe 3-5 eine viel höhere Anreicherung als in WLHe1-2 annehmen. Der Horizont WLHe8 weist bei beiden Darstellungen hohe Abweichungen vom übrigen Kurvenverlauf auf, wobei allein schon das normierte Verhältnis verdeutlicht, dass dieser Horizont weniger Uran in Bezug auf Zr akkumuliert hat als die anderen Horizonte, ebenso wie WLHe10. Das belegt wahrscheinlich sekundäre Abreicherungen. Auch im Wetland Zinnborn sind Unterschiede zu erkennen. Im Vergleich zur Normierung zeigt sich, dass das erhöhte  $U/Zr$ -Verhältnis im Horizont WLZ2 anhand der unnormierten Messwerte weniger ausgeprägt ist. In WLZ6 wurde dagegen verhältnismäßig mehr Uran bestimmt, als das auf Zirkon normierte Verhältnis vorgibt; man würde hier die sekundäre Anreicherung überschätzen. Auf diese vergleichende Weise können alle anderen Elemente betrachtet werden, sowie ihre Beziehungen untereinander.



Exemplarisch wurde im Wetland Helmsdorf die **Beziehung zwischen U und Fe** anhand von **Ausgleichsgeraden** nach linearer Regression verglichen (Abb. 5.2-8, links). Unter der Annahme, dass die Anreicherung von Uran durch das Element Eisen zu erklären ist und die Daten normalverteilt sind, kann das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  zur Bewertung eingesetzt werden. Im Vergleich dazu wurden bei der Rangkorrelationsanalyse in Kap. 5.2.3.1.2 Beziehungen über eine Rangkorrelation aller Werte nach SPEARMAN abgeleitet, indem die Verhältnisse aller Elementkonzentrationen untereinander miteinbezogen wurden. Beim skalenabhängigen Bestimmtheitsmaß (entsprechend dem Quadrat des PEARSON-Korrelationskoeffizienten  $r_p$ ) geht man von einer paarweisen Abhängigkeit normalverteilter Daten aus. Insgesamt eröffnet die Bewertung der linearen Regression mittels  $R^2$  unter Zugrundelegung unnormierter Elementkonzentrationen in allen drei Wetlands keine deutlichen, paarweisen Abhängigkeiten zwischen Uran und anderen Elementen. Für die Beziehung von U zu Fe im Wetland Helmsdorf liefern die unnormierten Analysewerte ein sehr geringes Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,15. Werden die Konzentrationen auf Zirkon normiert, wird durch lineare Regression eine höhere Güte der Anpassung erreicht ( $R^2$  von 0,41), d. h. Eisen erklärt die Urananreicherung zu 41 %, wobei unklar ist, ob der kausale Zusammenhang auf primäre oder sekundäre Prozesse beruht (vgl. oben). Zieht man die Tiefenverteilung von Eisen in Bezug auf Zirkon heran (gemäß Abb. 5.2-7, für Fe nicht abgebildet) bzw. Abweichungen von der Ausgleichsgeraden aus den Fe- und Zr-Messwertpaaren (ohne Abb.) und betrachtet man die stark voneinander abweichenden Kurvenverläufe der normierten Eisen- und Urankonzentrationen mit der Tiefe (Abb. 5.2-5), wird deutlich, dass Uran im Unterschied zu Eisen sekundär erstens stärker und zweitens anders umverteilt wurde. Daraus wird ersichtlich, dass sekundäre Einflüsse nicht dominierend zu einer erhöhten Mitfällung von Uran mit Eisenphasen geführt haben. Es ist dagegen nicht möglich, diese Aussage aus der Betrachtung der Ausgleichsgeraden der Wertepaare U und Fe abzuleiten; auch nicht daran, dass die unnormierte Beziehung U/Fe im Vergleich zum normierten Verhältnis geringer korreliert ist (Abb. 5.2-8, links). Für das Wetland Culmitzsch liefert die lineare Regression höhere Korrelationen der unnormierten Werte nur für U und solche Elemente, die sich nicht für eine prozessorientierte Betrachtung eignen. In Zinnborn zeigt sich eine **Abhängigkeit zwischen U und Al** (Abb. 5.2-8, rechts). Vergleicht man die Beziehung nach und vor der Normierung mit Zr, zeigt sich auch hier eine geringere unnormierte Korrelation. Im Verhältnis zu Zirkon sind U und Al sehr hoch korreliert. In Bezug auf Zr weichen die Al-Konzentrationen der Horizonte WLZ2, WLZ4 und WLZ6 am stärksten von einer Ausgleichsgeraden der Al/Zr-Wertepaare ab. Der unnormierte Kurvenverlauf zeigt das weniger deutlich oder nicht, man würde die sekundären Abweichungen unterschätzen. Weiterhin erkennt man aus den Unterschieden zwischen den normierten Tiefenverläufen von Uran und von Aluminium, dass im Fall von Al geringere Abweichungen vom ursprünglichen Verhältnis zu Zr vorliegen, was auch das höhere Bestimmtheitsmaß von  $R^2$  bei Al/Zr im Vergleich zu U/Zr ausdrückt. Hier lässt sich wiederum ableiten, dass Uran im Unterschied zu Aluminium sekundär stärker und ebenfalls anders umverteilt wurde. Das macht ersichtlich, dass die Assoziation von Uran und Al-reichen Phasen durch sekundäre Beeinflussungen der Elementkonzentrationen (z. B. Lösung) geringer wird bzw. von anderen Prozessen überlagert wird.

**Zusammengefasst** ermöglicht es diese Betrachtungsweise, auf kausale Beziehungen zwischen Elementen in den Wetlands substraten zu schließen. Auf diese Weise könnten insbesondere Zusammenhänge gefunden werden, die die zu beobachtende sekundäre Urananreicherung maßgeblich erklären könnten. Derartige Zusammenhänge wurden an den Elementkonzentrationen der drei Wetlands jedoch nicht deutlich, wie exemplarisch für die Beziehungen zwischen U und Fe bzw. zwischen U und Al gezeigt wurde. Auch wenn einige dieser Prozesse sehr bedeutend sein könnten

(vgl. Kap. 5.5.3), ist demzufolge die Dominanz eines einzigen Prozesses, z. B. Sorption an Al-Hydroxiden oder Mitfällung mit Eisenmineralen, als Ursache für die hohen Urankonzentrationen im Substrat auszuschließen.

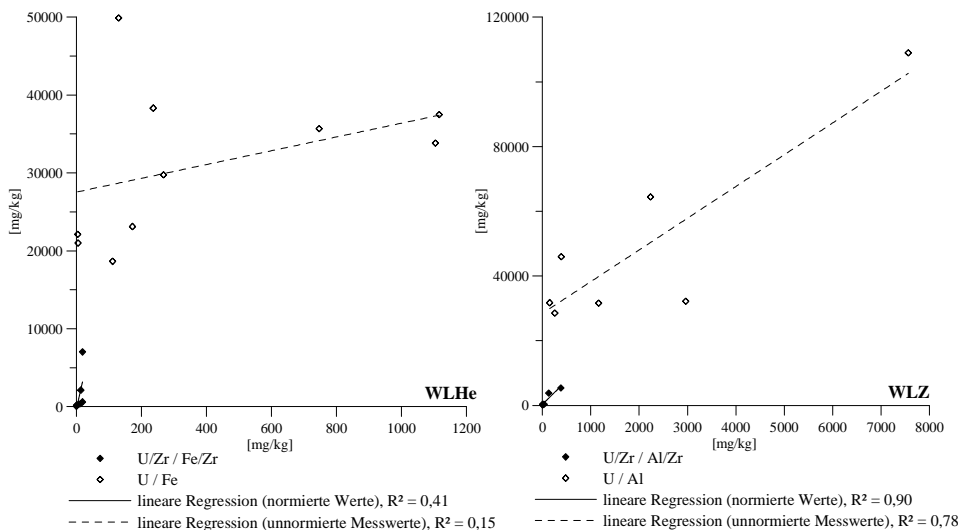


Abb. 5.2-8: **Vergleich der normierten und unnormierten Beziehungen** zwischen U und Fe in Substratproben aus dem Wetland Helmsdorf (WLHe) bzw. zwischen U und Al aus dem Wetland Zinnborn (WLZ). Lineare Darstellung in sog. Scatterplots; nach rechts sind die Urankonzentrationen abgetragen, nach oben die Konzentrationen von Fe bzw. Al. (Gefüllte Symbole = auf Zr normiert [mg/kg]; leere Symbole = unnormierte Messwerte [mg/kg];  $R^2$  = Bestimmtheitsmaß der linearen Regression; Maßstab der Achsen variiert.)

#### 5.2.3.1.4 Heterogenität des Elementbestandes und Hintergrundbelastung

Die als **Heterogenitätsproben** definierten Substratproben (Helmsdorf: WLHeH1 bis WLHeH4, Culmitzsch: WLCuH1 bis WLCuH4 und Zinnborn: WLZH1 bis WLZH4) wurden gewonnen, um beschreiben zu können, wie sich bei der Wetlandpassage, die das belastete Wasser zurücklegt, die Konzentrationen einzelner Elemente im Substrat entwickeln. Es wurden die obersten 15 cm des eben und gleichmäßig ausgebildeten Substrates der Wetlands betrachtet, wobei die Proben jeweils stromabwärts vom beprobten Substratprofil im Abstand von 30 cm (H1), 50 cm, 150 cm und 450 cm (H4) je als Mischprobe (0-15 cm Tiefe) entnommen und nach Aufschluss mit Königswasser analysiert wurden (Tab. 5.2-9). Beim Vergleich dieser Analyseergebnisse mit dem in Tab. 5.2-3 angegebenen Chemismus der einzelnen Wetlandhorizonte aus der Profilbeprobung ist zu beachten, dass jene Analysen nach flusssäurehaltigem Aufschluss erfolgten. In der nachfolgenden Tabelle sind daher für die obersten Horizonte der Wetlandprofile (WLHe1, WLCu1 und WLZ1) kontrastierend zu Tab. 5.2-3 Werte aus der ebenfalls durchgeführten Königswasserextraktion angegeben, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Trotz makroskopischer Ähnlichkeit des Probenmaterials aus den obersten 15 cm ist die chemische Heterogenität im Horizontalverlauf teilweise sehr hoch. Die Konzentrationsverteilung spiegelt keinen einheitlichen **Gradienten** wider. Deutliche Abweichungen vom Vertikalprofil weist Mangan in den Heterogenitätsproben aus Helmsdorf auf, mit bis zu einer Größenordnung geringeren Konzentrationen in diesen Proben. Königswasser-extrahierbares Aluminium wurde dagegen in höheren Konzentrationen gemessen. Im Wetland Zinnborn ist der auf diese Weise bestimmte Zirkongehalt in den Heterogenitätsproben deutlich niedriger als oberflächennah im Vertikalprofil. Betrachtet man die **Uranverteilung**, liefert das vom Vertikalprofil stromabwärts entnommene Probenmaterial aus dem Wetland Helmsdorf einen Mittelwert von 478 mg/kg und eine Standardabweichung von 593 mg/kg. Bezieht man die Profilprobe WLHe1 mit ein, erhält man als Uran-Mittelwert 415 mg/kg und eine Standardabweichung von 533 mg/kg. Ungleich verteilt ist Uran auch im Wetland Culmitzsch mit im Mittel 844 mg/kg (inklusive der Probe WLCu1) bei 258 mg/kg absoluter Standardabweichung. Noch deutlich inhomogener ist die Uranverteilung im Wetland Zinnborn, mit mittleren 2822 mg/kg und einer Standardabweichung von 1615 mg/kg in den fünf oberflächennahen, räumlich verteilt entnommenen Proben. Vergleichbar hohe, prozentuelle Standardabweichungen (**RSD**) im Profil von Helmsdorf (mittlere RSD = 67 %) zeigen die Elemente Cu und Mn, sowie in Zinnborn (mittlere RSD = 72 %) neben Mangan auch mehrere Spurenelemente. Das Wetland Culmitzsch mit einer relativen Standardabweichung (RSD) von maximal 46 % (Li) und 24 % im Mittel hat einen deutlich homogenen Elementbestand an der Substratoberfläche, dabei am einheitlichsten für Cr und V (RSD 7 %).

Entsprechend der kleinräumigen strukturellen Inhomogenität der Wetlands ist es nicht verwunderlich, dass auch im Chemismus relativ hohe Schwankungsbreiten auftreten. Dennoch ist bei den entnommenen Proben (Vertikalprofil und Heterogenitätsproben) die **Größenordnung der Konzentrationen** innerhalb der Wetlands jeweils gewahrt. Die Tendenz der Elementverteilung und -konzentrationen ist in den Heterogenitätsproben ähnlich wie bei den aus den gleichen Horizonten entnommenen Substratproben der Vertikalprofile (Tab. 5.2-3, Proben WLHe1 bis WLHe5 bzw. WLCu1 bis WLCu2 bzw. WLZ1). Obwohl es sich bei den Profilbeprobungen eigentlich nur um „Nadelstiche“ handelt, haben sie in Relation zur auf diese Weise abgeschätzten Heterogenität durchaus hohe Signifikanz. Der generelle Chemismus der Wetlands kann auf diese Weise relativ gut charakterisiert werden, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, dass aus den Elementassoziationen und Milieubedingungen innerhalb eines Vertikalprofils prozessbezogene Zusammenhänge erkannt und beschrieben werden sollten.

Zur Ermittlung der standortspezifischen **Hintergrundbelastung durch Uran** dienten die terrestrischen Bodenproben He1, Cu1 und Cu2 sowie Z1 aus wetlandunbeeinflusstem Bildungsraum (Tab. 5.2-9). Sie wurden mit Königswasser aufgeschlossen. Während in Culmitzsch und Zinnborn die geogene Hintergrundbelastung für Uran deutlich niedriger als im Wetland ist, kann die Probe aus Helmsdorf bei einer Urankonzentration von 360 mg/kg nicht als Vergleichswert verwendet werden; dieser hohe Urangehalt ist höchstwahrscheinlich auf partikulären Eintrag zurückzuführen. Es ist anzunehmen, dass Lufttransport eine wesentliche Rolle gespielt hat (vgl. Kap. 5.1.2.1). Primär sind am Standort des Wetlands Helmsdorf keine Uranerze anstehend, sodass als Lieferquelle nur Tailingsmaterial in Frage kommt. Diese Beobachtung lässt annehmen, dass auch im Wetland Helmsdorf partikulär eingetragenes Uran zu den hohen Urankonzentrationen beiträgt; Belege dafür konnten jedoch mit analytischen Verfahren wie Röntgendiffraktometrie (Kap. 5.2.3.1.6) oder Rasterelektronenmikroskopie (Kap. 5.5.3.3) nicht gefunden werden. Auch die erstellten Autoradiogramme (Kap. 5.5.2.2) lieferten keine Hinweise auf vereinzelte Partikel.

Tab. 5.2-9: **Chemismus der Heterogenitätsproben** (Bezeichnung mit „H“) **und der terrestrischen Vergleichsproben** (kursiv) zu den Substraten der Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (alle Werte aus Königswasseraufschlüssen, im Unterschied zu Tab. 5.2-3). Diese Proben sind mit den oberflächennahen Substratproben WLHe1, WLCu1 und WLZ1 (fett), die hier mit ihren Königswasser-extrahierten Gehalten dargestellt sind, vergleichbar (Entnahmestandorte: Siehe Text). Bei der Vergleichsprobe Z1 wurde nur Uran analysiert. (Analyse mit ICP-OES und ICP-MS; Konzentrationen in [mg/kg], auf die Trockenmasse TM bezogen; RSD als relative Standardabweichung in [%]; - = nicht bestimmt; gültige Ziffern schematisiert auf mind. zwei Stellen größer 0 gerundet, RSD auf max. eine Nachkommastelle.)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>	<i>Li</i>
	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD	[mg/kg] RSD
<b>WLHe1</b>	<b>47800</b>	<b>17400</b>	<b>162</b>	<b>376</b>	<b>75</b>	<b>12</b>	<b>16</b>	<b>10</b>	<b>5,1</b>	<b>0,83</b>	<b>5,3</b>	-
WLHeH1	22528 0,8	2386 1,3	253 3,0	107 2,8	114 0,4	25 3,6	25 2,9	12 1,1	38 12	23 1,8	2,4 10	20 0,4
WLHeH2	30972 0,3	1175 0,2	86 11	250 0,9	544 0,4	220 0,3	75 1,3	24 1,7	147 2,2	25 0,1	5,3 4,8	30 0,8
WLHeH3	19505 0,2	4000 3,3	1362 2,4	114 1,0	104 1,2	24 3,6	22 4,3	8,7 8,5	22 10	9,2 7,4	2,5 9,3	4,9 2,1
WLHeH4	20668 0,3	5281 0,3	213 6,2	78 1,5	151 1,1	56 0,7	35 2,1	17 1,9	51 14	19 1,5	5,3 5,4	15 0,9
<i>He1</i>	35335 0,9	5657 1,0	360 2,8	251 1,3	138 0,3	52 9,8	27 0,6	12 2,7	36 15	17 1,8	3,8 7,3	16 0,9
<b>WLCu1</b>	<b>34900</b>	<b>3970</b>	<b>445</b>	<b>29</b>	<b>689</b>	<b>49</b>	<b>56</b>	<b>14</b>	<b>22</b>	<b>12</b>	<b>99</b>	-
WLCuH1	24125 0,2	3408 0,3	1165 0,1	46 2,5	1069 0,2	84 0,9	76 1,6	15 1,5	133 9,0	24 1,1	19 2,3	52 0,7
WLCuH2	22168 0,1	5250 0,0	845 0,4	40 5,3	1162 0,6	92 0,3	78 1,1	15 4,2	107 1,9	21 1,8	22 1,7	45 0,6
WLCuH3	21929 0,2	5036 0,1	873 0,8	46 1,6	1031 1,0	76 0,8	78 1,0	24 1,6	106 4,0	24 1,2	17 1,9	46 0,9
WLCuH4	17863 0,1	3061 0,3	893 1,3	48 0,9	640 0,4	43 0,7	61 1,3	22 3,4	138 2,3	21 0,2	8,9 2,4	36 0,8
<i>Cu1</i>	21815 0,4	553 0,1	<20 -	39 1,3	252 0,3	22 5,1	28 0,9	13 2,2	153 4,4	28 0,8	3,0 4,1	32 0,3
<b>WLZ1</b>	<b>3956</b>	<b>114</b>	<b>2256</b>	<b>108</b>	<b>20</b>	<b>16</b>	<b>18</b>	<b>&lt;4</b>	<b>&lt;100</b>	<b>34</b>	<b>&lt;3</b>	<b>&lt;1</b>
WLZH1	3741 0,5	822 0,5	1628 0,9	124 2,2	53 0,6	17 0,7	24 4,1	36 1,4	78 10	45 0,8	1,7 8,3	0,0 1,6
WLZH2	2771 0,6	574 0,6	1279 0,4	54 3,7	56 1,1	3,3 1,6	19 4,1	17 1,5	55 9,2	26 0,8	2,4 7,8	1,3 0,7
WLZH3	1599 0,7	1431 0,8	5129 0,6	119 2,3	66 0,1	8,2 4,8	19 1,5	33 0,5	97 3,3	37 1,3	1,7 9,9	0,0 2,2
WLZH4	2449 0,8	9844 0,2	3817 0,3	147 1,0	341 1,1	21 2,6	66 2,5	169 0,8	129 0,8	44 1,1	11 2,3	2,5 0,2
<i>Z1</i>	-	-	62 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(Fortsetzung der Tab. 5.2-9, Chemismus Heterogenitätsproben und Vergleichsproben)

	<i>Na</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Mg</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Al</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>P</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>K</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Ca</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Sr</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Ba</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Mo</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>V</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Zr</i> [mg/kg] <i>RSD</i>		<i>Ti</i> [mg/kg] <i>RSD</i>	
<b>WLHe1</b>	<b>2380</b>	-	<b>5510</b>	-	<b>1650</b>	-	<b>3340</b>	-	<b>620</b>	-	<b>241000</b>	-	<b>75</b>	-	<b>24</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WLHeH1	998	0,3	4526	1,6	11824	1,4	1093	0,6	2084	0,2	38276	0,7	27	0,8	101	0,8	1,1	1,6	32	1,6	2,4	1,8	290	0,9
WLHeH2	418	0,7	14825	0,5	10035	1,0	1323	2,3	2007	0,6	30045	0,4	54	0,4	214	0,3	5,7	7,4	56	0,6	2,1	1,8	176	0,2
WLHeH3	2544	1,5	6028	5,0	3019	0,9	1889	2,5	651	0,5	170072	0,2	80	0,5	52	0,8	2,9	5,9	29	4,2	1,1	5,5	72	2,0
WLHeH4	2762	1,0	8748	1,4	7045	2,2	1528	1,4	1346	1,0	120352	0,2	69	0,6	73	1,1	1,5	1,2	55	1,1	1,6	5,8	129	0,9
<i>He1</i>	1836	0,7	5822	1,0	7773	0,2	2213	0,7	1419	0,6	99102	1,0	55	0,2	72	0,4	1,9	4,4	29	1,1	1,9	3,7	163	0,4
<b>WLCu1</b>	<b>2100</b>	-	<b>11000</b>	-	<b>19500</b>	-	<b>650</b>	-	<b>4840</b>	-	<b>19000</b>	-	<b>35</b>	-	<b>32</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WLCuH1	2910	0,7	8855	0,3	11059	0,7	870	1,0	2879	0,6	24950	0,2	46	0,5	60	0,5	90	1,9	25	1,4	6,7	0,3	195	0,2
WLCuH2	3206	0,4	8280	0,9	9818	0,9	900	1,0	2635	0,3	26795	0,1	46	0,4	57	0,4	94	0,6	23	0,7	6,2	2,2	188	0,7
WLCuH3	5713	0,7	8632	1,3	10489	1,2	749	0,1	2772	0,6	33047	0,1	58	0,8	55	0,7	161	0,9	23	0,8	8,5	2,9	226	1,3
WLCuH4	4030	1,0	7342	0,5	9537	2,5	585	0,1	2362	0,9	29484	0,1	51	0,9	67	0,9	212	1,2	21	0,8	6,9	2,9	237	0,2
<i>Cu1</i>	54	1,3	5211	0,5	14301	0,8	519	1,6	2381	0,2	5133	0,5	23	0,4	103	0,1	2,1	4,6	35	0,6	2,0	8,0	258	0,1
<b>WLZ1</b>	<b>1562</b>	0,4	<b>1391</b>	0,2	<b>67027</b>	0,5	<b>1894</b>	2,4	<b>462</b>	0,6	<b>6801</b>	0,1	<b>58</b>	0,3	<b>106</b>	0,4	<b>&lt;2</b>	-	<b>12</b>	19	<b>355</b>	13	<b>309</b>	0,9
WLZH1	2995	0,3	1560	0,4	70720	1,3	7390	1,3	623	0,3	6413	0,5	46	0,8	75	0,3	1,3	3,5	5,2	2,4	11	1,0	106	0,5
WLZH2	914	0,7	1040	0,6	30133	0,3	1418	6,8	557	0,6	3998	0,7	35	0,2	45	0,5	0,33	25	6,4	2,5	2,5	5,4	95	0,4
WLZH3	1264	0,6	754	0,9	70895	1,3	963	2,5	294	0,6	4223	0,8	52	1,1	53	0,9	0,81	10	<0,19		14	1,2	62	1,1
WLZH4	1893	0,9	1386	0,9	88556	1,7	4867	1,9	478	0,3	7713	0,8	82	0,6	107	0,9	8,0	1,1	2,5	6,9	8,0	0,1	76	0,8
<i>Z1</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

#### 5.2.3.1.5 Organische Substanz, CNS-Analytik

Die **Bestimmung der organischen Festsubstanz** erfolgte mit einem CNS-Elementaranalysator an den gemahlten Substratproben. Bei den Substratproben aus dem Wetland Zinnborn gelang die  $C_{\text{org}}$ -Bestimmung (OC, „organic carbon“) über Differenzmessung nach Auflösung des TIC („total inorganic carbon“) aufgrund der pflanzenfaserreichen Matrix nicht. Daher wurde der Kalkgehalt der Substratproben des Wetlands Zinnborn (WLZ1 bis WLZ7) mit dem Scheibler-Verfahren ermittelt, und daraus auf TIC und  $C_{\text{org}}$  zurückgerechnet. TC, TN und TS („total C, N, S“) konnten aus der CNS-Analyse verwendet werden. Die Berechnung des Kalkgehaltes aus der Differenz TC-OC erfolgte unter der vereinfachenden Annahme, dass alle Karbonate als Calcit vorliegen. Ebenso wurde bei der Berechnung des Humusgehaltes impliziert, dass der gesamte  $C_{\text{org}}$  in Huminstoffen gebunden ist ( $C_{\text{org}} \cdot 2,0$ , vgl. Kap. 4.2.3.3). In den untersuchten Proben sind die Gehalte an N (TN) hoch bis sehr hoch mit dem  $C_{\text{org}}$ -Gehalt rangkorreliert und daher maßgeblich als organischer Stickstoff anzusehen. Das Gleiche gilt für die TS-Gehalte, mit Ausnahme des Wetlands Culmitzsch (vgl. auch Kap. 5.3.4). Für letzteres liefern Rangkorrelationskoeffizienten aufgrund des geringen Probenumfangs keine verwertbaren Ergebnisse (vgl. oben). Weitere Hintergründe zur Auswertung sind in Kap. 4.2.3.3 erläutert.

In allen drei Wetlands zeigen die gemessenen Werte für  $C_{\text{org}}$  bzw. Humusgehalt, TN und TS ein ähnliches Verteilungsmuster, wohingegen P stärker abweicht (Abb. 5.2-11). Im Wetland Zinnborn weisen die oberen vier Horizonte (bis ca. 45 cm Tiefe) einheitlich höhere Konzentrationen aller Elemente auf, bei denen organische Bindung eine hohe Rolle spielt (C, N, S, P). Diese vier Horizonte enthalten im Vergleich zu den tiefer liegenden Horizonten die doppelte Menge an organischem Kohlenstoff und um Größenordnungen höhere Urankonzentrationen im Feststoff (vgl. Tab. 5.2-1). Insgesamt sind die analysierten Gehalte organischer Substanz (Tab. 5.2-10) mit einem mittleren theoretischen **Humusgehalt** von 25 % in Helmsdorf ( $C_{\text{org}}$  von 1 bis 20 %) und 35 % in Zinnborn ( $C_{\text{org}}$  von 8 bis 26 %) sehr hoch, wobei der Humus im Wetland Zinnborn oberflächennah auf über 50 % angereichert ist und darunter abnimmt (Abb. 5.2-11, linke Grafik). Im Wetland Helmsdorf steigt der Humusgehalt dagegen bis zum Horizont der Probe WLHe8 (rund 20 cm Tiefe) stetig bis auf 41 % an und fällt dann deutlich ab. Im Wetland Culmitzsch ( $C_{\text{org}}$  von 1 bis 3 %) sind im Mittel 4 % Humus enthalten, mit Maxima am obersten und untersten Horizont (stark humos, AG BODEN 1994). Vergleicht man die  $C_{\text{org}}$ -Werte der Torfhorizonte von Zinnborn jedoch mit typischen Gehalten schwach zersetzter Niedermoor torfe, d. h.  $C_{\text{org}}$  von 48-53% (NAUCKE 1974), sind die gemessenen Werte mit rund 20 bis 26 % als sehr niedrig einzustufen.

In Helmsdorf wurde im Durchschnitt der meiste **Schwefel** (1,7 %) und Stickstoff (1 %) gemessen. In Culmitzsch erreicht TS halb so hohe Werte, in Zinnborn weniger als ein Drittel. Das atomare Verhältnis  $C_{\text{org}}$  zu S ist in Culmitzsch eher eng (3 bis 10), in Helmsdorf mäßig (10 bis 26), dagegen in Zinnborn mit einem  $C_{\text{org}}$ /S-Verhältnis von bis zu 116 äußerst hoch (73 bis 116). In Culmitzsch ist Schwefel im Verhältnis zu Kohlenstoff also eindeutig erhöht. Das deutet darauf hin, dass Schwefel dort überwiegend nicht in organischen C-S- bzw. C-O-S-Verbindungen vorliegt (NRIAGU & SOON 1985). In den meisten Horizonten von Helmsdorf und in allen Proben aus Zinnborn übersteigt die organische Schwefelbindung aber signifikant die anorganischen Speziationen (vgl. Kap. 5.3). Die Schwefelgesamtgehalte von Helmsdorf und Culmitzsch bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die S-Gehalte reduzierter Seesedimente (Arendsee) und sandiger Auesedimente der Elbe (VAN DER VEEN 2003), während Zinnborn niedrigere Schwefelkonzentrationen aufweist. Bei der Aufteilung in organische und anorganische Bindungsformen (Kap. 5.4) unterscheiden sich die Wetlandsedimente aus Helmsdorf und Zinnborn von den genannten Sedimentationsräumen durch deutlich höhere

absolute Gehalte in organischer Schwefelbindung; die Absolutgehalte organischen Schwefels in Culmitzsch entsprechen denen der See- und Auesedimente.

Der mittlere **Stickstoff**gehalt im Wetland Zinnborn entspricht ungefähr den Werten von Helmsdorf, in Culmitzsch ist er dagegen mit mittleren 0,18 % am geringsten. Alle Wetlands sind als stickstoffreich einzustufen (EMDE & SZÖCS 2000), wobei die Stickstoffgehalte von unter 1,6 % eher für ältere Bildungen (z. B. Torfe) als für rezente Böden sprechen sollen (FOOKEN 2000). Das **C<sub>org</sub>/N-Verhältnis** (Verhältnis der atomaren Gewichtsanteile) steigt in Helmsdorf von oben mit Werten um 13 bis in den zweitiefsten Horizont WLHe9 auf 21 an; nur im untersten Horizont (WLHe10) sind alle Messgrößen organischer Substanz sehr niedrig. In Culmitzsch entsprechen die C<sub>org</sub>/N-Verhältnisse von 11 bis 17 annähernd den Werten lakustriner Organik (FRIESE et al. 1998), betrachtet man jedoch die eher geringen C<sub>org</sub>-Gehalte, könnten die C<sub>org</sub>/N-Verhältnisse auch ein Ausdruck minerogener Anteile sein (HAKANSON & JANSSON 1983). In Zinnborn sind die C<sub>org</sub>/N-Verhältnisse mit 25 bis 34 am breitesten, zumal hier sehr viel C<sub>org</sub> und zugleich weniger Stickstoff als in Helmsdorf enthalten ist. Das deutet auf diagenetischen N-Abtransport während der Torfbildung hin. Insgesamt entsprechen diese Werte bereits dem C<sub>org</sub>/N-Verhältnis terrestrischer organischer Substanzen wie Huminstoffen (SCHNITZER 1976, MEYERS et al. 1984, FOOKEN 2000) und sind als Anzeichen für Bodenbildung zu sehen.

In allen drei Wetlands sind nennenswerte **Akkumulationen von organischer Substanz** erkennbar, obwohl die Wetlandböden in Helmsdorf und Culmitzsch erst seit maximal 45 Jahren gebildet werden. Am Standort Culmitzsch sind bei dauerhaftem Wasserüberstand gute Voraussetzungen für die Bildung von Faulschlamm (Sapropel) gegeben, falls anhaltend reduktive Verhältnisse vorliegen (vgl. Kap. 5.3). Am Standort Helmsdorf trägt die Wassersättigung und der vorhandene Bewuchs (v. a. *Phragmites*, *Carex*) zu Bedingungen bei, die die Bildung von Niedermooren bzw. Auenmooren begünstigen. Der relativ mächtige Torfmooshorizont von Zinnborn existiert bedeutend länger als die Wetlandsubstrate der beiden anderen Standorte. Da dieses Wetland, das neben den *Sphagnum*-Moosen auch eine lockere Krautschicht v. a. aus *Carex* trägt, nicht oder nur zeitweise überflutet wird, wird der Abbau der organischen Substanz in den obersten Zentimetern durch Sauerstoffdiffusion begünstigt. Das gilt ebenso für Helmsdorf. Die oberen Bodenhorizonte enthalten dort überwiegend unverwitterte Streu, im Unterschied zu den stets wassergesättigten Horizonten, bei denen die Streu stärker humifiziert oder zersetzt wird (vgl. Kap. 3.4.4.1).

Der hohe **Kalkgehalt** der obersten Sedimentproben aus Helmsdorf wurde durch deutliche Calcitbefunde in den Röntgendiffraktogrammen von WLHe1 bis WLHe5 bestätigt (s. u.). Fast alle Proben sind mit Kalkgehalten größer 2 % als karbonathaltig einzustufen. Der jeweils oberste Horizont von Culmitzsch und Zinnborn gilt als karbonatreich (11-25 %), die meisten Horizonte in Helmsdorf als karbonatreich bis sehr karbonatreich (SCHLICHTING et al. 1995).

Tab. 5.2-10: Ergebnisse der **CNS-Elementaranalyse** (Heraeus Vario EL CNS) an Sedimentproben aus den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (WLHe, WLCu und WLZ). Die C-Werte (TIC, C<sub>org</sub>) der Proben aus Zinnborn wurden aus den Kalkgehalten errechnet, die nach dem Scheibler-Verfahren ermittelt wurden. (Angaben in Gew.-%; Quotienten C<sub>org</sub>/N bzw. S als Verhältnis der atomaren Gewichtsanteile; T = total.)

Probe	TC [%]	TIC [%] berechnet	C <sub>org</sub> [%]	TN [%]	TS [%]	C <sub>org</sub> /N	C <sub>org</sub> /S	*Humus- gehalt [%]	**Kalkgehalt (Calcit)[%]
WLHe1	17,25	8,95	8,30	0,73	0,84	13	26	17	75
WLHe2	18,29	7,75	10,54	0,92	1,07	13	26	21	65
WLHe3	18,83	7,15	11,68	1,06	1,20	13	26	23	60
WLHe4	17,47	3,23	14,24	1,06	2,33	16	16	28	27
WLHe5	18,32	2,98	15,34	1,22	2,63	15	16	31	25

Probe	TC [%]	TIC [%] berechnet	C <sub>org</sub> [%]	TN [%]	TS [%]	C <sub>org</sub> /N	C <sub>org</sub> /S	*Humus- gehalt [%]	**Kalkgehalt (Calcit)[%]
WLHe6	20,77	2,00	18,77	1,52	2,36	14	21	38	17
WLHe7	21,56	2,21	19,35	1,55	2,44	15	21	39	18
WLHe8	22,32	1,96	20,36	1,30	3,03	18	18	41	16
WLHe9	8,19	1,03	7,15	0,39	1,05	21	18	14	8,6
WLHe10	1,04	0,20	0,83	0,07	0,23	14	10	1,7	1,7
WLCu1	4,53	1,47	3,06	0,33	1,17	11	7	6,1	12
WLCu2	2,09	0,67	1,41	0,13	0,78	13	5	2,8	5,6
WLCu3	1,69	0,55	1,14	0,08	0,88	17	3	2,3	4,6
WLCu4	1,55	0,54	1,01	0,08	0,46	15	6	2,0	4,5
WLCu5	4,63	1,22	3,41	0,28	0,95	14	10	6,8	10
WLZ1	27,81	2,25	25,56	0,87	0,59	34	116	51	19
WLZ2	26,04	0,51	25,53	1,04	0,94	29	73	51	4,2
WLZ3	19,90	0,28	19,62	0,92	0,56	25	94	39	2,3
WLZ4	21,19	0,13	21,06	0,97	0,63	25	89	42	1,1
WLZ5	10,73	0,31	10,42	0,41	0,37	30	75	21	2,5
WLZ6	11,63	0,50	11,13	0,43	0,31	30	96	22	4,2
WLZ7	8,63	0,47	8,16	0,36	0,23	26	95	16	3,9

\* unter der Annahme, dass der gesamte C<sub>org</sub> in Form von Huminstoffen vorliegt

\*\* unter der Annahme, dass der gesamte TIC als Calcit vorliegt

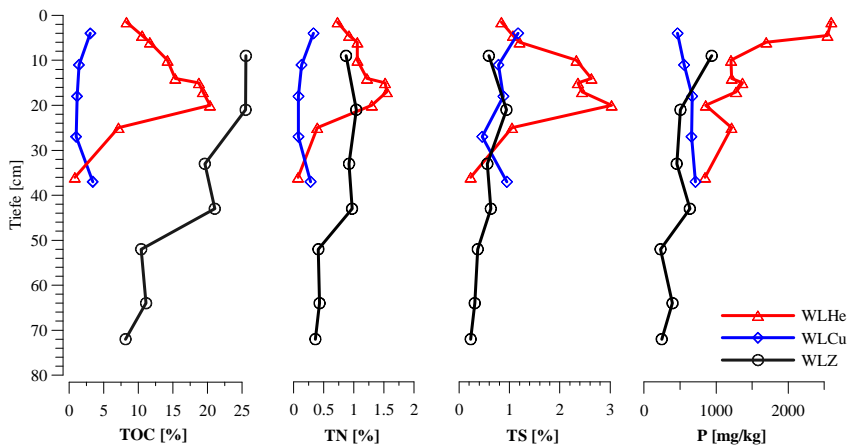


Abb. 5.2-11: Tiefenverteilung der in den **Substrat**proben analysierten Konzentrationen an C<sub>org</sub> [%], TN [%], TS [%] und P [mg/kg TM] (Werte unnormiert). Bei diesen Elementen (Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor) sollte organische Bindung deutlich zur Akkumulation im Feststoff beitragen (vgl. Text).



Durch eine **Gegenüberstellung** der gemessenen **CNS- und U-Konzentrationen** im Substrat können auch potenzielle Anzeichen einer Sorption von Uran an organischer Substanz bewertet werden. Eine grafische Auftragung der Konzentrationen von Uran bzw.  $C_{org}$  über die Tiefe zeigt bereichsweise hohe Abweichungen in den Konzentrationsverläufen der beiden Elemente (Abb. 5.2-2 in Kap. 5.2.3.1.1), weshalb ein Zusammenhang primär nicht erkenntlich ist. Vor allem im Wetland Helmsdorf nimmt die Urankonzentration nach den Maximalkonzentrationen in WLHe3 und WLHe4 (bis 12 cm Tiefe) nach unten hin wieder ab, während der  $C_{org}$ -Gehalt bis zum Horizont WLHe8 in 23 cm Tiefe stetig ansteigt. Ähnliche Unstimmigkeiten zeigen die Kurvenverläufe im Wetland Culmitzsch. In Zinnborn stimmt die Tendenz beider Elementverläufe etwas stärker überein (Abb. 5.2-2). Wendet man aber die **Rangkorrelation** nach SPEARMAN (Tab. 5.2-12) mit einem Korrelationsfaktor  $r_s$  anhand unnormierter Wertmatrizes an (vgl. Kap. 5.2.3.1.2), ist bei den Substratproben des Wetlands Zinnborn eine hohe Korrelation zwischen U und  $C_{org}$  abzulesen ( $r_s = 0,86$ ), ebenso von U zu TN ( $r_s = 0,93$ ) und TS ( $r_s = 0,89$ ). Bei Normierung mit Zirkon ist die Rangkorrelation annähernd so hoch ( $r_s = 0,82-0,86$ ). Im Wetland Helmsdorf ist nur bei den normierten Werten eine hohe Rangkorrelation zwischen U und den organischen Parametern im Feststoff ersichtlich ( $r_s = 0,77-0,79$ ). Wenn die Werte nicht auf Zirkon normiert werden, ergibt sich keine Korrelation. Das könnte auf eine hohe Bedeutung einer vom Ausgangssediment ableitbaren, linearen Beziehungen zwischen Uran und organischem Kohlenstoff im Substrat des Wetlands Helmsdorf hindeuten, bei denen der  $C_{org}$ -Gehalt mit dem Zirkongehalt in Zusammenhang steht; es könnte sich dabei um refraktäre Organik handeln, die wie Zirkon aus den uranführenden Erzkohlen abzuleiten ist (vgl. Kap. 4.2.2.3). Im Substrat des Wetlands Culmitzsch sind U und  $C_{org}$  gering korreliert ( $r_s = 0,30$ ).

In Ergänzung dazu ist es bei einer Betrachtung paarweiser Abhängigkeiten mittels **linearer Regression** (vgl. Kap. 5.2.3.1.3) möglich, den Unterschied zwischen normierter und unnormierter Werte anhand einer Ausgleichsgeraden deutlicher darzustellen. Die prinzipielle grafische Auswertung wurde in Kapitel 5.2.3.1.3 gezeigt. Die Bewertung der Regression kann über das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  erfolgen, würde jedoch normalverteilte, skalenunabhängige Daten erfordern. Aussagen sind daher nur zur Veränderung von  $R^2$  infolge einer Normierung der U- und CNS-Daten auf Zirkon möglich (Tab. 5.2-12). Im Wetland Helmsdorf zeigen sich Abhängigkeiten zwischen U und  $C_{org}$  bzw. TN bzw. TS deutlicher als ohne Normierung, im Wetland Zinnborn ist die Korrelation nach der Normierung geringfügig höher bei  $C_{org}$  und TN bzw. gleich hoch bei TS. Insgesamt deutet die Auswertung der Korrelationsanalyse darauf hin, dass in Helmsdorf und Zinnborn eine **ursächliche Verbindung zwischen der Organik**, beispielsweise Huminstoffen, **und Uran** im Substrat besteht, die verstärkt bzw. nur durch eine Normierung auf ein konservativ reagierendes Element herausgestellt wird. Hohe Gehalte an organischer Substanz scheinen in diesen Wetlands die Festlegung von Uran gefördert zu haben. Derartige Zusammenhänge (vgl. Kap. 3.3.1) wurden auch in anderen natürlichen Wetlands beobachtet (z. B. ZIELINSKI et al. 1987, BRAITHWAITE et al. 1997, GRUAU et al. 2000). Über die Mechanismen, die diesen Zusammenhang ableiten lassen, ist aus der Betrachtung der chemischen Daten wenig abzuleiten. In Helmsdorf könnte ein Zusammenhang mit eingetragenen  $C_{org}$ -reichem Sediment wie Bruchstücken der Freitaler Erzkohle bestehen, in denen Uran mineralisiert vorliegt, da U und  $C_{org}$  nur korreliert sind, wenn das Verhältnis dieser Elemente zu Zirkon herangezogen wird. In Zinnborn könnte es sich um Biosorption an abgestorbener organischer Substanz handeln (vgl. Kap. 3.4.4.2), aber auch an lebenden Organismen (Kap. 3.4.3.5), sowie um Bioakkumulation in Mikroorganismen oder Pflanzen (Kap. 3.4.3.8, Kap. 3.4.4.4). Die Beziehungen der Analysewerte von C, N und S zueinander deuten im Wetland Zinnborn auf die Bedeutung von Huminstoffen hin, geringer auch im Wetland Helmsdorf (s. o.), entsprechend einer Sorption an der zersetzten Substratbiomasse.

In Culmitzsch ist dagegen aus der Korrelationsanalyse über Rangkorrelation bzw. lineare Regression nur ein geringer Zusammenhang zwischen Uran und CNS ablesbar. Sorption an organischer Substanz scheint hier bei der Uranfestlegung untergeordnet gewesen zu sein.

Tab. 5.2-12: Darstellung des SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten **r<sub>s</sub>** und des Bestimmtheitsmaßes **R<sup>2</sup> für Uran** in Beziehung zu den Konzentrationen von C<sub>org</sub>, Gesamtstickstoff (CN), Gesamtschwefel (CS) und anorganischem Kohlenstoff (TIC) im Wetlandsubstrat Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). Die Werte in der oberen Tabelle sind unnormiert, in der unteren Tabelle auf Zr **normiert**. (r<sub>s</sub> bzw. R<sup>2</sup> ≥ ±0,70 sind hervorgehoben.)

Substratchemismus vor Normierung:						
U korreliert mit	WLHe: r <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	WLCu: r <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	WLZ: r <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>
C <sub>org</sub>	-0,06	0,01	0,30	0,00	<b>0,86</b>	0,57
TN	0,00	0,03	0,41	0,01	<b>0,93</b>	0,57
TS	0,08	0,02	0,30	0,05	<b>0,89</b>	<b>0,88</b>
TIC	0,47	0,07	0,50	0,00	0,18	0,00
Substratchemismus mit Zr-Normierung:						
U / Zr	WLHe:		WLCu:		WLZ:	
korreliert mit	r <sub>s, normiert</sub>	R <sup>2</sup> normiert	r <sub>s, normiert</sub>	R <sup>2</sup> normiert	r <sub>s, normiert</sub>	R <sup>2</sup> normiert
C <sub>org</sub> / Zr	<b>0,79</b>	0,47	0,30	0,04	<b>0,82</b>	0,64
TN / Zr	<b>0,79</b>	0,47	0,30	0,01	<b>0,86</b>	<b>0,74</b>
TS / Zr	<b>0,77</b>	0,45	0,10	0,01	<b>0,86</b>	<b>0,88</b>
TIC / Zr	<b>0,94</b>	0,43	0,30	0,02	0,50	0,11

### 5.2.3.1.6 Wassergehalt, Korngrößenverteilung und Mineralphasenbestand

Eine **weitere Charakterisierung** der Wetlandproben erfolgte durch Wassergehaltsbestimmung und Korngrößenauftrennung, da sowohl die Bodenfeuchte als auch die Feinfraktion bedeutende Auswirkungen auf die Urananreicherung haben können. Es ist vorstellbar, dass in Substratbereichen mit höherer Wasserführung ein intensiverer Stofftransport und -austausch stattfindet. Das bietet die Möglichkeiten einerseits für höheren Urandurchsatz und ggf. -ausspülung, andererseits für höheren Rückhalt (vgl. JOHNSON et al. 1987). Die parallel zur Profilbeprobung ermittelten **Wassergehalte** in den Sedimenthorizonten (Tab. 5.2-16) schwanken im Wetland Helmsdorf zwischen 26 und 82 %, in Culmitzsch zwischen 46 und 65 % und in Zinnborn zwischen 48 und 93 %. Besonders in den organikreichen Horizonten mit *Sphagnum*-Anteilen sind die Wassergehalte sehr hoch. In dominant anorganischen Horizonten sind sie zwar nicht deutlich niedriger, es ist aber ein leichter Trend zwischen dem C<sub>org</sub>-Gehalt und dem Wassergehalt der Proben ablesbar. Weiterhin wird der Wassergehalt durch die **Korngrößenverteilung** und die hier nicht näher untersuchte Aktivität der Tonminerale bedeutend beeinflusst. Mittels Laserbeugung wurden die Korngrößenfraktionen < 0,5 mm in ihrer Verteilung gemessen und hinsichtlich charakteristischer Kenngrößen ausgewertet (Tab. 5.2-13). Aus dem flachen Anstieg der meisten Kornsummenkurven im Bereich d<sub>10</sub> bis d<sub>60</sub> (10- bzw. 60%-Häufigkeitswerte der Kornverteilung) und der Ungleichförmigkeitszahl U ist abzuleiten, dass die Korngrößenverteilung ungleichförmig und weitgestuft ist. Die kleinen Krümmungszahlen zeigen, dass die Verteilung nicht treppenartig, sondern ausgeglichen verläuft. Im Wetland Helmsdorf besteht die Feinfraktion v. a. aus Mittel- bis Grobschluff und zwischen 6 und oberflächennah 52 % Sandfraktion. In Culmitzsch dominiert Mittelschluff, Sand nimmt oben 23 %, weiter unten nur bis zu 7 % der Feinfraktion ein. Die Verteilung ist gleichförmiger als in den anderen Wetlands. In Zinnborn überwiegt der Grobschluff, bei 11 bis 22 % Sandanteil an der Kornfraktion < 500 µm. Die Tonfraktion ist in allen drei Wetlands unterrepräsentiert und stellt nur in drei Horizonten von Helmsdorf und in

WLCu5 mehr als 10 % der Feinfraktion. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Korngrößenverteilung und den  $C_{org}$ -Gehalten liegt nicht vor, ebenso wenig zum Wassergehalt und den gemessenen Redoxpotenzialen. Beide Kennwerte (Wassergehalt, Korngröße) zeigen auch keinen linearen, deutlichen Trend mit der Urankonzentration.

Tab. 5.2-13: Ermittlung der **Korngrößenverteilung** mittels Laserbeugung (Shimadzu 2001) an den Probenbestandteilen < 500  $\mu\text{m}$ . Die ersten zwei Wertematrizes geben in [ $\mu\text{m}$ ] Werte für die Korndurchmesser an. Die letzte Spalte rechts zeigt den Anteil der Schluff- und Ton-Korngrößen. Aus den Summenkurven wurden die 10-, 30-, 50- und 60-%-Häufigkeitswerte abgelesen und daraus charakteristische Kenngrößen berechnet ( $U$ ,  $C_c$ ).

<i>Probe</i>	<i>arithmetischer Mittelwert [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>Median- wert [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>Ungleich- förmigkeitszahl <math>U = d_{60}/d_{10}</math></i>	<i>Krümmungs- zahl <math>C_c =</math> <math>(d_{30})^2/(d_{10} \cdot d_{60})</math></i>	<i>Anteil &lt; 63 <math>\mu\text{m}</math> [%]</i>
WLHe1	54	65	6,3	1,4	48
WLHe2	40	56	14,3	1,4	53
WLHe3	16	17	14,5	0,7	78
WLHe4	9	9	10,0	0,9	91
WLHe5	14	14	9,1	0,8	85
WLHe6	17	18	9,0	0,8	81
WLHe7	32	40	10,6	1,3	65
WLHe8	12	14	8,3	1,1	92
WLHe9	26	30	10,2	1,1	71
WLHe10	12	14	10,0	1,0	94
WLCu1	21	25	10,9	1,0	77
WLCu2	11	12	6,2	1,0	94
WLCu3	10	11	5,2	1,1	96
WLCu4	10	10	5,7	0,9	96
WLCu5	10	9	6,8	1,0	93
WLZ1	25	28	7,0	1,0	78
WLZ2	21	24	8,3	1,1	82
WLZ3	24	27	9,5	1,1	75
WLZ4	33	39	13,7	1,0	62
WLZ5	14	16	8,4	1,0	86
WLZ6	17	20	8,4	1,2	89
WLZ7	18	19	9,7	0,9	79

Phasenanalytische Untersuchungen zielten bei den sehr hohen Urangehalten auf die Detektierung möglicher Uranmineralisationen. Die drei Standorte zeigen anhand des mit **Röntgendiffraktometrie** (XRD) gemessenen Mineralphasenbestands keine kennzeichnenden Unterschiede (Abb. 5.2-14). Diese Untersuchungen wurden an den pulverisierten Gesamtproben durchgeführt, ohne oxidierbare bzw. glühbare Bestandteile zuvor wegzulösen. Die Diffraktogramme belegen für die meisten Proben eine Dominanz von Quarz, untergeordnet sind in vielen Proben Tonminerale (Illit, Chlorit und/oder Kaolinit) und Feldspat enthalten (Abb. 5.2-14) In den Proben aus Helmsdorf treten außerdem Pyrit und in den obersten fünf Proben (WLHe1-5) Calcit auf. Die Calcitanteile nehmen zur Sedimentoberfläche hin stark zu. Über die Herkunft der Mineralphasen (authigen oder partikulär eingetragen) kann keine Aussage getroffen werden. Uranminerale konnten mit dieser Methode in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Mögliche Ursachen dafür sind einerseits die Nachweisgrenze, die Uranminerale mit einer relativen Intensität von vermutlich mehr als 2 %

erfordern würde (BHATTI et al. 1998). Andererseits wären bei den eventuell vorhandenen Mineralphasen gut kristalline Kristallstrukturen notwendig, um sie mit dieser Methode detektieren zu können.

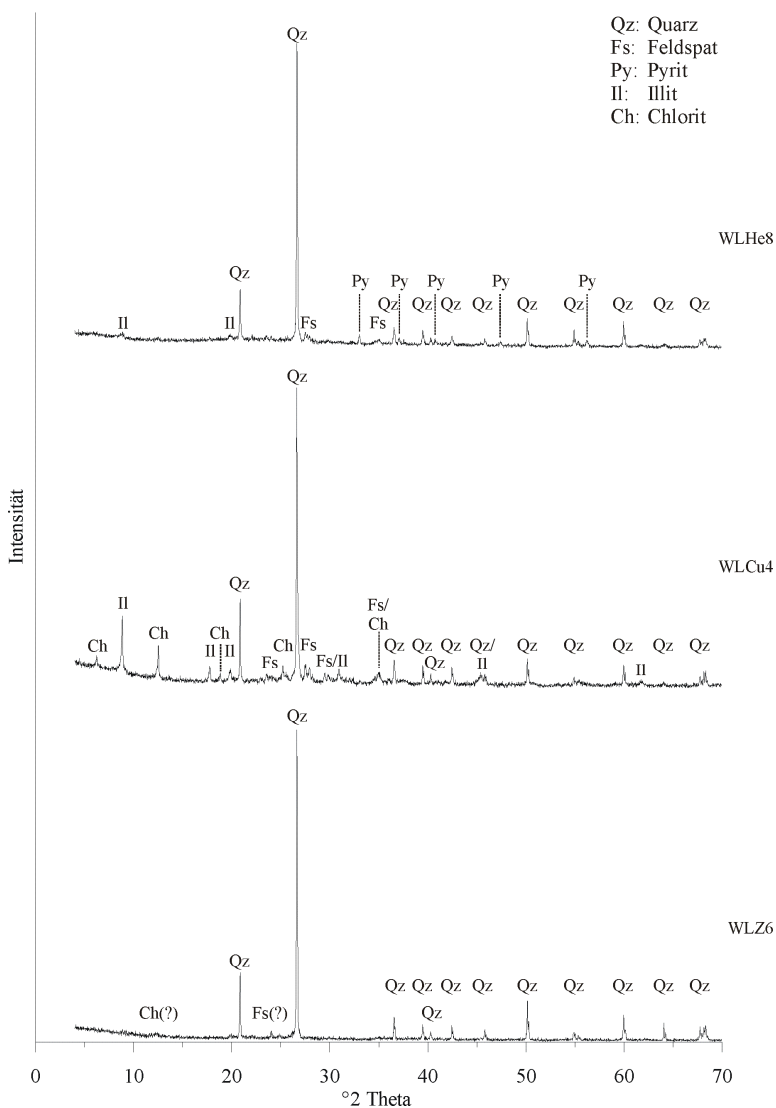


Abb. 5.2-14: Interpretation charakteristischer **Röntgendiffraktogramme** (Seifert-FPM XRD 7) anhand der pulverisierten Substratproben von WLHe8, WLCu4 und WLZ6 aus den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn. (Darstellung qualitativ, Höhe der Reflexe auf 100 % normiert.)

### 5.2.3.1.7 Urangehalt des Bewuchses

Exemplarisch wurden aus jedem Wetland charakteristische **Pflanzen** nahe der Substratentnahmestelle gesammelt und getrennt nach Wurzel und Spross auf Uran analysiert, um den Input im Überblick zu erfassen, den die Vegetation zu den Urananreicherungen im Substrat liefert. Anhand der Substratproben wurden in Helmsdorf Urankonzentrationen von 4 bis 1117 mg/kg gemessen, in Culmitzsch zwischen 62 und 443 mg/kg und in Zinnborn von 152 bis 7562 mg/kg U. Im Unterschied dazu wurden in den Pflanzenwurzeln nach Salpetersäure-Extraktion nur Bruchteile davon analysiert. Die phytoakkumulierten Urankonzentrationen schwanken zwischen 0,02 mg Uran (*Carex*) und 0,4 mg (*Characea*) pro g Wurzeltrockenmasse, entsprechend 20 bis 400 mg/kg. Im Spross liegen die Konzentrationen noch deutlich darunter, zwischen 0,005 (*Eleocharis*) und 0,1 (*Characea*) mg/g U in der Trockenmasse (d. i. 5 bis 100 mg/kg U).

Tab. 5.2-15: **Urangehalte** [g/g TM] in charakteristischen **Makrophytenproben** aus den untersuchten Wetlands (n=1). Der Uran-Transfer von der Wurzel in den Spross wurde aus dem Verhältnis  $[c(U)\text{-Spross}/c(U)\text{-Wurzel}]$  berechnet. Mikrowellen-Druckaufschluss mit  $\text{HNO}_3$ , Analyse mit ICP-MS. (MW = Mittelwert, TM = Trockenmasse, WL = Wetland.)

	U in der Wurzel [g/g]	U im Spross [g/g]	Transfer Wurzel-Spross	WL-Vegetation: U (MW)[g/g]
<i>Pflanzenproben in Helmsdorf (WLHe)</i>				0,0000347
<i>Urtica</i>	0,0000863	0,0000081	0,09	
<i>Sphagnum</i>	0,0000521	0,0000518*	0,99*	
<i>Carex</i>	0,0000152	0,0000078	0,52	
<i>Calamagrostis</i>	0,0000401	0,0000124	0,31	
<i>Rumex</i>	0,0000500	0,0000142	0,28	
<i>Lemna</i>	-	0,0000432	-	
<i>Pflanzenproben in Culmitzsch (WLCu)</i>				0,0001142
<i>Carex</i>	-	0,0000104	-	
<i>Potamogeton</i>	0,0000434	0,0000222	0,51	
<i>Characea</i>	0,0003657	0,0001294	0,35	
<i>Pflanzenproben in Zinnborn (WLZ)</i>				0,0000733
<i>Eleocharis</i>	0,0000347	0,0000051	0,15	
<i>Juncus</i>	0,0001812	0,0000632	0,35	
<i>Carex</i>	0,0001160	0,0000394	0,34	

\* Die Unterscheidung von Wurzel und Spross ist bei *Sphagnum* nicht angebracht. Vielmehr handelt es sich um lebendes Gewebe sowie abgestorbenes Gewebe an der Basis.

Stellt man rechnerisch einen Bezug her zwischen den Wurzelkonzentrationen und den Substratkonzentrationen, lassen sich **Transferfaktoren** darstellen. Schematisiert wurde hier für jedes Wetland eine Größenordnung der Quotienten aus der Konzentration von Uran in der Wurzel zum Boden  $[c(U)\text{-Wurzel}/c(U)\text{-Substrat}]$  bestimmt. In Helmsdorf ergeben sich mit der gemessenen Spannweite der Urankonzentrationen im Substrat rechnerische Transferfaktoren zwischen 0,01 und 21,6, in Culmitzsch zwischen 0,04 und 5,9 und in Zinnborn zwischen 0,005 und 1,2 für den **Boden-Wurzel-Transfer**. Dabei wurden auch die Urankonzentrationen der Heterogenitätsproben miteinbezogen (Tab. 5.2-9). Gegenüber den Porenwasserkonzentrationen (Helmsdorf mit 0,1 bis 2,4 mg/L gelöstes Uran, Culmitzsch mit 0,7 bis 4,7 und Zinnborn mit 0,1 bis 1,2 mg/L Uran, Tab. 5.2-23) ist Uran in den Pflanzen dagegen meist deutlich angereichert (Bezugssystem mg/kg auf mg/L). In Helmsdorf ergeben sich mit diesen Porenwasserkonzentrationen Transferfaktoren zwischen 6,3 und 863, im Wetland Culmitzsch zwischen 9,2 und 522 und in Zinnborn zwischen 29 und 1812 für den

**Porenwasser-Wurzel-Transfer.** Die so ermittelten Werte können generelle Anhaltspunkte für die Höhe des Urantransfers aus dem Substrat bzw. aus der Wasserphase in die Pflanzenwurzel geben, obwohl kein näherer örtlicher Bezug herzustellen ist, zumal die Pflanzen stichprobenartig im Umkreis des Vertikalprofils entnommen wurden. So ergeben sich auch die bis zu 22-fach höheren Werte in den Pflanzen im Vergleich zur Bodenkonzentration dadurch, dass die Maximalwerte der Pflanzen mit den Minimalwerten der Substrathorizonte rechnerisch in Bezug gesetzt wurden. Die Faktoren aus dem Bezug zur Wasserphase haben den gleichen rechnerischen Ursprung.

Eine ortsaufgelöste Ermittlung von Transferfaktoren kann aus der Sprosskonzentration in Bezug zur Wurzelkonzentration erfolgen. Für die drei Wetlands lassen sich Werte zwischen 0,09 und 0,51 für den **Wurzel-Spross-Transfer** berechnen (Tab. 5.2-15, ohne *Sphagnum*). Vergleicht man diese mit Literaturdaten, ist abzulesen, dass die hier ermittelten Quotienten im Bereich oder etwas oberhalb der bei Topfversuchen erreichten Uraufnahme liegen (z. B. BERGMANN et al. 2006) (Kap. 3.4.4.4). Die Wurzelkonzentrationen der Brennnessel (*Urtica*) und v. a. der Alge (*Characeae*) liegen deutlich über dem Durchschnitt, drücken aber keine Hyperakkumulation aus.

Diese Pflanzenkonzentrationen zeigen, dass Uran in natürlichen Wetlandstandorten in unter- und auch überirdische Pflanzenteile transferiert wird, wodurch die Uranfestlegung im Wetland unterstützt wird. Ein Vergleich der Maximalkonzentrationen von Uran in den Pflanzen und im Boden verdeutlicht jedoch, dass die Phytoakkumulation nur unbedeutend zur hohen Urananreicherung in den Wetlandsubstraten beiträgt. Es ist dennoch zu bedenken, dass Uran, das in unterschiedlichsten Kompartimenten emerger Wasser- und Landpflanzen festgelegt ist, auch durch Tiere aufgenommen werden kann, wodurch sich ein weiteres ökologisches Risikopotenzial ableitet.

### 5.2.3.2 Die Wasserphase der Wetlands

#### 5.2.3.2.1 Physikochemische Analysen

Im sofortigen Anschluss an die Sedimentbeprobung wurde im Labor Porenwasser durch Zentrifugation gewonnen und hinsichtlich seiner Beschaffenheit (Physikochemie, Haupt- und Spurenelemente, gelöster Kohlenstoff) untersucht. Die Zentrifugation erfolgte aus mehreren hundert Gramm anoxisch transportierter Sediment-Mischprobe jedes Profilhorizontes kumulativ unter Argon-Überschichtung. Die physikochemischen Parameter (pH-Wert, T,  $E_H$  vs. NHE, Lf,  $O_2$ ) wurden sofort ermittelt. Sie sind zusätzlich direkt im Gelände an geringen Mengen Porenwasser gemessen worden, das durch Schütteln von Probenaliquots in Filmdosen vor Ort gewonnen wurde (Kap. 5.2.1).

Die elektrochemisch bestimmten, auf Zehnerstellen gerundeten  **$E_H$ -Potenziale** (Tab. 5.2-16, Abb. 5.2-18) liegen zwischen -200 und +430 mV im Wetland Helmsdorf, -150 und +290 mV im Wetland Culmitzsch und +110 bis +420 mV im Wetland Zinnborn (Spannen des Redoxpotenzials aus der Kombination der Gelände- und Labormessungen). Sie zeigen sowohl im Gelände als auch im Labor hohe Schwankungsbreiten innerhalb jedes einzelnen Wetlands, z. B. Abweichungen von 360 mV in den unterschiedlichen Horizonten von Helmsdorf (Labormessung). Auffälligerweise sind die Laborwerte meist deutlich höher. Es ist sehr verwunderlich, dass zwei Messtechniken so abweichende Ergebnisse liefern, sowohl in der Höhe der Werte, als auch im Verlauf (Abb. 5.2-19). Die Potenzialermittlung vor Ort wird als bessere Methode angesehen, da sich die physikochemischen Parameter durch Transport und Zentrifugation (Oxidationsschutz nicht ausreichend, Durchmischung) vermutlich verändert haben. Ein Nachteil der Geländemethode ergibt sich daraus, dass nur geringe Porenwassermengen zur Verfügung standen. Besonders bei der Ermittlung der **Redoxspannung ( $E_H$ )** mittels Einstabmesskette können bei geringem Wasserüberstand Störwerte, wie Oberflächenpotenziale im Substrat, mit in das gemessene Potenzial eingehen (SCHÜRING et al. 2000). Auch Fließpfade und

Inhomogenitäten im Material können kleinräumige Potenzialunterschiede hervorrufen. Bei den Labormessungen, die in Porenwasser aus Mischproben eines Probenhorizontes erfolgten, wirken sich Mischeffekte deutlich aus, im Unterschied zu den Geländemessungen an kleineren, nicht mit dem Horizont durchmischten Probenaliquots.

Nichtsdestotrotz wird anhand der Ergebnisse der schichtbezogenen  $E_H$ -Messungen deutlich, dass die ermittelten Redoxpotenziale nur in unzureichendem Zusammenhang stehen mit den tatsächlich vorgefundenen  $O_2$ -Gehalten (Abb. 5.2-18),  $C_{org}$ -Konzentrationen, Mineralphasen und Redoxpaaren in der Lösung, aus denen ebenfalls das Redoxmilieu überschlägig abgeleitet werden kann, beispielsweise mit Hilfe eines Simulationsprogrammes wie PhreeqC (s. u.). Ein großes Problem bei der  $E_H$ -Ermittlung war, dass sich auch bei zeitlich ausgedehnten Messungen (45 Minuten) kein stabiler Wert eingestellt hat. Äquivalente Beobachtungen sind in der Literatur dokumentiert. Bei Langzeit-Redoxmessungen im anaeroben Milieu war auch nach 60 Stunden noch kein stabiles Gleichgewicht entwickelt; das Potenzial änderte sich zwischen einer halbstündigen und einer 60-stündigen Messung um weitere 110 mV (SCHULTE-EBBERT & HOFMANN 2000). Für das schwierige Wetlandmilieu sind daher andere Methoden der Redoxmessung notwendig (s. a. STUMM & MORGAN 1981). Um die vorherrschenden Redoxbedingungen verlässlicher zu charakterisieren, wurde den  $E_H$ -Messungen in dieser Arbeit eine Schwefelspeziation anhand der Sedimentproben gegenübergestellt (Kap. 5.3).

Die **pH-Wert**-Ermittlung im Gelände und Labor kontrastiert demgegenüber weniger deutlich. Die arithmetischen Mittel der Geländemessungen unterbieten die Labormessungen um maximal 0,8 Einheiten. Nur beim Wetland Culmitzsch sind die pH-Werte der zentrifugierten Porenwässer mit einem Median von pH 8,13 deutlich höher als die im Gelände ermittelten Werte mit 7,25 (Median). Insgesamt liegen die Mediane der Porenwasser-pH-Werte mit Werten von 6,49 bis 8,13 im leicht sauren bis mäßig alkalischen Bereich. Da die Wetlands durch Tailingssickerwässer der sodaalkalischen Laugung gespeist werden, sind die Wässer auf den zirkumneutralen Bereich durch Hydrogenkarbonationen gepuffert. Die niedrigsten pH-Werte wurden in Zinnborn gemessen, dessen Torfhorizonte diese Entwicklung speziell durch die *Sphagnum*-Vegetation anregen.

Die **elektrische Leitfähigkeit** des Porenwassers liegt in der Größenordnung von 0,93-4,38 mS/cm. In den Horizonten von Helmsdorf schwanken die Leitfähigkeiten mit einer Differenz von 2,6 bis 3 zwischen dem Minimal- und Maximalwert enorm, in den anderen Wetlands dagegen mit rund 1 mS/cm weniger deutlich. Es zeigt sich, dass im Labor einheitlich um rund 0,8 bis 1,5 Messeinheiten höhere Medianwerte der Leitfähigkeit [mS/cm] ermittelt wurden. Diese Unterschiede sind nicht plausibel zu erklären. In Culmitzsch ist ein leichter Tiefentrend hin zu geringeren Leitfähigkeiten zu verzeichnen.

Unzweifelhaft sind die im Gelände an den frischen Porenwässern gemessenen Werte für **gelösten Sauerstoff** weitaus verlässlicher, als die im Labor nach Zentrifugation gewonnenen Messwerte; letztere wurden in Tab. 5.2-17 nicht aufgeführt. Der in den Porenwässern frisch präparierter Substrathorizonte analysierte Sauerstoff hat in Helmsdorf einen Median von 0,01 mg/L und in Culmitzsch von 0,1 mg/L. In Zinnborn entspricht der Median von 3,1 mg/L einem gelösten  $O_2$ -Gehalt von rund 26 %. Dieser hohe Sauerstoffgehalt ist darauf zurückzuführen, dass in Zinnborn trotz Wassersättigung Sauerstoff in das aufgelockerte Substrat diffusiv, aber auch unter Beteiligung der Torfmoose eingetragen werden kann.

Im Vergleich zu den **Freiwasserproben** zeigen die Labor-Porenwasseranalysen aller Horizonte höhere **pH-Werte**. Betrachtet man die Geländemessungen der pH-Werte im Porenwasser, liegen die Freiwasser-pH-Werte im gleichen Wertebereich. Die gemessene **Leitfähigkeit** des Freiwassers von Culmitzsch ist zwei- bis dreimal so hoch wie die des Porenwassers. Da zu wenig Porenwasser gewonnen wurde, um eine Vollanalyse des Porenwassers zu ermöglichen, konnte die Plausibilität

anhand der Ionenfracht nicht überprüft werden. Im Vergleich der Wetlandstandorte untereinander zeigt das Freiwasser von Culmitzsch deutlich höhere Sulfat- und Natriumkonzentrationen: Sulfat ist in Culmitzsch zweifach höher als in Helmsdorf und knapp eine Größenordnung über dem Sulfatgehalt von Zinnborn. In Helmsdorf und Zinnborn wurden im Frei- und Porenwasser Leitfähigkeiten in der gleichen Größenordnung gemessen. Der im Gelände gemessene **Sauerstoff**-Gehalt liegt bei den Freiwasserproben in Helmsdorf und Culmitzsch um eine bis zwei Größenordnungen über den Porenwassergehalten. Diffusiver und konduktiver Eintrag durch Pflanzenwurzeln in das Substrat scheint nur eine untergeordnete Bedeutung zu haben. Bei Zinnborn bewegt sich der gelöste Sauerstoff im Freiwasser im gleichen hohen Bereich wie in den obersten 25 cm des lockeren Torfmoossubstrates. Aus den gemessenen **Redoxpotenzialen** sind auch im Vergleich mit den Sauerstoffgehalten keine Aussagen abzuleiten, da die  $E_H$ -Werte nicht realistisch erscheinen. Zur Charakterisierung des Redoxmilieus wird daher auf Kap. 5.3 verwiesen.

Tab. 5.2-16: **Physikochemische Parameter** (pH-Wert,  $E_H$  vs. NHE, Lf,  $O_2$ ), durch **Geländemessungen** im frisch gewonnen Porenwasser ermittelt. Wassergehalt als Mittelwert aus Dreifachbestimmungen durch Ofentrocknung an Sedimentproben von Helmsdorf, Culmitzsch, Zinnborn (WLHe, WLCu, WLZ) und an wetlandunbeeinflussten Vergleichsproben (kursiv). (Tiefe in cm unter Substratoberfläche; - = nicht bestimmt.)

Tiefe [cm]	Proben- bezeichnung	Wasser- gehalt [%]	pH	$E_H$ vs. NHE [mV]	Lf [mS/cm]	$O_2$ [mg/L]
0-3	WLHe1	73	7,34	+80	4,27	0,00
3-5	WLHe2	77	7,19	-200	3,06	0,00
5-7	WLHe3	74	7,26	-100	2,34	0,00
8-12	WLHe4	77	7,12	+60	2,34	0,00
12-14	WLHe5	77	7,21	+80	2,78	0,00
14-16	WLHe6	77	7,29	+110	2,12	0,02
16-18	WLHe7	78	7,28	+140	2,34	0,15
18-23	WLHe8	82	7,08	+30	2,78	0,02
23-28	WLHe9	57	7,48	+70	2,63	0,02
30-41	WLHe10	26	6,51	+220	1,68	0,02
0-15	WLHeH30	57	-	-	-	-
0-15	WLHeH50	74	-	-	-	-
0-15	WLHeH150	82	-	-	-	-
0-15	WLHeH450	82	-	-	-	-
0-15	<i>He1</i>	28	-	-	-	-
Tiefe [cm]	Proben- bezeichnung	Wasser- gehalt [%]	pH	$E_H$ vs. NHE [mV]	Lf [mS/cm]	$O_2$ [mg/L]
0-8	WLCu1	65	7,37	-90	2,44	0,10
8-14	WLCu2	46	7,34	-100	2,23	0,10
14-22	WLCu3	47	7,16	-120	2,30	0,10
22-31	WLCu4	47	7,12	-150	2,07	0,10
31-42	WLCu5	57	7,25	-20	2,00	0,10
0-15	WLCuH30	87	-	-	-	-
0-15	WLCuH50	86	-	-	-	-
0-15	WLCuH150	77	-	-	-	-
0-15	WLCuH450	75	-	-	-	-
0-15	<i>Cu1</i>	19	-	-	-	-



Tiefe [cm]	Proben- bezeichnung	Wasser- gehalt [%]	pH	$E_H$ vs. NHE [mV]	Lf [mS/cm]	$O_2$ [mg/L]
0-18	WLZ1	93	6,73	+340	1,00	8,2
18-25	WLZ2	87	6,48	+320	1,40	4,80
25-40	WLZ3	74	6,44	+400	1,00	0,10
40-45	WLZ4	60	6,51	+400	1,06	4,30
45-60	WLZ5	63	6,49	+110	0,93	0,10
60-68	WLZ6	48	6,55	+400	1,12	3,10
68-75	WLZ7	77	6,44	+390	1,07	1,70
0-15	WLZH30	92	-	-	-	-
0-15	WLZH50	83	-	-	-	-
0-15	WLZH150	81	-	-	-	-
0-15	WLZH450	87	-	-	-	-
0-15	ZI	84	-	-	-	-

Tab. 5.2-17: Bestimmung der **physikochemischen Parameter** pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial in Bezug zur Normalwasserstoffelektrode ( $E_H$  vs. NHE), Leitfähigkeit und gelöster Sauerstoff im Freiwasser bzw. im Porenwasser (mit \* indiziert), das durch **Zentrifugation** gewonnen wurde.

Probe	pH	T [°C]	$E_H$ vs. NHE [mV]	Lf [mS/cm]	$O_2$ [%]	$O_2$ [mg/L]
WLHe <sub>aqu</sub>	7,04	13,1	+320	4,03	16	1,7
*WLHe1 <sub>aqu</sub>	7,51	24,2	+280	2,40	-	-
*WLHe2 <sub>aqu</sub>	7,30	24,8	+250	4,38	-	-
*WLHe3 <sub>aqu</sub>	7,32	23,7	+220	4,32	-	-
*WLHe4 <sub>aqu</sub>	7,39	25,3	+430	4,13	-	-
*WLHe5 <sub>aqu</sub>	7,36	20,6	+230	4,09	-	-
*WLHe6 <sub>aqu</sub>	7,34	21,1	+240	3,96	-	-
*WLHe7 <sub>aqu</sub>	7,30	20,2	+170	4,05	-	-
*WLHe8 <sub>aqu</sub>	7,29	20,1	+70	4,19	-	-
*WLHe9 <sub>aqu</sub>	7,96	25,3	+200	1,49	-	-
*WLHe10 <sub>aqu</sub>	7,79	25,9	+300	4,21	-	-
WLCu <sub>aqu</sub>	7,42	9,4	+10	7,38	23	2,5
*WLCu1 <sub>aqu</sub>	8,07	21,4	+290	4,10	-	-
*WLCu2 <sub>aqu</sub>	8,13	22,2	+250	3,91	-	-
*WLCu3 <sub>aqu</sub>	8,19	21,9	+170	3,68	-	-
*WLCu4 <sub>aqu</sub>	8,17	22,3	+250	3,29	-	-
*WLCu5 <sub>aqu</sub>	7,78	22,2	+270	3,47	-	-
WLZ <sub>aqu</sub>	6,58	3,3	+390	1,44	40	5,1
*WLZ1 <sub>aqu</sub>	6,75	21,0	+420	1,32	-	-
*WLZ2 <sub>aqu</sub>	6,63	20,4	+420	1,84	-	-
*WLZ3 <sub>aqu</sub>	6,63	18,5	+330	1,71	-	-
*WLZ4 <sub>aqu</sub>	6,63	18,8	+350	1,03	-	-
*WLZ5 <sub>aqu</sub>	6,71	18,8	+360	1,71	-	-
*WLZ6 <sub>aqu</sub>	6,71	19,1	+380	1,85	-	-
*WLZ7 <sub>aqu</sub>	6,90	22,0	+370	2,08	-	-

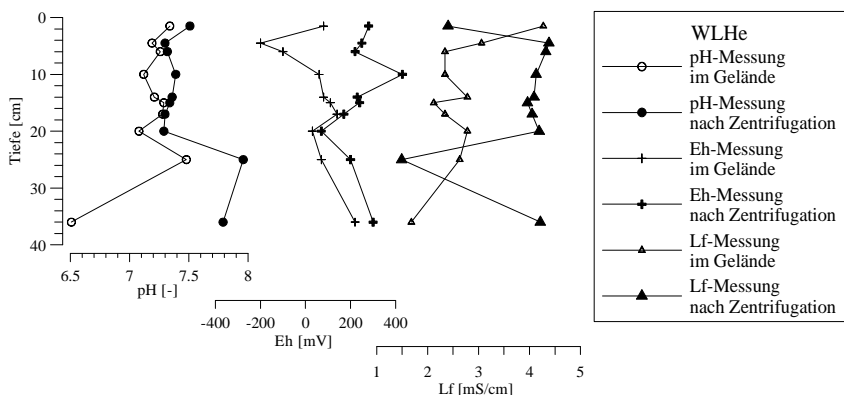


Abb. 5.2-18: Gegenüberstellung der auf unterschiedlichem Weg ermittelten **physikochemischen Parameter** pH-Wert, Redoxpotenzial ( $E_H$  vs. NHE) und Leitfähigkeit am Beispiel Helmsdorf (WLHe). Die Messwerte wurden anhand des im **Gelände** gewonnenen bzw. frisch **zentrifugierten Porenwassers** mit Handmessgeräten erhalten.

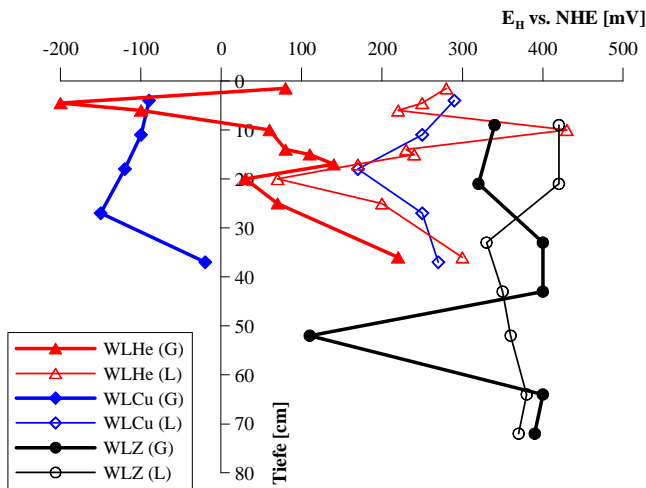


Abb. 5.2-19: Entwicklung des **Redoxpotenzials** ( $E_H$  in mV, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode NHE) in den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (WLHe, WLCu und WLZ) nach der Tiefe. Die Messungen erfolgten mit Einstab-Redoxmesskette und Handmessgerät (WTW pH 330). Gegenübergestellt sind die Werte, die im Porenwasser gemessen wurden, das im Gelände aus dem Substrat ausgeschüttelt wurde (G, gefüllte Symbole) bzw. im Labor durch Zentrifugation gewonnen wurde (L).

#### 5.2.3.2.2 Elementbestand der Wasserproben

Aus der langjährigen Bergbautätigkeit im Umfeld der drei untersuchten Wetlands resultiert ein hohes Kontaminationspotenzial für das Grundwasser. Die Gefährdung erwächst einerseits aus Mineralumwandlungen im Bereich des abgesenkten Grundwassers bei ehemaligem Über- und Untertagebaubetrieb sowie aus Bergematerial, das an der Oberfläche gelagert wird, andererseits aus den Reststoffen der Erzaufbereitung. Beim Kontakt dieser Kontaminanten mit Regen-, Sicker- und Grundwasser werden erhöhte Konzentrationen in der Lösung erreicht, die für gewöhnlich behördlich festgelegte Grenz- und Abgabewerte überschreiten und toxisch auf Organismen wirken können (O'SULLIVAN et al. 2004). Die Behandlung gelöster Schadstoffe zielt darauf, ihre Mobilität und Verfügbarkeit für eine Aufnahme in Organismen deutlich zu verringern.

Um das derzeitige Schadstoffinventar der Wasserphase in den untersuchten Wetlands zu charakterisieren, wurde das Freiwasser beprobt, sowie aus den Sedimentprofilen das Porenwasser. Von den Wetlandstandorten wurden vierzehn **Freiwasserproben** entnommen und auf Uran analysiert (s. u.). An drei Proben, die direkt von der späteren Entnahmestelle der Sedimentprofile stammen, wurde eine **wasserchemische Analyse** bezüglich der Standardionen und eines erweiterten Elementspektrums vorgenommen. Zur Plausibilitätsprüfung der Freiwasseranalytik wurden Ladungsgleichgewicht und Analysefehler nach der Formel  $100 * (\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen}) / (\sum \text{Kationen} + \sum \text{Anionen})$  bestimmt. Dabei wurden die Hauptinhaltsstoffe (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Chlorid, Hydrogenkarbonat und Phosphat) in die Berechnung einbezogen. Der Fehler liegt innerhalb von 1,1 bzw. 0,4 % bei Helmsdorf bzw. Culmitzsch. Bei Zinnborn gibt es eine Abweichung von 6,8 % mit einem Minderbefund auf der Kationenseite. Unklar bleibt, welche Ionen in der Bilanz fehlen; sie wurden bei der erweiterten Standardanalyse nicht erfasst. An den aus den einzelnen Wetlandhorizonten durch Zentrifugation gewonnenen **Porenwasserproben** wurden **wasserchemische Analysen** wie an den Freiwasserproben durchgeführt und der Analysefehler als prozentuelle Abweichung von der Ionensumme berechnet. Da die Porenwassermengen für die Analytik der Ammonium- und Bikarbonationen nicht ausreichten, wurden die Freiwasserkonzentrationen dieser Ionen in die Ionenbilanz eingerechnet. Der auf diese Art berechnete Fehler liegt innerhalb von 0,7 und 5,2 % bei Helmsdorf bzw. 0,3 und 4,6 % bei Culmitzsch. Bei Zinnborn gibt es eine Abweichung von 1,1 bis 8,2 %, diese wie im Freiwasser mit einem Minderbefund auf Seite der Kationen. Die Bilanzabweichung kann evt. auf zu hohen Anionenwerten beruhen, falls der  $\text{HCO}_3^-$ -Freiwasserwert für die Porenwässer als zu hoch angesetzt ist.

Der Chemismus der Hauptelemente verdeutlicht den Einfluss von **Bergbauwässern** mit hohen Sulfatgehalten. Die sehr hohen Leitfähigkeiten, zirkumneutralen pH-Werte und erhöhten Natrium- und Sulfatgehalte sind charakteristisch für Wässer, die Tailings der sodaalkalischen Uranerzaufbereitung entwässern. In Helmsdorf und Culmitzsch ist die Wasserhärte dementsprechend extrem hoch, in Zinnborn hoch. Zusätzlich zur Sulfatkonzentration ist vor allem aus den hohen Konzentrationen an Uran, bereichsweise an Strontium und an Arsen eine **Kontamination** des Wassers abzuleiten. Auffällig ist der hohe Mangangehalt von bis zu 13,3 mg/L. Die Summe der Konzentrationen der Metalle Co, Ni, Cu, Zn, Pb und Cd ist für Bergbauwässer als niedrig einzuordnen (Abb. 5.2-21). Die Analyseergebnisse sind in Tab. 5.2-23 aufgeführt.

Nach der **Ionenverteilung** (Äquivalenzwerte) handelt es sich in Helmsdorf um Wässer des Typs Calcium-Natrium-Sulfat, in Culmitzsch um Natrium-Sulfat-Wässer und in Zinnborn um Natrium-Sulfat-Chlorid-Wässer, wie anhand der Piper-Diagrammdarstellung veranschaulicht werden kann (Abb. 5.2-20). Aus dieser Darstellung ist in Culmitzsch eine Entwicklung der Porenwässer erkennbar. Im Piper-Diagramm ist das mit einem Pfeil illustriert, um zu verdeutlichen, dass die

Calciumkonzentrationen mit zunehmender Tiefe ansteigen, während Sulfat abnimmt. Die geringeren Konzentrationen von  $\text{SO}_4^-$  in der Tiefe könnten auf Sulfatreduktionsvorgänge hindeuten, wobei die  $E_H$ -Messungen mit Werten größer -220 mV (vgl. Tab. 3.4-4 und 5.2-16 bzw. 17) keine Indizien dafür liefern. Während die Hauptelemente in den Porenwässern innerhalb jedes Wetlands sehr ähnlich verteilt sind und im Piper-Diagramm lokalisierte Punktwolken bilden, weichen die Freiwasserproben in Culmitzsch und Zinnborn etwas ab. Im Freiwasser des Wetlands Culmitzsch sind die Konzentrationen von Sulfat und der Alkalien, v. a. Natrium, deutlich höher als in den Porenwässern. Es könnte sein, dass die Sulfatgehalte in den Porenwässern infolge mikrobieller Sulfatreduktion verringert sind. Die hohen Nitratgehalte in allen Porenwasserhorizonten des Wetlands Zinnborn verdeutlichen dagegen ein aerobes Milieu.

Der gelöste **Urangehalt** (maximal 6,2 mg/L) ist ein klarer Indikator dafür, dass die Wetlands überwiegend durch Tailingssickerwässer gespeist werden, da die Tailings hohe Urananteile im Feststoff enthalten: Bis 270 mg/kg U in der IAA Helmsdorf, durchschnittlich 82 mg/kg U in der IAA Culmitzsch B und bis 307 mg/kg U in der IAA Dänkriz I. Für die IAA Dänkriz II sind keine Angaben publiziert. Dass dieses Uran mobilisierbar ist, zeigen die hohen Urankonzentrationen im Tailingsporenwasser mit 7,0 mg/L in den IAA Helmsdorf und Culmitzsch (WISMUT GMBH 1999a). In den IAA Dänkriz I und II, die oberstromig zum Zinnborn-Gebiet liegen, sollten sie noch höher sein. Im Freiwasser der Wetlands wurden zwischen 0,5 und 6,2 mg/L Uran gemessen. Eine geogene Ursache für diese Gehalte ist mangels erzführender Gesteine für die beiden Standorte nahe der IAA Helmsdorf auszuschließen; im Bereich des Wetlands Culmitzsch kann der erzführende Untergrund beitragen, er kann aber nicht die äußerst hohen Grundwasserkonzentrationen erklären. Die **Urangehalte aller Wasserproben** sind in Tab. 5.2-22 aufgeführt. Im Porenwasser des beprobten Profils aus dem Wetland Helmsdorf liegt der Median der Urankonzentrationen im Bereich von 0,72 mg/L (Anzahl der Proben n=10), wohingegen im Freiwasser als Median 4,44 mg/L (n=5) ermittelt wurde; darin sind auch Wasserproben des Zu- und Abstrombereichs des Wetlands eingerechnet. Im Wetland Culmitzsch treten die höchsten gemessenen aquatischen Urankonzentrationen auf, insbesondere wenn die Werte aus den Voruntersuchungen miteinbezogen werden. Während dieser Standort-Vorerkundungen wurde nahe der späteren Profilsbeprobungsstelle ein Sedimentkern entnommen und schichtbezogen voruntersucht, wobei enorme 13 bis 20 mg/L Uran in der durch Zentrifugieren gewonnenen Lösung gefunden wurden (Proben Culm3<sub>aqu</sub> bis Culm5<sub>aqu</sub>). Die Porenwasserkonzentrationen im hauptsächlich beprobten Profil Culmitzsch liegen um ein Vierfaches darunter, sind aber immer noch äußerst hoch. Damit deutet sich an, dass die Wetlands äußerst inhomogen aufgebaut sind und in ihrer Gesamtheit nur durch ein umfangreiches Mess- und Beprobungsnetz genau beschrieben werden könnten. Bei den auf Prozessidentifikation ausgerichteten Profilstudien wurde Uran mit einem Median von 1,89 mg/L (n=5) im Porenwasser und 5,23 mg/L (n=4) im Freiwasser des Wetlands Culmitzsch gemessen. Deutlich geringere Urangehalte konnten im Wetland Zinnborn mit einem Porenwasser-Median von 0,44 mg/L (n=7) und im Freiwasser 0,46 mg/L (n=5) analysiert werden.

Neben den Urangehalten sind in den Frei- und Porenwasserproben die **Strontium**-Konzentrationen auffällig (maximal 0,84 mg/L), in Helmsdorf und Culmitzsch auch **Arsen** mit bis zu 0,27 mg/L (Tab. 5.2-23). Während die As-Gehalte in Helmsdorf mit der Aufbereitung erzgebirgischer Gesteine in Verbindung stehen (WISMUT GMBH 1999a), sind die Quellen in Culmitzsch weniger ersichtlich. Das ökotoxikologisch weniger bedenkliche **Mangan** ist in hohen Anteilen gelöst (bis 13,3 mg/L in Helmsdorf und 5,6 mg/L in Culmitzsch) und muss daher in reduzierter Form vorliegen. Eine mögliche und in den Wetlands plausible Ursache für die Mangananreicherung sind Huminstoffe, die mit Mangan stabile Komplexe mit erhöhter Resistenz gegenüber Oxidation bilden, sodass Mn in Lösung bleiben kann (z. B. JACOBS & WAITE 2004). Ungewöhnlicherweise sind die Konzentrationen des

Mangans deutlich höher als des Eisens, dabei in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch um mehr als eine Größenordnung. Es kann auch darauf beruhen, dass Mangan in bergbaubeeinflusstem Milieu bzw. bei pH-Werten zwischen 6 und 9 deutlich langsamer gefällt wird als Eisen (MORGAN & STUMM 1964, HEM 1992). Dabei bilden sich Hydroxide und Oxide als kolloidale Präzipitate. Bei Konzentrationen reduzierten Eisens von mehr als 1 mg/L wird Mangan nicht mehr gefällt (NAIRN & HEDIN 1993). In den mit Ar-Überschichtung zentrifugierten Porenwasserproben war photometrisch jedoch kein  $\text{Fe}^{++}$  zu bestimmen, sodass anzunehmen ist, dass Eisen als oxidierte Spezies  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt.

Trotz der erhöhten Sulfatkonzentrationen treten keine niedrigen pH-Werte auf, wie das in typisch sauren Bergbauwässern zu erwarten wäre. Das **Aziditätspotenzial** der untersuchten Wässer kann nach der Hopkinschen Regel berechnet werden, wobei der Gehalt an Eisen [mg/L] auf die Alkalität [mg/L  $\text{HCO}_3^-$ ] bezogen wird (YOUNGER et al. 2002). Falls dieser Quotient  $> 1,83$  wird, ist die Azidität höher als die Alkalität, d. h. nettoazidisches Milieu. In den Wetlands wurden bei sehr niedrigen Eisengehalten Quotienten im Bereich 0,0002-0,0003 ermittelt, die ein Versauerungspotenzial ausschließen lassen. Vergleichbares verdeutlicht ein grafisches Klassifikationsschema für Bergbauwässer (FICKLIN et al. 1992), nach dem die untersuchten Porenwässer und die an der gleichen Stelle entnommenen Freiwasserproben in das Feld „neutral, niedriger Metallgehalt“ einzuordnen sind (Abb. 5.2-21). Bei den in den Wetlands vorliegenden nettoalkalinen Bedingungen tritt die Problematik saurer Bergbauwässer (AMD) nicht auf.

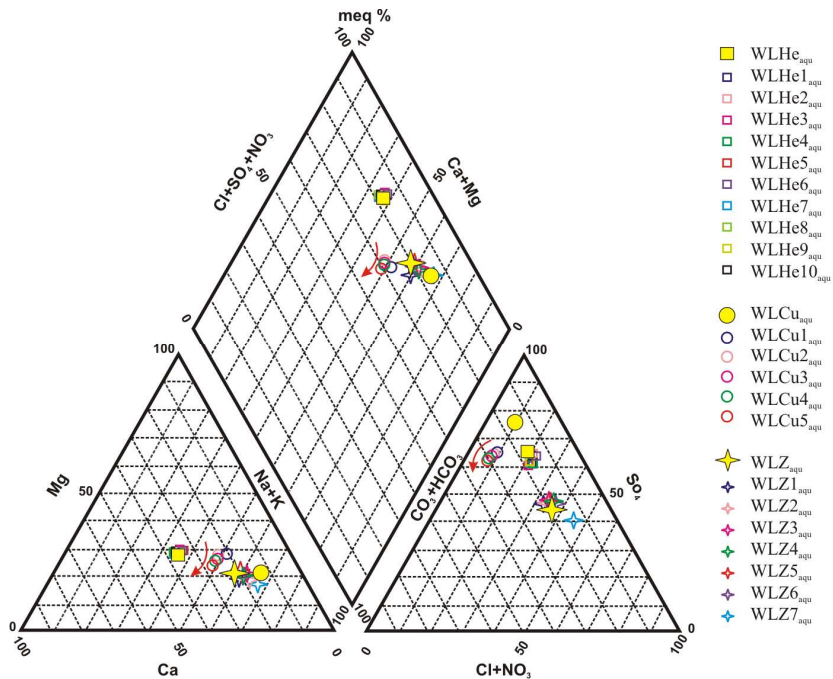


Abb. 5.2-20: Piper-Diagramm zur Darstellung des **Hauptchemismus** der Frei- und Porenwasserproben (unnormiert). Die drei Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn sind deutlich zu unterscheiden. Die Freiwasserproben (in Vollfarben) weichen vom Chemismus der jeweiligen Porenwässer ab. In den Porenwässern von Culmitzsch ist die tiefenabhängige Entwicklung mit einem Pfeil verdeutlicht.

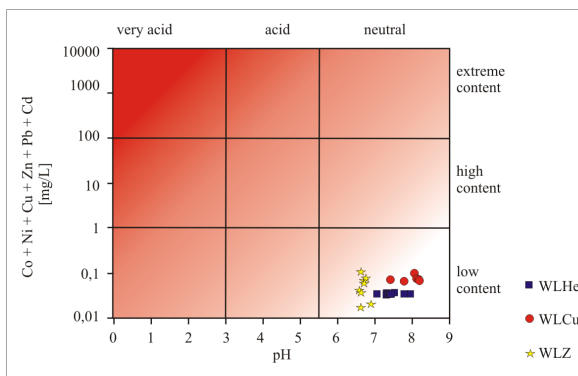


Abb. 5.2-21: **Klassifikation** der Frei- und Porenwässer an den untersuchten Profilen in Helmsdorf (WLHe, n=11), Culmitzsch (WLCu, n=6) und Zinnborn (WLZ, n=8) nach einem Schema von FICKLIN et al. (1992), das für Bergbauwässer anzuwenden ist. Alle Proben plotten innerhalb des neutralen Feldes mit niedrigem Metallgehalt. (Wasserchemismus unnormiert.)

Tab. 5.2-22: Zusammenstellung der Analyseergebnisse für **Uran** an Freiwasserproben (aqu) und Porenwasserproben (aqu, zusätzlich mit \* indiziert), die auf den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (WLHe, WLCu, WLZ) bzw. in deren Umkreis entnommen wurden. Kurzbeschreibung der Entnahmestelle und Gauß-Krüger-Koordinaten (Bessel-Ellipsoid). (Analyse mit ICP-OES und ICP-MS; V = Wert aus Voruntersuchung; \*\* Oberflächenwasser-Messstelle der Wismut.)

<i>Probe</i>	<i>Uran [mg/L]</i>	<i>Standort der Probenahme bzw. zugehörige Substratprobe</i>	<i>RW/ HW</i>
<i>Helmsdorf (WLHe)</i>			
Helm18 <sub>aqu</sub>	6,54	Zustrombereich WLHe	4532213 / 5625580
Helm19 <sub>aqu</sub>	4,74	WLHe	4532218 / 5625598
Helm20 <sub>aqu</sub>	0,72	Abstrombereich WLHe	4532220 / 5625610
Helm21 <sub>aqu</sub>	4,44	NE-Abstrombereich in WLHe	4532220 / 5625615
WLHe <sub>aqu</sub>	2,03	WLHe, 281 müNN	4532218 / 5625598
*WLHe1 <sub>aqu</sub>	0,63	WLHe1	"
*WLHe2 <sub>aqu</sub>	0,81	WLHe2	"
*WLHe3 <sub>aqu</sub>	1,41	WLHe3	"
*WLHe4 <sub>aqu</sub>	2,43	WLHe4	"
*WLHe5 <sub>aqu</sub>	1,88	WLHe5	"
*WLHe6 <sub>aqu</sub>	0,91	WLHe6	"
*WLHe7 <sub>aqu</sub>	0,50	WLHe7	"
*WLHe8 <sub>aqu</sub>	0,20	WLHe8	"
*WLHe9 <sub>aqu</sub>	0,14	WLHe9	"
*WLHe10 <sub>aqu</sub>	0,10	WLHe10	"
<i>Culmitzsch (WLCu)</i>			
Culm6 <sub>aqu</sub>	4,30	Zustrombereich WLCu	4513215 / 5627278
Culm7 <sub>aqu</sub>	4,23	WLCu	4513206 / 5627277
Culm8 <sub>aqu</sub>	3,06	Abstrom WLCu, bei E 318**	4513201 / 5627283
WLCu <sub>aqu</sub>	6,17	WLCu, 266 müNN	4513210 / 5627280
*WLCu1 <sub>aqu</sub>	4,69	WLCu1	"
*WLCu2 <sub>aqu</sub>	1,89	WLCu2	"
*WLCu3 <sub>aqu</sub>	2,41	WLCu3	"
*WLCu4 <sub>aqu</sub>	0,79	WLCu4	"
*WLCu5 <sub>aqu</sub>	0,75	WLCu5	"
*Culm3 <sub>aqu</sub>	13,2	Culm3 (V)	4513208 / 5627279
*Culm4 <sub>aqu</sub>	19,8	Culm4 (V)	"
*Culm5 <sub>aqu</sub>	14,1	Culm5 (V)	"
<i>Zinnborn (WLZ)</i>			
Zin4 <sub>aqu</sub>	0,47	Abstrom nahe M232**	4531544 / 5626726
Zin5 <sub>aqu</sub>	0,35	Zustrombereich WLZ	4531513 / 5626590
Zin6 <sub>aqu</sub>	0,49	WLZ	4531507 / 5626596
Zin7 <sub>aqu</sub>	0,46	Abstrombereich WLZ	4531503 / 5626602
WLZ <sub>aqu</sub>	0,43	WLZ, 314 müNN	4531509 / 5626595
*WLZ1 <sub>aqu</sub>	0,39	WLZ1	"
*WLZ2 <sub>aqu</sub>	0,96	WLZ2	"
*WLZ3 <sub>aqu</sub>	0,71	WLZ3	"
*WLZ4 <sub>aqu</sub>	1,16	WLZ4	"
*WLZ5 <sub>aqu</sub>	0,13	WLZ5	"
*WLZ6 <sub>aqu</sub>	0,44	WLZ6	"
*WLZ7 <sub>aqu</sub>	0,44	WLZ7	"

Tab. 5.2-23: **Chemismus** der Porenwasserproben (mit \* indiziert) und Freiwasserproben, die an den Sedimentkern-Probenahmestellen der Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (WLHe, WLCu und WLZ) entnommen wurden. (Analysemethoden siehe Text; Lf und pH aus Labormessungen; - = Probenmenge für Analyse nicht ausreichend; gültige Ziffern schematisiert gerundet auf null (Werte größer 100) bis vier (Werte kleiner 0,001) Nachkommastellen, außer bei geringerer Analysengenauigkeit.)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
WLHe <sub>aq</sub>	1,07	1,94	2,03	0,049	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,006	<0,001	461	188	<0,0048	6,91	422
*WLHe1 <sub>aq</sub>	0,369	11,8	0,626	0,024	<0,008	<0,0044	<0,012	0,002	<0,0082	0,007	<0,001	512	222	<0,0048	49,5	436
*WLHe2 <sub>aq</sub>	0,214	13,3	0,812	0,037	<0,008	<0,0044	<0,012	0,002	<0,0082	0,007	<0,001	499	209	<0,0048	17,3	425
*WLHe3 <sub>aq</sub>	0,249	9,51	1,41	0,032	<0,008	<0,0044	<0,012	0,001	<0,0082	0,005	<0,001	482	213	<0,0048	12,3	425
*WLHe4 <sub>aq</sub>	0,263	5,29	2,43	0,237	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,006	<0,001	461	202	<0,0048	33,4	420
*WLHe5 <sub>aq</sub>	0,133	4,41	1,88	0,121	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,004	<0,001	446	197	<0,0048	13,6	420
*WLHe6 <sub>aq</sub>	0,073	3,28	0,914	0,090	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,005	<0,001	433	185	<0,0048	18,8	404
*WLHe7 <sub>aq</sub>	0,068	3,70	0,500	0,075	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,006	<0,001	434	192	<0,0048	25,6	420
*WLHe8 <sub>aq</sub>	0,128	5,87	0,197	0,067	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,004	<0,001	439	205	<0,0048	29,6	441
*WLHe9 <sub>aq</sub>	0,269	4,50	0,143	0,017	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,007	<0,001	436	190	<0,0048	52,9	415
*WLHe10 <sub>aq</sub>	0,499	7,01	0,096	0,054	<0,008	<0,0044	<0,012	<0,0009	<0,0082	0,008	<0,001	441	200	<0,0048	90	426
WLCu <sub>aq</sub>	0,158	1,72	6,17	<0,0001	0,050	0,003	0,008	0,0014	0,011	<0,0002	<0,0001	1325	224	0,020	20,6	245
*WLCu1 <sub>aq</sub>	0,138	5,24	4,69	0,061	<0,047	<0,002	0,043	0,001	0,003	<0,005	<0,0001	630	183	<0,042	18,6	229
*WLCu2 <sub>aq</sub>	0,098	4,92	1,89	0,123	<0,047	<0,002	0,024	0,000	0,002	<0,005	<0,0001	591	175	<0,042	13,5	268
*WLCu3 <sub>aq</sub>	0,170	4,25	2,41	0,274	<0,047	<0,002	0,019	0,001	0,002	<0,005	<0,0001	561	156	<0,042	10,4	262
*WLCu4 <sub>aq</sub>	0,930	4,33	0,787	0,251	<0,047	<0,002	0,021	0,001	0,002	<0,005	<0,0001	536	146	<0,042	11,3	255
*WLCu5 <sub>aq</sub>	2,31	5,60	0,748	0,090	<0,047	<0,002	0,015	0,000	0,002	<0,005	<0,0001	521	139	<0,042	8,72	259
WLZ <sub>aq</sub>	0,057	0,245	0,426	0,003	0,025	0,004	0,006	0,0017	0,003	0,003	0,000	160	33,1	0,079	20,5	58,1
*WLZ1 <sub>aq</sub>	0,052	0,145	0,388	0,001	0,057	0,002	0,008	0,001	0,002	0,002	0,001	156	28,5	0,051	20,8	53,6
*WLZ2 <sub>aq</sub>	0,094	0,229	0,964	0,002	<0,0025	0,002	0,008	0,001	0,003	0,003	0,000	232	40,5	0,045	31,5	66,4
*WLZ3 <sub>aq</sub>	0,102	0,192	0,705	0,006	0,020	0,003	0,008	0,001	0,003	0,003	0,000	208	42,5	0,127	30,6	64,0
*WLZ4 <sub>aq</sub>	0,137	0,142	1,16	0,003	0,089	0,002	0,009	0,001	0,003	0,003	<0,0001	206	38,1	0,211	25,3	61,0
*WLZ5 <sub>aq</sub>	0,113	0,183	0,133	0,003	0,049	0,003	0,009	0,001	0,004	0,004	0,000	210	45,5	0,311	26,6	68,0
*WLZ6 <sub>aq</sub>	0,188	0,228	0,441	0,002	0,045	0,002	0,009	0,001	0,003	0,004	0,000	226	42,2	0,193	27,9	69,8
*WLZ7 <sub>aq</sub>	0,174	0,267	0,435	0,003	0,003	0,002	0,010	0,001	0,003	0,005	0,000	240	42,1	0,085	133	70,1

\* Porenwasserprobe, durch Zentrifugation im Labor gewonnen.



(Fortsetzung der Tab. 5.2-23, Chemismus Wasserproben)

	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Si</i>	<i>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></i>	<i>Cl</i>	<i>F</i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>Ges.härte</i>	<i>Ges.härte</i>	<i>lf</i>	<i>pH</i>
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[°d]	[mS/cm]	
WLHe <sub>aqu</sub>	0,303	0,024	7,3	0,0004	365	<1	1730	<1,5	0,042	0,09	572,25	18,3	102	4,03	7,04
*WLHe1 <sub>aqu</sub>	0,456	0,070	5,5	-	523	<1	2000	<1,5	<1,5	<0,05	-	20,0	112	2,40	7,51
*WLHe2 <sub>aqu</sub>	0,377	0,035	7,0	-	470	<1	1930	<1,5	<1,5	<0,1	-	19,0	108	4,38	7,30
*WLHe3 <sub>aqu</sub>	0,343	0,048	<5	-	456	<1	1870	<1,5	<1,5	<0,05	-	19,4	109	4,32	7,32
*WLHe4 <sub>aqu</sub>	0,335	0,019	10	-	469	<1	1640	<1,5	<1,5	2	-	18,8	105	4,13	7,39
*WLHe5 <sub>aqu</sub>	0,324	0,026	12	-	405	<1	1545	<1,5	<1,5	4,28	-	18,6	104	4,09	7,36
*WLHe6 <sub>aqu</sub>	0,308	0,072	11	-	395	<1	1465	<1,5	<1,5	4,88	-	17,7	99	3,96	7,34
*WLHe7 <sub>aqu</sub>	0,336	0,051	10	-	396	<1	1515	<1,5	<1,5	6,5	-	18,4	103	4,05	7,30
*WLHe8 <sub>aqu</sub>	0,365	0,116	15	-	405	<1	1540	<1,5	<1,5	9,7	-	19,4	109	4,19	7,29
*WLHe9 <sub>aqu</sub>	0,471	0,208	9,5	-	422	<1	1615	<1,5	<1,5	0,36	-	18,2	102	1,49	7,96
*WLHe10 <sub>aqu</sub>	0,438	0,116	7,5	-	446	<1	1845	<1,5	<1,5	1,14	-	18,9	106	4,21	7,79
WLCu <sub>aqu</sub>	0,835	0,054	2,6	0,001	289	0,94	3192	5	0,351	<0,05	831,95	15,3	86	7,38	7,42
*WLCu1 <sub>aqu</sub>	0,437	0,081	16,5	-	162	0,96	1576	-	-	0,82	-	13,2	74	4,10	8,07
*WLCu2 <sub>aqu</sub>	0,436	0,081	15,2	-	143	0,82	1512	-	-	0,87	-	13,99	78	3,91	8,13
*WLCu3 <sub>aqu</sub>	0,422	0,079	12,2	-	137	0,86	1486	-	-	0,17	-	13,0	73	3,68	8,19
*WLCu4 <sub>aqu</sub>	0,387	0,094	8,7	-	130	0,78	1457	-	-	<0,05	-	12,4	69	3,29	8,17
*WLCu5 <sub>aqu</sub>	0,349	0,078	8,5	-	124	0,56	1384	-	-	<0,12	-	12,2	68	3,47	7,78
WLZ <sub>neu</sub>	0,323	0,050	1,7	0,021	143	0,5	332	60	<0,01	<0,05	190,5	2,90	16	1,44	6,58
*WLZ1 <sub>aqu</sub>	0,328	0,133	<1,5	-	132	0,7	318	67	-	<0,05	-	2,51	14	1,32	6,75
*WLZ2 <sub>aqu</sub>	0,405	0,056	<1,5	-	209	0,5	426	48	-	<0,05	-	3,32	19	1,84	6,63
*WLZ3 <sub>aqu</sub>	0,333	0,153	2,1	-	203	0,6	377	12	-	<0,05	-	3,35	19	1,71	6,63
*WLZ4 <sub>aqu</sub>	0,334	0,198	1,8	-	191	0,4	374	19	-	<0,05	-	3,09	17	1,03	6,63
*WLZ5 <sub>aqu</sub>	0,334	0,191	2,7	-	208	0,4	383	8	-	<0,05	-	3,57	20	1,71	6,71
*WLZ6 <sub>aqu</sub>	0,387	0,126	1,8	-	216	0,3	402	40	-	<0,05	-	3,48	19	1,85	6,71
*WLZ7 <sub>aqu</sub>	0,387	0,084	1,5	-	313	0,3	406	61	-	<0,05	-	3,48	20	2,08	6,90

\* Porenwasserprobe, durch Zentrifugation im Labor gewonnen.

#### 5.2.3.2.3 Rangkorrelation des gelösten Elementbestandes

Anhand der gelösten Wasserinhaltsstoffe wurde eine **Rangkorrelationsanalyse** analog zum Elementgehalt der Substrate (s. o.) vorgenommen, bei der Wertematrizes (Konzentrationen im Tiefenverlauf eines Wetlands) paarweise verglichen wurden (Tab. 5.2-24). Durch Auflagen der Urankonzentration im Verhältnis beispielsweise zu möglichen Liganden können Beziehungen erkannt werden, die u. U. Indizien auf Transportfaktoren wie Komplexbildung geben können. Weiterhin können sie verdeutlichen, wie ausgeprägt die Porenwässer aus den verschiedenen Substrathorizonten eines Wetlands untereinander in Beziehung stehen. Die Kovarianz wurde anhand eines Rangkorrelationsverfahrens geprüft. Die eingehenden Messgrößen sind wie bei den Substratwerten auf Verhältnisskalenniveau interpretierbar, enthalten Ausreißer und sind auch nach einer Silicium-Normierung (s. u.) bzw. einer korrigierenden Logarithmierung überwiegend nicht normalverteilt, wie mit Histogrammen und PP-Plots gezeigt werden kann. Die parameterfreie Rangkorrelation nach **SPEARMAN** erwies sich auch hier als gut geeignetes Verfahren. In den Fällen, in denen in allen Horizonten nur Grenzkonzentrationen der Elemente analysiert werden konnten oder die Porenwassermengen für weitere Analytik zu gering waren, konnte keine Korrelationsmatrix erstellt werden; einzelne „kleiner-als“-Analysewerte dagegen wurden durch den halben Wert der angegebenen Nachweisgrenze ersetzt und weiter verwendet.

Die **Rangkorrelationsanalyse der gemessenen Elementkonzentrationen** in den Porenwasserproben liefert in Zinnborn keinerlei Anzeichen für einen Zusammenhang der Uranverteilung mit anderen aquatischen Parametern oder Analyten. In Helmsdorf zeigt sich nur mit Sr bzw. Ba eine negative mittlere bzw. hohe Rangkorrelation ( $r_s > -0,71$ ), und geringere Korrelationen mit Arsen (positiv) sowie Cr und K (negativ). Eine „Verwandtschaft“ der Porenwässer innerhalb eines Wetlands wird nicht deutlich. Im Wetland Culmitzsch ist gelöstes Uran mit Si und Sr, Na und Mg und den Anionen Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> hoch rangkorreliert ( $r_s = 0,90$ ), mit F sogar komplett ( $r_s = 1$ ). Mit den Elementen Ni, K und mit der Gesamthärte zeigt Uran eine mittlere Rangkorrelation mit  $r_s = 0,70$ . Weiterhin scheinen die meisten Elemente, auch Uran, in den Porenwässern des Wetlands Culmitzsch statistisch mit der Tiefe abzunehmen ( $r_s > -0,90$ ), was darauf hinweisen könnte, dass der Schadstoff-Input in jüngeren Jahren zugenommen hat. Eine Interpretation auf Grundlage unnormierter Messwerte, die in Bezug gesetzt werden, ist jedoch kritisch (s. u.).

Bei den in allen Wetlands vorgefundenen **pH-Werten**, die im etwa neutralen Bereich liegen, müsste Uran im Substrat eigentlich rasch sorbiert werden, insbesondere wenn es als freies Uranylkat ion verfügbar ist (vgl. Kap. 3.4.2.2). Das könnte sich in hohen Korrelationen zu potenziellen Liganden im Substrat ausdrücken (Kap. 5.2.3.1.2). Andererseits sollten bei hohen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen wie im Freiwasser der Wetlands Culmitzsch und Helmsdorf stabile, gelöste Uranyl-Karbonatkomplexe bedeutend sein, was eine Uranfestlegung über Sorption oder Reduktion behindert (z. B. ZHOU & GU 2005). Mögliche Hinweise auf solche Komplexe sind jedoch nur für die Porenwässer von Zinnborn aus der Korrelation von Uran zur Härte zu finden (s. u.).

Aus der Betrachtung der Elementverteilung und der SPEARMAN-Korrelationsanalyse sind all diese prozessorientierten Aussagen primär nicht ableitbar. Daher wurden die Analysewerte wie bei den Substratelementen gegen einen konservativ agierenden Wasserinhaltsstoff (Prinzip „Konstante“) **normiert**, wodurch für den Datensatz statistische Unabhängigkeit erzielt wurde. Bei den vorliegenden Analysen wurde Silicium als Element eingeschätzt, dessen Konzentrationen in den Wetlandwässern vom Bergbau im Wesentlichen unbeeinflusst sind. Silicium erschien daher geeignet, um die Messkonzentrationen der Analyten darauf zu normieren, wodurch sich ein differenzierteres Bild

ergibt. Silicium tritt im Gewässer als Folge der Verwitterung silikatischer Minerale in Form der Kieselsäure auf (dissoziierte Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) (WORCH 1997). Zu berücksichtigen ist, dass die Kieselsäure relativ stabile Kolloide in der Lösung bildet (ibid.), an denen Spurenelemente sorbieren können und während des Transportes durch mechanische Fraktionierungsvorgänge (Filterung) retardiert oder aber verstärkt ausgetragen werden können. Bei hohen Ionenstärken bilden sich jedoch vermehrt Agglomerate mit nachfolgender Sedimentation, wohingegen Kolloidbildung deutlich untergeordnet ist (ZIMMER 2003). Daher sollte es sich bei dem in der Lösung analysierten Silicium vorwiegend um echt gelöste Formen handeln.

Tabelle 5.2-24 (Tabellenteil 1 a/b) gibt einen Überblick über die **Rangkorrelationsmatrix für Uran**, wobei Rangkorrelationskoeffizienten ( $r_s$ ) aus der **unnormierten und normierten Betrachtung** aufgelistet sind; die Rangkorrelation der anderen Elemente wird ebenfalls kurz diskutiert. Durch die Normierung mit Silicium wird deutlich, dass die Lösungsinhalte in den beiden Wetlands Helmsdorf und Zinnborn ähnlich untereinander rangkorreliert sind. Ohne Normierung heben sich die  $r_s$ -Werte stärker voneinander ab. Da in beide Wetlands ja auch Tailingssickerwässer mit vergleichbarem Ursprung und Chemismus einfließen, implizieren diese Rangkorrelationen, dass der primäre Chemismus der Porenwässer durch Referenzierung auf Silicium mit geringeren Sekundäreinflüssen (z. B. Organikgehalt) dargestellt werden kann (Tab. 5.2-24). Die normierten Konzentrationsverläufe heben gleichzeitig sekundäre Abweichungen vom „Ursprungsverhältnis“ zu Si stärker hervor (vgl. Kap. 5.2.3.1.2). Bei den ermittelten pH-Werte um 7 bis 8 könnten Hydroxylkomplexe (LANGMUIR 1997, BURNS & FINCH 1999) oder aber Karbonatkomplexe (ABDELOUAS et al. 1998a) die dominante Uranylverbindung sein, ggf. auch Uranylhumate (ZEH 1993, BARANIAK et al. 1994).

**Durch die Normierung** sind im Wetland **Helmsdorf** die analysierten Elemente Na, Mg, Ca, Sr, Fe, Mn, die Gesamthärte und die Anionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  untereinander deutlich positiv rangkorreliert ( $r_s > 0,87$  bis 1). Arsen hat nur zu Uran eine mittlere Rangkorrelation ( $r_s = 0,70$ ). Uran ist mit den meisten Elementen gering rangkorreliert ( $r_s$  zwischen 0,26 und 0,43), u. a. mit Chlorid- und Sulfationen und der Gesamthärte, sowie negativ mit Ba und  $\text{PO}_4^{3-}$ . Die Elemente Ba und As stehen zu den anderen Werten gering oder nicht in Beziehung. Das Phosphatanion hat zu fast allen Elementen eine mittlere negative Rangkorrelation ( $r_s$  bis -0,87). Für Uran deuten sich mit Normierung auf Si nur geringe Beziehungen zu potenziellen, gelösten Komplexbildnern an, jedoch deutlich als ohne Normierung. Ähnlich ist das Bild im Porenwasser des Wetlands **Zinnborn**, wobei besonders für Uran deutlichere Relationen vorliegen. Durch Normierung mit Si ist Uran im Porenwasser hoch rangkorreliert ( $r_s > 0,69$ ) mit Ni, Cu, As, Ba, Co, am höchsten mit  $\text{F}^-$  ( $r_s = 0,82$ ), etwas geringer mit Na, Mg, Ca, Sr, der Härte und mit  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r_s = 0,61$ ) und mittel mit Pb, Cr, Mn und  $\text{Cl}^-$  ( $r_s > 0,54$ ). Die Beobachtungen könnten ein Indiz für gelöste Karbonate als Uran-Lieferanten im Wetlandwasser sein, möglicherweise auch für Gipsauflösung. Die hohe Rangkorrelation zu F impliziert weiterhin die Interpretation eines Urantransports in Form von Uranyl-Fluoridkomplexen im Wetland Zinnborn. Mit hohen Bildungskonstanten ( $10\text{E}+04$  bis  $10\text{E}+11$  nach GRENTHE et al. 1992) sind solche Komplexe als sehr stabil anzusehen, sie sind jedoch nur bei pH-Werten um 3 bis 4 bedeutend (BURNS & FINCH 1999), weshalb die Korrelation mit dem Fluoridion nicht mit Komplexbildung erklären werden kann. Ebenfalls hohe positive Rangkorrelationen zeigen die Elemente Sr, C,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cr, Co, Ni und die Gesamthärte untereinander ( $r_s > 0,70$  bis 1). Aluminium weist zu allen Analyten mit Ausnahme von Ba negative Beziehungen auf, ähnlich auch Zn.

Im Wetland **Culmitzsch** zeigt die Silicium-Korrektur für die meisten Elemente, dass deren Konzentrationen mit der Tiefe ansteigen ( $r_s > 0,80$ ), im Unterschied zur scheinbaren Abnahme bei unnormierter Betrachtung (s. o.). Das müsste die wahren Verhältnisse herausstellen, also erhöhte Schadstoffkonzentrationen in den tieferen Porenwasserhorizonten. Abweichend davon sind Uran ( $r_s = -0,90$  U/Tiefe) und Phosphat ( $r_s = -0,80$  U/Tiefe) höher konzentriert, je näher an der Substratoberfläche

die Proben entnommen wurden. Durch die Normierung kehren sich bei den Proben aus Culmitzsch für Uran, aber auch für  $\text{PO}_4^{3-}$ , K, Ca, Fe, Mn, Co, Ni und As die anfangs erkannten Auffälligkeiten oder Trends um. Bei Uran sind keine signifikanten positiven Rangkorrelationen mehr zu sehen, dagegen negative zur Gesamthärte, zu Ca, Mn ( $r_s > -0,90$ ) sowie zu Sr, Ba,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Na und Mg ( $r_s > -0,80$ ). Das würde andeuten, dass mit zunehmender Wasserhärte weniger Uran in Lösung ist. Auch mit Fe ist U stark negativ rangkorreliert ( $r_s > -0,70$ ). Generell steht Uran nach der Si-Normierung in negativer Beziehung zu den Hauptanionen, mit Ausnahme von  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $r_s = 0,60$ ). Die statistischen, negativen Zusammenhänge scheinen zu zeigen, dass Uran-Lösungskomplexe mit den Hauptanionen im Wetland Culmitzsch unbedeutend sind. Das Verhältnis zwischen Uran und  $\text{HCO}_3^-$  ist nicht ableitbar, da die Porenwassermengen für eine Karbonattitration zu gering waren. Da in diesem Wetland im Freiwasser sehr hohe Bikarbonatgehalte und insgesamt leicht basische pH-Werte gemessen wurden, wäre anzunehmen, dass Uran und  $\text{HCO}_3^-$  aber Komplexe bilden, andererseits steht die negative Rangkorrelation zur Wasserhärte im Widerspruch dazu. Zusammenfassend ergibt sich für das Wetland Culmitzsch durch die Normierung mit Silicium keine bessere Möglichkeit, den Lösungsinhalt hinsichtlich prozessbezogener Zusammenhänge durch eine Korrelationsanalyse zu beurteilen. Das hängt ursächlich mit der niedrigen Anzahl der Argumente je Matrix zusammen ( $n=5$ ).

Generell ist eine Betrachtung des Porenwasserchemismus über Korrelationsfaktoren komplizierter zu interpretieren als bei Betrachtung des Substratchemismus. Änderungen und Entwicklungen im Porenwasserprofil innerhalb eines Wetlands bewirken relativ rasch Ungleichgewichte zwischen den Analyten, beispielsweise wenn Ionen abtransportiert werden oder Phasenübergänge auftreten. In Sedimenten wirken sich sekundäre Entwicklungen entlang eines Probenprofils, z. B. Bodenbildung, zwar auch stark auf die Elementverhältnisse innerhalb eines Horizontes aus, aber weniger markant auf die Elementverhältnisse zwischen den Einzelhorizonten.

Tab. 5.2-24 (Teile 1 a/b bis 4 a/b): Darstellung der SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten  $r_s$  für **Uran** (Teil 1 a/b) in Beziehung zu den analysierten Elementkonzentrationen im Porenwasser von Helmsdorf (WLHe, Probenhorizonte  $n=10$ ), Culmitzsch (WLCu,  $n=5$ ) und Zinnborn (WLZ,  $n=7$ ). Die Tabellenteile 2 a/b bis 4 a/b enthalten die Korrelationsmatrizes für alle Elemente. Im jeweils oberen Tabellenteil sind die Werte unnormiert dargestellt, im unteren Tabellenteil wurden alle Werte auf Si **normiert**. (- =  $r_s$  nicht bestimmbar; für Uran sind  $r_s \geq \pm 0,70$  hervorgehoben.)

<b>Porenwasserchemismus unnormiert:</b>			
<i>U korreliert mit</i>	<i>WLHe: <math>r_s</math></i>	<i>WLCu: <math>r_s</math></i>	<i>WLZ: <math>r_s</math></i>
Fe	-0,25	-0,70	0,07
Mn	-0,10	-0,30	-0,04
As	0,55	-0,10	0,43
Zn	-	-	-0,11
Cu	-	-	-0,23
Ni	-	0,70	0,02
Co	-	0,30	0,11
Pb	-	0,46	0,09
Cr	-0,48	-	-0,29
Cd	-	-	-0,41
Na	0,33	0,90	0,00
Mg	0,15	0,90	-0,32
Al	-	-	-0,14
K	-0,66	0,70	0,18
Ca	-0,31	-0,20	-0,25
Sr	-0,71	0,90	0,31
Ba	-0,87	0,21	0,00
Si	0,07	0,90	-0,16
Cl <sup>-</sup>	0,13	0,90	-0,07
F <sup>-</sup>	-	1,00	0,02
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0,03	0,90	0,11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,09	0,60	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-
Gesamthärte	-0,06	0,70	-0,46
°dH	-0,02	0,70	-0,37

<b>Porenwasserchemismus mit Si-Normierung:</b>			
<i>U / Si korreliert mit</i>	<i>WLHe: <math>r_{s, \text{normiert}}</math></i>	<i>WLCu: <math>r_{s, \text{normiert}}</math></i>	<i>WLZ: <math>r_{s, \text{normiert}}</math></i>
Fe / Si	0,28	-0,70	0,46
Mn / Si	0,32	-0,90	0,54
As / Si	0,70	-0,50	0,71
Zn / Si	-	-	-0,07
Cu / Si	-	-	0,71
Ni / Si	-	0,10	0,69
Co / Si	-	-0,10	0,72
Pb / Si	-	0,20	0,60
Cr / Si	0,34	-	0,54
Cd / Si	-	-	0,29
Na / Si	0,43	-0,80	0,61
Mg / Si	0,43	-0,80	0,61
Al / Si	-	-	-0,18
K / Si	-0,18	-0,20	0,32
Ca / Si	0,33	-0,90	0,61
Sr / Si	0,26	-0,80	0,61
Ba / Si	-0,37	-0,80	0,71
Si / Si	-	-	-
Cl <sup>-</sup> / Si	0,43	-0,60	0,54
F <sup>-</sup> / Si	-	-0,30	0,82
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Si	0,36	-0,80	0,61
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / Si	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Si	-0,36	0,60	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / Si	-	-	-
Gesamthärte / Si	0,36	-0,90	0,61
°dH / Si	0,36	-0,90	0,61

(Fortsetzung Tab. 5.2-24: Teil 2 a/b)

WLHe	mittlere Tiefe	Si	Sr	Ba	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	U	Na	K	Ges.- härte	°dH	Ca	Mg	Fe	Mn	Cr
Si	0,46	1,00															
Sr	0,12	-0,55	1,00														
Ba	0,68	0,06	0,55	1,00													
Cl	-0,62	-0,73	0,54	-0,30	1,00												
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,58	-0,83	0,60	-0,21	0,96	1,00											
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,55	0,92	-0,54	0,12	-0,81	-0,89	1,00										
U	-0,66	0,07	-0,71	-0,87	0,13	0,03	-0,09	1,00									
Na	-0,77	-0,63	0,32	-0,50	0,92	0,92	-0,75	0,33	1,00								
K	0,49	-0,04	0,61	0,59	0,18	0,12	-0,01	-0,66	-0,14	1,00							
G.härte	-0,46	-0,41	0,42	-0,09	0,67	0,69	-0,41	-0,06	0,76	0,01	1,00						
°dH	-0,49	-0,46	0,41	-0,11	0,69	0,72	-0,46	-0,02	0,78	-0,02	1,00	1,00					
Ca	-0,16	-0,25	0,46	0,11	0,49	0,53	-0,19	-0,31	0,55	0,17	0,94	0,92	1,00				
Mg	-0,66	-0,57	0,36	-0,30	0,80	0,81	-0,58	0,15	0,89	-0,13	0,95	0,97	0,80	1,00			
Fe	-0,03	-0,60	0,69	0,18	0,72	0,75	-0,71	-0,25	0,53	0,61	0,36	0,38	0,32	0,38	1,00		
Mn	-0,49	-0,71	0,61	-0,10	0,88	0,92	-0,72	-0,10	0,86	0,06	0,84	0,86	0,75	0,89	0,58	1,00	
Cr	0,13	-0,56	0,67	0,30	0,47	0,49	-0,51	-0,48	0,16	0,72	-0,07	-0,06	-0,02	-0,02	0,73	0,31	1,00
As	0,07	0,69	-0,87	-0,54	-0,44	-0,56	0,68	0,55	-0,30	-0,26	-0,36	-0,38	-0,31	-0,36	-0,50	-0,56	-0,48

WLHe	mittlere Tiefe/Si	Sr /Si	Ba /Si	Cl /Si	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Si	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /Si	U /Si	Na /Si	K /Si	Gesamt- härte/Si	°dH /Si	Ca /Si	Mg /Si	Fe /Si	Mn /Si	Cr /Si
Sr / Si	-0,37	1,00														
Ba / Si	0,30	0,56	1,00													
Cl / Si	-0,54	0,97	0,38	1,00												
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Si	-0,48	0,99	0,49	0,99	1,00											
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Si	0,56	-0,81	-0,40	-0,84	-0,87	1,00										
U / Si	-0,78	0,26	-0,37	0,43	0,36	-0,36	1,00									
Na / Si	-0,54	0,97	0,38	1,00	0,99	-0,84	0,43	1,00								
K / Si	0,09	0,79	0,65	0,70	0,72	-0,56	-0,18	0,70	1,00							
G.härte / Si	-0,48	0,99	0,49	0,99	1,00	-0,87	0,36	0,99	0,72	1,00						
°dH / Si	-0,48	0,99	0,49	0,99	1,00	-0,87	0,36	0,99	0,72	1,00	1,00					
Ca / Si	-0,46	0,99	0,50	0,98	1,00	-0,85	0,33	0,98	0,72	1,00	1,00	1,00				
Mg / Si	-0,54	0,97	0,38	1,00	0,99	-0,84	0,43	1,00	0,70	0,99	0,99	0,98	1,00			
Fe / Si	-0,34	0,88	0,54	0,87	0,88	-0,87	0,28	0,87	0,71	0,88	0,88	0,86	0,87	1,00		
Mn / Si	-0,48	0,88	0,44	0,92	0,90	-0,83	0,32	0,92	0,70	0,90	0,90	0,89	0,92	0,92	1,00	
Cr / Si	-0,28	0,88	0,42	0,87	0,87	-0,59	0,34	0,87	0,73	0,87	0,87	0,88	0,87	0,72	0,81	1,00
As / Si	-0,26	-0,05	-0,53	0,07	-0,04	0,24	0,70	0,07	-0,27	-0,04	-0,04	-0,06	0,07	-0,07	-0,07	0,14

(Fortsetzung Tab. 5.2-24: Teil 3 a/b)

WLCu	mitt. Tiefe	Si	Sr	Ba	Pb	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	F	U	Na	K	Ges.- härte	°dH	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	Ni
Si	-1,00	1,00																		
Sr	-1,00	1,00	1,00																	
Ba	-0,36	0,36	0,36	1,00																
Pb	-0,62	0,62	0,62	0,79	1,00															
Cl	-1,00	1,00	1,00	0,36	0,62	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-1,00	1,00	1,00	0,36	0,62	1,00	1,00													
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,80	0,80	0,80	-0,05	0,15	0,80	0,80	1,00												
F	-0,90	0,90	0,90	0,21	0,46	0,90	0,90	0,60	1,00											
U	-0,90	0,90	0,90	0,21	0,46	0,90	0,90	0,60	1,00	1,00										
Na	-1,00	1,00	1,00	0,36	0,62	1,00	1,00	0,80	0,90	0,90	1,00									
K	-0,90	0,90	0,90	0,67	0,87	0,90	0,90	0,60	0,70	0,70	0,90	1,00								
G.härte	-0,90	0,90	0,90	0,36	0,41	0,90	0,90	0,90	0,70	0,70	0,90	0,80	1,00							
°dH	-0,90	0,90	0,90	0,36	0,41	0,90	0,90	0,90	0,70	0,70	0,90	0,80	1,00	1,00						
Ca	0,10	-0,10	-0,10	-0,31	-0,67	-0,10	-0,10	0,40	-0,20	-0,20	-0,10	-0,30	0,30	0,30	1,00					
Mg	-1,00	1,00	1,00	0,36	0,62	1,00	1,00	0,80	0,90	0,90	1,00	0,90	0,90	0,90	-0,10	1,00				
Fe	0,90	-0,90	-0,90	-0,36	-0,41	-0,90	-0,90	-0,90	-0,70	-0,70	-0,90	-0,80	-1,00	-1,00	-0,30	-0,90	1,00			
Mn	0,10	-0,10	-0,10	-0,36	0,10	-0,10	-0,10	0,10	-0,30	-0,30	-0,10	0,00	-0,20	-0,20	-0,30	-0,10	0,20	1,00		
Co	-0,10	0,10	0,10	0,67	0,36	0,10	0,10	-0,40	0,30	0,30	0,10	0,20	0,00	0,00	-0,30	0,10	0,00	-0,80	1,00	
Ni	-0,90	0,90	0,90	0,67	0,87	0,90	0,90	0,60	0,70	0,70	0,90	1,00	0,80	0,80	-0,30	0,90	-0,80	0,00	0,20	1,00
As	0,30	-0,30	-0,30	0,10	-0,46	-0,30	-0,30	-0,30	-0,10	-0,10	-0,30	-0,40	-0,10	-0,10	0,50	-0,30	0,10	-0,90	0,60	-0,40

WLCu	mittlere Tiefe/Si	Sr / Si	Ba / Si	Pb / Si	Cl / Si	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Si	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Si	F / Si	U / Si	Na / Si	K / Si	Gesamt- härte/Si	°dH / Si	Ca / Si	Mg / Si	Fe / Si	Mn / Si	Co / Si	Ni / Si
Sr / Si	0,90	1,00																	
Ba / Si	0,90	1,00	1,00																
Pb / Si	-0,10	0,00	0,00	1,00															
Cl / Si	0,80	0,90	0,90	0,40	1,00														
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / Si	0,90	1,00	1,00	0,00	0,90	1,00													
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Si	-0,80	-0,90	-0,90	-0,40	-1,00	-0,90	1,00												
F / Si	0,60	0,80	0,80	0,30	0,90	0,80	-0,90	1,00											
U / Si	-0,90	-0,80	-0,80	0,20	-0,60	-0,80	0,60	-0,30	1,00										
Na / Si	0,90	1,00	1,00	0,00	0,90	1,00	-0,90	0,80	-0,80	1,00									
K / Si	0,10	0,30	0,30	0,80	0,50	0,30	-0,50	0,30	-0,20	0,30	1,00								
G.härte / Si	1,00	0,90	0,90	-0,10	0,80	0,90	-0,80	0,60	-0,90	0,90	0,10	1,00							
°dH / Si	1,00	0,90	0,90	-0,10	0,80	0,90	-0,80	0,60	-0,90	0,90	0,10	1,00	1,00						
Ca / Si	1,00	0,90	0,90	-0,10	0,80	0,90	-0,80	0,60	-0,90	0,90	0,10	1,00	1,00	1,00					
Mg / Si	0,90	1,00	1,00	0,00	0,90	1,00	-0,90	0,80	-0,80	1,00	0,30	0,90	0,90	0,90	1,00				
Fe / Si	0,90	0,80	0,80	0,30	0,90	0,80	-0,90	0,70	-0,70	0,80	0,30	0,90	0,90	0,90	0,80	1,00			
Mn / Si	1,00	0,90	0,90	-0,10	0,80	0,90	-0,80	0,60	-0,90	0,90	0,10	1,00	1,00	1,00	0,90	0,90	1,00		
Co / Si	0,41	0,67	0,67	0,41	0,82	0,67	-0,82	0,98	-0,10	0,67	0,36	0,41	0,41	0,41	0,67	0,56	0,41	1,00	
Ni / Si	-0,20	-0,10	-0,10	0,90	0,20	-0,10	-0,20	0,00	0,10	-0,10	0,90	-0,20	-0,20	-0,20	-0,10	0,10	-0,20	0,10	1,00
As / Si	0,70	0,90	0,90	-0,10	0,80	0,90	-0,80	0,90	-0,50	0,90	0,10	0,70	0,70	0,70	0,90	0,60	0,70	0,82	-0,30

(Fortsetzung Tab. 5.2-24: Teil 4 a/b)

WLZ	mitt. Tiefe	Si	Sr	Cd	Ba	Pb	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F	U	Na	K	Ges.- härte	°dH	Ca	Mg	Fe	Mn
Si	0,42	1,00																
Sr	0,44	-0,24	1,00															
Cd	-0,23	-0,74	0,09	1,00														
Ba	-0,04	0,67	-0,66	-0,73	1,00													
Pb	0,02	0,69	0,07	-0,70	0,34	1,00												
Cl	0,75	0,00	0,82	0,17	-0,64	0,02	1,00											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,43	-0,16	0,93	0,17	-0,75	0,20	0,89	1,00										
F	-0,95	-0,24	-0,63	0,16	0,15	0,07	-0,78	-0,53	1,00									
U	-0,18	-0,16	0,31	-0,41	0,00	0,09	-0,07	0,11	0,02	1,00								
Na	0,61	-0,11	0,87	0,17	-0,71	0,11	0,96	0,96	-0,66	0,00	1,00							
K	0,43	-0,09	0,69	0,08	-0,68	0,20	0,82	0,86	-0,40	0,18	0,89	1,00						
Härte	0,79	0,60	0,36	-0,21	-0,07	0,45	0,71	0,54	-0,66	-0,46	0,64	0,50	1,00					
°dH	0,71	0,44	0,48	-0,17	-0,23	0,48	0,77	0,67	-0,59	-0,37	0,77	0,67	0,95	1,00				
Ca	0,86	0,20	0,69	0,08	-0,46	0,09	0,96	0,79	-0,84	-0,25	0,89	0,71	0,86	0,86	1,00			
Mg	0,50	0,82	0,11	-0,39	0,14	0,70	0,43	0,32	-0,33	-0,32	0,36	0,36	0,86	0,77	0,57	1,00		
Fe	0,93	0,38	0,44	-0,28	0,04	-0,09	0,64	0,32	-0,95	0,07	0,46	0,29	0,57	0,45	0,71	0,36	1,00	
Mn	0,43	-0,26	0,73	0,39	-0,86	-0,04	0,89	0,89	-0,44	-0,04	0,93	0,93	0,50	0,64	0,79	0,29	0,29	1,00
Al	0,50	0,87	-0,20	-0,73	0,79	0,43	-0,07	-0,29	-0,42	-0,14	-0,21	-0,36	0,46	0,26	0,14	0,54	0,54	-0,46
Cr	0,96	0,51	0,36	-0,32	0,07	0,18	0,68	0,39	-0,87	-0,29	0,57	0,39	0,86	0,81	0,82	0,57	0,82	0,36
Co	-0,71	-0,56	-0,03	0,28	-0,04	-0,17	-0,51	-0,20	0,49	0,11	-0,38	-0,53	-0,66	-0,60	-0,60	-0,66	-0,62	-0,42
Ni	0,83	0,00	0,55	-0,09	-0,11	-0,28	0,61	0,38	-0,92	0,02	0,52	0,25	0,41	0,40	0,65	-0,02	0,83	0,29
Cu	-0,13	0,80	-0,69	-0,62	0,88	0,57	-0,58	-0,63	0,30	-0,23	-0,63	-0,56	0,13	-0,03	-0,38	0,45	-0,14	-0,70
Zn	-0,14	0,26	-0,66	-0,30	0,82	-0,18	-0,71	-0,86	0,15	-0,11	-0,82	-0,93	-0,36	-0,54	-0,57	-0,29	0,00	-0,93
As	0,25	0,55	-0,09	-0,81	0,43	0,56	0,00	-0,04	-0,09	0,43	0,04	0,32	0,21	0,28	0,04	0,36	0,21	-0,04

WLZ	mittlere Tiefe/Si	Sr / Si	Cd / Si	Ba / Si	Pb / Si	Cl / Si	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Si	F / Si	U / Si	Na / Si	K / Si	Gesamt- härte/Si	°dH / Si	Ca / Si	Mg / Si	Fe / Si	Mn / Si
Sr / Si	-0,36	1,00															
Cd / Si	-0,39	0,86	1,00														
Ba / Si	-0,89	0,25	0,14	1,00													
Pb / Si	-0,49	0,72	0,63	0,41	1,00												
Cl / Si	-0,14	0,96	0,79	0,04	0,69	1,00											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00										
F / Si	-0,86	0,64	0,61	0,75	0,60	0,50	0,64	1,00									
U / Si	-0,68	0,61	0,29	0,71	0,60	0,54	0,61	0,82	1,00								
Na / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00	0,64	0,61	1,00							
K / Si	0,00	0,86	0,82	-0,18	0,56	0,93	0,86	0,43	0,32	0,86	1,00						
G.härte / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00	0,64	0,61	1,00	0,86	1,00					
°dH / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00	0,64	0,61	1,00	0,86	1,00	1,00				
Ca / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00	0,64	0,61	1,00	0,86	1,00	1,00	1,00			
Mg / Si	-0,36	1,00	0,86	0,25	0,72	0,96	1,00	0,64	0,61	1,00	0,86	1,00	1,00	1,00	1,00		
Fe / Si	0,14	0,79	0,46	-0,18	0,41	0,89	0,79	0,21	0,46	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	1,00	
Mn / Si	-0,39	0,96	0,93	0,18	0,67	0,93	0,96	0,68	0,54	0,96	0,89	0,96	0,96	0,96	0,96	0,71	1,00
Al / Si	0,00	-0,57	-0,68	0,32	-0,45	-0,68	-0,57	-0,36	-0,18	-0,57	-0,86	-0,57	-0,57	-0,57	-0,57	-0,54	-0,71



WLZ	mittlere Tiefe/Si	Sr /Si	Cd /Si	Ba /Si	Pb /Si	Cl /Si	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Si	F /Si	U /Si	Na /Si	K /Si	Gesamt- härte/Si	°dH /Si	Ca /Si	Mg /Si	Fe /Si	Mn /Si
Cr / Si	-0,14	0,96	0,79	0,04	0,69	1,00	0,96	0,50	0,54	0,96	0,93	0,96	0,96	0,96	0,96	0,89	0,93
Co / Si	-0,49	0,85	0,60	0,58	0,80	0,76	0,85	0,63	0,72	0,85	0,52	0,85	0,85	0,85	0,85	0,58	0,70
Ni / Si	-0,40	0,99	0,81	0,32	0,77	0,96	0,99	0,69	0,69	0,99	0,83	0,99	0,99	0,99	0,99	0,78	0,94
Cu / Si	-0,96	0,39	0,43	0,86	0,63	0,21	0,39	0,89	0,71	0,39	0,11	0,39	0,39	0,39	0,39	-0,11	0,43
Zn / Si	-0,21	-0,18	-0,14	0,50	-0,25	-0,36	-0,18	0,07	-0,07	-0,18	-0,43	-0,18	-0,18	-0,18	-0,18	-0,46	-0,29
As / Si	-0,32	0,46	0,29	0,14	0,41	0,54	0,46	0,61	0,71	0,46	0,54	0,46	0,46	0,46	0,46	0,54	0,54

#### 5.2.3.2.4 Gelöster Elementbestand im Tiefenprofil, Entwicklung

Während die Rangkorrelationsanalyse Kovarianzen zwischen je zwei Wertematrizes und damit ggf. kausale Zusammenhänge zwischen den Konzentrationsentwicklungen zweier Elemente im Wetlandwasser zeigen kann, bleibt die Form dieser Zusammenhänge unklar. Durch Auftragen der Wertematrizes in sogenannten Scatterplots können jedoch simultane Konzentrationsentwicklungen im **Tiefenverlauf** der Wetlands grafisch verdeutlicht werden (Abb. 5.2-25 bis 5.2-27). Es erfolgte die Darstellung der auf Silicium **normierten Konzentrationen im Porenwasser**, um Zusammenhänge zu betonen, die eher auf den primären Chemismus der eingetragenen Wässer zurückzuführen sind. Sekundärprozesse wie Sorption oder aber interne Elementzufuhr beispielsweise aus dem Substrat, die zu Ungleichgewichten im Chemismus führen, können durch solche Standardisierungsverfahren in gewisser Weise hervorgehoben werden (vgl. Kap. 5.2.3.1.2). Bei derartig beeinflussten Proben zeigen die normierten Werte im Vergleich zu weiteren Proben des Standortes Abweichungen vom primären Element-zu-Zirkon-Verhältnis. Als Maßstab für die Abszissenachse wurde eine logarithmische Darstellung gewählt, um Haupt- und Spurenelemente kombinieren zu können. In jedem der drei Wetlands können Charakteristika der Konzentrationsverteilung im Tiefenprofil erkannt werden.

Mit den Analysewerten der Porenwasserproben aus dem Wetland **Helmsdorf** lassen sich deutliche Formähnlichkeiten der Kurvenverläufe von Na, Mg, Ca, Sr, Cr, Härte, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>-</sup> über die gesamte Spanne der Elementkonzentrationen zeigen, wobei diese Werte auch hoch rangkorreliert sind (s. o.). Auffällig sind dabei die Konzentrationsmaxima der Probe WLHe3<sub>aqu</sub> und die Minima der Probe WLHe8<sub>aqu</sub> (Abb. 5.2-25 oben). Bei ebenfalls gleichem Rangkorrelationsfaktor (s. o.) weichen die Kurven von Fe und Mn dagegen von den eben genannten Elementen ab. Die Scatterplots von Fe und Mn (Abb. 5.2-25 Mitte) verdeutlichen die höheren Konzentrationsschwankungen und insbesondere die Konzentrationsminima in höher gelegenen Horizonten. Ähnliche Tiefentrends zeigen Ba und K. Uran und Arsen weichen bei einer breiten Spanne der Konzentrationen mit nochmals anderen Kurvenformen ab (Abb. 5.2-25 unten). Im Unterschied zu den undulierenden Kurven der restlichen Elemente zeigt As zwischen WLHe4<sub>aqu</sub> und WLHe9<sub>aqu</sub> eine stetige Konzentrationsabnahme, U zwischen WLHe3<sub>aqu</sub> und WLHe8<sub>aqu</sub>; für beide Elemente ist auch von der Substratoberfläche bis zum Horizont mit den Maximalkonzentrationen eine annähernd stetige Entwicklung zu erkennen. Phosphat umschließt den höchsten Konzentrationsbereich und verläuft mit Maxima in WLHe7<sub>aqu</sub> und WLHe8<sub>aqu</sub> konträr zu allen anderen Kurven.

Für das Wetland **Culmitzsch** zeigt die Kombination aller Kurven in einem Diagramm die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe ohne distinkte Extremwerte (Abb. 5.2-26 oben). Ausnahme wiederum ist PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, das neben hoher Schwankungsbreite einen konträren Trend zeigt, ebenso wie U (Abb. 5.2-26 unten). Erhöhte Schwankungen zeigen weiterhin As, Co und Fe. Im Unterschied zu den hohen r<sub>s</sub>-Werten zwischen den Konzentrationen der meisten Elementen und der Tiefe (Kap. 5.2.3.2.3) ist anhand der

Kurvenverläufe zu erkennen, dass es sich nur um geringfügige Konzentrationsanstiege mit der Tiefe handelt. Der Trend ist bei dem geringen Probenumfang ( $n=5$ ) und den generell geringen Konzentrationsspannen nicht signifikant. Ebenso undeutlich und zusätzlich unstetig ist die Abnahme der rangkorrelierten Elemente  $\text{PO}_4^{3-}$  und U nach unten hin. Die Scatterplots von Culmitzsch veranschaulichen, dass Korrelationskoeffizienten bei einem geringen Probenumfang kaum Aussagekraft besitzen und sich insbesondere Analysefehler deutlich auswirken. Simultan zum Wetland Helmsdorf sind in **Zinnborn** die Kurvenverläufe von Na, Mg, Ca, Sr, Härte und  $\text{SO}_4^{2-}$  über die gesamte Spanne der Elementkonzentrationen parallel, mit Maxima in  $\text{WLZ2}_{\text{aqu}}$  und Minima in  $\text{WLZ5}_{\text{aqu}}$  (Abb. 5.2-27 links), wobei die Werte hoch bis sehr hoch rangkorreliert sind (s. o.). Uran zeigt ein vergleichbares Konzentrationsprofil, doch mit ausgeprägteren Extrema (Abb. 5.2-27 rechts). Mit weniger eindeutigen Maxima und Minima verlaufen auch Co, Cr, Ni, Fe und Cl<sup>-</sup> ähnlich. Obwohl Uran mit F hoch rangkorreliert ist, sind die Kurven sehr unterschiedlich, da Uran extremere Konzentrationsschwankungen zeigt. Eine stetige Abnahme zur Tiefe hin äußert sich bei Cu (bis  $\text{WLZ6}_{\text{aqu}}$ ), F (bis  $\text{WLZ5}_{\text{aqu}}$ ) und Cd (bis  $\text{WLZ4}_{\text{aqu}}$ ). Die restlichen Elemente verlaufen undulierend, dabei vor allem Zink und Uran im breiten Konzentrationsbereich.

Die primäre Zusammensetzung der Porenwässer wird von der Zufuhr und Abfuhr einzelner Elemente im Wetland stark verändert. Eine unnormierte Darstellung des Konzentrationsverlaufs mit der Tiefe würde demzufolge keine Auswertung zulassen, da **sekundäre Prozesse** und **primärer Chemismus** stark überlagert sind. Beispielhaft wurde daher für Uran versucht, solche Veränderungen aus dem Porenwasserprofil zu extrahieren, indem die gemessenen (unnormierten) Konzentrationen mit dem auf Silicium normierten Uran horizontweise in Bezug gesetzt wurden (Abb. 5.2-28). Aus den Konzentrationsverläufen der normierten Konzentrationen ist ersichtlich, dass **Uran** in einigen Horizonten im Unverhältnis zum restlichen Porenwasser deutlich zu- bzw. abgeführt wurde. Im Wetland Helmsdorf zeigt das normierte Profil ein Uran-Maximum in  $\text{WLHe3}_{\text{aqu}}$ , was ein Hinweis auf erhöhte gelöste Urankonzentrationen ist, möglicherweise durch sekundäre Uranzufuhr (vgl. Kap. 5.2.3.1.2). Es könnte sein, dass Uran stabile Lösungskomplexe bildet und daher aufkonzentriert in Lösung bleibt. Bei den unnormierten Analysewerten dagegen steigt die Urankonzentration noch weiterhin an auf ein Maximum in  $\text{WLHe4}_{\text{aqu}}$ . Das bedeutet aber nicht, dass Uran in diesem Horizont sekundär höher in der Lösung aufkonzentriert ist, wenn man das Verhältnis zu Si zum Vergleich nimmt. Auch im Horizont der Probe  $\text{WLCu2}_{\text{aqu}}$  des Wetlands Culmitzsch zeigt sich besonders bei logarithmischer Darstellung (nicht in Abb. 5.2-28) für Uran eine leichte Konzentrationserhöhung gegenüber der auf Si normierten Probe dieses Horizontes, was sekundäre Anreicherung im Porenwasser vortäuscht. In Zinnborn wird aus der logarithmischen Kurvendarstellung besonders im Horizont der Probe  $\text{WLZ5}_{\text{aqu}}$  ein erhöhter Uragehalt sichtbar, der im Vergleich zum Verhältnis bezüglich Silicium nicht auf sekundäre Anreicherung zurückzuführen ist. Diese vergleichende Betrachtung ist für alle Elemente möglich, um Sekundärprozesse abzugrenzen. Weiterhin können Elementbeziehungen untereinander diskutiert werden.

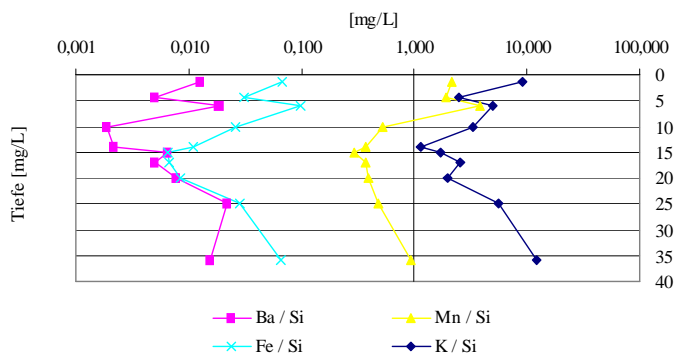
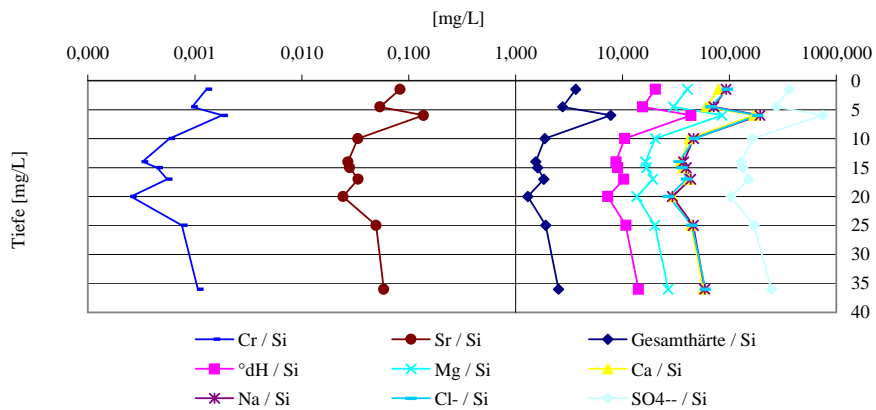
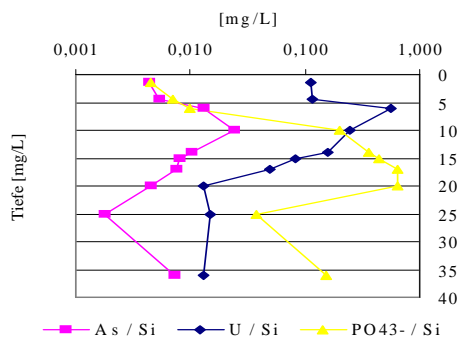


Abb. 5.2-25: Qualitative **Tiefenverteilung** einzelner Elemente in den Porenwässern des Wetland-Profils von **Helmsdorf**. In den Diagrammen sind Elemente mit ähnlichen oder auffälligen Tiefenverläufen kombiniert. Die Elementkonzentrationen wurden mit Silicium **normiert**. (Darstellung halblogarithmisch, nicht quantitativ; Maßstab der Abszissenachse variiert in den Einzeldiagrammen.)



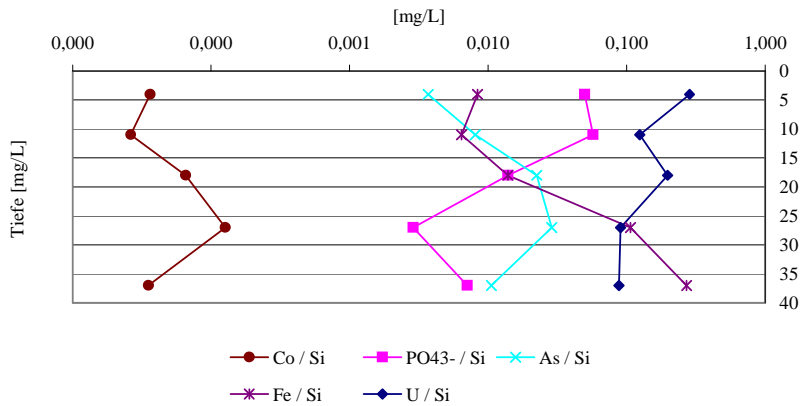
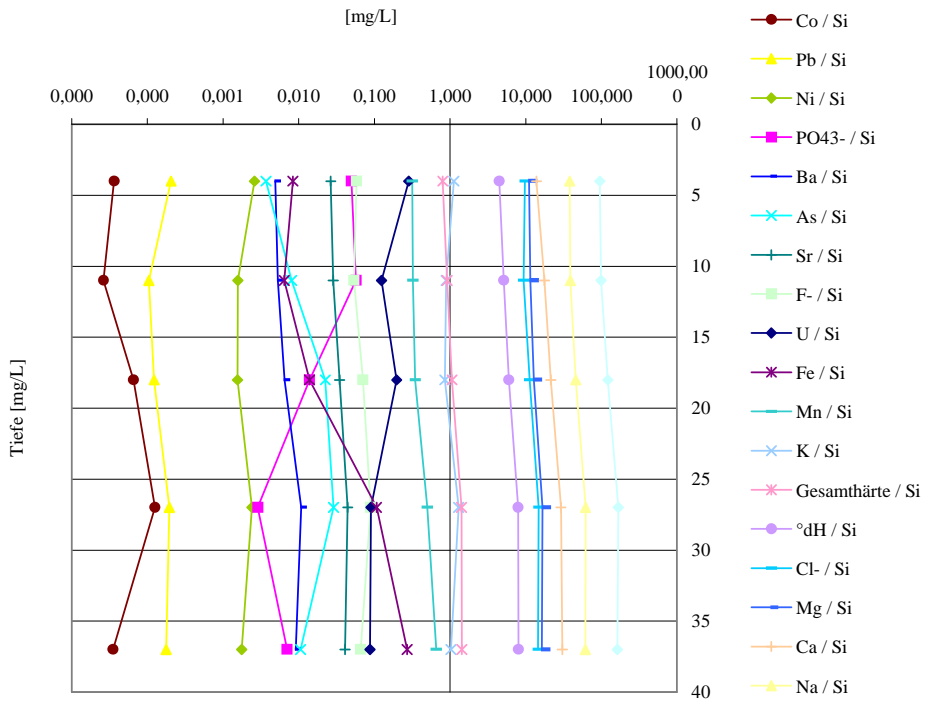


Abb. 5.2-26: Qualitative **Tiefenverteilung** einzelner Elemente in den Porenwässern des Wetland-Profils von **Culmitzsch**. In den Diagrammen sind Elemente mit ähnlichen bzw. auffälligen Tiefenverläufen kombiniert. Die Elementkonzentrationen wurden mit Silicium **normiert**. (Darstellung halblogarithmisch, nicht quantitativ; Maßstab der Achsen variiert in den Einzeldiagrammen.)

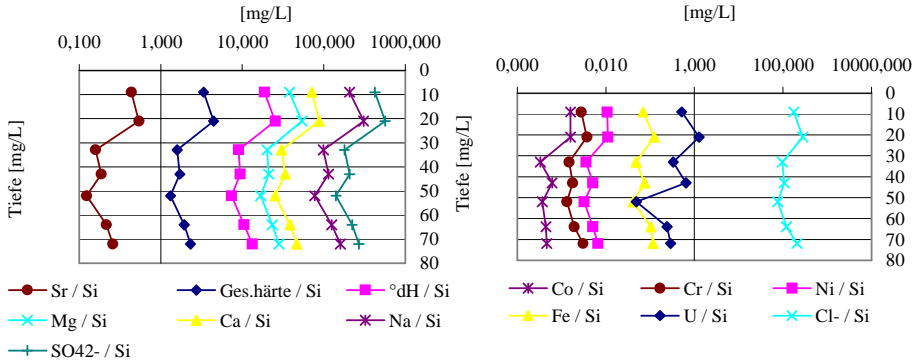


Abb. 5.2-27: Qualitative **Tiefenverteilung** ausgewählter Elemente in den Porenwässern des Wetland-Profils von **Zinnborn**. In den Diagrammen sind Elemente mit ähnlichen Tiefenverläufen kombiniert. Die Elementkonzentrationen wurden mit Silicium **normiert**. (Darstellung halblogarithmisch, nicht quantitativ; Maßstab der Abszissenachse variiert in den Einzeldiagrammen.)

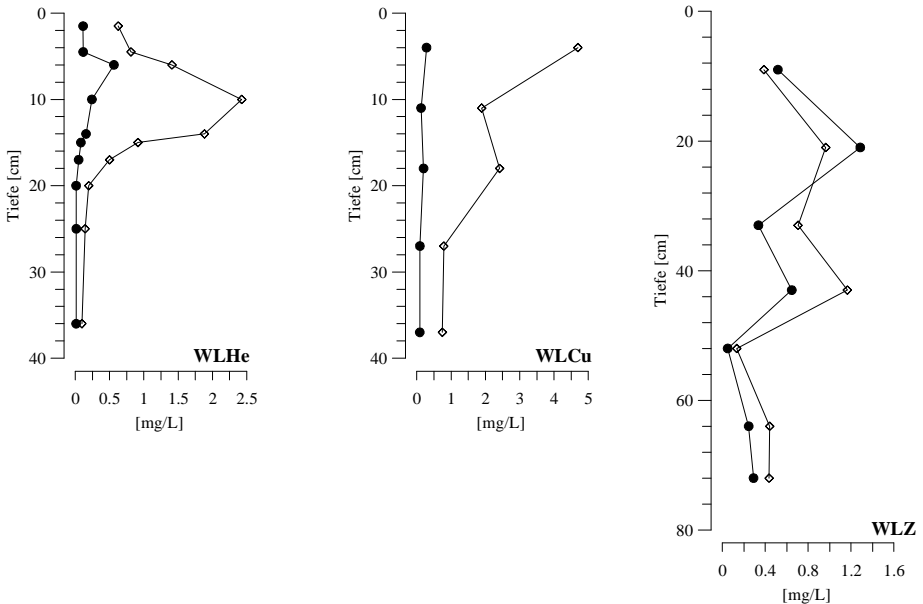


Abb. 5.2-28: **Vergleich** der Profilverläufe der gelösten **Urankonzentrationen** in den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn (WLHe, WLCu und WLZ) mit **normierten** und **unnormierten** Analysewerten. Die Werte der Abszissenachse stellen nur für die unnormierten Profilverläufe absolute Messwerte dar. (Gefüllte Symbole = U/Si [mg/L]; leere Symbole = unnormierte Messwerte von U [mg/L]; Maßstab der Achsen variiert.)

Eine weitere Möglichkeit, um ggf. auch sekundäre Einflüsse auf den Porenwasserchemismus herauszustellen, ist die paarweise Betrachtung einzelner Elementbeziehungen anhand von **Ausgleichsgeraden** nach linearer Regression. Anhand des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  der auf Silicium normierten Werte kann man die Urananreicherung durch einzelne Elemente erklären, jedoch nur qualitativ, wohingegen Rangkorrelationskoeffizienten quantitative Angaben liefern. Will man die Unterschiede zwischen der primären und der sekundär beeinflussten Zusammensetzung des Porenwassers ableiten, könnte man die Tiefenverteilung der normierten Werte mit betrachten und die Kurvenverläufe mit der des Urans vergleichen (vgl. Kap. 5.2.3.1.3). Eine intensive Dynamik im Porenwasserchemismus, insbesondere im Vergleich zu den Substraten, verkompliziert dieses Verfahren jedoch (vgl. Kap. 5.2.3.2.3).

Uran ist im Wetland **Helmsdorf** zur Gesamthärte und zu den Anionen Sulfat und Chlorid korreliert, woraus ggf. Komplexbildungen abzuleiten wären. Zieht man die Rangkorrelationskoeffizienten heran (Tab. 5.2-24), handelt es sich nur um eine geringe Korrelationen. Unnormiert liegen diese Beziehungen nicht vor.

Für das Wetland **Culmitzsch** stellt sich wie bereits bei der Rangkorrelation unnormiert ein genereller Kontaminationsanstieg zur Wetlandoberfläche hin dar, wohingegen die normierten Verhältnisse auf höhere gelöste Schadstoffkonzentrationen in tieferen Horizonten zeigen. Letzteres kann ein Hinweis auf eine sekundäre Anreicherung dieser Elemente in der Tiefe sein, was evt. durch Auflösungen bedingt sein könnte. Es kann aber auch primär durch unterschiedliche Eintragshöhen im Laufe der Zeit begründet sein. Aufgrund des geringen Umfangs an Argumenten ist eine prozessorientierte Auswertung durch Vergleiche von Kurvenverläufen (s. o.) hier wenig aussagekräftig. Uran und Phosphat sind dagegen normiert und unnormiert mit der Tiefe negativ korreliert ( $r_s = -0,90$  und  $r_s = -0,80$ ), also oberflächennah höher konzentriert. Dieses Verhalten könnte durch die Löslichkeit in Abhängigkeit von den Redoxverhältnissen bedingt sein. Die normierten Konzentrationen von Uran und Phosphat sind mittel korreliert ( $r_s$  bzw.  $R^2$ ). Dagegen sind Uran und Sulfat im Wetland Culmitzsch unnormiert hoch korreliert, während die normierten Werte in negativer Beziehung zueinander stehen ( $r_s$  bzw.  $R^2$ , vgl. Tab. 5.2-24). Das könnte darauf hinweisen, dass die Konzentrationsentwicklung von Uran mit der von  $\text{SO}_4^{2-}$  zwar nicht primär, jedoch sekundär innerhalb des Wetlands in Zusammenhang steht, vergleichbar mit der von F. Es sollte sich jedoch nicht um eine Bildung von Uranyl-Lösungskomplexen mit diesen Liganden handeln (Kap. 2.2.1), da das pH-Werte kleiner 5 erfordern würde (BERNHARD et al. 1998). Die Korrelationsanalyse weist dagegen auf Uranyl-Phosphatkomplexe hin ( $r_s$  in Tab. 5.2-24), die bei den vorliegenden pH-Werten, generell zwischen pH 4 und 7,5, stabil sind (SANDINO & BRUNO 1992, BRENDLER et al. 1996).

Im Wetland **Zinnborn** wird wie bei der Rangkorrelation eine Beziehung zwischen den normierten Konzentrationen des gelösten Urans und der Wasserhärte deutlich (Abb. 5.2-29), die auf dem Eintrag von Uranyl-Karbonatkomplexen beruhen könnte (vgl. Kap. 5.2.3.2.3 und 5.5.1.2). Unnormiert lässt sich diese Beziehung nicht erkennen. Ähnliche Zusammenhänge sind anhand der normierten Werte zwischen der gelösten Urankonzentration und den meisten Schwermetallen bzw. (Erd-)Alkalimetallen sowie Sulfat zu beobachteten (vgl. auch Kap. 5.2.3.2.3). Deren Konzentrationen stehen also mit der von Uran im Porenwasser in ursächlichem Zusammenhang.

Wie auch schon bei den Substraten kann durch die Auswertung der Korrelationsanalysen im Porenwasser der drei Wetlands gezeigt werden, dass zwar einzelne Assoziationen auffallen, aber kein dominierender ursächlicher Zusammenhang zwischen der Entwicklung des gelösten Urans und einzelner, möglicher Liganden oder hydrochemisch ähnlicher Elemente besteht. Aus den normierten Konzentrationen sind Prozesse abzuleiten, die vermutlich meist beim primären Eintrag von Uran in die Wetlands eine Rolle gespielt haben und daher in Bezug auf Silicium ähnliche Trends in der



Konzentrationsverteilung aufweisen wie Uran. Die meisten dieser Beziehungen müssen aber im Zuge der Reifung der Porenwässer an Bedeutung verloren haben, wodurch die Korrelation sinkt oder verschwindet. Stark hervortretende Beziehungen zwischen gelöstem Uran und dem Milieu entsprechenden Liganden innerhalb der Wetlands werden nur in Ausnahmen deutlich.

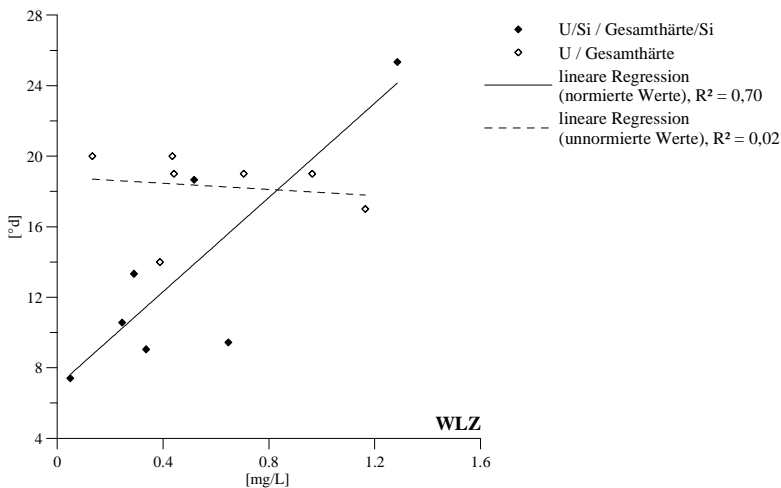


Abb. 5.2-29: **Vergleich der normierten und unnormierten Beziehung** zwischen Uran und der Gesamthärte im Porenwasser des Wetlands Zinnborn. Lineare Darstellung als Scatterplot; nach rechts ist die Urankonzentrationen [mg/L] abgetragen, nach oben die Härte in °d. (Gefüllte Symbole = auf Si normiert; leere Symbole = unnormierte Messwerte; R² = Bestimmtheitsmaß der Regression.)

In allen drei Wetlands zeigen Fe, Mn, U, und As im Tiefenprofil hohe **Streuungen** (Tab. 5.2-30). Die unnormierten Konzentrationen von Uran schwanken in Helmsdorf um den Mittelwert von 0,90 mg/L mit einer relativen Standardabweichung (RSD) von 87 %, in Culmitzsch um 2,11 mg/L mit einem RSD von 77 % und in Zinnborn um 0,60 mg/L bei 60 % RSD. Auch K und Si sind relativ stark gestreut, daneben PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (in Helmsdorf und Culmitzsch), Ba (in Helmsdorf und Zinnborn) sowie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Al (in Zinnborn).

Tab. 5.2-30: Ausgewählte Elemente mit hohen **Streuungen** der Porenwasser-Konzentrationen im Tiefenverlauf: Darstellung des arithmetischen Mittels (MW), des Minimal- und Maximalwertes (Min, Max) und der prozentuellen Standardabweichung des Mittelwertes (RSD MW) für die Porenwässer jedes Wetlands. (Leere Felder = keine ausgeprägte Streuung; Werte **unnormiert**.)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>K</i>	<i>Si</i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>	<i>Ba</i>	<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	<i>Al</i>
<i>Helmsdorf (WLHe)</i>										
MW [mg/L]	0,23	6,86	0,90	0,08	34,30	9,25	2,91	0,08		
RSD MW [%]	60	51	87	87	70	33	114	75		
Min [mg/L]	0,07	3,28	0,10	0,02	12,30	5,00	0,05	0,02		
Max [mg/L]	0,50	13,25	2,43	0,24	90,00	15,00	9,70	0,21		

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>K</i>	<i>Si</i>	$PO_4^{3-}$	<i>Ba</i>	$NO_3^-$	<i>Al</i>
<i>Culmitzsch (WLCu)</i>										
<b>MW [mg/L]</b>	<b>0,73</b>	<b>4,87</b>	<b>2,11</b>	<b>0,16</b>	<b>12,50</b>	<b>12,22</b>	<b>0,41</b>			
<i>RSD MW [%]</i>	130	12	77	60	31	30	99			
Min [mg/L]	0,10	4,25	0,75	0,06	8,72	8,50	0,05			
Max [mg/L]	2,31	5,60	4,69	0,27	18,60	16,50	0,87			
<i>Zinnborn (WLZ)</i>										
<b>MW [mg/L]</b>	<b>0,12</b>	<b>0,20</b>	<b>0,60</b>	<b>0,00</b>	<b>42,24</b>	<b>1,84</b>		<b>0,13</b>	<b>36,43</b>	<b>0,15</b>
<i>RSD MW [%]</i>	39	23	60	55	95	24		39	65	67
Min [mg/L]	0,05	0,14	0,13	0,00	20,80	1,50		0,06	8,00	0,05
Max [mg/L]	0,19	0,27	1,16	0,01	133,00	2,70		0,20	67,00	0,31

#### 5.2.3.2.5 Modellierung thermodynamisch übersättigter Phasen

Nach den ermittelten Redoxpotenzialen und den jeweils gemessenen pH-Werten müsste in den meisten der untersuchten Horizonte in Helmsdorf und Culmitzsch eine Ausfällung reduzierter Uranspezies möglich sein. Rein thermodynamisch sollte ab einem Potenzial von +280 mV und darunter die Reduktion erfolgen (MEINRATH 1998), und damit die Präzipitation vierwertiger Uranminerale. Eine theoretische Überprüfung dieser Aussage ist mit einer thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung möglich. Mit Hilfe der **Simulationssoftware PhreeQC** (PARKHURST 1995) in Kombination mit der Datenbank Minteq (ALLISON et al. 1991) wurden für den Lösungsinhalt die **aquatische Speziation** und **Sättigungsindizes** berechnet (Abb. 5.2-31 bis 5.2-33). Das Programm löst simultan nichtlineare Gleichungssysteme aus der Aufstellung der Massenbilanz und anschließender Substitution des Massenwirkungsgesetz für die Auflösung fester Phasen bzw. für die Komplexbildung. Die Lösung des Gleichungssystems zur Speziation gelöster Kationen und Anionen wird iterativ ermittelt, wobei für alle Spezies Aktivität und Aktivitätskoeffizienten sowie für Mineralphasen Redoxpotenziale und Sättigungsindizes erhalten werden. Sättigungsindizes wurden nach der Formel  $SI = \log_{10}(IAP/K_L)$  berechnet. IAP stellt das Ionenaktivitätsprodukt aus den Aktivitäten der beteiligten Ionen dar. Der Parameter  $K_L$  ist die temperaturbezogene Gleichgewichtskonstante für eine spezielle Lösungsreaktion, kurz das Löslichkeitsprodukt, berechnet nach der van't-Hoff-Gleichung. Bei negativen Werten für SI ist die Wasserprobe in Bezug auf die betrachtete Festphase untersättigt ( $IAP < K_L$ ), bei positiven übersättigt. Ein SI von 1 bedeutet dabei eine 10-fache Übersättigung, SI=2 drückt 100-fache Übersättigung aus. Erst ab SI-Werten größer + bzw. -0,2 ist Fällung bzw. Lösung anzunehmen, der Bereich dazwischen wird als Quasi-Gleichgewichtszustand gesehen (STUMM & MORGAN 1981). Im Fazit können die erhaltenen SI-Werte als Indikatoren für das Potenzial für Auflösung oder Ausfällung von Phasen interpretiert werden, wobei es sich um rein thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ohne Einbeziehung der Kinetik der Reaktionen handelt.

Bei Berechnungen mit PhreeQC bleibt die Komplexbildung von Uran auf **anorganische Spezies** beschränkt, da für relevante  $C_{org}$ -Verbindungen (Huminsäuren, Fulvosäuren) nur thermodynamische Daten verfügbar sind, die an speziellen synthetischen oder ausgewählten natürlichen Huminstoffen ermittelt wurden (z. B. MARQUARDT 2000). Diese Problematik stellt bei Speziationsberechnungen für Wässer aus organikreichen Wetlands ein nicht unerhebliches Manko dar, jedoch ist in den untersuchten Wetlands nur bei Zinnborn eine hohe Korrelation zwischen U und DOC vorhanden, die eine Bedeutung von Uran-Organik-Komplexen impliziert (s. u.). Andererseits kann Sorption an organischen Feststoffen die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen gelöstem und mineralisiertem Uran verhindern, sodass eine Uranuntersättigung der Lösung nicht die Ursache geringen

Uranzuströms, sondern der Ausdruck bedeutender Adsorption sein kann (ZIELINSKI et al. 1987). Andere Einschränkungen bei der Anwendung von PhreeqC auf die Porenwässer war die Verwendung der gemessenen Redoxspannungen, wobei die im Gelände ermittelten  $E_H$ -Werte eingesetzt wurden, die das tatsächlich herrschende Milieu nur bedingt wiedergeben (vgl. Kap. 5.3). Einschränkung wirkten sich weiterhin die nicht durchführbaren Analysen der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen im Porenwasser aus. Bei „kleiner-als“-Angaben wurden wiederum die halben Werte der angegebenen Nachweisgrenze angesetzt. Obwohl damit Fehler einkalkuliert werden, konnten die Porenwasser-Reaktionen nur auf diese Weise realitätsnäher simuliert werden. Die Simulationsergebnisse für übersättigte Phasen zeigen theoretische Mineralausfällungen, von denen einige im hier betrachteten Umfeld (Normaldruck, Normaltemperatur) nicht von Bedeutung sind; sie wurden in den Plots der Abb. 5.2-30 bis 5.2-33 dennoch aufgelistet.

Die Simulation mit PhreeqC zeigt für einzelne Substrathorizonte eine **Übersättigung von** oxidierten und reduzierten **Uranmineralen**. In **Helmsdorf** befindet sich das Freiwasser für die U(VI)-Phasen Schoepit  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  und für  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$  im Quasi-Gleichgewicht. Bereits an der Substratoberfläche (0-3 cm Tiefe) könnte thermodynamisch zusätzlich Pechblende ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ), Uraninit ( $\text{UO}_2$ ) und  $\text{USiO}_4$  ausgefällt werden. Ab 3 cm Tiefe sind Schoepit und  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$  nicht mehr übersättigt, jedoch würde im Horizont von 8-12 cm Substrattiefe neben den anderen Uranphasen Na-Autunit  $(\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2)$  ausfallen können. Die Übersättigung der Pechblend in  $\text{WLHe1}_{\text{aqu}}$  bis  $\text{WLHe4}_{\text{aqu}}$  mit SI-Werten um 2,5 bis 16,5 ist äußerst hoch. In **Zinnborn** ist die Uranylphosphat-Verbindung  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_3$  im Freiwasser deutlich übersättigt, ebenso ab 18 bis 75 cm Substrattiefe ( $\text{WLZ2}_{\text{aqu}}$ - $\text{WLZ7}_{\text{aqu}}$  mit SI von 0,5 bis 3,0). Einen sehr hohen Sättigungsindex von 11 zeigt die Pechblende  $\text{U}_4\text{O}_9$  in  $\text{WLZ5}_{\text{aqu}}$ . In diesem Horizont von 45-60 cm Tiefe ist zudem die Pechblende  $\text{U}_3\text{O}_8$ , Uraninit  $\text{UO}_2$ , das Uranylphosphat und  $\text{USiO}_4$  übersättigt (SI von 0,46 bis 3,4). In  $\text{WLZ4}_{\text{aqu}}$  befindet sich Schoepit im Quasi-Gleichgewicht,  $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$  ist geringfügig untersättigt (SI -0,42). Auffälligerweise sind in beiden Wetlands Uranausfällungen in den Horizonten zu erwarten, in denen die anderen Mineralphasen rückläufige Sättigungsindizes zeigen ( $\text{WLHe2}_{\text{aqu}}$ ,  $\text{WLHe3}_{\text{aqu}}$ ,  $\text{WLZ5}_{\text{aqu}}$ ). Im Vergleich zu Helmsdorf sind in Zinnborn weniger Uranminerale thermodynamisch übersättigt, dabei auch mit geringeren SI-Werten. Insgesamt sind die Sättigungsindizes in Zinnborn bei geringeren Spannbreiten etwas geringer, die Ähnlichkeit der Porenwasserchemismen drückt sich jedoch auch aus in der Art der Mineralphasen, die an beiden Standorten potenziell ausfallen könnten.

Auffällig übersättigt sind in **Helmsdorf und Zinnborn** alle möglichen Formen **eisenreicher Phasen**, die v. a. Tonminerale (Nontronit, Montmorillonit), Eisenhydroxide (z. B. Goethit, Ferrihydrit), Eisenoxide (z. B. Hämatit) und Eisensulfate (Jarosit) bilden. Jarositbildung ist in Bergbauwässern jedoch kinetisch gehemmt (BIGHAM 1994). Ferrihydrit ist eine metastabile Zwischenphase der Goethit-Bildung (BIGHAM et al. 1996) und ein Bestandteil des sogenannten „ochre“, der als typisches Wetlandsediment bei eisenreichen Bergbauwässern entstehen kann (z. B. GAGLIANO et al. 2004). Die gering übersättigten **Aluminiumhydroxide** Gibbsit ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Boehmit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) und Diaspor  $[\text{AlO}(\text{OH})]$  und die in Zinnborn deutlich (SI 4-6) übersättigten **Hydroxysulfate** wie Alunit  $(\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2)$  wurden auch anderswo als schlecht kristalline Minerale in AMD-beeinflussten Oberflächenwässern beschrieben (NORDSTROM 1979). Es handelt sich dabei um typische pedogene Minerale. Besonders die Mischminerale der Alunit-Jarosit-Gruppe werden mit der Pyritoxidation in Bergbauwässern in Verbindung gebracht, wo sie als pH-Puffer wirken (LOWSON 1982). Dass Aluminiumphasen im betrachteten natürlichen System thermodynamisch gefällt werden können, zeigen die Befunde der REM-Analytik (Kap. 5.5.3.5). Einige **Kupfer-** und **Chromverbindungen** sind in beiden Wetlands mit SI-Werten um 5 bis 10 stark übersättigt. **Barium** ist in Helmsdorf als Baryt (SI um 1) thermodynamisch im Ungleichgewicht, in Zinnborn zusätzlich als Bariumarsenat (SI um 5), das

in der Natur nicht vorkommt (WOLKERSDORFER 1995), wohl aber als übersättigte Phase im Bergbaumilieu nicht untypisch ist. Weiterhin fallen in beiden Wetlands sehr hohe bis hohe Sättigungsindizes verschiedener sekundärer **Tonminerale** auf. Bezüglich **Gips** und **Anhydrit** befindet sich Helmsdorf im Quasigleichgewicht. **Tiefenentwicklungen** der Übersättigungen sind in Helmsdorf nur bei den Uranphasen deutlich. Tiefenunterschiede zeigen K-Jarosit und Ferrihydrit, die ausschließlich in den Proben WLHe<sub>1</sub><sub>aq</sub> und WLHe<sub>10</sub><sub>aq</sub> sowie WLHe<sub>9</sub><sub>aq</sub> und WLHe<sub>10</sub><sub>aq</sub> übersättigt sind. Die hohen **Mangan**gehalte der Helmsdorf-Porenwässer sollten thermodynamisch zur MnHPO<sub>4</sub>-Ausfällung führen. In Zinnborn zeigt nur Uran tiefenabhängig deutlich unterschiedliche Ungleichgewichte zum Porenwasser. Während zu den hohen gelösten Sulfatkonzentrationen in Helmsdorf und Zinnborn äquivalente Mineralphasen übersättigt sind, bleiben Strontiumminerale, darunter auch der uranhaltige Sr-Autunit, trotz hoher Sr-Gehalte stark untersättigt. In WLHe<sub>2</sub><sub>aq</sub> und WLHe<sub>8</sub><sub>aq</sub> sowie WLZ<sub>2</sub><sub>aq</sub> und WLZ<sub>5</sub><sub>aq</sub> wurden bei den meisten Eisenphasen im Unterschied zu den restlichen Substrathorizonten viel geringere Übersättigungen simuliert; entsprechende Konzentrationsausprägungen im Porenwasserchemismus sind nicht zu erkennen.

Bei der Simulation des Porenwasserchemismus im Wetland **Culmitzsch** ist zu berücksichtigen, dass im Gelände kontrastierend zu Helmsdorf und Zinnborn negative E<sub>H</sub>-Werte gemessen wurden und in die SI-Berechnungen eingehen. Im Wetland Culmitzsch sind insgesamt mehr Mineralphasen übersättigt (Abb. 5.2-32) und die positiven Sättigungsindizes der Porenwässer in Culmitzsch sind weniger gestreut als in den beiden anderen Standorten, wie an der Länge der Boxen der Box-Whisker-Plots zu sehen ist; homogene SI-Werte sind überwiegend in den Horizonten WLCu<sub>1</sub><sub>aq</sub> bis WLCu<sub>4</sub><sub>aq</sub> zu finden. Abweichend von den Porenwässern sind in der Freiwasserprobe WLCu<sub>aq</sub> weniger und auch andere Mineralphasen übersättigt (z. B. Goethit und Cuprit) bzw. die gleichen Mineralphasen teilweise deutlich geringer, teilweise höher übersättigt. Diese höhere Übersättigung tritt vorwiegend bei Kupfersulfiden und eisenreichen Mineralphasen auf. Eine ähnlich hohe Übersättigung von Magnetit und Pyrit wurde auch im Horizont WLCu<sub>5</sub><sub>aq</sub> simuliert. In Culmitzsch treten die höchsten aquatischen Urankontaminationen auf, was sich deutlich an den SI-Werten der **Uranphasen** ausdrückt; U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ist von allen Mineralphasen am höchsten übersättigt, bei zugleich hoher Streuung der Sättigungsindizes (SI = 15 bis 21). Besonders im Freiwasser sind Pechblende (U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Uraninit (UO<sub>2</sub>), USiO<sub>4</sub>, Schoepit (UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) und β-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> übersättigt (SI von 0,2 bis 21). Im Substrat sind Schoepit und β-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> nicht mehr übersättigt, doch befindet sich amorphes UO<sub>2</sub> in den Horizonten WLCu<sub>1</sub><sub>aq</sub> und WLCu<sub>3</sub><sub>aq</sub> zusätzlich im Quasigleichgewicht. Die Pechblende U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> mit gemischtem Uran-Oxidationszustand sowie die U(IV)-Minerale USiO<sub>4</sub> und Uraninit werden in allen Horizonten als deutlich übersättigt simuliert (SI von 1 bis 21), vergleichbar nur dem Uranylphosphat in Zinnborn. Die Pechblende U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> tritt dagegen etwas zurück, ist aber im Freiwasser (SI = 10) und ab 31 cm Tiefe in WLCu<sub>5</sub><sub>aq</sub> (SI = 5) am deutlichsten im Ungleichgewicht. Auffällig hoch übersättigt sind verschiedene **Kupfersulfid**-Phasen (SI-Mittelwerte 14 bis 15), zumal die Kupferkonzentrationen in Culmitzsch vergleichsweise hoch sind, aber auch ein **Arsen**-Sulfid (MW SI = 9). **Eisenreiche Verbindungen** spielen ebenso wie in den anderen Wetlands eine große Rolle, wobei sich in verschiedenen Eisen- wie auch Schwefelspezies innerhalb von Culmitzsch vor allem die E<sub>H</sub>-Unterschiede ausdrücken, die in den Horizonten von WLCu<sub>1</sub><sub>aq</sub> bis WLCu<sub>4</sub><sub>aq</sub> mit den am stärksten negativen Werten (E<sub>H</sub> von -100 bis -150 mV) gemessen wurden. Hier wird deutlich, dass sich die Schwierigkeiten der elektrochemischen Bestimmung des Redoxpotenzials problematisch auf das Ergebnis der Simulation auswirken. Zu den typischen pedogenen Mineralphasen, den Tonmineralen und zu den Al-, SiO<sub>2</sub>-, Cr- und Ba-Phasen, die auch in Helmsdorf und Zinnborn zu finden sind, kommen in Culmitzsch neben den oben genannten Auffälligkeiten noch weitere **Feldspäte**, unterschiedlichste **Sulfidminerale** sowie **Phosphat**verbindungen als übersättigte Spezies dazu. Natriumphasen bleiben überwiegend untersättigt.

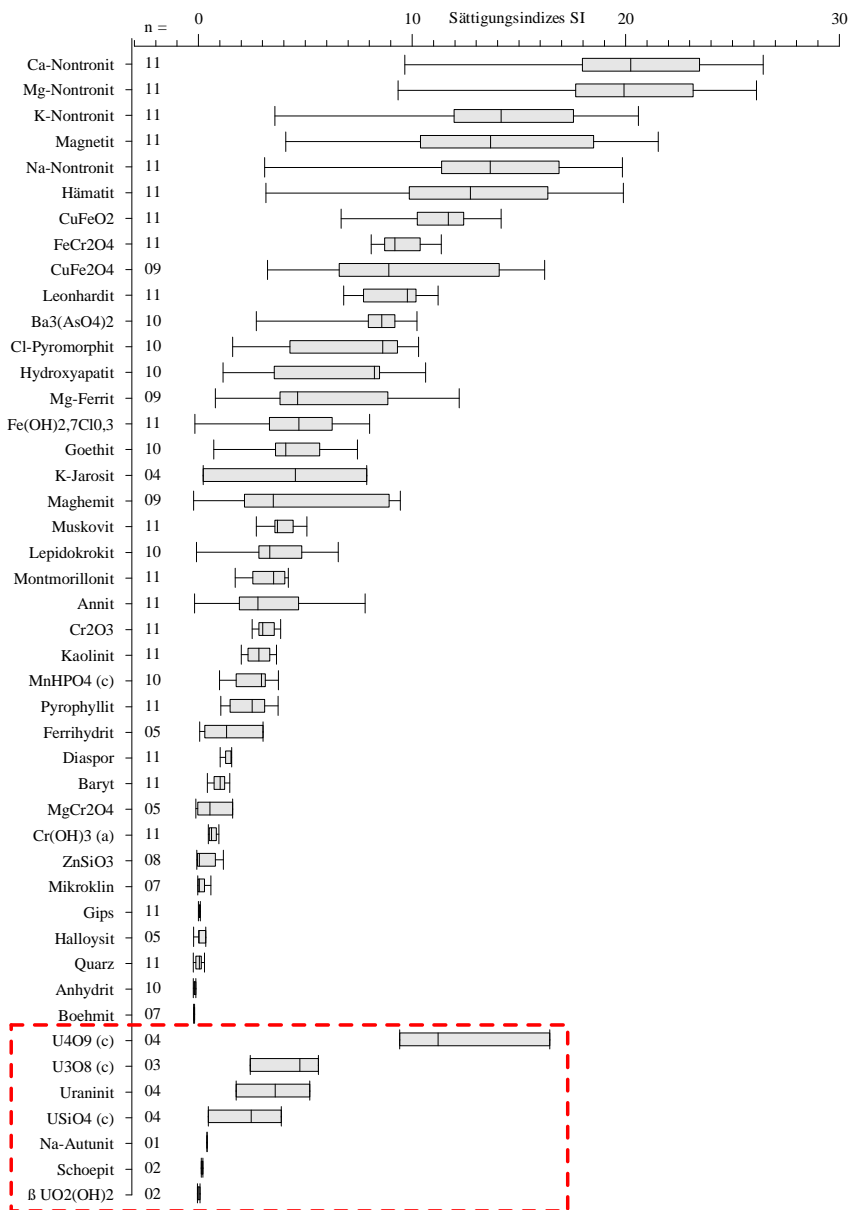


Abb. 5.2-31: Box-Whisker-Plots der Sättigungsindizes (SI) der in den analysierten Frei- und Porenwässern von Helmsdorf übersättigten Mineralphasen. Thermodynamische Simulation anhand der Analysewerte von  $WLHe_{\text{aq}}$  und  $WLHe1_{\text{aq}}$  bis  $WLHe10_{\text{aq}}$  mit PhreeqC und Minteq-Datenbank. (n = Anzahl der Proben, max. n = 11; n < 3 wurden weggelassen, mit Ausnahme von Uranphasen; Uranphasen hervorgehoben.)

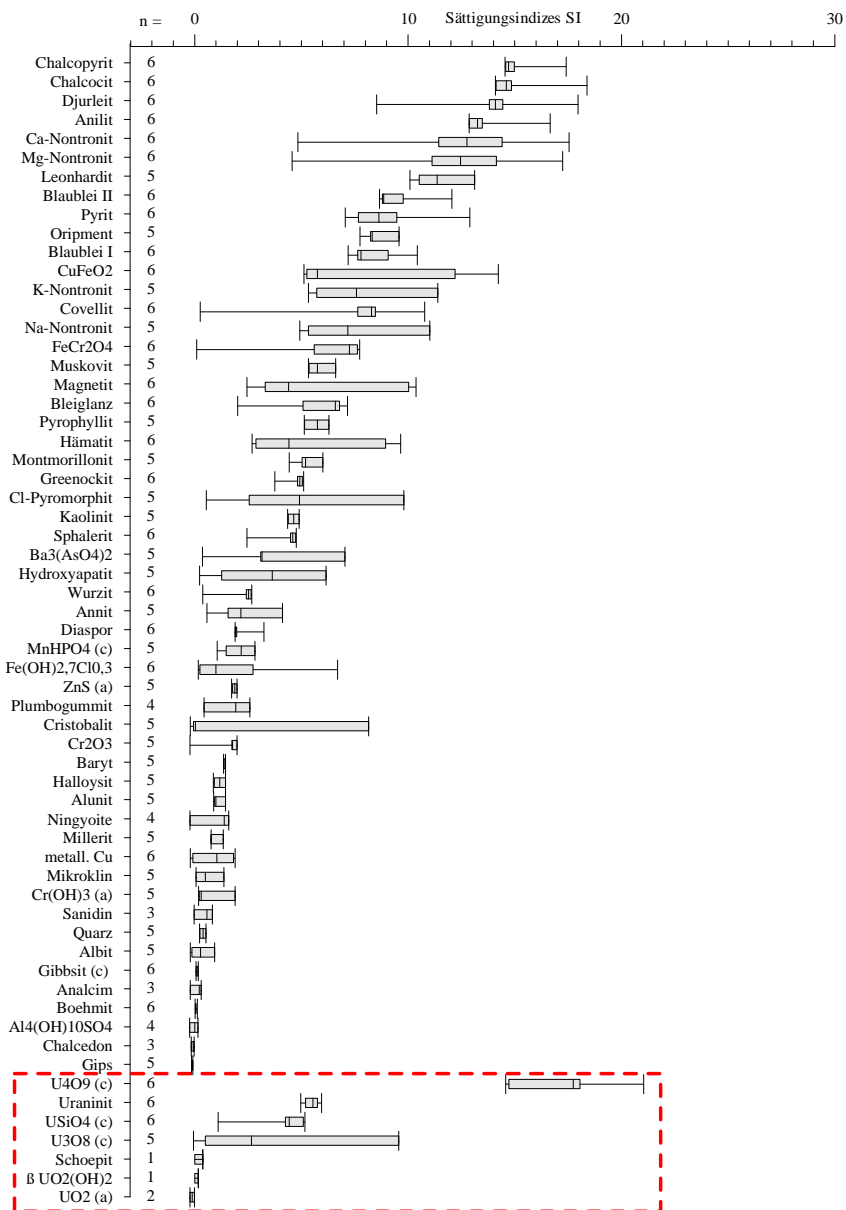


Abb. 5.2-32: Box-Whisker-Plots der **Sättigungsindizes** (SI) der in den analysierten Frei- und Porenwässern von **Culmitzsch** übersättigten Mineralphasen. Thermodynamische Simulation anhand der Analysewerte von  $WLCu_{\text{aqu}}$  und  $WLCu_{1\text{aqu}}$  bis  $WLCu_{5\text{aqu}}$  mit PhreeqC und Minteq-Datenbank. (n = Anzahl der Proben, max. n = 6; Uranphasen hervorgehoben.)

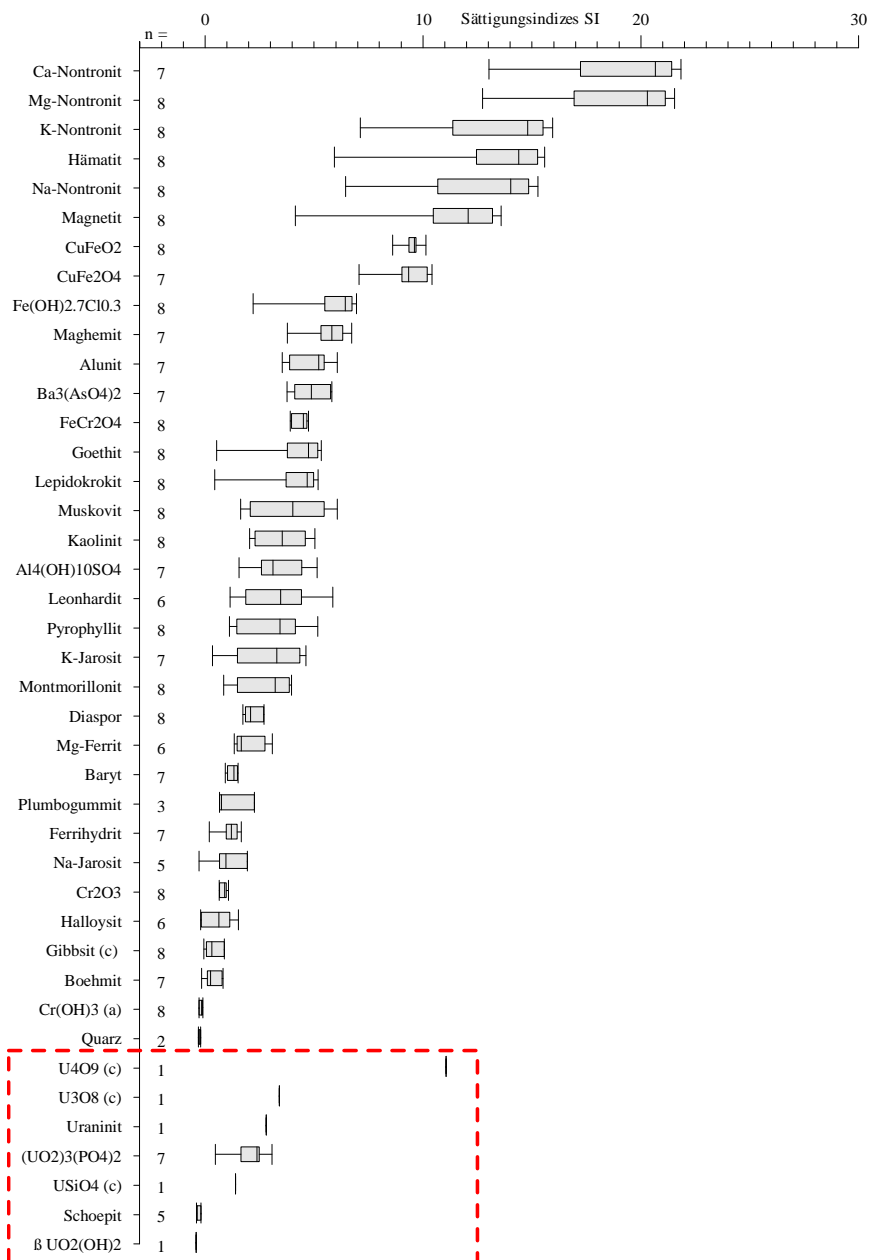


Abb. 5.2-33: Box-Whisker-Plots der **Sättigungsindizes** (SI) der in den analysierten Frei- und Porenwässern von **Zinnborn** übersättigten Mineralphasen. Thermodynamische Simulation anhand der Analysewerte von WLZ<sub>aq</sub> und WLZ<sub>1aq</sub> bis WLZ<sub>7aq</sub> (PhreeqC, Minteq-Datenbank). (n = Anzahl der Proben, max. n = 8; Uranphasen hervorgehoben.)

### 5.2.3.2.6 Gelöster Kohlenstoff, Gegenüberstellung mit Uran

Da Uran und andere Schadstoffe im Porenwasser mit **gelöstem Kohlenstoff** oder dessen Verbindungen Lösungskomplexe bilden können und dabei aus dem Wetlands substrat remobilisiert werden können (ZIELINSKI & MEIER 1988, AMRHEIN et al. 1993, KUPSCH 1998), wurden die Anteile des Kohlenstoffs im Wasser bestimmt. Kohlenstoff wird generell an unfiltrierten und an < 45 µm filtrierten Proben analysiert, um den Vergleich zwischen partikulär oder kolloidal gelöstem C zu echt gelöstem C zu ermöglichen. In den Wetlandproben scheiterte die Analyse der unfiltrierten Wasserproben aber daran, dass aufschwimmende organische Vegetationspartikel die Ansaugnadel des Analysegerätes verstopften. Daher wurden nur echt gelöste C-Anteile ermittelt.

Tab. 5.2-34: Analyse des gelösten Kohlenstoffs als DC und DOC in Lösungen der Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn. Aus der Differenz errechnet sich der DIC. Den Analysen des **gelösten Kohlenstoffs** im Frei- und Porenwasser (Analysegerät DIMA-TOC 100) wurden Analysen des aus dem Substrat **eluierbaren Kohlenstoffs** (Analysegerät High TOC) gegenübergestellt. (- = nicht bestimmt, da Porenwasser-menge nicht ausreichend; kursive Werte: DC- und DOC-Bestimmung im Freiwasser der Standorte.)

Probe	Wasser			Eluat		
	DC [mg/L]	DIC. [mg/L] (berechnet)	DOC [mg/L]	DC [ppm]	DIC [ppm] berechnet	DOC [ppm]
WLHe	36	23	<b>13</b>			
WLHe1	39	4,9	<b>34</b>	2358	846	1513
WLHe2	27	5,8	<b>21</b>	2408	756	1652
WLHe3	24	5,7	<b>18</b>	3032	927	2105
WLHe4	36	7,0	<b>29</b>	2720	548	2172
WLHe5	44	12	<b>32</b>	2706	672	2035
WLHe6	42	7,3	<b>35</b>	2391	403	1987
WLHe7	50	13	<b>37</b>	2337	272	2065
WLHe8	55	3,8	<b>51</b>	1260	83	1177
WLHe9	166	88	<b>78</b>	2268	276	1992
WLHe10	31	0,4	<b>30</b>	807	75	732
WLCu	7,8	0,9	<b>6,9</b>			
WLCu1	23	1,8	<b>21</b>	880	365	515
WLCu2	21	1,3	<b>20</b>	1181	467	713
WLCu3	18	0,8	<b>17</b>	739	372	367
WLCu4	17	1,1	<b>16</b>	686	366	321
WLCu5	21	1,2	<b>20</b>	677	476	202
WLZ	-	-	<b>22</b>			
WLZ1	-	-	<b>12</b>	1733	36	1697
WLZ2	-	-	<b>13</b>	1288	47	1241
WLZ3	-	-	<b>18</b>	1290	32	1258
WLZ4	-	-	<b>26</b>	1645	25	1620
WLZ5	-	-	<b>25</b>	1192	18	1174
WLZ6	-	-	<b>24</b>	993	26	967
WLZ7	-	-	<b>19</b>	872	28	844



Die Bestimmung des gelösten Kohlenstoffs als DC und DOC erfolgte an filtrierten Wasserproben von Helmsdorf und Culmitzsch, während die Porenwassermengen bei Zinnborn nach den Versuchen an unfiltrierten Proben nicht mehr ausreichten. Aus diesem Grund wurde eine weitere C-Analyse an Eluaten vorgenommen, die durch Schütteln mit bidestilliertem Wasser während der sequenziellen Extraktion (Schritt 1, vgl. Kap. 5.4) hergestellt wurden. Der im Eluat gelöste Kohlenstoff wurde auf die Menge des eingewogenen Substrates rückgerechnet, weshalb die DC-, DIC- und DOC-Werte in ppm (mg/kg) angegeben sind. Deutlich wird, dass diese Eluatwerte nicht direkt mit den Porenwasserwerten vergleichbar sind (Tab. 5.2-34), was sich auch in dem unterschiedlichen Verhältnis der einzelnen Spezies untereinander ausdrückt. Während sich die prozentuellen DIC-DOC-Unterschiede im Wasser und im Eluat aus dem Wetland Helmsdorf in den gleichen Größenordnungen bewegen, sind sie in Culmitzsch im Eluat um eine Größenordnung niedriger. Dort sind jedoch DC und DOC zwischen Wasser und Eluat hoch rangkorreliert (Tab. 5.2-35).

Betrachtet man nur die **DOC-Gehalte im Wasser**, zeigt das Wetland Culmitzsch mit 16,8 mg/L den niedrigsten Mittelwert (MW) zwischen den Extrema von 7 bis 21 mg/L (Abb. 5.2-34). Im Wetland Zinnborn wurde als DOC-Mittelwert 19,6 mg/L bestimmt, bei einer Spanne zwischen 12 und 26 mg/L. Das Wetland Helmsdorf hat mit einem Mittelwert von 34,4 mg/L und DOC-Werten zwischen 13 und 78 mg/L das höchste Potenzial, dass Uran mit gelöstem organischem Kohlenstoff ausgetragen wird. Generell sind die DOC-Gehalte äußerst hoch, vergleicht man sie mit typischen Werten im Grundwasser (0,5 bis 1,5 mg/L) oder auch in Sümpfen (10 bis 50 mg/L DOC) (SIGG & STUMM 1995). Der **eluierbare Kohlenstoff** ist in Culmitzsch mit einem Mittelwert von 424 ppm (202-713 ppm) deutlich niedriger als in Zinnborn (MW 1257 ppm, Bereich 844-1697 ppm). In Helmsdorf konnten mit mittleren 1743 ppm bei einer Spanne von 732 bis 2172 ppm die höchsten Gehalte an organischem Kohlenstoff eluiert werden.

Mit einer Gegenüberstellung der gemessenen **C- und U-Konzentrationen** im Wasser kann beurteilt werden, ob der gelöste Kohlenstoff (DC, DIC, DOC) die Löslichkeit des Urans dominant beeinflusst. Von den unnormierten Wertmatrizes wurden **SPEARMAN-Korrelationsfaktoren**  $r_s$  bestimmt, sowie nach Normierung beider Analyten auf Silicium (Tab. 5.2-35). Unnormiert ist in **Helmsdorf** eine mittlere negative Rangkorrelation zwischen DOC und Uran abzuleiten ( $r_s = -0,64$ ). Mit Normierung ist in Helmsdorf wiederum DOC mit U negativ rangkorreliert ( $r_s = -0,65$ ), wofür keine einfachen kausalen Hintergründen gefunden werden können. In **Culmitzsch** zeichnet sich dagegen normiert eine hohe positive Rangkorrelation zwischen DIC und U ab ( $r_s = 0,70$ ), was bedeuten könnte, dass eine Verbindung zwischen Karbonaten und Uran in der Lösung besteht. Genau gegenteilige Hinweise lieferte die Rangkorrelationsmatrix des Porenwasserchemismus (s. o.). Dort ist die Wasserhärte (und daher vermutlich auch  $\text{HCO}_3^-$ ) mit Uran negativ rangkorreliert. Es ist anzunehmen, dass der Umfang der Argumente je Matrix ( $n = 5$ ) zu gering ist. Bei **Zinnborn** gibt es in den Porenwasserproben keine Rangkorrelationen zwischen Uran und DOC.

Wenn die **eluierbaren DOC-Werte** auf das gelöste **Uran** bezogen werden, ergeben sich etwas deutlichere Zusammenhänge. Unnormiert ist Uran in Helmsdorf mit DC / DIC / DOC mittel bis sehr hoch rangkorreliert ( $r_s = 0,94 / 0,67 / 0,70$ ), in Culmitzsch mit DC und DOC hoch ( $r_s = 0,70$ ), dabei mit DIC negativ ( $r_s = -0,70$ ). Eine Beziehung zwischen normierten U- und C-Werten ist in den Eluaten von Culmitzsch bei DC und DIC als hohe negative Rangkorrelation abzulesen ( $r_s = -0,89$ ), in Zinnborn bei DC und DOC als hohe positive Rangkorrelation ( $r_s = 0,77$ ).

Tab. 5.2-35: Darstellung der SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten  $r_s$  für Uran in Beziehung zum gelösten Kohlenstoff DC, DIC und DOC im Porenwasser bzw. im Eluat der Wetlands Helmsdorf (WLHe, n=10), Culmitzsch (WLCu, n=5) und Zinnborn (WLZ, n=7). Für die linke Seite der Tabelle wurden die Werte unnormiert verwendet, in der rechten Seite wurden alle Werte auf Si normiert. ( $r_s \geq \pm 0,70$  sind hervorgehoben.)

WLHe									
Wasser	DC	DIC	DOC	Uran		DC/Si	DIC/Si	DOC/Si	U/Si
DC	1				DC/Si	1			
DIC	0,419	1			DIC/Si	0,667	1		
DOC	<b>0,888</b>	0,118	1		DOC/Si	0,647	0,055	1	
Uran	<b>-0,360</b>	0,300	<b>-0,636</b>	1	U/Si	<b>-0,149</b>	0,374	<b>-0,651</b>	1
Eluat	DC	DIC	DOC	Uran		DC/Si	DIC/Si	DOC/Si	U/Si
DC	1				DC/Si	1			
DIC	<b>0,818</b>	1			DIC/Si	<b>0,900</b>	1		
DOC	<b>0,745</b>	0,406	1		DOC/Si	<b>0,991</b>	<b>0,882</b>	1	
Uran	<b>0,939</b>	0,673	<b>0,697</b>	1	U/Si	0,227	0,349	0,198	1
WLCu									
Wasser	DC	DIC	DOC	Uran		DC/Si	DIC/Si	DOC/Si	U/Si
DC	1				DC/Si	1			
DIC	<b>0,812</b>	1			DIC/Si	0,664	1		
DOC	<b>1</b>	<b>0,812</b>	1		DOC/Si	<b>1</b>	0,664	1	
Uran	<b>-0,203</b>	<b>-0,143</b>	<b>-0,203</b>	1	U/Si	0,185	<b>0,696</b>	0,185	1
Eluat	DC	DIC	DOC	Uran		DC/Si	DIC/Si	DOC/Si	U/Si
DC	1				DC/Si	1			
DIC	<b>-0,300</b>	1			DIC/Si	<b>1</b>	1		
DOC	<b>1</b>	<b>-0,300</b>	1		DOC/Si	<b>-0,200</b>	<b>-0,200</b>	1	
Uran	<b>0,700</b>	<b>-0,700</b>	<b>0,700</b>	1	U/Si	<b>-0,894</b>	<b>-0,894</b>	<b>-0,224</b>	1
WLZ									
Wasser									
DOC			DOC	Uran				DOC/Si	U/Si
			1		DOC/Si			1	
Uran			0,072	1	U/Si			0,038	1
Eluat	DC	DIC	DOC	Uran		DC/Si	DIC/Si	DOC/Si	U/Si
DC	1				DC/Si	1			
DIC	0,286	1			DIC/Si	0,536	1		
DOC	<b>1</b>	0,286	1		DOC/Si	<b>1</b>	0,536	1	
Uran	0,234	0,234	0,234	1	U/Si	<b>0,767</b>	0,505	<b>0,767</b>	1

**Insgesamt** entsprechen die Beziehungen zwischen C und U, ausgedrückt über Korrelationsfaktoren, den bereits aus dem Porenwasserchemismus erkannten kausalen Zusammenhängen (Kap. 5.2.3.2.3, Tab. 5.2-24) stärker, wenn die mit Wasser aus den Wetlands substraten eluierbaren Konzentrationen des Kohlenstoffs betrachtet werden, insbesondere wenn man die normierten Konzentrationen aufeinander bezieht. Zwischen **Uran und DIC** ist auf diese Weise im Wetland Culmitzsch ein negativer Zusammenhang erkennbar. Je mehr anorganischer Kohlenstoff in der Lösung auftritt, umso weniger Uran ist gelöst; Uranyl-Karbonatkomplexe scheinen demzufolge für den Urantransport im Wetland Culmitzsch keine deutliche Rolle zu spielen. Die Signifikanz dieser Aussage ist jedoch aufgrund des geringen Probenumfangs nicht sehr hoch (s. o.). Bei den Porenwasserproben aus dem Wetland

Zinnborn ist im Eluat eine hohe positive Rangkorrelation der normierten Konzentrationen von **Uran mit DOC** ablesbar. Das weist auf die Bildung mobiler Uranylhumate hin. Beziehungen zwischen Uran und Huminstoffen deuteten sich auch in den Substratproben des Wetlands Zinnborn an (Kap. 5.2.3.1.5). Komplexbildung zwischen Uran und organischem Kohlenstoff wird oft vermutet, v. a. auch in natürlichen, uranführenden Wetlands (ZIELINSKI et al. 1987, OWEN & OTTON 1995), und konnte manchmal belegt werden (z. B. IDIZ et al. 1986, KIM et al. 1992). Anhand ausgewählter Proben aus den untersuchten Wetlands gelang hier jedoch auch mithilfe direkter Methoden kein eindeutiger Nachweis der vermuteten Uranylhumate (vgl. Kap. 5.5.1.2). Im Unterschied dazu wurden mit den EXAFS-Messungen aber in Zinnborn (WLZ2) und Culmitzsch (WLCu1) Spezies gefunden, die als Uranyl-Karbonat-Verbindungen zu deuten sind, wobei es sich um Lösungskomplexe oder um Verbindungen im Feststoff handeln kann (s. u.). Während die Betrachtung der Kohlenstoffspezies im Wetland Zinnborn mit einem  $r_s$ -Wert von 0,51 (U/DIC, normiert) aber höherem Faktor U/DOC darauf nur unwesentlich verweist (Tab. 5.2-35, normierte Werte), werden Indizien einer Karbonatauflösung anhand der Rangkorrelation der weiteren Porenwasser-Bestandteile (Kap. 5.2.3.2.3 und 5.2.3.2.4) stärker deutlich.

### **5.3 Charakterisierung des Redoxmilieus (TRIS-Extraktion)**

#### **5.3.1 Einleitung: Ermittlung vorherrschender Redoxvorgänge durch Untersuchung der Schwefelspezies**

In Porenwässern eines anoxischen Sedimentes ist ein Messverfahren des Redoxpotenzials ( $E_H$ ) mittels Redoxelektroden nur unter Schwierigkeiten anzuwenden, verbunden mit einer hohen Dauer der Gleichgewichtseinstellung und sekundären Beeinflussungen. Sauerstoffzutritt während der Messung verfälscht das Ergebnis der Potenzialermittlung. Der Einfluss verstärkt sich sogar noch, wenn das Porenwasser durch Zentrifugation gewonnen wird (vgl. Abb. 5.2-19). Um die dominierenden **Redoxvorgänge** in den Wetlands verlässlicher zu ermitteln, eignen sich **indirekte Bestimmungsverfahren**, beispielsweise mittels Schwefel. Aus den Anteilen unterschiedlicher Schwefelspezies im Substrat kann auf die jeweils vorliegenden Redoxbedingungen und insbesondere auf das Ausmaß der Sulfatreduktion im Wetland rückgeschlossen werden. Ergänzende Aussagen ermöglicht zudem die Kombination der Ergebnisse aus Schwefelbestimmung und Bindungsformanalyse (Kap. 5.4). Die Schwefelspeziation beeinflusst die generelle Schwermetallodynamik der Substrate, wobei die Bedingungen der Sulfatreduktion thermodynamisch auch die Uranreduktion und -fixierung ermöglichen (vgl. Kap. 3.4.1). So wird Pyrit als Mineralisation reduzierter Schwefelspezies bei der Lagerstätten erkundung als Indikator für mineralische Uranvorkommen angesehen (RICH et al. 1977). Die Sulfatreduktionsrate wird primär durch die Reaktivität der organischen Substanz bestimmt (Reaktion 1. Ordnung), darüber hinaus durch den Sulfatgehalt im Wasser (Reaktion 2. Ordnung) (APPELO & POSTMA 1999). Da in die untersuchten Wetlands Bergbausickerwässer mit typisch hohen bis sehr hohen Sulfatgehalten einfließen, sollte anorganischer Schwefel im Sediment in bedeutenden Anteilen festgelegt sein (vgl. PhreeqC-Simulation, Kap. 5.2.3.2.5). In den Porenwässern des Wetlands von Helmsdorf ist im Mittel rund 1700 mg/L  $SO_4^{2-}$  gelöst, in Culmitzsch knapp 1500 und in Zinnborn knapp 400 mg/L. Die CNS-Elementaranalytik enthüllte hohe Schwefelgehalte der Substrate (Tab. 5.2-7 und 5.3-7), zu denen neben der anorganischen Mineralisation auch der Einbau in organische Verbindungen beiträgt (Kap. 5.2.3.1).

Abhängig von den herrschenden Redoxbedingungen nimmt Schwefel **Wertigkeiten** von -II bis +VI an, woraus verschiedene mineralische und organische Verbindungen resultieren: Sulfide (-II), elementarer Schwefel (0), Thiosulfate (+II), Sulfite (+IV) und Sulfate (+VI). Im natürlichen geologischen Umfeld sind für gewöhnlich keine stagnierenden Verhältnisse vorherrschend, sondern ein wechselseitiger Austausch zwischen Hydro-, Litho- und Biosphäre. Für die Schwefelspezies bedeutet das, dass in den wassergesättigten Substraten der Wetlands ein **Schwefelkreislauf** mit Oxidations- und Reduktionsabfolgen unter der Mitwirkung von Bakterien zu erwarten ist (Abb. 5.3-1). Die Reaktion von Sulfat mit metabolisierbarem, organischem Material unter anaeroben Bedingungen kann z. B. beim Angebot reaktiven Eisens bis zur Bildung von Pyrit fortschreiten. Im reduzierenden Milieu wird Schwefel v. a. in Form von **Sulfidmineralen** ausgefällt. Diese Fixierung in Sulfiden ist jedoch nicht dauerhaft. So wurde beobachtet, dass in bergbaubeeinflussten, lakustrinen Sedimenten trotz aktiver Sulfatreduktion nur eine geringe Menge des gebildeten Sulfids im Sediment festgelegt wird (PEIFFER 1994, KÜSEL et al. 2001, GADE 2003). Sulfidminerale können durch eine **Reoxidation** des Schwefels aufgelöst werden, selbst bei anaeroben Bedingungen (KÜSEL 2003). Wenn also geeignete Elektronenakzeptoren (z. B. Eisen(hydr)oxide) zur Verfügung stehen, kann Sulfidschwefel abiotisch oder biotisch zu  $S^0$  oxidiert werden. Eine weitere Oxidation dieses  $S^0$  zu Thiosulfat, Sulfat oder vollständig bis zum Sulfat  $[S(VI)]$  wird durch mikrobielle Prozesse beschleunigt (SCHIPPERS & SAND 1999), beispielsweise mithilfe photoautotropher Bakterien wie *Chlorbacteriaceae* und *Thiorhodaceae* (KLAPPER 1992). Die Produkte werden somit dem Kreislauf wieder zugeführt. Als Folge des Kreislaufs sollte Schwefel in den Wetlandsedimenten in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen.

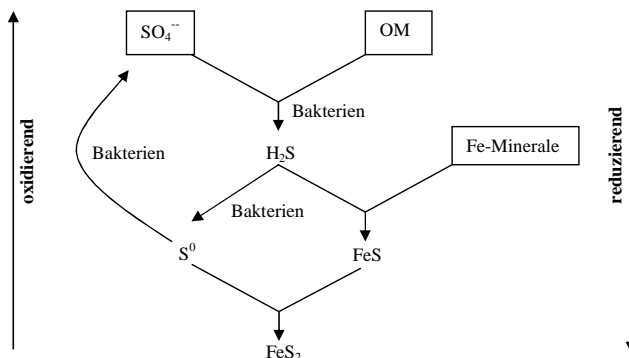


Abb. 5.3-1: Schema des **Schwefelkreislaufs** unter anaeroben Bedingungen, hier gekoppelt mit Redoxreaktionen des Eisens (verändert nach BERNER 1981a) (OM = organisches Material).

### 5.3.2 Prinzip der Schwefelextraktion

Die Anteile der verschiedenen Schwefelspezies im Sediment können über mehrere analytische Verfahren ermittelt werden (siehe z. B. VAN DER VEEN 2003), die jedoch alle nur eine operativ festgelegte Spezifizierung ermöglichen; so ist die Aufteilung in Bindungsformen nicht spezifisch für eine Spezies. Das hier verwendete Extraktionsverfahren von **TRIS** („total reduced inorganic sulphur“) orientiert sich an CANFIELD (1989), FOSSING & JORGENSEN (1989) und HSIEH & YANG (1989). Die Schwefelextraktion aus den Substratproben erfolgte sequenziell, wodurch drei anorganische

**Bindungsformen** bestimmt werden konnten: Die Fraktionen AVS („acid volatile sulphide“, d. h. Monosulfidschwefel und freier Sulfidschwefel  $\text{H}_2\text{S}$ ), CRS („chromium reducible sulphur“, d. h. Disulfidschwefel und  $\text{S}^0$ ) (ZHABINA & VOLKOV 1978, FOSSING & JØRGENSEN 1989) und DMFS (Dimethylformamid-extrahierbarer Schwefel, d. h.  $\text{S}^0$ ) (BERGMANN 1999, FRÖMMICHEN 2001). Der elementare Schwefel wird hier in Anlehnung an FOSSING & JØRGENSEN (1989) ebenfalls zur TRIS-Fraktion (reduzierte S-Spezies) gezählt, da Schwefel, der mikrobiell aus Sulfat reduziert wurde, auch in elementarem Schwefel wiederzufinden ist (s. Radiotracermessungen z. B. von HOWARTH & JØRGENSEN 1984).

Diese Schwweiffraktionen bilden eine Reihe von **Mineralen**. Zu den wichtigsten gehören Metallsulfide, dabei vor allem Verbindungen zwischen Schwefel und dem im Bergbaumilieu ubiquitären Eisen. Schlecht bis gut kristalline **Eisenmonosulfide** ( $\text{FeS}_x$  mit  $x = 0,9$  bis  $1,5$  als  $\text{Fe}^{++}\text{S}^{--}$ ), beispielsweise Mackinawit ( $\text{FeS}$ ), Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) und Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , dieser mit  $\text{S}^{--}$  und  $\text{S}^0$ ), bilden sehr feinkörnige Aggregate, die das Sediment schwarz färben. Sie werden kinetisch rasch gebildet und enthalten oft geringe Mengen anderer Schwermetalle, z. B. Cu und Zn (FORTIN & BEVERIDGE 1997).

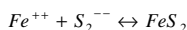
Die als **AVS-Fraktion** (MORSE et al. 1987) erfasste Schwweiffraktion besteht aus relativ labilen Monosulfiden verschiedener Schwermetalle, wobei eventuell enthaltende Kupfer- und Nickelsulfide mit der verwendeten Säure nur teilweise extrahiert werden (COOPER & MORSE 1998). Die meisten Monosulfide sind aber in nicht-oxidierenden Säuren löslich, während Disulfide unlöslich sind (BERGMANN 1999). Freier Sulfidschwefel im Porenwasser könnte bei der Beprobung fixiert und anschließend mit extrahiert werden, indem Zinkacetat-Lösung zugegeben wird (DUAN et al. 1997); diese Vorbehandlung erfolgte hier nicht. Während der Extraktion wurden durch die Zugabe von 1-molarer Salzsäure die in den Wetlands substraten vorliegenden Monosulfidphasen zersetzt (vgl. CANFIELD et al. 1998), das entstandene Wasserstoffsulfid  $\text{H}_2\text{S}$  ausgegast und quantitativ erfasst. Das angewendete Verfahren beschränkte die AVS-Fraktion auf Sulfide, die sich bei „kalter“ Extraktion ( $21^\circ\text{C}$ ) auflösen (DI TORO et al. 1990). Gut kristalline Formen wie Greigit werden dabei nicht extrahiert (CORNWELL & MORSE 1987), ebenso wenig Monosulfide aus nicht-rezenten Ablagerungen (RICE et al. 1993), die ggf. partikulär in die Wetlands eingetragen wurden. Säurelöslich ist aber auch ein Teil des organisch gebundenen Schwefels, wodurch die AVS-Fraktion exakterweise auch  $\text{S}_{\text{org}}$  enthalten kann. Es handelt sich um labile organische Schwefelverbindungen, z. B. schwefelhaltige Aminosäuren, die aber v. a. dann freigesetzt werden, wenn die Säure erhitzt wird (NRIAGU & SOON 1985). Da hier bei Raumtemperatur extrahiert wurde, erfasst diese Bindungsform wohl nur unbedeutende Anteile des in den Proben festgelegten organischen Schwefels (CHEN et al. 1997).

Säurevolatile Fe-Sulfide (AVS) sind als Zwischenschritte der Pyritgenese zu deuten (s. u.) (DAVISON et al. 1985, SCHOONEN & BARNES 1991a, b). Monosulfidschwefel wird aber auch als wichtiges Kriterium für die Beurteilung der **Sedimentqualität** herangezogen. Die meisten umweltrelevanten Metalle wie Cd und Zn liegen v. a. als Monosulfidminerale vor (DI TORO et al. 1992, HARE et al. 1994). Diese sind äußerst redoxsensitiv, aber gering löslich, weshalb diese Elemente im Unterschied zu den höher löslichen Fe-Monosulfiden im Sediment stabil fixiert werden, solange reduzierende Bedingungen vorliegen. Die unmittelbare Toxizität der Sedimente sinkt zwar durch die monosulfidische Bindung, das langfristige Toxizitätspotenzial steigt jedoch durch die Festlegung redoxsensitiver Schwermetalle. Zur Abschätzung des toxischen Potenzials wird das Verhältnis zwischen der AVS-Fraktion und Elementen wie Cd und Ni herangezogen (DI TORO et al. 1990, DI TORO et al. 1992). Bei einem relativen Überschuss von Cd gegenüber der AVS-Fraktion beispielsweise geht von Cd eine Gefährdung aus. Um dies beurteilen zu können, sind die simultan zur AVS-Fraktion extrahierten Metallkonzentrationen in den Extraktionsrückständen zu messen; dieser Methodenschritt wäre bei der verwendeten sequenziellen Methode mit erheblichem Mehraufwand verbunden gewesen. Da er bei der Fragestellung nur untergeordnet relevant ist, erfolgte er nicht.

Tab. 5.3-2: Chemische Formeln der **Pyritbildung aus der AVS-Fraktion**: (1) Gelöster Sulfidschwefel reagiert mit Eisenoxid, wobei ein Teil des Schwefels ( $S^{2-}$ ) das dreiwertige Eisen reduziert und dabei zu  $S^0$  oxidiert wird, während der restliche gelöste Schwefel bei gleichbleibender Wertigkeit als Eisenmonosulfid FeS (AVS-Fraktion) ausfällt. (2a) Pyrit wird als eine Möglichkeit durch Zufuhr von Schwefel gebildet. (2b) Als Zwischenstufe kann eine Umbildung zu Greigit erfolgen. (2c) Als andere Möglichkeit erfolgt Pyritbildung aus der AVS-Fraktion über Eisenverlust. (Nach BERNER 1984, zusammengestellt nach VAN DER VEEN 2003.)

(1)	$6FeOOH + 9H_2S \rightarrow 6FeS + 3S^0 + 12H_2O$	Mackinawit
(2a)	$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2$	Pyrit durch S-Zufuhr
(2b)	$3FeS + S^0 \rightarrow Fe_3S_4$	Mackinawit $\rightarrow$ Greigit
	$Fe_3S_4 + 2S^0 \rightarrow 3FeS_2$	Greigit $\rightarrow$ Pyrit
(2c)	$2FeS + \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ \rightarrow FeS_2 + Fe^{++} + H_2O$	Pyrit durch Fe-Abfuhr

Tab. 5.3-3: Beispiel einer chemischen Formel zur **direkten Pyritbildung** über direkte  $FeS_2$ -Ausfällung.



Zu den kristallinen **Eisendisulfiden** ( $FeS_2$  als  $Fe^{++}S_2^{--}$ ) zählen Pyrit und der etwas labilere, bei pH-Werten  $< 5$  gebildete Markasit. Die **Pyritgenese** im Sediment erfolgt i. d. R. indirekt als diagenetische Umwandlung über AVS-Bildung mit einer Oxidation des Sulfidschwefels z. B. nach den chemischen Formeln in Tab. 5.3-2 (z. B. URBAN 1994). Als mögliches Oxidationsmittel gilt  $S^0$ , der die AVS-Phasen ein- oder mehrstufig bis zum Pyrit oxidieren kann (Formeln 2a, 2b). Reaktivere Oxidationsmittel wie Polysulfide ( $S_n^{--}$ ), Thiosulfate ( $S_2O_3^{--}$ ) usw. eignen sich aber deutlich besser für die Umwandlung von Monosulfiden (RICKARD 1975). In vergleichbarer Weise kann ein Abtransport von Eisen zur Umbildung aus den FeS-Vorläuferphasen führen (Formel 2c) (FURUKAWA & BARNES 1995, zitiert in VAN DER VEEN 2003). Wenn nur sehr geringe Mengen gelöster Monosulfide vorliegen, soll auch eine rasche, direkte Pyritgenese möglich sein (Tab. 5.3-3) (z. B. HOWARTH & JØRGENSEN 1984), wobei Temperaturen über  $100^\circ C$  erforderlich sind (SCHOONEN & BARNES 1991a). Unter den **Disulfiden** anderer Metalle ist Alabandit ( $MnS$ ) hervorzuheben, betrachtet man die hohen Mn-Anteile in den Wetlandsedimenten. Eine Pyritisierung des Mangans erfolgt nur bei erhöhtem  $Mn^{++}$ -zu- $Fe^{++}$ -Verhältnis und erhöhten  $S^{--}$ -Konzentrationen (MORSE & LUTHER III 1999). Ansonsten bildet sich bereits zuvor Mangankarbonat, das außer bei sehr hohen  $H_2S$ -Konzentrationen thermodynamisch stabiler ist. Im hier angewendeten sequenziellen Verfahren wurde Disulfidschwefel als **CRS**-Fraktion erfasst. Disulfide können u. a. mit starken Reduktionsmitteln gelöst werden (BERGMANN 1999). Dabei werden auch die AVS-Fraktion und  $S^0$  mitgelöst, soweit sie zuvor nicht vollständig entfernt wurden (HUERTA-DIAZ et al. 1993). In den Wetlandsstraten wurden die anorganischen Disulfidminerale mit einer Chrom(II)-Lösung reduziert (ZHABINA & VOLKOV 1978), wobei vermutlich auch einige Anteile des  $S^0$  mit aufgelöst wurden. Organischer Schwefel und Sulfatschwefel werden mit der Chromreduktionsmethode jedoch nicht freigesetzt (CANFIELD et al. 1986, TUTTLE et al. 1986). In dem bergbaulich geprägten Umfeld wird der **Pyrit-Pool der Wetlandsedimente** sowohl durch authigene Pyritisierung<sup>33</sup>, als auch durch partikulären Eintrag von Pyritmineralen gebildet. Je nach

<sup>33</sup> Der Begriff „Pyritisierung“ umfasst das im Pyrit gebundene Eisen, aber auch die Aufnahme anderer Metalle in Pyrit.

Pyritgenese entstehen dabei unterschiedliche Mineralmorphologien (framboidal, euhedral), die sich auf die Kinetik der Pyritoxidation als oberflächengesteuerter Prozess auswirken können (LOWSON 1982). Für die Interpretation des Redoxmilieus ist das aber nur untergeordnet bedeutend, da der Oxidationsprozess trotz unterschiedlicher Reaktivität der Spezies rasch verläuft (WISOTZKY 1994). Feinkristalliner Pyrit, der nach MORSE (1994, zitiert nach VAN DER VEEN 2003) einen Anteil von 15 bis 50 % des sedimentären Pyrits einnimmt, vermag sich bei Oxidation innerhalb eines Tages aufzulösen. Wird aus den Wetlandproben Disulfidschwefel extrahiert, spricht das daher unverkennbar für reduzierende Verhältnisse.

Als **DMFS**-Fraktion wurde  $S^0$  mit dem organischen Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid extrahiert (BERGMANN 1999), abzüglich der ggf. bereits bei der Chromreduktionsmethode erfassten Anteile. Die Trennung zwischen Disulfidschwefel und elementarem Schwefel ist beim angewendeten sequenziellen Verfahren also nicht exakt möglich. Elementarer Schwefel besteht aus zahlreichen S-S-Verbindungen und ist bei Raumtemperatur nur in der Varietät des orthorhombischen Schwefels  $S_a$  stabil (MEDENBACH & SUSSIECK-FORNEFELD 1982). Sulfidphasen wie  $H_2S$  stellen Vorläufer dar, aus denen durch abiotische oder bakterielle Oxidation  $S^0$  gebildet werden kann (PYZIK & SOMMER 1981). Teilweise kann er auch aus der mikrobiellen Sulfatreduktion stammen (s. o.). Elementarer Schwefel ist ein schwaches Oxidationsmittel, das an der Umsetzung von AVS-Phasen bis zum Pyrit beteiligt ist (Tab. 5.3-2).

Im Unterschied zu Sedimenten liegt Schwefel in Böden überwiegend in organischer Bindungsform vor ( $S_{org}$ ). Die meisten organischen Schwefelverbindungen reagieren nicht mit nicht-oxidierenden Säuren und starken Reduktionsmitteln wie Cr(II)-Lösungen (ZHABINA & VOLKOV 1978, CANFIELD et al. 1986). So ist anzunehmen, dass der im Wetlandsubstrat nach der vorherigen Extraktion der Fraktionen AVS, CRS und DMFS verbliebene **Restschwefel** nur noch **in organischer Bindung** vorliegt. Eine Extraktion wäre mit stark oxidierenden Substanzen möglich gewesen (ZHABINA & VOLKOV 1978). Es wurde aber die Möglichkeit der Berechnung aus der Differenz zum Gesamtschwefelgehalt (BERGMANN 1999) bevorzugt. Der Gesamtschwefel der Substratproben wurde bei der CNS-Analytik (vgl. Kap. 5.2.1 und 4.2.2.2) mittels Verbrennung und Titration des freigesetzten Schwefels quantitativ bestimmt (Tab. 5.2-7).

### 5.3.3 Extraktionsschema und Analytik (TRIS-Extraktion)

Für die Schwefelextraktion unter anoxischen Bedingungen wurde in den Wetlands simultan zu den Substratproben aus Kap. 5.2 Probenmaterial aus dem Horizontenprofil schichtbezogen abgetragen. Es wurde getrennt von den Restproben in 100-mL-PE-Behälter überführt. Diese wurden in Kunststoffbeutel dicht eingepackt, wobei beide Behälter jeweils dreifach mit Argon gespült und wieder gefüllt wurden (vgl. Kap. 5.1.3). Die anoxische Lagerung mit einer Dauer zwischen 1,5 und 8,5 Wochen bis zur TRIS-Analyse erfolgte bei ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Dunkelheit<sup>34</sup>. Oxidation durch Sauerstoff musste verhindert werden, um eine Entgasung oder eine Oxidation von Monosulfidschwefel zu elementarem Schwefel und damit eine Verringerung der AVS-Werte auszuschließen. Allerdings soll die Gefahr einer raschen Oxidation nur bestehen, wenn mit Probenmengen von  $< 1\text{ g}$  und AVS-Werten von  $\leq 50\text{ ppm}$  gearbeitet wird (LEONARD et al. 1993). Hier wurden deutlich höhere Probenmengen verwendet und die Argonfüllung während der Lagerungszeit regelmäßig überprüft, so dass Speziesumwandlungen infolge Oxidation nicht sehr wahrscheinlich sind.

<sup>34</sup> Selbst ohne Inertgas zeigten Sedimente bei einer gekühlten Lagerung für eine Dauer von bis zu 10 Tagen keine Verluste an AVS (siehe Zitate in VAN DER VEEN 2003).

Das Extraktionsverfahren konnte freundlicherweise im Department Seenforschung am Umweltforschungszentrum (UFZ) in Magdeburg nach einem dort entwickelten Verfahren (FRÖMMICHEN 2001) durchgeführt werden. Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox unter Argonatmosphäre. Aus dem tiefgekühlten, feuchten Sediment wurden zwischen 6 und 35 g Sediment (je nach organischem Anteil) nach kurzer Auftauphase und Homogenisierung entnommen und in die Extraktionsgefäße überführt. Im gesamten Verfahren wurden konzentrierte Chemikalien im Reinheitsgrad suprapur eingesetzt.

Im ersten Extraktionsschritt des sequenziellen Verfahrens wurde die AVS-Fraktion durch vierstündige Behandlung mit 7,5 mL 1-molarer HCl bei Raumtemperatur erfasst. Anschließend wurden 7,5 mL 12-molare HCl und 7,5 mL Chrom(II)-Chlorid-Lösung für weitere vier Stunden zugegeben, um die CRS-Fraktion aus den Sedimentproben zu lösen. Im dritten Schritt wurden nochmals 7,5 mL Chrom(II)-Chlorid-Lösung und 15 mL Dimethylformamid (DMF) addiert. Dabei wurde bei 60 °C für vier Stunden extrahiert, wodurch elementarer Schwefel (DMFS-Fraktion) gelöst wurde. In den drei Extraktionsschritten wurde jeweils die gelöste Schwefelfraktion als Sulfid in einem kontinuierlichen Inertgasstrom ausgetrieben und in separaten, für jeden Extraktionsschritt spezifischen Gasfallen aufgefangen. Bei den Gasfallen handelte es sich um SAOB-Pufferlösung („sulphur antioxidant buffer“) aus 2-molarer NaOH, 0,18 M Ascorbinsäure und 0,2-molarer EDTA (CORNWELL & MORSE 1987). In der stark basischen Pufferlösung wird die Oxidation oder Komplexbildung des Sulfids verzögert, wodurch  $S^{2-}$  direkt analytisch erfasst werden konnte. Als Analyseverfahren wurde in raschem Anschluss Differentielle Pulspolarographie mittels statischer Quecksilbertropfelektrode (SDME) eingesetzt (Polarographiestand MDE150, Steuersystem Trace Lab® von Radiometer-Tacussell). Die Kalibration erfolgte mit externen wässrigen Sulfidstandards in SAOB-Lösung. Die Analyseergebnisse wurden auf die Trockenmasse bezogen, wobei der Wassergehalt an Probenaliquots bestimmt wurde.



Tab. 5.3-4: **Schwefelspeziation** an Substratprofilen der Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). Aufteilung des sequenziell extrahierten, anorganischen Gesamtschwefels (TRIS als Summe) in  $S^0$  (DMFS), Monosulfidschwefel (AVS) und Disulfidschwefel  $\pm S^0$  (CRS). (Tiefe unter Substratoberfläche; Angaben in [mg/kg Trockenmasse].)

<i>Probe</i>	<i>Tiefe</i>	<i>DMFS</i>	<i>AVS</i>	<i>CRS</i>	<i>TRIS</i>
	[cm]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
<i>Helmsdorf</i>					
WLHe1	0-3	4,23	22,7	39,99	66,9
WLHe2	3-5	369	556	617	1541
WLHe3	5-7	449	975	1583	3008
WLHe4	8-12	325	957	3168	4449
WLHe5	12-14	352	1696	1264	3312
WLHe6	14-16	372	603	764	1740
WLHe7	16-18	269	1376	1269	2914
WLHe8	18-23	989	2064	2678	5731
WLHe9	23-28	997	7033	1612	9642
WLHe10	30-41	133	250	319	702
<i>Culmitzsch</i>					
WLCu1	0-8	722	6900	932	8555
WLCu2	8-14	492	4017	387	4896
WLCu3	14-22	370	6106	349	6825
WLCu4	22-31	244	3302	202	3749
WLCu5	31-42	590	4831	2464	7885
<i>Zinnborn</i>					
WLZ1	0-18	52,4	2,23	13,1	67,7
WLZ2	18-25	41,5	25,1	1,85	68,4
WLZ3	30-40	87,4	56,7	60,6	205
WLZ4	40-45	40,0	43,6	27,8	111
WLZ5	45-55	41,0	2,92	16,8	60,7
WLZ6	60-68	26,0	0,80	13,5	40,3
WLZ7	68-75	23,1	8,24	5,50	36,9

TRIS (DMFS+AVS+CRS)

DMFS

AVS

CRS

TRIS als Wert

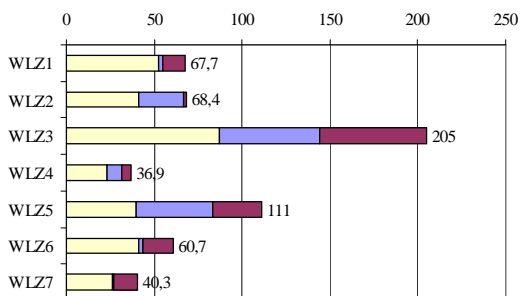
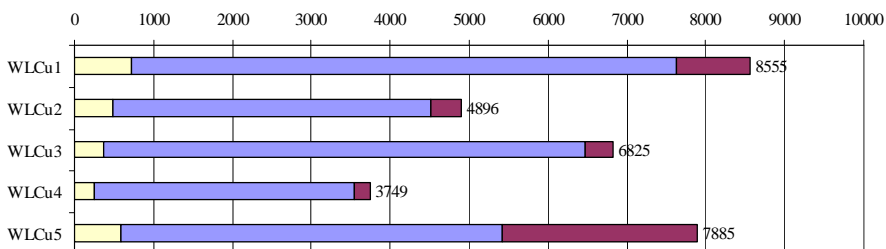
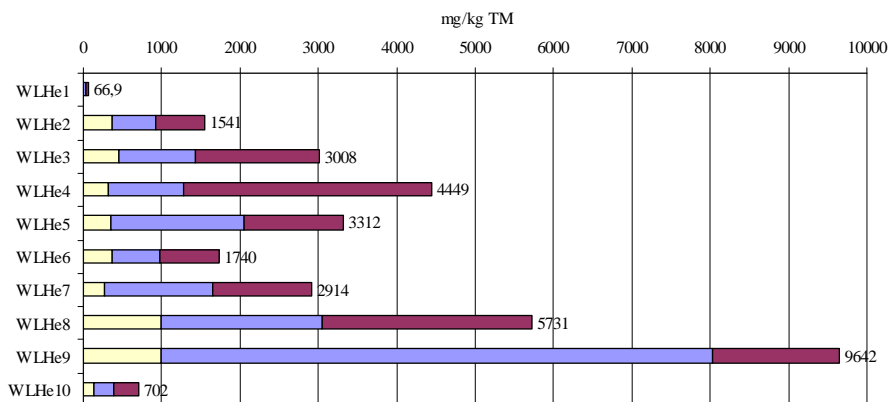


Abb. 5.3-5: **Absolute Konzentrationsverteilung** der anorganischen **Schwefelspezies** in Substrathorizonten der Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmützsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). Der sequenziell extrahierte, anorganische Schwefel (TRIS, angegeben als Wert) setzt sich zusammen aus  $S^0$  (DMFS, linke Balken), Monosulfidschwefel (AVS, mittlere Balken) und Disulfidschwefel  $\pm S^0$  (CRS, rechte Balken). (Angaben in [mg/kg Trockenmasse]; Maßstab der Abszissenachsen variiert, Maßstab der Ordinatenachse s. Tab. 5.3-4.)

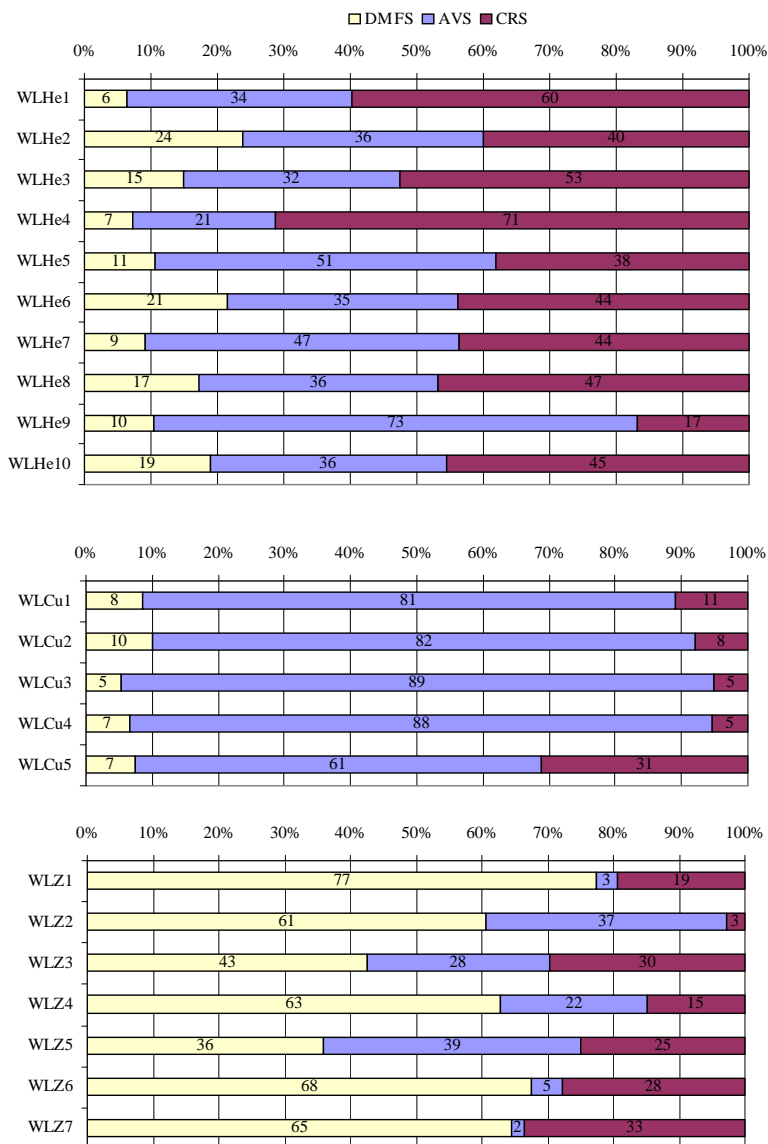


Abb. 5.3-6: **Prozentuelle Verteilung** der anorganischen **Schwefelspezies** in Substrathorizonten der Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). Aufteilung des anorganischen Schwefels (100 %) in  $S^0$  (DMFS), Monosulfidschwefel (AVS) und Disulfidschwefel  $\pm S^0$  (CRS). Diese Abfolge widerspiegelt zunehmend negative Redoxbedingungen.

Tab. 5.3-7: Vergleich des extrahierten, anorganischen Schwefels **TRIS** mit dem **Gesamtschwefel TS** aus der CNS-Analytik. Die Differenzen zu den TRIS-Konzentrationen verdeutlichen die hohen **Anteile** organischer Schwefelbindungen **S<sub>org</sub>**. (%-Angaben bezogen auf TS.)

	TRIS [mg/kg]	TS [mg/kg]	S <sub>org</sub> als Differenz [mg/kg]	S <sub>org</sub> als Differenz [%]
<i>Helmsdorf</i>				
WLHe1	66,9	8400	8333	99
WLHe2	1541	10700	9159	86
WLHe3	3008	12000	8992	75
WLHe4	4449	23300	18851	81
WLHe5	3312	26300	22988	87
WLHe6	1740	23600	21860	93
WLHe7	2914	24400	21486	88
WLHe8	5731	30300	24569	81
WLHe9	9642	10500	858	8,2
WLHe10	702	2300	1598	69
<i>Culmitzsch</i>				
WLCu1	8555	11700	3145	27
WLCu2	4896	7800	2904	37
WLCu3	6825	8800	1975	22
WLCu4	3749	4600	851	19
WLCu5	7885	9500	1615	17
<i>Zinnborn</i>				
WLZ1	67,7	5900	5832	99
WLZ2	68,4	9400	9332	99
WLZ3	205	5600	5395	96
WLZ4	111	6300	6189	98
WLZ5	60,7	3700	3639	98
WLZ6	40,3	3100	3060	99
WLZ7	36,9	2300	2263	98

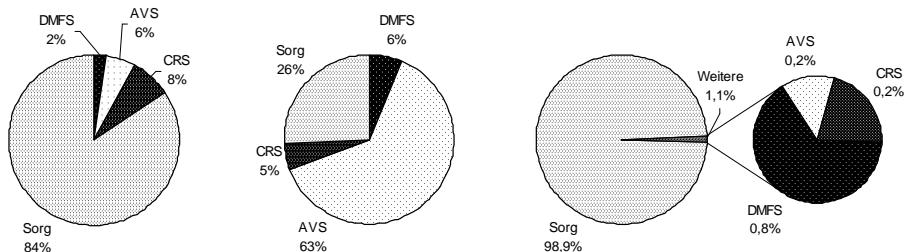


Abb. 5.3-8: Zusammenstellung der Medianwerte der jeweiligen relativen **Anteile** der Schwefel-Bindungsformen DMFS, AVS, CRS und S<sub>org</sub> **am Gesamtschwefel (TS)** in den untersuchten Wetlandsubstraten von Helmsdorf (links), Culmitzsch (Mitte) und Zinnborn (rechts) in Form von Tortendiagrammen.

### 5.3.4 *Ergebnisse und Diskussion der Charakterisierung des Redoxmilieus*

#### 5.3.4.1 *Anteil der Bindungsformen des Schwefels in den Wetlandprofilen*

Aus den Wetlandsedimenten von **Helmsdorf** (WLHe) wurden zwischen 67 und 9642 mg/kg anorganischer Schwefel (TRIS) extrahiert (Tab. 5.3-4, Abb. 5.3-5). Von den geringsten Konzentrationen im oberflächennahen Horizont WLHe1 ist ein Schwefelanstieg bis in WLHe4 zu verzeichnen, nach erneuter Abnahme mit einem Maximum im WLHe9, das im untersten Horizont WLHe10 um mehr als eine Größenordnung unterschritten wird. Bei der relativen Verteilung der Bindungsformen im Substratprofil von Helmsdorf tritt die DMFS-Fraktion mit nur 6-24 % (Mittelwert 14 %) Anteil an TRIS deutlich zurück (Abb. 5.3-6). Die CRS-Fraktion ist mit einem relativen Anteil von 17-71 % (MW 46 %) knapp höher als die AVS-Fraktion mit einem relativen Anteil von 21-73 % (MW 40 %) vertreten. Ein undeutlicher Trend in der absoluten Konzentrationszunahme ist an den Bindungsformen DMFS und AVS bis in die Tiefe von WLHe9 zu erkennen (Abb. 5.3-5). Diese beiden Schwefelfraktionen sind mit dem anorganischen Gesamtschwefel (TRIS) hoch korreliert (Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,78 bzw. 0,85). Die Fraktion des CRS steigt bis WLHe4 an. In der relativen Verteilung der einzelnen Schwefelspezies (Abb. 5.3-6) ist kein Trend ausgebildet, der deutlich auf gekoppelte Stoffflüsse hinweisen würde.

Durchgängig hohe Konzentrationen an anorganischem Schwefel konnten aus dem Profil des Wetlands **Culmitzsch** (WLCu) extrahiert werden, mit TRIS-Werten von 3749 bis 8555 mg/kg. AVS ist die bei weitem dominanteste Bindungsform. Sie übertrifft mit einem relativen Anteil von 61-89 % (Mittelwert 80 %) deutlich die DMFS-Fraktion, die nicht mehr als 10 % des TRIS erreicht, und die mit 5-31 % (MW 12 %) etwas stärker repräsentierte CRS-Fraktion. Während die absoluten Konzentrationen der Bindungsformen DMFS und CRS von WLCu1 bis WLCu4 abnehmen und bei WLCu5 wieder deutlich ansteigen, ist die AVS-Fraktion ohne Trend verteilt. Der Maximalwert der CRS-Fraktion in WLCu5 spiegelt sich noch deutlicher in der relativen Verteilung der Schwefelfraktionen wider. Im untersten Horizont steigt der Anteil der Fraktion CRS auf Kosten der von AVS (Abb. 5.3-6). Der Trend dieser Konzentrationsverteilung der CRS-Fraktion könnte im Porenwasser gleichsinnig hinsichtlich einer Übersättigung von Pyrit simuliert werden (Abnahme der Sättigungsindizes bis WLCu4, Maximum in WLCu5).

In dem 75 cm tiefen Sedimentprofil des Wetlands **Zinnborn** (WLZ) ist mit 37 bis 205 mg/kg TRIS nur sehr wenig anorganischer Schwefel festgelegt. Aufgrund der großen Entfernung zu den Quellen der Grundwasser-Kontaminationen ist hier die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die reduzierten Schwefelphasen autochthonen Ursprungs sind. Diesbezüglich bleiben bei den anderen Wetlands Unsicherheiten. Dort könnten zur TRIS-Fraktion vermehrt auch partikulär eingetragene Sulfidminerale aus den Tailingsbecken beitragen. Die geringere Höhe der S-Konzentrationen in Zinnborn ist zu relativieren, da dieses Wetland im Vergleich zu den anderen beiden Wetlands generell bei einigen Elementen (z. B. P, Fe und Cu) deutlich niedrigere Konzentrationen enthält, dagegen z. B. aber hohe Mengen an  $C_{org}$ . Die Bindungsform DMFS nimmt ungefähr die gleichen relativen Anteile ein, wie die beiden anderen Fraktionen zusammen. Die DMFS-Fraktion hat einen relativen TRIS-Anteil von 36-77 % (Mittelwert 59 %) und liegt deutlich über der AVS-Fraktion (relativer Anteil von 2-39 %, MW 19 %) und der mit 3-33 % (MW 22 %) etwas stärker vertretenen CRS-Fraktion. Mit zunehmender Tiefe sind in den verschiedenen Schwefelspezies nur undeutliche Entwicklungen zu beobachten. Die Gesamtschwefel-Konzentrationen steigen im Horizont WLZ3 um ca. 200 % an, fallen bei WLZ4 auf ein Minimum zurück und zeigen in WLZ5 erneut höhere Konzentrationen, die bis zum untersten Horizont kontinuierlich abnehmen. Die stark schwankenden, relativen Gehalte der einzelnen

Schwefelspezies haben in der Bindungsform des CRS einen Trend ausgebildet, der sich in der kontinuierlichen Zunahme von WLZ4 bis WLZ7 äußert. Besonders die AVS-Fraktion tritt in WLZ1, WLZ6 und WLZ7 um etwa eine Größenordnung zurück. Dass keine deutlichen Umverteilungen zwischen den einzelnen Schwefelfraktionen mit der Tiefe stattfinden, wird auch anhand der hohen Korrelation aller drei Fraktionen mit TRIS deutlich ( $R^2$  von 0,80 bis 0,89).

Vergleicht man die extrahierten TRIS-Gehalte mit den Schwefel-Gesamtgehalten aus der CNS-Analytik (Kap. 5.2.3.1; Tab. 5.3-7 und Abb. 5.3-8), fällt auf, dass sie nur einen Bruchteil des Gesamtschwefels einnehmen. Es handelt sich bei den nicht extrahierten Differenzen um **Schwefel in organischer Bindungsform**. Die Werte in Tab. 5.3-7 zeigen, dass organisch gebundener Schwefel teilweise stark dominiert. Zu berücksichtigen ist bei dieser Differenzenbildung, dass sie die richtige Größenordnung, aber nicht exakte Werte für organischen Schwefel liefert, da die CNS-Analytik an anderen, nicht anoxisch entnommen Proben erfolgte. In Helmsdorf (WLHe) sind rund 70 bis 99 % des Schwefels organisch gebunden, mit Ausnahme des Horizontes WLHe9, der zu über 90 % anorganisch festgelegten Schwefel enthält. In Zinnborn (WLZ) sind die Anteile der organischen Schwefelverbindungen am Gesamtschwefel mit 96 bis 99 % noch prägnanter. Anders verhält es sich in Culmitzsch (WLCu). In diesem Wetland mit generell sehr geringerem Gehalt an organischer Festsubstanz (Tab. 5.2-7) ist auch der Schwefel nur zwischen 17 und 37 % organisch gebunden, während die überwiegenden Anteile als TRIS direkt bestimmt wurden.

Auffällig ist an allen drei Wetlands, dass die Konzentrationen des TRIS zwischen den einzelnen Horizonten stark schwanken. Betrachtet man den Gesamtschwefel TS, entsprechend dem Gehalt an TRIS plus  $S_{org}$ , sind die Unterschiede zwischen den Profilhorizonten etwas geringer. Der organisch gebundene Schwefel gleicht die Differenzen der Einzelhorizonte etwas aus. Dennoch sind die Abweichungen vom Mittelwert für den Gesamtschwefel jedes Wetlands hoch. In Helmsdorf wurde der Gesamtschwefel aus der CNS-Analytik mit einem Mittelwert von 1780 mg/kg und einer relativen Standardabweichung (RSD) von 55 % bestimmt, in Culmitzsch mit 8480 mg/kg bei einem RSD von 31 % und in Zinnborn mit 5186 mg/kg bei einem RSD von 46 %.

Anhand von Tortendiagrammen (Abb. 5.3-8) wird die **Differenzierung** der gesamten unterschiedenen Schwefelspezies nochmals deutlich: Während der Schwefel in Helmsdorf mäßig und in Culmitzsch relativ homogen in mehrere Spezies aufgeteilt ist, ist die Speziesverteilung in Zinnborn in einem hohen Ungleichgewicht. Die relative Differenzierung der anorganischen Schwefelspezies in Culmitzsch zeigt dagegen sowohl im Profil als auch in den Einzelhorizonten ein recht inhomogenes Muster, mit einer deutlichen Vorherrschaft der AVS-Fraktion. Gleichzeitig enthalten die Substratproben dieses Wetlands in der Feinfraktion ( $< 500 \mu m$ ) höhere bindige Anteile (77 bis 96 %  $< 63 \mu m$ ) als die Proben der anderen beiden Wetlands (Tab. 5.2-12). Ob diese beiden Beobachtungen in ursächlichem Zusammenhang stehen, ist nicht klar auszusagen. Da in **bindigeren Bodenbereichen** ein geringerer Austausch mit der Umgebung stattfindet, könnte demzufolge eine Umverteilung des Schwefels von Mono- zu Disulfidphasen gehemmt sein (vgl. VAN DER VEEN 2003). In Helmsdorf zeigen sich für derartige Hemmungen anhand der stärker bindigen Horizonte WLHe4-6, 8 und 10 keinerlei Anzeichen. Im Gegensatz dazu ist auffällig, dass in WLHe4 der meiste anorganische Schwefel als CRS-Fraktion angereichert ist, bei einem höheren bindigen Anteil als in den umgebenden Horizonten. Das könnte eine höhere Reduktivität im Vergleich zu den weniger bindigen Horizonten dieses Wetlands andeuten. Bei weniger ausgeprägten Inhomogenitäten in den Einzelhorizonten von Helmsdorf ist auch in den stärker sandigen Horizonten keine erhöhte Nachlieferung von Sulfat mit dem Porenwasser und damit vermehrte S-Festlegung im Substrat belegt. In Zinnborn dominiert  $S_{org}$ ,

im Vergleich mit den Korngrößen treten aber ebenfalls keine augenscheinlichen Gesetzmäßigkeiten auf, die einen Bezug zwischen Durchlässigkeit und Schwefelumsatz herstellen lassen würden. Beim Vergleich der **Schwefelgehalte im Porenwasser** und Substrat und einer Differenzierung zwischen den Wetlandhorizonten sind keine Anzeichen für Porenwasseraufstieg oder Ähnliches zu erkennen. In Helmsdorf nimmt Sulfat bis in WLHe6 ab und steigt bis WLHe10 wieder an, es gibt aber keine Übereinstimmungen zwischen gelöstem und gefälltem Schwefel. In Culmitzsch scheint sich zwar das gelöste Sulfat nach unten hin etwas abzureichern, dieser Trend wird jedoch nicht in Form akkumulierter Schwefelspezies wiedergegeben. Das Wetland Zinnborn hat bei geringen Sulfatgehalten nur sehr geringe TRIS-Gehalte, ein Trend mit der Tiefe, Korngrößenverteilung oder Gesamt-S-Konzentration ist aber nicht zu belegen.

#### 5.3.4.2 Bedeutung der einzelnen Schwefelformen

Die Schwefelextraktion zeigt für die drei Wetlands Entwicklungstrends der Sulfatreduktion hinsichtlich der Intensität sowie in einigen Fällen auch hinsichtlich der Genese aus Schwefelumverteilungen. **Disulfidschwefel** ist der deutlichste Indikator für beständige, **sulfatreduzierende Verhältnisse** (s. o.). In den untersuchten Profilen sind die entsprechenden Konzentrationen, gemessen in der CRS-Fraktion, mit Werten von 40 bis 3168 mg/kg in Helmsdorf, 202 bis 2464 mg/kg in Culmitzsch und 6 bis 61 mg/kg in Zinnborn nicht sehr hoch. Vergleichbare Untersuchungen an reduzierten See- oder Auesedimenten (VAN DER VEEN 2003) erbrachten bei ähnlichen S-Gesamtgehalten (vgl. Kap. 5.2.3.1) bis zu eine Größenordnung höhere Disulfidgehalte, was zum Teil mit den deutlich kürzeren Sedimentationszeiträumen in den Wetlands in Verbindung zu bringen ist. Dafür ist v. a. in Helmsdorf und Zinnborn sehr viel mehr Schwefel organisch gebunden. In den Proben der Standorte Culmitzsch und Zinnborn treten die CRS-Gehalte gegenüber den anderen anorganischen Schwefelfraktionen teils deutlich zurück. Das gilt als Hinweis, dass nicht von langanhaltenden, reduzierenden Bedingungen mit **Pyritisierung** ausgegangen werden kann. In Helmsdorf ist CRS jedoch die geringfügig dominierende Bindungsform des TRIS. Sie wird vor allem in Form von Pyrit vertreten sein, da Markasit bei den vorherrschenden pH-Werten (pH zwischen 6,51 und 7,96) nicht gebildet wird. Auch elementarer Schwefel kann aufgrund der Verfahrenunschärfe einige Anteile übernehmen (vgl. oben).

Vergleicht man diese Schwefelfraktion mit den röntgendiffraktometrisch (**XRD**) bestimmtem Befunden (Kap. 5.2.3.1), fällt auf, dass Pyritminerale nicht in den Horizonten mit den höchsten CRS-Gehalten detektiert wurden. In XRD-nachweisbaren Konzentrationen liegt Pyrit ausschließlich in Helmsdorf vor, dabei in den Horizonten WLHe5 bis WLHe8, welche nur den zweithöchsten bzw. fünft- bis siebthöchsten CRS-Gehalt aufweisen. Die Intensität der Peaks nimmt in diesen Horizonten von 12 cm bis 23 cm Tiefe zu. Von allen untersuchten Wetlandhorizonten fallen drei mit deutlich hohen Konzentrationen in der CRS-Bindungsform auf (2464 bis 3168 mg/kg). Aus diesen enthält aber nur einer (WLHe8) Pyritminerale in röntgendiffraktometrisch nachweisbaren Mengen. Dass Pyrit bei den höchsten CRS-Gehalten (WLHe4) dennoch vorliegt, ist durch **REM**-Aufnahmen an ausgewählten Proben nachweisbar (Kap. 5.5.3). Der Horizont WLHe4 in Helmsdorf zeigt Aggregate euhedraler und framboidaler Pyrite, wobei erstere mit direkter Pyritausfällung (z. B. SCHOONEN & BARNES 1991a), letztere mit der Umbildung von Eisenmonosulfiden (z. B. MORSE et al. 1987) in Verbindung gebracht werden (vgl. Kap. 5.3.2). Das Röntgendiffraktogramm des obersten, CRS-Fraktion-reichen Horizonts in Culmitzsch (2464 mg/kg) lieferte ebenfalls keine Anzeichen von Pyrit. Die in den Substraten bestimmten **Eisenkonzentrationen** stützen die Annahme einer vermehrten Pyritbildung in CRS-reichen Horizonten ebenfalls nicht. Die Fe-Gehalte sind mit der CRS-Fraktion in keinem der Wetlands

zu korrelieren, sodass auch eine rechnerische Ermittlung von disulfidisch gebundenem Eisen aus dem CRS-Gehalt nicht möglich ist.

Die Befunde zeigen, dass der extrahierte Disulfidschwefel **Trends der Sulfatreduktion** verdeutlicht, die aus der Betrachtung von Pyritmineralisationen (XRD, Korrelationen) nicht abzuleiten sind. Bei zunehmender Sulfatreduktion, die mit der Bildung und Erhaltung von Disulfidmineralen verbunden ist (TRIS-Extraktion), wurde Pyrit offenbar nicht in höheren Anteilen ausgefällt. Andere Disulfidminerale, von denen anzunehmen ist, dass sie vorrangig gebildet wurden, waren mittels Röntgendiffraktometrie ebenfalls nicht detektierbar, doch sollte die ungewöhnliche Dominanz anderer Disulfide die Ursache für die undeutlichen Beziehungen zwischen Fe und Sulfidschwefel sein. Unterstützt wird diese Annahme von den Ergebnissen der **PhreeqC**-Simulation, die z. B. in Culmitzsch für eine Reihe von Disulfidmineralen eine höhere Übersättigung zeigt als für Pyrit (vgl. Abb. 5.2-32). Bei der Sulfidbildung sollte in Culmitzsch besonders eine Vielzahl von **Kupfermineralen** thermodynamisch begünstigt sein; kinetisch werden sie noch vor Pyrit gebildet (MORSE & LUTHER III 1999). Ähnliches gilt für Zn- und Pb-Sulfide (ibid.), die in Culmitzsch stark übersättigt sind und thermodynamisch ausfallen sollten. Für die anderen Standorte sind die bei der Simulation verwendeten  $E_H$ -Werte zu niedrig, um eine thermodynamische Ausfällung von Sulfiden zu forcieren; dass diese gemessenen  $E_H$ -Werte nicht die realen Redoxbedingungen wiedergeben, belegen die Ergebnisse der TRIS-Extraktion.

Mit dem **Fortschreiten der mikrobiellen Schwefelreduktion** sollte der Anteil von Disulfidschwefel mit zunehmendem Sedimentalter oder Tiefe steigen. Zieht man wiederum die Pyritgenese heran, mit einem indirekten Reaktionsweg über  $S^0$  zu FeS und  $Fe_3S_4$  bis hin zu  $FeS_2$  (Formeln 1 und 2b in Tab. 5.3-2), sinkt bei steigendem CRS-Gehalt gleichzeitig die AVS-Fraktion, ebenso  $S^0$  (DMFS-Fraktion) mit steigendem AVS-Gehalt. Diese Entwicklung wird in den untersuchten Profilen nicht deutlich, obwohl die Sulfatreduktion in den tiefer liegenden Horizonten weiter fortgeschritten und stärker ausgeprägt sein müsste. Andeutungsweise ist die Schwefelumsetzung immer nur bei maximal zwei bis drei aufeinanderfolgenden Horizonten zu erkennen (z. B. WLZ2-3, WLHe2-4). Der Mangel an klaren Belegen für eine kontinuierliche Umverteilung kann in der unscharfen Trennung der Fraktionen CRS und DMFS bezüglich  $S_0$  begründet sein, es kann jedoch auch in Hinweis darauf sein, dass hier direkte Fällung von Pyrit den entscheidenden Mechanismus der Pyritgenese (Tab. 5.3-3) ohne Umwandlung über AVS-Phasen darstellt, obwohl solche vorhanden sind. Möglicherweise ist die Pyritbildung aus AVS-Phasen kinetisch gehemmt.

Betrachtet man **Korrelationsmuster** zwischen relativen und absoluten Gehalten der Schwefelspezies, zeigen sich Unterschiede. Die relativen TRIS-Anteile der CRS-Fraktion verlaufen in den Profilen von Helmsdorf bzw. Culmitzsch entgegen denen der AVS-Fraktion, mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,82 bzw. 0,98. Wenn der AVS-Anteil abnimmt, nimmt die CRS-Fraktion zu. Diese Beziehungen untermauern die Existenz eines Schwefelkreislaufs in den Sedimenten der Wetlands. Die absoluten Gehalte korrelieren jedoch nicht. Die relativen Gesamtschwefelanteile der CRS-Fraktion (CRS bezogen auf TS) und  $S_{org}$  korrelieren in Zinnborn stark negativ ( $R^2$  von 0,92). In geringerer Ausprägung zeigt sich auch in den anderen beiden Wetlands ein negativer Trend. Diese Korrelation resultiert wahrscheinlich aus dem Abbau organischen Materials während der Pyritbildung, mit einer Umsetzung von  $S_{org}$  in andere Schwefelverbindungen. An den Absolutgehalten ist wiederum keine Beziehung abzulesen. Diese Unterschiede können darin begründet sein, dass sich bei den eingetragenen Schwefelformen im zeitlichen Verlauf die Verhältnisse untereinander verändert haben. In Zinnborn ergibt die Gegenüberstellung der Fraktionen CRS und AVS sowie CRS und DMFS unter Betrachtung der absoluten Konzentrationen einen positiven Trend ( $R^2$  von 0,59 bzw. 0,72). Das drückt



nur die höheren TRIS-Konzentrationen in manchen Horizonten aus, die aber nicht mit einer Tiefenentwicklung in Zusammenhang stehen.

Aus den prozentuellen Anteilen der Bindungsformen (Abb. 5.3-6) ist in allen drei Wetlands kaum ein gleichsinniger Trend abzulesen, der eine **Entwicklung des Redoxmilieus** deutlich widerspiegeln würde. Helmsdorf und noch stärker Culmitzsch besitzen hohe Anteile an reduziertem Schwefel (AVS+CRS: 76 bis 95 % des extrahierten Schwefels). Der relative Anteil des **Sulfidschwefels** steigt aber nach unten hin nicht an, demzufolge eine Zunahme der reduzierenden Verhältnisse bzw. der Stabilität der reduzierenden Bedingungen mit der Tiefe nicht abgeleitet werden kann. Im untersten Horizont von Culmitzsch nimmt die CRS-Fraktion auf Kosten der AVS-Fraktion zu, was eine Umbildung von Mono- in Disulfidschwefel andeutet. Auch in den untersten beiden Horizonten von Zinnborn tritt die Bindungsform AVS zurück, wobei die Fraktionen CRS und auch DMFS relativ dazu ansteigen. Das kann bedeuten, dass Sulfidschwefel in elementarem Schwefel umgewandelt wurde. Zieht man aber die Abnahme der Gesamtkonzentrationen mit heran, ist davon auszugehen, dass Schwefel in Zinnborn in WLZ6 und noch stärker in WLZ7 in erster Linie oxidiert und als Sulfat abgeführt wurde.

Die säurevolatilen Sulfide (AVS-Fraktion) mit **Monosulfidschwefel** schwanken in den untersuchten Wetlands zwischen 23 und 7033 mg/kg in Helmsdorf, von 3302 bis 6900 mg/kg in Culmitzsch und 1 bis 57 mg/kg in Zinnborn. Monosulfide, v.a. Mackinawit, sind am Standort Culmitzsch die klar überwiegende anorganische Schwefelspezies (61-89 % AVS, bezogen auf TRIS). Die absoluten AVS-Gehalte sind dementsprechend in Culmitzsch, aber auch in Helmsdorf von allen drei Bindungsformen am höchstem mit dem TRIS-Gehalt korreliert ( $R^2$  0,75 bzw. 0,85). Deutet man die AVS-Fraktion als **Vorstufe von Pyrit**, werden in Culmitzsch aus der Kombination der Fraktionen AVS und CRS relativ hohe Konzentrationen an reduziertem Schwefel erreicht (3504 bis 9364 mg/kg AVS+CRS). Hier spielt Sulfatreduktion eine offensichtliche Rolle. Das hohe Verhältnis der Fraktionen AVS/CRS kann ein frühes Stadium der Pyritbildung ausdrücken (DUAN et al. 1996), oder aber eine eingeschränkte Umsetzung zu Pyrit (GAGNON et al. 1995). In Zinnborn indizieren die Monosulfide, v. a. zusammen mit der CRS-Fraktion, ebenfalls Sulfatreduktion. Mit der Verteilung und den sehr niedrigen TRIS-Konzentrationen deuten sie jedoch auf ein noch nicht lange anhaltendes und noch nicht weit fortgeschrittenes reduktives Milieu hin. Der überwiegende Anteil des anorganischen Schwefels ist als  $S^0$  vielmehr ein Anzeichen für gering reduktives bis oxidatives Milieu im Wetland.

Die Entwicklung der AVS-Fraktion ist jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen, welche in Zusammenhang mit der Temperatur stehen sollen (LEONARD et al. 1993); diese wirkt sich direkt auf die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien aus. Eine relative Anreicherung von S in der AVS-Fraktion zu Jahreszeiten, in denen die Wassersäule nur ein Minimum an Sauerstoff enthält, z. B. bei intensivem mikrobiellen Abbau organischer Substanz im Spätsommer, wurde auch von VAN DER VEEN (2003) beobachtet. Saisonale Einflüsse in den Wetlands waren bei der einmaligen Substratbeprobung nicht erfassbar, sie sind bei der Interpretation von AVS-Gehalten in Wetlands aber grundsätzlich zu berücksichtigen.

Die in der DMFS-Fraktion extrahierten Gehalte an **elementarem Schwefel** sind vermutlich mehrheitlich Produkte der Umwandlung von Sulfidschwefel, z. B. bei der **Oxidation** von  $HS^-$  durch Goethit (PYZIK & SOMMER 1981) oder bei der mikrobiellen Oxidation von  $H_2S$  (KÖHLER & VÖLGEN 1998). Als solche zeigen sie überwiegend oxidierende Verhältnisse an, die grundsätzlich auch erst während der Beprobung und Probenaufbereitung eingetreten sein können. An der Bildung von elementarem Schwefel ist jedoch auch reduzierter Schwefel aus der mikrobiellen Sulfatreduktion beteiligt, weshalb  $S^0$  zu den reduzierten Schwefelphasen (TRIS) gezählt werden sollte (Kap. 5.3.2)

(HOWARTH & JØRGENSEN 1984, FOSSING & JØRGENSEN 1989). In Helmsdorf wurden zwischen 4 und 997 mg/kg als DMFS-Fraktion extrahiert, in Culmitzsch 244 bis 722 mg/kg und in Zinnborn 23 bis 87 mg/kg. Da die auffallend hohen relativen DMFS-Gehalte des TRIS von bis zu 77 % in Zinnborn durch das im Gelände gemessene, stark positive Redoxpotenzial gestützt werden, ist für dieses Wetland ein primär oxidierendes Milieu durchaus wahrscheinlicher als Oxidation der AVS-Fraktion während der Untersuchungen. In Helmsdorf ist die DMFS-Fraktion deutlich untergeordnet, in Culmitzsch ähnlich untergeordnet wie die CRS-Fraktion.

Mit hohen Konzentrationen ist Schwefel in **organischer Bindungsform** ( $S_{org}$ ) in den Wetlands höchst bedeutend. Zwischen dem absoluten Gehalt an organischem Schwefel und organischem Kohlenstoff der Wetlandsedimente besteht in Helmsdorf und in Zinnborn eine hohe Korrelation ( $R^2$  von 0,86 und 0,80), was die organische Bindungsform des Schwefels stützt und einen kausalen Zusammenhang zwischen diesen beiden organischen Substanzen ableiten lässt. In Culmitzsch dagegen zeigt der anorganische Schwefel (TRIS) mit Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) eine mittlere Korrelation ( $R^2$  von 0,67), während  $S_{org}$  in keiner Verbindung zu  $C_{org}$  steht.

Der organische Schwefel umfasst in Helmsdorf bei sehr hoher Streuung Konzentrationen von 858 bis 24569 mg/kg, in Culmitzsch deutlich niedrigere 851 bis 3154 mg/kg und in Zinnborn als dominierende Schwefelfraktion 2263 bis 9332 mg/kg. Die höchsten Konzentrationen liegen in Helmsdorf in rund 20 cm Tiefe, jedoch wurden zwischen 8 und 23 cm Tiefe durchgehend hohe  $S_{org}$ -Gehalte bestimmt. Die obersten drei Horizonte weisen jeweils nur etwa die Hälfte dieser  $S_{org}$ -Gehalte auf, die untersten beiden Horizonte deutlich weniger (Tab. 5.3-7). Vor allem in WLHe9 kann aus der rapiden Abnahme von  $S_{org}$  bei gleichzeitig hohem Anstieg der reduzierten anorganischen Schwefelspezies, dabei besonders in der AVS-Fraktion, auf den Abbau organischer Substanz in Zusammenhang mit mikrobieller Sulfatreduktion geschlossen werden. In WLHe10 dagegen ist nur wenig Schwefel festgelegt. In Culmitzsch nehmen die absoluten  $S_{org}$ -Gehalte nach unten hin ab, mit einem deutlich niedrigeren Wert in WLCu4 jedoch nicht kontinuierlich. In Zinnborn enthalten die obersten vier Horizonte rund doppelt so hohe  $S_{org}$ -Konzentrationen wie die untersten drei Horizonte, vergleichbar mit den  $C_{org}$ -Anreicherungen in diesen Horizonten. Dieser Anstieg der organischen Substanz in den jüngeren Substratlagen von Zinnborn kann mit der Entwicklung einer dichten Moorvegetation in Verbindung gebracht werden.

#### 5.3.4.3 *Einschätzung des Redoxmilieus*

Der Vergleich der Charakterisierung des Redoxmilieus durch  $E_H$ -Messungen und über Schwefelspezies zeigt Differenzen, wie nachfolgend kurz herausgestellt wird. Mit geringen Konzentrationen einiger Elemente, darunter Uran und eben auch Schwefel, fällt in Helmsdorf neben dem oberflächennächsten Horizont WLHe1 der Nassgleyhorizont WLHe10 auf. Das **gemessene Redoxpotenzial** dieser beiden Horizonte ist, ebenfalls im Unterschied zu den meisten anderen Horizonten, stark positiv. Im Widerspruch zur  $E_H$ -Messung ist der relative Pyritschwefelanteil in WLHe1 der zweithöchste des Wetlands. In Helmsdorf indiziert die Schwefelextraktion generell sulfatreduzierende Verhältnisse, jedoch nicht im fortgeschrittenen Stadium bzw. von anhaltender Dauer. Die potentiometrisch ermittelten Redoxpotenziale (-200 bis +430 mV) dagegen sind in keinem der Horizonte von Helmsdorf thermodynamisch ausreichend für Sulfatreduktion (vgl. Abb. 5.2-15 und 3.4-4). Auch in Culmitzsch liefern TRIS-Extraktion und Redoxpotenzial-Ermittlung ( $E_H$  von -150 bis +290 mV) kontrastierende Ergebnisse hinsichtlich des Tiefenverlaufs und der Einschätzung des Redoxmilieus. Während der oberste und unterste Horizont die höchsten Absolutgehalte reduzierter Schwefelspezies aufweisen, wurden dort die positivsten  $E_H$ -Werte ermittelt. In Zinnborn ( $E_H$  von +110

bis +420 mV) ist zumindest der relative Verlauf ähnlich. Die niedrigsten Potenziale in WLZ3 bzw. WLZ5 fallen mit den höchsten Absolutgehalten reduzierter Schwefelformen dieses Wetlands auf. Die deutlich niedrigeren TRIS-Gehalte in Zinnborn stimmen mit dem höchsten Medianwert der  $E_H$ -Potenzialmessung überein, im Vergleich zu dem etwas weniger positiven  $E_H$ -Medianwert in Helmsdorf und dem noch geringer positiven Wert in Culmitzsch. Auch die Schwefelextraktion verdeutlicht diesen Entwicklungstrend im Vergleich der drei Wetlands untereinander. In Culmitzsch ist die Sulfatreduktion am weitesten fortgeschritten (Summe der Gehalte von AVS+CRS), wenn auch bei verzögerter Umsetzung in Disulfidschwefel. Dass Sulfatreduktion eine Rolle spielt, ist jedoch für keinen der untersuchten Wetlandhorizonte aus den ermittelten  $E_H$ -Potenzialen abzulesen.

Eine **differenziertere Unterteilung des Redoxmilieus** ist mit den Kriterien von BERNER (1981b) möglich. Anhand der Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Sediment und charakteristischer, authigener Mineralphasen wird das anoxische Milieu weiter unterteilt in nichtsulfidisch, dabei post-oxisch oder methanisch, und in sulfidisch. Die Spezies  $O_2$  und  $H_2S$  schließen sich im Sediment gegenseitig aus und erlauben daher ebenso wie spezifische Mineralparagenesen eine Einordnung des Redoxmilieus (ibd.). Beispielsweise eignen sich Mn(IV)-Oxide als Indikatoren für **oxische** Bedingungen. Sie werden noch vor der Sulfatreduktion reduziert und dann hauptsächlich als Mn(II)-Karbonate im Sediment gefällt (MORSE & LUTHER III 1999). Eisenoxide eignen sich nicht als eindeutige Anzeiger für oxidatives Milieu, da sie je nach Kristallinitätsgrad auch im anoxischen Milieu lange Zeit stabil sind (LEVENTHAL & TAYLOR 1990). Im **post-oxischen** Milieu treten noch keine Sulfide auf, aber typische Minerale wie  $Fe^{++}$ - $Fe^{3+}$ -Silikate, Siderit, Vivianit und Rodochrosit (BERNER 1981b). Nitrat-, Mangan- und Eisenreduktion sind charakteristisch. Da sowohl  $O_2$  als auch  $H_2S$  mangeln, werden  $Fe^{++}$  und  $Mn^{++}$  angereichert. Dieses Milieu wird nur bei einer begrenzten Verfügbarkeit von  $C_{org}$  eingestellt (ibd.). Sulfidminerale und  $H_2S$  sind charakteristisch für **sulfidisches** Milieu, für Mangan jedoch auch Rodochrosit ( $MnCO_3$ ) aufgrund der höheren Stabilität gegenüber Alabandit ( $MnS$ ). Im **methanischen** Milieu erfolgt unter stark reduzierenden Bedingungen ein weiterer Abbau organischer Substanz zu  $CH_4$ . Im Sediment wurde  $H_2S$  aufgebraucht, weshalb  $Fe^{++}$  im Porenwasser gelöst bleibt bzw. als Siderit oder Vivianit ausfällt (ibd.).

Die Einschätzung des Redoxmilieus nach diesen Kriterien wird möglich, wenn dabei die Assoziation von Sulfidschwefel und ausgewählter reduzierter Schwermetallphasen betrachtet wird, wobei das Vorliegen letzterer aus den Ergebnissen der sequenziellen Extraktion abgeleitet werden kann (Kap. 5.4). In dem verwendeten Protokoll der **Bindungsformanalyse** werden Manganoxide in den ersten drei Extraktionsschritten nicht aufgelöst (BATSON et al. 1996). Die Mobilisierung dieser Redoxindikatoren erfolgt erst ab dem fünften Schritt („mäßig reduzierbar“) durch Ammoniumoxalatlösung, wobei Manganoxide bzw. -hydroxide komplexiert oder reduziert werden. Eine Freisetzung von Mangan in den ersten drei Extraktionsschritten ist dagegen Hinweis auf noch labilere Manganverbindungen. Oxisches Milieu wird jedoch nur durch Mn-Freisetzungen im fünften Schritt belegt. Die gering löslichen, reduzierten Mangankarbonate werden vermutlich im vierten Extraktionsschritt aufgelöst, wenn der pH-Wert durch Zugabe von Natriumpyrophosphat auf 10 angehoben wird, sowie im sechsten Schritt durch Zugabe von Zitronensäure. Ihr Vorhandensein dokumentiert anoxisches Milieu im Sediment. Stabile Sulfide werden im siebten Schritt (Residualphase) gelöst.

Die sequenzielle Extraktion der Wetlandproben brachte einen hohen Anteil des Mangans in der austauschbaren und säurelöslichen Fraktion in Lösung, d. h. im zweiten und dritten Schritt des Verfahrens (Tab. 5.4-5). Während in Helmsdorf in den obersten fünf Horizonten die säurelösliche Fraktion überwiegt, ist Mangan nach unten hin v. a. säurelöslich und auch residual (Schritt 7)

gebunden. In Culmitzsch dominiert klar die säurelösliche Bodenfraktion. In Zinnborn ist das meiste Mangan bereichsweise in mäßig reduzierbarer Form gebunden bzw. mit schlecht kristallinen Eisenoxiden assoziiert (Schritt 5), oder aber mit der austauschbaren oder residualen Fraktion. Reduzierbare Manganverbindungen dominieren somit nur in Zinnborn, oberflächennah in WLZ1 und WLZ3. Sie zeigen für die obersten Dezimeter im Substrat des Wetlands **Zinnborn** oxisches Milieu an, was auch durch die Befunde der Schwefelextraktion bestätigt wird.

Anoxisches Milieu dagegen wird in Helmsdorf und Culmitzsch an den hohen gelösten Mangankonzentrationen deutlich (Tab. 5.2-18). Diese Porenwässer sind zudem karbonatreich. Aus den hohen Anteilen an  $Mn^{++}$  in der Lösung ist jedoch keine Übersättigung von Mn-Karbonaten abzuleiten (vgl. Kap. 5.2.3.2.5), die Modellierung mit PhreeqC zeigt dagegen eine Übersättigung von  $MnHPO_4$ -Spezies. Bereits ausgefällte Mangankarbonate werden vermutlich durch Befunde in der säurelöslichen Bindungsform repräsentiert. Da das Substrat neben vermuteten Mangankarbonaten viel  $C_{org}$  enthält, ist davon auszugehen, dass sich kein post-oxisches Milieu eingestellt hat. Auch methanisches Milieu ist eher auszuschließen, zumal reduziertes Eisen in den Porenwässern der Wetlands nicht nachgewiesen werden konnte (Methode Kap. 5.2.1), ebenso wenig Methanbildung (Tab. 4-8). Anhand der Bindungsformanalyse könnte karbonatisches Eisen erfasst worden sein und auf Sideritbildung hindeuten, jedoch in untergeordneten Konzentrationen. Vielmehr ist in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch sulfidisches Milieu nach der Definition von BERNER (1981b) dominierend, wobei Bakterien den angebotenen organischen Kohlenstoff zur Sulfatreduktion nutzen; Mono- und Disulfidbildung wurde durch die Schwefelextraktion belegt. In **Helmsdorf** nimmt der Anteil der Bindung von Mangan in der Residualphase mit der Tiefe bis WLHe9 zu; möglicherweise sind Mangansulfide (Alabandit) beteiligt, da die hohen Konzentrationen in der AVS-Fraktion die thermodynamische Stabilität gegenüber Mangankarbonaten ermöglichen. Auch das hoch konzentrierte Eisen wurde zu hohen, nach unten hin deutlich dominierenden Anteilen residual gebunden. Der Anteil von Eisenoxiden nimmt dagegen mit der Tiefe ab, woraus auf eine Reduktion des Eisens geschlossen werden kann. Die residuale Phase enthält hier neben Silikaten vermutlich v. a. Pyrit. Authigene Pyritbildung wurde in Helmsdorf mittels REM-Analytik nachgewiesen (Kap. 5.5.3). **Culmitzsch** zeigt anhand der TRIS-Spezies die deutlichsten Anzeichen für sulfatreduzierende Verhältnisse. Auch hier ist viel Mangan in der Residualphase der sequenziellen Extraktion festgelegt, und enorm hohe Anteile an Eisen. Trotzdem konnte keine Bildung von Pyrit mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden.

#### 5.3.4.4 *Assoziation von Schwefel und Metallen*

Basierend auf den Ergebnissen, dass in den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn bisher keine ausgeprägte und über längere Zeiträume vorliegende Sulfatreduktion nachzuweisen ist, und auf den geringen Rangkorrelationen zwischen Schwefelspezies und Eisen sowie überwiegend auch zu anderen Schwermetallen<sup>35</sup> ist nur ein mäßiger Anteil sulfidischer Schwermetallmineralisationen in den Substraten zu erwarten. Im Wetland Culmitzsch sollte die **Sulfidbildung** etwas ausgeprägter sein, v. a. von Monosulfiden. Aus der Rangkorrelationsanalyse nach SPEARMAN ist in WLCu nur für Mangan eine hohe Korrelation zu CRS ( $r_s = 0,90$ ), für Mo und Mn auch zu DMFS ( $r_s = 0,82$  bzw.  $0,70$ ) abzuleiten, also zu  $S^-$  und  $S^0$ , trotz hohem AVS-Gehalt aber nicht zu Monosulfidschwefel. Bei der Bindungsformanalyse (Kap. 5.4) können solche Mineralisationen indirekt ermittelt werden. Die Ergebnisse der sequenziellen Extraktionen der Substratproben zeigen allerdings keine

<sup>35</sup> Diese Korrelationsanalyse ist hier nicht dargestellt. Für das Wetlands Helmsdorf sind keine Elemente mit Schwefel rangkorreliert. In den Proben aus dem Wetland Zinnborn sind die sulfidbildenden Elemente Zn, Cu, Pb, Cd und Mo nur mit TRIS ( $r_s = 0,71-0,75$ ), jedoch nicht mit einzelnen S-Spezies rangkorreliert.

Übereinstimmung zwischen den ermittelten Gehalten des siebten Extraktionsschrittes (Residualphase), bei dem u. a. die sulfidische Bindung der Schwermetalle im Boden aufgelöst wurde, und den Ergebnissen der Schwefelspeziation. In der Residualphase konnten die meisten Schwermetalle zu hohen Anteilen und in allen Probenhorizonten extrahiert werden (Kap. 5.4.5), wohingegen der mitaufzulösende, stabil gebundene Sulfidschwefel (CRS-Fraktion) v. a. in Culmitzsch und Zinnborn gegenüber den anderen Schwefelspezies deutlich unterrepräsentiert ist oder nur in geringsten Konzentrationen vertreten ist. Das muss darin begründet sein, dass diese Metalle hier kaum Sulfide, sondern vielmehr stabile Silikate und andere Minerale gebildet haben. Mangan dagegen wurde verstärkt in labileren Bindungsformen gefunden, die v. a. Mangankarbonate repräsentieren könnten. Doch sollte das im siebten Schritt des Wetlands Culmitzsch gelöste Mangan aufgrund der hohen Rangkorrelation zu CRS in Sulfidform gebunden gewesen sein. Der fehlende Nachweis von Pyritmineralisationen (s. o.) trotz sehr hoher Eisengehalte in der Residualphase von Culmitzsch könnte z. B. darauf beruhen, dass Eisen dominant in silikatischer Bindung vorliegt. Es ist aber auch wahrscheinlich, dass Eisen in der Residualphase mit reduzierten Schwefelspezies assoziiert ist, die überwiegend als monosulfidische Phasen mit geringer Kristallinität aber doch hoher Stabilität ausgebildet sind und daher erst im siebten Schritt aufgelöst werden. Die Rangkorrelationsanalyse deutet das nicht an; fehlende Korrelationen können aber auch darin begründet sein, dass die Pyritisierung unterschiedlichster Schwermetalle die wesentliche Rolle spielt, also ein gleichzeitiger Einbau mehrerer Elemente in Pyrit, z. B. bei Chalkopyrit (s. o.).

In der Regel weisen aber Monosulfidmineralen eine geringere Stabilität als Disulfidphasen auf. Es ist daher zu spekulieren, ob die hohen **AVS-Gehalte** in Culmitzsch in Form von gering stabilen Monosulfidmineralen gebunden sind, die bei der Bindungsformanalyse nicht erst im Residualschritt, sondern teilweise oder komplett bereits in den vorangegangenen Schritten aufgelöst werden. Unter ähnlichen Bedingungen wie bei diesem Protokoll wurden von CHAMBERS et al. (2000) Eisenmonosulfide in marinen und terrestrischen Sedimenten mit Ammoniumoxalatlösung (0,2 M, pH 2) extrahiert. Demzufolge sollte auch hier der fünfte Schritt der Bindungsformanalyse Monosulfidphasen freisetzen. Dokumentiert ist weiterhin die Auflösung von AVS-Phasen mit Natriumcitrat-haltigen Extraktionsmitteln (ROYCHOUDHURY 2006); das lässt eine Monosulfidextraktion in der sechsten Fraktion des hier angewendeten Protokolls vermuten, soweit das nicht schon im fünften Schritt vollständig erfolgt ist. Diese beiden Bindungsformen der Schritte 5 und 6 treten bei Fe, As, Cu und Ni hervor, untergeordnet auch bei Zn, Co und teilweise auch bei Cr und Mn. Über Korrelationen kann die auffällig stark vertretene AVS-Fraktion im Wetland Culmitzsch aber keinem dieser Elemente zugeordnet werden.

Während der ersten fünf Extraktionsschritte der Bindungsformanalyse (Kap. 5.4) wurde Schwefel analysiert, wodurch die Schwefelkonzentration in den einzelnen sequenziellen Fraktionen als Dokumentation der Auflösung von S-Verbindungen betrachtet werden kann. Das ist nicht für die letzten beiden Extraktionsschritte möglich, da bei Schritt 6 durch die Verwendung von Natriumdithionit Schwefel extern zugeführt wurde. Die prozentuellen Anteile des in den Einzelfraktionen 1 bis 5 analysierten Gesamtschwefels (100 %) sind in Tab. 5.3-9 dargestellt. Es ist aber davon auszugehen, dass durch die Verflüchtigung von H<sub>2</sub>S aus der AVS-Spezies während der Extraktionen Minderbefunde für die Schwefelgehalte vorliegen (VAN DER VEEN 2003). Eigentlich müsste der meiste Schwefel in den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn zusammen mit der Organik des Bodens freigesetzt werden, da S<sub>org</sub> die umfangreichste S-Spezies darstellt. Im Wetland Culmitzsch würde der meiste Schwefel erst in der siebten Fraktion auftreten, bei der auch Sulfide aufgelöst werden; in den anderen beiden Wetlands sollte Schritt 7 die zweitgrößte Bedeutung bei der S-Mobilisierung haben.

Tab. 5.3-9: Relative Anteile des **Gesamtschwefels** in den einzelnen Fraktionen 1 bis 5 der **Bindungsformanalyse** (S in %). (Zusätzliche Erläuterungen in Kap. 5.4.)

Fraktion	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
<i>Helmsdorf</i>						<i>Culmitzsch</i>					
WLHe1	23	5	58	10	4	WLCu1	60	11	5	19	5
WLHe2	30	5	51	11	3	WLCu2	68	8	5	14	2
WLHe3	45	5	27	19	2	WLCu3	72	11	6	8	3
WLHe4	41	5	18	32	3	WLCu4	85	7	2	4	1
WLHe5	37	3	2	57	1	WLCu5	81	8	4	5	2
WLHe6	52	7	4	35	3						
WLHe7	68	6	2	21	2	<i>Zinnborn</i>					
WLHe8	73	9	4	13	2	WLZ1	51	14	4	27	5
WLHe9	37	13	4	42	3	WLZ2	14	16	7	54	7
WLHe10	50	16	9	20	6	WLZ3	28	24	17	25	6
						WLZ4	34	26	15	18	8
						WLZ5	28	30	17	16	10
						WLZ6	26	32	20	15	6
						WLZ7	70	8	3	16	3

Anhand der Tabellenwerte ist zu erkennen, dass die höchste Auflösung reduzierter Schwefelspezies bei der sequenziellen Extraktion fast immer im ersten Schritt erfolgte, also **wasserlösliche S-Spezies**. Manche organische Bindungsformen sind wasserlöslich (vgl. Kap. 5.4.3.2) und offenbar für die hohen S-Mobilisierungsraten zuständig; auch die analysierten Sulfatgehalte im Porenwasser sind damit bedingt vergleichbar. Dann tritt im Wetland Helmsdorf oberflächennah die säurelösliche S-Bindung hervor, während S in tieferen Substrathorizonten durch die Auflösung organischer Bestandteile mobilisiert wurde. Auch in den anderen Wetlands ist die Freisetzung von Schwefel in diesem vierten Extraktionsschritt wie erwartet auffällig. Die geringsten S-Mengen wurden mittels Komplexbildner (Schritt 5) freigesetzt, da damit v. a. Oxidminerale aufgelöst werden. Insgesamt korrespondieren die Ergebnisse für Schwefel aus den beiden Extraktionsverfahren (Kap. 5.3 und 5.4) relativ gut.

### 5.3.5 Zusammenfassung der angewendeten Schwefelextraktion zur Charakterisierung des Redoxmilieus

Um die herrschenden Redoxbedingungen in den Wetlands verlässlicher zu ermitteln, wurde die Schwefelspeziation an Profilen in rezenten Wetlandsedimenten ermittelt. Der fixierte anorganische Schwefel liefert Hinweise auf das Ausmaß der Sulfatreduktion in den Wetlands. In den Substraten treten Schwefelmineralisationen in unterschiedlichen Oxidationsstufen auf, was durch Redoxbedingungen, mikrobiologische Prozesse sowie die Substrat- und Porenwasser-Zusammensetzung gesteuert wird. In Folge gekoppelter Redoxprozesse und Stoffflüsse konnte sich ein biogeochemischer Schwefelkreislauf entwickeln, der über Spezies der Fraktionen DMFS und AVS zur Festlegung von Disulfiden (CRS-Fraktion) führt. Negative Korrelationen zwischen den relativen Konzentrationen der Fraktionen AVS und CRS in Helmsdorf und Culmitzsch untermauern dessen Existenz, direkte Beziehungen der Spezies sind jedoch nur in Ausnahmefällen abzuleiten. Andererseits sprechen Befunde wie der fehlende Trend einer kontinuierlichen Umsetzung im Tiefenverlauf auch für direkte Ausfällung von Disulfidmineralen, i. d. R. Pyrit, ohne AVS-Zwischenstufen.

Zusammengefasst lassen sich die Milieubedingungen in den drei untersuchten Wetlands anhand der Schwefelspeziesierung deutlich unterscheiden. In Helmsdorf und Culmitzsch dominieren in der TRIS-Fraktion die stärker reduzierten Schwefelspezies (AVS, CRS), was auf Pyritbildung hindeutet. Besonders die teilweise hohen Konzentrationen an CRS sind ein klares Anzeichen für Sulfatreduktion. Der anorganisch fixierte Schwefel beträgt in Helmsdorf und Zinnborn aber nur einen Bruchteil des gesamten, festgelegten Schwefels, der überwiegend als  $S_{org}$  vorliegt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich in den Wetlands im Verlauf der Jahre keine langanhaltenden, reduzierenden Bedingungen mit quantitativer Pyritbildung eingestellt hatten. In Culmitzsch übertrifft die AVS-Fraktion alle anderen Schwefelformen; insgesamt enthält dieses Wetland hohe Konzentrationen an reduzierten Schwefelspezies und zeigt deutliche Anzeichen von sulfatreduzierenden Verhältnissen. Die Umsetzung in stärker reduzierte Disulfidspezies erfolgte bisher nur untergeordnet. Zinnborn mit nur wenig Schwefel in anorganischer Spezies hat im Substrat überwiegend elementaren Schwefel (DMFS-Fraktion) fixiert. Dieser bildet sich z. B. durch mikrobielle Oxidation von  $H_2S$ , ist aber auch als Zwischenstufe der Pyritgenese anzusehen. Als weniger reduzierte Form deutet er in Zinnborn ein stärker oxidierendes Milieu an.

Das Redoxmilieu der Sedimentationsräume konnte mittels der Ergebnisse aus der Schwefelextraktion und der Bindungsformanalyse nach dem Schema von BERNER (1981b) detaillierter eingeordnet werden. Speziell aus der Assoziation von Sulfidschwefel zu reduzierten Mangan- und Eisenphasen ist abzuleiten, dass in Zinnborn ein im Wesentlichen oxisches Milieu vorliegt. Dagegen lassen sich die Wetlandsubstrate in Helmsdorf und Culmitzsch durch die hohen Gehalte an Disulfidschwefel und an Mangan, das vermutlich aus karbonatischer Bindungsform gelöst wurde, zusammen mit hohen  $C_{org}$ -Gehalten als sulfidisches Milieu charakterisieren.

## **5.4 Bindungsformanalyse (Sequenzielle Extraktion)**

### **5.4.1 Einleitung: Indirekte Ermittlung von Element-Bindungsformen durch sequenzielle Extraktion**

Auslaugungsverfahren (auch Extraktionen, Elutionen oder Bindungsformanalysen genannt) sind ein nützliches Instrument, um die Aufteilung von Spurenelementen auf verschiedene chemisch und mineralogisch unterschiedliche Sedimentfraktionen zu erfassen und damit die Bindungsformen und Bindungsstärken der Elemente zu charakterisieren (z. B. TESSIER et al. 1979). Es erfolgt dabei i. d. R. eine Speziesunterscheidung nach der chemischen Reaktivität bzw. Bioverfügbarkeit, jedoch nicht nach den insgesamt möglichen Bindungsformen eines Elementes (BITTNER 1999). Die ökologische Bedeutung von Schwermetallen und toxischen Stoffen wie Uran in Böden wird vor allem durch deren leicht zu mobilisierende Anteile bestimmt.

Die Bindungsformanalyse an Sedimentproben aus den untersuchten Wetlands erfolgte sequenziell, wobei die Stabilität des im Wetlandsubstrat zurückgehaltenen Urans indirekt bestimmt wurde. Das hat gegenüber direkten Nachweismethoden von Uranmineralisationen (XRD, Kap. 5.2.3.1.6, REM, Kap. 5.5.3) bzw. Bindungsformen (XPS, EXAFS, Kap. 5.5.1) den Vorteil, dass gerätespezifische Nachweisgrenzen nicht überschritten sein müssen und das Verfahren mit geringerem Aufwand hinsichtlich Kosten, Präparation und Zeitumfang durchgeführt werden kann. Bei der sequenziellen Extraktion werden Substratproben in einer Sequenz von Behandlungsschritten mit zunehmend aggressiveren Extraktionsmitteln behandelt, wodurch die in unterschiedlichen Bindungsformen festgelegten Schwermetalle extrahiert bzw. aufgelöst werden (ZEIEN & BRÜMMER 1989). Auf diese

Weise kann auch eine detaillierte Aussage über das Löseverhalten von Uran erzielt werden, aus dem zudem die Mobilisierbarkeit unter bestimmten Umwelteinflüssen, wie z. B. durch sauren Regen oder saure Sickerwassereinflüsse, ableitbar ist. Die stufenweise Extraktion soll eine Abschätzung der Gehalte an mobilem, potenziell mobilisierbarem und fixiertem Uran im Sediment ermöglichen (ZEIEN & BRÜMMER 1991, SOWDER et al. 2003) und erfolgte beim angewendeten Verfahren (s. u.) in sieben subsequenten Schritten. Sie erlaubten die nachfolgende Unterscheidung der Bindungsformen der Elemente, die an den Böden (vgl. Kap. 5.4.3.2, nach ZEIEN & BRÜMMER 1991, LEWANDOWSKI et al. 1997) bzw. am biologischen Material (TEN DOORNKAAT KOOLMANN 1996, in HAMEL 2001) der Wetlands substrate festgelegt wurden.

A Mobile und kurzfristig mobilisierbare Elemente:

- Wasserlösliche Schwermetalle (Schritt 1).
- Sorbierte, bioverfügbare Fraktion, die sowohl austauschbare, d. h. schwach an Oberflächen (Tonmineralen, organischen Substanzen, Eisenoxiden usw.) adsorbierte Schwermetalle umfasst, als auch leicht lösliche metallorganische Komplexe (Schritt 2).

B Langfristig freisetzbare Elemente:

- Säurelösliche Sedimentfraktion aus spezifisch sorbierten bzw. oberflächennah okkludierten Spezies sowie metallorganischen Komplexen geringer Bindungsstärke. Bei organischer Matrix: Komplexe Bindungen an schwach saure Gruppen (z. B. phenolische und carboxylische, durch pH-Wert-Absenkung freisetzbare Ionen der Biomembran) (Schritt 3).
- Oxidierbare bzw. im alkalischen Milieu lösliche Sedimentfraktion mit Elementen, die primär an organische Sedimentphasen gebunden sind (Schritt 4).

C Fixierte Elemente:

- Leicht bzw. mäßig reduzierbare Sedimentfraktion mit Elementen, die an schlecht kristalline Eisenoxide oder komplex an stark saure Carboxylgruppen gebunden sind (Schritt 5, erfasst hier auch Mn-Oxide) sowie an höher kristalline Eisenoxide gebundene, unter stark reduzierenden Bedingungen freisetzbare Elemente (Schritt 6).
- Kristalline Sedimentfraktion, d. h. strukturell eingebaute Elemente (Schritt 7).

Die schrittweise Abfolge erfasst zunehmende Bindungsstärken zwischen Uran und seinen Bindungspartnern im Substrat, was eingeschränkt unterschiedlichen chemischen Prozessen zugesprochen werden kann, z. B. Adsorption oder Inkorporation in Eisenoxiden. Im siebten Extraktionsschritt wird Uran gelöst, das in Form stabiler Mineralphasen vorliegt. Durch die Chemikalien werden unterschiedliche Milieubedingungen erzielt, indem wechselnde pH-Werte und Redoxpotenziale eingestellt oder Komplexbildner eingebracht werden. Das jeweils in Lösung gehende Uran ist ein Indikator für die Sensibilität des Ökosystems bezüglich saisonaler Schwankungen und anderweitig induzierter Fluktuationen (z. B. Änderungen von pH, Salzfracht, Durchflussrate oder variierende mikrobielle Aktivität).

#### **5.4.2    *Verfahrensauswahl und Erläuterungen zum methodischen Vorgehen***

Die meisten der etablierten Extraktionsverfahren charakterisieren die Bindungsformen von Schwermetallen an Sedimenten. Für die Bodenkunde haben ZEIEN & BRÜMMER (1989) ein optimiertes sequenzielles Extraktionsverfahren aus dem Vergleich einer Reihe anderer Verfahren (u. a. TESSIER et al. 1979, FÖRSTNER & CALMANO 1982) entwickelt, das heute einen Standard für sequenzielle Untersuchungen von Schwermetall-Bindungsformen darstellt. Es wurde für oxidierte Böden



beschrieben, was aber meist im Widerspruch zum Wetlandmilieu steht, sowie für mäßig karbonathaltige (< 5 % CaCO<sub>3</sub>) bis karbonatfreie Böden (ZEIEN & BRÜMMER 1991). Die untersuchten Wetlandprofile aus Helmsdorf und Culmitzsch haben durchgehend höhere Kalkgehalte (Tab. 5.2-10).

Tab. 5.4-1: Verfahren zur sequenziellen **Extraktion geologischer Materialien**, deren Verwendung zur indirekten Ermittlung der Bindungsform von **Uran** in der Festphase dokumentiert wurde. (KW = „Total“-Aufschluss mit Königswasser durchgeführt.)

Verfahren	Extraktions- schritte	Extrahiertes Material	Anwender
(TESSIER et al. 1979, modifiziert)	6	schlackenhaltige Böden	(TRAUTMANNSHEIMER et al. 1998)
(MILLER et al. 1986, modifiziert)	6	Auensedimente Wetlandsedimente Auen- und Wetlandsedimente Auensedimente	(BATSON et al. 1996) (KAPLAN & SERKIZ 2001) (SOWDER & BERTSCH 2002) (SOWDER et al. 2003)
(CHUNGUO & ZIHUI 1988)	7	kontaminierter Boden	(DHOUM & EVANS 1998)
(ZEIEN & BRÜMMER 1989)	7	Haldenböden Haldenböden	(DUDEL et al. 1997) (SCHÖNBUCHNER 2003), usw.
(YANASE et al. 1991)	5	Quarz-Chlorit-Schiefer und Verwitterungsprodukte	(YANASE et al. 1991)
	3	Uranminerale in Gesteinen	(DEL NERO et al. 1999)
	5	kohleführende Tonsteine	(SCHÖNWIESE 2007)
(CRESPO et al. 1996)	6	granitische Kluffüllungen	(CRESPO et al. 1996)
Kationen-Harz-Austauscher (Typ Duolite C225)	2	Torf	(BRAITHWAITE et al. 1997)
NIST (SCHULTZ et al. 1996)	4	Seesedimente	(SCHULTZ et al. 1998)
BCR (THOMAS et al. 1994)	3	Ackerböden	(BUNZL et al. 1995)
	3	kontaminierte Böden	(DHOUM & EVANS 1998)
	4	Sedimente	(HOWE et al. 1999b)
(URE et al. 1993, modifiziert)	4	Wetlandsedimente	(COETZEE et al. 2002b)
(TESSIER et al. 1979, modifiziert, Mikrowellenanwendung)	5	Böden aus Wetland Lengenfeld	(SEIDEL 2002)
(TESSIER et al. 1979, FÖRSTNER & CALMANO 1982)	5 + 1 (KW)	rezente Flusssedimente	(CZEGKA et al. 2003)
(QUEVAUVILLER et al. 1997)	4	Haldensubstrat, Auensedimente	(BECKERS 2005)
(FÖRSTNER & CALMANO 1982)	5 + 1 (KW)	Haldenböden	(DMT 1994)
(ROH et al. 2000, Modifikation von fünf anderen Verfahren)	5	Böden	(ROH et al. 2000)
(PERCIVAL 1990, PERCIVAL et al. 1990)	5	glazigene Sediment, See- und Flusssedimente	(PERCIVAL et al. 1990)
	5	tonige Vulkanoklastika	(NOSECK et al. 2004)
	5	kohleführende Tonsteine	(SCHÖNWIESE 2007)

Zu beachten ist, dass Interpretationen nur eingeschränkt auf Uran übertragen werden können, da es ein zu den meisten Schwermetallen chemisch konträres Verhalten zeigt (vgl. Kap. 2.1.1). Eine plausible Interpretation der Mobilität bzw. Bindungsform eines Elementes setzt die Anwendung eines etablierten Extraktionsverfahrens voraus; für eine Bindungsformanalyse von Uran sind aber nur wenige Erfahrungen dokumentiert. In Tabelle 5.4-1 sind Verfahren aufgelistet, die für die Abschätzung verschiedener Bindungsanteile von Uran in Böden, Sedimenten oder Festgesteinen beschrieben wurden.

Anhand eines Vergleichs z. B. der Anzahl der Extraktionsschritte, der eingesetzten Bodenarten und Urankonzentrationen, der Qualität der Dokumentation des Verfahrens und der Durchführbarkeit wurden Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren abgewogen. Als am besten geeignet erwies sich ein modifiziertes Verfahren nach MILLER et al. (1986), das bereits von BATSON et al. (1996) bis SOWDER et al. (2003) wiederholt zur Extraktion von Wetlandsedimenten im Bereich einer ehemaligen Radionuklid-Aufbereitungsstätte angewendet wurde (vgl. Tab. 5.4-1, 2. Zeile). Von den Erstbeschreibern wurde es an organikreichen Proben wie Kuhmist eingesetzt. Das modifizierte Verfahren sieht sieben Extraktionsschritte vor, bei denen durch verschiedene Chemikalien die Milieubedingungen (u. a.  $E_H$ -Potenzial und pH-Wert) derart verändert werden, dass eine Remobilisierung von Uran erfolgt. Bei jedem dieser Schritte kann die Bindungsform des Urans, und damit die Bindungsstärke, interpretiert werden kann. Entscheidend für die Verfahrensauswahl war, dass SOWDER & BERTSCH (2002) in den Extraktionslösungen parallel zu den Extraktionsstufen eine direkte Uranbestimmung unter Nutzung von Synchrotronstrahlung vorgenommen haben. Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) wurden Oxidationsstufen der Uranphasen bestimmt, wohingegen mit der Röntgenfluoreszenz (SXRF) die räumliche Verteilung von Uran untersucht wurde. Mit einer Kombination dieser Verfahren konnte die Deutung der in den einzelnen Extraktionsschritten gelösten Uranspezies daher durch direkte Bestimmungsmethoden präzisiert werden.

Die gelösten Uranphasen und die dafür verwendeten Extraktionsmittel sind in Tabelle 5.4-2 nach aufsteigender Lösungsstärke aufgelistet. Schritt 7 wurde im Gegensatz zu den Literaturangaben **modifiziert** durch die Verwendung von Flusssäure (HF), Perchlorsäure und Salpetersäure anstelle von Königswasser, um auch silikatische Bestandteile der Restfraktion aufzulösen. Der in der Bodenkunde verwendete Königswasseraufschluss zur Auflösung der Restfraktion ist als Methode zur Bestimmung von Gesamtkonzentrationen eigentlich nicht geeignet (z. B. HORNBERG & LUER 1999). Letztendlich erfolgte die Bestimmung der Totalgehalte durch flusssäurehaltige Aufschlüsse an Probenaliquots mit anschließender Differenzenberechnung zu den Konzentrationssummen der Schritte 1 bis 6, da die Auflösung der Restfraktion verfahrenstechnisch zu höheren Fehlern geführt hat (vgl. Kap. 5.4.3.4).

Ein weiterer Zwischenschritt bei dem von BATSON et al. (1996) adaptierten Protokoll wurde auf Grundlage der Untersuchungen von SOWDER et al. (2003) ausgelassen. Diese Extraktionsstufe war ursprünglich zwischen dem dritten und vierten Schritt angesetzt, bezogen auf das geänderte Protokoll (Tab. 5.4-2). Es handelt sich um die Fraktion, die gemäß Definition an Manganoxide gebunden ist und bei **Extraktion mit Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung**, einem schwachen Reduktionsmittel, gelöst wird. Das würde bei biologischen Matrices auch komplexe Bindungen an Amino-N-Gruppen erfassen (TEN DOORNKAAT KOOLMANN 1996, in HAMEL 2001). SOWDER et al. (2003) beobachteten mit dieser Chemikalie hohe Extraktionsraten für Uran und vermuteten, dass die Mobilisierung des Urans nicht selektiv auf Mn-Oxide beschränkt blieb. Daher wurde hier auf diesen Schritt verzichtet, zumal der Mangangehalt der Substrate und damit die Wahrscheinlichkeit einer Assoziation mit Uran im Vergleich zum Eisengehalt in den meisten der untersuchten Proben deutlich geringer ist. Die an Manganoxiden gebundenen Elementgehalte werden dann erst im fünften Schritt gelöst, ggf. auch im sechsten und siebten Schritt. Sowohl Ammoniumoxalat-Lösungen (Schritt 5) als auch Na-Dithionit-

Lösungen (Schritt 6) vermögen Hydroxylamin-Hydrochlorid-lösliche Metalle zu lösen (MEANS et al. 1978, zitiert in SOWDER et al. 2003).

Tab. 5.4-2: **Protokoll** zum gewählten sequenziellen Extraktionsverfahren. Dargestellt sind die mobilisierbaren Fraktionen und zugehörigen Extraktionsmedien (MILLER et al. 1986, modifiziert nach BATSON et al. 1996, und SOWDER et al. 2003).

	<i>Gewünschte Fraktion</i>	<i>Extraktionsmedium</i>	<i>chem. Formel</i>	<i>Konz.[mol/L] bzw. Menge</i>
1	wasserlöslich	enthionisiertes Wasser bei pH 5,5	H <sub>2</sub> O	
2	austauschbar	Calciumnitrat bei pH 5	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5
3	säurelöslich	Essigsäure + Calciumnitrat bei pH 2	CH <sub>3</sub> COOH Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,44 0,1
4	organisch gebunden	Natriumpyrophosphat bei pH 10	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1
5	leicht reduzierbare Phasen (assoziiert mit schlecht kristallinen Fe- Oxiden)	Ammoniumoxalatlösung + Oxalsäure bei pH 3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,175 0,1
6	mäßig reduzierbare Phasen (assoziiert mit höher kristallinen Fe- Oxiden)	Na-Citrat + Zitronensäure + Na-Dithionit bei pH 5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> * 2 H <sub>2</sub> O C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,15 0,05 0,29
7	Restfraktion (Kristallgitter von Silikaten etc.)	Flusssäure + Perchlorsäure + Salpetersäure bei pH << 1	HF HClO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub>	3 mL 3 mL 2 mL

Bei dem darauffolgenden Schritt 4 gilt die Einschränkung, dass eine **Natriumpyrophosphat**-Lösung nicht nur die Organik auflöst, sondern aufgrund des hohen pH-Wertes (pH 10) die Bildung stabiler gelöster Uran-Karbonatkomplexe forciert (SOWDER et al. 2003). Dadurch könnte das Extraktionsmittels von Schritt 4 bei Uran nicht nur spezifisch für organische Bindungsformen sein, sondern Uran auch aus anderen Bindungsformen mobilisieren. Für die restlichen Elemente bleibt die Selektivität der Na-Pyrophosphat-Lösung jedoch gewahrt (ibd.). Bekräftigt wird diese Vermutung durch Ergebnisse der hier beschriebenen Verfahrensanwendung. Mit den Wetlandproben wurde eine zertifizierte Referenzprobe extrahiert, bei der der organische Kohlenstoff ausgeglüht worden ist. Daher dürfte der Extraktionsschritt 4 mangels organischer Bodenfraction kein Uran freisetzen. Trotzdem wurde aus dieser Probe durch eine Na-Pyrophosphat-Lösung mit Ausnahme der Restfraktion die höchste Urankonzentration unter den sieben Sequenzen extrahiert. Das für die „organisch gebundene“ Fraktion eingesetzte Extraktionsmittel ist im Falle von Uran also relativ unspezifisch, stärker spezifisch jedoch z. B. für Übergangsmetalle wie Ni, Zn, Co, Cu, Mn, wie auch die Untersuchungsergebnisse mit vergleichsweise geringen Konzentrationen dieser Elemente im vierten Schritt zeigen.

Für Wetlandsedimente mit saisonal schwankendem Wasserspiegel und Redoxpotenzial wird erwartet, dass schlecht kristalline **Fe-Oxide** infolge Auflösung und Wiederausfällung die dominierende Eisenspezies darstellen. (SOWDER et al. 2003). Häufig wird Eisen dabei durch Al, Ti oder Mn substituiert. Im fünften Extraktionsschritt sind daher hohe Mengen dieser Elemente zu erwarten. Mit Laborstudien wurde durch THOMPSON et al. (2006) jedoch auch gezeigt werden, dass der Kristallinitätsgrad infolge mehrmaliger Redoxzyklen zunehmen kann, wodurch eine Umverteilung der

Elemente in den sechsten Extraktionsschritt erfolgen würde. Diese Annahmen können in den untersuchten Proben nicht belegt werden. Hier wurde bei der sequenziellen Extraktion nur Mn aus der Reihe der fraglichen Elemente mitbestimmt, sowie Al an Parallelproben aus dem uranreichen Horizont WLZ2. Vor allem Al wurde zu hohen Anteilen im fünften Schritt gefunden. Für beide Elemente überragen die Konzentrationen im fünften Schritt die des sechsten Schrittes. Das gilt ähnlich für Eisen, mit dem Unterschied, dass im Wetland Culmitzsch höhere Gehalte höher kristalliner Fe-Oxide vorliegen, legt man die Bindungsformanalyse des Eisens zugrunde (s. u.).

### **5.4.3 Extraktionsprozess, Analytik und Auswertung**

#### **5.4.3.1 Probenvorbereitung, Versuchsdurchführung**

Für die Extraktion, die in Anlehnung an die Beschreibung von SOWDER et al. (2003) durchgeführt wurde, wurden Substratproben verwendet, deren Porenwasser sofort nach der Probenahme im Labor mittels Zentrifuge größtmöglichst entfernt wurde (Kap. 5.1.3). Nach der Zentrifugation wurden diese Proben in PE-Beutel mit Argonfüllung bei ca. minus 20 °C in Dunkelheit eingelagert, kurz vor der Durchführung der Extraktion aufgetaut und bei 60 °C im Ofen für 65 Stunden getrocknet. Das Sediment wurde mit Mörser und Pistill schonend zerkleinert und gesiebt (< 500 µm). Zur Herstellung der Lösungen dienten Chemikalien des Reinheitsgrades p. a. (mit Ausnahme von HF aufdestilliert) und Reinstwasser. Extraktionsgefäße, Zentrifugenbehälter und Einwegspritzen wurden vor Gebrauch für mehr als 24 Stunden in Säure eingelegt und gespült.

Jeweils ca. 0,75 g des Feinsedimentes wurden sequenziell mit 30 mL (45 mL bei Schritt 1, 15 mL bei Schritt 6) der jeweiligen Reagenzien extrahiert, indem sie in verschließbaren Zentrifugenbehältern (Polypropylen, 50 mL) auf einem Schütteltisch (Fabrikat Bühler SM25, 175 U/min.) für die vorgeschriebene Dauer behandelt wurden. Innerhalb einer Extraktionsserie wurden 16 Proben extrahiert. Außer bei der ersten Fraktion erfolgte zwischen den Extraktionsschritten jeweils ein Reinigungsdurchgang, wobei die Feststoffprobe für zwei Stunden mit 0,025 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zentrifugiert wurde, um Chemikalienrückstände zu entfernen. Diese Lösung wurde wie bei SOWDER et al. (2003) verworfen. Die Menge der im Rückstand verbliebenen Extraktions- und Waschlösung wurde nach jeder Wäsche gravimetrisch bestimmt, um Aussagen zur Verdünnung treffen zu können. Am stärksten stieg das Gewicht der Einzelproben zwischen dem 4. und 5. Extraktionsschritt an, um maximal 4,5 % bzw. mittlere 2,1 %, d. h. hier konnte die Extraktionslösung nur ungenügend entnommen werden. Eine Wägung nach der Extrakt-Entnahme im Anschluss an den 5. Schritt zeigte jedoch Gewichtsabnahmen um etwa die gleichen Beträge, hier konnte die Flüssigphase von den Proben wieder besser abgetrennt werden. Während also für den 5. Schritt ein gewisser Verdünnungseffekt zu vermerken ist, spielten Rückstände in den anderen Schritten keine Rolle.

Die Extraktionsdauer für die Einzelschritte schwankte zwischen 0,5 und 24 Stunden. Der 5. Schritt war in Dunkelheit auszuführen, Schritt 6 dagegen bei 50 °C (Erwärmung im Wasserbad). Ansonsten wurden die Extraktionen bei Raumtemperatur bei ca. 21 °C durchgeführt. Nach den Extraktionen wurden die überstehenden Lösungen abzentrifugiert (Sigma Laborzentrifuge Typ 2-15, 15 Min., 2000  $\text{Umin}^{-1}$ ), durch 0,22 µm Membranfilter filtriert, durch Ansäuern auf pH-Werte um 2 eingestellt und bei ca. 5 °C in Dunkelheit bis zur Analyse aufbewahrt.

#### 5.4.3.2 Bedeutung der Extraktionsschritte

Bei der Elution mit entionisiertem **Wasser** werden wasserlösliche Salze und Ionen, die auch schon in der Bodenlösung vorliegen, mobilisiert. Daneben wird der wasserlösliche, leicht abbaubare Anteil der organischen Bodensubstanz erfasst. Hierbei handelt es sich um die unmittelbar ökologisch wirksame Fraktion. Physikalische oder chemische Wechselwirkungen, die zur Festlegung der Schadstoffe beitragen, werden nicht betroffen. Um diese Bindungen anzugreifen, werden bei den nachfolgenden Schritten die **Parameter** pH-Wert, Redoxpotenzial, Salzfracht, organischer Kohlenstoffgehalt und Austauschkapazität **gezielt verändert**. Allein durch zunehmende Ionenstärke wird die Löslichkeit der Schwermetallionen erhöht, da eine Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten der an Reaktionen beteiligten Komponenten erfolgt. Es kommt jedoch auch zu Verdrängungsprozessen an den vorhandenen Sorptionsplätzen und zur Bildung löslicher anorganischer Komplexe.

Mit einem Neutralsalz wie **Calciumnitrat** wird die Austauschkapazität des Bodens für unspezifisch sorbierte Schadstoffe beurteilt (vgl. Kap. 3.4.2.2). Spezifisch sorbierte Stoffe sollen i. d. R. nicht erfasst werden, sondern nur leicht austauschbare, unmittelbar an Oberflächen angelagerte Ionen. Zum Austausch tragen sowohl pH-unabhängige, sog. permanente Ladungen bei, die bei Tonmineralen durch isomorphem Ersatz von Ionen unterschiedlicher Wertigkeit entstehen, als auch pH-abhängige, variable Ladungen an Hydroxylgruppen (SIGG & STUMM 1995, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Mit einem hohen Anteil an variablen Ladungen besitzen Fe-, Mn- und Al-Oxide und Hydroxide eine ausgeprägte Sorptionskapazität (ibd.), die umso höher ist, je geringer der Ordnungsgrad der Kristallstruktur ist (KUNTZE & HERMS 1986). Oxide besitzen ebenso wie Huminstoffe eine noch höhere Kapazität unspezifischer Sorptionsplätze als Tonminerale (ibd.). Da es sich beim Einsatz eines Neutralsalzes nur um geringe Milieuveränderungen handelt, spricht man von der in kurzer Zeit nachlieferbaren Fraktion (ZEIEN 1995), mit ebenfalls hoher ökologischer Relevanz aufgrund der Verfügbarkeit für Organismen (DUNBABIN & BOWMER 1992).

Änderungen des pH-Wertes bewirken die Schadstoff-Nachlieferung aus dem potenziell mobilisierbaren Schwermetallvorrat (ZEIEN & BRÜMMER 1989). Zu diesem Pool würden auch die Bindungen an Manganoxiden zählen, die bei leicht reduzierenden Verhältnissen gewonnen werden können. Sie wurden bei dem angewendeten Extraktionsverfahren jedoch nicht abgetrennt und werden erst im fünften oder sechsten Schritt komplexiert bzw. reduziert (s. o.).

Durch **Calciumnitrat und Essigsäure** wurde bei einem pH-Wert von 2 die säurelösliche Bodenfraktion erfasst, u. a. Karbonate und mit Säure austauschbare Metalle. Einerseits werden dabei die chemischen Bindungen einer spezifischen Sorption aufgelöst, andererseits auch oberflächennah unspezifisch okkludierte Spezies, die physikalisch in andere Mineralphasen eingeschlossen wurden (vgl. Kap. 3.4.2.3). Auch labile metallorganische Komplexe (vgl. Kap. 3.4.4.2) werden zerstört (ZEIEN & BRÜMMER 1991, LEWANDOWSKI et al. 1997). In einem überwiegend organischem Medium wie in manchen Horizonten der Wetlandsstrate werden Ionen, die über komplexe Bindungen an phenolische, carboxylische oder andere schwach sauren Gruppen von Biomembranen gebunden sind, durch pH-Wert-Absenkung ebenfalls mobilisiert (TEN DOORNSKAAT KOOLMANN 1996, in HAMEL 2001).

Würde die organische Bindung im Gegensatz zu dieser Anwendung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ermittelt werden, sollte vierwertiges Uran mit oxidiert werden, wodurch diese Bindungsform auch stabil gebundenes Uran enthalten würde (COETZEE et al. 2002b). Im verwendeten Protokoll werden mit **Na-Pyrophosphatlösung** bei pH 10 die Anteile der organischen Bodensubstanz in Lösung gebracht, die über polyvalente Kationen an Mineralphasen wie Tonminerale gebunden sind (ELLERBROCK et al. 2005). Sie sind durch diese Bindung vor einem mikrobiellen Abbau besser geschützt, gelten daher also

als schwer abbaubar im Vergleich zur wasserlöslichen organischen Bodensubstanz (ibd.). Na-Pyrophosphat wirkt als Dispergierungsmittel, das die freien Oberflächen der Tonminerale mit Natriumionen belegt und gleichzeitig eine Ladungsverschiebung erzeugt, wodurch die flockende Wirkung der Tonminerale aufgehoben wird. Im alkalischen Milieu werden besonders Fulvosäuren aufgelöst, wodurch daran gebundene Metalle freigesetzt werden, es bilden sich aber auch leicht lösliche Hydroxokomplexe, die zur Mobilisierung beitragen (HERMS & BRÜMMER 1980, zitiert in KLEY 1999). Organisches Material, das durch Oxidation nur schwierig aufzulösen ist, z. B. mit hohen Ligningehalten, soll durch Na- Pyrophosphat nicht erfasst werden (KAPLAN & SERKIZ 2001).

Die Bindungen an schlecht bis gut kristallisierte Eisenoxide und die Festlegung in Form von Sulfidmineralen bzw. im Fall des Urans, das keine Sulfide bildet, in Form einiger Oxide und u. a. Silikate (vgl. Kap. 2.1.1), sind erheblich stabiler, sodass die gebundenen Schwermetalle nur bei pH-Werten im stark sauren Bereich oder unter reduzierenden Bedingungen mobilisierbar sind (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

Mit einer **Ammoniumoxalatlösung**, mittels Oxalsäure eingestellt auf einen pH-Wert von 3, werden in Dunkelheit nur schlecht kristalline Hydroxide und Oxide gelöst, beispielsweise des Eisens, Mangans oder Aluminiums (TAMM 1932, SCHWERTMANN 1964, FÖRSTNER & CALMANO 1982, KAPLAN & SERKIZ 2001). Unter diesen Bedingungen erfolgt eine Komplexierung des Metalls (WETZEL 2004). Wird die Extraktion dagegen bei Lichteinfall durchgeführt, erfolgt eine Reduktion der Metallphasen, z. B. zu  $\text{Fe}^{++}$  nach der Formel  $\text{C}_2\text{O}_4^{--} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{Fe}^{++} + 3 \text{H}_2\text{O}$  (WISOTZKY & CREMER 2003, WETZEL 2004). In überwiegend organischen Substraten werden mit Oxalatpuffer auch komplex an stark saure Carboxylgruppen gebundene Elemente erfasst.

Höher kristalline Oxide z. B. des Eisens können durch Reduktion und Komplexierung mittels **Citrat-Dithionitlösung** mobilisiert werden (MEHRA & JACKSON 1960). Dabei erfolgt die Reduktion nach dem Schema  $\text{S}_2\text{O}_4^{--} + 6 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{--} + 6 \text{Fe}^{++} + 4 \text{H}_2\text{O}$  (WETZEL 2004). Na-Citrat wirkt als Puffer und Ligand für die Komplexierung z. B. von  $\text{Fe}^{++}$ , wodurch Hydroxid-Niederschläge verhindert werden (ibd.). Falls die geringer kristallinen (Hydr-)Oxidphasen nicht zuvor weggelöst wurden, werden sie miterfasst, ebenso Huminstoffe, v. a. Fulvosäuren (ibd.).

Bei einem Aufschluss mit Königswasser werden Uranphasen gelöst, von denen angenommen wird, dass es sich um Präzipitate handelt oder um mitgefälltes, in Mineralstrukturen eingebautes Uran (KAPLAN & SERKIZ 2001). In dieser Anwendung wurde solche Bindungsformen mit einer Lösung aus **Flusssäure, Perchlorsäure und Salpetersäure** erfasst. Diese Restfraktion bzw. Residualphase ist am stabilsten anzusehen gegenüber Desorptionsprozessen oder Remobilisierung.

Von größtem Interesse sind die Fraktionen fünf bis sieben, da sie einer moderaten bis stabilen Fixierung von Uran entsprechen.

#### 5.4.3.3 Analytik und Methodenvalidierung

In den gewonnenen Eluaten (Schritt 1) bzw. Extraktionslösungen wurden neben Uran weitere umweltrelevante Elemente analysiert, um den potenziell mobilisierbaren Schadstoffpool aus den Wetlandsedimenten zu erfassen. Die Analytik erfolgte am hydrochemischen Labor des Instituts für Geowissenschaften mittels ICP-OES (Spectro), für Spurenelemente zusätzlich mittels ICP-MS (Merchantek/VG Elemental). Beide Analysemethoden wurden mit externen Multielementlösungen sowie internen Standards kalibriert.

Die **Messpräzision** konnte durch Dreifachbestimmungen und Angabe der Standardabweichungen gezeigt werden. Für 89 % der Elementanalysen beträgt die relative Standardabweichung weniger als 10 %, für 79 % der Analysen unter 5 % RSD. Soweit es die Konzentrationen der einzelnen Elemente

zuließen, erfolgten **Vergleichsbestimmungen** mithilfe beider Analysemethoden. Für die Elemente Kupfer, Uran und Arsen gab es signifikante Abweichungen. Bei geringen Konzentrationen im ppb-Bereich ist die Methodik der ICP-MS das besser geeignete Verfahren, weshalb diese Messdaten zur Auswertung verwendet wurden.

Messwerte unterhalb der technischen Nachweisgrenze wurden mit den maximal analysierbaren Konzentrationen und mit „<“ angegeben. Bei Schwefel wurden in Schritt 6 Mindestkonzentrationen, die nicht mehr genauer bestimmt wurden, mit „>“ angegeben. Diese hohen Werte resultieren aus der Zugabe von Na-Dithionit, wodurch die Messwerte für S nicht mehr zu verwenden sind. Die Nachweisgrenze eines Elementes ist in verschiedenen Proben unterschiedlich, da sie von der Verdünnung der Analyselösung abhängt. Alle angegebenen Analysewerte sind blindwertkorrigiert (s. u.).

Die **Bewertung** der Effizienz und Präzision der Extraktionsprozedur erfolgte je Durchgang anhand einer Standardreferenzprobe, zusätzlich mittels Parallelextraktion an Probenaliquots sowie anhand einer Blindprobe. Dabei dienten zwei Probenaliquots einer zertifizierten **Referenzprobe** („standard reference material“ IAEA-SOIL-7) zur internen Kontrolle der **Richtigkeit** der sequenziellen Extraktion, wobei in der Referenzprobe nicht für jedes Element die für die Wetlandproben relevanten Konzentrationsbereiche vorlagen (vgl. Tab. 5.4-3). In 79 % der 144 Analysewerte aus der sequenziellen Extraktion liegt die relative Standardabweichung der Einzelwerte (n=3) unter 8 %.

Die **Methodikpräzision** der sequenziellen Extraktion wurde evaluiert, indem die gesamte Methodik inkl. Probenvorbereitung, Aufschluss und Analytik an **Parallelproben** eines Horizontes durchgeführt wurde, nämlich an Duplikaten der Proben WLHe3, WLHe4, WLCu2 und WLZ2. Die **Mittelwerte** der Parallelproben wurden als arithmetisches Mittel angegeben, bzw. bei signifikanten Abweichungen als Ausnahme der höhere der beiden Aliquotwerte. Die an Duplikaten durchgeführten Extraktionen zeigen ähnliche Uranverteilungen, auch wenn sich die Gesamtgehalte dieser Proben teilweise deutlich unterscheiden (bis zu 14 % Differenz).

Je Methodendurchgang wurden eine, bei Schritt 7 (flusssäurehaltiger Aufschluss) zwei **Blindproben** eingesetzt. Die Extraktionsprozedur und Analytik erfolgte dabei an den Chemikalien ohne Zugabe von Probenmaterial, um diese Blindwerte als Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Elementes ansetzen zu können. Folglich wurden die ermittelten Blindwerte von den gemessenen Elementkonzentrationen in den Probenlösungen abgezogen. Falls für die Blindwerte Konzentrationen unterhalb der technischen Nachweisgrenze vorlagen, wurde bei der Auswertung der halbe Wert der nachweisbaren Konzentration verwendet. Bei den ermittelten Elementkonzentrationen in den Probenlösungen sind 93 % der Werte über 1000-fach höher als die Blindwertkonzentrationen (85 % in den Schritten 1 bis 2; 95 % in den Schritten 3 bis 7), mit Ausnahme der Elemente Uran, Zink, Cadmium und Nickel. Unter den Messwerten dieser Elemente sind 0,04 % (Cd, Zn) bis 0,13 % (U) nur 70- bis 100-fach höher als die Blindwerte.

#### 5.4.3.4 Darstellung der Analysewerte

Die **Elementgesamtkonzentrationen** jeder Probe wurden aus Vergleichsaufschlüssen an Probenaliquots, und nicht durch Aufsummieren der Schritte 1-7 ermittelt. Wie bereits in einer Vielzahl sequenzieller Extraktionen (z. B. PAPP et al. 1991, LEWANDOWSKI et al. 1997, SCHÖNBUCHNER 2003) und auch hier gezeigt wurde, lassen sich auch bei vorschriftsmäßiger Durchführung die Element-Totalgehalte durch **Aufsummieren** aus den einzelnen Extraktionsschritten nur fehlerhaft ermitteln. Aus der Aufsummierung der in den Einzelschritten gefundenen Analytkonzentrationen resultieren meist gravierend zu hohe Gesamtgehalte, seltener auch Minderbefunde, die auf verschiedene

Fehlerquellen (Kap. 5.4.3.5) zurückgeführt werden können. So ist es gerechtfertigt, Totalaufschlüsse beispielsweise mit Flusssäure-Gemischen an vergleichbaren Proben für die Ermittlung der Element-Totalgehalte heranzuziehen (s. u.). Königswasseraufschlüsse der Gesamtproben nach DIN ISO 11466 (vgl. Kap. 5.2.3.1.4) enthüllten dagegen nur eine geringe Eignung zum Vergleich mit den aus den Schritten 1 bis 6 erhaltenen Elementsummen der sequenziellen Extraktion, wobei die königswasserextrahierbaren Gehalte bei vielen Proben bereits deutlich unter diesen Summen lagen. Im Vergleich zu den Königswasserextrakten wurde bei den sequenziellen Extraktionsschritten 1 bis 6 meist deutlich mehr Uran gefunden, teilweise aber auch weniger (vgl. Tab. 5.4-4). Für Uran weichen 10 der 26 Proben in den Schritten 1 bis 6 um bis zu 25 % von den königswasserextrahierbaren Gesamtgehalten ab, der Rest weicht stärker ab.

Um einen Vergleich dieser Aufschlüsse mit den in den Einzelschritten 1 bis 7 erhaltenen Gesamtkonzentrationen zu ermöglichen, wurde im 7. Schritt die Restfraktion aufgelöst. Im Unterschied zum verwendeten Extraktionsprotokoll (SOWDER et al. 2003) wurde ein flusssäurehaltiges Extraktionsmittel bevorzugt (s. o.). Dazu müsste jede Probe nach den Schritten 1 bis 6 des Verfahrens rückstandsfrei in zur HF-Behandlung geeignete Gefäße überführt werden, was nicht verlustfrei gelingt. Als Alternative wurde je eine Teilprobe für den Totalaufschluss entnommen. Trotz des Versuches, die Proben nach dem Extraktionsverfahren vor der Entnahme zu homogenisieren, zeigte sich, dass die Teilproben nicht repräsentativ waren. Diese Problematik wird beispielhaft in Tab. 5.4-3 für die Standardreferenzprobe durch eine **Gegenüberstellung** der aufsummierten Elementkonzentrationen (Schritte 1-7) mit den zertifizierten Gesamtgehalten (IAEA 2000b) veranschaulicht. Größtenteils wurden erhebliche Abweichungen gefunden (minimal 92 %, maximal 219 %). Die Mehr- und Minderbefunde in der Referenzprobe zeigen kein einheitliches Muster, wenn man z. B. die relative Atommasse der Elemente als Sortierkriterium heranziehen würde. Allerdings verdeutlichen die Elementsummen der Schritte 1-6, dass besonders der an einer Teilprobe durchgeführte Schritt 7 die Mehrbefunde verursacht hat. Allein in diesem Schritt fielen erhebliche Elementkonzentrationen (> 100 % der zertifizierten Gesamtelementgehalte) an, weshalb diese Ergebnisse anzuzweifeln sind. Der an Teilproben durchgeführte Schritt 7 des Extraktionsverfahrens ist für die Qualitätssicherung nicht geeignet.

Die durchgeführten Königswasseraufschlüsse (vgl. Kap. 5.2.3.1.4) erlauben noch weniger einen Vergleich, wenn die Analyseergebnisse der sequenziellen Extraktion inklusiv des Schrittes 7 summiert werden (vgl. oben). In Tab. 5.4-4 sind die Daten der in der sequenziellen Extraktion gefundenen, aufsummierten Elementgesamtgehalte (Schritte 1-6 bzw. 1-7) den königswasserextrahierbaren Gehalten gegenüber gestellt. Bei den Wetlandproben nehmen die summierten Gesamtgehalte (1-7) im Mittel 184 % der königswasserextrahierbaren Gehalte ein, übersteigen diese also signifikant. Minimal nehmen sie nur 3 % ein, maximal 5767 %, wobei diese Extrema beim Element Uran gemessen wurden. Diese Abweichungen sind nicht akzeptabel. Sie sind auf die unten aufgeführten Fehlerquellen zurückzuführen, wobei schon der Einsatz von flusssäurehaltigem Extraktionsmittel in Schritt 7 hohe Mehrbefunde bewirkt.

Aufgrund dieser Problematik wurde das gängige Verfahren bevorzugt, an einem Probenaliquot die Elementtotalgehalte zu bestimmen (Tab. 5.2-3 und Kap. 5.2.1) und diese zur **Differenzbildung** mit der Konzentrationssumme aus den sechs Extraktionsschritten heranzuziehen (vgl. SCHMID 2001, ROSENBAUM-MERTENS 2003). Dazu erfolgten flusssäurehaltige Totalaufschlüsse an Proben aus den selben Sedimenthorizonten, wobei bei diesen im Unterschied zu den Proben der Bindungsformanalyse keine Vorbehandlung durch Abzentrifugieren des Porenwassers stattgefunden hatte. Auch die relativ hohe Probeninhomogenität (vgl. Kap. 5.2.3.1.4) erschwerte die Übertragbarkeit der Ergebnisse einer Probe auf die Gesamthorizonte. Die Analyseergebnisse wurden in Kap. 5.2.3.1 diskutiert, die Werte sind in Tab. 5.2-3 enthalten. Vergleicht man die Elementsummen aus den Extraktionsschritten mit den



flusssäureextrahierbaren Totalgehalten (Tab. 5.4-4), sind die Unterschiede im Mittel weniger ausgeprägt. In der Regel liegen die Elementsummen jedoch über den Gesamtgehalten aus Einzelaufschlüssen.

Tab. 5.4-3: Methodenvalidierung: Zertifizierte Gesamtgehalte (Referenzwerte) der Probe **IAEA-SOIL-7** und **Gegenüberstellung** mit den Analyseergebnissen des Einzelschrittes 7 (flusssäurehaltiger Aufschluss an einer Teilprobe, die die Restfraktion repräsentiert), mit den aufsummierten Elementkonzentrationen der sequenziellen Extraktion (Schritte 1-7). Weiterhin sind Gesamtgehalte von Probenaliquots aufgelistet, die mit Königswasser bzw. mit einer flusssäurehaltigen Lösung (HF) aufgeschlossen wurden. (Dreifachmessungen mit ICP-OES bzw. ICP-MS; - = nicht bestimmt).

	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
zertifizierter Referenzwert	-	25700	631	2,60	13	104	11	26	99	60	60	1,30
Restfraktion (HF)	-	15279	335	2,53	7,2	115	15	44	8,8	63	82	1,03
Summe 1-7	-	33092	813	3,45	15	177	19	66	13	84	97	193
Königswasser	387	24210	667	1,85	14	99	7,7	27	8,7	56	58	1,23
HF	-	25649	681	2.35	15	99	8,3	28	8,9	60	68	1,26

Tab. 5.4-4: Methodenvalidierung: Elementspezifische Darstellung der **relativen Anteile der aufsummierten Konzentrationen** (Extraktionsschritte 1 bis 6 bzw. 1 bis 7) **an den Gesamtgehalten** aus Königswasserextrakt (KW) bzw. flusssäurehaltigem Extrakt (HF). (Mittel- und Extremwerte aus dem gesamten Probenumfang, Angaben in % der Gesamtgehalte. Schritt 7 aus HF-haltigem Aufschluss einer Teilprobe. Für S wurden nur Werte in den Schritten 1 bis 5 gemessen, für Pb keine Gesamtgehalte.)

	<i>S</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>U</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Summe der Schritte 1-6: Prozentueller Anteil am Gesamtgehalt (KW).												
MW	-	60	75	348	109	159	73	163	92	-	54	81
Min	-	10	3	2	16	29	16	56	7	-	21	8
Max	-	302	450	5682	359	535	177	545	444	-	176	252
Summe der Schritte 1-7: Prozentueller Anteil am Gesamtgehalt (KW).												
MW	-	127	97	360	183	221	113	251	130	-	240	114
Min	-	38	4	3	32	59	29	102	9	-	54	10
Max	-	480	497	5767	760	667	295	700	500	-	427	346
Summe der Schritte 1-6: Prozentueller Anteil am Gesamtgehalt (HF).												
MW	-	52	86	97	67	137	55	117	61	-	29	81
Min	-	5	5	9	16	60	37	50	8	-	7	28
Max	-	137	151	176	141	359	91	284	127	-	157	123
Summe der Schritte 1-7: Prozentueller Anteil am Gesamtgehalt (HF).												
MW	-	106	112	107	103	193	86	180	87	-	119	116
Min	-	36	7	57	47	101	63	87	9	-	24	38
Max	-	197	166	178	192	467	137	380	143	-	426	190

#### 5.4.3.5 Mögliche Fehlerquellen

Generell erfordert die Interpretation der chemischen Bindungsart und ursächlichen Prozesse einige Einschränkungen. Extraktionsmittel sind i. d. R. weder exakt **selektiv** noch phasenspezifisch. Weiterhin besteht die Gefahr der Re-Adsorption oder Re-Präzipitation der extrahierten Elemente oder Komplexierung, was die in den einzelnen Extraktionsschritten definitionsgemäß zu erfassenden Prozesse überlagern kann (FÖRSTNER & CALMANO 1982). Da die Interpretation der Elementgehalte in einzelnen Extraktionsschritten elementspezifisch ist und die einzelnen Extraktionsschritte nur operationell definierte Komponenten erfassen, ist eine **Benennung** der extrahierten Fraktionen nach dem Extraktionsmedium (z. B. „natriumpyrophosphatextrahierbare Fraktion“) gegenüber der interpretierten Mobilität (wasserlöslich, austauschbar, säurelöslich) oder Bindungsform (organisch gebunden usw.) zu bevorzugen (LEWANDOWSKI et al. 1997).

Insbesondere für redoxensitive Elemente ist eine sequenziell durchgeführte Bindungsformanalyse weniger selektiv als für andere Elemente. Für Selen und Arsen wurde gezeigt, dass diese Elemente bei Behandlung mit reduzierenden Extraktionsmitteln unmittelbar wieder sorbiert werden (GRUBEL et al. 1988, zitiert in MERKEL & SPERLING 1998). Auch für Uran sollte die **Umverteilung** in andere Bindungsformen die Güte des Extraktionsergebnisses einschränken. Bindungsformanteile in Extraktionsschritten, bei denen z. B. Hydroxylamin-Hydrochlorid (löst Mn-Oxide) oder Ammoniumoxalat (löst schlecht kristalline Fe-Oxide) zur  $E_H$ -Potenzial-Absenkung eingesetzt werden, werden dabei unterschätzt, da die Lösungskonzentrationen dieser Elemente bis zur Entnahme der Extrakte bereits wieder gesunken sind. Kontrastierend dazu werden die nachfolgenden Extraktionsschritte überschätzt, infolge einer sofortigen Sorption der zuvor im reduzierenden Milieu gelösten Elementanteile an organischem Material oder Mineralphasen. Ein anderes Szenario impliziert jedoch die Überschätzung der organischen Bindungsformen des Urans. Mineralphasen wie Eisenoxide sind oftmals mit organischen Coatings überzogen (vgl. Kap. 6.1.2.6), die bereits primär Uran adsorbiert haben können. Uran-Organikphasen, die an Eisenoxide gebunden sind, werden dann in der sequenziellen Extraktion bereits in der organischen Bindungsform erfasst; umgekehrt können organische Überzüge die Auflösung säurelöslicher Minerale, an denen Uran adsorbiert ist, verhindern, wodurch die säurelösliche Bindungsform des Urans unterschätzt wird (DHOUM & EVANS 1998). Diese Diskussionen verdeutlichen, dass die Zuordnung zu exakten Bindungsformen auf Grundlage sequenzieller Extraktionsanalysen nur mit Einschränkung erfolgen kann.

Trotz dunkler und kühler Lagerung können während der mehrmonatigen **Zeitspanne** zwischen Königswasseraufschlüssen bzw. flusssäurehaltigen Aufschlüssen und Extraktionen in den Sedimentproben Elementverlagerungen oder Veränderungen der ursprünglichen Speziesverteilung aufgetreten sein. Die Substrat-Vollanalyse mittels Königswasseraufschlüssen erfolgte bis spätestens 1,5 Monate nach der Beprobung an homogenisiertem, aufgetauten und getrockneten Sediment. Für die Durchführung der sequenziellen Extraktion wurde je Probenhorizont 100 bis 200 g Material, das maximal 6 Monate gefroren war, frisch getrocknet, zerkleinert, homogenisiert und gesiebt.

**Inhomogenitäten** blieben in den aufbereiteten Wetland-Sedimentproben auch bei sorgfältiger Durchmischung, Zerkleinerung mit Mörser und Pistill und nachfolgender Siebung untergeordnet erhalten. Es war trotz Zuhilfenahme einer elektrischen Mühle mit Schneidmesser nicht möglich, das pflanzliche Material in den Substratproben homogen staubfein zu mahlen, weshalb verbliebene stängelige Partikel zu Konzentrationsunterschieden geführt haben können.

Unvermeidbar bleiben Reste der Extraktions- bzw. Waschlösung im Probenrückstand. Sie bewirken, dass die Elementgehalte dieser **Lösungsreste** zu den in jedem Schritt neu extrahierten Phasen beitragen, obwohl deren Konzentration in der vorausgegangenen Extraktionsstufe bereits erfasst wurde. So kommt es bei der Aufsummierung sequenziell ermittelter Konzentrationen zu

Mehrbefunden gegenüber dem Gesamtaufschluss. Im Gegensatz dazu können Verluste von Probenmaterial beim Entnehmen der Extraktionslösungen zu Minderbefunden führen. Generell steigen bei einer höheren Anzahl an Extraktionsschritten die Fehlermöglichkeiten. Besonders bei Spurenelementgehalten ist die Trennschärfe der sequenziellen Extraktion eingeschränkt.

Bei der ICP-Analyse der Extrakte kann die Bestimmung von Spurenelementen durch **Matrixeffekte** verfälscht werden. Dabei können v.a. hohe Gehalte an Alkali- oder Erdalkalitionen aus den Extraktionschemikalien (Schritte 2,3,4 und 6) während der Ionisierung die Ionenausbeute verändern. Dadurch ändert sich das Signal eines Analyten der Probe im Vergleich zur Referenzlösung, was zu Mehr- oder Minderbefunden bei Elementen mit hohem Ionisierungspotenzial (u.a. Zn, As, Cd) führen kann. Mit entsprechenden Verdünnungen und der Zugabe eines internen Multielementstandards wurden diese Störungen minimiert. Die parallele Anwendung von ICP-OES- und ICP-MS-Analytik ermöglichte einen Methodenabgleich sowie die Erfassung ungenügend korrigierter Matrixeffekte und erweiterte zugleich die Palette der bestimmbarer Elemente.

Minderbefunde sind u.a. bei Arsen, Zink, Blei und Cadmium u. U. durch die Bildung **volatiler Phasen** möglich (CHANDLER et al. 1997). In den untersuchten Proben hat möglicherweise die Bildung flüchtiger Cr-Cl-Verbindungen (z. B. Chromylchlorid) in Schritt 7 auf einen Minderbefund von Chrom, nachweisbar anhand der Referenzprobe, geführt. Dagegen könnten **Massenkoinzidenzen** von  $^{40}\text{Ar}$  plus  $^{12}\text{C}$  mit  $^{52}\text{Cr}$  die quantitative ICP-MS-Analyse von Chrom verfälscht haben. Bei den hohen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalten, die zusätzlich auf der Verwendung organischer Extraktionsmittel beruhen, und vor allem bei Spurenkonzentrationen von Cr, wurden dadurch vermutlich deutlich zu hohe Werte ausgegeben. Mit der Ausnahme von  $^{56}\text{Fe}$  (molekulare Interferenzen durch  $^{40}\text{Ar}$  und  $^{16}\text{O}$ ) wurden weitere Masseninterferenzen bei der ICP-MS-Analytik durch die Erfassung mehrerer Isotope eines Elementes eliminiert. **Linienkoinzidenzen** bei der Analytik mit ICP-OES wurden durch die Auswahl individueller Wellenlängen umgangen.

Zur weiteren Qualitätskontrolle wurde in jeder Extraktionsserie zertifiziertes Referenzmaterial (IAEA-SOIL-7) eingesetzt und vergleichend analysiert. Es handelte sich um eine organikfreie Oberbodenprobe, die für Spurenelementanalyse in Böden geeignet ist. Da eine sequenzielle Extraktion an dem rein anorganischen Material nicht zertifiziert wurde und zudem die Urankonzentration mehr als 200fach unter dem Durchschnitt der Wetlandsedimente liegt, ist dieser Standard nur bedingt geeignet.

Tab. 5.4-5: Elementspezifische Konzentrationen in den Einzelschritten 1 bis 6 der **sequenziellen Extraktion** der Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). (Analyse mit ICP-OES und ICP-MS; Konzentrationen in [mg/kg], auf die Trockenmasse TM bezogen; - = nicht bestimmt; RSD als relative Standardabweichung in [%]; gültige Ziffern schematisiert auf mind. zwei Stellen größer 0 gerundet, RSD auf max. eine Nachkommastelle; Ergebnisse der mit \* indizierten Proben als Mittelwerte aus zwei Parallelproben.)

Schritt 1	S		Fe		Mn		U		As		Zn		Cu		Ni		Co		Pb		Cr		Cd	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	1770	4,3	4,0	6,1	499	0,5	4,1	1,7	3,5	3,2	<0,30	-	0,27	1,2	0,54	3,7	0,22	1,1	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLHe2	2449	0,8	4,7	8,6	187	1,1	17	1,1	3,6	0,9	0,40	42	0,28	2,0	0,33	2,0	0,12	1,4	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLHe3*	3953	2,6	7,3	1,3	79	1,0	140	1,3	3,1	2,9	<0,60	-	0,52	1,0	0,51	1,8	0,17	1,6	<0,04	-	<0,24	-	<0,06	-
WLHe4*	2941	0,7	93	0,6	84	0,3	64	1,3	4,0	1,9	2,7	45	1,1	1,5	2,8	2,5	1,22	1,7	<0,02	-	<0,24	-	<0,06	-
WLHe5	4427	2,0	7,4	2,2	68	1,1	15	0,6	14	0,3	0,83	3,6	0,34	3,0	0,47	3,5	0,17	2,9	0,059	4,6	<0,24	-	<0,01	-
WLHe6	3324	2,9	4,6	3,0	36	0,7	0,55	1,6	13	0,3	0,39	24	0,18	5,6	0,85	2,9	0,13	2,6	0,051	4,2	<0,24	-	<0,01	-
WLHe7	5476	2,2	4,2	5,7	43	1,2	0,60	3,3	9,8	0,8	0,76	16	<0,18	-	0,79	1,3	0,085	2,8	0,10	3,3	<0,24	-	<0,01	-
WLHe8	2982	2,9	4,4	6,2	55	0,6	<0,006	-	<0,42	-	0,53	29	0,18	2,2	0,50	3,3	0,13	3,3	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLHe9	2234	3,4	3,5	9,6	24	1,1	0,13	4,5	3,1	1,5	0,54	43	<0,18	-	0,11	4,1	0,034	4,6	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLHe10	958	6,9	6,5	2,7	36	0,6	<0,006	-	0,71	2,7	0,36	31	0,20	3,2	0,58	3,7	0,11	2,9	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLCu1	1851	3,7	0,9	8,0	42	0,7	72	1,8	0,67	7,1	2,9	7,0	<0,22	-	1,3	2,2	0,19	1,8	0,045	6,0	<0,22	-	<0,06	-
WLCu2*	2462	1,9	0,8	30	34	0,5	156	5,1	0,89	8,4	2,1	5,8	<0,22	-	0,93	1,6	0,17	1,4	<0,04	-	<0,22	-	<0,06	-
WLCu3	2640	2,9	1,0	18,4	49	0,6	23	2,3	1,5	6,6	5,4	5,0	<0,21	-	1,0	1,4	0,39	0,8	0,056	6,5	<0,22	-	<0,06	-
WLCu4	2272	5,1	<0,60	-	42	1,2	12	3,2	1,4	6,4	6,1	2,9	<0,22	-	1,3	2,2	0,30	1,4	<0,04	-	<0,22	-	<0,06	-
WLCu5	2161	6,2	0,8	7,7	60	0,3	11	1,6	0,47	12	0,82	15	0,23	2,4	2,7	1,2	0,25	1,2	<0,04	-	<0,22	-	<0,06	-
WLZ1	1687	1,2	2,6	17	6,2	0,8	1,9	1,9	<0,42	-	1,2	12	<0,18	-	0,25	4,0	0,090	3,9	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLZ2*	2117	-	1,3	11	2,2	1,8	5,3	3,0	<0,42	-	1,2	39	<0,18	-	0,13	7,3	0,093	1,8	<0,02	-	<0,24	-	<0,01	-
WLZ3	1687	-	1,5	18	2,8	0,8	1,5	2,6	0,64	15	1,4	22	<0,18	-	0,23	5,0	0,048	2,8	0,044	6,8	<0,24	-	<0,01	-
WLZ4	2084	-	2,8	7,4	1,8	2,0	18	2,6	1,5	2,1	13	3,1	<0,21	-	0,55	3,2	0,046	2,4	0,065	4,2	<0,22	-	<0,06	-
WLZ5	1478	-	1,4	8,8	1,4	2,5	1,4	3,9	0,82	12	1,3	50	<0,21	-	0,38	4,3	0,025	7,7	<0,04	-	<0,22	-	<0,06	-
WLZ6	1561	-	2,7	2,4	2,1	4,8	1,7	2,0	<0,32	-	1,0	15	<0,22	-	0,46	4,0	0,034	0,0	<0,04	-	<0,22	-	<0,06	-
WLZ7	908	0,8	2,8	14,1	1,6	2,6	2,3	3,1	0,33	34	0,42	73	1,1	2,4	0,50	4,1	0,024	5,0	0,058	41	<0,22	-	<0,06	-

Schritt 2	S		Fe		Mn		U		As		Zn		Cu		Ni		Co		Pb		Cr		Cd	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	394	12	0,82	59	2466	0,4	29	1,9	1,5	23	<0,80	70	0,40	6,9	8,1	0,9	1,4	2,5	<0,01	-	<0,016	-	0,011	48
WLHe2	391	8,7	2,0	6,5	1065	0,6	84	2,6	1,5	17	1,6	70	0,36	7,2	8,0	2,3	1,1	2,1	<0,01	-	<0,016	-	0,010	30
WLHe3*	494	3,2	2,4	15	430	0,8	334	3,4	2,0	47	2,6	28	0,36	10	7,3	1,3	1,9	1,3	<0,02	-	<0,016	-	<0,04	-
WLHe4*	352	3,9	1,8	45	308	0,4	329	1,5	1,9	30	3,9	7,5	0,28	7,7	6,6	2,3	2,4	1,1	0,013	14	<0,016	-	0,023	14
WLHe5	369	2,9	0,71	47	276	0,6	284	7,7	5,2	11	4,6	30	0,27	12	7,7	0,8	1,9	1,5	0,11	3,6	<0,016	-	0,027	30
WLHe6	454	14	2,0	35	231	0,4	47	2,3	5,9	4,7	3,5	15	0,31	8,5	7,2	1,0	1,6	1,3	0,12	7,1	<0,016	-	0,010	49
WLHe7	508	7,1	1,3	25	199	0,1	28	2,8	4,7	23	3,6	13	0,30	8,8	6,6	1,1	1,0	2,0	0,13	2,4	<0,016	-	0,009	55
WLHe8	351	3,5	1,9	46	138	0,6	0,52	6,2	<0,28	-	2,3	22	<0,12	-	6,6	3,0	1,1	0,9	<0,01	-	<0,016	-	0,014	24
WLHe9	773	3,1	1,9	16	184	0,7	70	2,6	1,9	27	5,0	8,3	0,12	7,7	6,1	1,2	0,72	0,6	0,014	22	<0,016	-	0,008	91
WLHe10	307	14	1,2	22	125	0,2	<0,004	-	<0,28	-	1,0	79	0,33	1,2	6,4	0,9	0,73	1,7	0,025	7,6	<0,016	-	0,036	7,4
WLCu1	329	9,1	0,95	52	89	0,6	104	2,7	<0,21	-	39	1,6	0,64	6,2	11	1,3	1,9	1,7	0,36	2,0	<0,015	-	0,29	4,5
WLCu2*	322	14	1,7	26	87	0,4	119	3,4	<0,21	-	42	3,1	<0,14	-	9,5	1,8	1,7	2,5	<0,02	-	<0,015	-	0,082	17
WLCu3	391	14	2,6	6,8	94	0,4	20	1,4	1,3	23	64	1,8	0,36	8,2	9,4	1,3	2,8	2,8	0,071	19,2	<0,015	-	0,12	11
WLCu4	190	25	<2,00	-	76	0,5	10	1,4	0,38	134	48	2,1	0,15	27	9,8	3,1	2,1	0,2	<0,02	-	<0,015	-	0,36	6,4
WLCu5	210	25	<2,00	-	114	0,6	10	1,1	<0,21	-	7,7	9,6	<0,14	-	21	1,5	2,3	1,1	<0,02	-	<0,015	-	0,12	20
WLZ1	461	1,6	2,7	23	23	0,7	65	1,7	<0,28	-	5,9	6,3	<0,12	-	6,7	2,8	1,2	3,8	0,28	2,5	<0,016	-	0,28	11
WLZ2*	2487	3,4	1,7	12	14	1,1	293	3,4	<0,28	-	3,5	17	<0,12	-	6,1	1,7	1,5	1,2	0,15	3,2	<0,016	-	0,17	5,0
WLZ3	1458	-	2,8	4,5	45	0,1	18	2,2	<0,28	-	5,6	11	<0,12	-	7,5	3,2	1,9	3,8	0,50	2,5	<0,016	-	0,35	2,6
WLZ4	1588	-	2,0	8,8	36	0,0	267	4,4	<0,28	-	4,7	25	<0,14	-	7,5	0,9	1,6	1,3	0,75	3,4	<0,015	-	0,24	16
WLZ5	1567	-	1,5	44	16	0,4	58	3,3	<0,21	-	2,9	56	<0,14	-	6,4	1,2	0,66	0,4	0,074	5,8	<0,015	-	<0,04	-
WLZ6	1872	7,5	2,9	5,6	18	0,4	87	2,6	<0,21	-	2,3	34	<0,14	-	6,6	2,3	0,50	3,3	0,087	4,9	<0,015	-	0,36	7,4
WLZ7	110	16	1,4	31	27	0,9	47	3,8	<0,21	-	1,0	69	<0,14	-	6,0	1,5	0,47	5,4	0,19	19	<0,015	-	0,24	15

Schritt 3	<i>S</i>		<i>Fe</i>		<i>Mn</i>		<i>U</i>		<i>As</i>		<i>Zn</i>		<i>Cu</i>		<i>Ni</i>		<i>Co</i>		<i>Pb</i>		<i>Cr</i>		<i>Cd</i>	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	4517	0,3	70	0,6	13234	0,4	38	1,6	6,4	12	102	0,6	0,35	9,4	20	0,4	3,7	1,7	0,037	8,2	<0,016	-	0,46	5,3
WLHe2	4186	0,5	194	0,7	4528	0,6	62	2,4	11	3,9	116	0,2	0,57	6,8	21	0,7	2,7	1,1	0,20	1,9	<0,016	-	0,47	3,2
WLHe3*	2348	1,7	534	0,6	2374	0,5	147	2,7	13	5,1	109	1,2	1,9	1,9	19	1,6	4,3	1,1	2,1	1,4	<0,016	-	0,63	3,7
WLHe4*	1316	1,4	799	0,6	790	0,3	148	1,5	11	4,0	164	0,5	3,0	1,6	30	1,5	6,0	0,9	7,8	0,4	0,36	16	0,76	4,6
WLHe5	277	3,7	757	0,4	414	0,4	51	2,6	28	2,4	189	0,7	1,2	1,7	29	0,8	4,8	2,0	9,1	1,9	0,33	11	0,75	2,6
WLHe6	236	3,2	308	0,3	139	0,5	4,3	2,7	17	2,9	166	0,6	0,24	1,9	23	2,3	4,0	2,5	5,2	1,2	0,32	25	0,45	4,4
WLHe7	198	9,0	415	0,2	167	0,3	2,5	1,2	12	3,4	170	0,7	1,7	1,4	21	2,2	2,3	0,8	4,9	0,8	0,58	10	0,43	5,1
WLHe8	160	15	1202	0,4	62	0,4	<0,004	-	0,51	103	133	0,2	1,8	3,1	22	1,3	1,6	1,4	3,6	2,3	0,59	7,1	0,38	3,5
WLHe9	265	5,8	739	0,3	61	0,2	9,3	2,8	12	5,3	184	0,4	0,51	5,2	21	3,3	1,1	2,5	3,3	1,8	0,31	6,1	0,55	2,3
WLHe10	168	18	1103	0,3	197	0,3	<0,004	-	<0,28	-	106	1,1	2,0	2,5	21	1,3	1,3	0,5	3,7	0,5	0,55	5,0	0,18	3,1
WLCu1	159	7,8	1659	0,2	544	0,3	56	1,9	2,7	20	236	1,1	16	1,3	9,4	1,2	2,2	2,1	130	3,4	0,77	12	3,7	1,7
WLCu2*	189	16	1923	0,4	436	0,7	72	2,1	5,3	8,3	348	1,3	21	1,3	9,6	2,2	2,3	1,8	41	2,5	0,87	2,9	3,8	1,4
WLCu3	226	9,5	2501	0,6	359	0,2	15	1,1	6,7	6,8	392	0,3	33	0,7	7,8	1,2	3,8	1,3	40	1,4	0,82	11	2,4	3,9
WLCu4	63	32	1987	0,7	365	0,2	7,9	3,5	6,2	3,5	290	0,9	32	0,7	9,3	1,4	3,5	1,7	40	2,1	0,73	8,5	1,8	1,4
WLCu5	114	7,4	4238	0,4	884	0,7	11	3,0	2,2	20	92	0,8	26	1,1	23	2,5	4,3	2,5	16	1,4	1,3	4,5	0,82	3,1
WLZ1	124	8,0	295	0,5	10	0,5	646	2,6	<0,28	-	94	1,4	1,3	3,8	20	2,4	0,84	1,6	10	1,4	6,2	2,6	0,39	7,4
WLZ2*	1042	1,5	192	0,5	6,3	1,2	1015	0,4	<0,28	-	102	1,5	0,58	3,2	20	1,4	1,6	2,3	14	0,8	6,0	4,2	0,76	3,7
WLZ3	1009	6,2	131	0,2	51	0,2	235	7,4	0,48	91	103	0,9	1,1	2,7	24	1,5	3,6	1,8	12	1,9	2,8	4,3	1,5	3,1
WLZ4	918	2,7	177	0,3	11	0,8	315	1,1	1,0	33	29	1,5	0,21	1,7	14	1,6	2,8	1,3	21	1,4	0,99	8,3	1,9	3,9
WLZ5	919	-	24	1,7	2,9	2,1	6,9	3,0	<0,21	-	20	3,0	<0,14	-	7,5	2,9	1,2	2,4	6,4	2,8	1,6	5,7	0,30	8,4
WLZ6	1206	-	51	0,3	4,2	2,4	15	4,5	<0,21	-	13	3,5	0,24	11	8,1	1,2	1,2	1,2	5,9	1,8	1,9	4,8	1,3	7,2
WLZ7	<40	-	137	0,3	4,5	1,1	36	2,9	<0,21	-	9,5	2,3	0,19	27	8,4	0,9	1,3	0,9	10	1,0	2,4	3,2	1,5	3,3

Schritt 4	S		Fe		Mn		U		As		Zn		Cu		Ni		Co		Pb		Cr		Cd	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	781	1,6	18822	0,5	1806	0,1	64	1,3	171	0,7	49	1,1	3,5	1,1	5,9	0,7	2,1	1,4	1,7	2,6	1,2	7,2	0,20	6,9
WLHe2	871	1,8	15380	0,7	674	1,0	126	2,1	143	0,8	53	2,7	6,4	0,8	6,0	1,2	1,3	1,7	3,9	1,1	1,4	3,5	0,26	4,7
WLHe3*	1700	1,7	10329	1,0	139	0,5	303	2,1	86	0,7	49	2,1	18	1,1	5,9	2,9	1,9	1,6	10	1,7	2,0	7,0	0,34	6,1
WLHe4*	2245	2,6	6860	0,6	48	1,1	357	0,6	69	0,5	59	2,0	29	1,5	7,4	2,2	2,1	2,9	29	0,9	3,7	4,0	0,40	6,8
WLHe5	6850	0,6	10227	0,2	83	1,1	933	0,3	126	0,4	212	1,2	43	0,3	15	1,8	3,9	0,7	118	0,4	7,0	2,7	1,9	1,5
WLHe6	2240	0,4	2534	0,3	23	0,9	154	1,1	31	2,6	124	1,5	10	1,7	6,4	1,6	1,5	1,1	40	0,9	2,7	2,6	1,4	1,8
WLHe7	1709	0,9	1807	0,6	26	2,1	86	0,8	22	1,8	105	0,5	6,2	1,5	4,4	3,7	0,74	1,7	28	0,2	3,3	2,6	1,0	2,3
WLHe8	525	1,9	6124	0,2	14	2,6	2,2	2,2	6,7	6,9	4,0	20	1,4	2,1	1,0	2,1	0,32	2,2	6,1	1,5	3,6	2,5	0,051	21
WLHe9	2546	1,2	3861	0,4	23	1,4	159	1,2	25	3,2	54	0,9	7,7	2,0	2,1	2,4	0,34	3,1	16	0,9	1,2	2,9	0,73	7,7
WLHe10	382	6,3	3516	0,4	38	1,1	0,29	9,9	3,8	11,5	<0,80	-	1,5	5,5	1,2	1,0	0,39	2,2	5,0	0,7	2,8	4,4	0,017	23
WLCu1	574	4,1	1976	0,5	12	4,6	41	2,3	15	1,7	11	13,4	6,7	1,1	3,1	2,4	0,41	3,2	33	2,0	1,5	3,2	0,17	6,0
WLCu2*	530	3,1	2549	0,6	13	2,8	48	2,4	22	1,9	24	3,3	8,8	1,0	3,2	3,6	0,37	3,6	15	1,4	2,0	7,3	0,24	10
WLCu3	290	4,3	2234	0,4	11	5,6	10	2,8	35	1,9	25	6,3	8,3	1,0	3,2	2,8	0,59	4,1	10	1,3	1,3	4,3	0,11	22
WLCu4	116	6,5	1735	0,6	6,7	3,0	5,8	2,4	36	1,5	18	3,0	7,3	1,9	3,7	2,3	0,58	1,2	11	1,0	0,79	6,5	0,08	13
WLCu5	129	7,7	1426	0,6	7,2	3,2	0,62	6,6	3,6	5,7	<2,0	-	0,65	4,5	2,0	1,0	0,31	5,8	3,1	0,7	1,7	2,9	0,13	10
WLZ1	908	2,9	1095	0,7	12	1,1	1077	1,1	5,1	5,4	14	9,6	4,8	1,8	2,3	2,8	0,57	1,6	8,2	0,8	11	3,4	0,12	12
WLZ2*	7290	1,7	2895	0,5	8,7	1,2	6123	1,0	26	1,7	17	4,2	5,1	1,8	4,6	3,8	1,4	4,5	7,2	1,2	25	2,7	0,19	7,1
WLZ3	1474	13	1701	0,4	31	1,8	968	0,7	9,3	5,4	39	0,5	3,8	2,0	4,2	2,1	1,8	1,3	25	1,0	13	2,9	0,63	1,2
WLZ4	1087	-	2267	0,4	6,5	9,3	2528	2,8	11	4,4	28	4,5	1,4	3,2	3,9	1,4	0,77	2,9	60	3,2	5,8	2,9	1,5	2,0
WLZ5	836	-	49	1,8	2,0	38	75	2,7	0,88	82	16	3,7	0,42	14	2,0	3,3	0,26	3,8	11	2,2	5,0	2,7	0,084	26
WLZ6	911	-	569	0,7	4,5	17	110	2,2	0,43	122	<1,99	-	1,5	3,0	2,4	1,7	0,30	5,8	6,6	2,3	4,8	4,3	0,10	18
WLZ7	206	13	1556	0,1	1,7	2,1	283	1,1	3,3	5,3	4,4	15	1,5	3,5	2,7	2,8	0,41	2,6	16	1,2	9,0	2,6	0,24	8,5

Schritt 5	<i>S</i>		<i>Fe</i>		<i>Mn</i>		<i>U</i>		<i>As</i>		<i>Zn</i>		<i>Cu</i>		<i>Ni</i>		<i>Co</i>		<i>Pb</i>		<i>Cr</i>		<i>Cd</i>	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	277	5,3	33484	0,7	2470	0,9	14	2,3	261	0,9	26	5,1	4,0	1,7	7,3	1,7	3,8	0,8	0,69	2,9	0,51	5,1	0,031	31
WLHe2	237	8,1	22939	0,5	686	0,8	22	1,8	186	0,3	22	3,5	6,6	1,3	8,6	2,9	2,9	2,0	0,71	1,8	0,73	9,2	0,010	50
WLHe3*	186	10	9708	0,1	130	0,3	31	1,4	52	1,0	18	3,5	13	1,4	9,4	1,7	2,0	0,9	1,2	3,1	0,86	7,5	<0,4	-
WLHe4*	229	7,0	5170	0,6	59	0,5	30	0,8	25	1,2	22	2,4	16	1,3	11	2,4	2,2	2,0	1,0	1,3	1,2	5,5	0,010	55
WLHe5	180	14	2123	0,5	25	0,7	31	0,5	4,7	6,3	20	2,1	21	0,9	11	0,4	1,2	1,8	0,80	2,9	1,4	5,1	0,009	24
WLHe6	172	18	1370	0,7	16	1,2	12	2,3	2,5	11	21	7,6	19	1,3	13	1,1	0,84	2,5	0,73	3,2	1,1	5,5	0,026	11
WLHe7	138	26	1217	0,4	19	1,7	8,1	2,1	1,3	23	27	3,3	17	1,6	11	1,6	0,57	2,0	0,78	0,7	1,4	3,5	0,035	23
WLHe8	94	5,4	3189	0,4	14	0,9	<0,004	-	0,74	76	7,3	9,5	2,6	2,2	2,4	1,0	0,45	2,7	1,7	0,7	0,89	6,6	<0,1	-
WLHe9	188	2,1	1584	0,2	10	1,1	12	0,4	2,0	28	15	6,6	14	1,2	4,5	3,1	0,21	5,3	0,38	1,9	0,73	2,7	0,015	23
WLHe10	110	2,7	2850	0,4	74	0,5	<0,004	-	0,9	14	9,9	6,0	1,0	3,8	2,4	5,9	0,78	2,0	1,3	1,8	1,0	6,2	0,0080	-
WLCu1	146	15	3351	0,6	18	1,6	7,3	1,9	8,4	5,1	19	4,0	4,1	1,7	5,5	1,7	0,75	3,2	5,8	3,3	0,89	10	<0,4	-
WLCu2*	93	19	2619	1,7	11	1,1	7,1	6,1	8,9	4,7	22	5,0	4,3	1,8	4,3	1,8	0,49	2,1	2,2	3,9	0,75	3,5	<0,4	-
WLCu3	105	13	2843	0,5	9,6	2,7	3,1	2,0	16	4,0	32	3,8	3,0	2,2	4,4	2,7	0,77	4,0	1,6	3,1	0,68	7,8	<0,4	-
WLCu4	<40	-	3382	0,4	10	1,3	10	1,8	23	3,5	42	1,3	4,2	1,9	7,0	3,8	1,6	1,0	4,4	2,1	0,85	5,3	0,039	21
WLCu5	<40	-	5493	1,2	19	1,3	5,0	1,3	24	2,0	16	1,2	4,6	2,9	16	0,6	1,9	2,9	4,4	2,0	1,3	4,2	0,040	-
WLZ1	156	6,3	1271	0,4	70	0,9	159	0,8	4,5	14	9,3	1,4	6,1	1,5	4,2	2,6	2,5	1,9	1,8	1,6	4,3	5,3	0,019	21
WLZ2*	1016	3,9	2727	0,3	5,6	1,3	1020	1,0	17	1,2	20	5,2	2,8	2,6	4,2	2,0	0,82	2,8	1,6	1,5	15	2,2	0,061	12
WLZ3	342	2,9	884	1,9	71	0,5	95	1,3	2,0	31	16	2,9	11	1,6	7,2	0,8	4,1	1,5	1,8	1,8	2,4	7,1	0,083	10
WLZ4	471	1,9	1033	2,0	6,6	3,1	157	2,3	1,8	34	30	1,3	8,2	0,6	9,8	2,0	0,92	2,2	3,1	3,0	1,3	6,2	0,32	5,5
WLZ5	509	2,6	37	3,3	2,9	3,7	4,6	2,5	<0,21	-	27	1,5	1,8	0,9	5,5	1,1	0,23	5,3	0,35	8,1	1,4	2,2	<0,4	-
WLZ6	362	7,2	532	0,3	6,0	4,4	8,7	1,5	0,84	39	6,4	8,8	4,0	1,5	6,4	2,3	0,32	2,2	1,4	96	1,5	2,4	<0,4	-
WLZ7	<40	-	1029	1,1	1,9	5,7	19	3,3	1,2	38	5,3	22	5,6	1,4	6,7	1,5	0,40	2,1	0,9	2,0	2,1	4,1	<0,4	-



Schritt 6	S		Fe		Mn		U		As		Zn		Cu		Ni		Co		Pb		Cr		Cd	
	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD	[mg/kg]	RSD
WLHe1	157967	1.0	1776	0.9	78	1.1	0.78	4.2	0.29	217	16	11	0.42	6.9	3.4	0.7	0.81	0.9	0.27	2.6	1.1	8.1	0.013	43
WLHe2	>753820	-	2192	1.0	59	1.3	1.5	2.4	1.5	14	17	11	1.0	2.1	3.9	1.6	0.70	1.7	1.0	1.8	1.3	3.9	0.018	38
WLHe3*	2320122	0.2	2374	0.9	29	3.3	2.7	2.1	1.0	64	13	9.6	1.4	3.2	3.7	1.9	0.79	1.8	<0.01	-	1.5	5.2	<0.02	-
WLHe4*	2280717	0.9	2609	0.6	23	5.2	1.9	3.2	0.83	81	22	5.9	1.5	2.6	9.7	2.0	1.03	3.2	0.045	22	2.1	4.1	0.012	74
WLHe5	>3780503	-	1235	0.8	11	6.7	2.2	4.3	0.81	41	19	15	1.9	3.7	5.1	3.0	0.68	3.6	0.07	6.2	1.8	4.2	0.0081	99
WLHe6	>3975929	-	826	0.9	8.1	4.4	0.90	2.9	0.81	45	16	8.9	1.7	0.9	5.3	2.8	0.68	2.3	0.007	44.1	1.8	6.6	0.0064	34
WLHe7	>3778997	-	678	1.0	9.6	2.2	1.0	7.1	0.46	66	14	17	1.8	4.5	4.8	2.0	0.57	3.5	0.44	4.1	1.7	3.2	0.015	52
WLHe8	>3377319	-	1052	1.0	9.3	15	<0.004	-	<0.14	-	14	11	1.3	5.5	2.9	1.7	0.35	2.3	0.86	1.4	1.2	4.0	<0.004	-
WLHe9	>3994485	-	419	0.3	6.9	3.6	0.2	13	<0.14	-	13	2.2	1.2	2.4	3.1	3.3	0.37	3.7	<0.01	-	1.0	2.1	0.0040	118
WLHe10	>3788556	-	2466	0.6	16	2.0	<0.004	-	0.80	74	15	6.8	1.1	8.5	3.2	2.8	0.46	2.3	0.42	5.2	2.2	6.1	0.0034	128
WLCu1	>3991291	-	3237	1.5	7.4	17	1.0	5.4	0.19	622	14	9.3	2.3	4.6	1.8	3.9	0.30	1.6	1.7	2.8	2.4	2.1	<0.02	-
WLCu2*	>4182648	-	1777	1.2	6.1	10	1.7	3.9	0.86	109	20	8.6	2.7	4.6	2.2	3.5	0.48	2.1	1.6	3.0	1.5	6.0	<0.02	-
WLCu3	>3972766	-	4612	0.7	7.4	5.9	2.2	3.0	2.0	18	31	4.8	1.7	1.0	2.8	2.0	0.80	1.7	1.3	1.2	2.8	2.7	<0.02	-
WLCu4	>3590920	-	6359	0.9	9.4	7.1	1.6	2.2	3.7	8.5	19	6.8	1.4	6.4	2.9	2.2	0.74	1.9	2.3	1.4	4.0	6.0	<0.02	-
WLCu5	>4191557	-	5211	2.1	7.1	4.9	1.6	3.9	2.2	27	6.0	18	1.4	2.9	3.1	2.0	0.34	5.3	0.7	6.6	3.5	2.1	<0.02	-
WLZ1	>1388431	-	788	1.4	11	1.0	10	2.2	<0.14	-	13	1.7	1.4	6.1	3.3	2.9	0.67	1.8	1.1	1.3	1.7	6.1	0.011	58
WLZ2*	>2288226	-	841	1.3	3.2	0.6	80	1.1	<0.14	-	17	2.7	1.1	2.8	2.6	3.6	0.32	4.9	2.1	0.8	1.4	5.0	0.028	21
WLZ3	>3775487	-	328	1.0	9.4	0.5	6.2	3.8	0.53	177	16	7.1	1.9	5.7	3.5	3.2	1.49	2.0	0.77	2.4	2.6	3.4	0.014	71
WLZ4	>4372647	-	346	0.6	1.4	31	12	3.8	1.8	12	11	9.6	3.3	1.6	2.9	3.0	0.64	6.4	1.0	1.3	2.2	4.1	0.033	31
WLZ5	>4569714	-	80	1.0	<0.80	-	0.33	4.0	<0.11	-	8.9	4.4	2.7	4.7	1.9	5.1	0.24	5.5	0.14	2.6	1.9	6.4	<0.02	-
WLZ6	>4186536	-	120	0.5	<0.80	-	0.63	5.7	<0.11	-	5.6	27	2.5	4.8	2.1	3.9	0.40	1.9	0.27	1.6	1.9	6.8	<0.02	-
WLZ7	>3983860	-	240	0.6	1.3	6.2	2.0	1.4	0.37	209	4.4	4.9	2.5	3.0	2.2	3.3	0.51	3.1	0.72	3.9	2.7	2.8	<0.02	-

#### 5.4.4 *Ergebnisse der sequenziellen Extraktion und Diskussion der Schwermetallbindungsformen*

Die blindwertkorrigierten Ergebnisse der Analysen aus den sequenziell durchgeführten Extraktionsschritten 1 bis 6 sind in Tab. 5.4-5 dargestellt; die Angabe der relativen Standardabweichung bezieht sich auf drei Parallelmessungen an der selben Analysenprobe. Schritt 7 ist in dieser Darstellung nicht aufgeführt, da diese Werte nicht direkt bestimmt wurden. Die flusssäureextrahierbaren Residualgehalte entsprechend diesem Extraktionsschritt lassen sich aus der Differenz zwischen Elementgesamtgehalten, die an Probenaliquots bestimmt wurden, und der summierten Konzentrationen der Schritte 1 bis 6 berechnen; sie wurden in die grafische Darstellung (s. u.) miteinbezogen. Nachfolgende Angaben, meist in mg/kg, sind immer auf die Trockenmasse des Bodens bezogen. Aus Tab. 5.2-1 ist die Tiefenlage der von oben nach unten durchnummerierten Probenhorizonte zu entnehmen, mittlere Tiefen auch aus den Abbildungen, die als grafische Darstellungen die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion für die einzelnen Elemente enthalten (Abb. 5.4-6 bis 5.4-7). Die kumulativen Balkendiagramme summieren von jedem Wetland jeweils für ein Element die prozentuellen Anteile in verschiedenen Extraktionsschritten auf, wobei nach unten die Verteilung in den Sedimenthorizonten der vertikalen Profilabfolge bis zur beprobten Endtiefe (41 bis 75 cm je nach Wetland) abgetragen ist. Die gewählte Darstellung der relativen Anteile in den Extraktionsschritten verdeutlicht die Elementverteilung in unterschiedlichen Bindungsformen im Unterschied zur mengenmäßigen Freisetzung. Es ist zu berücksichtigen, dass diese Verteilung von der Gesamtkonzentration eines jedes Elementes beeinflusst wird, was z. B. für die Uranverteilung im Standort Culmitzsch klar gezeigt werden kann. (s. u.). Nachfolgend werden für einzelne Elemente ausgewählte Profilstudien zur Elementverteilung auf verschiedene Bindungsformen vorgestellt.

##### 5.4.4.1 *Uran*

Uran ist überwiegend auf die sehr labilen (wasserlöslich, austauschbar) und mäßig labilen Bindungsformen (säurelöslich, organisch gebunden) verteilt. Die durchschnittlichen Uran-Gesamtkonzentrationen sind dabei im Substrat des Wetlands Zinnborn 5-fach höher als im Wetland Helmsdorf und 6,5-fach höher als im Wetland Culmitzsch (vgl. Kap. 5.2.3.1). Eine Assoziation dieser Konzentrationen mit unterschiedlichen anorganischen oder organischen Bodenfraktionen verdeutlichen die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion (Abb. 5.4-6). Bei der Urananalytik ( $n=3$ ) liegen die Standardabweichungen für 96 % aller Proben unter 5 %.

Besonders herausragend ist die **organische Bindungsform** des Urans in den Wetlands **Helmsdorf** und **Zinnborn** (im Mittel 47-64 % der Urangesamtkonzentrationen), den Wetlands mit hohem Anteil an  $C_{org}$  (im Mittel 13-18 %). In diesen Sedimenthorizonten, die überwiegend aus zersetztem Torf bestehen, wurde Uran zu maximal 77 % der Gesamtmenge mit Na-Pyrophosphatlösung freigesetzt, wobei in den Extrakten Konzentrationen von rund 60 bis 6100 mg/kg Uran anfielen. In den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn deuten hohe SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten der Substratkonzentrationen bereits auf Zusammenhänge mit dem organischen Kohlenstoff hin ( $r_s = 0,79$  bzw. 0,82, Tab. 5.2-12), wenn man die Konzentrationen auf Zirkon normiert (vgl. Kap. 5.2.3.1). Die Korrelationskoeffizienten der unnormierten Werte zeigen zwischen  $C_{org}$  und U in Helmsdorf keine Beziehung, in Zinnborn dagegen eine noch höhere Korrelation. In Zinnborn scheint also der hohe Anteil an organischem Substrat eine Hauptursache für die hohen Uran-Substratgehalte und damit für die Effizienz des Wetlands zu sein. Auch im Wetland Helmsdorf sind die Konzentrationen von Uran

und  $C_{org}$  kausal gekoppelt, möglicherweise werden diese Beziehungen mit Verschiebung des Substratchemismus (unnormierte Messwerte) aber durch andere Prozesse überlagert. Ein Torfhorizont hat jedoch bedeutende Anteile in einer noch labileren Bindungsform: In WLHe3 wurden höhere Mengen an Uran (334 mg/kg, entsprechend 30 %) aus der austauschbaren Sedimentfraktion freigesetzt, während 27 % des Urans organisch gebunden waren. Hier scheint die spezifische Sorption an anorganische Spezies wichtiger sein. In der Residualphase war nur ein geringer Anteil an Uran festgelegt, mit der Ausnahme von zwei Horizonten in Helmsdorf, die aber insgesamt äußerst geringe Urankonzentrationen ( $< 5$  mg/kg) aufweisen, sowie des Horizontes WLZ6 in Zinnborn, der die deutlich höchsten Anteile (43 % von insgesamt 391 mg/kg Uran) in der Restfraktion fixiert hat. In letzterem ist der Eintrag partikulärer Uranspezies plausibel. Es kann spekuliert werden, ob sich darin Einzelereignisse übergelaufener Feinschlämme der Tailingsbecken (vgl. Kap. 5.1.2.1) ausdrücken.

Das Wetland **Culmitzsch** enthält bei durchschnittlich 2 %  $C_{org}$  rund 10 % des Urans in der natriumpyrophosphatlöslichen organischen Fraktion. In den oberflächennahen Substrathorizonten WLCu1 bis WLCu2 ist Uran v. a. sehr labil gebunden (im Mittel 31 % wasserlöslich, 33 % austauschbar). Bis WLCu3 sind auch die Porenwasserkonzentrationen von Uran deutlich höher, als darunter (Tab. 5.2-23). Die säurelösliche Bindungsform nimmt im Wetland 13 bis 20 % ein; sie könnte Uran-Karbonatverbindungen beinhalten oder generell spezifisch sorbierte Uranphasen z. B. an Tonmineralen. Von ca. 15 bis 40 cm Substrattiefe ist wenig Uran gebunden ( $< 100$  mg/kg), dabei bis zu 44 % in der Residualphase, deren relative Bedeutung mit der Tiefe stetig ansteigt. Die labilen Bindungsformen nehmen parallel dazu ab, allen voran die austauschbare, säurelösliche und organische Fraktion in stetigem Verlauf, was auf diagenetische Umverteilungen in stabile Uranphasen hindeuten könnte. Vermutlich beobachtet man aber zwei andere Effekte, nämlich den **Abtransport** mobilisierbarer Uranphasen, der in der Tiefe weiter fortgeschritten ist, und dadurch die relative Anreicherung von Uran in der Restfraktion, in der aber nur maximal 31 mg/kg Uran festgelegt sind. Die ermittelten Gesamtgehalte liegen in Culmitzsch zwischen 62 und 443 mg/kg, mit den deutlich höchsten Werten in den oberen beiden Horizonten. Das unterstützt die Annahme von Auswaschungseffekten. Das Wetland Culmitzsch ist demzufolge bei der längerfristigen Uranstabilisierung nur wenig effizient. Uran scheint bei geringeren Gehalten an  $C_{org}$  und organischer Substanz im Wetlands substrat weniger stabil festgelegt zu werden. Das ist umso erstaunlicher, da bei dem Beispiel des Wetlands Culmitzsch im Vergleich zu Helmsdorf und Zinnborn die deutlichsten Hinweise auf sulfatreduzierende Verhältnisse vorliegen. (Kap. 5.3) Von den Redoxbedingungen her und den thermodynamischen Bedingungen (Kap. 5.2.3.2.5, Abb. 5.2-32) sind in diesem Wetland die Voraussetzungen einer Uranreduktion gegeben, was impliziert, dass das primär eingetragene Uran im Wetland in stabile Uran-Mineralphasen umverteilt werden könnte. Betrachtet man die geringen Gehalte von Uran in der Restfraktion der sequenziellen Extraktion, gibt es aber auf eine Reduktion und Präzipitation von Uran keine Hinweise.

Die Ergebnisse der sequenziellen Uranextraktion des Referenzsediments (IAEA-SOIL-7) unterscheiden sich deutlich von denen der Wetlandsedimente. Im Gegensatz zur sekundären Deposition von Uran in den Wetlands enthält das Referenzsediment Verwitterungsboden aus primär uranhaltigen Gesteinen. Hier sind 72 % des Urans residual gebunden und 11 % in der organischen Phase festgelegt.

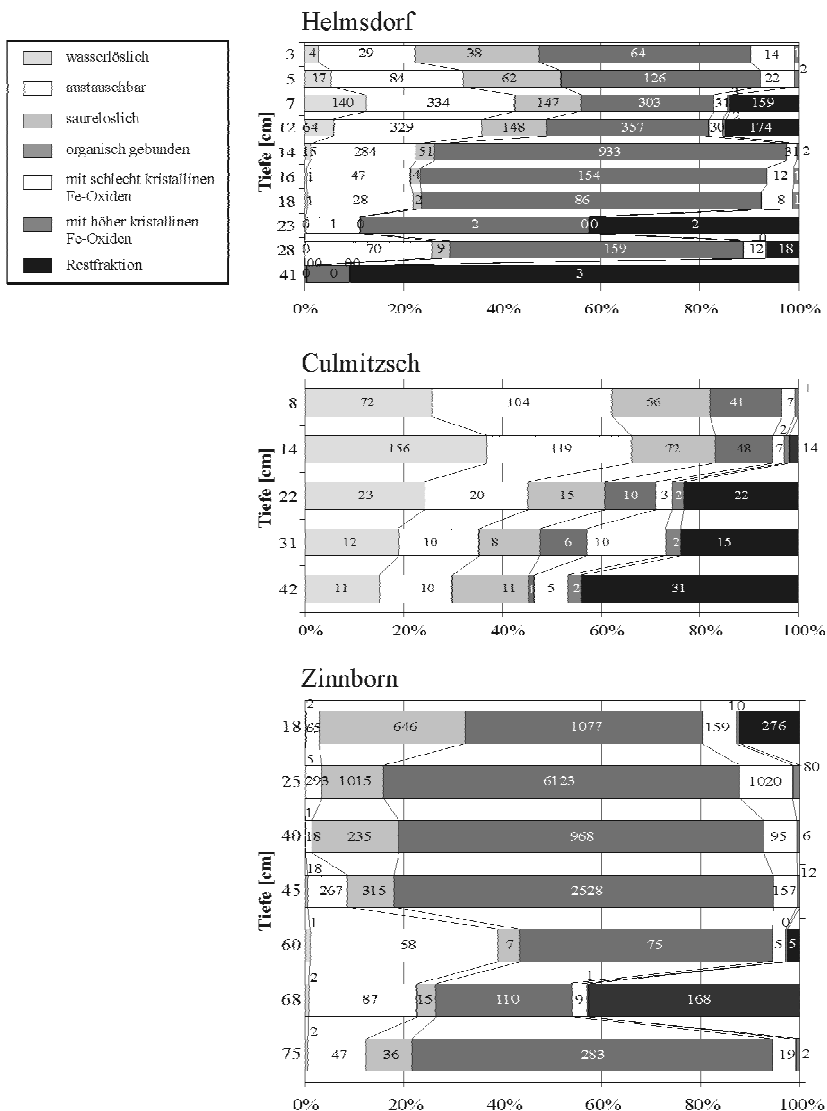


Abb. 5.4-6: Ergebnisse der **Bindungsformanalyse von Uran** in den Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ). Aufsummiert sind die Prozentanteile des Urans in den verschiedenen Extraktionsschritten pro Substrathorizont (Horizonte der Vertikalprofile jeweils nach unten abgetragen). Die Werte innerhalb der Balken geben die absoluten Urangelhalte in mg/kg Trockenmasse an. Die Dicke der Balken steht schematisch für die Mächtigkeit der beprobten Horizonte. Die Legende benennt die Bindungsformen in den sieben Extraktionsschritten. (Analyse mit ICP-OES und ICP-MS; unterschiedlicher Maßstab der vertikalen Achsen.)

#### 5.4.4.2 Übergangsmetalle – Eisen, Mangan

Die Wetlands substrate enthalten in Helmsdorf zwischen 1,9 und 5 % **Eisen**, in Culmitzsch zwischen 3,0 und 4,5 % und in Zinnborn zwischen 0,3 und 0,8 %. Nur im Wetland Helmsdorf zeigt sich ein Trend mit höheren Eisenwerten nahe der Oberfläche. In der Bindungsformverteilung spiegelt sich das derartig wider, dass von oben nach unten der Anteil schlecht kristalliner Fe-Oxide (z. B. Ferrihydrit, aber auch Eisensulfat, Eisenkarbonat oder Eisen-Silikat-Verbindungen, CHAO & ZHOU 1983) von 62 auf unter 10 % abnimmt, während Eisen in der Restfraktion (Eisensulfide) auf bis zu 78 % zunimmt (Abb. 5.4-7). Das deutet auf gekoppelte mikrobielle Prozesse hin, auch wenn die Verteilung der sulfidischen Eisenbindung nicht mit den anorganischen Schwefelspezies korreliert (vgl. Abb. 5.3-5). Möglicherweise steht die Abnahme der schlecht kristallinen Eisenphasen damit in Zusammenhang, dass Siderit (Eisenkarbonat) durch erhöhte Sulfidgehalte (Kap. 5.3.4.1) destabilisiert wurde (APPELO & POSTMA 1999). Weiterhin konnten säurelösliche Anteile bei generell niedrigen Anteilen von maximal 5,7 % des Gesamteisens vermehrt aus den tieferen Horizonten des Wetlands Helmsdorf gelöst werden. Im Wetland Culmitzsch ist die sulfidische Bindung des Eisens mit 63 bis 75 % durchgehend vorherrschend. Hier sind die gut kristallinen Bindungsformen des Eisens (10 und 14 % in WLCu3 und WLCu4) teilweise sogar stärker vertreten als schlecht kristalline Fe-Oxide (6 und 8 %). Das kann ebenso wie das Resultat der TRIS-Analytik (Kap. 5.3.4.3) als Indiz eines weiter fortgeschrittenen reduktiven Milieus erkannt werden, im Unterschied zu den anderen Wetlands. Das Wetland Zinnborn zeigt eine ähnliche Verteilung der Eisenanteile wie Helmsdorf, mit dem Unterschied, dass die Sulfidform im untersten Horizont in oxidierte Eisenanteile umverteilt wurde. **Mangan** ist als redoxsensitives Element ein guter Indikator für reduzierendes Milieu. Es ist in den Wetlands mit 0,004 bis 1,8 % im Substrat vorhanden. In Helmsdorf und Culmitzsch ist es sehr labil festgelegt, nämlich überwiegend in säurelöslicher Bindungsform (30 bis 75 % in Helmsdorf, 50 bis 74 % in Culmitzsch), oder noch mobiler als austauschbare Phase. Die säurelösliche Bindung nimmt im Wetland Helmsdorf nach unten hin fast kontinuierlich ab, bei parallelem Anstieg der mobileren Phasen, aber auch der Restfraktion. Dass dabei Mangankarbonate aufgelöst werden, frühdiagenetisch mit zunehmender Tiefe, kann nur spekuliert werden; bei den gemessenen pH-Werten > 6 ist  $\text{MnCO}_3$  eigentlich in einem breiten  $E_H$ -Bereich stabil (APPELO & POSTMA 1999). Die nicht separat erfassten Mn-Oxide, die in dioxidischer Bindung (Braunstein-Gruppe) schwerlöslich sind (WORCH 1997), werden frühesten im fünften Schritt extrahiert (vgl. Kap. 5.4.2). Mn-Oxide können durch mikrobielle Reduktionsvorgänge gelöst und auch in stabilere Phasen umverteilt werden. Diese Umwandlung ist vermutlich ab dem Horizont WLHe5 nach unten anhand der konträren Entwicklungen der Mangananteile in der fünften und siebten Fraktion zu erkennen, mit der Ausnahme eines erneuten Anstiegs der oxidischen Bindungsform in WLHe10, der auf eine Zunahme des Redoxpotenzials hindeutet. Die Gesamtgehalte des Mangans sind unterhalb des Horizontes WLHe3 stark abgereichert, was ebenfalls durch eine Mobilisierung als  $\text{Mn}^{++}$  infolge reduktiver Auflösung von Manganoxiden erklärt werden kann. Mangan kann dabei mit dem Porenwasserstrom im Wetland verlagert oder entfernt werden. Insbesondere in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch zeigen äußerst hohe gelöste Mangankonzentrationen eine vermehrte Bildung von  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen an. In den anderen Wetlands ist keine kontinuierliche Konzentrationsabnahme mit der Tiefe zu sehen. Austauschbares Mangan ist auch im Wetland Zinnborn bedeutend. Auffällig ist dort zusätzlich der Anteil in der Restfraktion, der im obersten Horizont WLZ1 95 % einnimmt (bei einem sehr viel höheren Mangantotalgehalt) und 48 % in WLZ6. Es handelt sich wahrscheinlich um sulfidische Bindungsformen, wobei Mangan i. d. R. an  $\text{FeS}$ -Phasen adsorbiert wird und anschließend pyritisiert werden kann, falls hohe  $\text{Mn}^{++}$ -zu- $\text{Fe}^{++}$ -Verhältnisse und  $\text{S}^{2-}$ -Gehalte vorliegen (MORSE & LUTHER III 1999, vgl. Kap. 5.3.2).

#### 5.4.4.3 Übergangsmetalle – Zink, Kupfer, Nickel, Cobalt, Chrom, Cadmium

**Zink** ist mit hohen Gehalten zwischen 28 mg/kg (WLZ7) und 773 mg/kg (WLCu3) in den Substraten festgelegt. Es ist im Boden jedoch relativ mobil mit erhöhter Löslichkeit bei pH-Werten unter 6 (LABO 2003). Daher ist es plausibel, dass Zink bei der sequenziellen Extraktion in den meisten Horizonten überwiegend mit Säurezugabe (Schritt 3) gelöst wurde, zu 42 bis 80 % im Wetland Helmsdorf, zu 44 bis 56 % in Culmitzsch und zu 26 bis 68 % in Zinnborn. Bedeutend ist in den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn auch die organische Bindungsform mit mittleren 24 % bzw. 15 %. In ersterem spielen die sehr labilen und residualen Bindungsformen des Zinks keine Rolle, wohingegen im Wetland Culmitzsch die zweithöchsten Gehalte stabil in sulfidischer Bindungsform festgelegt sind (26 bis 40 %). Die Aufteilung der Assoziation mit schlecht und gut kristallinen Fe-Oxiden ist in allen drei Wetlands ungefähr 1:1, bei insgesamt mittleren 15 % (Helmsdorf), 8 % (Culmitzsch) bzw. 28 % (Zinnborn) Anteil am Zink-Gesamtgehalt. Tiefentrends sind in Culmitzsch und Zinnborn anhand der Abnahme der labilen Bindungsformen parallel zur Zunahme stabiler Zinkformen erkennbar, dabei in den Horizonten WLCu2 bis WLCu5 kontinuierlich. Hier könnten unter sulfatreduzierenden Verhältnissen Zinksulfide entstanden sein. Im Wetland Zinnborn dagegen steigen mit der Tiefe auch die oxidischen Bindungsformen an, was eventuell bedeuten könnte, dass Sulfatreduktion nicht die primäre Ursache der Umverteilung ist; an Eisenoxiden sorbiertes und ggf. inkorporiertes Zink kann aber die Vorstufe einer Pyritisierung von Zink darstellen. Möglicherweise liegt Zink in den tieferen Horizonten des Wetlands Zinnborns bisher nur residual in Form primär eingetragener, silikatischer Zinkmineralisationen vor. Insgesamt ist Zink jedoch zu rund 50 bis über 80 % potenziell mobilisierbar.

Das gering lösliche **Kupfer** ist bei insgesamt 11 bis 107 mg/kg Gesamtgehalten in bedeutenden Anteilen in der Residualfraktion gebunden. In Böden können sich Kupfersulfide feinverteilt und feinkristallin bilden (VAN DER VEEN 2003), wenn freier Sulfidschwefel infolge der mikrobiellen Sulfatreduktion angeboten wird. Die auch oberflächennah hohen Anteile des Kupfers von rund 40 % in der Restfraktion lassen jedoch eine andere Bildung und Bindungsform vermuten. Für das Wetland Culmitzsch lässt sich anhand von Kupfer ein stärker reduzierendes Milieu nicht ableiten, wie das bei Zink gezeigt werden konnte. Hier sind hingegen die säurelöslichen Anteile recht bedeutend (32 bis 47 %), was durch stabile Komplexbildung, die für Kupfer charakteristisch ist, hervorgerufen sein könnte (LABO 2003). In den anderen Wetlands nehmen organische und oxidische Bindungsformen des Kupfers höhere Anteile ein, dort ist Kupfer zu rund 70 bis 90 % relativ stabil festgelegt.

Die Bindungsformverteilung von **Nickel** zeigt einen hohen Anteil im mobilen und säurelöslichen, also potenziell mobilisierbaren Pool, bei einem mittleren Gesamtgehalt von 45 mg/kg in den Wetlandsubstraten. Säurelöslich sind in Helmsdorf 46 % (Mittelwert), in Zinnborn 39 % (MW), wobei es sich um spezifisch an Tonminerale sorbierte Nickelformen handeln könnte (LABO 2003). Die sorptive Festlegung (Schritte 2 und 3) könnte in diesen Wetlands damit rund 45 bis 80 % des Gesamtgehaltes an Nickel umfassen. Während als stabilere Bindungsform nur Assoziationen zu schlecht kristallinen Eisenoxiden mit 15 bis 18 % (MW) Bedeutung haben, sind im Wetland Culmitzsch 40 % (MW) residual gebunden. Es sollte sich nicht um eine authigene Nickelsulfidmineralisation handeln, da auch oberflächennah 23 % des Nickels in der Restfraktion vorliegen.

Das Spurenelement **Cobalt** mit meist unter 20 mg/kg Gesamtgehalt im Substrat ist ebenfalls in hohen Mengen austauschbar und säurelöslich, insgesamt tritt es aber v. a. in der Restfraktion auf mit Mittelwerten von 37 bis 55 %. Die Verteilungsmaxima der einzelnen Horizonte befinden sich bei Cobalt überwiegend in den gleichen Fraktionen, in denen Eisen mit Maximalanteilen verteilt ist (s. o.), was durch die chemische Ähnlichkeit dieser zwei Elemente verursacht sein kann. Eisen ist jedoch

größtenteils stabil festgelegt, während Cobalt zu ca. 40 bis teilweise knapp 80 % mäßig labil mit den Substraten assoziiert ist. Die hohe Sorptionsaffinität zu Fe-Oxiden (BRADY et al. 1999) wird nur in einigen oberflächennahen Horizonten deutlich.

Auch bei **Chrom** treten die Verteilungsmaxima in den meisten Horizonten in der gleichen Bindungsform auf wie bei Eisen und Cobalt. Insgesamt ist Chrom aber ganz dominierend in der Restfraktion festgelegt, von 58 % (MW) im Wetland Zinnborn bis 88 % (MW) in Culmitzsch. Es handelt sich dabei wohl um reduzierte Cr(III)-Verbindungen, die gegen Reoxidation eher stabil sind (WORCH 1997). In Zinnborn enthält dagegen die organische Bodenfraktion mittlere 23 % des Chroms. Hier sind rund 40 bis 90 % stabil in den Fraktionen 5 bis 7 festgelegt, in den anderen beiden Wetlands sogar 60 bis annähernd 100 %. Die Gesamtgehalte erreichen maximal 79 mg/kg. Die Analysewerte für Chrom sind jedoch unter Vorbehalt zu betrachten, da die Konzentrationen aufgrund von Massenkoinzidenzen bei der ICP-MS-Analytik als zu hoch angegeben sein könnten, insbesondere bei hohen Organikgehalten (u. a. aus den Extraktionsmitteln) und geringen Konzentrationen wie in den einzelnen Extraktionsschritten (vgl. Kap. 5.4.3.5).

**Cadmium** ist im Boden wiederum recht mobil, was sich in labilen Bindungsformen (Schritte 1 bis 4) ähnlich hohen Anteils wie bei Zink und Nickel äußert, im Wetland Culmitzsch dabei mit noch höheren Anteilen von etwa 80 bis annähernd 100 %. Die Gesamtgehalte sind mit maximal 11 mg/kg deutlich niedriger als die der mitextrahierten Elemente. Dominierend ist die säurelösliche Fraktion mit 41 % (Wetland Zinnborn, Mittelwert) bis 73 % (Wetland Culmitzsch, MW). Im Wetland Helmsdorf ist Cadmium auch vermehrt mit der Organik assoziiert (Mittelwert 32 %, maximal 70 %). In der Restfraktion ist es vermutlich als Cadmiumsulfid, möglicherweise auch als Silikat relativ unregelmäßig verteilt, und wie in den anderen Bindungsformen durchgehend ohne Trend. Reduzierende Bedingungen in der Tiefe oder Umverteilungen der Bindungsformen sind aus der sequenziellen Extraktion des Cadmiums nicht ableitbar.

#### 5.4.4.4 *Andere Metalle - Blei*

Die Bindungsformverteilung von Blei zeigt hohe relative Anteile in der residualen Fraktion, teilweise mehr als 70 %, und betont damit die Bedeutung sulfidischer Mineralisationen des Bleis. Silikatische Bindungen dürften bei Blei keine Rolle spielen. Im Wetland Culmitzsch mit den höchsten Bleikonzentrationen von bis zu 237 mg/kg nimmt die säurelösliche Bleifestlegung ebenfalls hohe Anteile von rund 40 bis 55 % ein, was auf spezifische Sorption (APPELO & POSTMA 1999) oder die Bildung in Böden häufiger Blei(hydroxy)karbonate (LABO 2003) schließen lässt. In den anderen beiden Wetlands wurden auch mit Na-Pyrophosphat bedeutende Anteile des Bleis mobilisiert, in WLHe5 über 90 % des Bleis. Blei geht im Gegensatz zu den meisten anderen Spurenmetallen sorptive Wechselwirkungen mit Huminstoffen ein (WORCH 1997, LABO 2003). In wasserlöslicher oder austauschbarer Form ist Blei nicht oder nur ganz untergeordnet zu finden. Teufentrends sind nur undeutlich ausgebildet.

#### 5.4.4.5 *Metalloide - Arsen*

Arsen ist im Wetland Helmsdorf stark angereichert bis auf oberflächennah 401 mg/kg, wobei es nach unten hin auf 15 mg/kg zurückgeht. Im Wetland Culmitzsch sind zwischen 49 und 118 mg/kg Arsen im Substrat festgelegt, in Zinnborn dagegen nur maximal 45 mg/kg. Im Oberboden findet man in der Regel Arsen(V)-Spezies, die geringer mobil sind als Arsen(III)-Verbindungen (LABO 2003). Betrachtet man die Verteilung der Bindungsformen, fällt ein hoher Anteil in der Restfraktion auf (Culmitzsch mit mittleren 47 %), der in Helmsdorf (maximal 56 %) und Zinnborn (maximal 84 %)

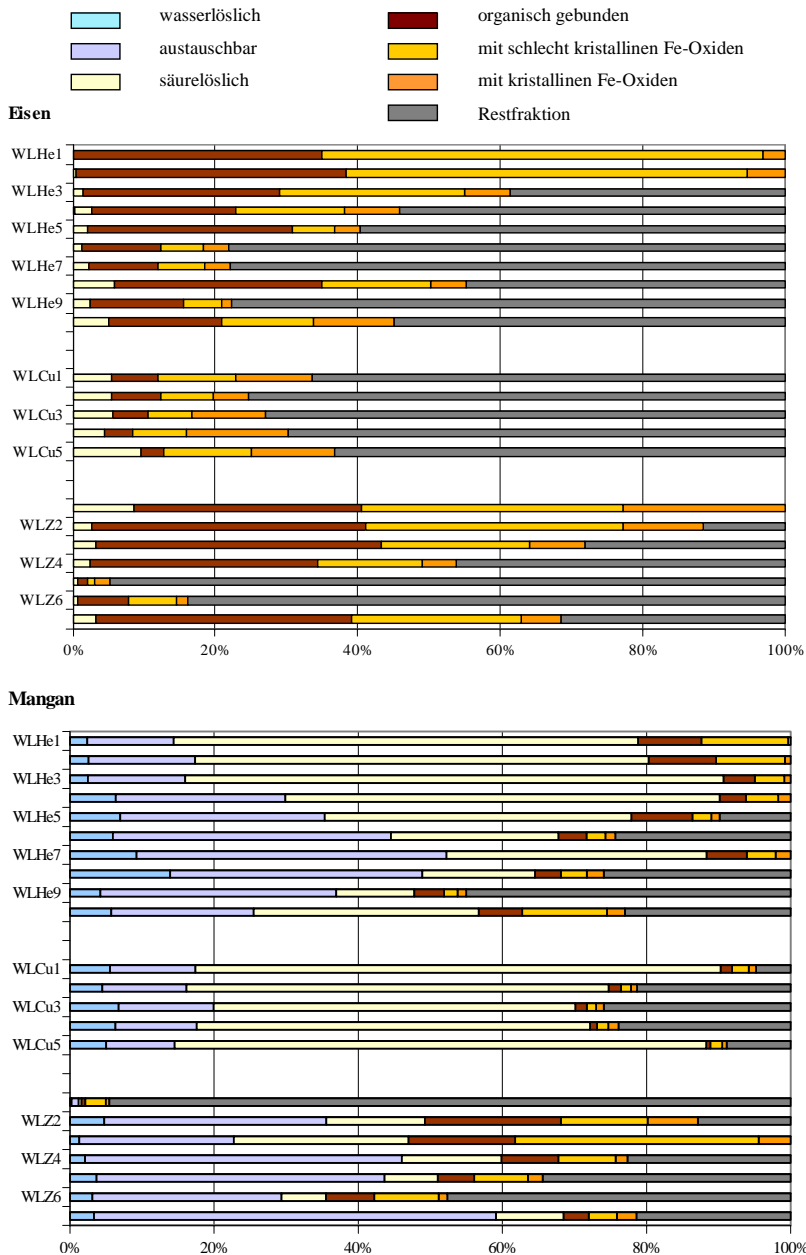
nach unten hin stark ansteigt, etwa vergleichbar mit den residualen Bindungsformen des Eisens in diesen Horizonten. Das könnte auf Mineralisationen als Arsenopyrit  $\text{FeAsS}$  hinweisen, müsste aufgrund der Bildungsbedingungen dieser Spezies dann jedoch partikulär eingetragen worden sein. Möglich ist auch eine in-situ-Pyritisierung des Arsens (DAMRIS et al. 2005), also eine Aufnahme in neugebildeten  $\text{FeS}_2$  (vgl. Kap. 5.3.2). Durchschnittlich höhere Anteile (37 %) sind in Helmsdorf dagegen organisch gebunden. Diese Fraktion nimmt auch in Zinnborn oberflächennah hohe Anteile ein (bis 66 %, bei 34 % Mittelwert). Eine typischerweise hohe Assoziation mit geringer kristallinen Fe-Oxiden wird in Helmsdorf und Zinnborn oberflächennah deutlich. Es handelt sich dabei um eine Sorption als Arsenat  $[\text{As}(\text{VI})]$  im oxischen Milieu (BRADY et al. 1999), die jedoch bei reduzierenden Bedingungen rückgängig gemacht wird. An höher kristalline Fe-Oxide ist Arsen dagegen fast nicht gebunden. In den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn wird Arsen also diagenetisch umverteilt, mit einer fast kontinuierlichen Abnahme der oberflächennah organisch bzw. an Fe-Oxiden gebundenen Spezies. Es deutet darauf hin, dass sich bei stärker reduzierenden Bedingungen pyritisiertes Arsen in den tieferen Horizonten anreichert. In Culmitzsch dagegen ist der Anteil des Arsens in der Restfraktion wie auch des Eisens mit zwischen 41 und 59 % im gesamten Profil hoch. Die Anteile des Arsens können daher wie die des Eisens insgesamt bereits stärker ausgeprägte, sulfatreduzierende Verhältnisse im Wetland Culmitzsch anzeigen, sowie Tendenzen einer verstärkten Sulfatreduktion in den tieferen Horizonten der anderen beiden Wetlands.

#### 5.4.4.6 Nichtmetalle - Schwefel

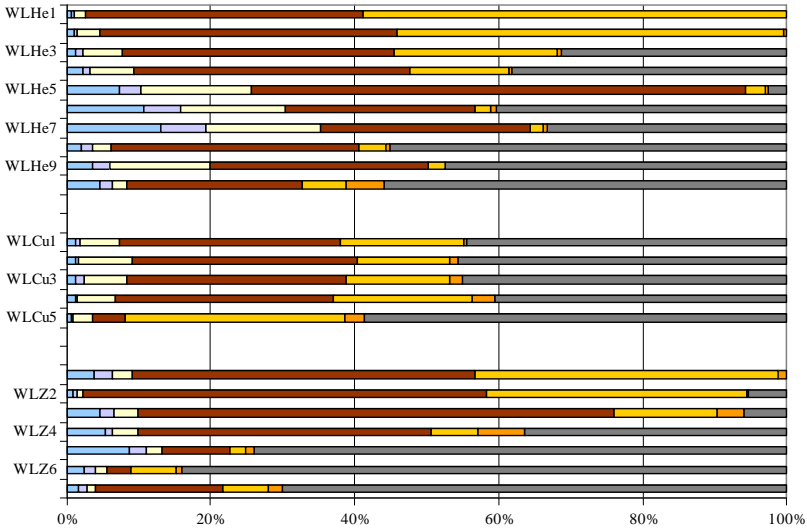
Eine quantitative Bestimmung von Schwefel war ab dem 6. Schritt nicht mehr möglich, da durch die Verwendung von Na-Dithionit als Extraktionsmittel hohe Gehalte an Schwefel in die Analyselösung eingebracht wurden. Die Werte wurden daher für die Schritte 6 und 7 nicht angegeben und auch nicht in die Validierung miteinbezogen. Die prozentuelle Verteilung der Bindungsformen 1 bis 5 zeigt für das Wetland Culmitzsch einen überragenden Anteil des S in wasserlöslicher Form (ohne grafische Darstellung). Im Wetland Helmsdorf ist diese Fraktion auch dominant, daneben in manchen Horizonten die organische Bindung des Schwefels. Das Wetland Zinnborn enthält von den analysierten Schwefelkonzentrationen in den ersten 4 Bindungsformen etwa gleich hohe Anteile. Nur die Fraktion 5, der an mäßig reduzierbare Phasen gebundene Schwefel, ist wie in den anderen beiden Wetlands stark untergeordnet mit einem Anteil von meist deutlich unter 10 %.



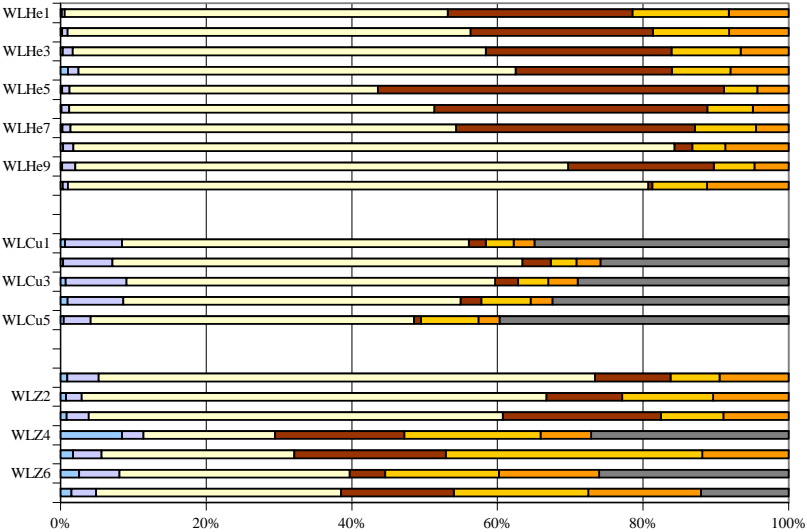
Abb. 5.4-7: Elementspezifische Darstellung der **relativen Bindungsformanteile** in den Substraten der Wetlands Helmsdorf (oben, 10 Horizonte), Culmitzsch (Mitte, 5 Horizonte) und Zinnborn (unten, 7 Horizonte), vgl. Abb. 5.4-6. Die Legende gilt für alle Elemente.



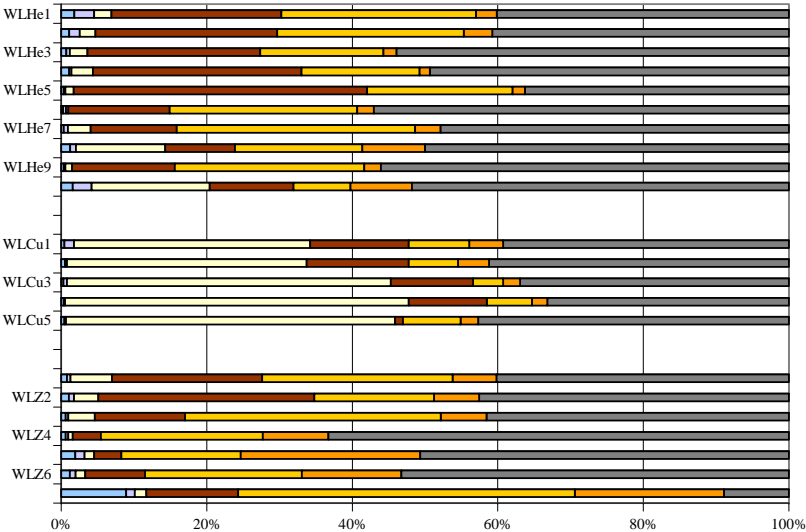
**Arsen**



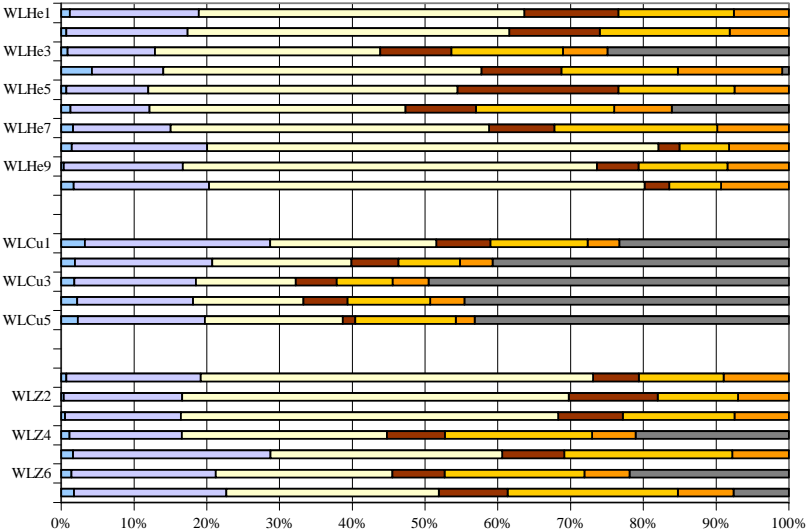
**Zink**



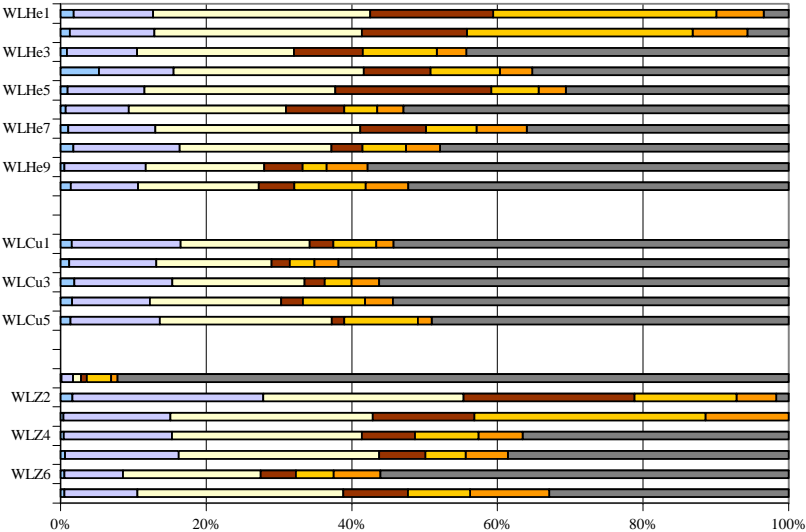
**Kupfer**



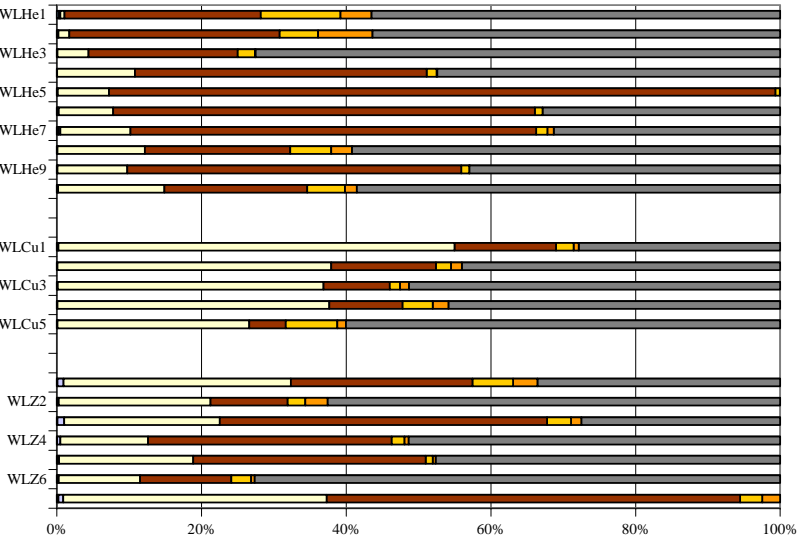
**Nickel**



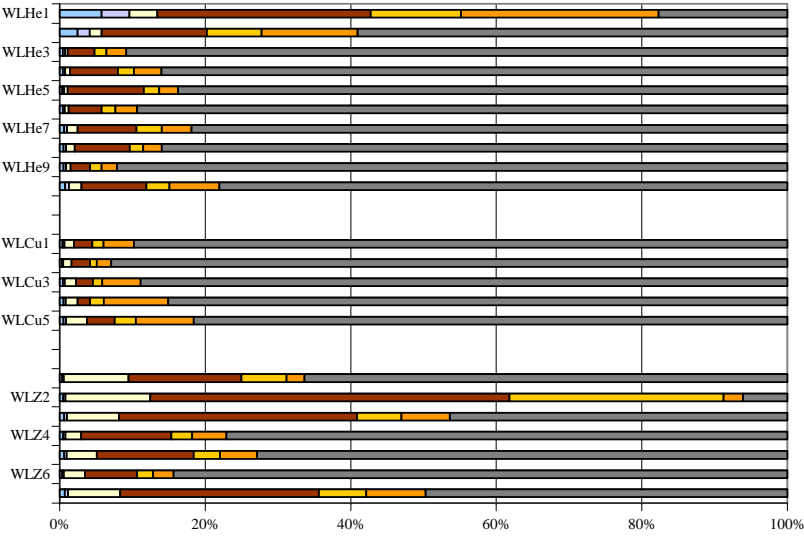
**Cobalt**



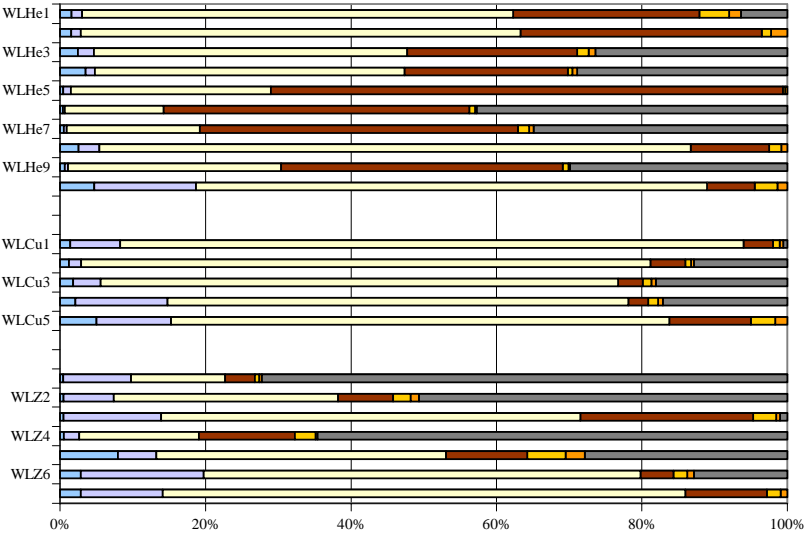
**Blei**



**Chrom**



**Cadmium**



#### 5.4.4.7 Zusammenfassende Interpretation

Im Vergleich der Bindungsformanalysen zeigen sich für die unterschiedlichen Elemente einige Ähnlichkeiten. Unter Berücksichtigung der operationell definierten Fraktionen sollte die Zuordnung der einzelnen Elemente zu Bindungsformen aber nicht überinterpretiert werden (vgl. auch Kap. 5.4.3.5). Hohe Anteile in der säurelöslichen Fraktion zeigen v. a. Mn, Zn, Ni und Cd, im Wetland Culmitzsch auch Cu und Pb, was höchstwahrscheinlich die Bedeutung von Komplexbildungen dieser Elemente hervorhebt; diese Bindungsform ist jedoch gegenüber Umweltveränderungen relativ **labil** und lässt eine hohe Verfügbarkeit dieser teils toxischen Elemente erwarten.

Äußerst hohe Anteile in der meist sulfidisch-silikatischen Residualfraktion wurden in fast allen Substrathorizonten für die Elemente Fe, As, Cu, Co, Cr und Pb gefunden, zusätzlich für Zn und Ni im Wetland Culmitzsch. Im Vergleich mit den extrahierten Gehalten an reduziertem, anorganischem Schwefel ist über Korrelationsverfahren kein direkter Bezug zu diesen Elementen herzustellen, der auf hohe Anteile in Sulfidmineralen hinweisen würde (Kap. 5.3.4.4), bzw. unter Annahme authigener Sulfidmineralbildung auf mikrobielle Sulfatreduktion. Diese Elemente sind trotzdem teilweise in deutlichen Anteilen **stabil** festgelegt, wobei Verbindungen wie die hoch übersättigten Nontronite (Fe-Schichtsilikate, vgl. Kap. 5.2.3.2.5) oder Phosphatminerale in Frage kommen. Für das Wetland Culmitzsch deutet sich an den Elementen Eisen, Arsen, Mangan und Zink ein Milieu mit mikrobieller **Sulfatreduktion** an (s. o. und Kap. 5.3.4.3).

Im Wetland Zinnborn ist für den Horizont WLZ7 bei jedem der untersuchten Elemente der Trend eines signifikanten Rückgangs der Bindungsformanteile in der Restfraktion auffällig; es wurde explizit bei Eisen erwähnt (s. o.). Eine korrespondierende Zunahme anderer Bindungsformanteile ist dagegen weniger einheitlich. Meist nimmt die organische oder säurelösliche Fraktion bedeutend zu, bei Mangan jedoch die austauschbare Bindungsform und bei dem in Böden weniger mobilen Kupfer (LABO 2003) die Assoziation zu schlecht kristallinen Fe-Oxiden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass in Zinnborn in der Tiefe offensichtlich stärker **oxidierende Einflüsse** auftreten, wie auch die Sedimentansprache ableiten lässt. Unterhalb des organischen Bodenhorizonte wurde ab 75 cm Substrattiefe ein Kieshorizont angetroffen, der die hydraulischen Verhältnisse im Wetland sicherlich beeinflusst oder sogar steuert.

Eine Zusammenstellung von Literaturdaten (Tab. 5.4-8) zur sequenziellen Extraktion von **Uran** in Böden und Sedimenten zeigt, dass mäßig labile Bindungsformen des Urans überwiegen, was auch durch diese Untersuchungen gestützt wird. KAPLAN & SERKIZ (2001) und SOWDER et al. (2003) ermittelten in uranreichen Sedimenten natürlicher Wetlands ganz ähnliche Stabilitäten der Uranfestlegung wie in dieser Arbeit; sie verwendeten ein modifiziertes Protokoll von MILLER et al. (1986), das auch hier eingesetzt wurde. COETZEE et al. (2002b) fanden das meiste Uran an Fe- und Mn-Oxide gebunden, was einer stabileren Festlegung entspricht. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die darin verwendeten Extraktionsmittel keine so ausgeprägten Änderungen des pH-Wertes erzwingen wie das modifizierte MILLER-Protokoll. Dagegen nahmen SOWDER et al. (2003) für dieses Protokoll an, dass die Anwendung von Pyrophosphat zur Auflösung der Organik bei pH 10 auch andere Uranphasen unspezifisch und aggressiv auflöst, wodurch die organische Bindungsform für Uran überschätzt wird. Diese Annahme wurde jedoch bisher nicht belegt. Die sog. organisch-sulfidische Bindungsform des Urans wurde von den Bearbeitern (HOWE et al. 1999a, CZEGKA et al. 2003, BECKERS 2005) mit  $H_2O_2$  ermittelt, wobei einzig die Uranfestlegung an organischer Substanz diskutiert und als Interpretation gewählt wurde. Von anderen Bearbeitern (COETZEE et al. 2002b) wird jedoch eine Re-Oxidation von U(IV)-Mineralen mit diesem Oxidationsmittel erwogen, demgemäß in diesem Extraktionsschritt auch stabil gebundenes Uran enthalten sein könnte. Hierzu sind weitere

Untersuchungen notwendig. Die in Tab. 5.4-8 aufgeführten Befunde mit den höchsten Urananteilen in der Restfraktion beziehen sich auf Sedimente, deren Standortmilieu sich von Wetlands stark unterscheidet. Auch die Eintragungspfade sind nicht vergleichbar, zumal im Haldenmaterial und in den kontaminierten Böden eines Zwischenlagers partikulärer Eintrag eine weitaus höhere Bedeutung hat. Stark reduzierende Verhältnisse, die eine Reduktion und Fällung von Uran ermöglichen, sind nur für die marinen Sedimente (SCHULTZ et al. 1998) plausibel.

Legt man die wenigen Untersuchungen natürlicher Wetlands zugrunde, zeigt sich, dass die Uranreduktion nicht die Festlegung und Akkumulation des Urans steuert. Daraus ist abzuleiten, dass Uran in den Wetlandsedimenten nicht stabil gebunden ist. Milieuänderungen, die durch die Chemikalien der Einzelschritte in der sequenziellen Extraktion simuliert wurden, können Uran aus den Wetlands mobilisieren. Auch Uran in organischen Bindungsformen, deren relative Anteile in den drei untersuchten Wetlands parallel zum Gehalt an  $C_{org}$  im Substrat stark ansteigen, kann freigesetzt werden, wenn die Organik zersetzt wird. Betrachtet man zudem die hohen Anteile von Uran in allen Bindungsformen, die einer labilen bis mäßig labilen Festlegung entsprechen (Schritte 1 bis 4), ist zu vermuten, dass jegliche Milieuänderungen, von pH-Wert über Redoxpotenzial oder Ligandenangebot, ein hohes Remobilisierungspotenzial für Uran bergen.

Tab. 5.4-8: Darstellung der **dominierenden Bindungsformen** von **Uran** als Resultate sequenzieller Extraktionen aus Böden und Sedimenten (Literaturdaten). Die Wetlandsedimente stammen aus natürlich gebildeten Standorten. Insgesamt wurden bisher nur wenige Extraktionsverfahren zur Bindungsformanalyse von Uran eingesetzt.

<i>dominierende Bindungsform</i>	<i>Quelle</i>	<i>Material</i>
austauschbar	(SEIDEL 2002)	Wetlandsedimente
organisch gebunden und austauschbar	(KAPLAN & SERKIZ 2001, SOWDER et al. 2003)	Wetlandsedimente Wetlandsedimente
organisch gebunden	(BRAITHWAITE et al. 1997)	Wetlandsedimente
organisch gebunden	(READ et al. 1993)	Wetlandsedimente
organisch-sulfidisch gebunden	(BECKERS 2005)	Auensedimente
organisch-sulfidisch gebunden	(HOWE et al. 1999a)	Sedimente
organisch-sulfidisch gebunden oder an höher kristalline Fe-Oxide gebunden	(CZEGKA et al. 2003)	rezente Flusssedimente
an Fe- und Mn-Oxide gebunden	(COETZEE et al. 2002b)	Wetlandsedimente
in der Restfraktion und in Karbonaten	(SCHULTZ et al. 1998)	marine Sedimente
in der Restfraktion und an schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	(SCHÖNBUCHNER 2003)	Haldenmaterial
in der Restfraktion	(DHOUM & EVANS 1998)	kontaminierte Böden

## 5.5 Speziationsuntersuchungen und Detektion partikulärer Uranspezies

### 5.5.1 Röntgenabsorptionsmessungen

#### 5.5.1.1 Kernphysikalische Analysemethoden XPS und XAS (EXAFS)

Mithilfe von kernphysikalischen Analysemethoden wurde anhand einiger Proben der untersuchten Wetlands Spektroskopie von Strahlung aus Kernreaktionen und gestreuten Primärstrahlen betrieben. Die **röntgenspektroskopischen Untersuchungen** zielten auf die direkte Detektierung und die Speziesbestimmung von Uran in ausgewählten Substratproben. Angewendet wurden Methoden zur Oberflächenanalyse, bei denen die Probenoberfläche einer elektromagnetischen Primärstrahlung aus Röntgenphotonen ausgesetzt wird und eine Analyse der Sekundärstrahlung bezüglich der probencharakteristischen Eigenschaften erfolgt. Daraus können Informationen über die elementare Zusammensetzung der Proben erhalten werden, darüber hinaus jedoch auch über den Bindungszustand, in dem ein Atom in der analysierten Probenoberfläche vorliegt. In erster Linie sollte unterschieden werden, ob Uran in der Probe in vier- oder sechswertigem Valenzzustand existiert.

Als ein prinzipiell geeignetes Verfahren zur Untersuchung der Wetlands substrate wurde die **Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS<sup>36</sup>)** angesehen, auch Photo-Emissionsspektroskopie (ESCA<sup>37</sup>) genannt. Als Primärstrahlung werden Photonen im Ultrahochvakuum (UHV) eingesetzt, die teilweise von der Probe absorbiert werden, zum Teil jedoch infolge der Wechselwirkung mit der Feststoffoberfläche materialabhängige Sekundärteilchen in Form von Elektronen erzeugen (Abb. 5.5.1-1). Die Informationstiefe der angewendeten Technik (s. u.) beträgt bis zu 2 bis 6 nm. Es wird somit die Oberfläche chemisch abgebildet, wobei eine räumliche Auflösung von ca. 10  $\mu\text{m}$  möglich ist; aus der lateralen Fläche wird ein Mittelwert der Zusammensetzung geliefert. Die Nachweisgrenze liegt bei einem Urangehalt von ca. 0,05 Atom-% an der Probenoberfläche. Das Verfahren ist zerstörungsfrei und ermöglicht quantitative Analytik durch Auswertung des Emissionsspektrums.

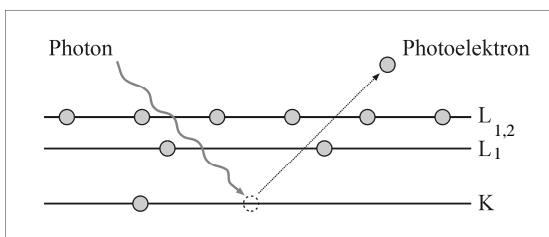


Abb. 5.5.1-1: Prinzip der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie **XPS**. Eine Probe wird mit weicher Röntgenstrahlung angeregt, wobei Photoelektronen charakteristisch emittiert werden.

Konkret führt die Anregung der untersuchten Probe mittels Röntgenquanten zu einer Ionisation von Atomen in inneren Elektronenschalen, wobei aus diesen Schalen Photoelektronen emittiert werden. Deren Energie wird von der zugehörigen Bindungsenergie der betroffenen Elektronenschale gesteuert und ist elementspezifisch. Je nach Bindungszustand der Atome in einem Molekül verschieben sich dabei die Energieniveaus der inneren Elektronenschalen ("chemical shift") um einige [eV], woraus der

<sup>36</sup> X-ray photoelectron spectroscopy

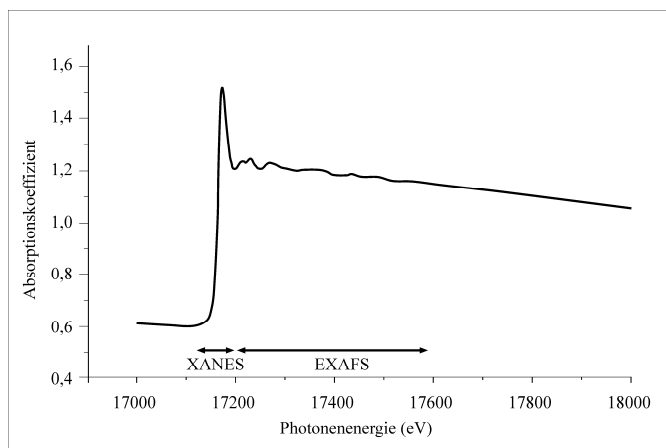
<sup>37</sup> electron spectroscopy for chemical analysis



chemische Bindungszustand an der Oberfläche abzuleiten ist. (Zusammengefasst nach ENGELHARD 2002, BOSTICK o.J., IFOS o.J.-b.)

Auch mit verschiedenen Techniken der **Röntgen-Absorptionsspektroskopie** (XAS<sup>38</sup>) erhält man Informationen über die Elementzusammensetzung einer Probenoberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente. Erforderlich ist eine Röntgenquelle mit veränderlicher Energie, wozu Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings verwendet wird. Die aus hochbeschleunigten Elementarteilchen erzeugte, scharf gebündelte und stabile Röntgenstrahlung tritt in die Probe ein und wird dort absorbiert. Mit anwachsender Photonenenergie kommt es bei bestimmten Energien zu deutlichen Anstiegen der Absorption. Durch die Wahl der Photonenenergie wird ein bestimmtes Element anvisiert. XAS-Analytik ermöglicht die Strukturaufklärung von Elementen und Verbindungen in festen, flüssigen und amorphen Proben im Konzentrationsbereich ab etwa 10 ppm.

Abb. 5.5.1-2: Beispiel eines **XAS-Spektrums** mit der Unterscheidung des Nahkantenbereiches



(XANES) und des kurvenfernen Bereiches (EXAFS).

Wird diese Analysemethode angewendet, misst man die Absorption  $\mu$  als Funktion der Energie der Röntgenstrahlung, mit der die Probe bestrahlt wird. Die Absorption ist mit der Bindungsenergie der Elektronen eines Atoms korreliert, die wiederum elementspezifisch ist. Eine Absorption erfolgt nur, wenn die Elektronen angeregt werden können. Bei einer grafischen Auftragung des Absorptionsspektrums als Funktion der Photonenenergie (Abb. 5.5.1-2) erkennt man sog. Absorptionsskanten. Die genaue Kantenposition hängt dabei von der Oxidationsstufe des betrachteten Elementes ab. Die Form ist typisch für die Koordination. Oberhalb bzw. hinter den Kanten nimmt die Absorption mit feinen Schwingungen bzw. Oszillationen ab, was sich im Spektrum als undulierender Kurvenverlauf, die Röntgenabsorptionsfeinstruktur, ausdrückt. All diese Merkmale einer XAS-Messung werden ausgewertet.

<sup>38</sup> X-ray absorption spectroscopy

Als erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (**EXAFS**<sup>39</sup>) gilt die schnelle Oszillation ab ca. 40 eV hinter der Absorptionskante. Dieser kantenferne Verlauf des Spektrums, der EXAFS-Bereich, wird mithilfe von Kurvenanpassungsverfahren interpretiert und ermöglicht Aussagen zur Elementstruktur. Die Feinstruktur wird durch Nachbaratome erzeugt, sodass die Eigenschaften in der Umgebung erkannt werden können. Unter anderem kann die Anzahl der Nachbaratome bzw. Liganden und deren Abstand berechnet und der Atomtyp bestimmt werden. Daraus sind Mineralphasen qualitativ und quantitativ ableitbar, ebenso deren Kristallinität und adsorbierte Komplexe.

Davon kann die Röntgenabsorptionskanten-Nahstruktur (**XANES**<sup>40</sup>) vom Beginn des Spektrums bis zum EXAFS-Bereich unterschieden werden. XANES-Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung des Oxidationszustandes eines Elementes und zusätzlich die Unterscheidung von Bindungszuständen des Zentralatoms, also die Aufklärung der Koordination. Für Analysen in der breiteren Anwendung befindet sich die XANES-Methode noch in der Entwicklung. (Zusammengefasst nach FUNKE 2004, PAULSEN 2004, BOSTICK o.J..)

#### *5.5.1.2 Ergebnisse der Überblicksuntersuchungen mit XPS und EXAFS*

Mittels **XPS**-Analytik wurden Überblicksuntersuchungen an zwei ausgewählten Proben angesetzt, deren anorganische Matrix bei hohen Urangesamtgehalten am geeignetsten für die Messungen erschien. Verwendet wurde eine Substratprobe aus dem Wetland Helmsdorf, WLHe5 mit einem Urangesamtgehalt von 747 mg/kg, und eine Substratprobe aus dem Wetland Culmitzsch, WLCu2 (mittlerer Urangesamtgehalt von 443 mg/kg). Die überwiegend mineralischen Proben wurden getrocknet, mit Mörser und Pistill zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurden sie an die Universität Umeå, Department of Inorganic Chemistry, Schweden (Prof. Dr. L. Lövgren, Dr. A. Shchukarev), zur Bearbeitung versendet. Die Bearbeitung erfolgte mit einem Kratos Axis Ultra Elektronenspektrometer, das eine monochromatische Al K $\alpha$ -Strahlungsquelle bei 180 W nutzt. Es wurden Übersichtsspektren gemessen.

Trotz ausreichend hoher Urankonzentrationen der Gesamtproben gelang mit XPS **kein Nachweis** von Uran (vgl. Spektren in Abb. 5.5.1-3). Der Hauptreflex der Uran-Linie (U 4f) sollte als Dublette zwischen den Bindungsenergien von 377 und 388 eV erscheinen. An diesen Stellen zeigen die Spektren keine elementspezifischen Reflexe. Die Oberfläche wurde auf einer Fläche von 0,3 x 0,7 mm bis in die Tiefe von rund 5 bis 6 nm analysiert. Die Sensitivität beträgt etwa 0,1 Monolagen. Falls Uranspezies an der Oberfläche adsorbiert und gleichmäßig verteilt vorliegen, müssten sie detektiert werden, nicht jedoch, wenn sie heterogen verteilt als kleine Partikel ausgebildet sind oder spezifisch sorbiert wurden. Die Ergebnissen lassen daher annehmen, dass Uran in den Proben nicht ausgeprägt homogen verteilt ist und daher durch ein oberflächensensitives Verfahren i. d. R. nicht nachweisbar ist.

Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen im **EXAFS**-Bereich an den Wetlandproben dienten der Identifikation von Uranphasen in den geländefeuchten Sedimenten. Die Messungen erfolgten an ausgewählten Probenaliquots, wobei aus jedem Wetland Material von dem Horizont mit den höchsten gemessenen Urankonzentrationen herangezogen wurde. Die Substratproben waren nicht frisch, sie wurden jedoch seit der Probenahme unter Argonatmosphäre tiefgekühlt gelagert. Es handelte sich um je eine Substratprobe aus dem Wetland Helmsdorf, WLHe4 (mittlerer Urangesamtgehalt von 1105 mg/kg), aus dem Wetland Culmitzsch, WLCu1 (U = 240 mg/kg), und aus

<sup>39</sup> extended X-ray absorption fine structure

<sup>40</sup> X-ray absorption near edge structure

dem Wetland Zinnborn, WLZ2 (mittlerer Urangesamtgehalt von 7562 mg/kg). Die tiefgefrorenen Proben wurden unter Argon-Atmosphäre in einen Probenhalter präpariert und in flüssigem Stickstoff nach Grenoble, Frankreich, geschickt. Die Vermessung und Auswertung erfolgte an der „European Synchrotron Radiation Facility“ (ESRF) mit der Strahllinie ROBL des Forschungszentrums Rossendorf durch Dr. A. Scheinost.

Für die Wetlandprobe mit den insgesamt höchsten Uragehalten, WLZ2 aus dem Wetland Culmitzsch, wurden durch XAS-Spektroskopie und Auswertung des EXAFS-Bereiches strukturelle Parameter erhalten, die das Komplexierungsverhalten zwischen Uran und anorganischem Kohlenstoff in der Probe erklären können. In der geländefeuchten Probe wurden Parameter gewonnen, die als **U(VI)-Karbonato-Aquokomplex** interpretiert werden können, worin U(VI) mit drei Karbonatmolekülen komplexiert ist. Nimmt man die strukturellen Daten der Minerale Andersonit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), Swartzit ( $\text{CaMg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) und Bayleyit ( $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) zum Vergleich, werden die strukturellen Parameter des vorgefundenen Uranylkomplexes und damit die Identifikation als Uranyl-Karbonatokomplex gestützt (Abb. 5.5.1-4); ob dieser als wässriger Komplex oder als Karbonatfestphase vorliegt, kann nicht endgültig geklärt werden. Der theoretische Gehalt an Calcit wurde in dieser Probe mit nur 4,2 % ermittelt, an Humus dagegen mit 51 % (Tab. 5.2-10).

Während der Nachweis und die Strukturaufklärung in dieser Probe relativ gut gelang, waren die Spektren der anderen beiden Proben nur bedingt geeignet, um Uranverbindungen zu identifizieren. Bei der Probe aus dem Wetland Culmitzsch (WLCu1) wurde ein ähnliches Spektrum in schlechterer Qualität erhalten. In dieser Probe mit einem theoretischen Calcitgehalt von 12 % und Humusgehalt von 6,1 % (Tab. 5.2-10) ist Uran also auch in oxidierter Form mit Karbonatmolekülen komplexiert. Abweichend davon stellten sich in der Probe aus dem Wetland Helmsdorf (WLHe4) undeutliche Beziehungen zwischen organischem Kohlenstoff und oxidierten Uranspezies dar, wobei eventuell auch U(IV) in gewissen Anteilen beteiligt sein könnte. Das ist bei dem hohen theoretischen Calcitgehalt von 27 % und einem theoretischen Humusgehalt von 28 % erstaunlich. Die strukturellen Daten ließen keine weitergehende Auswertung zu, lassen u. a. aber auf die Bildung von Uranylhumbaten spekulieren.

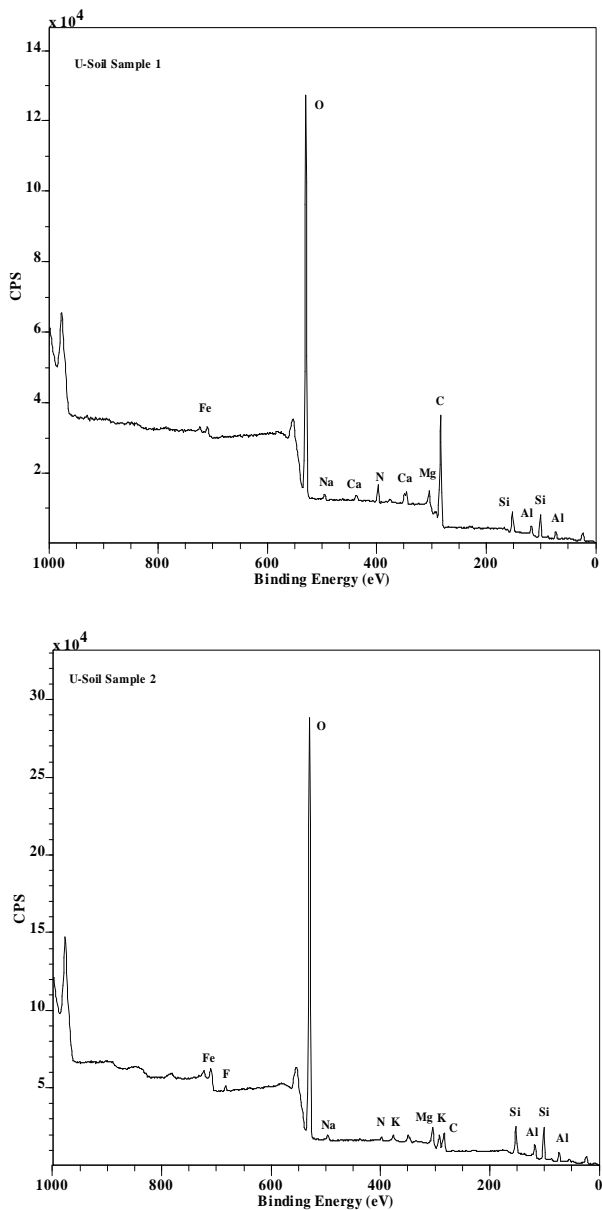


Abb. 5.5.1-3: XPS-Emissionsspektren (Übersichtsspektren) von Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf (**WLHe5**, oben) und Culmitzsch (**WLCu2**). Nach rechts ist die Bindungsenergie (eV) abgetragen, nach oben die Zählrate (counts per second). Uran würde Hauptreflexe bei 377 und 388 eV zeigen, ist in den Spektren aber nicht nachzuweisen.

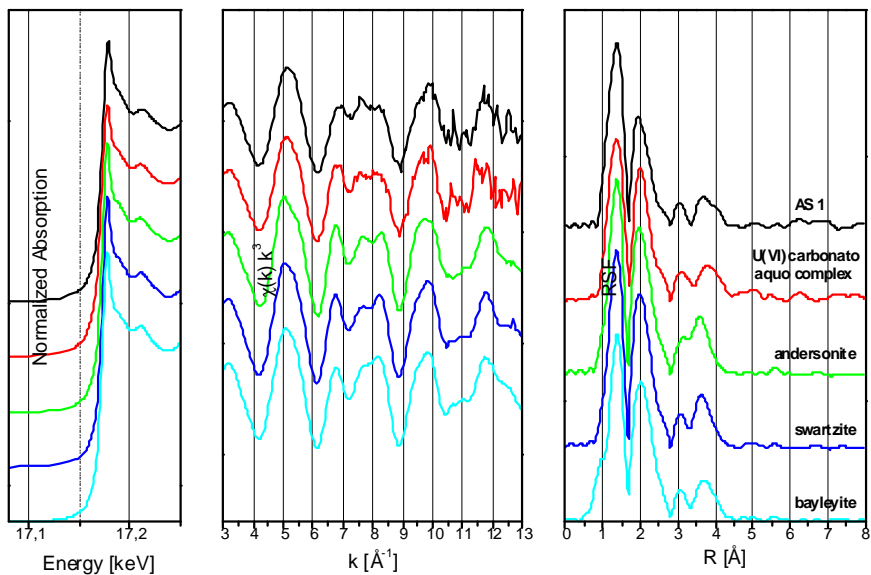


Abb. 5.5.1-4: Normalisiertes **XAS**-Absorptionsspektrum und Auswertung, durchgeführt an der geländefeuchten Substratprobe **WLZ2** aus dem Wetland Zinnborn. Im ersten Diagramm (Absorptionsspektrum von U) ist die Photonenenergie nach rechts abgetragen, im zweiten Diagramm (EXAFS-Funktion, gewichtet mit  $k^2$ ) der Wellenzahlfaktor  $k$ . Das dritte Diagramm rechts konnte nach der Fourier-Transformation erstellt werden, es sind die Abstände  $R$  vom Absorberatom abgetragen.

## 5.5.2 Bildgebendes Verfahren: Kontakt-Autoradiografie

### 5.5.2.1 Methodik, Probenpräparation

Um uranhaltige Festphasen in den Substratproben aus den Wetlands visuell darzustellen und ihre Verteilung zu zeigen, wurde die Methode der **Kontakt-Autoradiografie** (AR) angewendet. Die Aufnahme der Strahlungsbilder und Umsetzung in Intensitäten erfolgte durch Dr. J. Römer am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe.

Uran kann bei der AR in präparierten Substratproben anhand des Strahlungsbildes lokalisiert werden, das in einer in engen Kontakt gebrachten Detektorplastikfolie temporär gespeichert wird. Die verwendeten, photosensitiven Folien (20 x 12 cm) sind mit Eu-aktivierten Ba-Kristallen ausgerüstet, die durch Alpha- und Betaeilchen in einen metastabilen Zustand gelangen. Auf diese Weise wird die Aktivitätsverteilung einer Probe mit einer Auflösung von 40 µm dargestellt. Nach einer Kontaktzeit von fünf Tagen wurden die Proben von den Folien abgehoben. Der metastabile Zustand der Kristalle, der der Aktivitätsverteilung entspricht, kann mit einem Laser gesannt werden, indem durch dessen Energie die Emission von Lumineszenz angeregt wird. Diese Lumineszenz wird mit Imaging-Software ausgewertet, wobei die Signale in eine Intensitätsverteilung umgewandelt werden. Um die Folien wiederverwenden zu können, werden sie mit Neonlicht entladen.

Uran ist der primäre Alphateilchen-Emitter, der bei dieser Visualisierungsmethode erfasst wird. Nur Alphateilchen, die von der unmittelbaren Probenoberfläche bzw. aus Tiefen im µm-Bereich emittiert werden, aktivieren die Detektorfolie. Die hochenergetischen Betaeilchen könnten auch aus größerer Probentiefe von einige [mm] stammen, wobei die Alpha-Nachweiswahrscheinlichkeit der Folie dreimal höher ist. In die Signale gehen alle Alpha- und Betaeilchen aus der Uran-Zerfallskette mit ein. Zu berücksichtigen sind Emissionen des Isotops  $^{40}\text{K}$ , das u. a. in Tonmineralen eingebaut ist. Die Aktivität des  $^{40}\text{K}$ -Isotops ist jedoch rund  $10^4$ -fach geringer als die der Uranisotope und spielt daher nur bei hohen Tonmineralgehalten eine Rolle, nicht jedoch bei den uranreichen Wetlandproben.

Aus den Intensitätswerten lassen sich Autoradiogramme erzeugen, die die Intensitätsverteilung **grafisch** darstellen. Die Schwarz-Weiß-Darstellung ist direkt aus Bilddateien möglich, die von der Imaging-Software geliefert wurden. Die Muster der Autogramme wurden mit **optischen Bildern** der Proben in Bezug gesetzt. Dazu wurden die präparierten Proben mithilfe eines Flachbettscanners abgebildet. Die auf den Autoradiogrammen hervortretenden Bereiche mit intensiverer Urankonzentration wurden mit der optischen **Auflichtmikroskopie** untersucht.

Die Hell-Dunkel-Intensitäten der Autoradiogramme können nur von Proben, die auf derselben Detektorfolie lagen, relativ untereinander verglichen werden, wobei keine Bezugnahme zwischen den Proben aus unterschiedlichen Detektorfolien möglich ist. Durch die mitgelieferten Wertematrizes konnte jedoch eine Bildanalyse erfolgen, hier mit dem Programm ENVI 4.1 des Instituts für Geowissenschaften. Diese Software ermöglicht es, dass alle Radiogramme eine übereinstimmende **Farbbereichszuordnung** zu den gleichen Intensitätsbereichen erhalten. Somit sind die Autoradiogramme der Proben in ihren Intensitäten untereinander vergleichbar.

Für die Anwendung der Visualisierungsmethode wurden **Substratproben** aus je zwei bzw. drei Horizonten der Wetlands Helmsdorf (WLHe4, WLHe5) Culmitzsch (WLCu1, WLCu2, WLCu5) und Zinnborn (WLZ2, WLZ4, WLZ7) präpariert (Tab. 5.5.2-1). Verwendet wurden zum einen luftgetrocknete, nicht homogenisierte Probenaliquots, mit möglichst geländenahem strukturellen Aufbau. Weiterhin wurden korngrößenfraktionierte Probenaliquots eingesetzt. Dazu wurden mehrere 100 g der homogenisierten Proben in einer kombinierten Sieb- und Schlämmanalyse (Sedimentation nach Atterberg) in korngrößenklassierte Probenaliquots nach DIN 18123 aufgeteilt. Unterschieden

wurde zwischen Sand (Korngröße > 0,063 mm), Schluff (0,063 - 0,002 mm) und Ton (< 0,002 mm). Die Schlämmanalyse der Probe WLZ2 gelang nur unter Zugabe von Na-Pyrophosphat, da die Huminstoffe dabei dispergiert wurden. Nachteilig bei dieser Aufbereitung ist, dass die wasserlöslichen Bindungsformen des Urans entfernt wurden (vgl. Kap. 5.4.4.1), die bei WLHe4 mit 6 % Anteil am Gesamturan ermittelt wurden, bei WLCu1 sogar mit 26 %.; dementsprechend müsste das Signal der Alphaemissionen verringert sein. Diese beiden Probentypen wurden in unterschiedlicher Aufbereitung eingesetzt, einerseits als trockene Gesamtproben bzw. Streupräparate, andererseits präpariert mit dünnflüssigem Tapetenkleister, wobei die Körner auf den Boden der Präparate abgesunken sind.

Tab. 5.5.2-1: **Probentabelle** für die **Kontakt-Autoradiografie** (AR). Die mit „“ indizierten Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn wurden korngroßenfraktioniert. (Urangesamtkonzentrationen aus flusssäurehaltigem Aufschluss, nur repräsentativ für Gesamtproben, vgl. Tab. 5.2-3; Korngroßenangaben nach DIN 18123.)

Wetland, Substratprobe	Nummer in AR	Präparationsart	Korngröße	Urangehalt [mg/kg]
<b>Helmsdorf</b>				
WLHe4	1	Kleister	Gesamtprobe	1105
WLHe4'	2a	Kleister	> 0,063 mm (Sand und Kies)	-
WLHe4'	2b	Kleister	> 0,063 mm (Sand und Kies)	-
WLHe4'	3a	Kleister	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLHe4'	3b	Streupräparat	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLHe4'	4	Streupräparat	< 0,002 mm (Ton)	-
WLHe5	5	getrocknet	Gesamtprobe	747
<b>Culmitzsch</b>				
WLCu1	6	Kleister	Gesamtprobe	240
WLCu1'	7a	Kleister	> 0,063 mm (Sand und Kies)	-
WLCu1'	7b	Kleister	> 0,063 mm (Sand und Kies)	-
WLCu1'	8a	Kleister	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLCu1'	8b	Streupräparat	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLCu1'	8c	Streupräparat	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLCu1'	9	Streupräparat	< 0,002 mm (Ton)	-
WLCu2	10	getrocknet	Gesamtprobe	443
WLCu5	11	getrocknet	Gesamtprobe	70
<b>Zinnborn</b>				
WLZ2	12	getrocknet	Gesamtprobe	7562
WLZ2'	13	Kleister	> 0,5 mm (Grobkorn gesamt)	-
WLZ2'	14a	Kleister	0,500 – 0,125 mm (~ Mittelsand)	-
WLZ2'	14b	Kleister	0,500 – 0,125 mm (~ Mittelsand)	-
WLZ2'	15a	Kleister	0,125 – 0,063 mm (~ Feinsand)	-
WLZ2'	15b	Kleister	0,125 – 0,063 mm (~ Feinsand)	-
WLZ2'	16	Kleister	< 0,063 mm (Feinkorn gesamt)	-
WLZ2'	17a	Streupräparat	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLZ2'	17b	Kleister	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	-
WLZ2'	18	Kleister	< 0,002 mm (Ton)	-
WLZ4	19	getrocknet	Gesamtprobe	2965
WLZ7	20	getrocknet	Gesamtprobe	258

### 5.5.2.2 *Ergebnisse der Autoradiografie*

Die grafische Umsetzung der erhaltenen Wertematrizes ermöglicht die Darstellung von Autoradiogrammen. Diese zeigen für die meisten der untersuchten Proben überwiegend homogene und gleichmäßig getönte Verteilungsmuster. Einzelne dunklere Stellen repräsentieren höhere Urangehalte im Vergleich zur unmittelbaren Probenumgebung. Isolierte uranhaltige Partikel sind nicht zu finden, dagegen scheint Uran in den Proben fein dispergiert zu sein. Im Vergleich der Proben aus den drei Wetlands zeigt sich bei ähnlichen Verteilungsmustern ein Unterschied in der Intensität. Die Stärke der Signale durch die emittierten Alphateilchen ist dabei proportional zur Urankonzentration in den Proben. Dementsprechend haben die Autoradiogramme der Proben aus dem Wetland Zinnborn die intensivste Tönung, die aus dem Wetland Culmitzsch die geringste (vgl. Abb. 5.5.2-2, 5.5.2-3).

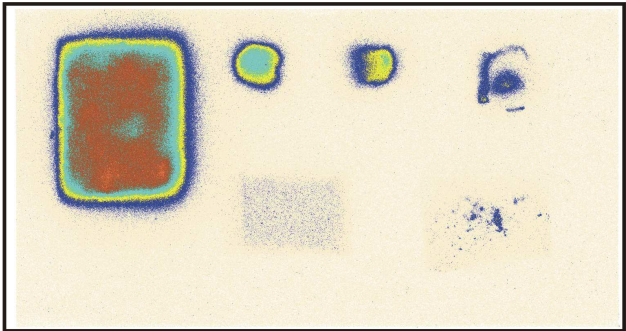
Interessanterweise können auch die Korngrößenfraktionierten Proben des jeweils gleichen Probenhorizontes eines Standortes anhand der Intensität des Urangehaltes unterschieden werden. Bei der Probe WLHe4 aus dem Wetland **Helmsdorf** (Abb. 5.5.2-2, obere Detektorfolie) zeigt die relative Farbverteilung im Vergleich mit den insgesamt gemessenen Intensitätswerten nur geringe bis mittlere Intensitäten in relativ homogener Verteilung. Die höchste Emission von Alphateilchen ist an der Gesamtprobe dieses Probenhorizontes zu erkennen (Probennummer 1, Abb. 5.5.2-3), wobei das vor allem auf die Größenfraktionen, die den Korngrößen Sand und Kies entsprechen, zurückzuführen ist (Abb. Mitte oben, Proben 2a und 2b). Das Beispiel dieser Probe zeigt auch, dass die Streupräparate im Vergleich zu den mit Kleister präparierten Proben aus dem gleichen Korngrößenbereich schwächere Strahlbilder erzeugen. Grund dafür ist die nicht flächendeckende Probenverteilung bei den Streupräparaten. Das Autoradiogramm der Gesamtprobe WLHe5 (Probennummer 5) ist nicht dargestellt. Es weist eine ähnlich homogene Verteilung der Urankonzentrationen auf wie die Gesamtprobe aus WLHe4, jedoch mit deutlich niedrigeren Intensitäten. Eine Korngrößenunterteilung ist nicht erfolgt. Unter dem Mikroskop finden sich in der Gesamtprobe WLHe4 zahlreiche Schalenbruchstücke und holzartig aussehende Pflanzenfasern. Ein im Autoradiogramm dunkel gefärbter Bereich ist möglicherweise mit hellen, filamentösen, langgestreckten organischen Komponenten in Verbindung zu bringen. Diese Röhren sind teilweise in parallelem Verband, teilweise einzeln zu finden. Bei der Probe WLHe5 tritt ein dunklerer Fleck im Autoradiogramm auf, unter dem Lichtmikroskop sind jedoch nur anorganische Komponenten ohne Inhomogenitäten in der Struktur und Zusammensetzung aufzulösen.

Vom Standort des Wetlands **Culmitzsch** (Abb. 5.5.2-2, mittlere Detektorfolie) wurden drei Probenhorizonte mit Autoradiografie untersucht. In den Proben ist Uran bei insgesamt niedriger Konzentration gut bis mäßig homogen verteilt. Die obersten Horizonte WLCu1 (Nr. 6 bis 9) und WLCu2 (Nr. 10, Abb. 5.5.2-4) fallen jedoch mit einzelnen Bereichen höherer Intensität auf. Betrachtet man diese auf den optischen Bildern, erkennt man makroskopisch keinen Unterschied zur näheren Umgebung, weder eine Anreicherung anderer Korngrößen, noch eine Akkumulation grobkörniger, organikreicher Komponenten. Die Korngrößenfraktionierte Autoradiografie zeigt insgesamt erhöhte Intensitäten im (Kies- und) Sandgrößenbereich. Unter dem Mikroskop konnten in einigen Bereichen der präparierten Proben Auffälligkeiten erkannt werden, die ungefähr mit den Bereichen erhöhter Alphaemission zusammenfallen. Dort sind organische Komponenten wie holzartige Splitter und verworrene, filamentöse Fasern angereichert. Gleich aussehende organische Anteile an anderen Bereichen der Probe haben jedoch keine erhöhte Färbung auf den Autoradiogrammen hervorgerufen, ebenso ist ein größerer dunkler Bereich annähernd frei von mikroskopisch auflösbarer, organischer Mittel- bzw. Feinfraktion. Bei den Autoradiogrammen der Probe WLCu1 sind wieder die geringeren Emissionen aus den Streupräparaten (Probennummern 8b, 8c, 9) augenscheinlich.

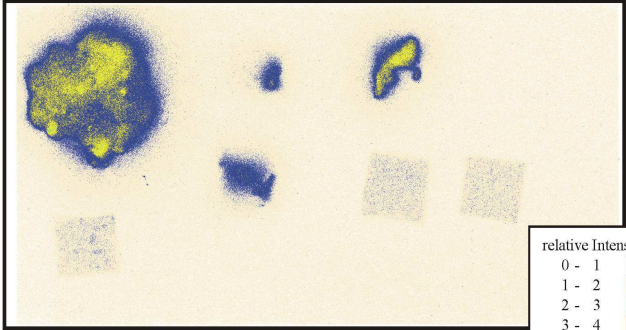


In der Probe WLZ2 aus dem Wetland **Zinnborn**, der Probe mit den höchsten Urankonzentrationen, wurden insgesamt die am stärksten getönten Autoradiogramme erhalten (Abb. 5.5.2-2, untere zwei Detektorfolien). Neben der reinen Schlufffraktion (Probennummern 17) liefern die Proben mit Anteilen aus dem Bereich unteren Feinsand (Nr. 15a) und Ton (Nr. 16, Nr. 18) hohe Intensitäten. Das abgetrennte Grobkorn ab dem oberen Mittelsandbereich ( $> 0,5$  mm, Nr. 13, Abb. 5.5.2-6) weist an wenigen Stellen ähnlich hohe Urankonzentrationen auf. Die hohen Urankonzentrationen sind also nicht streng an einzelne Korngrößenbereiche gebunden, insgesamt gehen aber aus den fraktionierten Proben, die Schluff-Korngrößen ( $63\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ ) beinhalten, die Autoradiogramme mit den höchsten Intensitäten hervor. Die Korngrößenfraktionen im unteren Feinsandbereich (Nr. 15a und b) unterscheiden sich trotz gleicher Probenpräparation in der Intensität. Ungefähr die gleichen Unterschiede treten im Schluffbereich der verschieden präparierten Proben Nr. 17a und 17b auf. Die unscharfe Aufteilung ist plausibel, wenn man den hohen Anteil organischer Komponenten in diesem Probenhorizont einbezieht. Diese Partikel sind meist anisotrop, entweder plattig oder langgestreckt, wodurch die Korngrößentrennung durch Siebung und Sedimentationsverfahren mit relativ hohen Fehlern belastet ist. Einerseits ist bei der Siebung die Orientierung der Partikel ausschlaggebend dafür, ob sie im Sieb verbleiben, andererseits beeinflusst die Form wesentlich die Sinkgeschwindigkeit beim Sedimentationsverfahren nach Atterberg. Somit werden Korngrößen in andere Siebfractionen verschleppt (vgl. auch Abb. 5.5.2-5 und 5.5.2-6). Es ist aber auch anzunehmen, dass Uran an verschiedene Komponenten des Substrates gebunden ist, u. a. entsprechend der unterschiedlichen Festlegungsmechanismen, sodass eine Beschränkung der Urangelhalte auf enge Korngrößenbereiche insbesondere im organikreichen Wetland nicht primär zu erwarten ist. Das Autoradiogramm der Gesamtprobe dieses Horizontes ist in Abb. 5.5.2-5 dem optischen Bild gegenüber gestellt. Es zeigt eine inhomogene Intensitätsverteilung, mit höchsten Urankonzentrationen in den Probenbereichen, in denen die Feinfraktion angehäuft ist. Noch deutlicher werden die Bereiche höherer Uranakkumulation durch das Graustufen-Autoradiogramm. Mikroskopisch treten in diesen Bereichen neben den strukturellen jedoch keine kompositionellen Unterschiede hervor. In den Gesamtproben WLZ2 (Nr. 12) und WLZ4 (Nr. 19) sind zahlreiche organische Strukturen in Feinstkorngrößen zu finden, v. a. helle und braune, filamentöse, langgestreckte Komponenten, die teilweise im Verband auftreten und oft Knicke aufweisen. In der Probe WLZ7 (Nr. 20) ist viel Quarz neben grobkörnigen, pflanzlichen Resten angereichert. Auf den Autoradiogrammen der Proben Nr. 19 und 20 sind bei deutlich geringeren Intensitäten einzelne dunklere Bereiche von der Umgebung abzugrenzen, die aber mikroskopisch keine Auffälligkeiten zeigen.

**Insgesamt** enthalten die untersuchten Proben der Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch in den Grobfraktionen (Sand- und Kieskorngrößen) höhere Urankonzentrationen als in den Feinkorngrößen. In den unfractionierten Gesamtproben sind auf den Autoradiogrammen dennoch keine größeren uranhaltigen Partikel in einer feineren Matrix abzugrenzen. Schemenhaft sind aber Zonen stärkerer Intensität zu lokalisieren. Mikroskopisch zeigt sich, dass die Urananreicherungen zumindest in einigen diesen Zonen mit größeren, organischen Komponenten in Verbindung stehen könnten. Die Proben aus dem Wetland Zinnborn weisen die höchsten Inhomogenitäten in der Urankonzentrationsverteilung auf, jedoch auch nicht in scharf abgrenzbaren oder isoliert auftretenden Probenbereichen. Die höchsten Intensitäten der Autoradiogramme fallen ungefähr mit der Schlufffraktion zusammen, wobei hier die Abgrenzung von anderen Korngrößen undeutlicher ist als in den anderen beiden Wetlands mit geringeren Torfanteilen. In den Proben ist unter dem Mikroskop ein hoher Anteil filamentöser organischer Strukturen erkennbar.

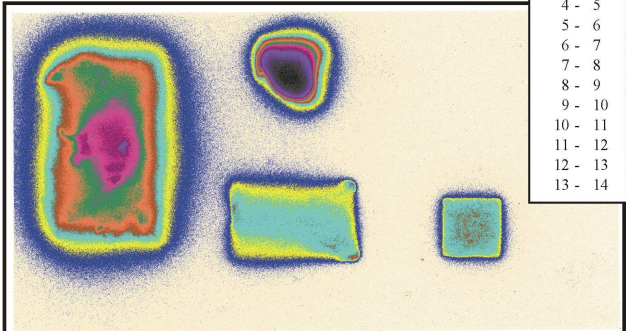


Helmsdorf  
WLHe4

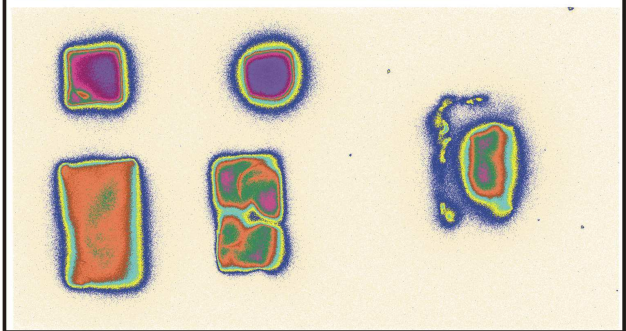


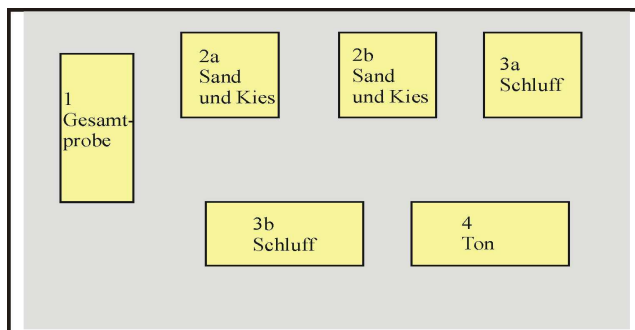
Culmitzsch  
WLCu1

relative Intensitäten	rot	gelb	blau
0 - 1	255	255	255
1 - 2	255	242	206
2 - 3	0	0	255
3 - 4	255	255	0
4 - 5	0	255	255
5 - 6	160	82	45
6 - 7	255	127	80
7 - 8	46	139	87
8 - 9	238	48	167
9 - 10	139	28	98
10 - 11	145	44	238
11 - 12	125	38	205
12 - 13	68	63	60
13 - 14	0	0	0

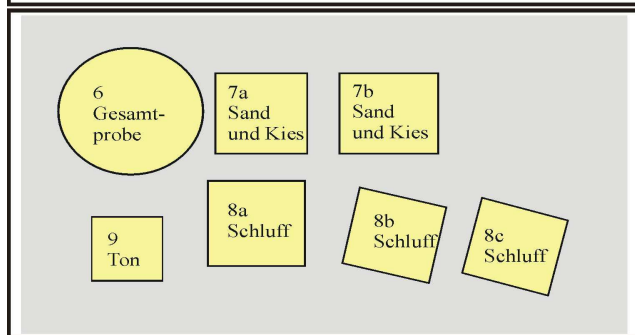


Zinnborn  
WLZ2

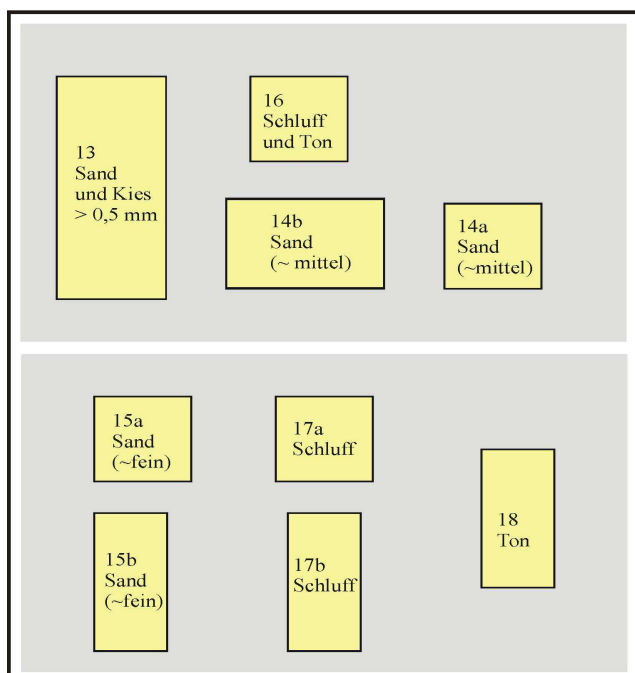




Helmsdorf  
WLHe4



Culmitzsch  
WLCu1



Zinnborn  
WLZ2

Abb. 5.5.2-2 (Seite vorher): **Autoradiogramme** ausgewählter Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn. Für jeden Standort wurden mehrere Proben (siehe Farbmuster) auf jeweils eine Alphateilchen-sensitive Detektorfolie (hell gefärbter Hintergrund, je 20 x 12 cm) gelegt. Insgesamt kamen 4 Folien zum Einsatz. Die Farbbereichszuordnung erfolgte linear unterteilt entsprechend der Intensitäten (Software ENVI 4.1). In der Legende ist die gemessene Gesamtintensität linear unterteilt in 14 gleichmäßig skalierte Intensitätsbereiche, dargestellt als jeweils eine Farbe (inkl. RGB-Farbwerten). Die links angegebenen Werte entsprechen jeweils dem ca. 40.000-fache Bruchteil der wahren Intensität; sie dienen nur zur Verdeutlichung der linearen Skalierung.

Abb. 5.5.2-3 (Seite vorher): Schematische Zuordnung der **Autoradiogramme** (vgl. Abb. 5.5.2-2) zu den unterschiedlichen Proben. Die Proben wurden entweder nur getrocknet, mit Kleister präpariert oder als Streupräparat auf die Detektorfolien gelegt (vgl. Tab. 5.5.2-1). Bei den nach Korngrößen klassifizierten Probenaliquots ist die Bezeichnung der entsprechenden Siebfraction (Kies, Sand, Schluff, Ton) gemäß DIN 18123 angegeben.

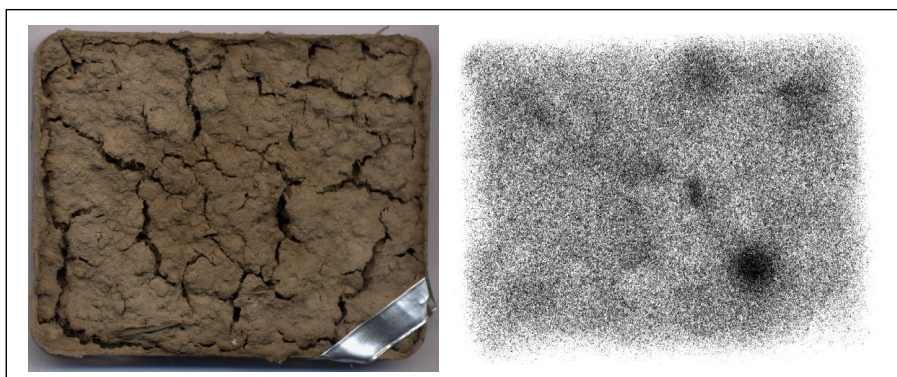


Abb. 5.5.2-4: Optisches Bild und zugehöriges **Autoradiogramm**, das typisch ist für Proben der untersuchten Wetlands substrate. Die Probe aus dem Wetland Culmitzsch, **WLCu2**, Gesamtprobe getrocknet (Probe 10, vgl. Tab. 5.5.2-3, Probenfläche ca. 10 x 8 cm), zeigt eine relativ homogene Intensitätsverteilung entsprechend der Uranverteilung. Sporadisch repräsentieren dunkle Stellen Probenanteile mit im Vergleich zur Umgebung höheren Urankonzentrationen.

Um Einzelkomponenten aus den uranreicheren Korngrößenfraktionen chemisch zu charakterisieren, muss eine andere Analysetechnik angewendet werden. Hier wurden Untersuchungen mit REM-EDX angeschlossen. Dazu wurden unter dem Auflichtmikroskop Bereiche ausgewählt, auf den Autoradiogrammen markiert und anschließend beprobt.



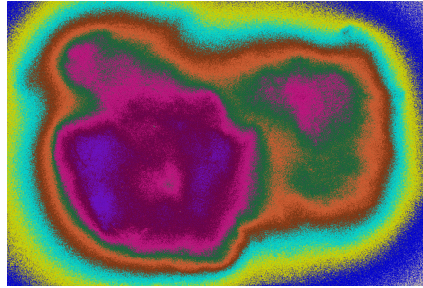


Abb. 5.5.2-5: Optisches Bild und **Autoradiogramm**, rechts oben mit Darstellung der Intensitäten als Farbbereiche (Legende s. Abb. 5.5.2-2), rechts unten in Graustufen. Unpräparierte Gesamtprobe aus dem Wetland Zinnborn, **WLZ2**, nur getrocknet (Probe 12, vgl. Tab. 5.5.2-3, Probenfläche ca. 15 x 10 cm). Die Bereiche mit den höchsten Intensitäten decken sich mit den Probenbereichen, in denen die Feinfraktion angehäuft ist (Bereich links unten), was besonders durch das Graustufen-Autoradiogramm verdeutlicht wird.

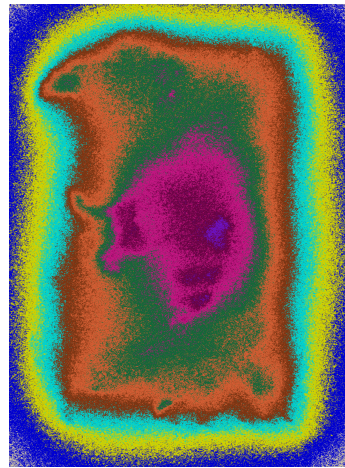
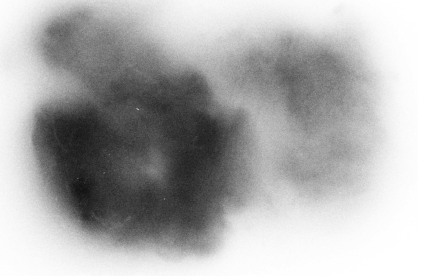


Abb. 5.5.2-6: Optisches Bild (links) und **Autoradiogramm** mit Darstellung der Intensitäten als Farbbereiche (Legende s. Abb. 5.5.2-2). Präparierte Probe aus dem Wetland Zinnborn, **WLZ2**, nur Kornfraktion > 0,5 mm (Probe 13, vgl. Tab. 5.5.2-3, Probenfläche ca. 4 x 8 cm). Zu erkennen ist, dass die Bereiche mit den höchsten Intensitäten mit Probenbereichen zusammenfallen, an denen Material mit feineren Korngrößen angehäuft ist (Mitte links, Mitte rechts).

### 5.5.3 Bildgebendes Analyseverfahren: REM-EDX

#### 5.5.3.1 Methodik, Probenpräparation

Die Analysemethode der **Rasterelektronenmikroskopie (REM)** ermöglicht eine Abbildung der Topografie von i. d. R. Festkörperoberflächen mit hoher Schärfentiefe und Ortsauflösung. Dazu wird ein auf unter 10 nm Durchmesser fokussierter, energiereicher Elektronenstrahl über die Probe gerastert, wobei diese leitfähig bedampft sein muss. Durch Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial werden Sekundärelektronen angeregt und abgestrahlt (Abb. 5.5.3-1), wodurch ein optisches Bild aufgebaut werden kann. Parallel dazu wird ein zweiter Elektronenstrahl einer Bildröhre als Schreibstrahl verwendet. Abhängig von der jeweils eingesetzten Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls und der je nach Probentyp maximal aufwendbaren Energie sind unterschiedlich hohe Bildvergrößerungen erreichbar. Die Rückstreuung der einfallenden Primärelektronen ist materialspezifisch und hängt u. a. von der Oberflächentopografie der Probe ab. Es entsteht ein direktes Abbild der Probe, wobei durch die rückgestreuten Elektronen (BSE, backscattered electrons) zusätzlich auch eine Abbildung von Materialkontrasten ermöglicht wird.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen nahe an der Probenoberfläche erfolgt mit einer **energiedispersiven Röntgenmikroanalytik (EDX)**. Die Kombination der Verfahren REM und EDX ermöglicht zerstörungsfreie Darstellungen und Analysen von Feststoffen. Elementaranalysen geben Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Proben und zur Elementverteilung bis in Tiefen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. (Zusammengefasst nach IFOS o.J.-a.)

Die rasterelektronischen **Untersuchungen** der getrockneten Sedimentproben wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit erhöhten Niedervoltfähigkeiten (LEO 1530 Gemini, Zeiss) unter Anleitung von Dr. T. Heinrichs am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen durchgeführt. Die qualitative und semiquantitative Elementbestimmung erfolgte mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) mit Silicium-Detektor. Im Vorfeld wurden die nichtleitenden Proben auf Objektträger als Streupräparate in Kohlenstoff-Leitpaste präpariert oder als Probenstücke, die in Tapetenkleister eingekittet wurden (vgl. Kap. 5.5.2.1), mit Klebepads fixiert und mit Kohlenstoff bedampft. Rasterelektronische Detailaufnahmen und Elementspektren-Aufnahmen erfolgten an den Probenhorizonten jedes Wetlands mit den höchsten Urankonzentrationen.

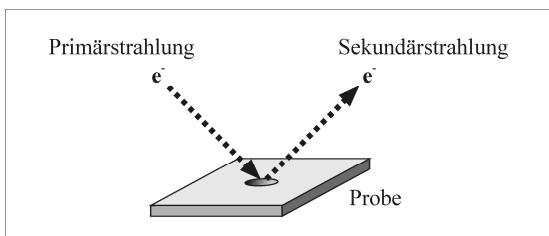


Abb. 5.5.3-1: Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie **REM**. Die Bestrahlung einer Probe erfolgt mit energiereichen Elektronen, wodurch die Rückstreuung von Sekundärelektronen angeregt wird.

Tab. 5.5.3-2: **Probentabelle** für die **REM-EDX**-Analytik. Die mit „“ indizierten Substratproben aus den Wetlands Helmsdorf (WLHe), Culmitzsch (WLCu) und Zinnborn (WLZ) wurden Korngrößenfraktioniert. Proben aus der Autoradiografie (AR) wurden mit den dort verwendeten Nummern angegeben. In Klammern sind die Urankonzentrationen der Gesamtprobe aufgeführt (vgl. Tab. 5.2-3), die jedoch nicht von den Probenauszügen repräsentiert werden. Korngrößenangaben nach DIN 18123.

Substratprobe	Nummer in AR	Präparationsart	Korngröße	Urangehalt [mg/kg]
WLHe3	-	nur getrocknet	Gesamtprobe	1117
WLHe4'	1	Kleister	> 0,063 mm (Sand und Kies)	(1105)
WLCu1	6	Kleister	Gesamtprobe	240
WLZ2	12	nur getrocknet	Gesamtprobe	7562
WLZ2'	15a	Kleister	0,125 – 0,063 mm (~ Feinsand)	(7562)
WLZ2'	17a	Streupräparat	0,063 – 0,002 mm (Schluff)	(7562)
WLZ2'	18	Kleister	< 0,002 mm (Ton)	(7562)
WLZ2'	-	Organik-schonend abgesiebt	0,200 – 0,050 mm (~ Feinsand)	(7562)

Für die Anwendung der Visualisierungsmethode wurden **Substratproben** aus den uranreichsten Horizonten der Wetlands Helmsdorf (WLHe3, WLHe4) Culmitzsch<sup>41</sup> (WLCu1) und Zinnborn (WLZ2) ausgewählt (Tab. 5.5.3-2). Von den Wetlands Helmsdorf und Zinnborn wurden luftgetrocknete Probenaliquots der homogenisierten Gesamtproben als Streuproben präpariert. Weiterhin wurden Korngrößenfraktionierte Probenaliquots eingesetzt, die bei der Autoradiografie gezielt beprobt wurden. Es handelt sich um unter dem Mikroskop ausgewählte Bruchstücke dieser Probenaliquots, die zuvor nach DIN 18123 in Sand (Korngröße > 0,063 mm), Schluff (0,063 - 0,002 mm) und Ton (< 0,002 mm) fraktioniert wurden (Kap. 5.5.2.2). Diese lagen als Streupräparat vor bzw. präpariert mit dünnflüssigem Tapetenkleister. Vom Wetland Culmitzsch wurde ein Aliquot aus der mit Kleister präparierten Gesamtprobe des obersten Horizonts entnommen. Die Probe „50 bis 200 µm“ aus WLZ2 wurde auf andere Weise fraktioniert. Mit dem Bestreben, Mikroorganismen aus der Probe zu sortieren, wurden die frisch aufgetaute Probe aufgeschlämmt, um per Handsieb (Durchmesser 10 cm) die Korngrößen zu gewinnen, in denen filamentöse organische Strukturen wie Pilzhypen angereichert werden. Diese Kornfraktion von 0,2 bis 0,05 µm wurde schonend, aber zügig an der Luft getrocknet. Mittels optischer Durchlichtmikroskopie konnten verschiedene organische Strukturen erkannt und teilweise identifiziert werden (s. u.), die auch in den REM-Aufnahmen durch deutliche Aufkonzentrierung filamentöser Komponenten auffielen.

Von jeder Probe wurde eine hohe Anzahl (s. u.) repräsentativer REM-Bilder und Rückstreuелектronenbilder (BSE) ausgewertet. Die **EDX**-Spektren resultieren daraus, dass alle vorhandenen Elemente analysiert und auf 100 % normiert wurden (Angaben in Gew.-%). Die Messungen wurden mit 20 keV, teilweise mit 25 keV Beschleunigungsspannung bei ca. 120 picoA Strahlstrom angeregt, mit 60 bzw. 120 Sekunden Zählzeit. Von den gemessenen Gewichtsprozenten für C sind aufgrund des Bedampfungsfilmes 5 % (20 keV) bzw. 7 % (25 keV) abzuziehen. K wurde überprüft auf eine mögliche Überlappung mit der M-Serie des Urans, lag jedoch immer unter der Nachweisgrenze von 0,1 %. Für Al wurde eine Sekundärfluoreszenz aus Gerätebauteilen mit Cu-Standards und Untergrundsanalysen überprüft und ausgeschlossen. Da es sich um unebene Proben

<sup>41</sup> Proben aus WLCu2 lieferten im Mittel höhere Urankonzentrationen, es wurden jedoch auch Ausreißer mit niedrigeren Konzentrationen als in WLCu1 beprobt. Daher wurde für die Visualisierungsmethoden AR und REM die Probe WLCu1 bevorzugt.

handelt, ergaben die Analysensummen zwischen 100 und 300 %, denn aufgrund der Geometrie wird das Interaktionsvolumen je nach Topografie an der Messstelle unterschiedlich von der Oberfläche angeschnitten. Die auf 100 % normierten Gehalte geben trotzdem die absoluten Elementverhältnisse mit relativen Fehlern von ca. 10 bis 20 % wieder. Die leichteren Elemente sollten aufgrund der kürzeren Absorptionspfadlängen im Vergleich zu ebenen Standards Mehrbefunde liefern, wohingegen die schwereren Elemente wie Uran mit Minderbefunden analysiert werden.

### 5.5.3.2 *Generelle Ergebnisse der REM-EDX-Analytik*

Die qualitativen REM-EDX-Untersuchungen lieferten direkte Informationen zur Sedimentstruktur und -zusammensetzung. Von ausgewählten Bereichen wurde der Chemismus quantitativ über das EDX-Spektrum bestimmt. Mithilfe der kombinierten rasterelektronischen und röntgenanalytischen Untersuchungen gelang in fünf der acht mehrfach untersuchten Probenhorizonte der analytische Nachweis von Uran, wobei diese alle aus dem uranreichsten Probenhorizont WLZ2 des Wetlands Zinnborn stammen. In allen anderen Probenhorizonten wurden deutlich niedrigere Urankonzentrationen gemessen, die mit dieser Methodik vermutlich nur nachweisbar sind, wenn Uran nicht homogen verteilt, sondern lokal aufkonzentriert ist. Mittels BSE-Modus zur Erzeugung von Rückstreuелеktronenbildern, bei denen schwere Elemente optisch hervorgehoben werden, konnten an vielen Stellen eisenreiche Schwefelphasen abgebildet werden, vermutlich Pyrit. Uran wurde auf diese Weise nicht gefunden, zumal keine uranhaltigen Partikel identifiziert werden konnten. Der Nachweis erfolgte an unterschiedlichen Probenfragmenten indirekt mittels EDX-Spektrum. Das spricht dafür, dass Uran in den Proben i. d. R. fein verteilt, entweder elektrostatisch oder strukturell gebunden, zu hohen Urankonzentrationen führt. Auch die Ausfällung von Uranmineralen im Größenbereich von Nanometern ist zu erwägen, wie das bei Bioreduktionsvorgängen beschrieben wurde (SUZUKI et al. 2002). Lokal wurden deutliche Signale mit hohen Konzentrationen gemessen. Mit den verwendeten Methoden ist dennoch keine Ausfällung selbständiger Uranmineralphasen zu belegen, ebenso wenig partikulär eingetragene Uranspezies.

### 5.5.3.3 *REM-EDX-Analyseergebnisse, Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch*

Mit den rasterelektronenmikroskopisch erzeugten Bildern wurde für den Standort **Helmsdorf** stellvertretend die Gesamtprobe **WLHe3** untersucht (22 Bilder, 5 Spektren). Im Rückstreuелеktronenbild wurde immer wieder detritischer Pyrit in Korngrößen unter 0,5 µm gefunden, teils lose an Tonmineralen angelagert. Untergeordnet treten auch nicht-kristallisierte Fe-S-Präzipitate auf, die im sulfidischen Milieu ausgefällt worden sein müssen (Abb. 5.5.3-2 oben). Deutliche Anzeichen authigener Pyritbildung liefern aber vor allem Pyritframboide mit 300 bis 400 nm Durchmesser der Einzelkomponenten (Abb. 5.5.3-2 unten). Für die Probe typisch sind auch flache Calcitrhomboeder. Diese Mineralphasen, Pyrit und Calcit, wurden bereits in den Röntgendiffraktogrammen des Wetlands nachgewiesen (Kap. 5.2.3.1.6). In den EDX-Spektren zeigt sich aber keine Assoziation zu Uran im Sinne von Uranyl-Karbonatmineralisationen. Erkannt wurden zudem Feldspatkristalle, nach dem EDX-Spektrum Kalifeldspat, und Bruchstücke von Diatomeenschalen, überwiegend treten jedoch organische Strukturen auf. Die Mikroanalytik lieferte weiterhin Hinweise auf eisenreiche Tonminerale, möglicherweise Nontronit, und weitere Tonminerale, sowie auf Apatit und undeutliche Mn-Phasen. Zusätzlich wurde von der Probe **WLHe4** (13 Bilder, 5 Spektren), welche die in Kleister präparierte Fraktion entsprechend Sandkorngrößen und ggf. Feinkies umfasst, ein Bereich entnommen, von dem im Autoradiogramm höhere Urankonzentrationen als im Umfeld belegt sind. Unter dem optischen Auflichtmikroskop wurden in dieser Probe neben anorganischen Anteilen



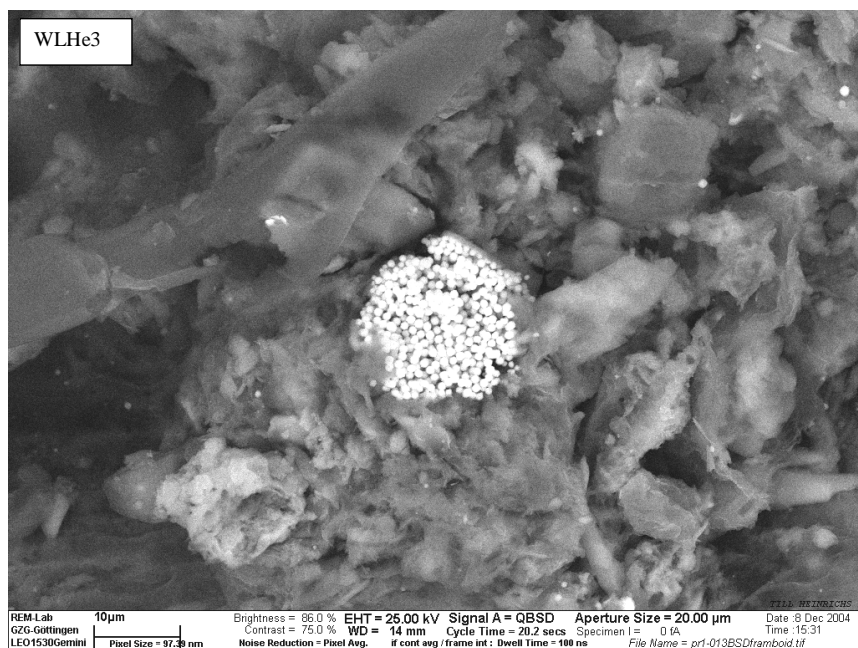
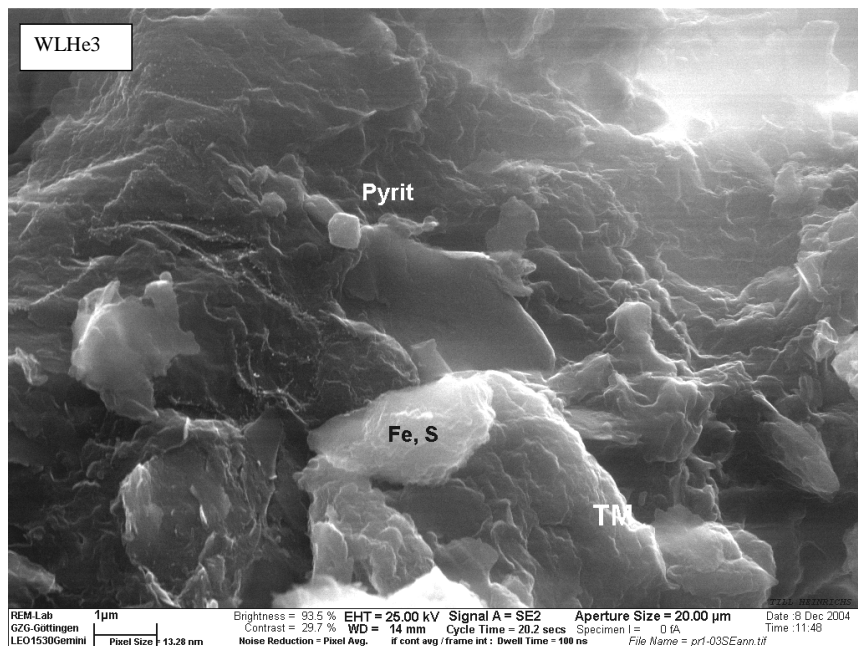
Pflanzenfasern erkannt. Die REM-Aufnahmen dieser Probe zeigen überwiegend faserige, holzartige Bruchstücke im Größenbereich eines Millimeters. Diese Strukturen sind übersät mit feinverteilten, authigenen Pyriten im nm-Bereich, was wiederum niedrige Redoxspannungen belegt, die zumindest zeitweise geherrscht haben müssen (vgl. Kap. 5.3.4.2; Abb. 5.5.3-3). Neben häufigen Tonmineralaggregaten in selten gut kristalliner Ausbildung fallen zudem äußerst kleine, tafelige Calcitkristalle auf. Uran war trotz intensiver Suche im BSE-Modus und gezielten EDX-Analysen in keiner der Proben aus Helmsdorf nachzuweisen, ebenso wenig in der Probe aus Culmitzsch.

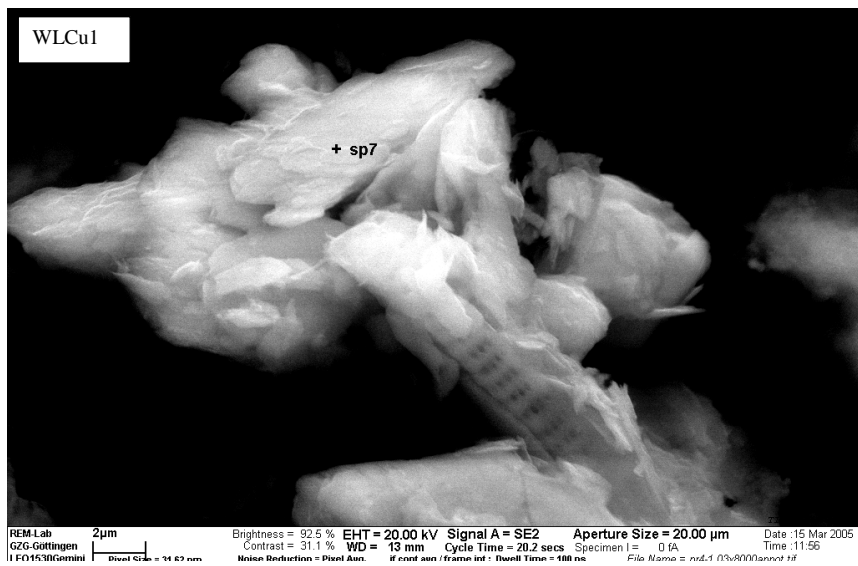
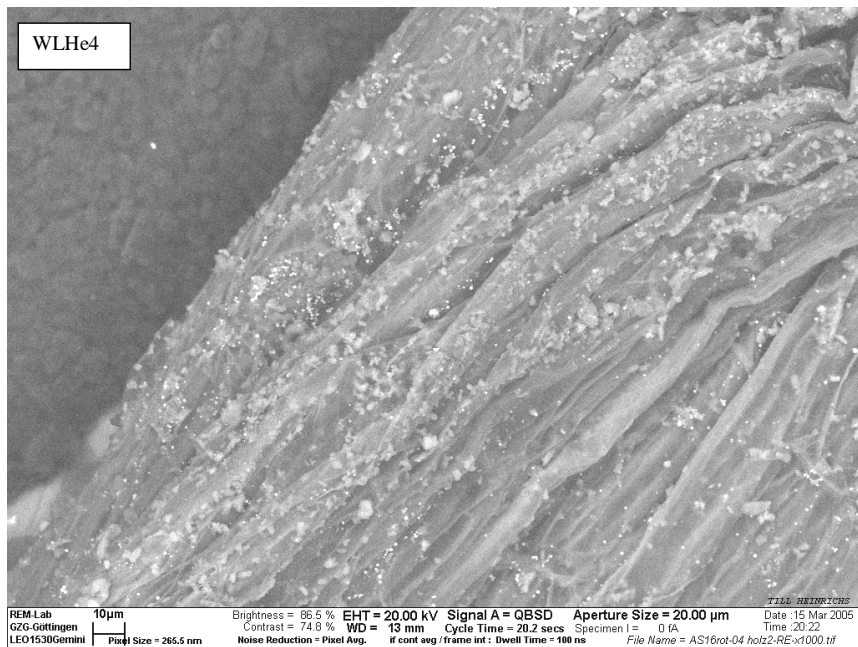
Aus dem Wetland **Culmitzsch** (WLCu1) wurden Bruchstücke der in Kleister eingebetteten Gesamtprobe WLCu1 anhand von 9 REM-Bildern und 8 Spektren charakterisiert. Gut identifiziert werden konnten Apatit, Kalifeldspat und Diatomeen. Der vergleichsweise hohe Anteil von Kieselalgen fällt in dieser Probe besonders auf. Undeutlich zu erkennen sind blättchenförmige Aggregate eines eisenreichen Montmorillonits (evt. Nontronit), wobei es sich um feinkörnige Pyritauflagen oder um strukturell eingebautes Eisen handeln kann (Abb. 5.5.3-4).

Abb. 5.5.3-2 (folgende Seite): Zwei REM-Aufnahmen der Probe **WLHe3** aus dem Wetland Helmsdorf. Oben stark vergrößerter Ausschnitt mit detritischem Pyrit, Fe-S-Präzipitaten und Tonmineralen (TM). Unten Rückstreuелектronenbild in geringerer Vergrößerung mit typischen Pyritframboiden. Uran konnte nicht analysiert werden. (Anregung mit 25 keV.)

Abb. 5.5.3-3 (übernächste Seite, oben): REM-Aufnahme der Probe **WLHe4**, Grobfraction aus dem Wetland Helmsdorf. Rückstreuелектronenbild, Übersichtsaufnahme einer holzartigen Komponente mit fein verteiltem Pyrit (hell kontrastierende Punkte im BSE-Modus), aber ohne messbares Uran. (Anregung mit 20 keV.)

Abb. 5.5.3-4 (übernächste Seite, unten): REM-Aufnahme der Probe **WLCu1** aus dem Wetland Culmitzsch, mit Kieselalge (Mitte unten). Die blättchenförmigen Aggregate im oberen Bereich des Bildes können mittels EDX-Spektrum (Punkt sp7, zugehörige Wertematrix) als eisenreiche Tonminerale (Smektitgruppe) charakterisiert werden. Der hohe C-Gehalt könnte ebenso wie die leicht rundlichen Formen auf eine organische Umhüllung hinweisen. Das Rückstreuелектronenbild (nicht dargestellt) erscheint sehr hell, was als Indiz für feinstverteilten Pyrit auf den Tonmineralen gelten kann. Uran ist nicht messbar. (Anregung mit 20 keV.)





[Gew.-%]	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Spektrum 7	32,40	51,77	-	0,28	0,57	4,32	8,31	-	0,13	-	1,38	-	-	0,86

#### 5.5.3.4 REM-EDX-Analyseergebnisse, Wetland Zinnborn

Fünf Probenaliquots aus dem Horizont WLZ2 des Wetlands **Zinnborn** wurden in unterschiedlicher Probenaufbereitung mittels REM-EDX bearbeitet. Die korngößenfraktionierten, bereits in der Autoradiografie eingesetzten Proben sind in organische Kleistermatrix eingebettet und wurden bei der Sedimentationsanalyse mit Na-Pyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) versetzt (s. o.). In WLZ2 gelang der Nachweis von Uran an vielen Stellen, teilweise mit annähernd 3 Gew.-% Anteil am Gesamtgehalt der analysierten Probenausschnitte. Die Korngößenfraktionierung erwies sich als sehr hilfreich, da sie eine Anreicherung interessanter Objekte ermöglichte.

Von der **Gesamtprobe WLZ2** wurde Uran in Konzentrationen von 0,20 bis 1,41 Gew.-% in 6 der 14, anhand von 23 REM-Aufnahmen erstellten chemischen Gesamtspektren gemessen. Typisch für diese Probe sind C- und Al-reiche, lockere Aggregate (Abb. 5.5.3-5) sowie fadenartige Komponenten mit hohen Urangelhalten. Die filamentösen Strukturen werden aufgrund ihrer regelmäßigen Form und erhöhten C-Gehalte als organisch eingestuft (Abb. 5.5.3-6). Die C-reichen Al-Aggregate umhüllen oftmals erkennbare Strukturen (z. B. tafelige Partikel, vermutlich Kristalle, vgl. Abb. 5.5.3-5 oben), oft bilden oder umhüllen sie auch nur nicht näher auflösbare Agglomerate. Im Rückstreuелектроненbild kann Uran trotz hoher Atommasse nicht identifiziert werden. Einen wichtigen Anhaltspunkt zur Aufklärung der festgelegten Uranphasen liefern die EDX-Spektren, in denen sich die Konzentrationen des Aluminiums und Urans parallel entwickeln (siehe Spektren in der Abb. und Diskussion weiter unten).

In Zusammenhang mit den Filamentstrukturen gibt es trotz fehlender Visualisierung Hinweise auf eine homogene, äußerst feine Verteilung des Urans auf den mikrobiologischen oder pflanzlichen Oberflächen (Abb. 5.5.3-6). In der Gesamtprobe WLZ2 konnte Uran auf langgestreckten, filamentösen, unverzweigten Probenkomponenten analysiert werden. Diese treten als einzelne Röhren, oft aber auch in parallelem Verband auf (erstes Bild in 5.5.3-6), wobei die Einzelröhren im Durchmesser etwa 4  $\mu\text{m}$  erreichen, bei Längen von mehreren hundert  $\mu\text{m}$ . Auf der abgebildeten Probe wurden Mikroanalysen erstellt, die sowohl punktuell, als auch über verschiedene große Flächen gerastert etwa den gleichen Chemismus anzeigen. Das konnte durch eine Überlagerung der Spektren verdeutlicht werden. Am Interessantesten ist dabei, dass die chemisch gescannten Oberflächen der Filamentstruktur auch bei maximaler Vergrößerung im REM-Bild frei von Partikeln sind (letztes Bild in 5.5.3-6). Das chemische Signal und insbesondere der hohe Urangelhalt müssen auf die organische Struktur selbst zurückgeführt werden, oder auf sorbierte anorganische Spezies im molekularen Maßstab, ggf. auch auf nicht darstellbare, präzipitierte Nanopartikel. Betrachtet man den Chemismus, fällt neben Uran der für reine Organik zu hohe Al- und Mg-Gehalt auf, was auf die zweitgenannte Ursache hindeutet. Abzuwägen ist, ob möglicherweise hinter der sichtbaren Probe liegende anorganische Partikel das Signal verfälschen. Sie dürften jedoch außerhalb des Interaktionsvolumens des Röntgenstrahles liegen und hätten höchstwahrscheinlich Unterschiede zwischen den punktuellen und flächenhaften Spektren bewirkt. Auch die intrazelluläre Aufnahme der Metalle ist zu erwägen. Die komplette Aufklärung der Wechselwirkungen ist ebenso wie die sichere Identifikation der organischen Uranakkumulatoren mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie schwierig.

Auf den meisten filamentösen Komponenten der Probe war die Suche nach Uran weniger erfolgreich, obwohl gezielt freie Oberflächen, aber auch mit den lockeren Aggregaten umhüllte Strukturen analysiert wurden. Das in Kleister präparierte, bei der Autoradiografie gezielt ausgewählte Probenstück aus der **Feinsandfraktion** (Probennummer 15a, Tab. 5.5.3-2) wurde mit 5 REM-Aufnahmen und 2 Spektren erfasst (Abb. 5.5.3-7). In dieser Korngößenfraktion sind überwiegend organische, langgestreckte und flächige Komponenten enthalten, u. a. als *Sphagnum*-Blattzellen identifizierte, uranfreie Partikel, ebenso Bruchstücke von *Sphagnum*-Blättern. Als sehr aufschlussreich

erwiesen sich wiederum die filamentösen Strukturen. Sie unterscheiden sich von den uranreichen Fadenstrukturen der unpräparierten Gesamtprobe dadurch, dass hier nur verzweigte Einzelstrukturen im Durchmesser von 3 bis 4 µm vorliegen. Die Oberflächen der Filamente erscheinen an manchen Stellen glatt, an anderen Stellen rau. Bei den rauen Stellen handelt es sich entweder um Umkrustungen bzw. Beläge, oder um die angegriffene Primäroberfläche der organischen Komponente. Auf den glatten Oberflächen wurde mehr Fe, Si, viel Al, aber kein Uran gemessen. Die rauen Oberflächen enthalten mehr Al, S und P, sowie Uran in nachweisbaren Konzentrationen von bis zu 0,74 Gew.-%. Von den als Streupräparat ohne Kleisterpräparation, aber mit Na-Pyrophosphat-Behandlung verwendeten Probenanteilen, die **Schluffkorngrößen** entsprechen (Probennummer 17a), wurden 18 Bilder und 15 Spektren behandelt. Eine Übersichtsaufnahme enthüllt hohe Anteile von kurzen, stängeligen Strukturen und Diatomeen. An vielen Stellen dieser Probe ist eine nebulöse, strukturlose Masse, die fast nur aus C und O besteht, um die Komponenten der Probe gelegt (Abb. 5.5.3-8). Möglicherweise handelt es sich um dehydrierte organische Substanzen, die von Bakterien erzeugt wurden (vgl. EPS, Kap. 3.4.3.9). Uran ist darin nicht nachweisbar.

Gefunden wurde Uran in undeutlich feinschuppigen Mineralaggregaten (Abb. 5.5.3-8), die oft an organische Röhrenstrukturen angelagert sind, teils auch in ungeformten Aggregaten ohne erkennbare Trägerkomponente auftreten. Diese Aggregate waren auch in der Gesamtprobe häufig (s. o.). Sie enthalten neben Uran stets hohe C-Konzentrationen, deutlich erhöhte Al- zu Si-Verhältnisse, daneben S, Fe, P, Ca und Na. Die Zusammensetzung lässt die Beteiligung von Tonmineralen vermuten, Al muss jedoch auch noch in anderen Verbindungen vorliegen. Kristallstrukturen von Tonmineralen sind nicht zu erkennen. Mithilfe der REM-Aufnahmen ist auch nicht zu klären, ob z. B. Al-Oxyhydroxide und Huminstoffaggregate eine Rolle spielen. In weiteren Aufnahmen dieser Probe wurden unverzweigte, filamentöse, röhrenförmige oder flache Organikkomponenten gefunden (rund 1 mm lang und bis zu 20 µm im Durchmesser), die makroskopisch den in der Gesamtprobe beschriebenen Filamenten ähneln. Die maximale Vergrößerung der Oberfläche zeigt eine ähnliche Feinstruktur. Abweichend davon war Uran jedoch weder auf der blanken Oberfläche, noch in feinschuppigen Aggregaten auf dieser Oberfläche zu belegen. Die in der Schlufffraktion höchsten gemessenen Urankonzentrationen von 0,74 Gew.-% stehen mit einer gekammerten Struktur in Verbindung, die chemisch v. a. aus C, Al, Si, daneben aus U, P, Ca und S besteht. Bei der morphologisch als Organik angesprochenen Komponente, deren Oberfläche nicht erkennbar umkrustet ist, deuten die chemischen Signale jedoch nicht auf primär organische Zusammensetzung hin. Offenbar beeinflussen feinste, nicht besser auflösbare anorganische Aggregate auf der Oberfläche das Spektrum.

Die der **Tonfraktion** entsprechenden Korngrößenanteile der Probe WL22 (Probennummer 18 in AR) waren für die Untersuchungen am wenigsten gut geeignet (2 REM-Aufnahmen, 2 Spektren). In den Spektren und Übersichtsmessungen wurden zwar an vielen Stellen Urangelhalte von bis zu 1 Gew.-% gemessen, die in Kleister eingebetteten Feinkomponenten waren jedoch visuell nicht gut auflösbar. Die Uransignale scheinen aus einer anorganischen Matrix zu stammen, in der zudem Relikte von Na-Pyrophosphat deutlich zu messen sind. Einzelne organische Filamentstrukturen, die bei der Aufbereitung trotz größerer Korngröße erst parallel zur Tonfraktion absedimentiert wurden, enthalten weniger Uran, Al und Si als die feinkörnige Umgebung, aber mehr Kohlenstoff.

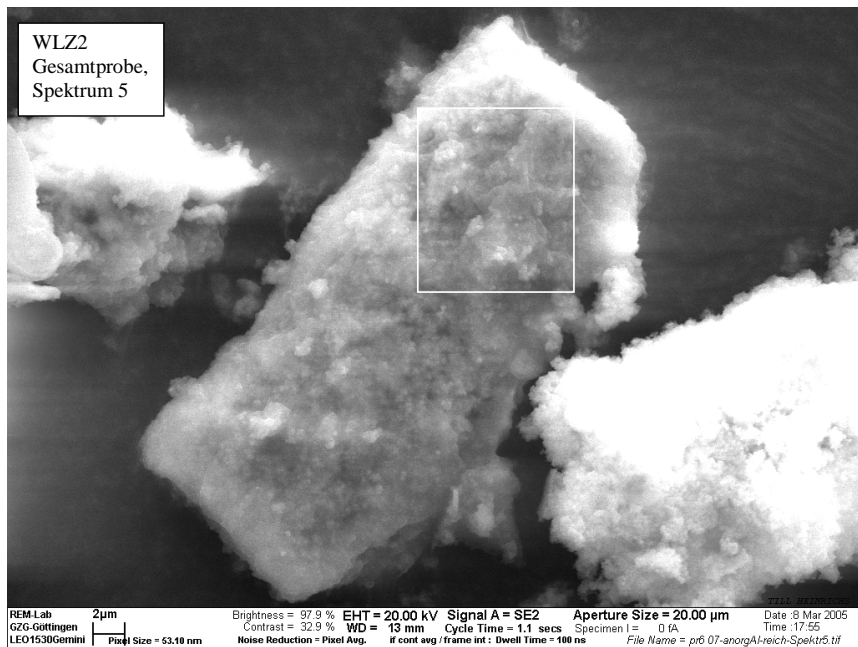
Die behutsam vorbehandelte Teilprobe (WL22, **50-200 µm, organik-schonend abgesiebt**) eignete sich für die gezielte Suche nach uranführenden Probenkomponenten deutlich besser. Einerseits wurden durch die Präparation mikrobiologische Komponenten angereichert. Von diesem Probenaliquot wurden 45 Bilder und 21 EDX-Spektren angefertigt. Schon im Überblick fällt die Dominanz fadenartiger Komponenten unterschiedlicher Dimensionen ins Auge. Bei der gezielten Analyse auf Uran wurden in fast allen Spektren (17 von 21) Urangelhalte gemessen, dabei von 0,14 bis 2,7 Gew.-%.

%. Die äußerst hohen Konzentrationen stehen mit anorganischen Mineralphasen bzw. Sedimentpartikeln in Verbindung, wohingegen auf organischen Komponenten niedrigere Konzentrationen gefunden wurden. Die Ursache für die zahlreichen Befunde hoher Urangelhalte in dieser Probe ist sicherlich die Probenbehandlung mit einem nur kurz angewendeten Nasssiebverfahren und rascher, schonender Trocknung. Bei den mit herkömmlichem Sieb- und Sedimentationsverfahren vorbehandelten Probenfraktionen wurden die wasserlöslichen Bindungsformen des Urans sicher komplett abgeführt und empfindliche Mikroben spätestens beim langwierigen Trocknungsprozess abgebaut. Zu untersuchen wäre, ob der Abbau labiler organischer Komponenten, auf denen Uran akkumuliert ist, eine Freisetzung mobiler Uranphasen und damit einen Transport aus dem Wetland bewirkt.

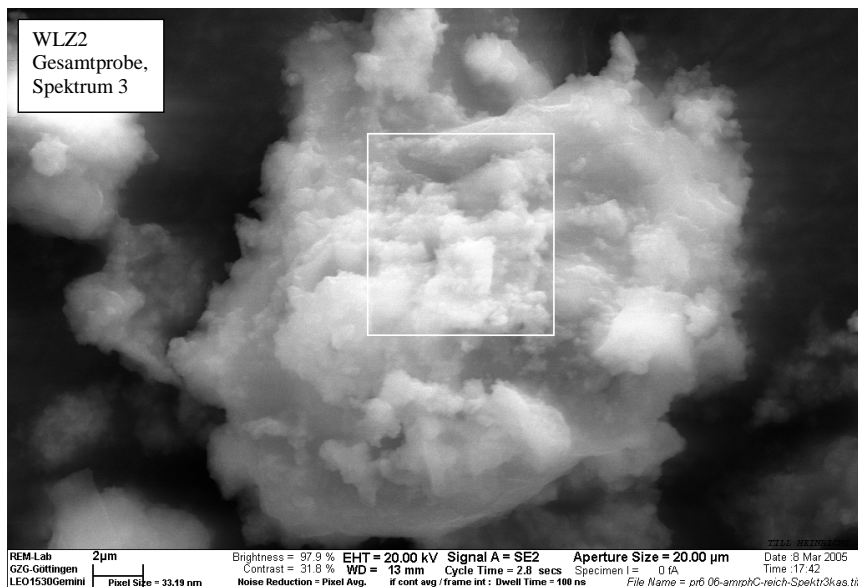
In dieser Probe waren die bisherigen Beobachtungen deutlicher zu belegen. Die höchsten Urangelhalte sind an äußerst Al-reiche Agglomerate gebunden (Abb. 5.5.3-9). Typische Tonmineralformen oder Kristallstrukturen sind auch bei maximaler Vergrößerung nicht zu identifizieren. Nur in der abgebildeten REM-Aufnahme konnten im Rückstreuелеktronenbild hellere, unscharf begrenzte Partien erkannt werden, die auf den sehr hohen Urananteile beruhen könnten und möglicherweise durch Uran-Nanopartikel hervorgerufen werden (nicht abgebildet). In Abb. 5.5.3-10 sind solche Agglomerate direkt in Bezug gesetzt mit organischen Filamentstrukturen. Typischerweise enthalten die schuppigen Agglomerate ohne Mineralstruktur höhere Urankonzentrationen, wenn sie auf vermuteten anorganischen Partikeln sitzen (obere Abb.). Bei organischer Trägermaterie sind die U- und Al-Gehalte dagegen geringer, während C ansteigt (untere Abb., Spektren 23 und 24). Der Vergleich einer Reihe von Spektren zeigt, dass die organischen Filamentstruktur stets höhere Urankonzentrationen aufweisen, wenn mehr Al und S enthalten ist. Wenn dagegen die Konzentrationen von Fe und Ca höher sind, ist weniger Uran an die organischen Komponenten gebunden. Deutlich wird aus den zahlreichen Beobachtungen dieser Probe, dass Uran und Aluminium hoch korreliert sind.

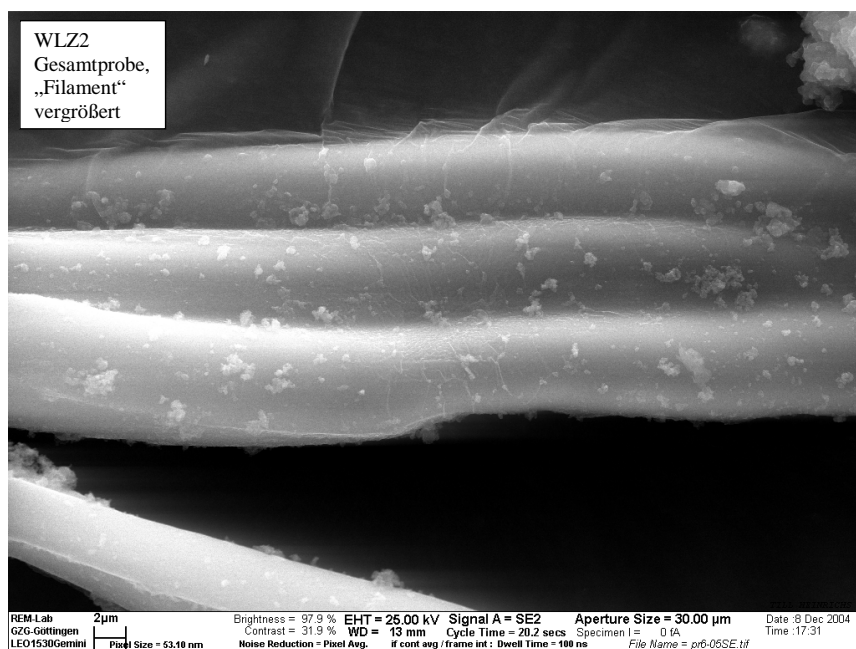
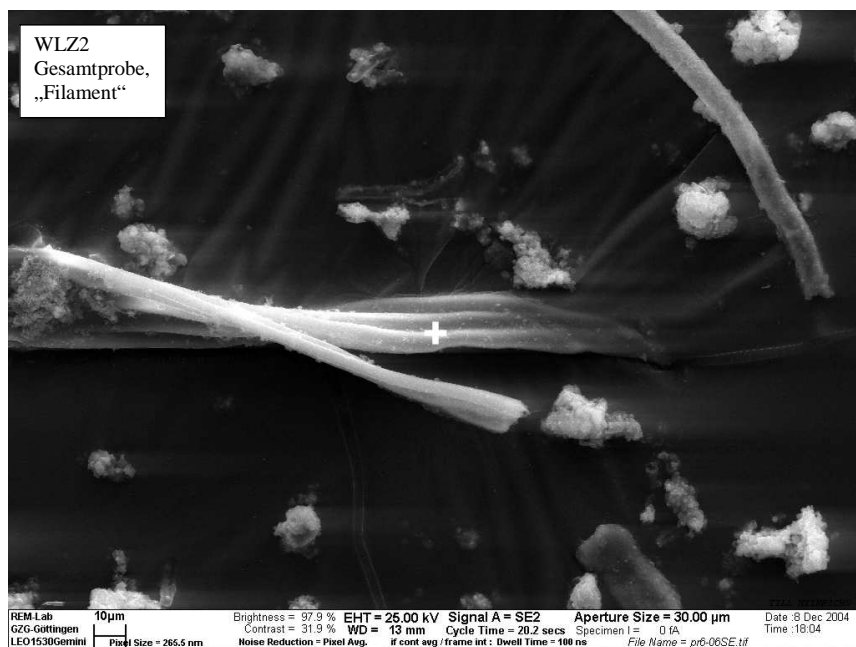
Abb. 5.5.3-5 (rechts): Zwei REM-Aufnahme der Probe **WLZ2, Gesamtprobe**, aus dem Wetland Zinnborn, mit EDX-Analysewerten, die durch Rasterung über die markierten Rechteckflächen erhalten wurden. Zu erkennen sind C- und Al-reiche, lockere Aggregate mit hohen U-Anteilen bis zu 1,41 Gew.-%. Diese Aggregate umhüllen vermutlich anorganische Partikel. Im Spektrum des oberen Bildes ist bei doppelt so hohem Al-Gehalt die mehr als dreifache Menge an Uran enthalten. (Anregung mit 20 keV.)

Abb. 5.5.3-6 (folgende zwei Seiten): Drei REM-Aufnahmen plus Spektrum einer filamentösen, organischen Komponente in der **Gesamtprobe WLZ2**, aus dem Wetland Zinnborn, mit 0,20 bis 0,25 Gew.-% Urananteil. Die Bilder umfassen eine Übersichtsaufnahme bis hin zur maximalen Darstellbarkeit der Oberfläche an der im ersten Bild markierten Stelle. Anhand des dritten Bildes wurden drei EDX-Spektren verglichen: Punktuell, sowie gerastert über eine kleine und über eine große Rechteckfläche. Die grafische Darstellung der Spektren ist in allen drei Messungen gleich (s. Beispielspektrum, punktuelle Messung), die Messwerte sind sehr ähnlich (s. Tab.). Die Anteile von Na und Cl sind auf die Na-Pyrophosphat-Vorbehandlung zurückzuführen. Weitere Erläuterungen siehe Text. (Anregung mit 25 keV.)



[Gew.-%]	C	O	Na	Al	Si	P	S	Cl	Ca	K	Fe	Cu	U
Spektrum 5	40,36	42,92	0,29	12,99	0,79	-	0,28	-	0,21	-	-	-	1,41
Spektrum 3	44,11	46,90	0,24	6,24	1,28	-	0,33	-	0,34	-	0,25	-	0,31

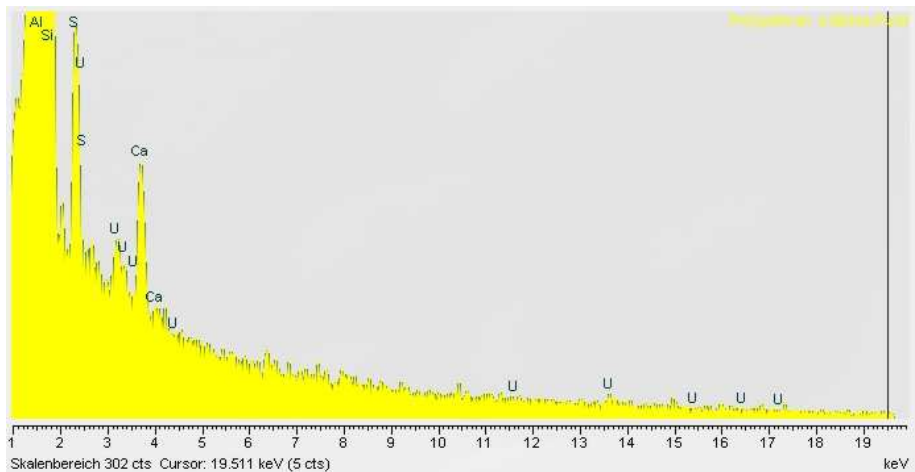
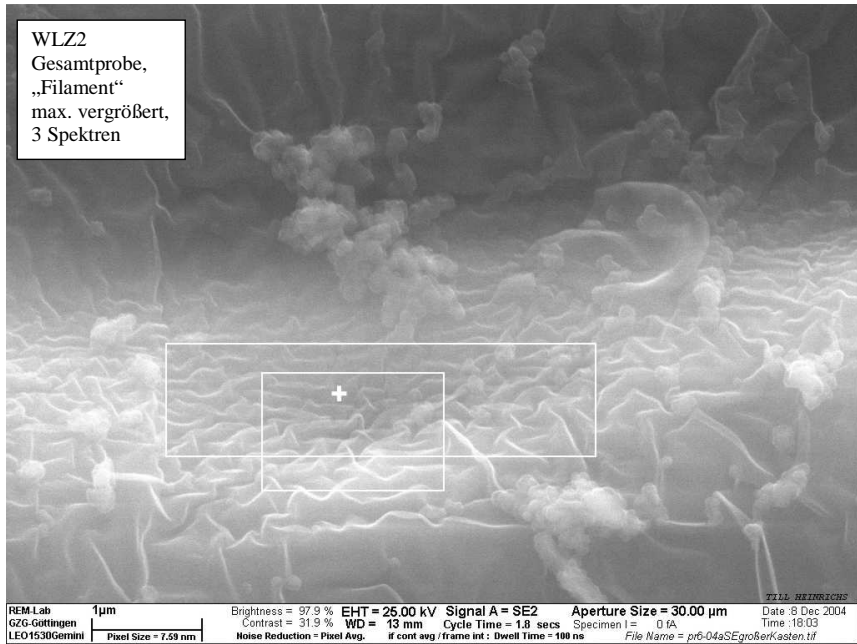






WLZ2

Gesamtprobe,  
„Filament“  
max. vergrößert,  
3 Spektren

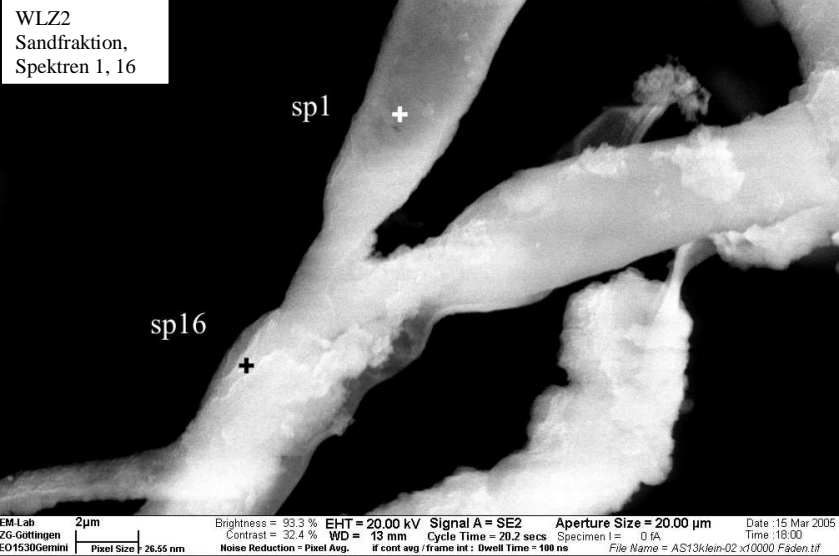


[Gew.-%]	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	K	Fe	Cu	U
Spektrum:													
punktuell	31,62	53,46	-	11,15	2,95	-	0,35	-	0,22	-	-	-	0,25
kleines Rechteck	29,19	57,05	0,22	10,13	2,64	-	0,26	0,04	0,22	-	-	-	0,24
großes Rechteck	29,22	55,87	0,18	11,00	2,88	-	0,30	-	0,25	-	-	0,10	0,20

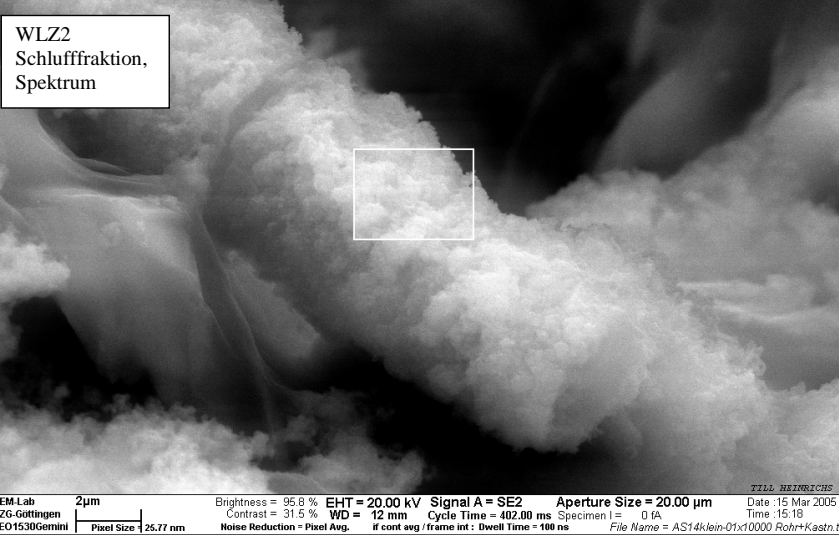
Abb. 5.5.3-7 (folgende Seite, oben): REM-Aufnahme einer filamentösen organischen Komponente in der **Sandfraktion** von **WLZ2**, aus dem Wetland Zinnborn, mit 0,74 Gew.-% Urananteil. Die angegebenen EDX-Analysewerte wurden an den markierten Punkten gemessen. Uran ist an den Stellen der Oberfläche nachweisbar, die angegriffen bzw. umkrustet erscheinen (vgl. Spektrum 16). Auffällig sind an beiden Punkten hohe Al-Gehalte, an der blanken Oberfläche auch hohe Fe-Gehalte. (Anregung mit 20 keV.)

Abb. 5.5.3-8 (folgende Seite, unten): REM-Aufnahme einer umkrusteten, röhrenförmigen organischen Komponente in der **Schlufffraktion** von **WLZ2**, aus dem Wetland Zinnborn, mit 0,33 Gew.-% Urananteil. Die angegebenen EDX-Analysewerte wurden durch Rasterung der markierten Rechteckfläche erhalten. Bei den schuppenartigen Umkrustungen kann es sich aufgrund der erhöhten Al- zu Si-Verhältnisse nicht um reine Tonmineralaggregate handeln. Links davon repräsentiert eine nebulöse Masse, die v. a. aus C und O besteht, möglicherweise dehydrierte EPS (vgl. Text). (Anregung mit 20 keV.)

[Gew.-%]	C	O	Na	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	U
Spektrum 1	31,55	50,91	2,60	8,38	1,69	-	0,55	1,36	0,31	2,64	-
Spektrum 16	29,08	52,07	2,30	9,77	1,60	0,22	0,59	1,50	0,29	1,85	0,74



[Gew.-%]	C	O	Na	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	U
Spektrum Rechteck	31,23	56,10	0,34	8,62	1,42	0,97	0,11	-	0,20	0,68	0,33



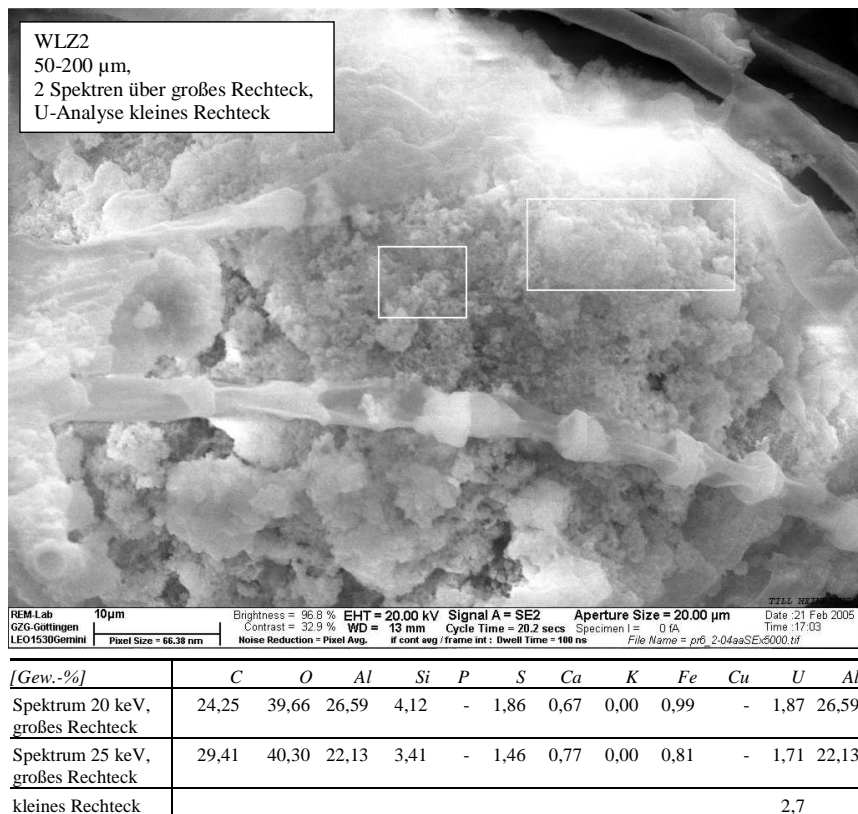
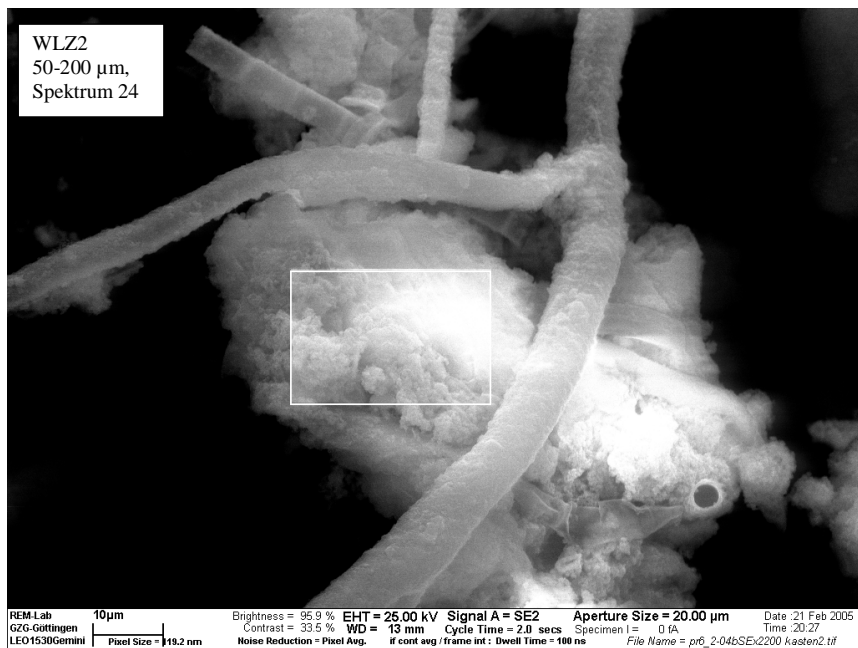


Abb. 5.5.3-9 (oben): REM-Aufnahme eines Al-reichen Agglomerates mit den höchsten Urankonzentrationen. Probe aus **Fraktion 50-200 µm** von **WLZ2**, Wetland Zinnborn. Die angegebenen EDX-Analysewerte wurden durch Rasterung der größeren der markierten Rechteckflächen erhalten. Für das linke Rechteck wurde ein Urangelhalt von 2,7 Gew.-% gemessen. Trotz hoher Vergrößerung sind keine Tonmineralstrukturen zu identifizieren. (Anregung mit 20 keV.)

Abb. 5.5.3-10 (folgende Seite): Zwei REM-Aufnahmen der **Fraktion 50-200 µm** von **WLZ2**, Wetland Zinnborn. Typischerweise zeigt der Vergleich zwischen schuppigen, Al-reichen Aggregaten auf anorganischer Trägerkomponente (oben, 0,54 Gew.-% U) und auf organischer Komponente (unten, 0,21 Gew.-% U) höhere U-Konzentrationen in Verbindung mit anorganischen Strukturen. Die Al-Konzentrationen verlaufen gleichsinnig. EDX-Spektren 23 und 24 aus Rasterung der markierten Rechteckflächen. (Anregung mit 25 keV.)



[Gew.-%]	C	O	Al	Si	P	S	Ca	K	Fe	Cu	U	Al
Spektrum 24	29,19	56,05	11,32	1,69	-	0,53	0,23	-	0,37	0,09	0,54	11,32
Spektrum 23	35,42	54,99	7,20	1,42	-	0,21	0,28	-	0,27	-	0,21	7,20

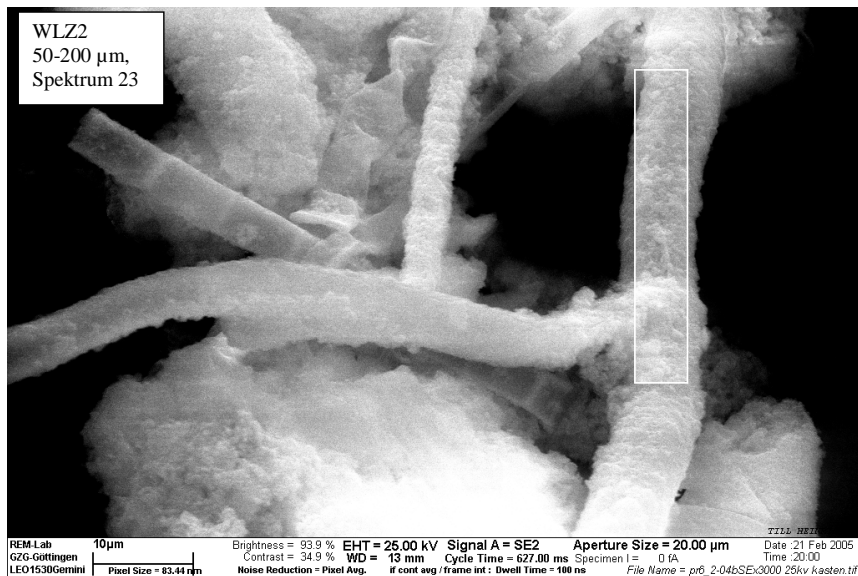




Abb. 5.5.3-11: Fotografien von zwei lichtmikroskopischen Aufnahmen organischer Komponenten der Probe **WLZ2, Fraktion 50-200  $\mu\text{m}$** , aus dem Wetland Zinnborn. Die obere Abbildung zeigt in der Mitte, rechts, eine langgestreckte, unverzweigte terrestrische Grünalge der Gruppe *Zygnemales* mit farblich hervortretenden Zygoten. Die kleineren verzweigten, hier farblosen Filamentstrukturen sind Pilze, vermutlich aus der Abteilung *Ascomycota*, ggf. *Deuteromycetes*. Die größte Struktur ist ein Protonema eines Laubmooses im Stadium des Caulonemas, erkennbar an schräggestellten Querwänden und (untere Abb.) braunen Zellwänden. (Vergrößerung 400-fach; obere Abb. mittels Fluoreszenzfilter aufgenommen.)

### 5.5.3.5 Diskussion und Interpretation der REM-EDX-Analytik, Wetland Zinnborn

Die vermutete lineare und parallele Entwicklung der Al- und U-Konzentrationen kann durch paarweises Auftragen der gemessenen Werte belegt werden. Ermittelt man aus den Wertematrizes allen Spektren der Probe WLZ2 eine Ausgleichsgerade über lineare Regression, ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,78 für die Relation U zu Al. Aussagekräftiger ist eine Einbeziehung der betrachteten Komponenten. Von den 40 Spektren, die an **organischen Strukturen** gemessen wurden, lässt sich aus den Werten mittels linearer Regression ein Bestimmtheitsmaß von 0,56 (U/Al) ableiten. Uran ist weiterhin mit S korreliert ( $R^2 = 0,46$  für U/S), wohingegen Al zu S in undeutlicherer Beziehung steht ( $R^2 = 0,33$ ). Die Korrelation von Na zu Cl ( $R^2 = 0,60$ ) ist als Artefakt der Präparation mit Na-Pyrophosphat zu sehen. Zieht man daraus nur die **filamentösen Strukturen** in Betracht (30 Spektren), sind U und Al mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der linearen Regression von 0,53 korreliert. Die Beziehung U/S drückt sich mit einem  $R^2$  von 0,76 aus, von Al zu S dagegen mit 0,35. In den „Filamenten“ ist eine höhere Korrelation von Al zu Si ablesbar ( $R^2 = 0,44$ ), was als Hinweis auf Tonminerale gesehen wird, die den filamentösen Strukturen vermutlich auch bei fehlender visueller Darstellbarkeit anhaften. Beziehungen in Strukturen, deren **pflanzlicher Ursprung** vermutet wird (13 Spektren), können mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,57 für U/Al angegeben werden. Uran ist in diesen Proben nicht mit S korreliert, Al zu S wiederum gering ( $R^2 = 0,33$ ). Hoch korreliert sind Al zu Fe ( $R^2 = 0,81$ ) und Ca und Fe ( $R^2 = 0,91$ ). S, Ca und Fe zeigen in den pflanzlichen Komponenten deutliche parallele Entwicklungen. Es könnte sich um die Bildung von Ca-Sulfatmineralen und Fe-Oxiden unter gleichen Milieubedingungen handeln, wobei Gipsausfällungen nirgends beobachtet wurden. Auch aus den 11 Spektren, die auf **anorganischen Probenanteilen**, v. a. Al-reichen Agglomeraten, ermittelt wurden, sind hohe Korrelationen aus linearer Regression der Wertematrix abzuleiten. Das Verhältnis U/Al zeigt ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,81, noch höher ist jedoch das Maß für U/S ( $R^2 = 0,93$ ) und für Al/S ( $R^2 = 0,84$ ). Die hohe Korrelation von Si zu Al ( $R^2 = 0,81$ ) und Si zu Ca ( $R^2 = 79$ ) weist auf Tonminerale der Smektit-Gruppe hin.

Insgesamt wird an der uranreichen Probe WLZ2 aus dem Torfsubstrat des Wetlands Zinnborn eine **lineare Beziehung zwischen Uran und Aluminium** sehr deutlich. Die hohen Al-Anteile der analysierten Proben sind aber nicht nur durch Tonminerale zu erklären, da der Al-Anteil gegenüber Si stöchiometrisch meist stark im Ungleichgewicht ist. Es müssen also weitere aluminiumreiche Phasen mit Uran in Verbindung stehen, die rasterelektronenmikroskopisch nur undeutlich, teilweise überhaupt nicht darstellbar sind. In diesem Substrathorizont wurden neben den Uran-Maximalkonzentrationen von 7562 mg/kg in der Trockenmasse die höchsten Al-Gesamtkonzentrationen (rund 109000 mg/kg) ermittelt (Kap. 5.2.3.1.1). Diese beiden Elemente sind im Gesamtprofil des Wetlands Zinnborn, ebenso wie in Helmsdorf hoch rangkorreliert (WLZ:  $r_s = 0,96$ ; WLHe:  $r_s = 0,94$ ), wenn auf Zr normiert wird. Durch die Normierung auf ein weitgehend refraktär reagierendes Element können sekundäre Beeinflussungen ggf. verdeutlicht werden. Unnormiert zeigt sich diese Beziehung zwischen U und Al nur im Wetland Zinnborn mit mittlerer Rangkorrelation ( $r_s = 0,68$ ). Wie bereits beschrieben (Kap. 5.2.3.1.3), ist das gemeinsame Auftreten von U und Al im Substrat des Wetlands Zinnborn eher auf primäre Relationen zurückzuführen bzw. wird sekundär durch andere Prozesse überlagert. Spekuliert werden kann beispielsweise über einen partikulären Eintrag von Tonmineralen, an denen Uran sorbiert ist, oder von Al-U-haltigen Bruchstücken der aufbereiteten silurischen Metasedimente (vgl. Kap. 5.2.3.1.1). Im Wetland selbst wird der Zusammenhang undeutlicher, respektive von anderen Sekundärprozessen überlagert. Eine Mitfällung oder Okklusion gelösten Urans mit authigenen Al-Ausfällungen ist daher nicht als der Hauptfaktor für die Urananreicherung anzusehen, zumal die linearen Zusammenhänge mit Al primär stärker waren (siehe Korrelation der normierten Werte),

jedoch ggf. als ein Einflussfaktor. Unbestritten bleiben sekundär Assoziationen zwischen U und Al bestehen, die wahrscheinlich bedeutend zur Uranfixierung beitragen.

Die in den REM-Aufnahmen erkennbaren **Strukturen in Form Al-reicher Aggregate** mit den hohen Urangelhalten können am besten als amorphe Phasen interpretiert werden. In Frage kommen Initialstadien von **Tonmineralen** in Folge der Verwitterung eingetragener Minerale bzw. der Bodenbildung. Bei der Verwitterung der in den Proben nachweisbaren Feldspäten kann feinschuppiger Kaolinit ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_5$ ) auftreten, beim Angebot von Na und Fe werden dagegen häufig Nontronite ( $\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_{2,3}^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), quellfähige Minerale der Smektitgruppe, gebildet. Diese Mineralphasen deuten sich in den gemessenen EDX-Spektren an, wobei immer ein Überschuss an Al bleibt. In den Porenwässern wurden Nontronite als die thermodynamisch am höchsten übersättigten Mineralphasen berechnet (Kap. 5.2.3.2.5).

Ein mögliches Verwitterungsprodukt von Pyrit ist Alunogen ( $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ), in AMD-beeinflussten Oberflächenwässern wurden auch schlecht kristalline **Hydroxysulfate** wie Alunit ( $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) beschrieben (NORDSTROM 1979); dessen Übersättigung wurde in Kap. 5.2.3.2.5 gezeigt. Mischminerale der Alunit-Jarosit-Gruppe werden generell mit der Pyritoxidation in Bergbauwässern in Verbindung gebracht (LOWSON 1982). Stöchiometrisch ist jedoch S in den gemessenen Spektrum zu gering vertreten, um Al in solchen Sulfatmineralen quantitativ festzulegen.

Plausibel wären Al-Hydroxide und **Al-Oxyhydroxide** als typische Oxidationsprodukte Al-haltiger Minerale. Die thermodynamische Modellierung zeigt in allen drei Wetlands eine Übersättigung solcher pedogener Al-Phasen im Porenwasser an, beispielsweise für Gibbsite ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), Boehmit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) und v. a. für den strahlig kristallisierenden Diaspor [ $\text{AlO}(\text{OH})$ ]. Gibbsite fällt bei sehr niedrigen Si-Konzentrationen bevorzugt aus, noch vor der Neubildung von Tonmineralen der Smektit-Gruppe (MERKEL & SPERLING 1998). Die Spezies des  $\alpha\text{-Al}_2(\text{OH})_3$  neigt bei den neutralen pH-Werten der Wetlands bevorzugt zur Sorption von Kationen (STUMM & MORGAN 1981), z. B. des Uranylkatons.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Befunde wäre die parallele Bindung von Al und Uran an **Huminstoffe**, besonders durch Fulvosäuren (MERKEL & SPERLING 1998). Dass alkalilösliche organische Substanzen wie Huminstoffe in hohem Maße mit Uran assoziiert sind, zeigen die Ergebnisse der sequenziellen Extraktion (Kap. 5.4). Was gegen die Deutung der mittels REM analysierten Aggregate als Huminstoffkolloide spricht, ist die negative lineare Korrelation von C und O ( $R^2$  bis -0,91) in allen Spektren, die mit organischen Strukturen in Verbindung gebracht wurden, auch in den pflanzlichen Strukturen ( $R^2 = -0,20$ ). Nur die Spektren, die an vermutet anorganischen Komponenten gemessen wurden, zeigen eine niedrige positive Korrelation von C zu O ( $R^2 = 0,28$ ); das könnte grundsätzlich auf Oxycarbonsäuren der Huminstoffe hinweisen.

In Betracht zu ziehen wäre der partikuläre Eintrag „alter“ Huminstoffverbindungen in Form wasserunlöslicher **Aluminiumhumate**. Es handelt sich dabei um Salze der Huminsäuren, die in hohen Mengen in Kohlen vorkommen (RAMMLER & VON ALBERTI 1962, zitiert in WIENBERG & FÖRSTNER 1989). Uran könnte mit diesen in Verbindung stehen. Als mögliche Quelle für uranführende Al-Humate ist die im Aufbereitungsbetrieb Crossen verarbeitete Freitaler Erzkohle zu diskutieren. Auch die organikreichen, paläozoischen Schwarzschiefer könnten in Frage kommen, die im Umfeld aller drei Wetlandstandorte zur Urangewinnung aufbereitet wurden. Der fein verteilte Pyrit in den Proben kann ebenfalls aus diesen Gesteinen stammen und partikulär in die Wetlands transportiert worden sein. Inwieweit die Humatverbindungen den Aufbereitungsprozess überstehen können und die primären U-Al-Humat-Assoziationen erhalten bleiben, ist unklar.

Auffällig ist in den Al-Aggregaten bzw. diffusen Agglomeraten immer der hohe Anteil des Elementes **Kohlenstoff**, auch abzüglich des C-Hintergrundes aus der REM-Präparation. Es ist dort meist höher



konzentriert als in den organischen Komponenten. Verantwortlich dafür könnten anorganische C-Verbindungen sein, wobei Bindungspartner stöchiometrisch unterrepräsentiert sind. Vermutlich verbirgt sich hinter den Signalen aber organischer Kohlenstoff aus zersetzter Biomasse, möglicherweise aber auch aus kohligem organischer Substanz. Es wurden jedoch keine Partikel identifiziert, die auf einen nennenswerten Anteil partikulärer Kohlen oder Schwarzschiefer schließen lassen.

Berichtet wurde für Proben aus natürlichen Wetlands in der Umgebung von Uranerzaufbereitungsanlagen, dass Uran und Aluminium in wässrigen Eluaten aus diesen Proben hohe Assoziationen zeigen (JACKSON et al. 2005). Mit Größenfraktionierungstechniken wurde abgeleitet, dass U und Al darin in kolloidaler Form transportiert werden, im Unterschied zu anderen, echt gelösten Elementen. An diese anorganischen Kolloide scheinen sowohl U als auch Al gebunden zu sein (ibid.). Möglicherweise findet auch in den hier untersuchten Wetlands ein Eintrag von U-Al-reichen Kolloiden in der Lösung statt, oder erst eine Kolloidbildung im Wetland, was im organikreichen Substrat dann zur kombinierten Festlegung dieser beiden Elemente führen kann. Aus der Rangkorrelation des Porenwasserchemismus ist das jedoch nicht abzuleiten (Kap. 5.2.3.2.3).

Der Vergleich mit publizierten REM-Aufnahmen (diverse Internetseiten) lässt für die Al-reichen Aggregate am ehesten auf **Agglomerate** v. a. von Tonmineralen im Kolloidmaßstab schließen, die vermutlich mit organischen C-Verbindungen umhüllt sind („Coating“), doch bleibt diese Schlussfolgerung spekulativ.

Eine weitere Herausforderung bildet die Interpretation der **filamentösen Strukturen**, an denen Uran offenbar direkt, teilweise aber auch über visuell erkennbare, Al-reiche Aggregate gebunden ist. Die Identifikation dieser Strukturen allein anhand von REM-Aufnahmen ist äußerst schwierig. Es existieren wenige Datenbanken oder Literaturquellen, mit denen ein Vergleich nach optischen Auffälligkeiten erfolgen kann. Rückfragen bei Fachleuten aus der Biologie bestätigten diese Beobachtung mit der Begründung, dass exakte Bestimmungen Komplementäruntersuchungen benötigen. Grundlegend ist die Bearbeitung der Proben mittels **optischer Mikroskopie**, wobei der direkte Bezug zu den im REM betrachteten Objekten sehr schwierig bleibt. An der schonend aufbereiteten Probenfraktion 50-200 µm, Probe WLZ2 (vgl. oben), war mit lichtmikroskopischen Aufnahmen eine Übersicht über die dominierenden Komponenten zu gewinnen. Einige der Einstellungen unter dem Mikroskop wurden fotografiert (Auswahl in Abb. 5.5.3-11). Bei den filamentösen Strukturen sind drei Hauptformen zu unterscheiden. Die größten daraus werden von pflanzlichen Bruchstücken gebildet, die Laubmoosen zuzuordnen sind. Es handelt sich um das fadenförmige **Protonema** (Vorkeim), auf dem später die beblätterten Moospflänzchen wachsen. Abgebildet sind Protonemen im Stadium des reichverzweigten Caulonemas, wie anhand der braunen Zellwände (untere Abb.), dem weitgehenden Fehlen von Chloroplasten und an den schräggestellten Querwänden zu differenzieren ist. Diese Querwände sind in der oberen Abbildung, die mit einem Fluoreszenzfilter erstellt wurde, deutlich zu erkennen.

Deutlich kleiner und unverzweigt sind terrestrische **Grünalgen**, die vermutlich der Gruppe der *Zygnemales* zuzuordnen sind. In der Abbildung mit Filter treten die Zygoten der Alge farblich hervor. Neben den Pflanzen sind noch kleinere, wiederum verzweigte Strukturen dominierend, die als **Pilze** anzusprechen sind, vermutlich *Ascomycota* (Schlauchpilze), möglicherweise *Deuteromycetes*, imperfekte Pilze aus der Abteilung Schlauchpilze. (Identifikation mit Hilfestellung von Prof. Dr. B. Büdel, Allgemeine Botanik, TU Kaiserslautern.)

Für Algen, Pilze und Moospflanzen wurde die hohe Affinität zu Uran häufig beschrieben, v. a. über Biosorption (Mechanismen und Zitate siehe Kap. 3.4.3.5) oder Kationenaustausch an Torfmoosen (Kap. 3.4.4.3). Interessanterweise wurden für verschiedene Pilzarten ausgeprägte Wechselwirkungen

zwischen U und Al sichtbar, wenn sie auf Mikrobenoberflächen sorbiert werden. Der Biosorptionsprozess von Uran wird bei der Anwesenheit von Aluminiumionen deutlich durch sterische Effekte gehemmt, ebenso durch die Sorptionskonkurrenz durch neu gebildete Al-Hydroxid- und Alumosilikat-Präzipitate (TSEZOS et al. 1997, BHAINSA & D'SOUZA 1999) (vgl. Kap. 3.4.3.5). Im Unterschied dazu wurde hier bei höheren Konzentrationen an festgelegtem Al auch immer mehr U gemessen. Das könnte möglicherweise so gedeutet werden, dass Biosorption an Pilzhypen nicht der beobachtete Prozess in den Proben WLZ2 ist.

Eine weitere Zuordnung der aus den REM-Aufnahmen beschreibbaren Filamentstrukturen ist eingeschränkt durch Berücksichtigung der Sekundärmerkmale wie Größe, Durchmesser, Verzweigung usw. möglich. So ist in Abb. 5.5.3-9 aufgrund der Verzweigung vermutlich keine der im Mikroskop beobachteten Grünalgen abgebildet, sondern, berücksichtigt man die Proportionen, eher verzweigte Pilzhypen. REM-Aufnahmen eines Pilzes (TSEZOS et al. 1997) zeigen bei sehr hoher Auflösung eine ähnliche Oberflächenstruktur wie in Abb. 5.5.3-6 (höchste Vergrößerung), andererseits ist die in dieser Abbildung erfasste Gesamtstruktur wohl zu groß für Pilzhypen. Es könnte sich um unverzweigte Algen handeln, wobei der Parallelverband der Strukturen unklar bleibt. Die unruhige Oberflächenstruktur könnte ebenso eine Folge der Eintrocknung des Organismus sein. Eine Reihe von Pflanzenspezialisten und REM-Anwendern aus Deutschland bestätigten, dass die REM-Aufnahmen der biologischen Strukturen trotz weiterer lichtmikroskopischer Informationen nur mit höherer Aussagekraft beurteilt werden können, wenn Untersuchungen auf molekularer Ebene herangezogen werden würden.

Vom jetzigen Stand der Untersuchungen ist abzuleiten, dass die Biosorption kolloidalmaßstäblicher U- und Al-Agglomeraten an Moos-Protonemen, Algen und auch Pilzen die plausibelste Erklärung für die Summe der Beobachtungen darstellt, die aus der REM-EDX-Analytik in Kombination mit optischer Mikroskopie der organischen Komponenten gewonnen wurden.

## 6 Synthese, Schlussfolgerungen, Perspektiven

### 6.1 *Synthese, Schlussfolgerungen: Der bisherige Erfolg von Wetlands in der Uranrückhaltung*

#### 6.1.1 *Bewertung der bisherigen Untersuchungen und Anwendungsbeispiele*

##### 6.1.1.1 *Vorgehensweise*

In dieser Studie wurden maßgebliche **Prozesse** der Uranrückhaltung in natürlichen, uranakkumulierenden Wetlands qualitativ charakterisiert und das Potenzial künstlicher Wetlands zur Aufbereitung aquatischer Urankontaminationen untersucht. Der **bisherige Erfolg von Wetlands** in der Uranrückhaltung wurde dabei durch eine Aufarbeitung bestehender Daten beurteilt und durch Geländestudien ergänzt (Abb. 3.3-3).

Bei der umfangreichen **Datenrecherche** wurden die beiden bisher fast ausschließlich getrennt untersuchten Aspekte Uran und Wetlands zielgerichtet kombiniert, dabei speziell relevante Studien zum aquatischen Chemismus des Urans bzw. zum Einsatz von Kompostwetlands bei der Säureneutralisation. Zu den Einzelthemen existiert jeweils umfangreiches Literaturmaterial, das prozessorientiert ausgewertet wurde. Darauf basierend erfolgte eine systematische Diskussion der Akkumulationsmechanismen in Wetlands, die generell für aquatische, anorganische Schadstoffe gelten, erstmalig im Hinblick auf „Uran-Wetlands“ (Kap. 3.4).

Rund zwei Dutzend Studien befassten sich bisher direkt mit Untersuchungen von natürlichen oder künstlichen „Uran-Wetlands“; deren Inhalte wurden tabellarisch dargestellt und die von den Autoren dargelegten Beobachtungen und Vermutungen zu den Uran-Rückhalteprozessen kritisch beurteilt (Kap. 3.3). Zusammengefasst basieren die Literaturaussagen in 53 % der dargelegten Studien größtenteils auf Annahmen. Die restlichen 47 % der Studien leiten Schlussfolgerungen aus weiterführenden Untersuchungen und Experimenten ab, von denen jedoch nur 52 % als geeignet für die getroffene Folgerung betrachtet werden können.

Insgesamt erfolgte erstmals eine detaillierte Darstellung des Wissenstandes und eine **prozessorientierte Neuinterpretation** der Wirkungsweise von Wetlands bezüglich Uranrückhaltung. Am Ende jedes Unterkapitels von 3.4 befindet sich eine Kurzdarstellung der Kernaussagen, sie werden daher hier nicht wiederholt. Die erfolgte Zusammenstellung fundamentaler Prinzipien war die Grundlage der hier angesetzten Geländestudien und eignet sich als Leitfaden für zukünftige Anwendungen und Forschungsarbeiten zur Technologie der „Uran-Wetlands“.

##### 6.1.1.2 *Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen, die vor dieser Studie erfolgt sind*

Mit den abgegebenen Bewertungen der bisherigen Untersuchungen und Anwendungsbeispiele (Tab. 3.3-2) wurde der Forschungsbedarf nochmals verdeutlicht: Trotz erster Einsätze künstlicher Wetlands für Urankontaminationen reichen die bisherigen Untersuchungsergebnisse bei weitem nicht aus, um eine optimale und dauerhafte Reinigungsleistung zu erreichen. In den dokumentierten Einsatzbeispielen künstlicher Wetlands wurden die maßgebenden **Prozesse** und die **steuernden**

**Größen** nicht identifiziert. Große Wissenslücken existieren zur **Langzeitstabilität** der in den Wetlands gebildeten Uranverbindungen sowie zum Einfluss saisonaler Schwankungen des Klimas, der Schadstoffkonzentration und der anfallenden Wassermengen auf die Kinetik der chemischen und mikrobiologischen Prozesse. Größtenteils unklar ist auch, in welchen Mengen Uran in künstlichen Wetlands angereichert werden kann, und wie schnell sich die Wirksamkeit der Systeme erschöpft. Eine Diskussion möglicher **Nachsoptionen** von „Uran-Wetlands“ fehlt.

Dieser unzureichende Wissensstand zu den Rückhaltemechanismen für Uran in Wetlands begründet die hier angesetzten Geländestudien. Die systematische **Untersuchung natürlicher Wetlands** in Thüringen und Sachsen trägt zielgerichtet zur Identifikation wirksamer Mechanismen bei der Uranfestlegung bei und ergänzt die bisher wenig umfangreiche Datenbasis zu „Uran-Wetlands“. Es wurden Ergebnisse erzielt, die das bisherige Konstruktionsziel künstlicher „Uran-Wetlands“, die Uranreduktion, überdenken lassen und gleichzeitig die Notwendigkeit weiterer Forschung im Bereich „Geo-Bio-Interaktionen“ demonstrieren, um künstliche Wetlands u. a. mit biologischen Maßnahmen stärker auf die hier erkannten Prozesse auszurichten.

Die wichtigsten Erkenntnisse werden im nachfolgenden Kapitel 6.1.2 zusammenfassend dargestellt und interpretiert; die **Schlussfolgerungen** werden zum einen in einem Modell verknüpft, das die **Uranfestlegung in den natürlichen Wetlands** erklärt (Kap. 6.1.2.7 und 6.1.2.8). Zum anderen werden Konsequenzen für die zukünftige **Anwendung künstlicher Wetlands** dargelegt und weiterführende Untersuchungsansätze aufgezeigt (Kap. 6.1.2.9 und 6.1.2.10).

Aus der Kombination dieser Ergebnisse mit den ausgiebig recherchierten Hintergründen zu Prozessen in Wetlands, die für die Uranrückhaltung relevant sind, erfolgt eine **anwendungsorientierte Betrachtung** der Funktionsweise, formuliert als **Konstruktionsperspektiven** für den Einsatz künstlicher Wetlands zur Uranrückhaltung (Kap. 6.2).

## **6.1.2 Zusammenfassende Interpretation der Detailstudien an natürlichen Wetlands in Thüringen und Sachsen**

### **6.1.2.1 Vorgehensweise und hydrogeochemische Untersuchungsergebnisse**

Mit physikochemischen, elementar- und phasenanalytischen Untersuchungen (Abb. 4-1) wurden Sediment- und Wasserproben aus den drei natürlich entstandenen Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn charakterisiert, die seit maximal 40 bis 50 Jahren von Sickerwasser aus Tailingsbecken der ehemaligen Uranerzaufbereitung beeinflusst werden. Diese Tailingsbecken (industrielle Absetzanlagen, IAA) liegen im Bereich der ehemaligen Betriebe Seelingstädt (Thüringen) und Crossen (Sachsen) der Wismut GmbH. Ein Hauptziel war es, den Einfluss dieser Wetlands auf den Chemismus des einfließenden Wassers qualitativ zu erfassen, und speziell die damit verbundenen Modifikationen des antransportierten Urans.

Generell ist Schadstoffrückhaltung in Wetlandsedimenten („Substraten“) ein kumulativer Prozess, wobei bei anorganischen Kontaminanten mengenmäßig drei Hauptkomponenten entscheidend sind (O'SULLIVAN et al. 2004) (Abb. 6.1-1). Neben der Filterung partikulär eingetragener Kontaminanten (Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Kap. 3.4.2.4) und verschiedenen Sorptionsprozessen, bei Uran v. a. in Verbindung mit der Organik (Kap. 3.4.2.2, vgl. Kap. 5.4 und 5.5.3), die zur Copräzipitation (Mitfällung oder Okklusion) führen können (Kap. 3.4.2.3) ist ein dritter Hauptprozess die Ausfällung von Mineralphasen, der bei Uran nur unter reduzierendem Milieu in stabilen Spezies resultiert (Kap. 3.4.2.1). Diese abiotisch oder biotisch gesteuerten Prozesse werden dabei stark beeinflusst vom pH-

Wert, dem Redoxpotenzial und von sequestrierenden Stoffen, die meist durch Bodenorganismen bereitgestellt werden, beispielsweise Phytochelatine (Kap. 3.4.3.7). Elementspezifisch zeigen sich Unterschiede in der Reaktivität und Bioverfügbarkeit (vgl. Kap. 5.4), wobei die Löslichkeit i. d. R. mit fallenden pH-Werten und damit erhöhter Sorptionskonkurrenz durch Protonen steigt (STUMM & MORGAN 1981). Viele gelöste Metalle können bei niedrigeren Redoxpotenzialen immobilisiert werden, da in diesem Milieu i. d. R. hoch reaktiver Sulfidschwefel gebildet wird (Kap. 5.3). **Uran** wird im Unterschied zu sulfidbildenden Metallen nicht als Sulfidmineral ausgefällt, es kann jedoch bei vergleichbaren  $E_H$ -Bedingungen v. a. als Oxidmineral festgelegt werden (Kap. 2.2.2.2). Die durchgeführten Untersuchungen an Substratproben natürlicher Wetlands zielten u. a. auf die Identifikation solcher Uran-Festphasen.

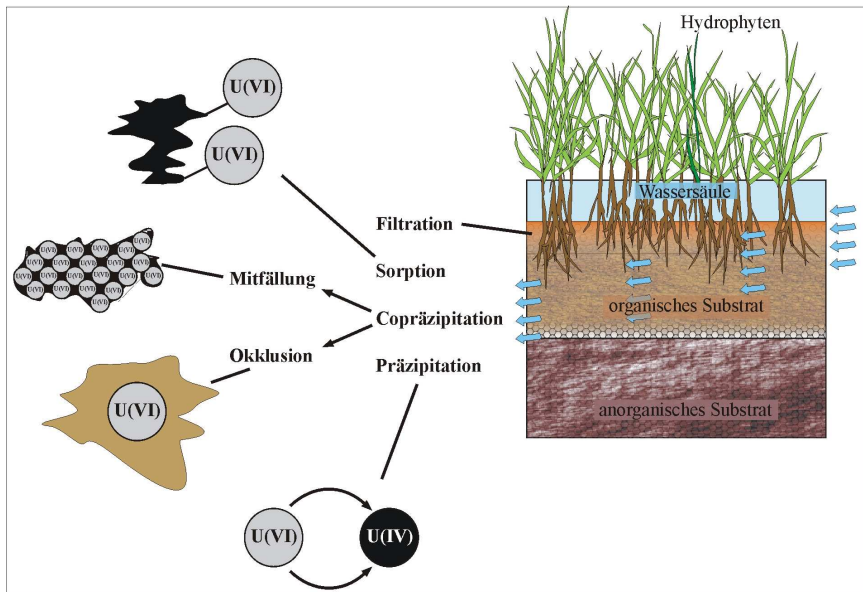


Abb. 6.1-1: Unter Oberbegriffen zusammengefasste **Hauptprozesse**, die in einem Kompostwetland kumulativ die Rückhaltung anorganischer Schadstoffe bewirken. Die Prozesse sind schematisch für Uran illustriert.

Mit dem Hintergrund dieser bekannten aquatischen Eigenschaften und Wechselwirkungen von Uran wurden die drei Untersuchungsstandorte charakterisiert und die Zu- und Abstromverhältnisse in den Wetlands an Stichtagen erfasst (Kap. 5.1.2.2). Die vertiefte Bearbeitung der natürlichen Wetlands erfolgte anhand von Substrat- und Porenwasserprofilen, die auf Grundlage der Sedimentzusammensetzung makroskopisch in Einheiten untergliedert wurden, welche auch hydrostratigrafisch als unterschiedlich wirksam eingeschätzt wurden (vgl. schematische Darstellung in Abb. 6.1-4). Im Wetland Helmsdorf wurde dazu ein vertikal angelegtes Substratprofil in zehn Probenhorizonte, die aus Torfmooshumus aufgebaut sind, bis 41 cm Tiefe untergliedert (**WLHel bis WLHe10**). Dieser ist oberflächennah stark humifiziert und zersetzt, im unteren Bereich sogar sehr stark zersetzt. Dort geht er mit zunehmendem anorganischem Anteil in einen Nassgleyhorizont über. Von dem Substratprofil im Wetland Culmitzsch wurden fünf Schichten unterschieden, die bis in

42 cm Tiefe zu unterschiedlichen Mengenanteilen Ton und relativ stark humifizierten Torfmooshumus sowie Streu enthalten (**WLCu1 bis WLCu5**). Im Wetland Zinnborn wurden sieben unterschiedlich zusammengesetzte Horizonte beprobt (**WLZ1 bis WLZ7**). Darin wurden etwa 40 cm mäßig humifizierte und zersetzte *Sphagnum*-Torfe, die oben locker gelagert und unten als Gleyhorizont ausgebildet sind, über stärker humifiziertem Torfmooshumus mit anorganischen Beimengungen bis in 75 cm Tiefe beprobt. In Tabelle 5.2-1 sind die makroskopischen Sedimentansprachen aus den Wetlands zusammengefasst. Die Feinfraktion der Sedimente ist überwiegend aus Schluffkorngrößen zusammengesetzt. Die natürlich gebildeten Wetlands enthalten **Kontaminationen**, die auf den Eintrag durch Bergbausickerwässer zurückzuführen sind. In allen drei Wetlands ist in den Substraten eine signifikante sekundäre Anreicherung von Uran auffällig, im Wetland Helmsdorf bis 1117 mg/kg, in Culmitzsch bis 443 mg/kg und in Zinnborn bis 7562 mg/kg Uran in der Trockenmasse (vgl. Kap. 6.1.2.3). In den Substraten sind darüber hinaus die Elemente Eisen, Mangan, Aluminium und andere Schwermetalle in stark erhöhten Konzentrationen (Tab. 5.2-3) über unterschiedliche Mechanismen festgelegt (vgl. Bindungsformanalyse, Kap. 5.4).

Die als **Heterogenitätsproben** definierten Substratproben (WLHeH1 bis WLHeH4, WLCuH1 bis WLCuH4 und WLZH1 bis WLZH4) entsprechen in ihrer makroskopischen Zusammensetzung den obersten Probenhorizonten jedes Wetlands. Sie wurden jeweils stromabwärts vom Profil im Abstand von 30 cm (H1), 50 cm, 150 cm und 450 cm (H4) als Mischprobe aus 0-15 cm Tiefe entnommen. Trotz hoher Schwankungen im Chemismus der Proben jedes Wetlands bleiben die Tendenz der Elementverteilung und die Größenordnungen der Konzentrationen soweit gewahrt, dass die beprobten Profile im großen Rahmen der Wetlands jeweils als charakteristisch angesehen werden können (Kap. 5.2.3.1.4).

Als Vergleichsproben zur Ermittlung der standortspezifischen **Hintergrundbelastung durch Uran** wurden die terrestrischen Bodenproben He1, Cu1 und Cu2 sowie Z1 gewonnen (Kap. 5.2.3.1.4). An den Außenrändern der Wetlands konnten sie unter wetlandunbeeinflussten Bildungsbedingungen entstehen. Es handelt sich bei den Proben bei Helmsdorf und Culmitzsch (He1 und Cu1) jeweils um Braunerdeböden von Böschungen und Flächen, die mit Pioniergehölzen bzw. bei der Probe nahe des Wetlands Zinnborn (Z1) mit Mischwald besiedelt sind (Ah-Horizont, 0-15 cm) und mit Laubresten und kleinen Zweigen durchsetzt sind. Die Kurzbeschreibung dieser Proben ist in Tab. 4-4 aufgeführt. Während am Standort der Wetlands Culmitzsch und Zinnborn die geogene Hintergrundbelastung für Uran deutlich niedriger als in den Wetlands ist, weist die Hintergrundprobe aus Helmsdorf einen deutlich erhöhten Urangehalt auf. Dieser muss in partikulärem Eintrag begründet sein und weist auf die Relevanz dieses Prozesses für das gesamte Wetland Helmsdorf hin.

Die Urankonzentrationen des in einer Auswahl beprobten **Makrophytenbewuchses** der Wetlands schwanken zwischen 20 bis 400 mg Uran pro kg Wurzeltrockenmasse (Kap. 5.2.3.1.7). Im Spross liegen die Uran-Konzentrationen zwischen 5 bis 100 mg/kg. Die ermittelten Transferfaktoren zwischen Wurzel und Spross sind etwas höher als typische Daten aus kontrollierten, kleinmaßstäblichen Versuchen (Kap. 3.4.4.4). Trotz der teilweise recht hohen Urankonzentrationen in den Pflanzen kann nicht von Hyperakkumulation gesprochen werden. Zu den hohen Urankonzentrationen in den Substraten der untersuchten Wetlands trägt Phytoextraktion als Prozess nur unwesentlich bei. Die pflanzenakkumulierten Urankonzentrationen sind jedoch als ökologischer Risikofaktor einzuordnen, der u. a. den Transfer in höhere Ebenen der Nahrungskette birgt (Kap. 3.4.4).

Die jungen Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch haben seit ihrer relativ kurzen Bestandszeit (Kap. 5.1.2) bereits **organische Substanz** als Substrat angereichert, das Wetland Helmsdorf dabei mit bis zu

20 %  $C_{org}$  sogar deutlich. Das Wetland Zinnborn mit dezimetermächtigem Torfsubstrat und  $C_{org}$  von bis zu 26 % existiert bedeutend länger, Uran wird aber ebenfalls erst seit maximal 50 Jahren eingetragen. Nur im Wetland Culmitzsch besteht bei nicht zu trockener Witterung die Möglichkeit eines ganzjährigen Wasserüberstandes. Es bietet gute Voraussetzungen für die Bildung von Faulschlamm als organisches Substrat, während sich in den anderen beiden Wetlands Torfmoose entwickeln und diffusiver Sauerstoffeintrag immer eine Rolle spielt. Dass im Wetland Zinnborn nennenswert, etwas geringer auch in Helmsdorf Huminstoffe entstanden sind, zeigen die Verhältnisse zwischen den Elementen C, N und S an (Kap. 5.2.3.1.5).

**Wasseruntersuchungen** (Kap. 5.2.3.2) erfolgten im Freiwasser der Wetlands und in Porenwasser, das aus den Horizonten der Substratprofile gewonnen wurde. Bei relativ hohen Leitfähigkeiten (Mittelwerte 1,37 bis 3,18 mS/cm) und erhöhten Elementkonzentrationen in der Wasserphase (v. a. Sulfat, Uran, Strontium, Arsen und Mangan) herrschen in den Wetlands Bedingungen, die den Einfluss von **Bergbauwässern** widerspiegeln. Mit pH-Werten zwischen 6,44 und 8,19, geringen Eisengehalten und geringer Azidität liegt jedoch die Problematik typischer „acid mine drainage“ (AMD) in keinem der Wetlands vor (Kap. 2.3, Kap. 5.2.3.2.2). Die hohen Gehalte an Sulfat und toxischen Elementen wie Uran hemmen aber die Entwicklung der Wetlandfauna im Wasser und Boden. Uran wurde im Porenwasser des Wetlands Helmsdorf mit Maximalkonzentrationen von 2,43 mg/L gemessen, in Culmitzsch 4,69 mg/L und in Zinnborn 1,16 mg/L (vgl. Kap. 6.1.2.3). Vorherrschende Anionen und mögliche Liganden für Uran sind Sulfationen (v. a. Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch), Chloridionen (Wetland Helmsdorf) und Nitrationen (Wetland Zinnborn). Im Oberflächenwasser der Wetlands Helmsdorf und v. a. Culmitzsch wurde ein hoher Gehalt an Hydrogenkarbonationen ermittelt. Das Uranylion bildet mit diesen Ionen stabile Lösungskomplexe, die sogar eine Uranentfernung aus der Lösung verhindern können. Stark inhibierende Effekte vor allem bei der Ausbildung von Uranylkarbonat-Lösungskomplexen wurden u. a. bei Bioreduktionsprozessen beschrieben (Kap. 3.4.3.5). Dass derartige Komplexe in den Wetlands gebildet werden, zeigen spezielle Analysemethoden (s. u.) und auch die Ergebnisse der Korrelationsanalysen für das Wetland Zinnborn. Letztere deuten jedoch nicht darauf hin, dass diese Komplexbildungen vom Umfang her sehr bedeutend sind (s. u.).

Die elektrochemische Ermittlung des **Redoxpotenzials** lieferte in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch negative Werte bis -200 mV, ansonsten positive Werte bis 430 mV (WLHe) bzw. 420 mV (WLZ). Die Schwankungsbreite in den einzelnen hydrostratigrafischen Einheiten ist sehr hoch und zeigt bei unterschiedlichen Messprozeduren (Gelände, Labor) starke Abweichungen in der Höhe und im Spannungsverlauf (Abb. 5.2-18, 5.2-19). Nach den ermittelten Redoxpotenzialen und den jeweils gemessenen pH-Werten zu urteilen, müsste in den meisten der untersuchten Horizonte thermodynamisch eine **Reduktion** von Uran erfolgen (Kap. 2.2.2.2), setzt man ein benötigtes Potenzial von +280 mV an (MEINRATH 1998). Gleichgewichtsberechnungen mit Hilfe des Modellierwerkzeuges PhreeqC auf Grundlage schichtbezogener Porenwasseranalysen zeigen für einzelne Horizonte thermodynamisch eine Übersättigung oxidierter und reduzierter Uranminerale an, was eine Präzipitation nach sich ziehen könnte (Kap. 5.2.3.2.5). Mithilfe der Röntgendiffraktometrie konnten aber **keine Uranminerale** belegt werden (Kap. 5.2.3.1.6). Das ist einerseits darin begründet, dass die gerätetechnische Nachweisgrenze für Uran nicht überschritten wurde und vermutlich auch keine neugebildeten kristallinen Uranphasen vorliegen. Eingetragene Uranmineralpartikel müssten bei ausreichender Konzentration nachweisbar sein, nachzuweisen waren jedoch nur Quarz, Tonminerale, Feldspat und teilweise Pyrit und Calcit. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die Präzipitation von Uranmineralen kinetisch gehemmt war (Kap. 3.4.2.1).

### 6.1.2.2 Bedeutung der chemischen Komposition für die Wirksamkeit in der Uranrückhaltung

Um die Immobilisierungsfaktoren für Uran einzuengen, wurden aus den Verhältnissen der Urankonzentrationen zu anderen Wasserinhaltsstoffen oder aquatischen Parametern mittels **Korrelationsanalysen** Hinweise auf Komplexbildung und ähnliche Prozesse gesucht. Bei den ermittelten pH-Werte um 7 bis 8 könnten Hydroxylkomplexe oder Karbonatkomplexe die dominante Uranylverbindung sein, ggf. auch Uranylhumate. In gleicher Weise wurden die Elementkonzentrationen in der Festphase in Beziehung gesetzt, um Hinweise auf Sorption oder Mitfällung des Uranylkations mit möglichen Liganden zu finden. Generell findet die stärkste Sorption des Uranylkations an Oberflächen bei schwach sauren bis neutralen pH-Werten statt (DUFF & AMRHEIN 1996). Bei niedrigeren pH-Werten wird Uran v.a. als freies oder komplexiertes Uranylion in der Lösung transportiert (LANGMUIR 1978). Eine Rolle spielt dabei die Konzentration möglicher Liganden im Porenwasser, sowie die Qualität und Fläche sorbierender Oberflächen im Substrat bzw. im kolloidalen Bereich (vgl. Kap. 2.2, Kap. 3.4.2.2).

Mithilfe unterschiedlicher Korrelationsverfahren (Rangkorrelation nach SPEARMAN sowie Bewertung der linearen Regression; Kap. 5.2.3) wurden Zusammenhänge zwischen den gelösten Urankonzentrationen und anderen Elementen anhand der Messwerte untersucht, und im Vergleich dazu nach einer Normierung der Daten auf relativ konservativ agierende Elemente. Im **Porenwasser** wurde das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Elemente zu Silicium verwendet, um u. a. sekundäre Veränderungen im Chemismus zu verdeutlichen (Kap. 5.2.3.2.3). Im Wetland Helmsdorf fallen nur gering ausgeprägte Zusammenhänge zwischen den Uran- und Sulfat- sowie Chloridkonzentrationen auf, die sich an niedrigen Rangkorrelationskoeffizienten aus den normierten Wertematrizes darstellen. Uranyl-Lösungskomplexe mit diesen Anionen spielen bei den vorliegenden pH-Werten in allen drei Wetlands aber keine Rolle, auch wenn Uranyl-Sulfatkomplexe hohe Bildungskonstanten aufweisen. Die gelösten Urankonzentrationen sind im Horizont WLHe3 sekundär deutlich erhöht. Für das Wetland Culmitzsch ergeben sich in den tieferen Porenwasserhorizonten erhöhte Schadstoffkonzentrationen, mit Ausnahme von Uran, für das in den oberflächennahen Porenwässern unter diesen pH-Bedingungen die Bildung von Uranyl-Phosphatkomplexen abzuleiten ist, wobei der Phosphatgehalt sehr gering ist. Durch die Normierung treten statistische negative Beziehungen hervor, denen zufolge Uran-Lösungskomplexe mit den Hauptanionen und auch dem DIC unbedeutend sind. Im Wetland Zinnborn sind gelöste Karbonate als Uran-Lieferanten zu vermuten. Uranyl-Karbonatkomplexe könnten zum Transport des Urans in das Wetland Zinnborn deutlich beigetragen haben, aber auch die Bildung mobiler Uranylhumate lässt sich ableiten (Kap. 5.2.3.2.6). Auch hier ist Uran mit den Anionen  $F^-$  und  $SO_4^{2-}$  mittel bis hoch korreliert, was aufgrund der pH-Werte den Transport von Uran nicht steuern kann.

Insgesamt kann mit den Korrelationsanalysen der Porenwasserkonzentrationen in den drei Wetlands gezeigt werden, dass aus den normierten Konzentrationen Prozesse abzuleiten sind, die vermutlich meist beim primären Eintrag von Uran in die Wetlands eine Rolle gespielt haben und daher in Bezug auf Silicium ähnliche Trends in der Konzentrationsverteilung aufweisen wie Uran. Eine mäßige Bedeutung tritt aber nur im Wetland Zinnborn hervor, wo es vermehrt Anzeichen für die Bildung von Uranyl-Karbonatkomplexen und Uran-DIC-Verbindungen gibt.

Aus der Auswertung der chemischen Zusammensetzung der **Substrate** mittels Korrelationsverfahren und unter Betrachtung unnormierter und auf Zirkon normierter Verhältnisse (Kap. 5.2.3.1.2) kann in ähnlicher Weise abgeleitet werden, dass Uran mit keinem der Elemente, mit denen es eine anorganische Bindung eingehen könnte oder ein simultanes Schicksal durchlaufen könnte, einzeln in



direktem, ursächlichem Zusammenhang steht. Demzufolge ist die Dominanz eines einzigen Prozesses, z. B. Sorption an Al-Hydroxiden oder Mitfällung mit Eisenmineralen, als bedeutende Ursache für die hohen Urankonzentrationen im Substrat auszuschließen. Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse weisen aber darauf hin, dass in den Substraten der Wetlands Helmsdorf und Zinnborn eine ursächliche Verbindung zwischen dem Gehalt an Organik und Uran besteht (s. u., Kap. 6.1.2.4). Im Wetland Helmsdorf spiegeln die Korrelationsmuster einen wenig überprägten Sedimentchemismus wider. Die Beziehung zwischen Uran und  $C_{org}$  ist dort vermutlich auch auf Partikel beispielsweise aus der aufbereiteten Erzkohle zurückzuführen. Im Wetland Zinnborn ist Uran mit allen Elementen hoch korreliert. Das Korrelationsmuster verweist ebenfalls auf den Sedimentchemismus, jedoch mit sekundären Überprägungen. Es gibt Hinweise auf Uransorption an  $C_{org}$ , mit den möglichen Prozessen Biosorption (vgl. Kap. 3.4.4.2, Kap. 3.4.3.5) oder Bioakkumulation (Kap. 3.4.3.8, Kap. 3.4.4.4), aber auch Huminstoffe sind bedeutend. Die hoch korrelierte Assoziation zwischen Uran und Aluminium ist offenbar weniger durch Sekundärprozesse als durch eine primäre, aus dem Gestein stammende Assoziation geprägt (Kap. 5.2.3.1.2). Im Wetland Culmitzsch sind keine Zusammenhänge zwischen Uran und anderen Elementen deutlich. Es gibt Anzeichen, dass die einzelnen Substrathorizonte dieses Wetlands generell unterschiedliche Entwicklungen erfahren haben oder sogar aus unterschiedlichen Eintragsquellen abgeleitet werden können.

### 6.1.2.3 Versuch einer Bilanz

Die Bestimmung der Zufluss- und Abflussmengen (Kap. 5.1.2.2) sowie Urananalysen im Wasser und Feststoff (Kap. 5.2.3) erlauben eine Abschätzung der hydrologischen Verhältnisse und des Uranflusses. Da es sich nicht um kontinuierliche Aufzeichnungen handelt, kann die langjährige Reinigungsleistung und Effizienz der Wetlands nicht abgeleitet werden. In Kombination mit mehrjährigen Zeitreihen, die von der Wismut GmbH zur Verfügung gestellt wurden, wird aber ein Überblick über den Uranumsatz an den Standorten gegeben und eine Bilanzierung versucht. Die verschiedenen Uranpools sind in Abb. 6.1-2 dargestellt.

Stratifizierte Beprobungen von je einem Sedimentprofil pro Wetlands lieferten in den drei Wetlands deutlich unterscheidbare Maximalkonzentrationen für Uran im Substrat und Porenwasser, und insbesondere auch im Gehalt an organischem Kohlenstoff. Pflanzen wurden auszugsweise beprobt und auf Uran analysiert; in Abb. 6.1-2 sind die Durchschnittswerte aufgeführt. Die angegebenen Zustromkonzentrationen für Uran sind unter Vorbehalt zu betrachten, da sie aus zwei oder drei Einzelmessungen im Zustrombereich bzw. im Freiwasser an der Profil-Beprobungsstelle ermittelt wurden. Der Abstrom aus dem Wetland Helmsdorf wurde mit nur zwei Einzelanalysen erfasst, während die Angaben an den anderen beiden Wetlands die Mittelwerte langjähriger Zeitreihen darstellen, die von der Wismut GmbH an Oberflächen-Messstellen gewonnen wurden. Mit den wenigen zugrunde liegenden Messungen können daher nur Trends der Konzentrationsentwicklung aufgezeigt werden.

In den Wetlands **Helmsdorf** und **Culmitzsch** veranschaulichen die Messwerte den qualitätsverbessernden Einfluss der Wetlands auf den Urangehalt der Wässer. Die zuströmenden Urankonzentrationen wurden an Stichtagen zwischen 2 und 6,5 mg/L (WLHe) bzw. 4,3 und 6,2 mg/L (WLCu) ermittelt. Das liegt teilweise im Bereich der Urankonzentrationen im Freiwasser der Kontaminationsquellen, der IAA (Tailingsbecken) Helmsdorf und Culmitzsch, mit 7 mg/L Uran (vgl. Kap. 5.1.2.1 und WISMUT GMBH 1999a). Diese Zustromkonzentrationen verringern sich im Abstrom der Wetlands auf 0,72 bis 4,4 mg/L (WLHe) bzw. auf Durchschnittskonzentrationen von 3,1 mg/L in Culmitzsch (Zeitreihe). Die Werte am Auslauf der Wetlands sind immer noch sehr hoch und liegen deutlich über dem genehmigten Einleitwert von 0,2 mg/L, den die Wismut GmbH bei der

Wasseraufbereitung für Uran zugrunde legt (vgl. Kap. 2.1.2). Eine Umrechnung auf prozentuelle Reinigungsleistungen liefert aufgrund des geringen Datenumfangs nur eingeschränkt geeignete Angaben: Bezieht man die Einzelwerte im Zu- und Abstrom aufeinander, lässt sich für das Wetland Helmsdorf eine maximale Uranabnahme von 89 % nach der Durchströmung errechnen. Für das Wetland Culmitzsch kann auf diese Weise eine Reinigungseffizienz mit bis zu 50-prozentiger Konzentrationsabnahme kalkuliert werden. Für eine Bilanzierung ist die Strömung mit einzubeziehen, die in Helmsdorf als annähernd stagnierend aufgezeichnet wurde, während in Culmitzsch eine Durchströmung in der Größenordnung von Hundert bis mehrere Tausend mL/s gemessen wurde (Kap. 5.1.2.2). Damit ist die umgesetzte Uranfracht in Culmitzsch bei ähnlichen Urankonzentrationen in der Lösung deutlich höher, und dementsprechend sollte in diesem Substrat mehr Uran akkumuliert werden. Für das Wetland Helmsdorf ist jedoch eine unterirdische Einspeisung zu implizieren, was Kalkulationen des Uranumsatzes noch erschwert. Unter Betrachtung der gelösten Urankonzentrationen in den untersuchten Vertikalprofilen lassen sich die tendenziell geringeren Werte im Wetland Helmsdorf prägnanter zeigen. Hier liegen die gelösten Urankonzentrationen zwischen 0,10 und 2,43 mg/L bei einem Medianwert von 0,72 mg/L (n=10). Dagegen wurden im Porenwasser des Wetlands Culmitzsch zwischen 0,75 und 4,69 mg/L mit einem Median von 1,89 mg/L (n=5) gemessen.

Die Urankonzentrationen der Wetlandsubstrate zeigen dagegen ganz andere Trends. In den zehn Sedimenthorizonten des Wetlands Helmsdorf liegt der Medianwert der Urankonzentrationen bei 204 mg/kg, in Culmitzsch dagegen bei 95 mg/kg aus fünf Horizonten. Diese Werte verdeutlichen die geringere Effizienz des Wetlands Culmitzsch, wobei gleichzeitig der deutlich niedrigere organische Gehalt des Substrates auffällig ist. Das organikreiche Wetland Helmsdorf mit bis zu 20 % organischem Kohlenstoff im Substrat akkumuliert Uran viel stärker als das anorganische Substrat des Wetlands Culmitzsch, das maximal 3 %  $C_{org}$  aufweist. Bezieht man die fixierten Urankonzentrationen der einzelnen Probenhorizonte (mg/kg) auf die gelösten Konzentrationen im Zustrombereich der Wetlands (Einzelmessung, mg/L, Tab. 6.1-3), ergibt sich für Helmsdorf ein mittlerer Anreicherungsfaktor von 60, entsprechend einer 60-fach höheren Konzentration im Substrat. In Culmitzsch liegt der Faktor bei 42. Im Vergleich zu Literaturdaten, die an größeren natürlichen Wetlands v. a. in Russland und Kanada bestimmt wurden (Tab. 3.3-1) ist diese Anreicherung sehr gering. Legt man jedoch die Bewertung nach OWEN et al. (1992) zugrunde, sind allein die Konzentrationen zwischen 100 und 1000 mg/kg von Uran im Substrat als „hohe Anreicherung“ zu bewerten (Kap. 3.3.1). Die phytoakkumulierten Urangelhalte, im Durchschnitt 35 mg/kg im Wetland Helmsdorf und 114 mg/kg im Wetland Culmitzsch, tragen zu den Urankonzentrationen im Feststoff nur unbedeutend bei (Kap. 5.2.3.1.7).

Die Zu- und Abstromkonzentration des Wetlands **Zinnborn** (Abb. 6.1-2) sind nur bedingt miteinander vergleichbar, da erstere durch zwei Einzelmessungen mit 0,35 bis 0,49 mg/L ermittelt wurde, letztere als Mittelwert einer Zeitreihe. Weiterhin erfolgt der Zustrom in dieses Wetland, das in einem größeren, feuchtgebietsähnlichen Bereich liegt, über diffuse Eintrittsstellen (Kap. 5.1.2.2). Nach diesen Angaben wird das gelöste Uran durch die Wetlandpassage nicht abgereichert, das Wetland zeigt also keine Reinigungseffizienz, speziell mit den verbleibenden hohen Abstromkonzentrationen von durchschnittlich 0,76 mg/L. Das Porenwasser enthält bei einem Median von 0,4 aber bis zu 1,2 mg/L Uran (minimal 0,1 mg/L), also höhere Werte als im Abstrom. Als Durchströmungsmoor kann dieses Wetland bedeutende Wassermengen speichern. Dabei fließen oberirdisch annähernd 20 mL/s ein, zusätzlich wird jedoch auch unterirdisch diffus eingespeist. Die Wasserabgabe erfolgt oberirdisch mit unter 4 mL/s, die unterirdische Abgabe muss höher sein. Bei viel geringeren Konzentrationen ist die Uraneintragsfracht in diesem Wetland am ehesten mit Helmsdorf zu

vergleichen, da dort oberirdisch keine messbare Einspeisung erfolgt, während hier Strömungen auftreten, die den Umsatz trotz geringer Zustromkonzentrationen erhöhen.

Signifikant sind die enorm hohen Urankonzentrationen im Substrat, die für dieses Wetland eindeutiger als für die anderen beiden Standorte aus der Wasserphase abzuleiten sind (vgl. Kap. 6.1.2.7). Die sieben Substratlagen enthalten im Median 1163 mg/kg Uran, dabei bis maximal 7562 mg/kg, und deuten damit auf eine hohe Anreicherungseffizienz hin. Der errechnete mittlere Faktor von 6010 (Tab. 6.1-3) liegt im Bereich der o. g. Literaturwerte, und auch die festgelegten Urankonzentrationen von über 1000 mg/kg sind als „sehr hoch angereichert“ zu benennen (s. o.). Auffälligerweise steht diese Akkumulationsleistung mit dem höchsten Gehalt an  $C_{org}$  von bis zu 26 % in Verbindung. Die abgestorbene Vegetation als Substratbestandteil trägt wiederum kaum zu den Konzentrationen im Feststoff bei, legt man die in die Pflanzen inkorporierten Gehalte zugrunde.

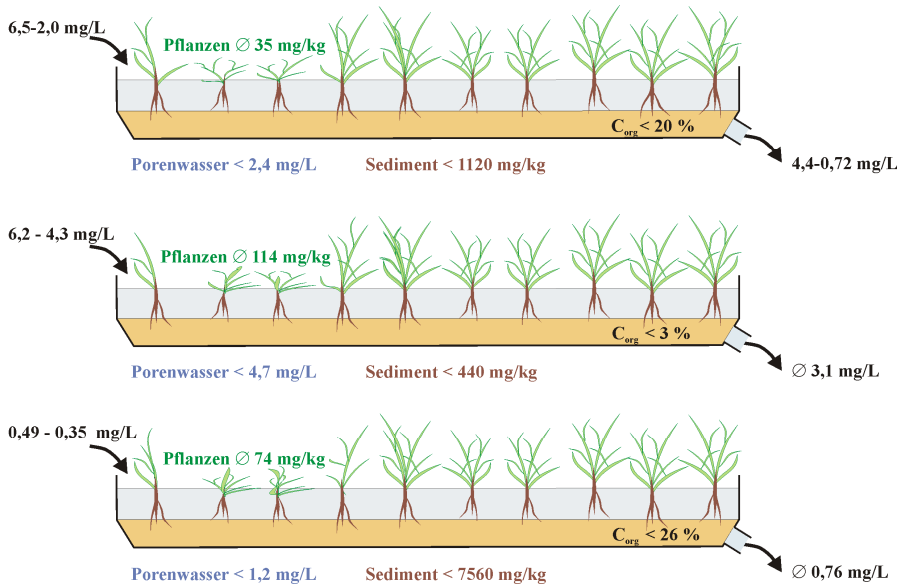


Abb. 6.1-2: Profilstudien in den drei Wetlands Helmsdorf (oben, WLHe), Culmitzsch (Mitte, WLCu) und Zinnborn (unten, WLZ): Maximale Urankonzentrationen im Porenwasser und Substrat, organischer Kohlenstoffgehalt ( $C_{org}$ ) und Uran-Mittelwerte der analysierten Pflanzen, daneben Einzelmessungen der Urankonzentrationen im Zustrom bzw. Oberflächenwasser, sowie im Abstrom (in WLCu durchschnittlicher Abstrom als langjähriges Mittel von 02/2002 bis 06/2003, Wismut-Messstelle E318; in WLZ als langjähriges Mittel von 01/2000 bis 02/2003, Wismut-Messstelle M232.)

Tab. 6.1-3: **Anreicherungs- werte von Uran** in den untersuchten Wetlandsedimenten (Substratprofil, Werte auf die Trockenmasse bezogen) im Verhältnis zu den Urankonzentration im einströmenden Wasser der Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn.

Wasserprobe Zulauf	Substrat- probe	Anreicherung als Faktor $U(\text{Sediment}) : U(\text{Wasser})$ in [mg/kg TM] : [mg/L]			
<i>Helmsdorf</i>			<i>Culmitzsch</i>		
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe1	20	Culm6 <sub>aqu</sub>	WLCu1	56
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe2	36	Culm6 <sub>aqu</sub>	WLCu2	103
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe3	171	Culm6 <sub>aqu</sub>	WLCu3	22
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe4	169	Culm6 <sub>aqu</sub>	WLCu4	15
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe5	114	Culm6 <sub>aqu</sub>	WLCu5	16
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe6	26	<i>Mittelwert 42</i>		
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe7	17	<i>Zinnborn</i>		
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe8	0,73	Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ1	6383
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe9	41	Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ2	21606
Helm18 <sub>aqu</sub>	WLHe10	0,54	Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ3	3322
<i>Mittelwert 60</i>			Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ4	8471
			Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ5	433
			Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ6	1117
			Zin5 <sub>aqu</sub>	WLZ7	737
			<i>Mittelwert 6010</i>		

#### 6.1.2.4 Tiefentrends und ableitbare Prozesse

Die Horizonteinstufung bei der stratifizierten Probennahme spiegelt zum Teil unterschiedliche hydrologische Bedingungen wider. Es liegen jedoch keine ausgeprägten Korngrößenunterschiede zwischen den Einzelhorizonten vor, die deutlich auf bevorzugte Fließpfade bzw. vermehrt durchströmte Lagen hindeuten (vgl. Korngrößenanalyse und Wassergehaltsbestimmung, Kap. 5.2.3.1.6). Das hydrologische Regime wird einerseits durch die Durchlässigkeit der organischen Substratlage selbst gesteuert, andererseits durch das Gefälle der Lagen; dabei wirkt sich das Relief der oberen, v. a. aber der unteren Grenzflächen der Substratzone am stärksten aus. Auf der Substratoberfläche der Wetlands ist ebenso wie im umgebenden Gelände nur ein sehr geringes (Helmsdorf) bzw. geringes Gefälle (Culmitzsch, Zinnborn) ausgebildet. Unterhalb der Substratprofile wurden in den Wetlands Culmitzsch und Zinnborn durchlässige Schichten in Form eines schwach (WLCu) bzw. stark kiesigen Horizontes (WLZ) angetroffen (Tab. 5.2-1), die die **hydraulischen Verhältnisse** im Wetland sicherlich beeinflussen oder sogar steuern und besonders auch diffuse Grundwasserzutritte in das Substrat ermöglichen. Das erschwert eine Bilanzierung (s. o.) in diesen Wetlands zusätzlich. Das organische Substratprofil des Wetlands Helmsdorf wird unten dagegen durch eine Tonschicht in halbfester Konsistenz abgedichtet und entspricht am ehesten einem abgekoppeltem System. Die Sohllagen unter den organischen Wetlands substraten steuern das Strömungsgefälle nicht gleichsinnig, da die Untergrenzen des organischen Substrates jeweils lateral in unterschiedlichen Tiefenlagen erbohrt wurden. Diese undulierenden Grenzflächen beeinflussen daher das hydrologische Regime insbesondere in den untersten Substrathorizonten durch die Bildung von Becken und Schwellen enorm, und damit auch die chemische Zusammensetzung der Porenwässer. Die Ableitung kleinräumiger **Strömungen** nach Richtung und Geschwindigkeit wäre nur mithilfe eines engen Beprobungsnetzes möglich. Einige Rückschlüsse ermöglicht aber die Elementverteilung im Substrat und Porenwasser.

An der **vertikalen Verteilung von Uran** in den untersuchten Profilen (Abb. 5.2-2 und 6.1-4) ist auffällig, dass die höchsten Urankonzentrationen jeweils in den obersten Dezimetern des Wetlandsubstrates auftreten und darunter um 75 bis 90 % abnehmen, obwohl z. B. das Substrat des Wetlands Zinnborn bis in 50 cm Tiefe visuell relativ homogen aus Torfmoosen aufgebaut ist. Das legt die Vermutung nahe, dass die Kontaktzone mit wirksamem Austausch zwischen Wasser und Wetlandsubstrat auf oberflächennahe Bereiche beschränkt ist. Das hierbei implizierte Strömungsmuster, eine intensive, möglicherweise auch ausschließliche **Durchströmung der obersten Dezimeter** des Wetlandsedimentes, könnte die beobachteten Urananreicherungen erklären. Ähnliche Beobachtungen berichteten EGER & LAPAKKO (1988) bezüglich der Fixierung von Nickel und Kupfer aus Sickerwässern in Wetlandsedimenten; sie vermuteten eine oberflächennahe Durchströmung mit Beschränkung auf maximal 30 cm Substrattiefe. Auch in anderen natürlichen Wetlands wurden oberflächennahe Urananreicherungen v. a. bis in ca. 50 cm Tiefe beschrieben (PARDI 1987, TIXIER & BECKIE 2001). Für das Wetland **Zinnborn** könnte die bevorzugte **Reaktionszone** innerhalb des Torfkörpers darauf beruhen, dass unterhalb einer Tiefe von ca. 45 cm Tiefe (WLZ5 bis WLZ7) stehendes Wasser akkumuliert ist, in dem primär nur diffusive Austauschvorgänge stattfinden. In den obersten Horizonten (WLZ1 bis WLZ4) sollte dagegen die Durchströmung den konvektiven Uraustausch steuern (vgl. Profilaufbau und Uranverteilung, Abb. 6.1-4). Die optischen Bilder (Abb. 5.5.2-5) der für die Autoradiografie getrockneten Proben stützen ebenfalls die Vermutung, dass die Leitfähigkeit des Substrates durch nach unten abgesunkene Feinsedimente eingeschränkt sein könnte; die Bilder belegen zumindest eine inhomogene Verteilung von Feinsedimenten innerhalb der Torflagen. Weitere Indizien liefert die Korngrößenverteilung (Tab. 5.2-13) mit geringeren Korndurchmessern der tieferliegenden Horizonte WLZ5 bis WLZ7 (Mittelwerte 14 bis 18 µm), während oberhalb eine mittlere Korngröße von 21 bis 33 µm gemessen wurde.

Demgegenüber wurde bei der Bindungsformanalyse der Bodenproben aus dem Wetland Zinnborn im untersten Horizont (68 bis 75 cm Tiefe) ein signifikanter Rückgang aller Elemente in der Residualfraktion beobachtet, verbunden mit einer Umverteilung in weniger stabile Bindungsformen (Kap. 5.4.4.7). Unterhalb von 75 cm Tiefe geht das Substratprofil in einen Kieshorizont über, der bis in 83 cm Tiefe beprobt wurde (Tab. 5.2-1). Für diese Beobachtungen ist ein Zustrom oxidierter Wässer unterhalb des organischen Substrates eine plausible Erklärung. Diese Wässer diffundieren einerseits in das organische Substrat und lösen Metallsulfide aus dem untersten Horizont, welcher die begrenzte Eindringtiefe aufgrund der Durchlässigkeitsunterschiede widerspiegeln könnte. Andererseits nehmen bereits ab dem Horizont WLZ5 (unterhalb von 45 cm Tiefe) neben den Urankonzentrationen auch die  $C_{org}$ -Gehalte signifikant ab (vgl. Kap. 5.2.3.1.1), was die Annahme eines Zustroms oxidierender Wässer und eines **Auswaschungseffektes** speziell für leichter oxidierbares Uran stützt. Die stärker durchlässige Kieslage muss die hydraulischen Verhältnisse auch im Sinne einer Drainage steuern, wodurch sich Vertikalströmungen nach dem Prinzip eines halbgelassenen Aquifers einstellen (LANGGUTH & VOIGT 1980), deren Auswirkungen bereits ab dem Horizont WLZ5 nach unten hin abzulesen sind.

Offensichtlich ist, dass im Substrat des Wetlands Zinnborn **zwei hydrostratigrafische Haupteinheiten** auftreten, deren Unterschiede durch jede der beiden Ursachen erklärt werden können: Sowohl durch eine stagnierende Wasserzone im tieferen, weniger durchlässigen Substratbereich, wodurch Eintrag und Austausch vermindert sind, als auch durch Auswaschungseffekte infolge einer schwachen, vertikalen Drainierung dieser tiefer liegenden Zone. Insgesamt werden die Einflüsse sauerstoffhaltiger Zuflüsse vermutlich auch durch die gemessenen hohen Redoxpotenziale über den gesamten Tiefenverlauf des Wetlands Zinnborn angezeigt (Kap. 5.2.3.2.1), und mehr noch durch die Ergebnisse der TRIS-Analyse (Kap. 5.3.4.3).

In den anderen beiden Wetlands ist eine Wirkung der hydraulischen Randbedingungen weniger augenscheinlich. Trotz hydraulischer Abdichtung zwischen Substrat und Untergrund hat der unterste Substrathorizont des Wetlands **Helmsdorf** die geringsten Anzeichen reduzierender Verhältnisse (Kap. 5.3.4), was aber primär am geringeren Gehalt an  $C_{org}$  liegt. Im Wetland **Culmitzsch** scheint die höhere Leitfähigkeit des Unterlagernden keinen Eintrag von Sauerstoff zu fördern, da sich dieser in der Entwicklung der Bindungsformen ausdrücken müsste. Die TRIS-Speziation zeigt sogar höhere Reduktivität in der Tiefe an, was aber durch Redoxmessungen nicht abzuleiten war. Dementsprechend sind typische Sulfidmetalle (As, Zn, Cu, Pb) im untersten Horizont WLCu5 mit höheren Gehalten als in den darüber liegenden Horizonten festgelegt, wie die Ergebnisse der Bindungsformanalyse belegen.

Auch andere Tiefentrends im Chemismus treten hervor, die mit weiteren Ursachen gekoppelt sind. Eine Anreicherung von Uran nahe der Subsoberfläche ist in den normiert dargestellten Profilverläufen deutlich zu erkennen. Das **anorganische Wetlands substrat** ist dominiert von in-situ verwitterndem Untergrundmaterial (Bodenbildung), daneben von Material, das partikulär von den Rändern und der näheren Umgebung der Wetlands eingeschwemmt wurde (Sediment). Der Eintrag von Partikeln aus den Tailings kann über die einströmenden Sickerwässer und über den Luftweg erfolgen und ist die dritte bedeutende Feststoffquelle. Das Verhältnis von Uran zu Zirkon sollte die ursprüngliche Zusammensetzung des anorganischen Substrates wiedergeben, wobei Abweichungen bereits auf **sekundäre Veränderungen** weisen, die für Uran beispielsweise durch Reduktion und Ausfällung oder durch Sorption verursacht sein können (Abb. 5.2-7 und 5.2-28). Urananreicherungen sind für das Wetland Helmsdorf in den Horizonten WLHe8 und WLHe10 auffällig, sie sind jedoch nicht mit erhöhten Porenwasserkonzentrationen verbunden.

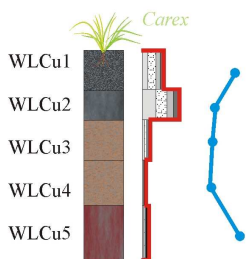
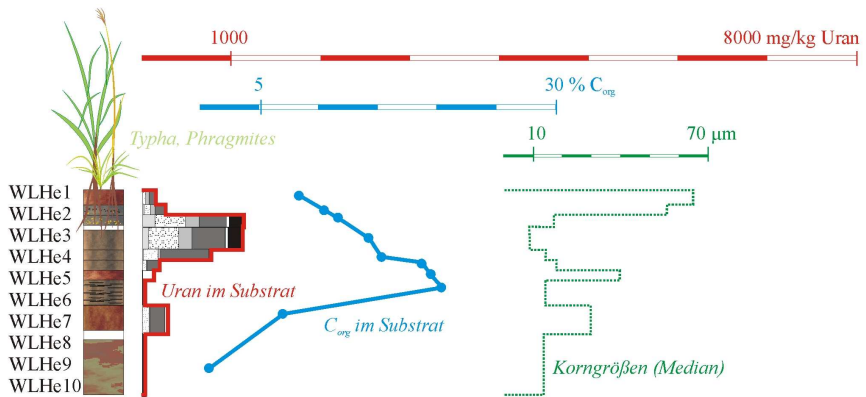
Auffällig sind die hohen **Karbonatgehalte** im Substrat des Wetlands Helmsdorf (Tab. 5.2-12), die in den obersten drei Horizonten, also bis in 7 cm Tiefe, nochmals um etwa ein Drittel höher als unterhalb sind. Calcit ist röntgendiffraktometrisch nachweisbar. Die Bildung über In-situ-Präzipitation ist bei dem vorliegenden Wasserchemismus wahrscheinlich, möglich ist aber auch ein partikulärer Eintrag von Karbonatmineralen aus den Tailings. Das könnte über den Luftweg oder den Wasserweg erfolgt sein, wobei letzteres verstärkte Sickerwasserdurchtritte durch den Damm der IAA Helmsdorf erfordern würde. Es müsste sich dabei um junge Ereignisse handeln; der dokumentierte Durchbruch von 1961 (Kap. 5.1.2.2) kommt aufgrund der Lage in den obersten Substrathorizonten nicht dafür in Frage. Die geringeren Gehalte in der Tiefe sind als Folge diagenetischer Auflösung anzusehen. Auch die Substrate der anderen beiden Wetlands sind jeweils zuoberst karbonatreich und nach unten hin abgereichert. Karbonate bilden mit dem Uranylion stabile **Lösungskomplexe** und können als Uranylminerale präzipitieren. Hinweise auf diesen Prozess liefern die Befunde der Röntgen-Absorptionsspektroskopie (EXAFS) für je eine untersuchte Probe aus den Wetlands Culmitzsch und Zinnborn (s. u.). Die mit REM-EDX in den Proben aus Helmsdorf belegbaren **Karbonatminerale** (Calcit rhomboeder) enthalten Uran dagegen nicht in nachweisbaren Mengen (Kap. 5.5.3.3). Ebenso liefern die gemessenen EDX-Spektren aller Proben stöchiometrisch keine Hinweise auf eine Bildung von Uranylkarbonaten, die den aus den EXAFS-Auswertungen vermuteten Mineralen Andersonit, Swartzit oder Bayleyit entsprechen könnten (Kap. 5.5.1.2).

Die **Urananreicherung** für die einzelnen Horizonte der Wetlands Helmsdorf und Zinnborn zeigt undeutlich einen gleichsinnigen Zusammenhang mit den Gehalten an **organischem Kohlenstoff**, und lässt daher einen Einfluss der organischen Festsubstanz auf die Uranakkumulation annehmen (Tab. 5.2-12, Kap. 5.2.3.1.1 und 5.2.3.1.5). Am deutlichsten drückt sich eine lineare Korrelation in den tieferen Horizonten von Zinnborn aus, mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,96 zwischen Uran und  $C_{org}$  in einer Tiefe von 40 bis 75 cm. Im gering  $C_{org}$ -haltigen Wetland Culmitzsch stellt sich diese

Beziehung nicht ein, auch nicht bei tiefenabhängiger Betrachtung (Abb. 5.2-2). Zusammenhänge zwischen Uran mit  $C_{\text{org}}$  lassen sich also erst bei einer Mindestkonzentration an organischem Kohlenstoff erkennen. Das kann darauf hinweisen, dass sich diese Beziehungen als Folge unterschiedlicher, ggf. mehrerer Prozesse wie Sorption und dissimilatorischer Reduktionsvorgänge erst einstellen, sobald ein Schwellenwert überschritten wird, oder aber, dass der kausale Zusammenhang auch bei geringen  $C_{\text{org}}$ -Gehalten besteht, aber durch andere Prozesse überlagert wird. Im Wetland Culmitzsch scheint der geringe  $C_{\text{org}}$ -Gehalt von unter 3,5 % die Uranfestlegung noch nicht zu steuern. Die hohen Uran- und  $C_{\text{org}}$ -Gehalte im Wetland Zinnborn sind dagegen stark gekoppelt. Betrachtet man dagegen im Substrat des Wetlands Helmsdorf die Konzentrationsverläufe von Uran und organischem Kohlenstoff genauer (Abb. 6.1-4), sieht man einen gegenläufigen Kurventrend in den Proben WLHe6 bis WLHe8, obwohl in diesen der meiste  $C_{\text{org}}$  mit 19 bis 20 % gemessen wurde. Uran ist in diesen drei Horizonten zudem niedriger konzentriert, als in den vier darüber liegenden und dem darunter liegenden Horizont. Uran steht aber auch in diesen Horizonten nicht in linearer Beziehung mit  $C_{\text{org}}$ . Der Verlauf der zu hohen Anteilen gebundenen Elemente N und S ist in Helmsdorf ähnlich wie  $C_{\text{org}}$  nicht mit Uran korreliert. Eine einfache Ableitung einer Uranakkumulation ist aus der Kenntnis des  $C_{\text{org}}$ -Gehaltes also nicht möglich, was auch plausibel ist, wenn man die zahlreichen **Möglichkeiten der Bindungen** betrachtet, die  $C_{\text{org}}$  eingehen kann (Kap. 3.4.4.2), und dann noch die unterschiedlichsten **Prozesse** der Uranfestlegung berücksichtigt (Kap. 3.4.2 und 3.4.3). Dabei steuert die Art des Kohlenstoffs die Prozesse der Uranfestlegung wiederum bedeutend. Falls  $C_{\text{org}}$  vor allem mit Huminstoffen in Verbindung steht, sind Sorptionsprozesse des Urans sehr wahrscheinlich, dabei besonders die stabilen metallorganischen Komplexe (Kap. 3.4.4.2). Wenn organischer Kohlenstoff aber pflanzlich gebunden als Lignocellulose vorliegt, eignet er sich deutlich besser zur metabolischen Verwertung durch dissimilatorische Bakterien, beispielsweise Sulfatreduzierer oder Uranreduzierer (Kap. 3.4.5.2). Das Verhältnis von  $C_{\text{org}}$  zu N liefert Hinweise auf diese Bindungsarten (Kap. 5.2.3.1.5). Im Wetland Zinnborn ist der Abbau der Organik bis zum Huminstoffstadium schon weit fortgeschritten, erkennbar an einem breiten  $C_{\text{org}}$ /N-Verhältnis. Sorption von U an  $C_{\text{org}}$  sollte also bedeutend sein. Im Wetland Helmsdorf liegen Bedingungen vor, die aus dem Verhältnis  $C_{\text{org}}$ /N auf typisch biogene Organik wie in Seesedimenten hindeuten und die dissimilatorische Sulfatreduktion fördern können. Im Wetland Culmitzsch weisen das  $C_{\text{org}}$ /N-Verhältnis und der niedrige  $C_{\text{org}}$ -Gehalt auf minerogenes Ausgangsmaterial hin, das für die bakterielle Sulfatreduktion höchstwahrscheinlich nicht verwertbar ist.

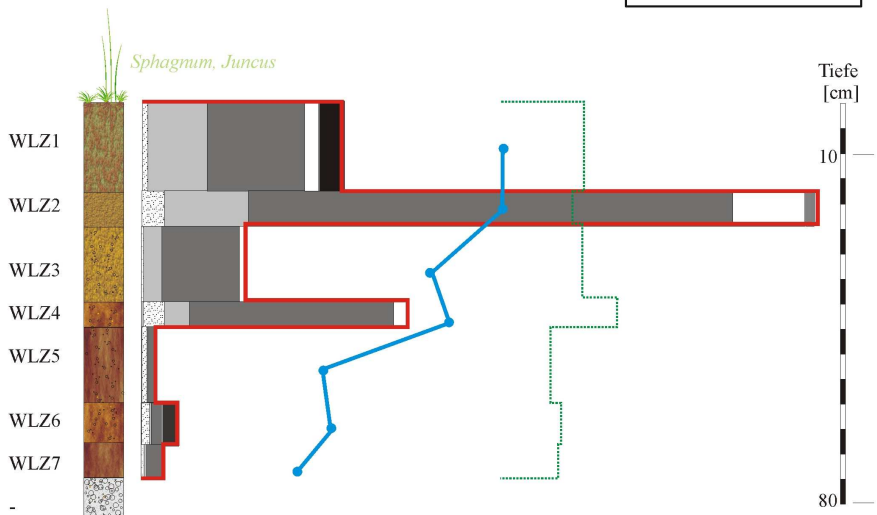
Mit den **Redoxpotenzialen** sind die Urankonzentrationen in keinem der Wetlands korreliert. Laut der  $E_{\text{H}}$ -Messungen könnte Uran in zwei Standorten prinzipiell reduziert worden sein (Kap. 5.2.3.2.1). Kontrastierend dazu findet man die höchsten Urankonzentrationen in den Horizonten, in denen die gemessenen  $E_{\text{H}}$ -Werte keine Reduktion zulassen. Paradoxerweise ist das meiste Uran auch in dem Wetland festgelegt, das hohe Sauerstoffgehalte und damit weder anaerobe noch anoxische Bedingungen aufweist. Diese widersprüchlichen Beobachtungen lassen vermuten, dass zum einen die elektrochemische  $E_{\text{H}}$ -Messung nicht verlässlich ist (s. u.). Zum anderen wurde Uran vermutlich nicht oder nur teilweise durch Reduktion und nachfolgende Ausfällung von U(IV)-Mineralen festgelegt.

Abb. 6.1-4: Säulenprofilardarstellung der im Vertikalprofil beprobten **organischen Substrate** aus den Wetlands Helmsdorf (WLHe1 bis 10, 41 cm), Culmitzsch (WLCu1 bis 5, 42 cm) und Zinnborn (WLZ1-7, 75 cm, + 8 cm anorganisches Sediment). Die Tiefenverteilungen der **Urankonzentrationen** im Substrat (mg/kg) sind als „Treppenplots“ rot dargestellt. Darin ist die Aufteilung der Uranbindungsformen eingetragen (Ergebnisse der sequenziellen Extraktion, vgl. Legende). Rechts daneben sind die gemessenen  **$C_{\text{org}}$ -Gehalte** jedes Substrathorizontes punktuell aufgetragen (blau), ganz rechts die Medianwerte der **Korngrößen** (grün; in  $\mu\text{m}$ , bezogen auf die Kornfraktion < 500  $\mu\text{m}$ ).



#### Uran-Bindungsformen (Legende)

	wasserlöslich
	austauschbar
	säurelöslich
	organisch gebunden
	mit schlecht kristallinen Fe-Oxiden
	mit höher kristallinen Fe-Oxiden
	Restfraktion





#### 6.1.2.5 *Was kann vom Redoxmilieu, den Uran-Bindungsformen und Uranspezies hinsichtlich Mechanismen und Stabilität abgeleitet werden?*

Die in den Substraten fixierten, unterschiedlichen Anteile an anorganischem Schwefel (**TRIS**) belegen in den drei Wetlands deutliche Unterschiede im Ausmaß der mikrobiellen Sulfatreduktion. In Helmsdorf und Culmitzsch deuten die stärker reduzierten Schwefelspezies (AVS, CRS) auf Sulfidmineralbildung, meist Pyrit, hin (Kap. 5.3). Vor allem in den Substraten aus Culmitzsch sind mit einem hohen Anteil an monosulfidisch gebundenem Schwefel (AVS) reduzierende Verhältnisse belegt. Da die Umsetzung in disulfidischen Schwefel (CRS) bisher nur untergeordnet erfolgt ist, kann trotzdem nicht von einer etablierten, langwährenden Sulfatreduktion ausgegangen werden. Im Wetland Helmsdorf nimmt der anorganische Schwefel insgesamt im Mittel nur 23 %, im Wetland Zinnborn sogar nur 2 % des Gesamtschwefels ein; der überwiegende Teil des fixierten Schwefels ist organisch gebunden. Hier hat Pyritbildung infolge mikrobieller Sulfatreduktion quantitativ noch keine große Rolle gespielt.

Auch bestimmte frühdiagenetisch gebildete Mineralphasen in Sedimenten können als Charakteristika für das herrschende Redoxmilieu herangezogen werden. Die Kombination der Ergebnisse der Schwefelextraktion und der Bindungsformanalyse erlaubt auf Grundlage charakteristischer Mineralparagenesen eine **Redoxmilieu**-Zuordnung (Kap. 5.3.4.3) entsprechend einer Klassifikation nach BERNER (1981b). Die Befunde dieser Untersuchungen zeigen für die obersten Dezimeter im Substrat des Wetlands Zinnborn oxisches Milieu an. In den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch ist dagegen sulfidisches Milieu nach der Definition von BERNER (ibid.) dominierend, wobei die sulfatreduzierenden Verhältnisse in Culmitzsch anhand der TRIS-Spezies als am weitesten fortgeschritten eingestuft werden können. Hier enthüllt die Bindungsformanalyse mit zunehmender Tiefe zudem höhere Anteile stabil gebundenen Zinks, möglicherweise in-situ gebildete Zinksulfide. Das redoxensitive Arsen zeigt Ähnliches an und deutet in den anderen beiden Wetlands ebenfalls auf Sulfatreduktion in den tieferen Substrathorizonten hin.

Setzt man diese Milieucharakterisierung einer insgesamt nur undeutlich ausgeprägten Sulfatreduktion zu einer möglichen Reduktion von Uran in Bezug (REYNOLDS & GOLDBERGER 1983, BARNES & COCHRAN 1993, DUFF et al. 1999), kann ebenso abgeleitet werden, dass die Prozesskette der Uranreduktion und nachfolgenden Präzipitation stabiler U(IV)-Minerale zu der erfolgten Uranfestlegung nur unbedeutend bzw. nicht beiträgt.

Auch auf direktem, analytischem Weg waren keine **Uranpräzipitate** zu belegen. Wie mit der Röntgendiffraktometrie (s. o., Kap. 6.1.2.1) gelang auch mit der noch sensibleren Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) kein Nachweis von Uranphasen im Feststoff (Kap. 5.5.1). Letztere Speziierungsmethode erfordert keine kristallinen Mineralphasen, jedoch eine relativ homogene Verteilung der Uranspezies auf der Probenoberfläche, um Uran messen zu können. Diese Voraussetzung war bei den untersuchten Proben nicht gegeben. Als geeignetes Verfahren erwies sich die Röntgen-Absorptionsspektroskopie mit Auswertung des EXAFS-Bereichs der Spektren. Dieses analytisch aufwändige Verfahren wurde für eine geländefeuchte Probe jedes Wetlands herangezogen und zeigte im Wetland Zinnborn deutlich die Präsenz eines Uranyl-Karbonatkomplexes als vermutlich aquatische Spezies mit hoher struktureller Ähnlichkeit zu Uranylkarbonatmineralen. In der Probe des Wetlands Culmitzsch wurde ebenso eine U(VI)-Spezies in Verbindung mit Karbonatmolekülen gezeigt. Uran konnte in zwei Proben also in oxidierter Form nachgewiesen werden, wobei die Möglichkeit besteht, dass die oxidierten Karbonatspezies mineralisiert worden sind. Die Probe aus dem Wetland Helmsdorf zeigte dagegen undeutliche Beziehungen zwischen U(VI), ggf.

auch U(IV), und organischem Kohlenstoff, worin sich die Bildung von organometallischen Komplexen, u. a. von Uranylhumaten, andeuten könnte.

Eine der Hauptmethoden, um die Assoziation des Urans zu weiteren Bodeneinhaltsstoffen zu identifizieren, ist das Verfahren der **sequenziellen Extraktion** von Metallen und toxischen Stoffen wie Uran aus den Wetlands substraten (Kap. 5.4). Das ermöglicht es, die Konzentrationen dieser Stoffe in unterschiedlichen Bindungsformen auf indirektem Weg aufzuklären. Die erfassten Bindungsformen entsprechen verschiedenen Bindungsstärken, die Aussagen zum **ökotoxikologischen Potenzial der Wetlands** zulassen; die Selektivität des Verfahrens ist jedoch eingeschränkt. Die Ergebnisse der Bindungsformanalyse zeigen, dass **Uran** ist in den Wetlands Helmsdorf ( $C_{org}$  1 bis 20 %) bzw. Zinnborn ( $C_{org}$  8 bis 26 %) in fast allen Horizonten vorherrschend unter stark alkalischen Bedingungen remobilisiert werden kann, was eine Bindung an organische Substanz impliziert. In den restlichen sechs unterschiedlichen Bindungsformen sind zusammen meist unter 50 % des Gesamtgehalts von Uran fixiert. Stabilerer Festlegung mit der Tiefe oder ähnliche Tendenzen liegen nicht vor. Im Wetland Culmitzsch, das geringe Urankonzentrationen (62 bis 443 mg/kg U) und  $C_{org}$ -Gehalte bis maximal 3 % aufweist, wurde Uran eher gleichmäßig in solchen Bindungsformen festgelegt, die zusammengefasst einer labilen Bindungsstärke entsprechen (wasserlöslich bis organisch gebunden) und als potenziell mobilisierbar angesehen werden. Nach unten hin steigt hier die Bedeutung der refraktären Bindungsformen (Restfraktion) stetig auf bis zu 44 % an.

Insgesamt ist Uran in den natürlichen Wetlands aber vorwiegend mäßig labil festgelegt. Der Anteil in **organischen Bindungsformen** überwiegt vor allem dort, wo die Substrate die höchsten Anteile an organischem Kohlenstoff aufweisen, wobei keine bzw. in Zinnborn eine mäßige lineare Korrelation zwischen  $C_{org}$  und dieser Bindungsform vorliegt. Es kann von keiner dauerhaft immobilisierenden Wirkung der Wetlands ausgegangen werden. Wenn sich die Umweltbedingungen ändern, werden signifikante Anteile des Urans desorbiert und in der wässrigen Phase verfügbar. Auch im Zuge des natürlichen Abbaus der organischen Substanz droht eine Remobilisierung des Urans. Die unterschiedliche Verteilung der Bindungsformen in den Einzelhorizonten jedes Wetlands zeigt weiterhin an, dass Uran an verschiedene Spezies und Bodenfraktionen gebunden ist. In manchen Horizonten liegt sogar eine annähernd gleichmäßige Aufteilung in alle Bindungsformen vor, von wasserlöslich bis strukturell fixiert, wodurch jegliche Schwankungen im pH- oder Redoxmilieu eine Freisetzung von Uran bewirken können.

Im Bezug auf die **Nachhaltigkeit** der Uranfestlegung in den untersuchten Wetlands ist zu folgern, dass externe Störungen der Gleichgewichte, beispielsweise saisonale Wasserstandsänderungen oder Fluktuationen der mikrobiologischen Aktivität, Uran aus dem Substrat remobilisieren. Das beeinflusst nicht nur den Transport von Uran, sondern auch die Bioverfügbarkeit und Toxizität. Die wenigen, bisher dokumentierten Bindungsformanalysen von Uran deuten wie diese Untersuchungen darauf hin, dass eine Uranfixierung in Wetlands nur garantiert werden kann, wenn stabile Gleichgewichtsbedingungen aufrecht erhalten werden.

Die Befunde der Bindungsformanalyse (diese Arbeit und weitere Literaturdaten, Tab. 5.5.4-2) lassen im Hinblick auf die **Prozessidentifikation** ableiten, dass Uranreduktion generell, nicht nur parallel zu den Bedingungen der mikrobiellen Sulfatreduktion, keinen hohen Beitrag zur Uranakkumulation in natürlichen Wetlands leistet.

Die Ursache, weshalb Uran in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch trotz vorliegender, wenn auch untergeordneter Sulfatreduktion und trotz hoher gelöster Sulfatkonzentrationen und sulfidbildender Elemente nicht in reduzierter Form festgelegt wird, bleibt zu diskutieren. Der pH-Wert ist für Uranreduzierer ideal. Toxische Stoffe, die Sulfatreduzierer am Wachstum hindern können, wie Cu und

$\text{Ni}^{++}$  (Kap. 3.4.3.4), liegen nur in geringen Konzentrationen in der Lösung vor. Dagegen könnte die **Dominanz anderer Redoxprozesse** eine dissimilatorische Uranreduktion verhindern (vgl. Kap. 3.4.3.4), doch auch dafür gibt es wenige Anzeichen; möglicherweise sind aber andere Bakterienspezies besser adaptiert, als die Sulfatreduzierer (Kap. 3.4.1). Für intensive Eisenreduktion, Manganreduktion oder Nitratreduktion können die Gehalte der Elektronendonatoren  $[\text{Fe(III)}, \text{Mn(IV)}, \text{N(VI)}]$  und der Endprodukte  $\text{Fe(II)}, \text{Mn(II)}$  und  $\text{N}_{2(\text{g})}$  indikativ sein. Mäßige bzw. leichte Reaktionen auf den durchgeführten Manganest deuten in den Helmsdorfer Substratproben WLHe1 und WLHe2 auf ein fortgeschrittenes Redoxmilieu mit Manganreduktion hin (Tab. 5.2-1). Mangan steht auch als Elektronendonator in hohen gelösten Konzentrationen zur Verfügung und übertrifft in allen Wetlands ungewöhnlicherweise sogar die Fe-Konzentrationen, wobei ausschließlich  $\text{Fe(III)}$  bestimmt wurde. Im Sediment ist dagegen mehr Eisen als Mangan festgelegt (Kap. 5.2.3). Undeutliche Anzeichen für Sulfatreduktion, aber auch für Methanogenese lieferten die Gasmessungen im Wetland **Helmsdorf** (Tab. 4-8). Es ist möglich, dass stabile U(VI)-Karbonatkomplexe vor allem in diesem karbonatreichen Wetland das Ausmaß der Wirkung einer Sulfatreduktion auf Uran vermindern (vgl. Diskussion in Kap. 3.4.3.4). Insgesamt ist aber sulfidisches Milieu nach der Definition von BERNER (1981b) belegt. Obwohl sich beispielsweise die dissimilatorische Eisen- und Sulfatreduktion gegenseitig nicht ausschließen (Kap. 3.4.1), können diese Befunde in der Gesamtheit nur durch starke Fluktuationen im Redoxmilieu erklärt werden.

Die am stärksten etablierte Sulfatreduktion im Wetland **Culmitzsch** ist mit den niedrigsten Uran-Feststoffgehalten gekoppelt, die zudem meist in labilen Bindungsformen vorliegen. Zur Tiefe hin nimmt die stabile Bindung (HF-löslich) zu. Uranreduktion scheint aber auch hier kein effizienter Festlegungsprozess zu sein. Die Ursache ist vermutlich das geringe Angebot an organischer Substanz ( $< 3\% \text{ C}_{\text{org}}$ ), insbesondere an verfügbarem  $\text{C}_{\text{org}}$  (s. o.), wodurch bakterielle Dissimilationsprozesse gehemmt sind (Kap. 3.4.5.2).

Für das Wetland **Zinnborn** ist oxisches Milieu in den obersten Horizonten nachweisbar (TRIS, Kap. 5.3.4), sowie hohe Nitratgehalte (vgl. Kap. 3.4.1), wodurch sulfatreduzierende Bedingungen ausgeschlossen sind. Nitrat fördert zudem die Reoxidation ggf. reduzierter Uranspezies (Kap. 3.4.3.4). Im Gesamtprofil ist Schwefel überwiegend organisch festgelegt, der anorganische Anteil besteht zudem vorherrschend aus der am geringsten reduzierten S-Spezies (DMFS). Uranreduktion ist ganz offensichtlich ohne Bedeutung, obwohl das Substrat mit den höchsten Anteilen an  $\text{C}_{\text{org}}$  (bis 26 %) eigentlich dissimilatorische Reduktionsprozesse fördern müsste. Da das Substrat aber v. a. aus *Sphagnum*-Biomasse aufgebaut wird, müsste der Kohlenstoff v. a. in phenolischen, dem Lignin ähnlichen Verbindungen vorliegen, die schlecht metabolisiert werden (vgl. Kap. 3.4.5.2). Dieses Substrat fördert eher die Bildung von Huminstoffen, und damit die Sorption von Uran (s. o.). Die in diesem Wetland bedeutende Biosorption (Kap. 3.4.3.4) könnte die Bioreduktion von Uran sogar verhindern (DUFF et al. 1999). Möglich ist auch, dass der metabolisierbare Anteil des Substrates verbraucht ist und die Nachbildung von Streustoffen über absterbende Pflanzen zu langsam erfolgt. Auffällig ist, dass Uran im Wetland Zinnborn trotzdem höchst effektiv akkumuliert wurde, mit Werten fast bis zu 22.000-fach im Vergleich zur Lösungskonzentration (s. o.). Obwohl Uran überwiegend an die organische Bodensubstanz gebunden ist (Kap. 5.4), wird es bedeutend und offenbar stabil zurückgehalten. Mögliche Remobilisierungsereignisse sind anhand der Urankonzentrationen in der Wismut-Messstelle M232 (Tab. 5.2-22), die sich ca. 100 m stromabwärts des Wetlands befindet, bei Langzeitmessungen (von 01/2000 bis 02/2003 monatlich eine Analyse) nicht nachweisbar, was für eine hohe Effizienz der Rückhaltung spricht. In den Wintermonaten stiegen die Urankonzentrationen jeweils geringfügig an, mit einer maximalen Abweichung von 37 % vom Mittelwert der Zeitreihe.

### 6.1.2.6 *Bedeutung der strukturellen Komposition für die Wirksamkeit in der Uranrückhaltung*

Die Methodik der **Kontakt-Autoradiografie** ermöglichte eine visuelle Darstellung der Uranverteilung in ausgewählten Sedimentproben der Wetlands. Auf diese Weise konnte bei Proben, die mit möglichst unbeeinflusster Sedimentstruktur eingesetzt wurden, eine **relativ homogene, feine Verteilung** von Uran bzw. der emittierten Alphateilchen gezeigt werden. Daraus treten kleinräumig einige Zonen mit höherer Urananreicherung hervor, die möglicherweise mit Anreicherungen organischer Komponenten in Verbindung stehen. Korngrößenfraktionierte Untersuchungen belegen für die Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch die höchsten Urangehalte in der Grobfraction, entsprechend den Korngrößen Sand und Kies. In den Proben des Wetlands Zinnborn, in denen insgesamt deutlichere Bereiche mit höheren Urankonzentrationen hervortreten, sind feinere Korngrößen, die ungefähr der Schlufffraktion entsprechen, der primäre Träger des Urans. Mikroskopisch fallen gehäuft organische Filamentstrukturen auf.

Die Befunde der **REM-EDX-Analytik** tragen zur Identifikation von Prozessen der Uranfestlegung im Wetlandssubstrat entscheidend bei. Ein direkter Nachweis von Uran-Festphasen ist mit den REM-Aufnahmen auch nicht im BSE-Modus gelungen. Uran wurde von den chemischen Signalen her immer in Kombination mit **Aluminium** gefunden, wobei diese beiden Elemente in allen EDX-Spektren mittel bis hoch linear korreliert sind. Trotzdem zeigen nicht alle REM-Aufnahmen, an denen Uran lokal nachgewiesen werden konnte, Anzeichen Al-haltiger Mineralphasen. In wenigen Ausnahmen wurden hohe Uransignale offenbar direkt auf der freien Oberfläche von Mikroorganismen, vermutlich terrestrischen Algen, und nicht identifizierbaren, gekammerten Strukturen gemessen. Aber Uran war an keiner der Stellen, an denen es chemisch nachgewiesen werden konnte, in Form eines Präzipitates zu identifizieren. Uran ist wahrscheinlich in molekularem Maßstab sorbiert, oder aber in Form von Nanopartikeln präzipitiert (Kap. 3.4.5.4), die bei Größen im nm-Bereich mit REM nicht detektierbar sind. Für Aluminium gilt Ähnliches.

Die meisten Urannachweise gelangen auf **Al-reichen Aggregaten**, die größere, lockere **Agglomerate** bilden. Diese enthalten das gesamte für Tonminerale mögliche Elementspektrum, das oft dem Chemismus von Kaolinit oder Nontronit ähnelt, bei zusätzlich meist hohen C-Gehalten. Teilweise ist in diesen Agglomeraten feinverteilter Pyrit erkennbar. Es ist unklar, ob es sich bei den Agglomeraten um authigene Mineralneubildungen, oder um eingetragene oder in-situ gebildete Huminstoffe handelt. Es ist keine Mineralstruktur ausgebildet.

Ähnlich erscheinende Al-U-Aggregate mit ausgeprägterer Feinstruktur weisen die höchsten Urankonzentrationen auf, wobei lokal 2,7 Gew.-% gemessen wurden. Sie bilden entweder ebenfalls eigenständige, kompakter aussehende Agglomerate, oder aber **Überzüge** auf anderen Strukturen. Es könnte sich um kolloidale Bildungen von Tonmineralen handeln, möglicherweise mit organischen Überzügen („Coatings“) assoziiert (vgl. Kap. 3.4.3.9). Die genannten anderen Strukturen sind morphologisch teils als Minerale zu erkennen, öfter aber als regelmäßig geformte, langgestreckte organische Strukturen. Die **organischen Filamentstrukturen** scheinen Uran mit den o. g. Ausnahmen vor allem dann zu binden, wenn ihre Oberfläche erkennbare Überzüge von Al-reichen Aggregaten trägt, oder zumindest der Eindruck einer „Aufrauung“ vorliegt. Das müssten aufgrund der EDX-Spektren ähnliche Spezies wie in den Al-reichen Aggregaten sein, jedoch im kleineren Maßstab bis zum Nanometerbereich. Die rauen Oberflächen der Filamente enthalten im Vergleich zu glatten Oberflächen höhere Konzentrationen an P und C, neben Fe, Al, Ca, Si, S, Na, und oft relativ viel Uran. Trotz des Chemismus, der auf Schichtsilikate hindeutet, sind teilweise nur undeutlich Partikel bzw. Mineralisationen zu erkennen. Die Organismen selbst sind als Pflanzen (**Algen, Moospflanzen**) oder Mikroben (**Pilze**) zu identifizieren.

Die meisten Anzeichen sprechen dafür, dass diese **Al-reichen Aggregate** eine **Voraussetzung** für die Anreicherung von Uran auf den organischen Oberflächen darstellen. In keinem einzigen Fall konnte eine klare Assoziation zwischen Uran und identifizierbaren Tonmineralen bzw. Sekundärausfällungen z. B. des Eisens in Mineralstruktur gezeigt werden. Diesen Mechanismen wird in Wetlands eine hohe Bedeutung eingeräumt (Kap. 2.2.2.1, Kap. 3.4.2.3). Abweichend davon scheint Uran hier in molekularer Form fein verteilt an Oberflächen anorganischer, kolloidaler Bildungen bzw. Mineralvorstufen und evt. organischer Komponenten festgelegt zu sein.

#### *6.1.2.7 Schlussfolgerungen: Welche Prozesse steuern die Uranfestlegung in den natürlichen Wetlands?*

In den drei detailliert untersuchten Wetlands Helmsdorf, Culmitzsch und Zinnborn wurden Schwermetalle und toxische Stoffe aus den überwiegend an der Oberfläche einfließenden Sickerwässern in unterschiedlichem Ausmaß angereichert. Die Untersuchungen zielten primär auf die Identifizierung der Mechanismen der Uranfestlegung in den Wetlands substraten. Die dort vorliegenden Uranarchive können auf drei Hauptprozesse zurückgeführt werden. Neben sekundären Umlagerungen nach einer primären Sorption gelöst antransportierten Urans spielen untergeordnet die Filterung und Sedimentation partikulär über den Wasser- und Luftweg eingetragenen Urans und der strukturelle Einbau von Uran in stabile Minerale eine Rolle (Abb. 6.1-1).

Für alle drei Wetlands können übereinstimmend folgende **Beobachtungen** festgehalten werden:

- Uran aus der Wasserphase wird im Wetland akkumuliert.
- Uran wird in Substrathorizonten bis zu 22.000-fach gegenüber der Lösungskonzentration [ppm] angereichert.
- Uran ist im Porenwasser einiger Substrathorizonte thermodynamisch übersättigt.
- Der Eintrag gelösten Urans ist zum Teil offensichtlich an andere Faktoren geknüpft, z. B. den Gehalt an DOC und die Gesamthärte im Wetland Zinnborn oder den Phosphatgehalt in Bereichen des Wetlands Culmitzsch. Diese Assoziationen treten bei der Betrachtung der auf Silicium normierten Analysewerte in Form linearer, positiver Korrelationen hervor.
- Der Standort mit den niedrigsten Gehalten an  $C_{org}$  weist die geringste Urananreicherung auf. Die Substrathorizonte mit den höchsten Gehalten an  $C_{org}$  enthalten nicht die höchsten Urankonzentrationen.
- Im Substrat der organikreichen Wetlands Helmsdorf und Zinnborn sind die auf Zirkon normierten Konzentrationen von  $C_{org}$  und U korreliert.
- In den organikreichen Wetlands bzw. Substrathorizonten ist Uran hauptsächlich mit der organischen Bodenfraktion assoziiert.
- Die höchsten Urankonzentrationen sind in den ersten Dezimetern unterhalb der Substratoberfläche akkumuliert.
- Im Durchschnitt sind ca. 80 % des gesamt festgelegten Urans der Substrate als remobilisierbar einzustufen.
- Direkte Redoxpotenzial-Messungen sind nicht aussagekräftig und liefern im Vergleich zu anderen physikochemischen und mineralogischen Parametern paradoxe Messwerte. Bedingungen einer Uranreduktion lassen sich daraus nicht ableiten.

Hinsichtlich der **Prozesse und Mechanismen**, die hinter diesen Beobachtungen stecken, lässt sich zusammenfassend ableiten, dass vieles, was bisher v. a. auf Grundlage von Laborstudien auch für

Wetlands favorisiert wurde (Kap. 3), bei den untersuchten Standorten **untergeordnet** ist oder sogar ausgeschlossen werden muss:

- Es gibt keine Hinweise auf Sorption von Uran an Fe- oder Mn-Verbindungen im Substrat.
- Es gibt keine Hinweise auf eine langanhaltende Sulfatreduktion. Die Sulfatreduktion steigt mit der Tiefe nicht weiter an. Zur Beurteilung wurden reduzierte Schwefelspezies herangezogen. Diese sind mit Uran nicht korreliert.
- Uranreduktion ist aufgrund der Redoxbedingungen und Bindungsform in den Horizonten mit den höchsten Urananreicherungen auszuschließen.
- Die Deposition primärer und die Ausfällung sekundärer Uranminerale ist unbedeutend.
- Organischer Kohlenstoff ist eine wichtige Voraussetzung für Urananreicherungen, wobei es sich um komplexe Beziehungen zwischen  $C_{org}$  und U handelt. Bei niedrigeren  $C_{org}$ -Gehalten ist kein Zusammenhang zwischen  $C_{org}$  und U auffällig; erst ab höheren Gehalten ist  $C_{org}$  eine erkennbare Voraussetzung für die Urananreicherung im Feststoff.
- Es erfolgt eine Pflanzenaufnahme von Uran, sie ist aber an den Uranakkumulationen in den Wetlands nur unbedeutend beteiligt.

Dagegen lassen sich aus den nachfolgenden **Beobachtungen** andere Festlegungsmechanismen ableiten:

- Uran ist in Proben aus den Wetlands Culmitzsch und Zinnborn als Uranyl-Karbonatkomplex direkt nachweisbar. Im Wetland Helmsdorf liegt vermutlich Uranylhumat vor. Die Komplexbildungen in diesen Substratproben sind unbeeinflusst vom Karbonat- bzw. Humusgehalt bzw. konträr dazu.
- Uran ist überwiegend an die organische Bodenfraktion gebunden, wobei die Fraktion, die der Ton-Korngröße entspricht, die geringsten Uranakkumulationen zeigt.
- Im Wetland Zinnborn stehen filamentöse Strukturen im Schluff-Korngrößenbereich mit den höchsten Urankonzentrationen in Verbindung.
- Uran ist im molekularen Maßstab direkt mit mikrobiologischen oder pflanzlichen Oberflächen assoziiert, welche durch Pilze, Algen und Moospflanzen im Substrat angeboten werden.
- Aluminiumreiche Aggregate im kolloidalen Maßstab enthalten Uran, wobei die Al- und U-Gehalte mittel bis hoch korreliert sind.
- Punktuell erreicht Uran in Al-reichen Aggregaten Konzentrationen von annähernd 3 %.
- Der Chemiesmus der U-Al-Aggregate zeigt Ähnlichkeiten zu Kaolinit.
- Uran war in keinem einzigen Fall mit elektronenmikroskopisch identifizierbaren Tonmineralen oder anderen Sekundärmineralstrukturen in Verbindung zu bringen.

Als **wichtigste Festlegungsmechanismen** für die Beobachtungen aus dem Wetland Zinnborn werden hier vorgeschlagen:

- Biosorption von Uran an Pilzen, Algen und Moosprotonemen: Wahrscheinlich handelt es sich um Uranylspezies, die in molekularer Form direkt auf den Oberflächen organischer Komponenten sorbiert sind. Mit höher auflösenden Methoden könnte gezeigt werden, ob dispergierte Uran-Nanopartikel zu dieser Uranfestlegung beitragen. Dabei könnte es sich auch um reduzierte und in-situ ausgefällte Uranspezies in Mineralform handeln.
- Anorganische Sorption oder Inkorporation: Uran wird an aluminiumreichen, anorganischen Aggregaten sorbiert oder durch Mitfällung bzw. Okklusion inkorporiert.
- Biosorption der uran- und aluminiumreichen Aggregate: Diese Aggregate sind in den meisten Fällen über Biosorption festgelegt.

#### 6.1.2.8 Zusammenfassendes Modell zur Uranfestlegung in den Wetlands

Die aufgeführten Fakten und Interpretationen werden zu einem **Modell** zusammengeführt, wobei zwischen der kurzfristigen Uranakkumulation und der dauerhaften Uranfestlegung unterschieden wird. Chemische Komplexe mit dem Uranylion scheinen insbesondere für den **Transport** in die Wetlands eine Rolle zu spielen. In Substrathorizonten der Wetlands mit niedrigem bis mittleren Karbonatgehalt (4 bzw. 12 % Calcit, 51 bzw. 6 % Humus) wurden Uranyl-Karbonatokomplexe analytisch nachgewiesen, in einem karbonatreichen Horizont (27 % Calcit, 28 % Humus) ein vermutetes Uranylhumat. Im Substrat wird das meiste Uran in organikreichen Bodenfraktionen mit Korngrößen, die Schluff entsprechen, gelagert (Wetland Zinnborn). Es sind aber bis zu 37 % des Gesamturans<sup>42</sup> in den Substraten wasserlöslich, also unmittelbar verfügbar (im Durchschnitt 9 %). Bei der **primären, kurzfristigen Akkumulation** von Uran im Substrat dominieren schwache Sorptionsvorgänge, dabei v. a. Biosorption oxidierter Uranspezies. Uran liegt in molekularer Form sorbiert an Pilzen, Algen und Moos-Protonemen vor, oder aber fein verteilt und mit REM nicht darstellbar in Form ausgefallter Nanopartikel, welche durch Reduktion entstanden sein könnten. Die assoziierte Biomasse ist jedoch leicht abbaubar, mit dem Resultat einer Solubilisierung oder eines kolloidalen Transportes von Uran.

Innerhalb des Substrates ist die Festlegung durch Phytoextraktion nur untergeordnet. Das meiste Uran findet man nicht in den Pflanzen, sondern angelagert an die Biomasse. Dabei scheinen aluminiumreiche Aggregate im Kolloidmaßstab mit einem Chemismus ähnlich Kaolinit für die **dauerhafte Uranfestlegung** in Kombination mit Biomasse (Pilzhyphen, Algen oder Moos-Partikel) bedeutsam zu sein. Die meisten Anzeichen sprechen dafür, dass Al-reiche Aggregate für die Anreicherung von Uran auf den organischen Oberflächen sogar eine Voraussetzung bilden. Uran ist in den Aggregaten durch chemische Sorption oder über Mitfällung bzw. Okklusion fixiert. Diese mittels REM-EDX darstellbaren, uranhaltigen, Al-reichen Aggregate im kolloidalen Maßstab können Vorstufen von Tonmineralen, Al-Oxyhydroxide oder Huminstoff-Agglomerate darstellen. Der hohe C-Gehalt sollte von organischem Kohlenstoff aus den vermuteten Huminstoffen selbst herrühren, oder von den Organismen, an denen die Aggregate angelagert sind. Wenn die Biomasse abgebaut wird, wird das derartig angelagerte Uran vermutlich nicht gelöst, sondern bleibt in Assoziation mit den anorganischen Aggregaten. Die chemische Form und die Größe dieser Uranspezies bzw. uranhaltigen Phasen entscheidet, ob ein Austrag aus dem Wetland erfolgt, oder die erneute Festlegung in unmittelbarer Umgebung. Die ermittelten hohen Anreicherungen sprechen für Zweiteres, resultierend in einer längerfristigen Uranfixierung innerhalb des Substrates.

Eine weitere Identifikation der uranreichen Phasen ist mit den angewendeten Methoden nicht möglich. Höher auflösende Analysemethoden (s. u.) könnten zur Strukturaufklärung beitragen und damit eine Präzisierung des spezifischen Sorptionsprozesses ermöglichen. Weiterhin betonen die Untersuchungen die Notwendigkeit mikrobiologischer Ergänzungsstudien, um detaillierte Entfernungspfade aufzuklären (s. u.).

Zu berücksichtigen ist, dass dieses Festlegungsmodell nur aus dem uranreichsten Horizont (WLZ2) des Wetlands Zinnborn gewonnen werden konnte, da nur dort Uran über REM-EDX nachweisbar war. Für die anderen beiden Wetlands deuten die gesammelten Fakten auf **weitere Prozesse** hin. So ist das organische Substrat im Wetland Zinnborn stärker abgebaut. Es weist daher eine höhere Tauglichkeit als Sorptionspartner auf, z. B. für den U(VI)-Ionenaustausch, wohingegen es sich in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch vor allem als metabolisierbare Kohlenstoff- und Energiequelle eignet.

<sup>42</sup> Maximalwert der 22 untersuchten Substrathorizonte.

Im Wetland **Zinnborn** deutet alles darauf hin, dass der hohe organische Anteil des Substrates ursächlich mit der hohen Uranakkumulation in Verbindung steht. Gelöstes Uran wurde aus der Wasserphase abgereichert und im Wetland aufkonzentriert. Die sorptive Bindung an die organische Bodenfraktion (Organismen und evt. Huminstoffe) ist belegt, wobei es sich bei der nachgewiesenen Assoziation zu Al-reichen Agglomeraten um komplexe, vermutlich mehrphasige Wechselwirkungen handelt. Durch Milieuänderungen (pH-Anstieg, Oxidation) kann ein Großteil des Urans zusammen mit der Bodenorganik in Lösung gebracht werden. Während dieser Prozess durch die sequenzielle Extraktion gezeigt wurde, bleibt unklar, inwieweit daraus echt gelöstes Uran, Nanopartikel oder kolloidale Spezies resultierten. Die Uranphasen, die dagegen in stabiler Bindungsform in der Residualphase gefunden wurden, sind höchstwahrscheinlich partikulär eingetragen worden (Horizont WLZ6). Aufgrund der hohen Distanz zu den Kontaminationsquellen und fehlender Primärmineralisationen im Untergrund ist die Einblasung uranhaltiger Feinstäube für diesen Anteil des Uranarchivs plausibel, oder aber ein Einzelereignis übergelauener Schlämme in der IAA Dänkriz I (Kap. 5.1.2.1). Trotz der auf Grundlage der Bindungsformanalyse erfolgten Beurteilung als mäßig stabile Uranfestlegung ist dieses Wetland sehr effizient in der Urananreicherung, was sich in Konzentrationen von annähernd 1 Prozent Uran im Substrat ausdrückt, welche sekundär v. a. aus dem einfließenden Wasser über den Zeitraum von maximal 50 Jahren angereichert wurden.

Im Wetland **Helmsdorf** sind die relativ hohen Gehalte an  $C_{org}$  und Uran im Substrat hoch korreliert. Uransorption an kohlenstoffreiche Feststoffe, möglicherweise kolloidal eingetragene Huminstoffe, könnte den zugrunde liegenden Mechanismus für die primäre Uranakkumulation im Substrat darstellen. Das meiste Uran ist weiterhin wie im Wetland Zinnborn mit der organischen Bodenfraktion assoziiert und daher nur mäßig stabil festgelegt. Hier ist der Abbau der Organik weniger weit fortgeschritten als in Zinnborn, weshalb Wechselwirkungen mit Huminstoffen eine geringere Bedeutung haben sollten. Die organische Substanz müsste Biosorption oder Bioakkumulation an bzw. in Pflanzen oder Mikroorganismen begünstigen. Im EXAFS-Spektrum einer untersuchten Probe (WLHe4) scheint sich dennoch eine Bedeutung von Uran-Huminstoff-Verbindungen anzudeuten. Für Uranreduktion gibt es keine Hinweise, zieht man die mikrobielle Sulfatreduktion als Maßstab heran. Ein Teil des meist sehr geringen Urananteils im Substrat, der erst durch aggressive Extraktionsmittel wie Flusssäure mobilisiert werden kann, ist aufgrund der Nähe zur Kontaminationsquelle wahrscheinlich als Feststoff eingetragen, und nicht in-situ reduziert und ausgefällt worden. Auch die Einblasung partikulärer Uranspezies ist hier von Relevanz, wie aus der Hintergrundkonzentration einer Bodenprobe aus der Umgebung des Wetlands abzuleiten ist.

Im Wetland **Culmützsch** schwankt die chemische Zusammensetzungen der einzelnen Substratlagen stärker, was sich vermutlich als Folge von Variationen in den einfließenden Sickerwässern bzw. Eintragspfaden oder in der diagenetischen Entwicklung darstellt. Insgesamt ist in dem fast ausschließlich anorganischen Substrat wenig Uran akkumuliert (62 bis 443 mg/kg), obwohl die Eintragskonzentrationen mit den anderen Standorten vergleichbar sind. Das Wetland ist also wenig effizient, wobei die Uranretention in unterschiedlichen Bindungsformen in diesem Wetland zweigeteilt ist: Uran wurde indirekt zu vergleichbaren Anteilen in allen Bindungsformen nachgewiesen, wobei es oberflächennah überwiegend in labile Formen aufgeteilt ist, zur Tiefe hin aber die stabile Festlegung zu dominieren beginnt. Für dieses Wetland ist der Eintrag partikulären Urans über den Wasserpfad plausibel, da die Kontaminationsquelle, ein Tailingsbecken, unmittelbar benachbart ist. Im Unterschied zu den anderen beiden Standorten können in diesem Wetland auch Uranpartikel aus dem Untergrund mobilisiert worden sein. Die tieferen Substrathorizonte enthalten dementsprechend höhere Urananteile in struktureller Bindung. Plausibel wären bei dem vorliegenden sulfidischen Milieu aber auch Prozesse, die zur Uranreduktion und sekundären Ausfällung bzw.



Umvteilung von Uran führen. Dennoch spielt Uranreduktion trotz der ersten Anzeichen dissimilatorischer Sulfatreduktion auch hier keine Rolle. Aus dem EXAFS-Spektrum einer Probe dieses Wetlands ist ein Uranyl-Karbonatokomplex abzuleiten.

#### *6.1.2.9 Schlussfolgerungen für die Anwendbarkeit von Wetlands*

Bei den insgesamt dokumentierten Bindungsformanalysen von Uran in natürlichen Wetlands wurde Uran überwiegend in labiler oder mäßig labiler Bindung nachgewiesen. Diese Befunde scheinen wie die hier erfolgten Untersuchungen darauf zu verweisen, dass eine Uranfixierung in Wetlands nur garantiert werden kann, wenn stabile Gleichgewichtsbedingungen aufrecht erhalten werden. Andererseits deutet das dargelegte Modell für das Wetland Zinnborn insbesondere mit der Unterscheidung zwischen einer primären und einer dauerhaften Uranfestlegung darauf hin, dass die Beurteilung der ablaufenden Prozesse allein auf Grundlage einer sequenziellen Extraktion nicht ausreicht. Das wird weiterhin durch die sehr hohe **Anreicherungs-effizienz** des Wetlands Zinnborn demonstriert, welches Uran offensichtlich auch nachhaltig effizient aus der Wasserphase heraus akkumuliert. Zur Uranfestlegung tragen dort dennoch keine der Prozesse bei, die bisher als einzig nachhaltig beurteilt werden, nämlich Reduktion und Ausfällung stabiler Uranminerale. Gelingt es daher, die im Wetland Zinnborn erkannten **Prozessketten** nachzubilden, ist der Einsatz künstlicher Wetlands zur primären Uranentfernung aus gering bis mäßig belastetem Wasser ein vielversprechendes Verfahren. Auch wenn keine Uranmineralisation erfolgt, sind natürliche Wetlands verlässliche Uranakkumulatoren, von denen nach dem bisherigen Untersuchungsstand kein deutliches Risiko erhöhten Uranaustrags ausgehen muss.

Die Auswirkungen von Milieuveränderungen wurden jedoch in der **Langzeitperspektive** bisher nicht detailliert untersucht. Einschränkend muss deshalb angenommen werden, dass natürliche und künstliche Wetlands im Laufe der Jahre und Jahrzehnte als Kontaminationsquelle wirken könnten, wenn sie nicht von Vorflutern abgekoppelt sind. Für uranakkumulierenden Wetlands kann jedoch eine fortwährende geochemische und ökologische Isolierung aus Oberflächen- und Grundwässern nicht garantiert werden - zumindest nicht in Zeitskalen, die für Endlager oder sogar Lagerstättenbildung in Betracht kommen. Um die Relevanz dieser Überlegungen beurteilen zu können, müssen Studien mit langfristigem Monitoring angesetzt werden.

#### *6.1.2.10 Ausblick*

Die Untersuchungen natürlicher Wetlands haben eine hohe **Signifikanz** für den technologischen Einsatz künstlicher Wetlands. Den bisherigen, oft negativen Erfahrungen mit „constructed wetlands“ zur Uranrückhaltung kann demzufolge durch **Verbesserungen** begegnet werden. Es lässt sich eine große Bedeutung der beobachteten aluminiumreichen Agglomerate für die Uranfestlegung ableiten. Falls sich Uran auf der Oberfläche dieser kolloidalmaßstäblichen Phasen abgelagert, sollte eine Vielzahl solcher Oberflächen zur Verfügung stehen. Wird Uran dagegen strukturell eingebaut oder okkludiert, ist die Bildungsrate von Bedeutung. Zukünftige Studien sollten daher auf die Frage zielen, wie die Bildung dieser Bindungspartner für Uran gefördert werden könnte und wie stabil diese unter Wetland-Bedingungen sind. Dabei ist u. a. zu verhindern, dass die hydraulischen Eigenschaften des Wetlandsubstrates durch diese Sekundärphasen abnehmen. Es ist also ggf. die Durchströmung zu regeln. Weitere Nachsorgemaßnahmen und Nachfolgelösungen sind in Kap. 6.2 erläutert.

Neben der **technischen Verbesserungsmaßnahmen** zeigen die Untersuchungen besonders die Notwendigkeit der Konzentration auf vermehrte wissenschaftliche Untersuchung der „**Bio-Geo-Interaktionen**“ in Wetlands. Es empfiehlt sich, diese auf eine Kombination der Wetlands mit einer

gezielt geförderten Biosorption, Phytostabilisierung und auch Bioreduktion auszurichten, da diese natürlichen Prozesse hohe Uranrückhalteraten versprechen (Kap. 3.4.3 und 3.4.4).

Es wurde gezeigt, dass mittels REM-EDX aus den visuellen Beobachtungen, kombiniert mit Mikroanalytik und optischer Mikroskopie, grundlegende Diskussionen der Festlegungsmechanismen von Uran in den natürlichen Wetlands möglich sind. Es können jedoch keine detaillierteren Aussagen zu den Wechselwirkungen zwischen Uran und Feststoffoberflächen bzw. den einzelnen Elementen, insbesondere von U zu Al, getroffen werden. Zur Lokalisierung des Urans in molekularem Maßstab und damit zum besseren Verständnis der Festlegungsprozesse (Bioakkumulation, Komplexbildung, struktureller Uraneinbau, Präzipitation von Uran-Nanopartikeln) können Untersuchungen mit der höher auflösenden Transmissionselektronen-Mikroskopie (**TEM**) beitragen (vgl. TSEZOS et al. 1997), sowie gezielte weitere Speziationsuntersuchungen mit **XAS**-Methoden, um Bindungspartner auf molekularer Ebene zu identifizieren (vgl. Kap. 5.5.1.2).

Möglichkeiten, um die an der Uranfestlegung beteiligten Mikroorganismen nach der Gattung zu identifizieren und ggf. direkte Akkumulationspfade zu detektieren, umfassen die **DNA**-Isolation von der Probenoberfläche mit nachfolgender Analyse insbesondere mittels DGGE (Denaturierende Gradienten-Gelelektrophorese) (z. B. LONG 2006). **Biomarker**-Analytik (z. B. CHANG et al. 2001a) könnte bei der Identifikation des mikrobiologischen und pflanzlichen Materials hilfreich sein. Über die Extraktion geeigneter Biomarker, welche die Auswirkungen von Uran auf den Stoffwechsel anzeigen, könnte die Aktivität dieser Markersubstanzen bestimmt und daraus auf Reaktionsabläufe geschlossen werden. Dazu können auch Analysen von **Selten-Erd-Elementen** in der Lösung beitragen. Erste Untersuchungen an Pilzen deuten an, dass aus dem Fraktionierungsmuster von Selten-Erd-Elementen zwischen Prozessen der Uransorption am Organismus und der Bioakkumulation (Aufnahme im Organismus) unterschieden werden kann (Kap. 3.4.3.8).

Mit weiterer Identifikation der wirksamen Prozesse sollte es möglich sein, **echte passive Systeme** zu schaffen, die sich mit einer adaptierten und optimierten Biozönose aus Substrat, Bakterien und Pflanzen selbst regulieren (vgl. Kap. 6.2.6.2). Solche Wetlands gliedern sich nach dem Ende der kalkulierten Betriebsdauer idealerweise in den Untergrund ein. Das könnte im Fernziel möglicherweise zur Bildung neuer **Uranlagerstätten** führen. Dieser Ansatz ist gegenüber anderen „passiven“ Behandlungsmethoden, bei denen Technik in den Untergrund eingebaut wird (z. B. reaktive Wände) zu bevorzugen, da hier keine weiteren „Deponien“ aus künstlichen Materialien gebildet werden (vgl. Kap. 6.2.6.1).

## **6.2 Perspektiven zur Konstruktion eines „Uran-Wetlands“**

### **6.2.1 Einleitung**

Weltweit wurde Uran bisher nicht in Planungsschemata für künstliche Wetlands einbezogen (vgl. Abb. 3.1-1). Die nachfolgend gegebenen Konstruktionsempfehlungen basieren daher einerseits auf dem herkömmlichen Design von Wetlands für Bergbauwässer, insbesondere von Kompostwetlands. Während die ersten dieser Wetlands auf empirischer Grundlage errichtet wurden, beziehen jüngere Konzepte auch das angewachsene Verständnis zu den chemischen Prozessen mit ein (z. B. NOVOTNY & OLEM 1994, VYMAZAL et al. 1998, MITSCH & GOSSELINK 2000, ODUM 2000). Zielgerichtet **ergänzt** werden die Empfehlungen durch die in dieser Studie ausgewerteten und neuinterpretierten Daten und die Untersuchungsergebnisse der Wetlandstudien, die insbesondere auf die angestrebten **Konstruktionsziele** Einfluss nehmen (Kap. 6.2.3).

Im deutschsprachigen Raum bestehen nur wenige Erfahrungen mit künstlichen Wetlands, die für **Bergbauwässer** (JANNECK & KRÜGER 1999, KIESSIG & HERMANN 2000, GERTH et al. 2001, WINKLER 2001, WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002, HASCHE-BERGER & WOLKERSDORFER 2006) oder **Industriewässer** (WACKERLE et al. 1993, FLUGHAFEN ZÜRICH 1999) eingesetzt werden, und daher noch keine einheitlichen Empfehlungen. In **USA und Kanada** dagegen wurden Kriterien wie Dimensionierung, Substrat- und Vegetationsauswahl und chemische Parameter in verschiedenen Tagungsbeiträgen und internen Berichten behandelt (Zitate in WALTON-DAY 1999). Das staatlich geführte „Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC)“, USA, veröffentlichte eine „technische und regulative Anleitung für künstliche Wetlands“ (ITRC 2003). Darin wurden für Bergbauwässer fünf Anwendungsbeispiele ausgewertet und in ein Planungsschema und konkrete Konstruktionsauflagen umgesetzt. Die darin gegebenen Auflagen zu technischen Vorüberlegungen (s. Kap. 6.2.4.1), mechanischen und konzeptionellen Designkriterien und Pilotstudien gelten für den unspezifischen Einsatz von Wetlands, während Auflagen zum Enddesign für Bergbauwässer spezifiziert wurden. Diverse Typen wetlandartiger Systeme eignen sich je nach Milieu und Fließrate für unterschiedlich belastete Sickerwässer, wobei spezielle Kontaminationen wie Uran oder Arsen wiederum nicht aufgegriffen wurden. Auch in **Großbritannien** wurden an acht Lokalitäten Kompostwetlands bzw. vergleichbare Systeme (SAPS, vgl. Kap. 3.3.2) für Bergbauwässer angewendet (Stand 2001, WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002) und daraus eine Reihe konkreter Designkriterien abgeleitet (s. u.).

Im Zuge des **Konstruktionsprozesses** eines Wetlands sind nach der Standortwahl **Voruntersuchungen** im Sinne einer Machbarkeitsstudie erforderlich (ITRC 2003). Sie müssen u. a. das Behandlungsziel und die Abschätzung des Behandlungserfolges, grundlegende standortbezogene Fragen und nicht zuletzt Aussagen zu Verantwortlichkeiten und Nachsorgemaßnahmen aufgreifen. Der nächste Schritt ist eine detaillierte **Konzeption** des Wetlands auf Grundlage einer hydrogeologischen Darstellung und geologischen Standortbeschreibung. Die Charakterisierung des Zuflusses umfasst den Wasserchemismus, das Fließregime bzw. Wasserbudget sowie erwartete Extremwerte, Schwankungen und Änderungen (ITRC 2003). Geklärt werden müssen die anzustrebenden bzw. erreichbaren Grenzwerte der Kontaminanten. Weiterhin sind alle bedeutsamen Standortfaktoren aufzunehmen: Die verfügbare Fläche, Klimawerte, topografische und biologische Bedingungen, Grundwasserqualität und -quantität, Bodenchemismus und -parameter, potenzielle Risiken sowie saisonale Extremwerte (ibid.). Aus diesem Konzept ist das **Enddesign** entsprechend der Kriterien in Kapitel 6.2.4 abzuleiten. Die Durchführung von **Pilotstudien** im Geländemaßstab wird empfohlen (z. B. ITRC 2003) und war bei den bisher in Deutschland eingesetzten Wetlands auch behördliche Auflage. Die Umsetzung in ein **Vollsystem** erfordert eine Reihe weiterer Planungsschritte. Wichtig sind ein Arbeitskonzept zur Implementierung, daneben Sicherheitsbewertungen und -konzepte, eine Gefahrenabschätzung, konkrete Pläne zur Behandlung, Wartung und Überwachung sowie zusätzliche Konzeptionen zur möglichen Entsorgung bzw. zu alternativen Behandlungsanlagen, falls das Wetland nicht planmäßig funktioniert (ITRC 2003).

Künstliche Wetlands für Uranbergbauwässer sind in Deutschland nur an einem Standort über den Status der Pilotstudien hinaus gelangt, dort jedoch auch nur als Reserve neben der ursprünglichen Pilotanlage (KÜCHLER et al. 2006). Es gibt hierzulande bisher keine intensiveren Erfahrungen und dokumentierten Aussagen zur behördlichen Genehmigungsfähigkeit für Bergbau- oder Industriewässer. Typische Pflanzenkläranlagen für kommunale Abwässer werden dagegen auf Genehmigungsantrag eines Wasserbauingenieurs im Regelfall behördlich zugelassen (JUNGE et al. 2005).

## 6.2.2 *Bestehende Konstruktionsschemata*

In Deutschland wurde durch die Abwassertechnische Vereinigung (ATV) 1998 eine Richtlinie für „Bewachsenen Bodenfilter“ zur Behandlung **kommunaler Abwässer** herausgegeben (ATV 1998), vergleichbar der Österreichischen Norm (ÖNORM B 2505 1997). Die ATV gibt den Bau von Pflanzenkläranlagen als sog. Horizontal- und Vertikalfilter nach dem Stand der Technik wieder. Solche dezentralen Kleinkläranlagen sind bei der Einhaltung bestimmter Reinigungsziele nach EU-Recht (Art. 3, Richtlinie 91/271 EWG) und deutschem Recht (§ 18a Wasserhaushaltsgesetz) als Dauerlösung zur Abwasserbehandlung zugelassen (HAVLIK 2002). Auch das „Anwenderhandbuch Bewachsene Bodenfilter“, das aus einem Verbundforschungsvorhaben resultiert, gibt Konstruktionshinweise zur kommunalen Abwasserbehandlung mit dieser Technologie (GELLER & HÖNER 2003).

Weitere in der Literatur dokumentierte Parameter zum Wetlanddesign werden meist aus gewöhnlichen Wasserbelastungen ohne spezielle anorganische Kontaminationen wie Uran abgeleitet. Sie beinhalten häufig Grenzwerte oder konkrete Zahlenangaben zur Minimalgröße, Verweilzeit, maximalen Phosphorfracht, zu BSB<sup>43</sup>-Werten usw. (z. B. NOVOTNY & OLEM 1994). Manchmal werden auch Berechnungsansätze zur Dimensionierung vorgeschlagen (ITRC 2003). Dass diese Parameter nicht homolog für „Uran-Wetlands“ übernommen werden können, wird schon anhand der unterschiedlichen Reinigungsprozesse deutlich. Für den unspezifischen Einsatz von Wetlands zur Wasserbehandlung hat das „National Research Council“ (NRC) der USA zehn technische Richtlinien zur Konstruktion und Restauration ökologisch autarker Wetlands herausgegeben (ITRC 2005). Hervorgehoben wird die besondere Beachtung standortspezifischer Faktoren wie Untergrundcharakteristika, Hydrogeomorphologie und Ökologie. Vergleichbare Grundlagen einer „ökotechnologischen Konstruktion“ von Wetlands wurden z. B. auch von NOVOTNY & OLEM (1994) zusammengefasst. Betont wird jeweils, dass Systeme, die natürliche Prozesse fördern, langlebiger sind. Hochtechnisierte Strukturen, z. B. hydraulische Kontrolleinrichtungen, sollen daher vermieden werden.

Ein grundlegendes Konstruktionsschema für ein künstliches Wetland beinhaltet ein flaches, nach unten abgedichtetes Becken, das in vorgegebenen Geländeformen oder durch Aushub errichtet wird (WALTON-DAY 1999). Kompostwetlands werden mit organischem Substrat gefüllt, erhalten eine Feuchtvegetation, die am Standort natürlich vorkommt, und werden i. d. R. mit eigenständigen und oft auch kontrollierten Zu- und Abflussvorrichtungen angelegt (ibd.).

## 6.2.3 *Konstruktionsziele bei „Uran-Wetlands“*

### 6.2.3.1 *Initiierung der Rückhaltemechanismen*

Wie in den vorhergehenden Kapiteln dargelegt wurde, ist die Grundlage der Wasserbehandlung in Kompostwetlands eine intensive Wechselwirkung zwischen Wasserphase und Substrat. Innerhalb der Substratzone werden gelöste Urankontaminationen immobilisiert und u. U. in stabilere Phasen transformiert. Im Substrat kann Uran durch Sorption in diskreten Zonen temporär angereichert und ggf. daraus wiedergewonnen werden. Diese Studie natürlicher Wetlands zeigt, dass im **oxischen Milieu**

---

<sup>43</sup> BSB = biochemischer Sauerstoffbedarf als Parameter der Wasseranalytik; Menge des benötigten Sauerstoffs für den mikrobiologischen Abbau der in einem Liter Wasser gelösten organischen Substanz. Der BSB gibt die Menge des Sauerstoffs [mg/L] an, die bei der Bebrütung (20 °C) für den Abbau verbraucht wird, z. B. für die Dauer von 5 Tagen als BSB<sub>5</sub>.

eine hohe Effizienz hinsichtlich hoher Urananreicherungen möglich ist (s. o.), wobei sich als wahrscheinlicher Prozess die Sorption an Tonmineralen (Vorstufen oder Zersatz) andeutet, untergeordnet ggf. auch die Mitfällung oder Okklusion durch Sekundärminerale (vgl. Kap. 3.4.2.3). In den drei detailliert untersuchten Wetlands wurde Uran dort am höchsten angereichert, wo keine reduzierenden Verhältnisse vorlagen. Mit den höchsten Urangelhalten steht organische Biomasse im Mikromaßstab in unmittelbarer Verbindung.

Nach allgemeiner Auffassung beinhalten längerfristige, also gegen Remobilisierung stärker resistente Fixierungsprozesse dennoch eine mikrobiologische oder chemische Reduktion und nachfolgende Fällung oder Mitfällung (Kap. 3.4.2 bis 3.4.4), obwohl diese Mechanismen in den natürlichen Wetlands nicht nachzuweisen waren. Das Design eines „Uran-Wetlands“ ist mit diesem Hintergrund bisher fast immer auf ein **reduzierendes Milieu** ausgerichtet worden, wobei Sulfatreduktion als hinreichendes Kriterium gegolten hat. In der durchflossenen Passage sollen anoxische, reduzierende Milieubedingungen vorliegen. Der Nachweis, dass Uranreduktion eine wirksam umzusetzende Zielstellung bei künstlichen Wetlands ist und überhaupt dauerhaft realisierbar ist, ist bisher nicht erfolgt (vgl. Kap. 3.3.2). Dass aber andere Prozesse der Wasserbehandlung zumindest für die Anreicherung von Uran bedeutsamer sein können, wurde mit den hier dargestellten Untersuchungen natürlicher Wetlands sowohl im oxischen als auch im sulfidischen Milieu gezeigt. Diese sind in ihrer Wirkung eingeschränkt durch die **Rate** der Präzipitation (Mitfällung, Okklusion) oder durch die Menge der zur Verfügung stehenden **Oberflächen** (Ionenaustausch und Adsorption). Die darauf beruhenden Mechanismen können bei künstlichen Wetlands aber **stimuliert** werden. Weitere kaum manipulierbare Prozesse, die an der Wasserbehandlung beteiligt sind, sind vom Umfang her ebenfalls begrenzt, beispielsweise durch Aufnahmeraten (Bio- und Phytoakkumulation).

Die **hydrologischen und geochemischen Rahmenbedingungen** beeinflussen diese Prozesse: Konstruktiv zu berücksichtigen sind ausreichende Kontakt- bzw. Verweilzeiten des Urans im Wetland, hohe hydraulische Durchlässigkeiten, geeignete pH-Werte für die gewünschte hydrochemische Spezierung und verfügbare organische Substrate für metabolische Prozesse (s. u.). Wird Reduktion angestrebt, ist dauerhaft anoxisches Milieu zu gewährleisten. Konstruktiv verhindert werden muss dagegen, dass Fließhemmungen auftreten, die die Reaktivität des Systems herabsetzen würden. Die **Durchströmbbarkeit** des Substrates ist also ein primäres Konstruktionskriterium. Die Substratzone sollte nicht nur horizontal, sondern auch in vertikaler Richtung intensiv durchflossen werden (Kap. 3.2.1), wie in vielen natürlichen Wetlands (TREPEL et al. 2000). Bei zahlreichen künstlichen Kompostwetlands wurde jedoch ein signifikanter Oberflächenabfluss beobachtet, der rasch nach der Errichtung auftrat (US EPA 1993). Eine vermutete Ursache ist die Verstopfung des Porenraums durch Wurzeln, Pflanzenmaterial oder zufließende Partikel. Speziell die organische Fracht des Wassers im Bereich des Zuflusses, gemessen als BSB, soll dafür verantwortlich sein, dass kaum Austausch mit dem im Substrat vorhandenen Porenwasser stattfindet, sondern stattdessen der horizontale Oberflächenfluss überwiegt. Auch in den natürlichen Wetlands gibt es deutliche Anzeichen dafür, dass nur oberflächennah ein intensiver Austausch stattfindet (Kap. 6.1.2.4). Um in einem künstlichen Wetland die volle Mächtigkeit des eingebauten Substrates auszunutzen, ist die Durchströmung durch eine optimierte technische Ausführung zu fördern (vgl. Kap. 6.2.4), wobei auch die Zusammensetzung des eingebauten Substratmaterials das Fließregime positiv beeinflussen kann (Kap. 6.2.4.3).

Es wird deutlich, dass an ein zu konstruierendes Wetland **standortspezifisch** unterschiedliche Anforderungen gestellt werden, um die Kriterien erfüllen zu können. Ein einheitlicher Designvorschlag und universell gültige, detaillierte technologische Richtlinien können daher kaum gegeben werden. Im Folgenden werden jedoch Perspektiven hinsichtlich der einzubeziehenden Faktoren aufgezeigt.

### 6.2.3.2 *Ökologische Autarkie und Nachhaltigkeit als Perspektive*

Die Anwendung eines Wetlands bezweckt eine natürliche Regeneration des einfließenden uranbelasteten Wassers. Als nachhaltige Zielsetzung gilt die Implementierung künstlicher Wetlands, die sich über Jahre und Jahrzehnte hinweg zu selbstregulierenden und ökologisch autarken Systemen entwickeln, vergleichbar mit natürlich entstandenen Wetlands. Zukunftsperspektive ist, den Schadstoff Uran in diesen Systemen analog geogener Uranlagerstätten in stabilen Mineralen festzulegen. Mit den nachfolgenden **anwendungsorientierten Nachhaltigkeitskriterien** (Kap. 6.2.6), die sich aus der prozessorientierten Betrachtung in Kapitel 3.4.5 und den eigenen Untersuchungen (Kap. 4 und 5) ableiten, werden Empfehlungen gegeben, die einen ersten Schritt in Richtung **Langzeitstabilität** künstlicher Wetlands aufzeigen. Damit Funktionalität und Standzeit von Kompostwetlands für Uran bestätigt und positiv beeinflusst werden können, sind mehrjährige wissenschaftliche Geländestudien zwingend notwendig.

Die für Uran angestrebten Rückhaltemechanismen inklusiv der Stimulation eines hohen Angebotes anorganischer Oberflächen und die dauerhaften Fixierungsmechanismen erfordern einen konzentrierten Einsatz an Pflanzen und aktiven Mikroorganismen im Wetland (vgl. Kap. 3.4.4.6). Anzustreben ist eine **interne Substratneubildung** durch absterbende Vegetation (Kap. 3.4.5.3). Diese Möglichkeit eines autarken Kreislaufs mit nachwachsenden Kohlenstoff- und Energiequellen für den bakteriellen Stoffwechsel wurde bisher nicht grundlegend untersucht. Die überwiegende Anzahl der bekannten dissimilatorisch uranreduzierenden Bakterien sind an Bedingungen der Sulfat- oder Eisenreduktion gebunden (vgl. Tab. 3.4-11). Die Umstände für deren Langzeiteffizienz (Kap. 3.4.5.2) sind durch ein geeignetes technisches Design und Substratmischungen sowie ggf. räumlich getrennte **Redoxzonen** zu fördern. Kann keine ausreichende Sulfatreduktion gewährleistet werden oder lassen die Reaktionsraten nach, ist die Einsatzmöglichkeit geschlossener **Reaktoren zur Sulfatreduktion** zu erproben (vgl. Kap. 3.4.5.2 bzw. Kap. 6.2.6.4), oder aber der periodische **Austausch des Wetlandsubstrates** zu erwägen (Kap. 6.2.6.2). Falls Substrat extern nachgeliefert werden muss, wäre der passive Behaltungsansatz mit ökologisch autarken Wetlands gescheitert.

Problematisch ist eine Abnahme der **Reaktivität der Substratzone** im Zuge des Langzeiteinsatzes, was durch die vollständige Oberflächenbeladung oder eine Überfüllung mit angesammelten Uranpräzipitaten verursacht sein kann. Aber auch Faktoren wie Fließhemmungen, ein saisonal herabgesetztes Oberflächenangebot oder ein vollkommenes Durchfrieren des Substrates sind beim Design durch entsprechende Dimensionierung oder Ergänzungsmaßnahmen (s. Kap. 6.2.6.3 und 6.2.6.4) zu berücksichtigen. Die meisten dieser Faktoren wurden bei den bisherigen Anwendungsbeispielen verzeichnet und die Beschränkungen der Effizienz darauf zurückgeführt. Weitere Untersuchungen und Langzeitstudien im Feldmaßstab sind notwendig, um aus der Ursache-Wirkung-Prozesskette optimierte Lösungen ableiten zu können.

Bisherige Forschungen im Labormaßstab, untergeordnet auch im Pilotmaßstab, zielen darauf, die Bioreduktion (Kap. 3.4.3.4) bzw. die mikrobiell vermittelte **Reduktion** (Kap. 3.4.3.3) von Uran im künstlichen Wetland ebenso erfolgreich zu implementieren, wie das bereits in geschlossenen Reaktoren möglich ist (GROUDEV et al. 2000a, PULLES et al. 2004). Die hier erfolgten Studien natürlicher Wetlands liefern **keine Hinweise** darauf, ob Reduktion als Prozess quantitativ umzusetzen ist. Andere Untersuchungen natürlicher Wetlands lieferten ebenso wenig den Nachweis, dass reduzierte Uranspezies festgelegt wurden; nichtsdestotrotz wurde oftmals davon ausgegangen (z. B. KOCHENOV et al. 1965, GROUDEV et al. 2001b). Auch bei der Lagerstättenbildung war nicht immer Uranreduktion der primäre Anreicherungsfaktor (vgl. syngenetische und syndiagenetische Lagerstätten in Torfen, Kap. 2.1.1 und unten).

Bewahrheitet sich in zukünftigen Studien aber, dass Uranreduktion den einzigen Stabilisierungsmechanismus für Uran darstellt, muss versucht werden, den Erfolg sulfatreduzierender Reaktoren auf Wetlands zu übertragen. Durch einen gezielten Substrat- und Bakterieneinsatz sollte Sulfatreduktion in künstlichen Wetlands trotz bestehender negativer Erfahrungen (Kap. 3.3.2.2) zumindest in begrenzten Zeitskalen etabliert werden können und die Ausfällung von Uranfestphasen ermöglichen. Nicht alle Mineralisationen gewähren eine stabile Uranfestlegung. Zu untersuchen bleibt, wodurch die Bildung schwer- oder unlöslicher Uranpräzipitate forciert werden könnte; die bisherigen Beobachtungen lassen noch keine Gesetzmäßigkeiten ableiten. Eine auf Reduktion basierende Wasserbehandlung als Langzeitlösung erfordert aber, dass im Wetland weder saisonal noch lokal oxidierende Verhältnisse vorliegen (WAN et al. 2005). Die **Verhinderung von Oxidationsprozessen** im Wetland trägt vermutlich zur Erhöhung der Uran-Festlegungsrate bei und gilt bisher als das wichtigste Nachhaltigkeitskriterium. Reduzierendes Milieu kann z. B. durch hohe Gehalte an **Redoxpuffern** wie Mackinawit  $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_{0,9}]$ , tetragonal und weitere mineralische Eisensulfide gewahrt werden (ABDELOUAS et al. 2000b). Das beruht auf dem Prinzip, dass der redoxsensitive Sulfidschwefel bereits bei niedrigen Redoxpotenzialen ( $E_0$ ) oxidiert wird, während die Uranoxidation ein stärker oxidierendes Milieu benötigt. Eisensulfidminerale sind in Bergbauwässern sehr wirksame Redoxpuffer. Da in diesem Umfeld gelöstes  $\text{Fe(III)}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  meist in hohen Mengen vorliegen, sollen bei reduzierendem Milieu rasch hohe Mengen an Eisensulfidmineralen gefällt werden (ibid.). In dieser Studie wurde dieser Prozess anhand der natürlichen Wetlands mit sulfidischem Milieu nicht deutlich (Kap. 5.3 und 5.5.3), wobei die Eisengehalte auch nicht ausgesprochen hoch sind (Tab. 5.2-23). Nach ABDELOUAS et al. (1999) kann Uraninit durch die bevorzugte Oxidation von Mackinawit für Hunderte von Jahren vor einer Aufoxidierung bewahrt werden, auch wenn belüftetes Grundwasser zuströmt. Die Pufferwirkung sollte auch dann ausreichend sein, wenn der Überschuss von Eisensulfidmineralen erst durch externe Eisensulfatzugaben forciert werden muss (ABDELOUAS et al. 2000b). Das ist jedoch nur bei reduzierendem Grundwasser eine mögliche Maßnahme. Im bereits oxidierenden Milieu würde die Sulfatzugabe zur unerwünschten Mobilisierung von Uran beitragen (vgl. Kap. 2.2.1).

Bei allen kurzfristigen Erfolgen bleibt es nach wie vor ungeklärt, inwieweit mikrobiologische Aktivität, v. a. aber auch **standortspezifische Randbedingungen** eine erneute Transformation zu  $\text{U(VI)}$  dauerhaft verhindern können. Bedenkt man die Halbwertszeit von 4,5 Mrd. Jahren für  $^{238}\text{U}$ , ist die dauerhafte Uranrückhaltung über geologische Zeiträume durch Bioreduktion in einem Wetland unmöglich, wenn dieses innerhalb regional oxidierender Sedimente liegt (WAN et al. 2005). Förderlich ist jedoch eine rasche Einbettung, z. B. durch hohes Sedimentaufkommen, sowie rasche Kompaktion, um Sauerstoffzutritt einzuschränken bzw. Wassersättigung aufrechtzuerhalten. Die Ausbildung solcher Milieubedingungen wird unterstützt durch ein günstiges **geomorphologisches Umfeld**. Als Anlagenstandorte sind daher Senken mit stauendem Untergrund, beispielsweise Toteislöcher, vorzuziehen. Berücksichtigt werden sollte in der Langzeitperspektive (einige tausend bis zehntausend Jahre) aber auch das **regionale geologische Umfeld**. Senkungszonen in den Vorlandbecken von jungen Gebirgen oder auch randmarine Gebiete mit Senkungstendenz würden die Voraussetzungen für eine fortwährende Reduktivität bieten. Rasche Senkungstendenz und anoxisches Milieu standen auch am Beginn der Ronneburger Urananreicherungen im Unteren Graptolithenschiefer (vgl. FENGLER 1997, GELETNEKY 2002), wobei hier Uran nicht durch Reduktion an Redoxbarrieren festgelegt wurde, sondern durch Infiltration in organischen Horizonten sorptiv zurückgehalten wurde (WISMUT GMBH 1999a). Rezent es Beispiel mit hoher Uranakkumulation ist das weltweit größte anoxische, marine Becken, das Schwarze Meer, mit hohen Subsidenzraten (ANDERSON et al. 1989). Obwohl diese Beispiele ihren Ursprung möglicherweise auch in flachen, wassererfüllten Becken fanden, können

diese beiden Senkungszonen nur näherungsweise als Synonyme für „Uran-Wetlands“ gelten, insbesondere aufgrund des marinen Milieus.

An weniger geeigneten Standorten muss dauerhafte Reduktivität daher stärker durch zusätzliche Maßnahmen gefördert werden (s. o.). Um oxidationsverhindernde Maßnahmen, bezogen v. a. auf die kurzfristige Perspektive, bewerten zu können, ist die Ermittlung von **Reoxidationsraten** für typische Uranspezies in Wetlands erforderlich. Benötigt werden Mikrokosmosstudien unter anoxischem Milieu, wie sie z. B. für Sulfidspezies bereits erfolgt sind (KÜSEL et al. 2001). Für Uran wurde bisher u. a. beobachtet, dass Spezies, die im Labor unter Anwesenheit von Huminstoffen bioreduziert wurden, bei Sauerstoffzutritt rasch löslich waren (GU et al. 2005) (vgl. Kap. 3.4.3.4). Ebenso wurde gezeigt, dass mikrobiell reduziertes Uran reoxidiert wird, solange Fe(III) als Elektronenakzeptor verfügbar ist und zudem ein Mangel an organischen Elektronendonatoren herrscht (SANI et al. 2005). Dagegen wurden in biostimulierten Säulenversuchen zur Uranrückhaltung auch Oxidationsversuche gefahren, die ermutigende Ergebnisse zeigen (NINDEL & LUTZE 2000). Mackinawit wurde durch sauerstoffreiches Porenwasser oxidiert und Sulfat ausgetragen, Uran dagegen wurde nicht ausgetragen; Fragen zur Übertragbarkeit auf den Feldmaßstab und zur Stabilität des Urans bleiben noch zu klären.

Weitere anwendungsorientierte Aspekte der Nachhaltigkeit von „Uran-Wetlands“ wurden in einem Tagungsworkshop<sup>44</sup> erarbeitet (COETZEE et al. 2002a). Betont wurde hinsichtlich der bekannten Unsicherheit im Leistungsverhalten passiver Lösungen, dass der **Betrachtungszeitraum**, in dem die Einhaltung stabiler Abgabewerte gewährleistet werden kann, im Vergleich zu herkömmlichen Systemen auszudehnen ist. Das erschwert wiederum präzise Voraussagen zu einhaltbaren Abgabegrenzwerten. Hingewiesen wurde darauf, dass auch nach Abschluss einer Behandlung eine regelmäßige **Überprüfung** notwendig ist, um das Vertrauen von Behörden und Öffentlichkeit zu bewahren. Nach dem bisherigen Kenntnisstand ist für eine Langzeitstabilität der oberflächenexponierten Wetlands ein Minimum an **Wartung** stets notwendig. Damit verbunden ist die Frage, wer für diese Langzeitkosten aufkommt. Berücksichtigt werden sollte zudem die öffentliche **Akzeptanz** der Risiken, die diese Systeme bergen und das Potenzial, dass sich diese Akzeptanz im Laufe der Zeit ändert (ibd.).

## **6.2.4 Technische Umsetzung der Konstruktionsziele**

### **6.2.4.1 Dimensionierung**

Die Dimensionierung eines Wetlands erfolgt als Kompromiss aus Reinigungsziel und Kostenminimierung. Zugrunde gelegt werden wiederum Kompostwetlands, die i. d. R. zur Etablierung sulfatreduzierender Verhältnisse errichtet werden. Damit Uran effizient innerhalb der Wetlandpassage festgelegt wird, sind hydraulische Vorüberlegungen zur Bemessung von Fläche, Querschnitt und Fließregime im Wetland erforderlich. Das betrifft bereits die Standortwahl.

Einfluss auf den Durchfluss nimmt der hydraulische Gradient und die Durchströmbarkeit des Substrates. Das Wetlandssubstrat soll auf einer Wassertiefe von 50-80 cm durchflossen sein, mit einer konstanten Oberfläche im Bereich der Wurzelzone (ITRC 2003). Der **hydraulische Gradient** und damit die angestrebte vertikale Substratdurchströmung wird über die Höhenlage der Ausflussvorrichtung am Auslauf gesteuert (YOUNGER et al. 2002). Höhenverstellbare Konstruktionen ermöglichen mehr Flexibilität und Kontrolle (US EPA 1993). Es gibt jedoch Beobachtungen an

---

<sup>44</sup> Internationale Tagung „Uranium Mining and Hydrogeology (UMH) III“, 15.-21.09.2002 in Freiberg



wetlandartigen Systemen (SAPS<sup>45</sup>), aus denen abgeleitet wird, dass das Substrat erst durch einen Überstau bedeutend durchströmt wird. Als Erfahrungswert wird eine Wassersäule von 2 m vorgeschlagen (KANSY 2000), was eine tiefe Ausschachtung oder einen stark erhöhten Beckenrand erfordert. Die **Durchströmung** ist so einzuregeln, dass ein Ausspülen des Substrates vermieden wird, aber auch ein Verstopfen, beispielsweise durch Partikel oder bakterielle Biofilme (vgl. Kap. 3.4.5.5 und 6.2.4.1).

Die **Verweilzeit** des Wassers im Wetland soll eine Abschätzung sein dafür, wie lange kontaminiertes Wasser benötigt, um die Wetlandpassage komplett durchflossen zu haben. Während dieser Zeitspanne müssen alle chemischen Reaktionen abgelaufen sein, die für eine Konzentrationsverminderung auf das zulässige Niveau erforderlich sind. Für aerobe wie „anaerobe“ Wetlands werden zwischen vier und fünfzehn Tagen Verweilzeit angesetzt (TCHOBANOGLIOUS & BURTON 1991, zitiert in ITRC 2003). Der spezifische Durchfluss bzw. die **Fließrate** ( $q$ ) in Kompostwetlands beträgt erfahrungsgemäß 2-20 cm/Tag (WPCF 1990, zitiert in ITRC 2003). Die Verweilzeit ergibt sich aus dem reaktiven Porenwasservolumen des Wetlandsubstrates in Bezug zur Fließrate, wobei bevorzugte Fließpfade durch einen Sicherheitsfaktor in die Kalkulationen mit einzubeziehen sind (ITRC 2003). Untersuchungen an Pilotanlagen mit einem Sandsubstrat zeigen, dass nur bei Fließraten unter 10 cm/Tag ein Verstopfen des Substrates verhindert wurde (LANGERGRABER et al. 2003). Bei rascherem Zufluss wurden zu viele suspendierte Feststoffe in das Wetland transportiert, wodurch sich der Porenraum rasch zusetzte.

Im Hinblick auf die erwartete Höhe der einfließenden Schadstoffkonzentration (**Fracht** in [mg/L]) kann mit der Fließrate und dem Volumen des Wetlandsubstrates ein weiterer Dimensionierungsfaktor errechnet werden („areal loading rate“, flächenbezogene Beladung). Dieser gibt die maximale Entfernungsrate pro Flächeneinheit an, die bei einem Tag Verweilzeit erzielt werden kann (z. B. als [g/cm<sup>2</sup> pro Tag]) (ibd.).

Aus den Erfahrungen mit künstlichen aeroben Wetlands in Großbritannien resultieren empirische Formeln zur Dimensionierung. Sie wurden zur Berechnung der anzusetzenden **Wetlandgröße** und der darin eingehenden totalen Azidität vorgeschlagen (YOUNGER et al. 2002). Trotz der Empfehlung als Dimensionierungsfaktor auch für Kompostwetlands ist der Nutzen in Frage zu stellen, da die Kinetik der in Kompostwetlands ablaufenden Sulfatreduktion die Reinigungsprozesse beeinflusst (ibd.), wodurch der Ansatz einer Kinetik nullter Ordnung für diese Wetlands eine Fehlerquelle darstellt (ITRC 2003). Darüber hinaus existieren noch weitere, jedoch keine besser geeigneten Berechnungsanleitungen für Kompostwetlands (z. B. KADLEC & KNIGHT 1996). Grundsätzlich ist der Reinigungserfolg umso höher, je länger die Verweilzeit und geringer die Beladung ist.

Als Designproblematik in Wetlands kann sich das begrenzte **Volumen für die Verwahrung der Präzipitate** abzeichnen (z. B. HEDIN et al. 1994, O'SULLIVAN et al. 2004). Für oberflächennah ausfallende, uranhaltige Mineralisationen sollte ein Freibord eingeplant werden, wie das bei Eisenhydroxiden erfolgt (YOUNGER 2000a). Trotzdem kann es notwendig werden, die akkumulierten Feststoffe manuell oder technisiert zu entfernen. Um eine flexible Behandlung und Wartung zu ermöglichen, ist es von Nutzen, die benötigte Wetlandfläche in zwei oder mehrere jeweils frei zugängliche Wetlandbecken bzw. **Wetlandzellen** aufzuteilen (US EPA 1993, NOVOTNY & OLEM 1994). Ein mehrstufiger Aufbau mit Wetlandzellen und weiteren Reinigungsstufen wurde bei fast allen bisherigen Anwendungen künstlicher „Uran-Wetlands“ verfolgt. Systeme mit kanalisierten Zu-

<sup>45</sup> Vgl. Kap. 3.3.2, RAPS. Hier: SAPS („successive alkalinity-producing systems“). Für diese Systeme ist eine vertikale Durchströmung der Kompostlage bis in die tiefer gelegene Kalksteinlage Grundvoraussetzung.

und Abflüssen zwischen den Zellen und hochtechnisierten Behandlungsansätzen in einzelnen „Wetland“-Zellen weichen jedoch teilweise stark von den Prinzipien „passiver“ Wasserbehandlung und der Vision naturnaher Systeme ab. Welche Vor- und ggf. Nachteile zelluläre Systeme im Langzeitbetrieb zeigen, bleibt zu untersuchen.

#### 6.2.4.2 *Technischer Aufbau des Wetlands*

Praktische Anleitungen zur Konzeption von Wetlands (z. B. WPCF 1990, HAMMER 1996, DAVIS 1998, ITRC 2003) existieren v. a. für aerobe Wetlands. Vorschläge zum Einsatz als „treatment wetland“ beziehen sich wiederum meist nicht speziell auf die Problematik von Bergbauwässern (s. o.). Bestehende Designrichtlinien zu solchen künstlichen Wetlands unterscheiden sich in Konstruktionsdetails wie dem Zuflussbereich, Einrichtungen zur Wasserverteilung, Beckenaufteilung und Dimensionierungsvorschlägen. Das verdeutlicht, dass die Ausführung sowohl standort- als auch schadstoffspezifisch sein muss. Aus Mangel an dokumentierten Erfahrungen werden hier nur grundsätzliche Ausführungsrichtlinien zusammengefasst, die für Kompostwetlands gelten. Übereinstimmend werden für künstliche Wetlands eine Basisabdichtung, stabile Randbegrenzungen und Zu- sowie Verteilungs- und Ablaufvorrichtungen gefordert. Diese Strukturen regeln das grundlegende Fließregime im Wetland und sollen Austrocknung, Überlaufen und den unkontrollierten Schadstoffaustrag verhindern.

Während viele Empfehlungen von einem Wasserstand innerhalb der Kompostlage ausgehen (z. B. NOVOTNY & OLEM 1994, ITRC 2003), beanspruchen andere einen mächtigen Wasserüberstand, um eine signifikante Vertikaldurchströmung zu erzeugen (KANSY 2000, s. o.). Danach richtet sich die Tiefe des Wetlandbeckens. Bereits bei der Standortwahl, intensiv aber dann bei der Anlagenplanung sind Geländeformen, Erosionsgefahr und ein möglicher Sedimenteintrag in das Wetland zu berücksichtigen. Die **Ausformung** des Wetlands soll ohne Ecken und scharfe Kanten und ohne steile, unzugängliche Seitenwände erfolgen. Eine Anböschung des Untergrundes bewirkt bei Lockergesteinen aber oft sehr instabile Flanken, sodass Betoneinfassungen unumgänglich sind, wenn feste Seitenwände gefordert sind (YOUNGER et al. 2002). Im Bergbaumilieu erfordern aggressive Wässer eine Beschichtung des Betons oder die Verwendung sulfatresistenten Zementes. Die Neigung und Ausführung von **Böschungen** richtet sich nach der zur Verfügung stehenden Fläche, da mit der geforderten Beckentiefe ein ausreichendes Wetlandvolumen erzielt werden muss. Ebenso wird oftmals eine Randerhöhung durch Dämme oder erhöhte Bankette (Freibord) praktiziert, v. a. wenn Stauraum für Präzipitate geschaffen werden muss oder starke Wasserbewegungen drohen (ITRC 2003). Auf Randerhöhungen aus Beton sind bepflanzbare Substrate aufzubringen. Die äußere Umrandung soll mit Büschen erfolgen, die u. a. Windschutz bieten. Es sollten aber keine zu hoch wachsenden Pflanzen verwendet werden, um die Wasserfläche nicht zu sehr zu beschatten (YOUNGER et al. 2002), wodurch ggf. das Pflanzenwachstum im Wetland beeinträchtigt wird.

Synthetische **Abdichtungen** des ausgeformten Beckens mit Folien und Geotextilien zeigen zahlreiche Nachteile v. a. hinsichtlich Kosten, Ästhetik und Bearbeitbarkeit, mit der größten Gefahr einer möglichen Zerstörung während des Substrateinbaus (YOUNGER et al. 2002). Daher sind natürliche Abdichtungen vorzuziehen, entweder das Einbringen einer Tonabdichtung oder das Verdichten des natürlichen, feinkörnigen Untergrundes, wobei keine Korngrößen > 1 cm vorliegen dürfen (ITRC 2003).

Das zufließende Wasser soll gleichmäßig verteilt werden und eine **Anstromfront** bilden (z. B. NOVOTNY & OLEM 1994). Die Verteilung kann über Kaskaden oder Bermen in der hangseitigen Böschung erfolgen (ITRC 2003), oder beispielsweise mittels mehrerer T-Stücke im Zuflussrohr, welches quer über die gesamte Breite des Beckenrandes verlegt wird (YOUNGER et al. 2002).

Alternativ kann das Wasser im Zuflussbereich des Wetlands z. B. durch eine  $>0,5$  m breite Filterkieszone dispergiert werden (NOVOTNY & OLEM 1994). Einspeis-Vorrichtungen an der Oberfläche werden jedoch, v. a. bei langsamem Zustrom, oft von Partikeln (z. B. GERTH et al. 2006) oder Präzipitaten zugesetzt und fördern Algenblüten auf dem umgebenden Substrat (US EPA 1993). Vor allem aber erhöhen sie den Kontakt mit Sauerstoff, was bei uranbelasteten Wässern unerwünscht ist. Daher gibt es Vorschläge zu unterirdischen Einlaufvorrichtungen, z. B. Rohre, diese aber mit dem Nachteil der fehlenden Zugänglichkeit für Wartungs- und Steuerungseingriffe (ibd.). Der **Abfluss** kann selbständig auf breiter Front erfolgen, vorausgesetzt, die Durchströmung des Wetlands verläuft nicht auf diskreten Fließpfaden (YOUNGER et al. 2002). Andere Anleitungen zeigen dagegen Sammelsysteme, etwa perforierte Rohre, die in einem Graben in die Abdichtung eingesenkt sind oder ihr direkt aufliegen und einem kanalisiertem Abfluss vorgeschaltet sind (US EPA 1993). Kanalisierte Zu- und Abflussvorrichtungen sind z. B. Rohre, ggf. höhenverstellbar, auch perforiert, oder V-Überläufe bzw. richtige Ein- und Auslaufbauwerke und Pumpen, über die zugleich der Wasserstand aktiv geregelt werden kann (US EPA 1993, ITRC 2003, JUNGE et al. 2005). Solche Strukturen zur **Wasserstandskontrolle**, ebenso automatische Einrichtungen zur Abflussbeprobung, werden oftmals für notwendig gehalten, wie technische Anleitungen für typische „treatment wetlands“ zeigen (Abb. 6.2-1) (HAMMER 1989, ITRC 2003). Primär ist das Design aber so auszurichten, dass so wenige Wartungseingriffe wie möglich notwendig werden und die Systeme letztendlich sich selbst überlassen werden können. Aus diesem Grund sollten hydraulische Kontrolleinrichtungen vermieden werden (vgl. Kap. 6.2.2). Eine gewisse Steuerung des Fließregimes kann u. U. auch durch eine Errichtung des Wetlands in Hanglage erfolgen (ITRC 2003). Bei geringem Zufluss kann aber der Wasserstand im Zulaufbereich sehr tief sein und die Vegetation, v. a. aber auch die Reinigungsprozesse beeinträchtigen. Eine höhenabgestufte Errichtung mehrerer sukzessiver Wetlands dagegen verringert die Gradienten innerhalb der einzelnen Substratzonen, daneben auch die Kosten für den Erdaushub (ibd.). Vor den Abflusseinrichtungen sind ggf. **Filterrechen** notwendig, wenn das Wasser oberirdisch gesammelt wird und im Wetland viele Blätter und Äste anfallen. Von den genannten Kontrolleinrichtungen sind Umrandungen (Dämme etc.) zu unterscheiden, die den notwendigen hohen Wasserstand im Substrat gewähren (Kap. 6.2.5).

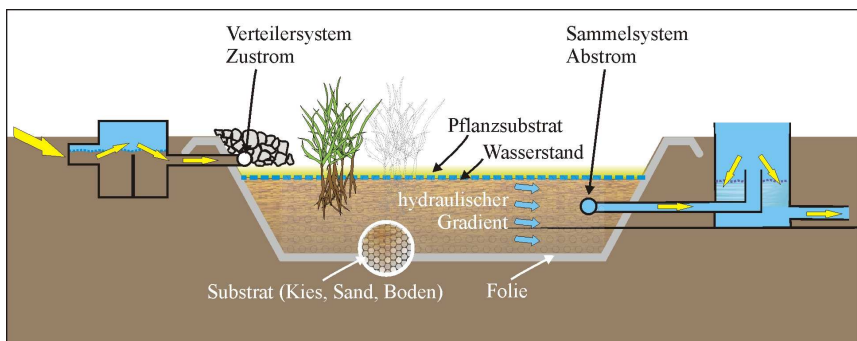


Abb. 6.2-1: Schematischer Aufbau eines künstlichen Wetlands zur Wasserbehandlung, wie er in USA empfohlen wird. Zu- und Ablaufstrukturen kontrollieren das hydraulische Regime. (Nach ITRC 2003.)

### 6.2.4.3 Substrat

Beim Bau eines künstlichen Wetlands zur Entfernung von Uran aus der Wasserphase kann die lange Phase der Anreicherung intensiv besiedelter organischer Substanz bedeutend verkürzt werden, indem man mit dem Einbau einer organischen Schicht ein sog. Kompostwetland errichtet. In das ausgestaltete Wetlandbecken wird leistungsfähiges Substrat, auch „Behandlungsmedium“ oder „Filtermaterial“ genannt, als eine mindestens 0,5 m dicke Lage eingebaut. Gegen dickere Lagen sollen erhöhte Kosten und das Fließregime sprechen (YOUNGER et al. 2002). Eine intensive Durchströmung tieferer Substratzonen ist nach diesen Autoren unwahrscheinlich, da die Vertikalkomponente des Durchflusses im Vergleich zur Horizontalkomponente stärker auf diffusivem Transport beruht und zudem viele Reinigungsreaktionen am Übergang von der oxischen zur anoxischen Zone im Bereich der Rhizosphäre ablaufen. Damit stimmen auch Beobachtungen an natürlichen Wetlands überein (diese Arbeit und EGER & LAPAKKO 1988). Es deutete sich an, dass nur die obersten Dezimeter des Substrates intensiv durchflossen werden. Andere Empfehlungen geben dennoch höhere Substratmächtigkeiten vor, z. B. 85 cm als Standard für künstliche Wetlands in Österreich (ÖNORM B 2505 1997).

Die Aufbereitungsleistung eines Kompostwetlands ist von der **Durchlässigkeit** des Substrates stark beeinflusst, was auch die o. g. Dimensionierungsformeln verdeutlichen. Künstliche Kompostwetlands sind mit einem Substrat aufzubauen, dessen Körnung und **Korngrößenverteilung** auf die Wasserdurchlässigkeit und Filterwirkung optimiert ist, wobei der Eintrag von Sauerstoff und die Gefährdung durch Frost gering gehalten werden sollen. Voruntersuchungen im Labor zur Bestimmung der Porosität und Durchlässigkeit sind unumgänglich (US EPA 1993). Eine enggestufte Korngrößenverteilung optimiert den Durchfluss, da sich höhere Porenvolumina ausbilden als bei weitgestuften Gemischen (ITRC 2003). Wenn aber signifikanter Makroporenfluss erfolgt oder diskrete Fließpfade durchflossen werden, hat das positive und negative Auswirkungen. Einerseits wird dadurch die Durchmischung des Wassers gefördert, andererseits kann sich die Fließpfadlänge bedeutend verringern, mit negativen Auswirkungen auf die Reinigungseffizienz. Besonders beim Substrateinbau muss daher beachtet werden, dass das Material **homogen** verteilt und nur leicht, aber gleichmäßig festgedrückt wird, damit keine hydraulischen Kurzschlüsse möglich sind. Substrate ohne bzw. mit ausgewaschenem Feinkornanteil wären auch deswegen zu bevorzugen, weil Inhomogenitäten durch Sortierungseffekte gemindert werden, die sich infolge Transport und Einbau ausbilden können (ITRC 2003).

Untersuchungen zeigen, dass Wetlandssysteme mit vorherrschend nichtbindigem, sandig-kiesigem Bodenmaterial in der Substratzone deutlich bessere Reinigungsleistungen aufweisen als mit bindigem, schluffig-tonigem Bodenkörper ausgestattete Wurzelraumanlagen (DBU 2003). Eine ausreichende hydraulische Funktion bei nichtbindigem Bodenmaterial der Anlagen kann durch gut durchwurzelte Bodenstrukturen und ein dynamisches Pflanzenwachstum auch noch nach vielen Jahren garantiert werden (ibd.). Gegen mögliches Zusetzen hat sich auch der Einbau von Zwischenschotterkörpern bewährt (UREA 2001). Alle diese Empfehlungen gehen jedoch meist von typischen „treatment wetlands“ aus, deren Reinigungswirkung bedeutend auf aeroben Abbauprozessen beruht. Daher ist Sauerstoffeintritt in das Substrat erwünscht.

Typische **Kompostwetlands**, deren Reinigungswirkung auf mikrobielle Reduktionsreaktionen ausgerichtet ist, müssen jedoch anaerobe Prozesse fördern. Sie enthalten daher reichlich organisches Material, wobei organogene Böden „pseudoplastische“ Eigenschaften ähnlich bindigen Böden aufweisen. Ein rein organisches Substrat beeinflusst demzufolge das Fließregime i. d. R. negativ. In Batchversuchen mit rein organischen Substraten, die sich aus einem oder bis zu fünf verschiedenen

Materialien zusammensetzten, wurden aber zufriedenstellende Durchlässigkeitsbeiwerte zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$  m/s erreicht (WAYBRANT et al. 1998).

In der Praxis werden für Kompostwetlands **Mischungen** aus preiswertem organischem und anorganischem Substrat bevorzugt. Es muss ein Kompromiss aus Oberflächenbereitstellung und mikrobieller Verfügbarkeit sowie Anschaffungskosten gefunden werden. Das organische Substrat soll fibrös sein, um auch bei Wassersättigung eine ausreichende Durchlässigkeit zu gewähren. Andererseits darf es den Schadstoffaustrag z. B. über mobile organische Komplexe nicht fördern (vgl. OLIVIE-LAUQUET et al. 2001). Vor dem Einsatz im Wetland muss die Eignung eines Substrates im Laborversuch überprüft werden, z. B. bezüglich der Entwicklung des pH-Milieus (z. B. KIETLINSKA 2004). Nebenprodukte aus der chemischen oder Nahrungsmittel-Industrie als lösliche Kohlenstoffquellen, z. B. Melasse, wurden bisher im Labor- oder Pilotmaßstab getestet. Im Feldmaßstab dagegen bestehen Erfahrungen mit organischen Festmaterialien. Empfohlen werden für sulfatreduzierende Wetlands Torf, holzhaltige Abfälle, Kompost, unbelasteter Tiermist bzw. Dung oder Gülle, Stroh, Heu, Rindenmulch, eingedickter Klärschlamm, Abfallprodukte der Papierherstellung sowie Kalkstein. Auch Inokula aus einem Gemisch standortspezifischer Bakterien werden zugegeben (vgl. Kap. 6.2.4.5). FIGUEROA (2002) und WAYBRANT et al. (1998) führen für die Sulfatreduktion optimierte **Substratmischturen** auf (vgl. Kap. 3.4.5.2). Generell fördern Substrate aus Einzelkomponenten die Sulfatreduktion am wenigsten; Cellulose verzögert den Beginn der Sulfatreduktion, bei Schafdung setzt sie überhaupt nicht ein (WAYBRANT et al. 1998). Die höchste Sulfatreduktionsrate erreichten komponentenreiche Gemische (GROUDEV et al. 1999), z. B. mit fünf organischen Produkten (WAYBRANT et al. 1998). Beim Einsatz in Bioreaktoren erwiesen sich Mischungen, die neben Kompost und anderen  $C_{org}$ -Quellen (Holzchips, Stallmist bzw. -dung, Alfalfa usw.) Kalkstein oder Kies zu 50 bis 85 % enthalten, als sehr erfolgreich (FIGUEROA 2002). Ein hoher Anteil anorganischer Substrate kann aber die bakteriellen Reduktionsvorgänge behindern. Da beim Einsatz von rein organischem, sogenanntem Pilzkompost ebenfalls kein Verschließen der Porenräume erfolgen soll (KANSY 2000), sollten diesem Substrat mehr Pilotstudien gewidmet werden. Es wurde in Voruntersuchungen zu „Uran-Wetlands“ bereits mehrfach eingesetzt (HEDIN et al. 1994, GROUDEV et al. 2001a, vgl. Tab. 2-1). Möglicherweise könnte ein hoher Kalkgehalt im Pilzkompost, der aus biogenen Karbonaten und Gips in Folge des Produktionsprozesses entsteht (YOUNGER et al. 2002), der Festlegung von Uran aber durch Bildung mobiler Karbonatkomplexe entgegenwirken.

Die Behandlungseffizienz kann verbessert werden, wenn innerhalb des Wetlands **unterschiedliche Milieubedingungen**, wie aktiv durchströmte Zonen im Zuflussbereich und dauerhaft stabile Redoxbarrieren am Ausfluss, geboten werden (nach HABERL et al. 2003) (vgl. Kap. 6.2.6.4). Eine unregelmäßige **Oberfläche der Substratzone** bringt ökologische und ggf. hydraulische Vorteile, solange kein hoher Wasserüberstau vorliegt. Durch unterschiedliche Habitate auf der Substratoberfläche in Form kleiner Inseln und Halbinseln, dicht bewachsener Zonen oder vegetationsloser Becken wird eine artenreichere Fauna angezogen, aber auch die Wasserbehandlung soll effizienter werden, wenn Fließhindernisse eine ungerichtete Durchströmung anregen (YOUNGER et al. 2002). Andere Empfehlungen wiederum wollen genau solche stagnierenden Becken oder Ablaufrinnen auf der Substratoberfläche verhindert wissen (JUNGE et al. 2005).

Die **Standzeit** des Substrates soll möglichst hoch sein. Bei anorganischem Substrat kann das durch Mohs-Härten ab 6 erreicht werden (ITRC 2003). Bei der Auswahl organischer Substrate sollte ein Kompromiss aus metabolisierbaren, aber langsam verrottenden Substanzen gefunden werden. Zu überprüfen wäre beispielsweise die Eignung von gehäckselten Maisspindeln. Maiskolben verrotten auf landwirtschaftlichen Feldern nur langsam, und ihre Reste zeigten in Laborversuchen eine hohe Standfestigkeit (frdl. mdl. Mitt. F. Dullies, Wisutec GmbH, 04.03.2004). Organische Materialien

können möglicherweise auch durch Aufbereitungsmaßnahmen in der Effizienz und Langzeitstabilität optimiert werden. In Pilotversuchen wurde beobachtet, dass Säurebehandlung von Torf zu einer erhöhten Sorptionskapazität führt, was vermutlich auf der veränderten Struktur und Porosität der Biomasse beruht (TRUJILLO 1991). Auch andere Oberflächenmodifikationen an C-haltigen Materialien wie Kokosnussschalen und Sägespäne wurden eingesetzt, um Schwermetallsorption zu erhöhen, z. B. Imprägnationen mit Kupfer oder Lanthan oder Schwefel (ANOOP KRISHNAN & ANIRUDHAN 2003 und Zitate darin). Weitere Aufbereitungsmethoden, die für Wetlands praktikabel sind, bleiben zu untersuchen.

Offen bleiben Fragen, wie robust das Substrat eines künstlichen Wetlands auf externe Störungen reagiert und wie hoch das **Regenerationsvermögen** eingeschätzt werden kann (KIESSIG 2000). Dazu zählen Überlegungen, wie sich ein möglicher Befall mit Pflanzenschädlingen auswirkt, oder wie schnell der optimale Betriebszustand nach Änderungen im Zustrommilieu oder im internen Milieu, z. B. durch Trockenfallen, wieder hergestellt wird bzw. durch Eingriffe regeneriert werden kann.

#### 6.2.4.4 Implementierung der Vegetation

Ein auf den Standort angepasstes Vegetationsangebot in Ergänzung zum initial bereit gestellten Substrat sollte die stetige Nachbildung **metabolisierbarer Substrate** und damit neuer Oberflächen ermöglichen (vgl. Kap. 3.4.4.3). Infolgedessen kann eine aktive Mikrofauna gewährleistet werden. Die „passive“ Nachlieferung von **Austauscherplätzen** über ein dynamisches System aus Vegetation und dadurch verstärktem Mikrobenwachstum erfordert relativ großflächige Systeme, könnte aber dann ein Schlüssel zur Langzeiteffizienz der Urananreicherung im Wetland sein, mit dem primären Ziel der Sorption von Uran. Der Nachweis, dass diese allgemein angenommene „dynamische Langlebigkeit“ auch zutrifft, ist noch durch Untersuchungen zu erbringen (YOUNGER et al. 2002). Die Ergebnisse dieser Studie an natürlichen Wetlands weisen bereits in diese Richtung und zeigen insbesondere die Bedeutung der Uranfestlegung an organischen Partikeln, die im „Lebensraum“ Wetland zur Verfügung gestellt wurden (Bruchstücke von Pflanzen, Mikroorganismen).

In künstlich errichteten Wetlands sind folgende **Pflanzentypen** zum Einsatz geeignet: A) amphibische Pflanzen, die unter Wasser wurzeln, während der obere Teil des Triebes größtenteils luftexponiert wächst, B) amphibische, schwimmende Pflanzen mit im Substrat verankerten Wurzeln, C) im Substrat wurzelnde, reine Unterwasserpflanzen (submerse Pflanzen), die den Sauerstoff v. a. aus dem Wasser beziehen, und D) reine Schwimmpflanzen ohne Wurzelverankerung (NYQUIST & GREGER 2003). Im Fachhandel werden geeignete Pflanzen häufig unter dem Begriff „Repositionspflanzen“ geführt, im Sinne von Pflanzen, die für Rekultivierungs- sowie Reinigungszwecke eingesetzt werden (z. B. JUNGE et al. 2005). Sie sichern die Standfestigkeit des Untergrundes durch ein festes Wurzelwerk und wirken als Filter für Schadstoffe im aquatischen Milieu. Auch für die Rhizofiltration von Uran (Kap. 3.4.4.4) hat sich eine Vegetation mit dichtem Wurzelwerk in faseriger Ausbildung bewährt (SCHNOOR 2002). Die Auswahl nutzbringender, dabei standortspezifischer, bereits adaptierter Pflanzenarten wird empfohlen (US EPA 1993), wobei die Behandlungseffizienz durch eine Integration unterschiedlicher Pflanzenspezies erhöht wird (nach HABERL et al. 2003). Sukzessionsabfolgen sind von Vorteil. Hoch invasive Pflanzen sollten dagegen vermieden werden. Wichtig ist auch, dass keine Ernte erfolgen muss; *Phragmites* (Schilf) beispielsweise kann problemlos durch den eigenen Bestandsabfall hindurchwachsen (GELLER 1998). Typische Wetlandpflanzen an natürlichen, urankontaminierten Feuchtstandorten, z. B. überfluteten Tailings in Kanada, sind *Typha* (Rohrkolben), *Juncus* (Binse) und *Cyperus* (Zypergras) (KALIN 1983). An trockeneren Standorten wurden dort dominant die invasiven Baumarten *Populus tremuloides* (Amerik. Zitterpappel) und *Betula papyrifera* (Papierbirke) gefunden.

Früher wurden zahlreiche Wetlands für AMD mit *Sphagnum* bepflanzt, insbesondere aufgrund deren hohem Vermögen zur Eisenakkumulation (SKOUSEN 2002). Eine Sättigung trat jedoch teilweise schon nach einer Vegetationsperiode ein. *Typha* dagegen weist eine höhere Toleranz gegenüber Umwelteinflüssen auf und wurde daher im Laufe der Anwendungsoptimierung bevorzugt (ibid.). In **Europa** wird häufig das **amphibische** *Phragmites australis* als dominante Leitpflanze gepflanzt, dazu werden *Typha*, *Iris pseudacorus* (Wasserschwertlilie), *Acorus calamus* (Kalmus), *Scirpus lacustris* (Teichsimse) (GELLER 1998) sowie *Juncus*, *Carex* (Segge) (JUNGE et al. 2005) neben weiteren Pflanzen eingesetzt. *Phragmites* ist jedoch eine äußerst invasive Pflanze, die auch in der Natur Monokulturen bildet, und daher in Bereichen der USA inzwischen für Wetlands verboten ist (DAVIS 1998, GELLER 1998, ITRC 2003). Eine dominante Wetlandpflanze in USA ist *Scirpus*. Wenn man den **Sauerstoffeintrag** und die Wurzeltiefe vergleicht, ist bei der Uranbehandlung *Typha* mit den geringsten Werten und Tiefen gegenüber *Phragmites* und *Scirpus* vorzuziehen (US EPA 1993), ebenso gegenüber *Juncus effusus* (WIEBNER et al. 2002). *Juncaceae* sind dagegen sehr robust, zeigen kaum Wachstumsdepressionen und verdunsten deutlich weniger als *Phragmites* (UREA 2001). Neben diesen emersen Pflanzen gibt es mit **submersen** Pflanzen Erfahrungen in der Wasserbehandlung, z. B. mit *Ceratophyllum demersum*, *Potamogeton*, *Elodea canadensis* und *Vallisneria americana* (CRONK & FENNESSY 2001). Typische **Schwimmpflanzen**, mit denen in Wetlands in USA gute Erfahrungen gemacht wurden, sind *Lemna*, *Spirodela* und *Salvinia*, sowie **amphibische Schwimmpflanzen** der Spezies *Nelumbo lutea*, *Nymphoides* und *Nymphaea* (ibid.). Bei untergetaucht lebenden Pflanzen ist die Sensitivität gegenüber anaerobem Milieu zu berücksichtigen.

Für kälteres Klima besonders geeignet sind von den aufgeführten Pflanzen *Phragmites australis*, *Juncus*, *Elodea canadensis*, *Potamogeton natans* und *Lemna* (NYQUIST & GREGER 2003). Generell ist aber bei Sumpfpflanzen die Nachlieferung organischer Substanz zum Substrat gering, was besonders hinsichtlich einer Langzeitwirkung nachteilig ist (SKOUSEN 2002). Die Kriterien der Pflanzenauswahl wurden ausführlicher durch das „Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC)“, USA, in einem Leitfaden zu Phytotechnologien dargestellt (ITRC 2001); eine Anleitung zum Einbau der Pflanzen ist in einem weiteren Dokument enthalten (ITRC 2005). Bei der Aufstellung eines **Bepflanzungsplans** ist es ratsam, Referenzflächen am Einsatzstandort zum Vergleich heranzuziehen (ibid.).

Nach der Bauausführung kann die **Beschickung** des Wetlands erfolgen. Erst dann werden Pflanzen eingebracht. Zu Beginn der Vegetationsperiode, im zeitigen Frühjahr, sollte die Vegetation mittels Saatgut angelegt werden oder Pflanzen aus bestehenden Standorten bzw. Anzuchtplätzen umgepflanzt werden (ITRC 2005). Einzusetzende Wurzel- und Rhizompflanzen werden auf ca. 20 cm Sprosslänge gekürzt, reife Stämme werden auf weniger als 30 cm Länge zurückgeschnitten (DAVIS 1998). Eine andere Möglichkeit ist die Einbringung von samen- und wurzelhaltigem Substrat (NYQUIST & GREGER 2003). Stecklinge werden mit ihrem Wurzelbereich auf die Tiefe des erwarteten Wasserspiegels positioniert; der Abstand zwischen Einzelpflanzen kann zwischen 0,3 und 1,2 m betragen (US EPA 1993). Es sollten mindestens 60 % der Wetlandfläche mit Pflanzen bedeckt sein (KADLEC & KNIGHT 1996). Der Wasserstand soll in der **Pflanzphase** über die Substratoberfläche reichen, um das Anwachsen zu fördern und auch Unkraut niederzuhalten; dieser hohe Wasserstand wird zudem für die ersten Wochen (US EPA 1993) bzw. sogar die ersten zwei Vegetationsperioden empfohlen (GELLER 1998). Während der **Etablierungsphase** sollte gedüngt werden, da N und P oft limitiert sind (s. Zitate in RICHARDSON & VEPRASKAS 2001). Mindestens während der Anwachsphase sollten folgende kritische Faktoren regelmäßig überwacht und ggf. reguliert werden (NYQUIST & GREGER 2003): Stress durch Wassermangel oder Überflutung, Mangel oder Überangebot an Makronährstoffen (N, K, P) und Mikronährstoffen (Fe, Mg, Mo), Sauerstoffverfügbarkeit, pathogene

Keime und pflanzenfressende Organismen sowie klimatische Stressfaktoren. Eine hohe H<sub>2</sub>S-Entwicklung aus der mikrobiellen Sulfatreduktion kann auf Bodenorganismen und Makrophyten toxisch wirken (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Bei ausreichendem Wachstum kann nach sechs bis acht Wochen mit der Wasserreinigung begonnen werden; erst gegen Ende der zweiten Vegetationsperiode zeigt die Vegetation die optimale Leistung (US EPA 1993). *Phragmites* erreicht in Europa nach drei Jahren die volle Wurzeltiefe (DAVIS 1998).

#### 6.2.4.5 Anregung mikrobieller Aktivität

Mikro- und Makroorganismen in einem Wetland entwickeln sich auch ohne Eingriffe selbständig. Gewöhnlich dauert es jedoch, bis die mikrobiologische Aktivität zufriedenstellende Eliminationserfolge für Schadstoffe bewirkt. Bei Uran wurde es bisher nicht nachgewiesen, dass Bioreduktion in künstlichen Wetlands funktioniert; für die dazu angestrebte Sulfatreduktion wurden in diesen Wetlands dagegen teilweise unbefriedigende Ergebnisse gezeigt (vgl. Kap. 3.3.2.2). Mit Biostimulation und Bioaugmentation wird versucht, das mikrobiologische Inventar eines Standortes zu steuern, was aber nur bedingt möglich ist. Zwischen dem dadurch hervorgerufenen Vorteil des beschleunigten Schadstoffabbaus und den erhöhten Kosten dieser biologischen Verfahren ist abzuwägen. Weiterhin ist zu beachten, dass es sich bei einer kontinuierlich erforderlichen Biostimulation um eine aktive Sanierungsmaßnahme handelt.

Zur **Erhöhung der Reaktionsraten** können aktive Mikrobenstämme oder Spezies eines Wetlands vor Ort gezielt in ihrer Aktivität oder Anzahl angeregt werden. Bei der **Biostimulation** werden metabolisierbare Substrate, die organischen Kohlenstoff und andere Nährstoffe anbieten, i. d. R. als Flüssigkeit extern in den Aquifer zuzugeben<sup>46</sup> (vgl. Kap. 3.4.5.2). Bei Laborversuchen mit Flutungswässern der Wismut GmbH, die auf diesem Prinzip beruhen, wurde eine erfolgreiche Reduktion der Urankonzentration vor allem dann erreicht, wenn mit Na-Lactat und Trimetaphosphat stimuliert wurde (NINDEL & LUTZE 2000). Lactat ist jedoch relativ teuer. Versuche mit Methanol waren weniger erfolgreich (frdl. mdl. Mitt. F. Dullies, Wisutec GmbH, 04.03.2004). Untersuchungen mit sulfatreduzierenden Bakterien zeigen weiterhin, dass ihre Aktivität erst merkbar einsetzt, wenn neben organischem Substrat auch Sulfat angeboten wird (LUND et al. 2000). Biostimulation kann mit sogenannten „push-pull-tests“ durchgeführt und simultan überwacht werden, wie in zahlreichen Studien im Zuge des NABIR<sup>47</sup>-Programmes des U.S. Department of Energy (DOE) auch in Zusammenhang mit Urankontaminationen erfolgreich gezeigt wurde (HAZEN et al. 2003, NORTH et al. 2004). Die erhöhte Aktivität der Mikroorganismen scheint primär mit der Dauer der Anwendung gekoppelt zu sein. Deutlich wurde aber ein Wechsel in der Mikrobengemeinschaft, wenn durch die Zugabe von Biostimulantien das Milieu primär zugunsten „bakterienfreundlicherer“ pH-Werte (NORTH et al. 2004) oder aber, pH-unabhängig, zugunsten einer erhöhten Aktivität spezifischer Bakterienstämme geändert wurde (ANDERSON et al. 2003). An urankontaminierten Standorten konnte die Aktivität von Spezies der *Geobacteraceae* durch die Zugabe von gelöstem Acetat angeregt werden, was rasch zur Abnahme von gelöstem Uran führte, sowie zur absoluten Dominanz dieser Eisenreduzierer (ANDERSON et al. 2003, NORTH et al. 2004). Nach rund 50 Tagen kontinuierlicher Acetatzugabe änderte sich aber das bakterielle Konsortium zugunsten von Sulfatreduzierern und wurde schließlich von Spezies der *Desulfobacteraceae* dominiert. Gleichzeitig fiel wieder mehr gelöstes Eisen und Uran an (ANDERSON et al. 2003). Diese Geländeuntersuchungen verdeutlichen, dass anhaltende Biostimulation als „aktive“ Wasserbehandlungsmaßnahme die Festlegung von Uran

<sup>46</sup> Man spricht dabei auch von intrinsischer Bioremediation.

<sup>47</sup> Natural and Accelerated Bioremediation Research (NABIR) Program, U.S. Department of Energy (DOE).



über Reduktion bewirken kann. Die Maßnahme ist jedoch nur erfolgreich, so lange die „richtigen“ Mikroorganismen angeregt werden. Im Feldversuch hat sie versagt, als der natürlichen Abfolge mikrobiologischer Reduktionsprozesse nichts entgegengestellt wurde; bei der Sulfatreduktion, die auf die Eisenreduktion folgte, konnte Uran nicht weiterhin als Elektronenakzeptor genutzt werden (ibd.). Ob langfristige Erfolge in der Uranreduktion durch Biostimulation möglich sind, bleibt weiteren Studien vorbehalten. Mit dieser aktiven Bioremediationsmaßnahme kann immerhin zur Prozessidentifikation beigetragen werden.

Im Unterschied zur in-situ-Stimulation kann versucht werden, im Labor vermehrte mikrobielle Spezies einmalig vor Ort zu implementieren (Zitate in SKOUSEN 2002), was den hier angestrebten **passiven** Lösungsansätzen deutlich näher kommt. Für diese **Bioaugmentation** werden spezifische uranabbauende Bakterien zuvor vom Standort isoliert oder aus Sammelbanken entnommen und nach der Vermehrung in das Wetland infiltriert (SLUG 2000). Als problematisch erweist sich, dass sich die Mehrheit der Bakterien im Umkreis weniger Zentimeter von der Einbringstelle festsetzt (ibd.). Darüber hinaus ist noch unklar, inwieweit die Animpfung langfristig erfolgreich ist. Es ist zu befürchten, dass die eingebrachten Spezies von den im Wetland bereits vorliegenden, mikrobiologischen Gemeinschaften rasch zurückgedrängt werden. Dieses Überwachsen der zugegebenen Mikroorganismen durch die autochthone Mikroflora wurde bereits in künstlichen „Uran-Wetlands“ beobachtet (pers. Mitteilung A. Kuchler, Wisutec GmbH, 02.04.2003). SKOUSEN (2002) zitiert derartige Beobachtungen bei der Behandlung typischer AMD. Bessere Erfolge würde die Auswahl und Anreicherung natürlich vorkommender mikrobiologischer Populationen erzielen, und eben nicht nur einzelner Spezies.

Auch die periodische Bioaugmentation von Spezialisten ist eine Möglichkeit, deren Präsenz konstant zu halten; diese Maßnahme der Biomasseerhöhung wurde bereits erfolgreich bei Sanierungsmaßnahmen angewendet (SLUG 2000). Bedauerlicherweise erfordert sie aktive Eingriffe.

## **6.2.5    *Betrieb und Monitoring***

Um einen optimalen Betrieb eines künstlichen Wetlands erreichen zu können, müssen noch weitere konstruktive Maßnahmen beachtet und teilweise schon während der Bauphase umgesetzt werden. Es ist davon auszugehen, dass **Vorreinigungsstufen** erforderlich sind, damit ein Zusetzen des Substrates vermindert wird (z. B. GELLER 1998). Das Verstopfen des „Filtermaterials“ ist bei weitem das größte konstruktive Problem von künstlichen Wetlands, in denen signifikant vertikale Durchströmung stattfindet (LANGERGRABER et al. 2003), wie das bei Kompostwetlands der Fall ist. Diese Problematik wurde bei Pilotstudien an Laborwetlands aufgegriffen, die sich mit Ursachen und Maßnahmen gegen „clogging“ befassten (ibd.). Als Hauptursache wurde der partikuläre Eintrag von Feststoffen in das Wetland erkannt. Wenn das Substrat der Pilotanlagen durch eingetragene Partikel verstopft war, genügte eine Erholungsphase von 14 Tagen ohne neuem Eintrag suspendierter Partikel, bis das Wetland wieder voll funktionstüchtig war. Da so ein abrupter Stillstand des Feststoffeintrags in Wetlands nicht von Natur aus möglich ist, wird eine mechanische Vorbehandlung des kontaminierten Wassers als essenziell angesehen (ibd.). Möglichkeiten dafür sind Absetzbecken oder Filterstrecken, die in längeren Zeitabständen regeneriert werden müssen. Gegen das mögliche Zusetzen des Substrates durch Biofilme kann versucht werden, die Durchströmung so einzuregeln, dass „bioclogging“ vermieden wird. Möglicherweise würde das aber aktive Eingriffe durch ein periodisch verstärktes Durchspülen erfordern. Eine anderer Versuch ist, Bakterienstämme mit starker Schleimproduktion zu vermeiden (VANDEVIVERE & BAVEYE 1992). Die **Gefahr des Zusetzens** scheint also ein Hauptfaktor sein, der dem eingriffsfreien Betrieb künstlicher Wetlands hinderlich ist.

Zur Aufrechterhaltung der biochemischen Prozesse in einem „Uran-Wetlands“ ist es notwendig, dass eine permanente **Wassersättigung** bzw. Flutung des Substrates gewährleistet wird. Nach YOUNGER et al. (2002) soll das in den meisten Klimazonen nicht allzu schwer zu erreichen sein. Konstruktive Maßnahmen zum Management des Wasserstands umfassen Wälle oder Dämme. Noch wirkungsvoller sind diese Randerhöhungen, wenn sie zentripetale Zuströmvorrichtungen in das Wetland hinein enthalten, oder ggf. auch einfache Holzschleusen (RSPB 2002). Als Wasserspeicher dient ein separates Rückhaltebecken oder z. B. ein wassergefüllter Ringgraben in der ansteigenden Umrandung des Wetlands, aus denen das Wetland bei abnehmendem Zufluss weiterhin gespeist werden kann. Über diese Pufferzonen kann im Wetland permanent ein hoher Wasserstand gesichert werden. Weitere Konstruktionsausführungen sind in diversen Fachbüchern enthalten (HAWKE & JOSÉ 1996, BENSTEAD et al. 1997, BROOKS & AGATE 2001).

Über den erfolgten Anlagenbau ist zum Ende der Bauarbeiten eine umfassende **Dokumentation** zu erstellen, in der auch auf weitere Zuständigkeiten eingegangen wird (ITRC 2003). Diese Zusammenstellung ist für Genehmigungs- und Überwachungsbehörden sowie weitere Interessensvertreter von Relevanz. Berichte sind ferner von der nachfolgenden Überprüfung und Überwachung („Monitoring“) anzufertigen (ITRC 2005). Die darin gelieferten Daten demonstrieren den Behörden die Leistung der Systeme. Spezielle Monitoringpläne sollen bereits in der Genehmigungsphase vorgelegt werden und einen frühen Start dieser Maßnahme vorsehen.

Die **Einhaltung der Reinigungsleistung** in Form von Abgabewerten muss bei jeder Wasserbehandlung in festgesetzten Zeitabschnitten kontrolliert werden. Bei naturnahen Systemen wie Wetlands sind Leistungsschwankungen allerdings unvermeidbar (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002), weshalb die Reinigungswirkung als Effekt längerer Zeitspannen gesehen werden muss. Diese langen Zeitintervalle für Leistungskontrollen könnten präzise Aussagen zu Konzentrationsentwicklungen bzw. einhaltbaren Abgabewerten erschweren, und damit auch die Abstimmung mit Genehmigungsbehörden. **Langzeituntersuchungen**, idealerweise kombiniert mit numerischen **Modellierungen**, sind für eine Verbesserung der Aussagenpräzision unumgänglich.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Kontrolle mittels biologischer Signale. Schwermetallkontaminationen führen oft zur Entstehung reaktiver Sauerstoffspezies, die bei Mikroorganismen und Pflanzen in einem belasteten Aquifer typische Stresssymptome hervorrufen können (BERGMANN et al. 1999, KOTHE et al. 2005). Es wurde gezeigt, dass Ektomykorrhiza-Bildungen auf diese reaktiven Spezies mit einer Genexpression reagieren (KRAUSE 2005). Daraus leitet sich die Strategie eines **Biomonitorings** ab, wobei derartige, für Stress symptomatische Gene den Fortschritt einer Sanierungsmaßnahme abbilden könnten (KOTHE et al. 2005).

Generell kann man in einem Wetland mithilfe eines anfangs regelmäßig durchzuführenden **Monitorings** die meisten Probleme frühzeitig erkennen und das Wetlandmanagement anpassen. Diese Korrektüreingriffe sollten wiederum in ihrer Auswirkung auf den Betrieb überprüft, dokumentiert und zweckdienlich überarbeitet werden (ITRC 2005). Ein derartiger interaktiver Prozess ermöglicht letztendlich ein optimales Management des Wetlands und ist für wissenschaftliche Fragestellungen (Kap. 3.4.5.6), insbesondere aber auch für die Kontrolle in der Anfangsphase unumgänglich. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die Wasserbehandlung sind während dieser Phase häufig zu überprüfen; Wasserstände, Niederschläge und Fließregime im Substrat täglich, physikochemische Parameter wöchentlich, die chemische Wasserqualität an den Zu- und Abflussstellen monatlich bzw. vierteljährlich (ITRC 2003). Zu überwachen sind darüber hinaus Substratmächtigkeiten an kritischen Stellen, die Funktionalität der Zu- und Ablaufvorrichtungen, die Vegetation hinsichtlich ihrer Entwicklung, Größe, Vielfalt, Gesundheit und eventueller Schädlinge, der Bestand von Makrofauna, Spuren von Erosion und anthropogene Beeinträchtigungen. Saisonale Schwankungen in der

Reinigungsleistung müssen im Rahmen der angestrebten Abgabewerte bleiben, und die akkumulierten Schadstoffe, die über Boden- und Pflanzenanalytik zu erfassen sind, dürfen den Wetlandbetrieb nicht systematisch beeinträchtigen. Ebenso darf kein erhöhtes ökologisches Risiko z. B. durch Anreicherungen in Pflanzen entstehen. In den Leitlinien des ITRC (2003, 2005) sind zahlreiche Kriterien des Monitorings umfangreich erläutert. Die entstandenen **Kosten** aus Konstruktion, Betrieb und Gesamtsystem können mit dem Anlaufen der Wasserbehandlung erfasst werden, wobei sich die Betriebskosten immer noch ändern werden. Kosten für die Überprüfung, aber auch für Wartungseingriffe werden sinken, wenn die Vegetation ausgereift ist. Erfahrungen zeigen, dass bei Wetlands zur Wasserbehandlung ab der vierten Vegetationsperiode gewöhnlich nur noch Inspektionen im Frühjahr und Herbst notwendig sind (ITRC 2003). Es kann also von einem regelmäßigen Monitoring während der „Kindheitsphase“ des Wetlands zu einem periodischen Monitoring übergegangen werden, mit dem trotzdem noch saisonale Effekte erfasst werden können.

## **6.2.6 Regenerationsfähigkeit, Nachsorge, Nachfolgelösungen**

### *6.2.6.1 Zukunftsperspektiven eines Wetlands*

Jedes Konzept für „treatment wetlands“ muss bereits eine Skizze über die zukünftige **Stilllegung** enthalten (YOUNGER et al. 2002). Neben Fragen zur Regenerationsfähigkeit beinhaltet das Angaben zur Wartung (Kap. 6.2.6.3), zur Nachsorge in- oder ex-situ, darüber hinaus Überlegungen zu Verhaltensstrategien beim Versagen des Systems (Kap. 6.2.6.4). Ambitionierte Verfechter der Wetlandtechnologie streben demgegenüber die Vision langzeitstabiler Wetlands an (z. B. HEDIN & NAIRN 1993), die nach etwa einer Dekade mit aktiv organisierter, „passiver“ Wasserbehandlung schließlich ohne weitere Eingriffe sich selbst überlassen werden können (frdl. mdl. Mitt. S. Hurst, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie LfUG, 19.05.2005). Im Unterschied zur Stilllegung wird dabei die Behandlung nicht beendet bzw. der Eintrag kontaminierter Wässer nicht aufgehoben. Dagegen wird das Wetland in die Umgebung vollständig eingegliedert und dient weiterhin als Akkumulationsgebiet. Diese Sichtweise ist nicht auf die Bildung neuer Verwahrungsflächen ausgerichtet, sondern auf neue **Wertflächen**. Das Ziel für die ferne Zukunft könnte hier eine Landschaftsfläche sein, die auch **Zusatzfunktionen** erfüllt, von Hochwasserschutz über ökologische Werte bis zur Bereitstellung nachwachsender Rohstoffe (vgl. GELLER 1998). In geologischen Maßstäben könnte sich aus „Uran-Wetlands“ sogar eine neue **Uranlagerstätte** bilden, falls der Gehalt infolge der Akkumulation aus der Wasserphase hoch genug ist. Inwieweit diese Visionen verwirklicht werden können, kann mangels geeigneter Studien noch nicht abgeschätzt werden.

Die Ausweisung eines Wetlands als **Naturschutzgebiet** wäre in Deutschland eine Zielsetzung, mit der diese Flächen durch zusätzliche Auflagen vor Eingriffen geschützt werden könnten, andererseits auch das Risiko vermindert wäre, dass sie genutzt oder unkontrolliert abgeerntet werden würden. Gleichzeitig kann die Bevölkerung direkt über Nutzen und Schattenseiten dieser Technologie informiert werden. Mögliche **ökologische Gefahren**, die von vollbeladenen „Uran-Wetlands“ ausgehen, betreffen überwiegend die aquatische Fauna wie Wasservögel oder Amphibien, v. a. bei der Ingestion von Sediment. Untergetaucht lebende Tiere wie Fische sind bei anaerobem Milieu ohnehin nicht lebensfähig. Pflanzenfresser sind mäßig gefährdet, da Phytoakkumulationsraten für Uran und insbesondere der Transfer in den Spross nicht sehr hoch sind. Aus der Inkorporierung droht bei ungeschützten bzw. nicht gekennzeichneten „Uran-Wetlands“ zusätzlich ein Transfer in höhere Nahrungsebenen und ein räumlicher Transport. Zutrittsbarrieren mindern diese Gefährdung (vgl. Kap. 3.4.4.1). Ein erhöhtes Strahlungsrisiko kann bei hoher Uranbeladung durch uranhaltigen Staub

erwachsen, der inkorporiert werden kann, und ebenso durch Produkte der radioaktiven Zerfallsreihe, wobei besonders das lungengängige Radon problematisch ist. Kritisch im Sinne einer Gesundheitsgefährdung ist das i. d. R. nur bei hoher Staubeentwicklung und bei einer Langzeitexposition. Daher müssen „Uran-Wetlands“ in einer Art Altlastenkataster verzeichnet werden, um auch für zukünftige Generationen lokalisierbar zu sein. In diesem Zusammenhang ist der Schutz vor unkontrollierter Überflutung von Bedeutung (s. Kap. 6.2.6.4).

Die Leistung eines Wetlands hat eine Reihe von **Limitierungen** (SCHNOOR 2002, ITRC 2003). Die wirksamen Reinigungsprozesse im Wetland verlaufen langsam und zeigen saisonale Unterschiede. Insbesondere bei langen Trockenperioden und kalter Witterung wie im Winter sind Leistungseinbußen zu befürchten. Effiziente Systeme benötigen daher relativ große Flächen, die Leistungsschwankungen auffangen können. Unangenehme Gerüche und Insektenschwärme können eventuell Grund für Proteste liefern, ebenso zu geringe Aufklärung über mögliche Risiken durch ein „Uran-Wetland“. Die Akkumulation von Uran und ggf. anderer Schadstoffe muss in der aktiven Betriebsphase regelmäßig dokumentiert werden, und ein noch unausgereiftes Wetland erfordert oftmals auch Wartungsarbeiten (s. u.), um die volle Leistung zu erbringen. Insgesamt sind Wetlands nicht zweckmäßig, wenn die Urankonzentrationen innerhalb kurzer Zeit bestimmte Anforderungswerte erreichen müssen. Bei Auflagen, die in einem längeren Zeitintervall zu erfüllen sind, sind Wetlands dagegen gut geeignet, vor allem, wenn mit einer langfristigen Behandlung aufgrund fortwährend zuströmender, dabei geringer Kontaminationen zu rechnen ist (s. a. ITRC 2003).

#### *6.2.6.2 Regeneration eines uranbeladenen Wetlands*

Mit Aufnahme des Betriebs eines „Uran-Wetlands“ beginnt die Akkumulation von Uran und führt im Laufe der Zeit zu einer hohen **Beladung** des Wetlandssubstrates. Sorptions- und Präzipitationsprozesse sind i. d. R. reversibel. Daher scheint es notwendig, das Wetlandssubstrat, in dem die Reaktionsprodukte gespeichert werden, und die akkumulierten Produkte aus dem Wetland zu **entnehmen**, um eine erneute Gefährdung des Grundwassers zu verhindern (SCHERER et al. 2000) (s. u.). Diese Notwendigkeit ist abhängig von der Stabilität der festgelegten Spezies und der Geochemie des Grundwassers. Anders kann es sich verhalten, wenn Uran durch Transformation, also eine „reduktive Fällung“, stabiler, möglicherweise irreversibel festgelegt wird. Redoxprozesse laufen oft nur in eine Richtung ab, wodurch eine sehr hohe Stabilität gegeben sein kann. Unter dieser Voraussetzung ist der Austausch des Wetlandssubstrates nur erforderlich, wenn Fließpfade verstopft sind oder die Reaktivität der Oberflächen deutlich geschwächt ist (ibid.). Damit ein Wetlandssubstrat nicht mit Präzipitaten oder sorbierten Feststoffen überhäuft wird, ist eine Nachlieferung neuer Austauscherkapazitäten notwendig, oder eine aktive **Wiederherstellung** des Substrates durch Laugungsschritte. Die Extraktion von Uran aus Böden bergbaulich, industriell oder militärisch genutzter Gebiete gelang in Batch-Experimenten mit 0,1 m NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (pH 8,4) mit großem Erfolg; dabei nicht extrahierbares Uran (6 – 80 %) wird als immobil angenommen (PHILLIPS et al. 1995). Auch das typische Substrat Torf kann für die meisten Metalle gut gelaugt werden, in diesem Fall mit Säure, sodass eine Regeneration der Biomasse ohne erwähnenswerte Leistungseinschnitte gelingt (BROWN et al. 2000). Von TRUJILLO (1991) wurde bei Versuchen u. a. mit Torf-Festbettreaktoren beobachtet, dass nach der Aufbereitung die Sorptionskapazität sogar noch anstieg. Vermutete Ursachen hierfür sind eine erhöhte Porosität nach der Säurebehandlung oder eine geänderte Mikrostruktur der Biomasse. Chrom wurde bei anderen Experimenten dagegen so stark an Torf gebunden, dass anstatt einer Rückgewinnung nur eine Entsorgung durch Verbrennen möglich war

(SHARMA & FORSTER 1993). Der Eingriff mit Laugungsschritten widerspricht jedoch dem „passiven“ Prinzip und ist bei typischerweise überfluteten Kompostwetlands auch schwer auszuführen.

Ähnlich verhält es sich mit einer externen **Nachlieferung** organischer Oberflächen. Versuche mit Wetlands, bei denen festes, organisches Material extra zugesetzt wurde, um die Sorptionsoberflächen temporär zu erneuern, waren kurzfristig erfolgreich, aber die Effizienz ist rasch abgeklungen (STARK et al. 1995, und weitere Zitate in SKOUSEN 2002), sodass das keine echte Regenerationsmöglichkeit darstellt. Ohne externe Eingriffe kann die Erzeugung neuer Austauschplätze prinzipiell auch durch die Vegetation erfolgen; die Dauer des Abbaus von Makrophyten im anaeroben Milieu erschwert das etwas (Kap. 3.4.5.3, 3.4.5.5). Bisher wurde es nicht in der Anwendung gezeigt, ob diese interne Substratnachlieferung ausreichend ist. Laborergebnisse aus Experimenten mit Wetlandböden verleiteten SHELOBOLINA et al. (2003) zu der Annahme, dass neben makrophytischen Oberflächen auch ein intensives Mikrobeiwachstum, ggf. biostimuliert mit flüssigen organischen Elektronendonatoren (vgl. Kap. 6.2.4.5), über neue **Biosorptionsflächen** zur Uranfixierung beitragen kann. Es ist gut vorstellbar, dass dieser Ansatz einer internen Nachlieferung von Austauschplätzen rein „passiv“ über ein dynamisches System aus Vegetation und Mikrobiologie umsetzbar und auch nachhaltig erfolgreich wäre.

Eine reiche Makroflora kann ihrerseits durch den Eintrag von Sauerstoff in die Rhizosphäre den aeroben Abbau der organischen Substanz unterstützen und somit die Oberflächenproduktion beschleunigen. Auch andere **Rhizosphäreneffekte** (vgl. Kap. 3.4.4.3), z. B. organische Rhizodepositionsprodukte, haben indirekt Anteil an der Regenerationsfähigkeit eines Kompostwetlands. Pflanzen bewirken auf diese Weise einen Anstieg der Mikrobezahlen und -diversität (MOORMANN 2001), womit eine Reihe von Fixierungsmechanismen für Uran gefördert werden. So kann Uran durch eine etablierte Flora und Mikrofauna in Ergänzung zur sorptiven Festlegung (co-)metabolisch reduziert und mineralisiert werden, wobei Austauschplätze entladen und regeneriert werden.

### 6.2.6.3 Aspekte der Nachsorge bzw. Wartung

Trotz der Bezeichnung erfordern Wetlands der derzeitigen Entwicklungsstufe als sog. passive Strategie eine aktive Nachsorge durch eine seltene, aber periodische **Wartung** (vgl. Kap. 3.1.2). Wartungsschritte erstrecken sich aber nicht nur über die Regeneration des Substrates, sondern auf alle Maßnahmen, die möglichen negativen Entwicklungen des **hydrologischen Regimes** und der **Bepflanzung** entgegenwirken. Nachsorge in Form von Wartungseingriffen, ggf. auch eine Nachfolgelösung, muss aber vor allem dann getroffen werden, wenn die **Reinigungswirkung** nachlässt, das Wetland also nicht planmäßig funktioniert. Ist die nachlassende Reinigungseffizienz eines Wetlands nicht auf behandelbare Faktoren wie die Überfüllung mit Uranpräzipitaten, Fließhemmungen oder ein saisonal herabgesetztes Oberflächenangebot zurückzuführen, wird es problematisch, da nicht mit den o. g. Maßnahmen regeneriert werden kann.

Einige Probleme können jedoch mit einfachen Wartungseingriffen behandelt werden. Wurde das Substrat kompaktiert oder verstopft, kann vorsichtiges Auflockern hilfreich sein. Falls beim Monitoring erkannt wird, dass uranhaltige Partikel, von Uranpräzipitaten bis hin zu Biomassepartikeln mit internen Uranakkumulationen, resuspendiert und ausgetragen werden, muss am Ablauf konstruktionstechnisch in das **Fließregime** eingegriffen werden.

Eine Gefährdung kann von invasiven Pflanzen ausgehen, die die vorgesehene **Vegetation** verdrängen. Hier muss rasch mit gärtnerischen Maßnahmen wie Jäten und Neubepflanzung interveniert werden. Dagegen muss das ungeplante Abgrasen der Vegetation durch Gänse, Rehe usw. verhindert werden,

beispielsweise durch Zäune. Auch „kosmetische“ Probleme wie Geruchsbelästigungen und Insektenbefall müssen im Zuge einer Nachsorge behandelt werden. Unangenehme **Gerüche** durch verwesendes organisches Material sind im anaeroben Milieu nicht zu vermeiden. Sie können eventuell verringert werden, indem verfaulendes Holz usw. entfernt wird. Für **Insekten** bieten stagnierende Wasserflächen in Wetlands ideale Voraussetzungen zum Brüten, wodurch unangenehme Insektenschwärme erwachsen können. Hier hilft es, abgeschottete Becken rückzubauen und eine gleichmäßige Durchströmung zu fördern. Auch (Wasser-)Vögel und ggf. Amphibien können die Mückenplage eindämmen.

In bisherigen Anwendungen zeigten künstliche Wetlands mit organischem Substrat, beispielsweise aus *Sphagnum*-Moosen, generell eine begrenzte Rückhaltekapazität für Uran. Als Ursache kommt die Beladung aller **Sorptionsoberflächen** oder nachlassende Sulfatreduktion in Frage. Abhilfe hierfür können uranakkumulierende Wetlandpflanzen bieten, indem sie als temporäre Speicher zur Wasserreinigung beitragen (vgl. Kap. 3.4.4.3). Dieses phytoextrahierte Uran kann dann mittels Ernte der Pflanzen oder Baumschnitt entfernt werden, wobei ein weiteres Rückgewinnungs- oder Entsorgungskonzept vorzusehen ist. Andererseits kann Uran bei Bäumen aus den abgefallenen Blättern remobilisiert werden. Diese Beobachtung eröffnet wiederum die Möglichkeit einer ergänzenden Strategie, z. B. den Einsatz von **Geotextilien** speziell zur biochemischen Festlegung oberflächennah eingetragenen, leicht verfügbaren Urans (SERKIZ & BLUNDY 2003), oder technischer Vorrichtungen zur Aufsammlung der abfallenden Blätter.

#### 6.2.6.4 Mögliche Nachfolgelösungen

Falls in einem künstlichen Wetland die **Reaktionsraten der Sulfatreduktion** rapide nachlassen, sind die üblichen Wartungseingriffe zur Substratregenerierung (s. o.) eventuell nicht ausreichend. Es werden alternative Lösungen oder Nachfolgelösungen benötigt, die entweder vor Ort die dauerhafte **Stabilität** des akkumulierten Urans gewährleisten, oder eine Entnahme und **Verwahrung** vorsehen. Langfristiges Ziel ist die Entwicklung sich selbst regulierender Systeme, die keine Entsorgungseingriffe erfordern.

Als Maßnahme gegen abnehmende Reduktivität im Substrat könnten Erfahrungen aus der bisherigen Anwendung von **Bioreaktoren** genutzt werden, die bei kontaminierten Bergbauwässern ebenfalls als passive Methoden mit sulfatreduzierendem Milieu eingesetzt werden (WIEßNER et al. 2002, YOUNGER et al. 2002, TSUKAMOTO et al. 2004). Es soll sich dabei nicht um eine echte Nachfolgelösung handeln, sondern um den Versuch, Erkenntnisse aus einer anderen Technologie umzusetzen. Geeignete Bioreaktoren können eine beständige Reduktionsrate durch kontinuierlichen Substratabbau gewähren, vor allem auch mit einer optimierten Hydrolyse der Lignocellulose, wie PULLES (2004) aus Studien mit mehr als drei Jahren Dauer ableitet (vgl. Kap. 3.4.5.2). Ein Nachteil ist die hohe H<sub>2</sub>S-Produktion (HONEYMAN et al. 2004), infolgedessen das Substrat durch Metallsulfide zu verstopfen droht (vgl. Kap. 3.4.5.5). Momentan befindet sich eine vierstufige Sulfatreduktionstechnologie für Bergbauwässer (IMPI-Prozess, „integrated managed passive treatment process“<sup>48</sup>) in Entwicklung (PULLES et al. 2004). Hier sind Einzelreaktoren mit Zwischenschritten vorgesehen, mithilfe derer Sulfidschwefel, oxidiert zu S<sup>0</sup>, aus der Behandlungskette entfernt wird. Unklar bleibt, inwieweit diese Schritte als wirklich passive Methode erfolgen können, bei der die Wartung minimiert und auf lange Sicht sogar

<sup>48</sup> Durch die Kombination unterschiedlicher Reaktormodule und ein zielgerichtetes Design bezüglich Substratauswahl, Substrateinbau und Fließregelung scheint der IMPI-Prozess eine langfristig effiziente Sulfatreduktion zu ermöglichen.

eingestellt werden kann, und welche Langzeitperspektiven sie bieten, im Sinne größerer Bioreaktoren-Module.

Ein aktiver Ansatz ist die **direkte Förderung der Uranreduktion** über technisierte Bioremediationsmaßnahmen, z. B. die Einbringung der als Elektronentransporter in Bakterien fungierenden **Cytochrome** anstelle vollständiger Bakterien (NINDEL & LUTZE 2000) (vgl. Kap. 3.4.3.4 und 6.2.4.5). Diese Enzyme können auch isoliert als Redoxkatalysatoren in der Uranreduktion wirken. Der Einsatz isolierter Cytochrome hat entscheidende Vorteile, da keine mikrobielle Biomasse, die oft ein Zusetzen des Substrates nach sich zieht, produziert wird und die Milieubedingungen nicht auf das Überleben empfindlicher Mikroorganismen ausgerichtet sein müssen. Die technische Umsetzung sieht ein Befestigen der Enzyme auf einem porösen Filtermaterial und das Einbringen dieser Kartuschen in den Grundwasserstrom vor (ibd.). Noch stärker biotechnologisch basiert ist die Uranreduktion durch **Porphyrine**, heteroaromatische Komponenten der Cytochrome, ohne das umgebende Protein. Sie können äußerst niedrige negative Redoxpotenziale erzeugen und zeigen deutlich schnellere Reaktionsraten als ein Bakterium, das Cytochrome als Elektronentransporter verwendet (ibd.). Prinzipielle Untersuchungen der Reduktionsmechanismen legen dar, dass Uran über Photoreduktion durch Zinn-Protoporphyrine bei Anwesenheit eines Elektronendonators, z. B. dem Emulgator Triethanolamin, im aquatischen Milieu gefällt werden kann (ABDELOUAS et al. 2000a). Dabei wurde die Entstehung von Uraninitpartikel mit durchschnittlich 10 nm Durchmesser nachgewiesen (ibd.). Hinsichtlich der technischen Umsetzung werden durchströmbare Trägersubstrate für die Zinn-Porphyrine mit einer interenen Lichtquelle erwähnt (NINDEL & LUTZE 2000). Die Anwendung dieser aktiv unterstützten Bioremediation für Uran ist bisher, insbesondere in Wetlands, noch nicht beschrieben worden. Auch hier bleibt unklar, welche Langzeitperspektiven diese Methode anbietet.

Falls das Leistungsverhalten eines Wetlands nicht regeneriert oder durch Wartungsschritte, gegebenenfalls auch durch aktive Eingriffe, nicht deutlich verbessert werden kann, sodass Abgabewerte eingehalten werden können, sind für den weiteren Betrieb eines Wetlands echte **Ergänzungsmaßnahmen** notwendig, beispielsweise zusätzlich eingebaute Redoxbarrieren am Ausfluss des Wetlands. Dieser Ansatz könnte durch **Kombinationen aus Wetlands und reaktiven Wänden** verwirklicht werden. Dabei kann jeweils Uranreduktion als Hauptmechanismus angestrebt werden, womit dem Wetland sozusagen ein „Polizeifilter“ nachgeschaltet werden würde. Reaktive Wände, z. B. mit metallischem Eisen (zero valent iron, ZVI) als Reaktorsubstanz zur Uranfixierung, haben den Vorteil, dass sie als Reduktionsbarriere auch in größerer Tiefe in den Aquifer eingebaut werden können, wodurch die Oxidationsgefahr sinkt. Sie sind jedoch hinsichtlich der Mechanismen ebenfalls noch ungenügend untersucht (NOUBACTEP et al. 2006). Darüber hinaus neigen sie zur Passivierung und Sättigung der reaktiven Oberflächen (HONEYMAN et al. 2004), sodass der angestrebte Reduktionsprozess zum Erliegen kommt. Generell konnte die häufig postulierte Uranreduktion durch metallisches Eisen als wirksamer Mechanismus in ZVI-Wänden, und damit die Langfristigkeit eines auf diese Weise ablaufenden Rückhalteprozesses, nicht nachgewiesen werden (NOUBACTEP et al. 2003, NOUBACTEP et al. 2005a, NOUBACTEP et al. 2005b).

Möglicherweise bieten reaktive Wände mit keramischen Massen eine längerfristige Perspektive. Auf dem Sanierungsgebiet der Wismut GmbH wurden solche Wände im Pilotmaßstab für die Abtrennung komplexierter Kontaminanten wie des Urans erfolgreich erprobt (WISUTEC o.J.). Dabei wurde das reaktive Material namens Hedulit bis zur Marktreife entwickelt. Dieses mit hydraulischen Bindemitteln stabilisierte Titanoxidhydrat ist v. a. für die Immobilisierung von Arsen und Uran geeignet. Die wirksamen Prozesse werden nicht detailliert genannt, es sollte sich aber um sorptive Rückhaltung handeln. Es wird von einer Behandlungsperspektive für geringe bis mittelstarke

Kontaminationen über mehrere Jahrzehnte ausgegangen (ibd.). Uranbelastungen bei Hedulit lagen zwischen 1200 und 2000 mg/kg (KUNZE et al. 2000). Noch deutlich höhere Uranbelastungen wurden mit Caribion® (> 4000 mg/kg) erreicht, einem kostenintensiven Kohlenstoffprodukt, das in ähnlicher Weise in reaktiven Wänden eingesetzt werden könnte. Als erfolgreich erwies sich auch Industrietorf (ca. 1100 mg/kg) (ibd.). Zahlreiche Sorptionsversuche an verschiedenen Materialien (Tab. 2-1) belegen eine hohe Effizienz, die Umsetzung in „passive“ Systeme im Geländemaßstab erfordert jedoch noch weitere Untersuchungsschritte (vgl. Kap. 2.2.2.1).

Weiter erprobt wurde der Ansatz, Uran in „permeablen Bodenbarrieren“ durch chemische Reduktion parallel zur mikrobiellen Sulfatreduktion zu immobilisieren, was in einer Pilotanlage anhand uranbelasteter Bergbauwässer in Bulgarien verfolgt wird (GROUDEV et al. 2000b, GROUDEV et al. 2001a). Es handelt sich eigentlich um einen geschlossenen Reaktor zur Sulfatreduktion, der einem aeroben Wetland vorgeschaltet ist. Dieser Reaktor mit 9,5 m<sup>3</sup> Substratvolumen enthält Pilzkompost (vgl. Kap. 6.2.4.3), Kuhmist, Sägespäne und Eisenspäne. Das System wurde mit u. a. mit Sulfatreduzierern inokuliert und mit Nährstoffen angeimpft (GROUDEV et al. 2000b). Das anaerobe System entfernt Uran und andere Bergbau-Kontaminationen seit rund 3 Jahren effizient, wobei Uran durch H<sub>2</sub>S aus der mikrobiellen Sulfatreduktion chemisch reduziert werden soll (frdl. mdl. Mitt. Prof. Dr. S. Groudev, University of Mining and Geology, Sofia, 12.07.2006). Der Beleg dieses Mechanismus erfolgte nur indirekt auf Grundlage sequenzieller Extraktionen nach einem Protokoll von TESSIER et al. (1979), ein direkter Nachweis von U(IV)-Phasen fehlt jedoch bisher. Auch die Sorption von Uran am Substrat soll beitragen. Hinsichtlich der Langzeitstabilität wird damit gerechnet, dass das organische Material aus unterschiedlichen Bereichen des Reaktors jeweils nach einigen Jahren erneuert werden muss. Insgesamt eröffnet dieser Reaktor neben der Möglichkeit zur Ergänzung künstlicher Wetlands auch die Perspektive einer Umsetzung der Erfahrungen in ein Wetland-System, das durch absterbende Vegetation neues Substrat anbieten könnte, ohne dass Eingriffe nötig werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind ausstehend.

Wird dagegen in Erwägung gezogen, anstelle teurer Ergänzungsmaßnahmen den Wetlandstandort aufzugeben, ist eine **in-situ-Verwahrung** des Wetlands zu erwägen. Eine trockene Verwahrung wie bei Tailings würde Konstruktionsdetails wie Entwässerung, Abdeckung, Wasserfassung, Neubegrünung usw. vorsehen, um das radiologische Risiko zu minimieren. Für Kompostwetlands ist das unrealistisch, da eine Entwässerung organischer Substrate schwer durchzuführen ist und nachfolgende Gärungsprozesse das System unkontrollierbar machen würden. Ziel sollte dagegen eine anhaltende Wassersättigung sein, wobei der Wasserstand kontrolliert werden müsste, um sowohl Austrocknung als auch Austragung beispielsweise bei Hochwasserereignissen zu verhindern. Hier sind hydraulische Vorrichtungen und Dämme gefragt, wobei die Verhinderung des Trockenfallens je nach Standortklima ein langwieriges Wartungsproblem darstellen kann. Eine lockere Übersättigung des Wetlands und Bepflanzung mit flachwurzelnden Spezies sollte den Austrag in Nahrungsebenen deutlich einschränken. Unter Umständen ist ein langsames „Ausbluten-Lassen“ eines uranbelasteten Wetlands eine Möglichkeit der „kontrollierten“ Abgabe unbedenklicher Urankonzentrationen in den Vorfluter.

Kann aber die Stabilität bereits festgelegter Uranspezies im Wetlandsubstrat trotz aller Maßnahmen nicht aufrecht erhalten werden, und geht von einem „Uran-Wetland“ selbst ein erhöhtes, langfristiges Gefährdungspotenzial für das Grundwasser aus, ist eine **ex-situ-Nachsorge** zu erwägen. Das komplette Wetlandsubstrat muss einschließlich der enthaltenen Präzipitate entnommen werden. Eine prinzipielle Möglichkeit ist die Rückgewinnung von substratgebundenem Uran durch Verhüttung, Pyrolyse, chemischen Aufschluss oder Extraktion (GERTH 2000). Die verbleibende Biomasse kann dann in Biomasseheizkraftwerken energetisch verwertet oder aber kompostiert werden. Bei dieser



Uranrückgewinnung sollte die lebende Vegetation aus dem Wetland entfernt und getrennt behandelt werden. Dabei sind die Pflanzen mit Säure zu extrahieren, wodurch eine Auftrennung in einen konzentrierten, uranhaltigen Säurerückstand und die unlösliche Biomasse möglich ist. Mit dem Extrakt erhält man sorbierte Uranspezies und adsorbierte Uranpräzipitate. In die Biomasse eingebautes Uran wird dabei zwar nicht wiedergewonnen, doch diese Gehalte sind generell gering, sodass eine relativ einfache Entsorgung der Biomasse möglich ist. Da Pflanzenwurzeln bis zu 90 % aus Wasser bestehen, sollte die Wurzelmasse zur Volumenverminderung getrocknet werden. Um die Wurzelmasse nochmals um einen Großteil zu reduzieren, kann man sie thermisch behandeln, bei unbedenklichen Urangehalten auch kompostieren. Die Säureextraktion kann auf ähnliche Weise am Substrat erfolgen, um auch hier die organische und anorganische Substratmasse vom uranhaltigen Extrakt abzutrennen. Die behandelte Substratmischung kann kompostiert oder verwertet werden (z. B. LASAT 2000).

## Literatur

- ABDELOUAS, A., GONG, W.L., LUTZE, W. & SHELNUTT, J.A. (2000a): Reductive precipitation of metals photosensitized by tin protoporphyrin.- Report, 22 S., [www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/750309-g81lJ6/webviewable/750309.pdf](http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/750309-g81lJ6/webviewable/750309.pdf); The University of New Mexico, UNM (Albuquerque, NM).
- ABDELOUAS, A., LUTZE, W., GONG, W., NUTTALL, H.E., STRIETELMEIER, B.A. & TRAVIS, B.J. (2000b): Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil.- *The Science of the Total Environment* **250**(1-3), 21-35.
- ABDELOUAS, A., LUTZE, W. & NUTTALL, H.E. (1998a): Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site.- *Journal of Contaminant Hydrology* **34**, 343-361.
- ABDELOUAS, A., LUTZE, W. & NUTTALL, H.E. (1999): Oxidative dissolution of uraninite precipitated on Navajo sandstone.- *Journal of Contaminant Hydrology* **36**, 353-375.
- ABDELOUAS, A., YONGMING, L., LUTZE, W. & NUTTALL, H.E. (1998b): Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water.- *Journal of Contaminant Hydrology* **35**, 217-233.
- ABELE, G. & SALGER, M. (1962): Zur Chemie und Mineralogie der Aktivarkosen.- *Geologica Bavarica* **49**, 59-90.
- ACKERMANN, G., JUGELT, W., MÖBIUS, H.-H., SUSCHKE, H.D. & WERNER, G. (1988): Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie. Lehrbuch 5.- Lehrwerk Chemie, 5, 292 S.; Leipzig (VEB).
- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung.- 392 S.; Hannover (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden).
- AGRICOLA, G. (1556): De Re Metallica Libri XII. Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen.- 564 S.; Wiesbaden (Fourier Verlag).
- AKBER, R.A., JOHNSTON, A. & HANCOCK, G. (1992): Absorption of radionuclides and other solutes in a natural wetland system.- *Radiation Protection Dosimetry* **45**, 293-297.
- ALEISSA, K.A., SHABANA, E.-S.I. & AL-MASOUD, F.I.S. (2004): Accumulation of uranium by filamentous green algae under natural environmental conditions.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **260**(3), 683-687.
- ALLAN, R. (1997): Introduction: Mining and metals in the environment.- *Journal of Geochemical Exploration* **58**, 95-100.
- ALLISON, J.D., BROWN, D.S. & NOVO-GRADAC, K.H. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2 - A geochemical assessment model for environmental systems.- EPA/600/3-91/021, Athens, Georgia (U.S. EPA Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory).
- AMES, L., MCGARRAH, J., WALKER, B. & SALTER, P. (1983): Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide.- *Chemical Geology* **40**, 135-148.
- AMRHEIN, C., MOSHER, P.A. & BROWN, A.D. (1993): The effects of redox on Mo, U, B, V, and As solubility in evaporation pond soils.- *Soil Science Society of America Journal* **155**(4), 249-255.
- ANDERSEN, G.L., HU, P., BRODIE, E.L. & MCADAMS, H.H. (2005): Whole genome transcriptional analysis of toxic metal stresses in *caulobacter crescentus*.- *Genomes to Life Contractor-Grantee Workshop III*, 6-9 February 2005, Washington, D.C., Vol. Microbial Genomics, S. 80, <http://doe.genomestolife.org/pubs/2005abstracts/html/Contents.shtml> (U.S. Department of Energy Office of Science).
- ANDERSON, C.R. & PEDERSEN, K. (2003): In situ growth of *Gallionella* biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides.- *Geobiology* **1**, 169-178.
- ANDERSON, R.F., FLEISHER, M.Q. & LEHURAY, A.P. (1989): Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(9), 2215-2224.
- ANDERSON, R.T. & LOVLEY, D.R. (2002): Chapter 7: Microbial redox interactions with uranium: An environmental perspective.- In: KEITH-ROACH, M.J. & LIVENS, F.R. [Hrsg.], Interactions of microorganisms with radionuclides, S. 205-223; Oxford (Elsevier Science Ltd.).
- ANDERSON, R.T., VRIONIS, H.A., ORTIZ-BERNAD, I., RESCH, C.T., LONG, P.E., DAYVAULT, R., KARP, K., MARUTZKY, S., METZLER, D.R., PEACOCK, A., WHITE, D.C., LOWE, M. & LOVLEY, D.R. (2003): Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer.- *Applied and Environmental Microbiology* **69**(10), 5884-5891.
- ANDERSON, T.A., GUTHRIE, E.A. & WALTON, B.T. (1993): Bioremediation in the rhizosphere.- *Environmental Science and Technology* **27**(13), 2630-2636.
- ANOOP KRISHNAN, K. & ANIRUDHAN, T.S. (2003): Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies.- *Water SA* **29**(2), 147-156.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (1999): Geochemistry, groundwater and pollution.- 536 S.; Rotterdam (Balkema).

- ARMSTRONG, J. & ARMSTRONG, W. (1990): Light-enhanced convective throughflow increases oxygenation in rhizomes and rhizosphere of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.- *New Phytologist* **114**(1), 121-128.
- ATV (1989): Behandlung von häuslichem Abwasser in Pflanzenbeeten.- Regelwerk Abwasser-Abfall, Hinweisblatt H 262; ATV (Abwassertechnische Vereinigung).
- ATV (1998): Grundsätze für Bemessungen, Bau und Betrieb von Pflanzenbeeten für kommunales Abwasser bei Ausbaugrößen bis 1000 Einwohnerwerte.- Regelwerk Abwasser-Abfall, Arbeitsblatt A 262; ATV (Abwassertechnische Vereinigung).
- AUGUST, E.E., MCKNIGHT, D.M., HRNCIR, D.C. & GARHART, K.S. (2002): Seasonal variability of metals transport through a wetland impacted by mine drainage in the Rocky Mountains.- *Environmental Science and Technology* **36**, 3779-3786.
- BABOROWSKI, M. & BOZAU, E. (2006 - in press): Impact of former mining activities on the uranium distribution in the River Saale (Germany).- *Applied Geochemistry*.
- BAEDER-BEDERSKI, O., KUSCHK, P., MOSIG, P., MÜLLER, R.A., BORNEFF-LIPP, M. & DÜRR, M. (2004): Reducing faecal germs in municipal sewage using planted soil filters: Initial results of a pilot plant system.- *Acta Horticulturae* **643**, 257-263.
- BAIER, A. (2004): Geogene und anthropogene Beeinflussungen zweier naturnaher Fließgewässer am Südrand des Nürnberger Beckens.- *Geologische Blätter für NO-Bayern* **54**, 1-4, 101-168.
- BAKER, A.J.M., BROOKS, R.R. & REEVES, R.D. (1988): Growing for gold and copper and zinc.- *New Science* **117**, 44-48.
- BALLENWEG, S. (2005): RÖMPP online CD Chemielexikon, Vol. 2.8; Stuttgart (Georg Thieme Verlag KG).
- BANKS, D., YOUNGER, P.L., ARNESEN, R.-T., IVERSEN, E.R. & BANKS, S.D. (1997): Minewater chemistry: The good, the bad and the ugly.- *Environmental Geology* **32**, 157-174.
- BANWART, S.A. & YOUNGER, P.L. (o. J.).- Internes Kursmaterial.
- BARANIAK, A., GEIPEL, G., BERNHARD, G. & NITSCHKE, H. (1994): Laser-induced photo acoustic spectroscopy study of the interaction of U(IV) with mine-water-dissolved organic substances.- Jahresbericht; Forschungszentrum Rossendorf, Institute of Radiochemistry (Rossendorf).
- BARNES, C.E. & COCHRAN, J.K. (1993): Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(3), 555-569.
- BARTHEL, F. (1977): Uran-Prospektion in der Bundesrepublik Deutschland.- *Naturwissenschaften* **64**(10), 499-506.
- BARTON, L.L., CHOUDHURY, K., THOMSON, B.M., STEENHOUDT, K. & GROFFMAN, A.R. (1996): Bacterial reduction of soluble uranium: The first step of in situ immobilization of uranium.- *Radioactive Waste Management Environmental Restoration* **20**, 141-151.
- BASNAKOVA, G., STEPHENS, E.R., THALLER, M.C., ROSSOLINI, G.M. & MACASKIE, L.E. (1998): The use of *Escherichia coli* bearing a *pHn* gene for the removal of uranium and nickel from aqueous flows.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **50**, 266-272.
- BATSON, V.L., BERTSCH, P.M. & HERBERT, B.E. (1996): Transport of anthropogenic uranium from sediments to surface waters during episodic storm events.- *Journal of Environmental Quality* **25**, 1129-1137.
- BATTY, L.C., A.J.M., B., WHEELER, B.D. & CURTIS, C.D. (2000): The effect of pH and plaque on the uptake of Cu and Mn in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel.- *Annals of Botany* **86**, 647-653.
- BAYLESS, E.R. & OLYPHANT, G.A. (1993): Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, USA.- *Journal of Contaminant Hydrology* **12**, 313-328.
- BBODSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999.-.
- BECKER, H. (2000): Phytoremediation: Using plants to clean up soils.- *Agricultural Research* **48**(6), 4-9.
- BECKERS, N. (2005): Böden auf künstlichen und natürlichen Substraten der ostthüringischen Bergbaufolgelandschaft als Senken und Quellen bergbauinduzierter Stoffe (Dissertation Uni Regensburg).- VÖLKEL, J., Regensburger Beiträge zur Bodenkunde, Landschaftsökologie und Quartärforschung, Vol. 5, 418 S.; Regensburg.
- BEDSON, P.P. (1887): On the composition of certain colliery waters.- *Journal of the Chemical Society* **6**, 368-369.
- BEHRENDTS, T. & VAN CAPPELLEN, P. (2005): Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium(VI) under iron reducing conditions.- *Chemical Geology* **220**, 315– 327.
- BELEITES, M. (1992): Altlast Wismut: Ausnahmezustand, Umweltkatastrophe und das Sanierungsproblem im deutschen Uranbergbau.- Frankfurt/M. (Brandes & Apsel Verlag).
- BENCHEIKH-LATMANI, R., LECKIE, J.O. & BARGAR, J.R. (2003): Fate of uranyl in a quaternary system composed of uranyl, citrate, goethite and *Pseudomonas fluorescens*.- *Environmental Science and Technology* **37**(16), 3555-3559.

- BENGTSOON, L., JOHANSSON, B., HACKETT, T.J., MCHALE, L. & MCHALE, A.P. (1995): Studies on the biosorption of uranium by *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 biomass.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **42**(5), 807-811.
- BENNER, S.G., GOULD, W.D. & BLOWES, D.W. (2000): Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage.- *Chemical Geology* **169**, 435-448.
- BENSTEAD, P., DRAKE, M., JOSÉ, P., MOUNTFORD, O., NEWBOLD, C. & TREWEEK, J. (1997): The wet grassland guide: managing floodplain and coastal wet grasslands for wildlife.- 254 S.; Sandy (The Royal Society for the Protection of Birds RSPB).
- BERGMANN, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht - im Umfeld des Tagebaus Gatzweiler I.- *Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten* **51**, 1-167.
- BERGMANN, H., LIPPMANN, B., LEINHOS, V., TIROKE, S. & MACHELETT, B. (1999): Activation of stress resistance in plants and consequences for product quality.- *Journal of Applied Botany* **73**, 153-161.
- BERGMANN, H., VOIGT, K.-D., MACHELETT, B. & GRAMSS, G. (2006): Variation in heavy metal uptake by crop plants.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 459-468; Berlin, Heidelberg (Springer).
- BERNER, R.A. (1981a): Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments.- *Fortschritte in der Mineralogie* **59**, 117-135.
- BERNER, R.A. (1981b): A new geochemical classification of sedimentary environments.- *Journal of Sedimentary Petrology* **51**(2), 359-365.
- BERNER, R.A. (1984): Sedimentary pyrite formation: An update.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 605-615.
- BERNHARD, G., GEIPEL, G., BRENDLER, V. & NITSCHKE, H. (1996): Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS).- *Radiochimica Acta* **74**, 87-91.
- BERNHARD, G., GEIPEL, G., BRENDLER, V. & NITSCHKE, H. (1998): Uranium speciation in waters of different uranium mining areas.- *Journal of Alloys and Compounds* **271-273**, 201-205.
- BERNHARD, G., GEIPEL, G., REICH, T., BRENDLER, V., AMAYRI, S. & NITSCHKE, H. (2001): Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$  species.- *Radiochimica Acta* **89**, 511-518.
- BERRY, J.A., BOND, K.A., FERGUSON, D.R. & PILKINGTON, N.J. (1991): Experimental studies of the effects of organic materials on the sorption of uranium and plutonium.- *Radiochimica Acta* **52/53**, 201-209.
- BERTSCH, P.M., SOWDER, A.G. & JACKSON, B.P. (2003): Linking chemical speciation, desorption kinetics, and bioavailability of U and Ni in aged-contaminated sediments: A scientific basis for natural attenuation and risk assessment.- Bericht EMSP-86845-2003, <http://www.osti.gov/em52/2003projsum/86845.pdf>; Savannah River Ecology Lab. (Aiken, SC).
- BEUGE, P., HOPPE, T., KLEMM, W., KLUGE, A., KNÖCHEL, A. & STARKE, R. (1995): Der Einfluß des Uranbergbaus auf die Spurenelementgehalte der Zwickauer Mulde.- In: MERKEL, B., HURST, S., LÖHNERT, E.P. & STRUCKMEIER, W. [Hrsg.], Uranium mining and hydrogeology, GeoCongress 1, S. 25-34; Köln (Sven von Loga).
- BEVERIDGE, T.J. (1984): Mechanisms of the binding of metallic ions to bacterial walls and the possible impact on microbial ecology.- In: REDDY, C.A. & KLUG, M.J. [Hrsg.], Current perspectives in microbial ecology, S. 601-607; Washington (American Society of Microbiology).
- BFR (2004): Uran in natürlichen Mineral- und anderen, zum Verzehr bestimmten Wässern.- Stellungnahme vom 3. März 2004, 9 S., [http://www.bfr.bund.de/cm/208/uran\\_in\\_naturlichen\\_mineral\\_und\\_anderen\\_zum\\_verzehr\\_bestimmten\\_waessern.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/208/uran_in_naturlichen_mineral_und_anderen_zum_verzehr_bestimmten_waessern.pdf); Bundesinstitut für Risikobewertung (Berlin).
- BGR (2002): Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2002.- Dokumentation, Bericht 519, 43 S., [www.bgr.de/saf\\_energie/energiestudie\\_dt\\_2002.pdf](http://www.bgr.de/saf_energie/energiestudie_dt_2002.pdf); Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- BHAINSA, K.C. & D'SOUZA, S.F. (1999): Biosorption of uranium (VI) by *Aspergillus fumigatus*.- *Biotechnology Techniques* **13**, 695-699.
- BHATTI, T.M., VUORINEN, A., LEHTINEN, M. & TUOVINEN, O.H. (1998): Dissolution of uraninite in acid solutions.- *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **73**, 259-263.
- BIGHAM, J.M. (1994): Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation.- In: JAMBOR, J.L. & BLOWES, D.W. [Hrsg.], Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste, Vol. 22, S. 103-132; Waterloo (Mineralogical Association of Canada).
- BIGHAM, J.M., SCHWERTMANN, U. & PFAB, G. (1996): Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage.- *Applied Geochemistry* **11**, 845-849.
- BITTNER, M. (1999): Untersuchungen zur Speziation von Chrom in Böden durch Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithionat-Komplexe von Cr und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen Bestimmungsmethoden.- Dissertation, Universität Dortmund, 185 S.

- BOLLHOEFER, A., RYAN, B., PFTZNER, K., MARTIN, P. & ILES, M. (2002): A radiation dose estimate for visitors of the South Alligator River valley, Australia, from remnants of uranium mining and milling activities.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 915-924; Berlin, Heidelberg (Springer).
- BOOMAN, G., REIN, J.E., METZ, C.F. & WATERBURY, G.R. (1962): Uranium.- In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. [Hrsg.], Treatise on analytical chemistry, Part 2. Analytical chemistry of the elements, Vol. 9, S. 1-188; New York (Wiley).
- BOROVEC, Z., KRIBEK, B. & TOLAR, V. (1979): Sorption of uranyl by humic acids.- *Chemical Geology* **27**, 39-46.
- BOSTICK, B. (o.J.): X-ray Spectroscopy.- [http://www.dartmouth.edu/~soilchem/XAS\\_descript.htm](http://www.dartmouth.edu/~soilchem/XAS_descript.htm); Dartmouth College, Department of Earth Sciences.
- BOZKURT, S., LUCISANO, M., MORENO, L. & NERETNIEKS, I. (2001): Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills.- *Earth-Science Reviews* **53**, 95-147.
- BPS (2005): Sodaalkalische Laugung und Probleme bei der Abtrennung des Urans aus dem Wasser.- <http://www.bps-zwickau.de/index.htm?http://www.bps-zwickau.de/files/wasserb/chemie.htm>; B.P.S. Engineering GmbH, Zwickau.
- BRADY, P.V., SPALDING, B.P., KRUPKA, K.M., WATERS, R.D., ZHANG, P., BORNS, D.J. & BRADY, W.D. (1999): Site screening and technical guidance for monitored natural attenuation at DOE sites.- 1-146 S.; Sandia National Laboratories (Albuquerque, Livermore).
- BRAITHWAITE, A., LIVENS, F.R., RICHARDSON, S., HOWE, M.T. & GOULDING, D.W. (1997): Kinetically controlled release of uranium from soils.- *European Journal of Soil Science* **48**, 661-673.
- BRASKERUD, B.C. (2001): The influence of vegetation on sedimentation and resuspension of soil particles in small constructed wetlands.- *Journal of Environmental Quality* **30**, 1447-1457.
- BRD (2003): Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999-2001.- Bericht, <http://www.bezirksregierung-hannover.niedersachsen.de/dez502/uebseurl.html>.
- BRENDLER, V., GEIPEL, G., BERNHARD, G. & NITSCHKE, H. (1996): Complexation in the system  $\text{UO}_2^{2+}/\text{PO}_4^{3-}/\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ : Potentiometric and spectroscopic investigations at very low ionic strength.- *Radiochimica Acta* **74**, 75-80.
- BREUER, J. (2001): Aufnahme, Metabolismus und Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände aus 4-Nitrophenol in Soja und Weizen. Ein Vergleich verschiedener In-Vitro-Systeme.- Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 253 S.; [sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2002/116/02\\_116.pdf](http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2002/116/02_116.pdf).
- BRIERLEY, C.L. (1982): Microbial mining (<http://www.spaceship-earth.org/REM/BRIERLEY.htm>).- *Scientific American* **247**, 42-50.
- BRIX, H. (1997): Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands?- *Water Science and Technology* **35**(5), 11-17.
- BROOKINS, D.G. (1988): Eh-pH Diagrams for Geochemistry.- New York (Springer).
- BROOKS, A. & AGATE, E. (2001): Waterways and wetlands: a practical conservation handbook (<http://handbooks.btcv.org.uk/handbooks/content/chapter/386>).- 4th Ed., 169 S.; Wallingford (British Trust for Conservation Volunteers BTCV).
- BROOKS, R.R. (1998): Plants that hyperaccumulate heavy metals.- 384 S.; Wallingford (CAB International).
- BROOKS, S.C., FREDRICKSON, J.K., CARROLL, S.L., KENNEDY, D.W., ZACHARA, J.M., PLYMALE, A.E., KELLY, S.D., KEMNER, K.M. & FENDORF, S. (2003): Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium.- *Environmental Science and Technology* **37**, 1850-1858.
- BROWN, A. (1956): Uranium in the Chattanooga shale of eastern Tennessee.- In: PAGE, L.R., STOCKING, H.E. & SMITH, H.B. [Hrsg.], *Contributions to the Geology of Uranium and Thorium by the United States Geological Survey and the Atomic Energy Commission for the United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genf, Vol. 300, S. 457-462 (US Geological Survey).
- BROWN, P.A., GILL, S.A. & ALLEN, S.J. (2000): Review Paper - Metal removal from wastewater using peat.- *Water Research* **34**(16), 3907-3916.
- BRUNO, J., DE PABLO, J., DURO, L. & FIGUEROLA, E. (1995): Experimental study and modeling of the U(IV)-Fe(OH)<sub>3</sub> surface precipitation/coprecipitation equilibria.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 4113-4123.
- BRUNO, J., DURO, L., PABLO, J.D., CASAS, I., AYORA, C., DELGADO, J., GIMENO, M.J., PENA, J., LINKLATER, C., DEL VILLAR, L.P. & GOMEZ, P. (1998): Estimation of the concentrations of trace metals in natural systems. The Application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Pocos de Caldas (Brazil).- *Chemical Geology* **151**, 277-291.

- BUNZL, K., KRETNER, R., SCHRAMMEL, P., SZELES, M. & WINKLER, R. (1995): Speciation of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , and stable Pb in the soil near an exhaust ventilation shaft of a uranium mine.- *Geoderma* **67**(1-2), 45-53.
- BURGHARDT, D. & KASSAHUN, A. (2004): Design of a treatment zone technology for in-situ immobilisation of uranium and arsenic.- In: MERKEL, B., SCHAEUBEN, H., WOLKERSDORFER, C. & HASCHE, A. [Hrsg.], GIS - Geoscience applications and developments / treatment technologies for mining impacted water, Vol. 25, S. 79-84; Freiberg (Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie der TU BA).
- BURGHARDT, D., STIEBITZ, E., KNÖLLER, K. & KASSAHUN, A. (2006): Simultaneous in-situ immobilisation of uranium and arsenic by injectible iron and stimulated autotrophic sulphate reduction.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 299-308; Berlin, Heidelberg (Springer).
- BURNS, P.C. & FINCH, R. (1999): Uranium: Mineralogy, geochemistry, and the environment. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 38.
- CACCAVO, F.J., BLAKEMORE, R.P. & LOVLEY, D.R. (1992): A hydrogen-oxidizing, Fe(III)-reducing microorganism from the Great Bay Estuary, New Hampshire.- *Applied and Environmental Microbiology* **58**(10), 3211-3216.
- CAIRNEY, T. & FROST, R.C. (1975): A case study of mine water quality deterioration, Mainsforth Colliery, County Durham.- *Journal of Hydrology* **25**, 275-293.
- CAIRNS, J. & ATKINSON, R.B. (1994): Constructing ecosystems and determining their connectivity to the larger ecological landscape.- In: HESTER, R.E. & HARRISON, R.M. [Hrsg.], Issues in environmental science and technology, Vol. 1, Mining and its Environmental Impact, S. 111-119; London (Royal Society of Chemistry).
- CALMANO, W., HONG, J. & FÖRSTNER, U. (1992): Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten.- *Vom Wasser* **78**, 245-257.
- CAMERON, K., MADRAMOOTOO, C., CROLLA, A. & KINSLEY, C. (2002): Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland.- *Water Research* **37**(12), 2803-2812.
- CANFIELD, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 619-632.
- CANFIELD, D.E., BOUDREAU, B.P., MUCCI, A. & GUNDERSEN, J.K. (1998): The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 767-781.
- CANFIELD, D.E., RAISWELL, R., WESTRICH, J.T., REAVES, C.M. & BERNER, R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales.- *Chemical Geology* **54**, 149-155.
- CANNON, H.L. (1957): Plants and methods of botanical prospecting for uranium deposits on the Colorado Plateau.- *US Geological Survey Bulletin* **1030-M**, 399-516.
- CASTILLO GONZALEZ, H.A. (2004): Microbial ecology of biofilms in swine wastewater treatment systems for odor abatement.- Dissertation, Pennsylvania State University, Pennsylvania; <http://etda.libraries.psu.edu/theses/approved/WorldWideIndex/ETD-727/>.
- CHAILLOU, G., ANSCHUTZ, P., LAVAUX, G., SCHÄFER, J. & BLANC, G. (2002): The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay.- *Marine Chemistry* **80**, 41-59.
- CHAMBERS, R.M., HOLLIBAUGH, J.T., SNIVELY, C.S. & PLANT, J.N. (2000): Iron, sulfur, and carbon diagenesis in sediments of Tomales Bay, California.- *Estuaries* **23**(1), 1-9.
- CHANDLER, A.J., EIGHMY, T.T., HARTLEN, J., HJELMAR, O., KOSSON, D.S., SAWELL, S.E., VAN DER SLOOT, H.A. & VEHLow, J. (1997): Municipal solid waste incinerator residues.- (IAWG), I.A.W.G., 974 S.; Amsterdam (Elsevier Publishers).
- CHANG, Y.-J., PEACOCK, A., LONG, P.E., STEPHEN, J.R., MCKINLEY, J.P., MACNAUGHTON, S.J., ANWAR HUSSAIN, A.K.M., SAXTON, A.M. & WHITE, D.C. (2001a): Diversity and characterization of sulfate-reducing bacteria in groundwater at a uranium mill tailings site.- *Applied and Environmental Microbiology* **67**, 3149-3160.
- CHANG, Y.-J., PEACOCK, A.D., LONG, P.E., STEPHEN, J.R., MCKINLEY, J.P., MACNAUGHTON, S.J., HUSSAIN, A.K.M.A., SAXTON, A.M. & WHITE, D.C. (2001b): Diversity and characterization of sulfate-reducing bacteria in groundwater at a uranium mill tailings site.- *Applied and Environmental Microbiology* **67**(7), 3149-3160.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. (1983): Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments.- *Soil Science Society of America Journal* **47**, 225-232.
- CHEN, B., ROOS, P., BORGGGAARD, O.K., ZHU, Y.-G. & JACOBSEN, I. (2005): Mycorrhiza and root hairs in barley enhance acquisition of phosphorus and uranium from phosphate rock but mycorrhiza decreases root to shoot uranium transfer.- *New Phytologist* **165**(2), 591-598.
- CHEN, B., SHAN, X.-Q. & SHEN, D.-Q. (1997): Nature of the HCl-soluble sulfate in the sequential extraction of sulfur in soils.- *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **357**, 941-945.

- CHEN, J.H., WASSERBURG, G.J., VON DAMM, K.L. & EDMOND, J.M. (1986): The U-Th-Pb systematics in hot springs on the East Pacific Rise at 21°N and Guaymas Basin.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2467-2479.
- CHISHOLM-BRAUSE, E., CONRADSON, S.D., BUSCHER, C.T., ELLER, P.G. & MORRIS, D.E. (1994): Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3625-3631.
- CHUNGUO, C. & ZIHUI, L. (1988): Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solids and sediment of Xiangjiang River.- *The Science of the Total Environment* **77**, 69-82.
- CHURCH, T.M., SARIN, M.M., FLEISHER, M.Q. & FERDELMAN, T.G. (1996): Salt marshes: An important coastal sink for dissolved uranium.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(20), 3879-3887.
- CLEMENS, S., PALMGREN, M.G. & KRÄMER, U. (2002): A long way ahead: Understanding and engineering plant metal accumulation.- *Trends in Plant Science* **7**(7), 309-315.
- CLYMO, R.S. & HAYWARD, P.M. (1982): The ecology of *Sphagnum*.- In: SMITH, A.J.E. [Hrsg.], Bryophyte ecology, S. 229-289; London, New York (Chapman & Hall).
- COCHRAN, J.K., CAREY, A.E., SHOLKOVITZ, E.R. & SURPRENANT, L.D. (1986): The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 663-680.
- COETZEE, H., FALCK, W.E. & METZLER, D.R. (2002a): Workshop "Long-term stability of remediation measures".- [http://www.geo.tu-freiberg.de/umh/umh\\_III.htm](http://www.geo.tu-freiberg.de/umh/umh_III.htm), Version 02.10.2002.
- COETZEE, H., WADE, P. & WINDE, F. (2002b): Reliance on existing wetlands for pollution control around the Witwatersrand gold/uranium mines of South Africa - Are they sufficient?- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 59-64; Berlin, Heidelberg (Springer).
- COHEN, R.R.H. (1996): The technology and operation of passive mine drainage treatment systems.- In: US EPA [Hrsg.], Managing environmental problems at inactive and abandoned metals mine sites, S. 18-29; (EPA Seminar Publication No EPA/625/R-95/007).
- COLE, S. (1998): The emergence of treatment wetlands.- *Environmental Science and Technology* **32**(9), 218A-223A.
- COLEMAN, M.L., HEDRICK, D.B., LOVLEY, D.R., WHITE, D.C. & PYE, K. (1993): Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria.- *Nature* **361**, 436-438.
- COLMER, A.R. & HINKLE, M.E. (1947): The role of microorganisms in acid mine drainage - a preliminary report.- *Science* **106**(2747), 253-256.
- COOPER, D.C. & MORSE, J.W. (1998): Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments.- *Environmental Science and Technology* **32**, 1076-1078.
- CORNWELL, J.C. & MORSE, J.W. (1987): The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments.- *Marine Chemistry* **22**, 193-206.
- COWARDIN, L.M., CARTER, V., GOLET, F.C. & LAROE, E.T. (1979): Classification of wetlands and deepwater habitats of the United States, U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, D.C.; Jamestown, ND: Northern Prairie Wildlife Research Center Online.- <http://www.npwr.usgs.gov/resource/1998/classwet/classwet.htm>, Version 04.12.1998.
- CRAFT, C.B. & RICHARDSON, C. (1993): Peat accretion and N, P, and organic C accumulation in nutrient-enriched and unenriched Everglades peatlands.- *Ecological Applications* **3**(3), 446-458.
- CRESPO, M.T., PÉREZ DEL VILLAR, L., JIMÉNEZ, A., PELAYO, M., QUEJIDO, A. & SÁNCHEZ, M. (1996): Uranium isotopic distribution in the mineral phases of granitic fracture fillings by a sequential extraction procedure.- *Applied Radiation and Isotopes* **47**(9/10), 927-931.
- CRIST, R.H., MARTIN, J.R., CHONKO, J. & CHRIST, D. (1996): Uptake of metals on peat moss: An ion-exchange process.- *Environmental Science and Technology* **30**, 2456-2461.
- CRONK, J.K. & FENNESSY, M.S. (2001): Wetland plants: Biology and ecology.- 488 S.; Boca Raton, FL (CRC Press).
- CŠÓVÁRI, M., BERTA, Z., CSIKSÁK, J., HIDEG, J. & VARHEGYI, A. (2004): Case study: Remediation of a former uranium mining/processing site in Hungary.- In: PROKOP, G. [Hrsg.], 2nd IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Groundwater Management in Mining Areas", 23-27 June 2003, Pécs, Hungary, S. 81-100 (Umweltbundesamt Wien).
- CUNNINGHAM, S.D., ANDERSON, T.A., SCHWAB, P. & HSU, F.C. (1996): Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants.- *Advances in Agronomy* **56**, 55-114.
- CZEGKA, W., HANISCH, C., JUNGE, F., ZERLING, L. & BABOROWSKI, M. (2006): Changes in uranium concentration in the Weisse Elster River as a mirror of the remediation in the former WISMUT mining

- area.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 875-884; Berlin, Heidelberg (Springer).
- CZEGKA, W., HANISCH, C., ZERLING, L., MÜLLER, A. & KUNERT, M. (2003): Die Bindungsformen von Uran in Flusssedimenten der Weißen Elster: Ergebnisse der sequenziellen Extraktion im Vergleich mit lokalen Hintergrundwerten und der Sedimentbelastung.- In: KÖHNE, S. & WYCISK, P. [Hrsg.], Geowissenschaften und Umwelt. Handlungsoptionen für eine nachhaltige Raumentwicklung. UZU-Schriftenreihe, Vol. 7, S. 83-93; Halle (Saale).
- DALY, M.J., GAIDAMAKOVA, E.K., MATROSOVA, V.Y., VASILENKO, A., ZHAI, M., VENKATESWARAN, A., HESS, M., OMELCHENKO, M.V., KOSTANDARITHES, H.M., MAKAROVA, K.S., WACKETT, L.P., FREDRICKSON, J.K. & GHOSAL, D. (2004): Accumulation of Mn(II) in *Deinococcus radiodurans* facilitates gamma-radiation resistance.- *Science* **306**, 1025-1028.
- DAMRIS, M., O'BRIAN, G.A., PRICE, W.E. & CHENHALL, B.E. (2005): Fractionation of sedimentary arsenic from Port Kembla Harbour, NSW, Australia.- *Journal of Environmental Monitoring* **7**(6), 621-630.
- DAVIES, J.A. & RITCHIE, A.I.M. (1986): A model of oxidation in pyritic mine wastes. I. Equations and approximate solution.- *Applied Mathematical Modelling* **10**, 314-322.
- DAVIS, L. (1998): A handbook of constructed wetlands. A guide to creating wetlands for: Agricultural wastewater, domestic wastewater, coal mine drainage, storm water in the Mid-Atlantic region.- [www.epa.gov/owow/wetlands/pdf/hand.pdf](http://www.epa.gov/owow/wetlands/pdf/hand.pdf), Version 02.04.1998; US Government Printing Office.
- DAVISON, W., LISHMAN, J.P. & HILTON, J. (1985): Formation of pyrite in freshwater sediments: Implications for C/S ratios.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1615-1620.
- DBU (2003): Innovative Umweltforschung und beispielhafte praktische Umsetzung naturnaher Abwasserreinigungstechnologie durch effiziente biologische Verknüpfung von Abfalltechnik und Siedlungswasserwirtschaft.- <http://www.bodenfilter.de/bodenfilt1.htm>, Version 02/2003; Verbundprojekt "Bewachsene Bodenfilter".
- DEARLOVE, J.P.L., IVANOVICH, M. & GREEN, D.C. (1989): Partition coefficients (R<sub>d</sub>) for the U series radionuclides in ion exchange sites and amorphous Fe phase in illite and granite samples.- In: MILES, D.L. [Hrsg.], *Proceedings 6th International Symposium on water-rock interaction (WRI-6)*, Malvern, UK, S. 191-195 (Balkema).
- DEBUSK, T.A., LAUGHLIN, R.B. & SCHWARTZ, L.N. (1996): Retention and compartmentalization of lead and cadmium in wetland microcosms.- *Water Research* **30**(11), 2707-2716.
- DEISSMANN, G., PLÜGER, W.L. & KISTINGER, S. (1995): Effects of redox- and pH-changes on contaminants in acid mine waters from the Ronneburg mine (Thuringia, Germany): A comparative laboratory study.- In: MERKEL, B., HURST, S., LÖHNERT, E.P. & STRUCKMEIER, W. [Hrsg.], Uranium mining and hydrogeology, GeoCongress 1, S. 111-120; Köln (Sven von Loga).
- DEL NERO, M., SALAH, S., MIURA, T., CLÉMENT, A. & GAUTHIER-LAFAYE, F. (1999): Sorption/desorption processes of uranium in clayey samples of the Bangombé natural reactor zone, Gabon.- *Radiochimica Acta* **87**, 135-149.
- DENHAM, M., LOONEY, B. & HUGHES, J. (2004): Recommended amendment mixture for in situ treatment of water management unit groundwater, Ashtabula Closure Project.- <http://sti.srs.gov/fulltext/tr2004185/tr2004185.pdf>, Version 12.05.2004; U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service.
- DENT, A.J., RAMSAY, D.F. & SWANTON, S.W. (1991): An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids.- *Journal of Colloid and Interface Science* **150**(1), 45-60.
- DEP (2005): The science of acid mine drainage and passive treatment.- [http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science\\_of\\_amd.htm](http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science_of_amd.htm); US Department of Environmental Protection, Bureau of Abandoned Mine Reclamation, PA.
- DHOUM, R.T. & EVANS, G.J. (1998): Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction.- *Applied Geochemistry* **13**(4), 415-420.
- DI TORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., SCOTT, K.J., CARLSON, A.R. & ANKLEY, G.T. (1992): Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments.- *Environmental Science and Technology* **26**, 96-101.
- DI TORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., SCOTT, K.J., HICKS, K.J., MAYR, S.M. & REDMOND, M.S. (1990): Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide.- *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1487-1502.
- DIEHL, P. (2005): Uranium toxicity.- <http://www.wise-uranium.org/utox.html>, Version 01.06.2005; WISE Uranium Project (World Information Service on Energy Uranium Project).
- DIENEMANN, C., DUDEL, E.G., DIENEMANN, H. & STOLZ, L. (2002): Retention of radionuclides and arsenic by algae downstream of U mining tailings.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 605-613; Berlin, Heidelberg (Springer).



- DIENEMANN, H., DIENEMANN, C. & DUDEL, E.G. (2006): Influence of allochthonous plant litter on the fixation of uranium in sediments.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], *Uranium in the environment - mining impact and consequences*, S. 149-157; Berlin, Heidelberg (Springer).
- DILL, H. (1981): Fund einer uranführenden "Metakieselschieferbrekzie" in der Grube Mähring-Wäldel (Oberpfalz).- *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* **132**, 299-303.
- DILL, H. (1988): Fluvial facies patterns and chemical sediments. Their control on U, Ba, and base metal concentration in the "Burgsandstein" (Upper Triassic Keuper, SE Germany).- *International Journal of Earth Sciences* **77**(2), 371-388.
- DIN 18121 T1 (1976): Wassergehalt; Bestimmung durch Ofentrocknung.- Berlin (Beuth Verlag GmbH).
- DIN 18129 (1990): Baugrundversuche und Versuchsgeräte: Kalkgehaltsbestimmung.- Berlin (Beuth Verlag GmbH).
- DIN ISO 11466 (1997): Bodenbeschaffenheit; Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.- Berlin (Beuth Verlag GmbH).
- DMT (1994): Untersuchung der geohydraulischen und geochemischen Verhältnisse der Gauern- und Waldhalde.- Bericht, 78 S.; Deutsche Montan Technologie GmbH (Essen).
- DODGE, C.J., FRANCIS, A.J., GILLLOW, J.B., HALADA, G.P., ENG, C. & CLAYTON, C.R. (2002): Association of uranium with iron oxides typically formed on corroding steel surfaces.- *Environmental Science and Technology* **36**, 3504-3511.
- DOWDALL, M., GWYNN, J.P., MORAN, C., DAVIDS, C., O'DEA, J. & LIND, B. (2005): Organic soil as a radionuclide sink in a high arctic environment.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **266**(2), 217-223.
- DUAN, W.-M., COLEMAN, M.L. & PYE, K. (1997): Determination of reduced sulphur species in sediments - an evaluation and modified technique.- *Chemical Geology* **141**, 185-194.
- DUAN, W.-M., HEDRICK, D.B., PYE, K., COLEMAN, M.L. & WHITE, D.C. (1996): A preliminary study of the geochemical and microbiological characteristics of modern sedimentary concretions.- *Limnology and Oceanography* **41**, 1404-1414.
- DUBROVSKY, N.M., CHERRY, J.A., REARDON, E.J. & VIVYURKA, A.J. (1984): Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district: 1. The groundwater zone.- *Canadian Geotechnical Journal* **22**, 110-128.
- DUDEL, E.G., BRACKHAGE, C., DABRUNZ, M., PASSEK, U., ROTSCHE, J. & STOLZ, L. (1997): Freisetzung radioaktiver und nichtradioaktiver Elemente aus offenen und abgedeckten Bergbauhalden - Einflüsse auf eine land- und forstwirtschaftliche Nutzung.- Abschlussbericht, unveröffentlicht, 211 S.; TU Dresden.
- DUFF, M.C. & AMRHEIN, C. (1996): Uranium(VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions.- *Soil Science Society of America Journal* **60**, 1393-1400.
- DUFF, M.C., AMRHEIN, C., BERTSCH, P.M. & HUNTER, D.B. (1997): The chemistry of uranium in a San Joaquin valley, California, USA, evaporation pond sediment using X-ray fluorescence and XANES techniques.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 73-81.
- DUFF, M.C., COUGHLIN, J.U. & HUNTER, D.B. (2002): Uranium co-precipitation with iron oxide minerals.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(20), 3533-3547.
- DUFF, M.C., HUNTER, D.B., BERTSCH, P.M. & AMRHEIN, C. (1999): Factors influencing uranium reduction and solubility in evaporation pond sediments.- *Biogeochemistry* **45**, 95-114.
- DUNBABIN, J. & BOWMER, K. (1992): Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial waste waters containing metals.- *The Science of the Total Environment* **111**(2-3), 151-168.
- DUQUÈNE, L., VANDENHOVE, H., TACK, F., VAN DER AVOORT, E., WANNIJN, J. & VAN HEES, M. (2006): Phytoavailability of uranium: Influence of plant species and soil characteristics.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], *Uranium in the environment - mining impact and consequences*, S. 469-476; Berlin, Heidelberg (Springer).
- DUSHENKOV, S., VASUDEV, D., KAPULNIK, Y., GLEBA, D., FLEISHER, D., TING, K.C. & ENSLEY, B. (1997): Removal of uranium from water using terrestrial plants.- *Environmental Science and Technology* **31**, 3468-3474.
- DYBEK, J. (1962): Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Urans.- *Zeitschrift für Erzbau und Metallhüttenwesen* **14**(6), 1-9.
- EBBS, S.D., BRADY, D.J. & KOCHIAN, L.V. (1998): Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants.- *Journal of Experimental Botany* **49**, 1183-1190.
- EGER, P. & LAPAKKO, K. (1988): Nickel and copper removal from mine drainage by natural wetland.- In: AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING and RECLAMATION [Hrsg.], *Mine drainage and surface mine reclamation conference*, 17-22 April 1988, Pittsburgh, PA, Vol. 1, S. 301-309 (American Society for Surface Mining and Reclamation).

- EGER, P. & WAGNER, J. (2003): Wetland treatment systems - how long will they really work? - In: SPIERS, G., BECKETT, P. & CONROY, H. [Hrsg.], *Sudbury 2003 - Mining and the Environment*, 26-28 May 2003, Sudbury, <http://www.x-cd.com/sudbury03/>.
- EGGLESTON, C.M., EHRRARDT, J.J. & STUMM, W. (1996): Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study.- *American Mineralogist* **81**, 1036-1056.
- EHRlich, H.L. (1997): Microbes and metals.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **48**, 687-692.
- ELBAZ-POULICHET, F., NAGY, A. & CSERNY, T. (1997): The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary).- *Aquatic Geochemistry* **3**, 267-282.
- ELLERBROCK, R., KERSEBAUM, K.C. & KAISER, M. (2005): Isolierung und Charakterisierung unterschiedlich löslicher Fraktionen organischer Bodensubstanz als eine Möglichkeit C-Pools in C-Umsatz-Modellen zu validieren und weiter zu entwickeln.- *Archives of Agronomy and Soil Science* **51**(2), 209-219.
- EMDE, K. & SZÖCS, A. (2000): Geomorphologisches bodenkundliches Laborpraktikum. Eine praxisorientierte Anleitung zur physikalischen und chemischen Bodenuntersuchung.- <http://www.uni-mainz.de/~emde/labor/pdf/laborskript.pdf>; Geographisches Institut, Geomorphologisches Labor, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- ENG, C.W., HALADA, G.P., FRANCIS, A.J., DODGE, C.J. & GILLOW, J.B. (2003): Uranium association with corroding carbon steel surfaces.- *Surface and Interface Analysis* **35**(6), 525-535.
- ENGELHARD, M.H. (2002): X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).- In: EMSL [Hrsg.], *EMSL 2002 Tutorial*, 20. May 2002, Richland, Washington, S. 1-28, [http://www.emsl.pnl.gov/new/emsl2002/tutorials/engelhard\\_xps.pdf](http://www.emsl.pnl.gov/new/emsl2002/tutorials/engelhard_xps.pdf) (W.R. Wiley Environmental Molecular Sciences Laboratory).
- ERMITE CONSORTIUM (2004): Mining impacts on the fresh water environment: Technical and managerial guidelines for catchment scale management. Appendix II: Mine water remediation technologies.- *Mine Water and the Environment* **33**(Suppl. 1), S53-S56.
- ERNST, W.H.O. (1996): Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants.- *Applied Geochemistry* **11**, 163-167.
- ERNST, W.H.O. (2005): Phytoretraction of mine wastes - options and impossibilities.- *Chemie der Erde - Geochemistry* **65**(S1), 29-42.
- EVANGELOU, V.P., SETA, A.K. & HOLT, A. (1998): Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation.- *Environmental Science and Technology* **32**, 2084-2091.
- FENGLER, H.J. (1997): Geologie, Bergbau und Sanierung des Ostthüringer Uranerzbergbaureviere - Exkursionsführer Ronneburg (unveröff., ungekürzte Beitragssammlung zum Bearbeitungsstand 1997).- 61 S.
- FERDELMAN, T.G. (1988): The distribution of sulfur, iron, manganese, copper and uranium in a salt marsh core as determined by a sequential extraction method.- M.S. thesis, University of Delaware.
- FESTER, T., PEERENBOOM, E., WEIB, M. & STRACK, D. (2001): Mykorrhiza.- Internet-Präsentation, [www.ipb-halle.de/myk/index.html](http://www.ipb-halle.de/myk/index.html), Version 03/04.
- FICKLIN, W.H., PLUMLEE, G.S., SMITH, K.S. & MCHUGH, J.B. (1992): Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas.- In: KHARAKA, Y.K. & MAEST, A.S. [Hrsg.], *Proceedings 7th International Symposium on water-rock interactions (WRI-7)*, Park City, Utah, S. 381-384.
- FIGUEROA, L. (2002): Metal removal capabilities of passive bioreactor systems: Effects of organic matter and microbial population dynamics.- [www.engr.colostate.edu/hsrc/research.html](http://www.engr.colostate.edu/hsrc/research.html), Version 21.03.2002; Colorado School of Mines.
- FINLAYSON, C.M. (1994): 13. A metal budget for a monsoonal wetland in northern Australia.- In: ROSS, S.M. [Hrsg.], *Toxic metals in soil-plant systems*, S. 433-452; Baffins Lane, Chichester, West Sussex (Wiley & Sons).
- FINNERAN, K.T., ANDERSON, R.T., NEVIN, K.P. & LOVLEY, D.R. (2002a): Potential for bioremediation of uranium-contaminated aquifers with microbial U(VI) reduction.- *Soil and Sediment Contamination* **11**(3), 339-357.
- FINNERAN, K.T., HOUSEWRIGHT, M.R. & LOVLEY, D.R. (2002b): Multiple influences of nitrate on uranium solubility during bioremediation of uranium-contaminated subsurface sediments.- *Environmental Microbiology* **4**(9), 510-516.
- FLATHMAN, P.E. & LANZA, G.R. (1998): Phytoremediation: Current views on an emerging green technology.- *Journal of Soil Contamination* **7**, 415-432.
- FLEMMING, H.-C. & WINGENDER, J. (2001): Relevance of microbial polymeric substances (EPSs) – Part I: Structural and ecological aspects.- *Water Science and Technology* **43**, 1-8.
- FLUGHAFEN ZÜRICH (1999): Reinigung der Eiseiseraabwässer am Flughafen Zürich.- <http://www.zurich-airport.ch>, Version Januar 1999; Flughafen direktion Zürich, Umweltschutz/Flughafenunterhalt.
- FOOKEN, U. (2000): Huminsäuren in Oberflächensedimenten der Nordsee - Indikatoren für terrestrischen Eintrag? - Dissertation, Carl-von-Ossietzky-Universität, Oldenburg, 159 S.

- FÖRSTNER, U. & CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen.- *Vom Wasser* **59**, 83-92.
- FORTIN, D. & BEVERIDGE, T.J. (1997): Microbial sulfate reduction within mine tailings: formation of diagenetic Fe-sulfides.- *Geomicrobiological Journal* **14**, 1-21.
- FOSSING, H. & JØRGENSEN, B.B. (1989): Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method.- *Biogeochemistry* **8**, 205- 222.
- FOSTER, L.J.R., MOY, Y.P. & ROGERS, P.L. (2000): Metal binding capabilities of *Rhizobium etli* and its extracellular polymeric substances.- *Biotechnology Letters* **22**, 1757-1760.
- FRANCIS, A.J. (1998): Biotransformation of uranium and other actinides in radioactive wastes.- *Journal of Alloys and Compounds* **271-273**, 78-84.
- FRANCIS, A.J. (2006): Biotransformation of uranium complexed with organic ligands.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 191-197; Berlin, Heidelberg (Springer).
- FRANCIS, A.J. & DODGE, C.J. (1998): Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals.- *Environmental Science and Technology* **32**(24), 3993-3998.
- FRANCIS, A.J., DODGE, C.J., GILLOW, J.B. & CLINE, J.E. (1991): Microbial transformations of uranium in wastes.- *Radiochimica Acta* **52/53**(311-316).
- FRANCIS, A.J., DODGE, C.J., GILLOW, J.B. & PAPENGUTH, H.W. (2000): Biotransformation of uranium compounds in high ionic strength brine by a halophilic bacterium under denitrifying conditions.- *Environmental Science and Technology* **34**, 2311-2317.
- FRANCIS, A.J., DODGE, C.J., LU, F., HALADA, G. & CLAYTON, C.R. (1994): XPS and XANES studies of uranium reduction by *Clostridium* sp.- *Environmental Science and Technology* **28**, 636-639.
- FRAZIER, S.W., KRETZSCHMAR, R. & KRÄMER, S.M. (2005): Bacterial siderophores promote dissolution of  $\text{UO}_2$  under reducing conditions.- *Environmental Science and Technology* **39**(15), 5709-5715.
- FREDRICKSON, J.K., KOSTANDARITHES, H.M., LI, S.W.P., A. E. & DALY, M.J. (2000a): Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI) and Tc(VII) by *Deinococcus radiodurans* R1.- *Applied and Environmental Microbiology* **66**(5), 2006-2011.
- FREDRICKSON, J.K., ZACHARA, J.M., KENNEDY, D.W., DUFF, M.C., GORBY, J.P., LI, S.-M.W. & KRUPKA, K.M. (2000b): Reduction of U(VI) in goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(18), 3085-3098.
- FRIESE, K., WENDT-POTTHOFF, K., ZACHMANN, D.W., FAUVILLE, A., MAYER, B. & VEIZER, J. (1998): Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany.- *Water, Air & Soil Pollution* **108**, 231-247.
- FRIIS, N. & MYERS-KEITH, P. (1986): Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*.- *Biotechnology and Bioengineering* **28**, 21-28.
- FRÖLICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B. & MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: Suboxic diagenesis.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1075-1090.
- FRÖMMICHEN, R. (2001): *In situ*-Sanierungsstrategie zur Förderung der mikrobiellen Entsäuerung von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen - Mesokosmosstudien (Dissertation).- UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH, UFZ-Bericht, Vol. 12/2001, 155 S.; Leipzig-Halle.
- FUNKE, H. (2004): Röntgenabsorptionsspektroskopie.- <http://www.fz-rossendorf.de/FWR/>, Version 07.04.2004; Forschungszentrum Rossendorf FZR, Radiochemie.
- FURUKAWA, Y. & BARNES, H.L. (1995): Reactions forming pyrite from precipitated amorphous ferrous sulfide.- In: VAIRAVAMURTHY, M.A. & SCHOONEN, M.A.A. [Hrsg.], Geochemical transformations of sedimentary sulfur, Vol. 612, S. 194-205; Washington D.C. (American Chemical Society).
- GABRIEL, U., GAUDET, J.P., SPADINI, L. & CHARLET, L. (1998): Reactive transport of uranyl in a goethite column: An experimental and modelling study.- *Chemical Geology* **151**, 107-128.
- GADE, W. (2003): Kopplung der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen mit der Reduktion von Ferro(hydr)oxiden in anoxischen Sedimenten saurer Seen.- Dissertation, Universität Bayreuth, 98 S.
- GAGLIANO, W.B., BRILL, M.R., BIGHAM, J.M., JONES, F.S. & TRAINA, S.J. (2004): Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(9), 2119-2128.
- GAGNON, C., MUCCI, A. & PELLETIER, E. (1995): Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2663-2675.
- GANESH, R., ROBINSON, K.G., CHU, L., KUCSMAS, D. & REED, G.D. (1999): Reductive precipitation of uranium by desulfovibrio desulfuricans: Evaluation of cocontaminant effects and selective removal.- *Water Research* **33**(16), 3447-3458.

- GANESH, R., ROBINSON, K.G., REED, G.D. & SAYLER, G.S. (1997): Reduction of hexavalent uranium from organic complexes by sulfate- and iron-reducing bacteria.- *Applied and Environmental Microbiology* **63**(11), 4385-4391.
- GATZWEILER, R. & MAGER, D. (1993): Altlasten des Uranbergbaus - Der Sanierungsfall Wismut.- *Die Geowissenschaften* **11**, 164-172.
- GAUDIG, G. (2001): *Sphagnum* als nachwachsender Rohstoff. Etablierung von Sphagnum - Optimierung der Wuchsbedingungen.- 73 S., [www.uni-greifswald.de/~sphagnumfarming/Tm%20publikationen.htm](http://www.uni-greifswald.de/~sphagnumfarming/Tm%20publikationen.htm); Ernst-Moritz-Arndt-Universität (Greifswald).
- GEIPEL, G. & BERNHARD, G. (2005): Effects of Mg, Ca, Sr and Ba on geochemical uranyl speciation.- *PACIFICHEM 2005*, 15.-20.12.2005, Honolulu, USA.
- GEIPEL, G., THIEME, M. & BERNHARD, G. (1994): Verhalten radiotoxischer Schadstoffe in Hinterlassenschaften des Uranbergbaus als Grundlage für Sanierungskonzepte.- Endbericht BMFT, 196 S.; Forschungszentrum Rossendorf FZR, Institut für Radiochemie (Rossendorf).
- GEISLER, A., SCHEINOST, A.C. & SELENSKA-POBELL, S. (2006): Changes of bacterial community structure of a uranium mining waste pile sample induced by addition of U(VI).- In: MERKEL, B.J. & HASCHKE-BERGER, A. [Hrsg.], *Uranium in the environment - mining impact and consequences*, S. 199-205; Berlin, Heidelberg (Springer).
- GELETNEKY, J.W. (2002): Hydrogeologische/Hydrologische Untersuchung einer Prä-Flutungssituation am Beispiel des Gessentals im ehemaligen ostthüringischen Uranbergbauggebiet.- Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 264 S.
- GELETNEKY, J.W. & BÜCHEL, G. (2002): Die Ostthüringer Uranbergbauregion: Altlasten und deren Sanierung.- *Jahresbericht und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins* **84**, 135-150.
- GELLER, G. (1997): Horizontal subsurface flow systems in the German speaking countries: Summary of long-term scientific and practical experiences; Recommendations.- *Water Science and Technology* **35**(5), 157 - 166.
- GELLER, G. (1998): Horizontal durchflossene Pflanzenkläranlagen im deutschsprachigen Raum - langfristige Erfahrungen, Entwicklungsstand.- *Wasser & Boden* **50**(1/1998), 18-25.
- GELLER, G. & HÖNER, G. (2003): *Anwenderhandbuch Pflanzenkläranlagen. Praktisches Qualitätsmanagement bei Planung, Bau und Betrieb*.- 221 S.; Berlin (Springer).
- GERASIMOV, Y.A. (1974): *Physical chemistry*.- Vol. 2, 624 S.; Moscow (MIR Publishers).
- GERM (2006): GERM Reservoir Database.- [http://earthref.org/cgi-bin/er.cgi?s=germrd-s1-advanced.cgi%3Fdatabase\\_name%3Dgermrd;search\\_start=reservoir;res\\_id=14](http://earthref.org/cgi-bin/er.cgi?s=germrd-s1-advanced.cgi%3Fdatabase_name%3Dgermrd;search_start=reservoir;res_id=14); Geochemical Earth Reference Model.
- GERTH, A. (2000): Einsatz von bewachsenen Bodenfiltern zur Behandlung von mit Radionukliden und Spurenelementen belasteten Wässern.- In: WISMUT GMBH [Hrsg.], *Workshop: Passive Wasserbehandlungsverfahren*, 11.-14. November 2000, Chemnitz (Wismut GmbH).
- GERTH, A., BÖHLER, A., KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (2000a): Passive biologische Behandlung von Bergbauwässern.- *WISMUT 2000 – Bergbausanierung*, 11.-14. Juli 2000, Schlema, Deutschland, S. 1 (Poster).
- GERTH, A., BÖHLER, A., KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (2000b): Passive Reinigung radioaktiv belasteter Wässer.- *UmweltMagazin*, Vol. Juli/August.
- GERTH, A., HEBNER, A., G., K. & ZELLMER, A. (2006): Passive treatment of minewater at the Schlema-Alberoda site.- In: MERKEL, B.J. & HASCHKE-BERGER, A. [Hrsg.], *Uranium in the environment - mining impact and consequences*, S. 409-414; Berlin, Heidelberg (Springer).
- GERTH, A., HEBNER, A., KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (2001): Behandlung von Bergbauwässern in Constructed Wetlands.- *Wasser, Luft und Boden* **45**(7/8), 49-50, 52.
- GERTH, A. & KIESSIG, G. (2001): Passive / biological treatment of waters contaminated by uranium mining.- In: LEESON, A., FOOTE, E.A., BANKS, M.K. & MATAR, V.S. [Hrsg.], *Phytoremediation, Wetlands and Sediments. 6th International In-situ and on-site bioremediation symposium*, 4-7 June 2001, San Diego, Calif., Vol. 6, S. 5 173-180 (Batelle Press Columbus, Ohio).
- GIBERT, O., DE PABLO, J., CORTINA, J.L. & AYORA, C. (2004): Chemical characterisation of natural organic substrates for biological mitigation of acid mine drainage.- *Water Research* **38**(19), 4186-4196.
- GISI, U., SCHENKER, R., SCHULIN, R., STADELMANN, F.X. & STICHER, H. (1997): *Bodenökologie*.- 2. Auflage, 360 S.; Stuttgart (Thieme).
- GLOMBITZA, F., ECKHART, L. & HUMMEL, A. (1997): Fundamentals of the application of biosorption to the separation of uranium from mining drainage waters.- *Research in Microbiology* **148**(6), 517-518.
- GLOMBITZA, F., JANNEK, E., KARNATZ, F., KIESSIG, G., KÜCHLER, A. & HÜTTTL, M. (2000): Die Anwendung naturnaher Prozesse zur Wasserbehandlung am Beispiel der Pilotanlage Pöhl.- *WISMUT 2000 – Bergbausanierung*, 11.-14. Juli 2000, Schlema, Deutschland, S. 1 (Poster).
- GOLAB, Z., ORLOWSKA, B., GLUBIAK, M. & OLEJNIK, K. (1990): Uranium and lead accumulation in cells of *Streptomyces* sp.- *Acta Microbiologica Polonica* **39**(3-4), 177-188.

- GOLDBERG, E.L., GRACHER, M.A. & BOBROV, U.A. (1998): Do diatom algae structures accumulate uranium? - *Nuclear Instrumentation and Methods A* **405**, 584-589.
- GÓMEZ-SUÁREZ, C., PASMA, J., VAN DER BORDEN, A.J., WINGENDER, J., FLEMMING, H.-C., BUSSCHER, H.J. & VAN DER MEI, H.C. (2002): Influence of extracellular polymeric substances on deposition and redeposition of *Pseudomonas aeruginosa* to surfaces.- *Microbiology* **148**, 1161-1169.
- GOORISSEN, H.P. (2002): Thermophilic methanol utilization by sulfate reducing bacteria.- Dissertation, University of Groningen, The Netherlands, 104 S.; <http://irs.ub.rug.nl/ppn/241203155>.
- GORBY, Y.A. & LOVLEY, D.R. (1992): Enzymatic uranium precipitation.- *Environmental Science and Technology* **26**(1), 205-207.
- GOULD, W.D., BECHARD, G. & LORTIE, L. (1994): The nature and role of microorganism in the tailings environment.- In: JAMBOR, J.L. & BLOWES, D.W. [Hrsg.], Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste, Vol. 22; Waterloo (Mineralogical Association of Canada).
- GOULET, R.R. & PICK, F.R. (2001): Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance.- *Ecological Engineering* **17**(4), 373-384.
- GREGER, M. (1999): Metal availability and bioconcentration in plants.- In: PRASAD, M.N.V. & HAGEMEYER, J. [Hrsg.], Heavy metal stress in plants. From molecules to ecosystems, S. 1-27; Berlin (Springer).
- GRENTHE, I., FUGER, J., KONINGS, R.J.M., LEMIRE, R.I., MÜLLER, A.B., NGUYEN-TRUNG, C. & WANNER, H. (1992): Chemical thermodynamics of uranium.- NEA, Paris (OECD/NEA).
- GROUDEV, S.N., BRATCOVA, S.G. & KOMNITSAS, K. (1999): Treatment of waters polluted with radioactive elements and heavy metals by means of a laboratory passive system.- *Minerals Engineering* **12**(3), 261-270.
- GROUDEV, S.N., GEORGIEV, P.S., ANGELOV, A.T., SPASOVA, I.I. & MITROV, T. (2001a): Treatment of metal-contaminated waters by a pilot-scale constructed wetland.- *International Symposium "Universitaria Ropot 2001"*, 18.-20 October 2001, Petrosani, Romania.
- GROUDEV, S.N., GEORGIEV, P.S., SPASOVA, I.I. & ANGELOV, A.T. (2000a): Treatment of acid mine drainage from an uranium deposit by means of a passive system.- In: SINGHAL, R.K. & MEHROTRA, A.K. [Hrsg.], Environmental issues and management of waste in energy and mineral production, S. 565-568; Rotterdam (Balkema).
- GROUDEV, S.N., GEORGIEV, P.S., SPASOVA, I.I., ANGELOV, A.T. & KOMNITSAS, K. (2000b): A pilot-scale passive system for the treatment of acid mine drainage.- In: NATH, B., PELOVSKI, Y. & STOYANOV, S.K. [Hrsg.], Sustainable solid waste management in the southern Black Sea region, S. 189-194; Dordrecht u. a. (Kluwer Academic Publisher / Springer).
- GROUDEV, S.N., NICOLOVA, M.V., SPASOVA, I.I., KOMNITSAS, K. & PASPALIARIS, I. (2001b): Treatment of acid mine drainage from an uranium deposit by means of a natural wetland.- *ISEB 2001 Phytoremediation Conference*, 15.-17 May 2001, Leipzig, Germany, S. 1-7.
- GRUAU, G., DIA, A., OLIVIE-LAUQUET, G. & SERRAT, E. (2000): The effects of organic matter and seasonal redox dynamics on chemical weathering: Constraints from natural wetland studies.- *Journal of Conference Abstracts* **5**(2), 463.
- GRUEBEL, K.A., DAVIS, J.A. & LECKIE, J.O. (1988): The feasibility of using sequential extraction techniques for Arsenic and Selenium in soils and sediments.- *Soil Science Society of America Journal* **51**, 390-397.
- GÜ, B., YAN, H., ZHOU, P. & WATSON, D.B. (2005): Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation.- *Environmental Science and Technology* **39**(14), 5268-5275.
- GUİBAL, E., ROULPH, C. & LE CLOIREC, P. (1992): Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei*: pH effect on mechanisms and performances of uptake.- *Water Research* **26**(8), 1139-1145.
- GÜNTHER, A., BERNHARD, G., GEIPEL, G., ROSSBERG, A. & REICH, T. (2002): Uranium speciation in plants.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 513-520; Berlin, Heidelberg (Springer).
- GUPTA, R., AHUJA, P., KHAN, S., SAXENA, R.K. & MOHAPATRA, H. (2000): Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions.- *Current Science* **78**(8), 967-973.
- HAAS, J.R., BAILEY, E.H. & PURVIS, W. (1998): Bioaccumulation of metals by lichens: Uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH.- *American Mineralogist* **83**, 1494-1502.
- HABERL, R., GREGO, S., LANGERGRABER, G., KADLEC, R., CICALINI, A.-R., DIAS, S., NOVAIS, J., AUBERT, S., GERTH, A., THOMAS, H.M. & HEBNER, A. (2003): Constructed wetlands for the treatment of organic pollutants.- *Journal of Soils and Sediments* **3**(2), 109-124.
- HAGEN, K. & HÖLL, W. (2006): Ein neues Verfahren zur Uranentfernung durch Adsorption.- *GWF Wasser Abwasser* **147**(5), 367-369.
- HAKANSON, L. & JANSSON, M. (1983): Principles of lake sedimentology.- 316 S.; Berlin, Heidelberg (Springer).
- HALLETT, C.J., LAMB, H.M. & PAYNE, C.A. (1997): The potential use of passive treatment technology for the removal of uranium from minewaters - an assessment of solid-aqueous equilibria.- In: YOUNGER, P.L. [Hrsg.], Minewater treatment using wetlands, S. 139-149; Suffolk, United Kingdom (Lavenham Press).

- HAMEL, E. (2001): Untersuchungen zum Verhalten von Schwermetallen in kommunalen Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung der Metallanreicherung an Belebtschlammflocken.- Dissertation + Anhang, Carl-von-Ossietzky-Universität, Oldenburg, 140 S.
- HAMMER, D.A. [Hrsg.] (1989): Constructed wetlands for waste water treatment: Municipal, industrial and agricultural.- 860 S.; Chelsea, MI (CRC Press, Lewis Publishers).
- HAMMER, D.A. (1996): Creating freshwater wetlands.- 2nd Ed., 406 S.; Boca Raton, FL (CRC Press).
- HARE, L., CARIGNAN, R. & HUERTA-DIAZ, M.A. (1994): A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates: implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model.- *Limnology and Oceanography* **39**, 1653-1668.
- HART, B.T., OTTAWAY, E.M. & NOLLER, B.N. (1987): Magela Creek system, northern Australia. II. Material budget for the floodplain.- *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* **38**, 861-876.
- HART, S.R. & STAUDIGEL, H. (1982): The control of alkalis and uranium in sea-water by ocean crust alteration.- *Earth and Planetary Science Letters* **58**(2), 202-212.
- HASCHE-BERGER, A. & WOLKERSDORFER, C. (2006): Pilot scale RAPS-system in Gernrode/Harz mountains.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 317-328; Berlin, Heidelberg (Springer).
- HAVEMAN, S.A. & PEDERSEN, K. (2002): Microbially mediated redox processes in natural analogues for radioactive waste.- *Journal of Contaminant Hydrology* **55**, 161-174.
- HAVLIK, R. (2002): Fachinformation "Umwelt und Gesundheit" - Pflanzenkläranlagen.- [http://www.bayern.de/luf/umwberat/data/chem/wasser/planzenklaer\\_2002.htm](http://www.bayern.de/luf/umwberat/data/chem/wasser/planzenklaer_2002.htm), Version Januar 2002; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, PS 1.
- HAWKE, C.J. & JOSÉ, P.V. (1996): Reedbed management for commercial and wildlife interests.- 212 S.; Sandy (The Royal Society for the Protection of Birds RSPB).
- HAYWARD, P.M. & CLYMO, R.S. (1982): Profiles of water content and pore size in *Sphagnum* and peat, and their relation to peat bog ecology.- *Proceedings of the Royal Society of London* **B 215**, 299-325.
- HAZEN, T.C., BENSON, S.M., METTING, F.B., FAISON, B., PALMISANO, A.C. & MCCULLOUGH, J. (2003): Bioremediation of metals and radionuclides...what it is and how it works; 2. Ed.- NABIR Primer, 78 S.; Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, California).
- HBCU/MI (2003): Lecture 15: The uranium, plutonium and americium pE/pH diagrams.- [http://jan.ucc.nau.edu/~doetqp-p/courses/env440/env440\\_2/lectures/lec15/lec15.html](http://jan.ucc.nau.edu/~doetqp-p/courses/env440/env440_2/lectures/lec15/lec15.html), Version 23.05.2003; The Historically Black Colleges and Universities/Minority Institutions Environmental Technology Consortium and Northern Arizona University.
- HEATHWORTH, H.G., PURI, S. & RAMPLING, B.H. (1980): Contamination of a chalk aquifer by mine drainage at Tilmanstone, east Kent, U.K.- *Quarterly Journal of Engineering Geology* **13**, 105-117.
- HEBNER, A. (2005): Behandlung von Sickerwasser der Halde 371.- [http://www.bioplanta-leipzig.de/bioplanta\\_de/pdf/behandlung\\_von\\_sickerwasser\\_der\\_halde371.pdf](http://www.bioplanta-leipzig.de/bioplanta_de/pdf/behandlung_von_sickerwasser_der_halde371.pdf), Version 14.04.2005; BioPlanta GmbH, Leipzig.
- HEDIN, R.S. (1997): Passive mine water treatment in the eastern United States.- In: YOUNGER, P.L. [Hrsg.], Mine water treatment using wetlands, S. 1-15; Suffolk, United Kingdom (Lavenham Press).
- HEDIN, R.S. & NAIRN, R.W. (1993): Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage.- In: MOSHIRI, G.A. [Hrsg.], Constructed wetlands for water quality improvement, S. 187-195; Boca Raton, FL (Lewis Publishers).
- HEDIN, R.S., NAIRN, R.W. & KLEINMANN, R.L.P. (1994): Passive treatment of coal mine drainage.- *US Bureau of Mines Information Circular IC 9389*, 35 pp.
- HEINZE, G., MÄRTEN, H., SCHREYER, J., SEELIGER, D., SOMMER, K. & VOGEL, D. (2002): Flood water treatment by improved HDS technology.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 785-792; Berlin, Heidelberg (Springer).
- HEM, J.D. (1992): Study and interpretation of chemical characteristics of natural water.- U.S. Geological Survey Water Supply Paper, Bericht Nr. 2254, 263 S.; U.S. Geological Survey (Washington).
- HERLIHY, A.T., MILLS, A.L., HORNBERGER, G.M. & BRUCKNER, A.E. (1987): The importance of sediment sulfate reduction to the sulfate budget of an impoundment receiving acid-mine drainage.- *Water Resources Research* **23**(2), 287-292.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1980): Einfluss der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierbaren Siedlungsabfällen.- *Landwirtschaftliche Forschung* **33**(4), 408-423.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden.- *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **147**, 400-424.
- HINTON, T.G., KNOX, A.S., KAPLAN, D.I. & SHARITZ, R. (2005): Phytoextraction of uranium and thorium by native trees in a contaminated wetland.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264**(2), 417-422.

- HOBDA, D.K. & GALLOWAY, W.E. (1999): Groundwater processes and sedimentary uranium deposits.- *Hydrogeology Journal* **7**, 127-138.
- HÖLLER, C., LEUTNER, G., LESSIG, U., SCHREFF, A., LINDENTHAL, W. & FRIEDMANN, L. (2005): Die Uranbelastung des bayerischen Trinkwassers.- *Das Gesundheitswesen* **03**, 45.
- HOLMES, D.W., FINNERAN, K.T., O'NEILL, R.A. & LOVLEY, D.R. (2002): Enrichment of members of the family *Geobacteraceae* associated with stimulation of dissimilatory metal reduction in uranium-contaminated aquifer sediments.- *Applied and Environmental Microbiology* **68**(5), 2300-2306.
- HONEYMAN, B.D., GILLOW, J.B., DIAZ, A. & SPEAR, J.R. (2004): Microbial reduction of uranium in mine leachate by fermentative and iron-reducing bacteria (Project 6).- [www.engr.colostate.edu/hsrc/research.html](http://www.engr.colostate.edu/hsrc/research.html); Colorado School of Mines.
- HORNBURG, V. & LUER, B. (1999): Vergleich zwischen total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten.- *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **162**, 131-137.
- HOSSNER, L.R., LOEPPERT, R.H., NEWTON, R.J. & SZANISZLO, P.J. (1998): Literature Review: Phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems.- <http://www.pu.org/main/reports/anrc9803.pdf>, Version May 1998; Amarillo National Resource Center for Plutonium.
- HOWARTH, R.W. & JØRGENSEN, B.B. (1984): Formation of  $^{35}\text{S}$ -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  reduction measurements.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1807-1818.
- HOWE, S.E., DAVIDSON, C.M. & MCCARTNEY, M. (1999a): Operational speciation of uranium in inter-tidal sediments from the vicinity of a phosphoric acid plant by means of the BCR sequential extraction procedure and ICP-MS.- *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 163-168.
- HOWE, S.E., DAVIDSON, C.M. & MCCARTNEY, M. (1999b): A preliminary investigation of the operational and isotopic speciation of uranium in sediments.- *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **363**, 582-584.
- HSI, C.-K. & LANGMUIR, D. (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1931-1941.
- HSIEH, Y.P. & YANG, C.H. (1989): Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments.- *Limnology and Oceanography* **34**, 1126-1130.
- HUANG, F.Y.C., BRADY, P.V., LINDGREN, E.R. & GUERRA, P. (1998a): Biodegradation of uranium-citrate complexes: Implication for extraction of uranium from soils.- *Environmental Science and Technology* **32**(3), 379-382.
- HUANG, J., BLAYLOCK, M.J., KAPULNIK, Y. & ENSLEY, B.D. (1998b): Phytoremediation of uranium-contaminated soils: Role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants.- *Environmental Science and Technology* **32**, 2004-2008.
- HUERTA-DIAZ, M.A., CARIGNAN, R. & TESSIER, A. (1993): Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments.- *Environmental Science and Technology* **27**, 2367-2372.
- IAEA (1992): The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds. Part XII. The actinide aqueous inorganic complexes.- Datenbank; IAEA (Fuger, J., Khodakovsky, I.L., Sergeeva, E.J., Medvedev, V.A., Navratil, J.D.) (Wien).
- IAEA (2000a): Marine environment, water resources and industry.- Annual Report, 50-61 S., [www.iaea.org/Publications/Reports/Anrep2000/marine\\_environment.pdf](http://www.iaea.org/Publications/Reports/Anrep2000/marine_environment.pdf); IAEA (Wien).
- IAEA (2000b): Reference Material IAEA-SOIL-7, trace elements in soil.- Reference Sheet, 4 S.; International Atomic Energy Agency, Analytical Quality Control Services (Wien).
- IDIZ, E.F., CARLISLE, D. & KAPLAN, I.R. (1986): Interaction between organic matter and trace metals in an uranium rich bog, Kern County, California, U.S.A.- *Applied Geochemistry* **1**, 573-590.
- IFOS (o.J.-a): Rasterelektronen-Mikroskopie (REM).- [http://www.uni-kl.de/IFOS/verfahren/f\\_verfahren.htm](http://www.uni-kl.de/IFOS/verfahren/f_verfahren.htm); Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH an der Technischen Universität Kaiserslautern.
- IFOS (o.J.-b): Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) (XPS).- [http://www.uni-kl.de/IFOS/verfahren/f\\_verfahren.htm](http://www.uni-kl.de/IFOS/verfahren/f_verfahren.htm); Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH an der Technischen Universität Kaiserslautern.
- ITO, T., NIELSEN, J.L., OKABE, S., WATANABE, Y. & NIELSEN, P.H. (2002): Phylogenetic identification and substrate uptake patterns of sulfate-reducing bacteria inhibiting an oxic-anoxic sewer biofilm determined by combining microautoradiography and fluorescent in situ hybridization.- *Applied and Environmental Microbiology* **68**(1), 356-364.
- ITRC (2001): Phytotechnology technical and regulatory guidance document.- <http://www.itrcweb.org/>, Version April 2001; The Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, Phytotechnologies Work Team, USA.

- ITRC (2003): Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands.- <http://www.itrcweb.org/Documents/WTLND-1.pdf>, Version April 2005; The Interstate Technology and Regulatory Council Wetlands Team, USA.
- ITRC (2005): Guidance for characterization, design, construction and monitoring of mitigation wetlands.- <http://207.86.51.122/seminars/itrc101105.pps>, Version October 2005; The Interstate Technology and Regulatory Council; Guidance for Characterization, Design, Construction and Monitoring of Mitigation Wetlands.
- JACKSON, B.P., RANVILLE, J.F., BERTSCH, P.M. & SOWDER, A.G. (2005): Characterization of colloidal and humic-bound Ni and U in the "dissolved" fraction of contaminated sediment extracts.- *Environmental Science and Technology* **39**, 2478-2485.
- JACKSON, L.J., RASMUSSEN, J.B. & KALFF, J. (1994): A mass-balance analysis of trace metals in two weedbeds.- *Water, Air & Soil Pollution* **75**, 107-119.
- JACOB, D.L. & OTTE, M.L. (2003): Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: Metal retention or mobilization?- *Water, Air & Soil Pollution* **3**, 91-104.
- JACOBS, P.H. & WAITE, T.D. (2004): The role of aqueous iron(II) and manganese(II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite.- *Chemosphere* **54**(3), 313-324.
- JAKUBICK, A.-T., KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (1998): Pilotversuch zur passiven Behandlung von Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser.- *Dialog* **22**, 18-19.
- JANNECK, E. & KRÜGER, H.-G. (1999): Ergebnisbericht Pilotanlage für die Behandlung saurer Bergbauwässer.- Bericht, 75 S.; G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH (Freiberg).
- JARVIS, A.P. & YOUNGER, P.L. (1999): Design, construction and performance of a full-scale compost wetland for mine-spoil drainage treatment at Quaking Houses, UK.- *Water and Environmental Management* **13**, 313-318.
- JAUCH, W., NIEMEYER, J. & BERNARD, H. (1997): Untersuchung verschiedener chemischer Schwermetall-extraktionsverfahren und Vergleich mit einer biologischen Methode.- *Gesunde Pflanzen* **49**(1), 17-22.
- JEON, B.-H., KELLY, S.D., KEMNER, K.M., BARNETT, M.O., DEMPSEY, B.A. & RODEN, E. (2004): Microbial reduction of U(VI) at the solid-water interface.- *Environmental Science and Technology* **38**, 5649-5655.
- JOHN, S.G., RUGGIERO, C.E., HERSMAN, L.E., TUNG, C.-S. & NEU, M.P. (2001): Siderophore mediated plutonium accumulation by *Microbacterium flavescens* (JG-9).- *Environmental Science and Technology* **35**, 2942-2948.
- JOHNSON, S.Y., OTTON, J.K. & MACKE, D.L. (1987): Geology of the Holocene surficial uranium deposit of the north fork of Flodelle Creek, northeastern Washington.- *Geological Society of America Bulletin* **98**, 77-85.
- JONES, D.R., INMAN, M., RAGUSA, S., SHINNERS, S. & MCALLISTER, R. (1996): The construction and performance of large-scale wetlands at the Ranger uranium mine.- In: DICKSON [Hrsg.], *3rd International 21st Annual Minerals Council of Australia Environmental Workshop*, 14-18 October 1996, Newcastle, New South Wales, Australia, S. 116-128.
- JUNGE, F., PETROWSKY, J. & WACHTER, H.J. (2005): Pflanzenkläranlagen.- <http://www.repo-pflanzen.de/Verwendung/Pflanzenkulanlagen/pflanzenkulanlagen.html>.
- KADLEC, R.H. & KNIGHT, R.L. (1996): Treatment wetlands.- 893 S.; Boca Raton, FL (Lewis Publishers, CRC Press).
- KALIN, M. (1983): Long-term ecological behavior of abandoned uranium mill tailings. 1. Synoptic survey and identification of invading biota (Abstract).- INIS Report, 147 S.; INIS Atomindex 1985, 16(9), Abstr. No. 16:030510 (Toronto).
- KALIN, M. (2002): <sup>226</sup>Ra removal - the Chara process.- <http://www.boojumresearch.com/ra.htm>, Version 04.04.2002.
- KALIN, M. (2005): The fate of aqueous uranium in a minerotrophic drainage basin: 15 years of monitoring in Northern Saskatchewan.- *Uranium Mining and Hydrogeology IV*, Freiberg, [www.geo.tu-freiberg.de/umh/Abstract\\_View/margarete\\_97\\_abstract.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/umh/Abstract_View/margarete_97_abstract.pdf).
- KALIN, M., KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (2002): Ecological water treatment processes for underground uranium mine water: Progress after three years of operation a constructed wetland.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], *Uranium in the aquatic environment*, S. 587-596; Berlin, Heidelberg (Springer).
- KALIN, M., WHEELER, W.N. & MEINRATH, G. (2005): The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass.- *Journal of Environmental Radioactivity* **78**, 151-177.
- KANSY, M. (2000): On site und in situ Techniken zur Reduzierung des Schadstoffaustrages von Erzbergwerken.- Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 125 S.
- KAPLAN, D.I. & SERKIZ, S.M. (2001): Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **248**(3), 529-535.
- KAPOOR, A. & VIRARAGHAVAN, T. (1995): Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review.- *Bioresource Technology* **53**(3), 195-206.



- KARATHANASIS, A.D. & JOHNSON, C.M. (2003): Metal removal potential by three aquatic plants in an acid mine drainage wetland.- *Mine Water and the Environment* **22**, 22-30.
- KASHEFI, K. & LOVLEY, D.R. (2000): Reduction of Fe(III), Mn(IV), and toxic metals at 100°C by *Pyrobaculum islandicum*.- *Applied and Environmental Microbiology* **66**(3), 1050-1056.
- KATO, Y., KUMURA, T., YOSHIDA, Z. & NITANI, N. (1996): Solid-liquid phase equilibria of Np(VI) and U(VI) under controlled CO<sub>2</sub> partial pressures.- *Radiochimica Acta* **74**(21-25).
- KENT, D.M. (1994): Applied wetlands science and technology.- 436 S.; Boca Raton, FL, U.S.A. (Lewis Publishers).
- KICKUTH, R. (1977): Degradation and incorporation of nutrients from rural wastewaters by plant rhizosphere under limnic conditions.- *Utilization of Manure by Land Spreading*, 235-243.
- KICKUTH, R. & KAITZIS, G. (1975): Mikrobizid wirksame Aromaten aus *Scirpus lacustris* L.- *Forum Umwelthygiene* **26**, 134-135.
- KIEFT, T.L., FREDRICKSON, J.K., ONSTOTT, T.C., GORBY, Y.A., KOSTANDARITHES, H.M., BAILEY, T.J., KENNEDY, D.W., LI, W., PLYMALE, A.E., SPADONI, C.M. & GRAY, M.S. (1999): Dissimilatory reduction of Fe(III) and other electron acceptors by a *Thermus* isolate.- *Applied and Environmental Microbiology* **65**, 1214-1221.
- KIESSIG, G. (2000): Präzisierung und Ergänzung der Zielstellungen für die Entwicklung und den Einsatz von alternativen Wasserbehandlungsverfahren im Rahmen der WISMUT-Sanierung bis 2005.- In: WISMUT GMBH [Hrsg.], *Workshop: Passive Wasserbehandlungsverfahren*, 11.-14. November 2000, Chemnitz (Wismut GmbH).
- KIESSIG, G. & HERMANN, E. (2000): Nachfolgelösungen für die konventionelle Wasserbehandlung.- *WISMUT 2000 – Bergbausanierung*, 11.-14. Juli 2000, Schlema, Deutschland, S. 1-14.
- KIESSIG, G. & KÜCHLER, A. (2002): Wasserbehandlung im Rahmen der Sanierung der Altlasten des Uranerzbergbaus.- Vortrag, <http://www.bioplanta-leipzig.de/1605/Kiessig.pdf>, Vers. 16.05.2002; Wismut GmbH.
- KIETLINSKA, A. (2004): Engineered wetlands and reactive bed filters for treatment of landfill leachate.- Ph.D. Thesis, Royal Institute for Technology, Sweden, Stockholm, 100 S.
- KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D. & LAZIK, D. (1994): A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems.- *Radiochimica Acta* **66/67**, 173-179.
- KIM, J.I., ZEH, P. & DELAKOWITZ, P. (1992): Chemical interactions of actinide ions with groundwater colloids in Gorleben aquifer systems.- *Radiochimica Acta* **59/59**, 147-154.
- KJOLLER, A., STRUWE, S. & VESTBERG, K. (1985): Bacterial dynamics during decomposition of alder litter.- *Soil Biology and Biochemistry* **17**, 463-468.
- KLAPPER, H. (1992): Eutrophierung und Gewässerschutz.- 277 S.; Jena, Stuttgart (Gustav Fischer Verlag).
- KLEINMANN, R.L.P. (1989): Acid mine drainage.- *Engineering and Mining Journal* **190**(June), 161-16N.
- KLEINMANN, R.L.P. (1991): Biological treatment of mine water - an overview.- *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, MEND*, 16-18 September 1991, Montreal, Canada, S. 27-42.
- KLEINMANN, R.L.P. (1998): Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands.- In: GELLER, W., KLAPPER, H. & SALOMONS, W. [Hrsg.], *Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology, and reclamation*, S. 303-319; Berlin (Springer).
- KLEINMANN, R.L.P., CRERAR, D.A. & PACELLI, R.R. (1981): Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation.- *Mining Engineering* **March 1981**.
- KLESSA, D.A. (2000): Compartmentalisation of uranium and heavy metals into sediment and plant biomass in a constructed wetland filter.- In: RÓZKOWSKI, A. & ROGOZ, M. [Hrsg.], *Mine Water and the Environment, 7th International Mine Water Association Congress*, Ustro, Poland, S. 407-417.
- KLEY, C. (1999): Zur in-situ-Dekontamination schwermetallkontaminierter Böden mit Kohlensäure und integrierter Schwermetallrückgewinnung mittels Ionentauscher.- Dissertation, Universität Karlsruhe, 129 S.
- KLINGER, C., JENK, U. & SCHREYER, J. (2002): Processes in passive mine water remediation with zero-valent iron and lignitic coal as reactive materials.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], *Uranium in the aquatic environment*, S. 573-580; Berlin, Heidelberg (Springer).
- KLINKHAMMER, G.P. & PALMER, M.R.B. (1991): Uranium in the oceans: Where it goes and why.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(7), 1799-1806.
- KNOPP, R., PANAK, P.J., WRAY, L.A., RENNINGER, N.S., KEASLING, J.D. & NITSCHKE, H. (2003): Laser spectroscopic studies of interactions of U(VI) with bacterial phosphate species.- *Chemistry - A European Journal* **9**, 2812-2818.
- KOCHENOV, A.V., KOROLEV, K.G., DUBINCHUK, V.T. & MEDVEDEV, Y.L. (1977): Experimental data on the conditions of precipitation of uranium from aqueous solutions.- *Geochemistry International* **14**, 82-87.
- KOCHENOV, A.V., ZINEVYEV, V.V. & LOVALEVA, S.A. (1965): Some features of the accumulation of uranium in peat bogs.- *Geochemistry International* **2**(1), 65-70.

- KOCIS, G. (1988): Grauwasserreinigung mit Pflanzenkläranlagen.- In: MÖNNINGHOFF, H. [Hrsg.], Ökotechnik, Wasserversorgung im Haus, S. 83-89; Staufen/Freiburg (ökobuch Verlag).
- KÖHLER, M. & VÖLSGEN, F. (1998): Geomikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen.- 346 S.; Weinheim (Wiley-VCH).
- KOLMERT, A. & JOHNSON, D.B. (2001): Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria.- *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **76**, 836-843.
- KOSTKA, J.E. (2005): Geomicrobiology of the subsurface: Biostimulation of uranium remediation.- Homepage, <http://mailer.fsu.edu/~jkostka/research.html#geomicrobial>.
- KOTHE, E., BERGMANN, H. & BÜCHEL, G. (2005): Molecular mechanisms in bio-geo-interactions: From a case study to general mechanisms.- *Chemie der Erde - Geochemistry* **65**(S1), 7-27.
- KRAUSE, K. (2005): Differentielle Genexpression während der Mykorrhizierung von *Tricholoma*-Arten.- Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena.
- KRÄUTER, A. (2001): Sorption organischer Wasserschadstoffe an abgestorbene pflanzliche Biomasse.- Dissertation, Universität Fridericianae, Karlsruhe, 162 S.
- KRUEGER, S., OLSON, G.J., JOHNSONBAUGH, D. & BEVERIDGE, T.J. (1993): Characterization of binding of gallium, platinum, and uranium to *Pseudomonas fluorescences* by small-angle x-ray scattering and transmission electron microscopy.- *Applied and Environmental Microbiology* **59**, 4056-4064.
- KÜCHLER, A., KIESSIG, G. & KUNZE, C. (2006): Passive biological treatment systems of mine waters at WISMUT sites.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 329-340; Berlin, Heidelberg (Springer).
- KUNTZE, H. & HERMS, U. (1986): Bedeutung geogener und pedogener Faktoren für die weitere Belastung der Böden mit Schwermetallen.- *Naturwissenschaften* **73**, 195-204.
- KUNZE, C., HERMANN, E. & KIESSIG, G. (2000): Neue Ansätze und Materialien zur kostengünstigen Schwermetall- und Radionuklidabtrennung mit Permeablen Reaktiven Wänden.- In: WISMUT GMBH [Hrsg.], *Workshop: Passive Wasserbehandlungsverfahren*, 13.-14. November 2000, Chemnitz (Wismut GmbH).
- KUPSCH, H. (1998): Mobilisation und Immobilisierung von Uran-DOC-Species in drei unterschiedlichen Halden des Schlemma/Alberodaer Reviers.- In: MERKEL, B. & HELLING, C. [Hrsg.], Uranium mining and hydrogeology II. Proceedings of the International Conference and Workshop, S. 298-307; Köln (Sven von Loga).
- KUPSCH, H., BECKER, E., BURCKHARDT, M., DELAKOWITZ, B., FRANKE, K., HRADECNY, T., KRÜGER, A., RICHTER, M., RÖSSLER, D., SCHULZE, D. & SÜSS, R. (1999): Radioaktive Belastung im Bereich von Altbergbauhalden - Austrag radioaktiver Schadstoffe aus Halden des Erzbergbaus. - Abschlussbericht des Forschungsvorhabens des Sächsischen Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung.- 33 S.; Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung (Dresden).
- KÜSEL, K. (2003): Microbial cycling of iron and sulfur in acidic coal mining lake sediments.- *Water, Air & Soil Pollution: Focus* **3**(1), 67-90.
- KÜSEL, K. & DORSCH, T. (2000): Effect of supplemental electron donors on the microbial reduction of Fe(III), sulfate, and CO<sub>2</sub> in coal mining-impacted freshwater lake sediments.- *Microbial Ecology* **40**, 238-249.
- KÜSEL, K., ROTH, U., TRINKWALTER, T. & PFEIFFER, S. (2001): Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in mining-impacted freshwater lake sediments.- *Environmental and Experimental Botany* **46**(3), 213-223.
- LABO (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden.- Bericht, 59+111 S.; Bundesländer-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, LABO.
- LAHL, K. (2001): Elutionsversuche an ausgewählten quartären Sedimenten sowie an Ockerkalkzersatzmaterial aus dem Gessental bei Ronneburg (ehemaliges ostthüringisches Uranbergbaugebiet).- Diplomarbeit (unveröffentlicht), Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 88 S.
- LAINE, D.M. (1997): The treatment of the pumped minewater discharge at Woolley Colliery, West Yorkshire.- In: YOUNGER, P.L. [Hrsg.], *Minewater treatment using wetlands. CIWEM National Conference*, 5 Sept 1997, University of Newcastle Upon Tyne, S. 83-103 (Lavenham Press, Suffolk, United Kingdom).
- LAMBERT, I., MCKAY, A. & MIEZTIS, Y. (1996): Australia's uranium resources: trends, global comparisons and new developments.-; Bureau of Resource Sciences (Canberra).
- LAMBERT, I., MCKAY, A. & MIEZTIS, Y. (2001): Australia's uranium resources and production in a world context.- *ANA Conference October 2001*, <http://www.uic.com.au/nip34.htm>.
- LANDGRAF, A., PLANER-FRIEDRICH, B. & MERKEL, B. (2002): Natural attenuation in a wetland under unfavorable conditions - Uranium tailing Schneckenstein/Germany.- In: MERKEL, B., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 863-870; Berlin, Heidelberg (Springer).
- LANGERGRABER, G., HABERL, R., LABER, J. & PRESSL, A. (2003): Evaluation of substrate clogging processes in vertical flow constructed wetlands.- *Water Science and Technology* **48**(5), 25-34.

- LANGGUTH, H.R. & VOIGT, R. (1980): Hydrogeologische Methoden.- 486 S.; Berlin u. a. (Springer).
- LANGMUIR, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 547-569.
- LANGMUIR, D. (1997): Aqueous environmental geochemistry.- 600 S.; New Jersey (Prentice Hall).
- LANTZSCH, J. (1997): Neue Entwicklungen in der konventionellen Wasserbehandlung: Wo beginnt die Domäne passiver Verfahren?.- In: WISMUT GMBH [Hrsg.], *Internationaler Workshop "Wasserbehandlung und Rückstandsentsorgung - Konventionelle und innovative Lösungen"*, 24.-26.09.1997, Chemnitz.
- LAROCHE, L., HENNER, P., CAMILLERI, V., MORELLO, M. & GARNIER-LAPLACE, J. (2005): Root uptake of uranium by a higher plant model (*Phaseolus vulgaris*) - bioavailability from soil solution.- *Radioprotection* **40**(Suppl. 1), 33-39.
- LASAT, M.M. (2000): Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues.- *Journal of Hazardous Substance Research* **2**(5), 1-25.
- LEBECKA, J., CHALUPNIK, S., MICHALIK, B., WYSOCKA, M., SKUBACZ, K. & MIELNIKOW, A. (1994): Radioactivity of mine waters in the Upper Silesian Coal Basin and its influence on the natural environment.- *5th International Minewater Congress*, Nottingham, UK, Vol. 2, S. 657-662.
- LEONARD, E.N., MATTSO, V.R., HOKE, R.A. & ANKLEY, G.T. (1993): Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes.- *Hydrobiologia* **271**, 87-95.
- LESTER, K.E., WIELINGA, B.W. & FENDORF, S.E. (2001): Microbial reduction of inorganic contaminants: Interdependency between contaminant dynamics and extent of exopolymers/biofilm development.- *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference (2001)*, 20-24 May 2001, Virginia, USA, [www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3295.pdf](http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3295.pdf).
- LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter.- Dissertation, 110 S.
- LEVENTHAL, J. & TAYLOR, C. (1990): Comparison of methods to determine degree of pyritization.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2621-2625.
- LEWANDOWSKI, J., LEITSCHUH, S. & KOSS, V. (1997): Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung.- 339 S.; Berlin, Heidelberg (Springer).
- LI, P.F., MAO, Z.Y., RAO, X.J., WANG, X.M., MIN, M.Z., QIU, L.W. & LIU, Z.L. (2004): Biosorption of uranium by lake-harvested biomass from a cyanobacterium bloom.- *Bioresource Technology* **94**(2), 193-195.
- LI, Y.H. (1982): A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(2), 671-675.
- LIGER, E., CHARLET, L. & VAN CAPPELLEN, P. (1999): Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II).- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19/20), 2239-2955.
- LIU, C., GORBY, Y.A., ZACHARA, J.M., FREDRICKSON, J.K. & BROWN, C.F. (2002): Reduction kinetics of Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(VI), and Tc(VII) in cultures of dissimilatory metal-reducing bacteria.- *Biotechnology and Bioengineering* **80**, 637- 649.
- LIVENS, F. (2005): Molecular environmental science of the actinides - what can it tell us and why do we need to know? - Course Material.- *The 3rd Summer School on Actinide Science and Applications*, 15-18 June 2005, Karlsruhe, Germany, S. 1-67.
- LIVINGSTONE, D.A. (1973): Chemical composition of rivers and lakes.- *United States Geological Survey Professional Paper* **440-G**, 1-64.
- LOGAN, M.V., REARDON, K.F., FIGUEROA, L.A., MCLAIN, J.E. & AHMANN, D.M. (2005): Microbial community activities during establishment, performance, and decline of bench-scale passive treatment systems for mine drainage.- *Water Research* **39**(18), 4537-4551.
- LONG, P. (2006): Field studies at uranium mill tailings remedial action sites - summary of results from field research.- <http://www.pnl.gov/nabir-umtra/sumresults.stm>, Version 01/2006; NABIR-UMTRA, Natural and accelerated bioremediation research.
- LOPATKINA, A.P. (1967): Conditions of accumulation of uranium in peat.- *Geochemistry International* **4**, 577-588.
- LORENZ, C. (2003): Untersuchung der Biosorption von Arsen und anderen Kontaminanten an verschiedenen Trägermaterialien.- Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 88+XV+A122 S.
- LOVLEY, D.R. (2002): Analysis of the genetic potential and gene expression of microbial communities involved in the in situ bioremediation of uranium and harvesting electrical energy from organic matter.- *OMICS: A Journal of Integrative Biology* **6**(4), 331-339.
- LOVLEY, D.R., FRAGA, J.L., BLUNT-HARRIS, E.L., HAYES, L.A., PHILLIPS, E.J.P. & COATES, J.D. (1998): Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction.- *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **26**(3), 152-157.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. (1987): Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments.- *Applied and Environmental Microbiology* **53**, 2636-2641.

- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. (1988): Novel mode of microbial energy-metabolism - organic-carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese.- *Applied and Environmental Microbiology* **54**, 1472-1480.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. (1992a): Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction.- *Environmental Science and Technology* **26**, 2228-2234.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. (1992b): Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*.- *Applied and Environmental Microbiology* **58**(3), 850-856.
- LOVLEY, D.R., PHILLIPS, E.J.P., GORBY, J.P. & LANDA, E.R. (1991): Microbial reduction of uranium.- *Nature* **350**, 413-416.
- LOVLEY, D.R., RODEN, E.E., PHILLIPS, E.J.P. & WOODWARD, J.C. (1993a): Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria.- *Marine Geology* **113**, 41-53.
- LOVLEY, D.R., WIDMANN, P.K., WOODWARD, J.C. & PHILLIPS, E.J.P. (1993b): Reduction of uranium by cytochrome  $c_3$  of *Desulfovibrio vulgaris*.- *Applied and Environmental Microbiology* **59**(11), 3572-3576.
- LOWSON, R.T. (1982): Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen.- *Chemical Reviews* **82**(5), 461-497.
- LUDWIG, G. (1961): Zur Genese der Uran-haltigen Grauen Hardegsener Tone im Mittleren Buntsandstein des Werra-Leine-Gebietes.- *Geologisches Jahrbuch* **78**, 135-138.
- LUND, M., BILLS, D., KENEALLY, Y., BROWN, S. & THOMPSON, S. (2000): Sub project: Bacterial strategies for increasing pH in acidic voids.- ACARP Final Report, Version 19.07.2002, S. 169-222, <http://www.ecu.edu.au/chs/cem/research/publications/reports/acarp3.PDF>; Australian Coal Association Research Program, Curtin University of Technology.
- LUTZE, W. (2003): Development and implementation of innovative technology for the remediation of contaminated aquifers.- Internal Report; University of New Mexico (Albuquerque, New Mexico, US).
- MACASKIE, L. (1999): Report on 1st Euroconference on bacterial-metal/radionuclide interactions: Basic research and bioremediation.- *Environmental Microbiology* **1**(2), 185.
- MACASKIE, L.E. (1991): The application of biotechnology to the treatment of wastes produced from the nuclear fuel cycle: biodegradation and bioaccumulation as a means of treating radionuclide-containing streams.- *Critical Reviews in Biotechnology* **11**(1), 41-112.
- MACASKIE, L.E., BONTHORNE, K.M., YONG, P. & GODDARD, D.T. (2000): Enzymically mediated bioprecipitation of uranium by a *Citrobacter* sp.: A concerted role for exocellular lipopolysaccharide and associated phosphatase in biomineral formation.- *Microbiology* **146**(1855-1867).
- MACASKIE, L.E., EMPSON, R.M., CHEETHAM, A.K., GREY, C.P. & SKARNULIS, A.J. (1992): Uranium bioaccumulation by a *Citrobacter* sp. as a result of enzymatically mediated growth of polycrystalline  $\text{H}_2\text{UO}_4\text{PO}_4$ .- *Science* **257**, 782-784.
- MALEKZADEH, F., FARAZMAND, A., GHAFOURIAN, H., SHAHAMAT, M., LEVIN, M. & COLWELL, R.R. (2002): Uranium accumulation by a bacterium isolated from electroplating effluent.- *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **18**, 295-300.
- MALLANTS, D., DIELS, L., BASTIAENS, L., VOS, J., MOORS, H., WANG, L., MAES, N. & VANDENHOVE, H. (2002): Removal of uranium and arsenic from groundwater using six different reactive materials: Assessment of removal efficiency.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 561-568; Berlin, Heidelberg (Springer).
- MANNINGER, E. (2001): VIS Bayern, Verbraucherschutzinformationssystem der Bayerischen Staatsregierung. Beanstandungen bei Lebensmittelproben im Jahr 2000.- [http://www.vis-ernaehrung.bayern.de/de/left/ueberwachung/beanstandungen\\_2000.htm](http://www.vis-ernaehrung.bayern.de/de/left/ueberwachung/beanstandungen_2000.htm); Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz.
- MARQUARDT, C.M. [Hrsg.] (2000): Influence of humic acids on the migration behaviour of radioactive and non-radioactive substances under conditions close to nature.- Endbericht, FZKA 6557, 237 S.; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- MARQUÉS, A.M., BONET, R., SIMON-PUJOL, M.D., FUSTÉ, M.C. & CONGREGADO, F. (1990): Removal of uranium by an exopolysaccharide from *Pseudomonas* sp.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **34**(3), 429-431.
- MARQUÉS, A.M., ROCA, X., SIMON-PUJOL, M.D., FUSTÉ, M.C. & CONGREGADO, F. (1991): Uranium accumulation by *Pseudomonas* sp. EPS-5028.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **35**, 406-410.
- MARSCHNER, H. (1995): Mineral nutrition of higher plants.- 2. Ed., 889 S.; London (Academic Press).
- MARSILI, E. (2004): Immobilizing uranium in sulfate reducing biofilms.- *Biofilms 2004 International Conference: Structure and Activity of Biofilms*, 24-26 October 2004, Las Vegas, USA.
- MÄRTEN, H., SCHREYER, J., SEELIGER, D. & SOMMER, K. (2002): Uranium removal from flood water at Königstein mine.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 763-768; Berlin, Heidelberg (Springer).
- MCLATCHY, G.P. & REDDY, K.R. (1998): Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil.- *Journal of Environmental Quality* **27**, 1268-1274.

- MEANS, J.L., CRERAR, D.A. & BORCSIK, M.P. (1978): Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1763-1773.
- MEDENBACH, O. & SUSSIECK-FORNEFELD, C. [Hrsg.] (1982): Mineralien.- 288 S.; München (Mosaik Verlag).
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system with sodium bicarbonate buffer.- *7th Conference on Clays and Clay Minerals*, S. 317-327, New York (Pergamon Press).
- MEINRATH, G. (1997): Speziation des Urans unter hydrogeologischen Gesichtspunkten.- Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, Vol. 4, 150 S.; Freiberg (TU Bergakademie).
- MEINRATH, G. (1998): Aquatic chemistry of uranium: A review focusing on aspects of environmental chemistry.- FOG - Freiberg Online Geoscience, Electronic Journal of the Freiberg Geoscience Departement, Vol. 1, 92 S.; Freiberg (TU Bergakademie).
- MEINRATH, G., KLENZE, R. & KIM, J.I. (1996): Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions.- *Radiochimica Acta* **74**, 81-86.
- MERKEL, B. (2006): Uran in Trinkwasser (Leitungswasser, Mineralwasser, Tafelwasser, Heilwasser).- [http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/uran\\_index.htm](http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/uran_index.htm).
- MERKEL, B. & DUDEL, G. (1998): Untersuchungen zur radiologischen Emission des Uran-Tailings Schneckenstein.- [www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/schneckenstein.PDF](http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/schneckenstein.PDF).
- MERKEL, B. & SPERLING, B. [Hrsg.] (1998): Schriften 117: Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil II.- Bonn (Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser).
- MERROUN, M., HENNIG, C., ROSSBERG, A., REICH, T. & SELENSKA-POBELL, S. (2003): Characterization of U(VI)-*Acidithiobacillus ferrooxidans* complexes using EXAFS, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray analysis.- *Radiochimica Acta* **91**, 583-591.
- MERROUN, M.L. & SELENSKA-POBELL, S. (2001): Interactions of three eco-types of *Acidithiobacillus ferrooxidans* with U(VI).- *BioMetals* **14**, 171-179.
- MERTEN, D., KOTHE, E. & BÜCHEL, G. (2004): Studies on microbial heavy metal retention from uranium mine drainage water with special emphasis on rare earth elements.- *Mine Water and the Environment* **23**, 34-43.
- MERTENS, S. (1997-2005): ChemieOnline.- <http://www.chemieonline.de/>; Quarter Media GmbH.
- MEYER, M.C., MCLENDON, T. & PRICE, D. (1998): Evidence of depleted uranium-induced hormesis and differential plant response in three grasses.- *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **21**(11), 2475-2484.
- MEYERS, P.A., LEENHEER, M.J., EADIE, B.J. & MAULE, S.J. (1984): Organic geochemistry of suspended and settling particulate matter in Lake Michigan.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 443-452.
- MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W. & KORNEGAY, E.T. (1986): Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure.- *Journal of Environmental Quality* **15**, 69-72.
- MITSCH, W.J. & GOSSELINK, J.G. [Hrsg.] (2000): Wetlands.- 3rd edit., 920 S.; New York usw. (Wiley).
- MKANDAWIRE, M., DUDEL, E.G. & MÜLLER, C. (2006): Possible biomineralisation of uranium in *Lemna gibba* G3.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 495-505; Berlin, Heidelberg (Springer).
- MKANDAWIRE, M., TAUBERT, B. & DUDEL, E.G. (2004): Capacity of *Lemna gibba* L. (duckweed) for uranium and arsenic phytoremediation in mine tailings waters.- *International Journal of Phytoremediation* **6**(4), 347-362.
- MOHAGHEGHI, A., UPDEGRAFF, D.M. & GOLDBABER, M.B. (1985): The role of sulfate-reducing bacteria in the deposition of sedimentary uranium ores.- *Geomicrobiological Journal* **4**, 153-173.
- MOLL, H., MERROUN, M., STUMPF, T., ROBBBERG, A., GEIPEL, G., SELENSKA-POBELL, S. & BERNHARD, G. (2005): Interaction of actinides with the predominant indigenous bacteria in Äspö aquifer. Interactions of selected actinides U(VI), Cm(III), Np(V) and Pu(VI) with *Desulfovibrio äspöensis*.- Wissenschaftlich-Technische Berichte, 59 S.; Forschungszentrum Rossendorf (FZR) (Rossendorf).
- MONEY, R.P. (1995): Re-establishment of *Sphagnum*-dominated flora on cut-over lowland raised bogs.- In: WHEELER, B.D., SHAW, S., FOJT, W.J. & ROBERTSON, R.A. [Hrsg.], Restoration of temperate wetlands, S. 405-422; Chichester (Wiley & Sons).
- MOORE, G.W. (1954): Extraction of uranium from aqueous solutions by coal and some other materials.- *Economic Geology* **49**(6), 652-658.
- MOORMANN, H. (2001): Einfluss der Rhizodeposition von Helophyten auf den mikrobiellen Schadstoffabbau.- Diss., Universität Bremen, 133 S. + Anh.
- MORGAN, J.J. & STUMM, W. (1964): Colloid-chemical properties of manganese dioxide.- *Journal of Colloid Science* **19**, 347-359.

- MORRIS, D.E., CHRISHOLM-BRAUSE, C.J., BARR, M.E., CONRADSON, S.D. & ELLER, P.G. (1994): Optical spectroscopic studies of the sorption of  $\text{UO}_2^{2+}$  species on reference smectite.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3613-3623.
- MORRISON, S.J., METZLER, D.R. & CARPENTER, C.E. (2001): Uranium precipitation in a permeable reactive barrier by progressive irreversible dissolution of zerovalent iron.- *Environmental Science and Technology* **35**, 385-390.
- MORRISON, S.J. & SPANGLER, R.R. (1992): Extraction of uranium and molybdenum from aqueous solutions: A survey of industrial materials for use in chemical barriers for uranium mill tailings remediation.- *Environmental Science and Technology* **26**, 1922-1931.
- MORRISON, S.J., SPANGLER, R.R. & TRIPATHI, V.S. (1995): Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon(IV) and sulfur(VI).- *Journal of Contaminant Hydrology* **17**, 333-346.
- MORSE, J.W. (1994): Release of toxic metals via oxidation of authigenic pyrite in resuspended sediments.- In: ALPERS, C.N. & BLOWES, D.W. [Hrsg.], Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society Symposium Series, Vol. 550, S. 289-297; Washington D.C.
- MORSE, J.W. & LUTHER III, G.W. (1999): Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19/20), 3373-3378.
- MORSE, J.W., MILLERO, F.J., CORNWELL, J.C. & RICKARD, D. (1987): The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters.- *Earth Science Reviews* **24**, 1-42.
- MORTVEDT, J.J. (1994): Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides - a review.- *Journal of Environmental Radioactivity* **23**, 643-650.
- MOSES, C.O., NORDSTROM, D.K., HERMAN, J.S. & MILLS, A.L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1561-1571.
- MPG (2004): Katzenpaul und Binsenkäthe.- MaxPlanckForschung, Referat für Presse und Öffentlichkeitsarbeit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., Vol. 02/2004, 59 S.
- MUELLER, R.F. (2001): Microbially mediated thallium immobilization in bench scale systems.- *Mine Water and the Environment* **20**(1), 17-29.
- MÜLLER, P.J. (1977): C:N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effects of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 765-776.
- NAGRA (1993): Pocos de Caldas. Die Natur experimentiert mit.- *Nagra informiert (Bulletin der Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Schweiz)* **193**, 1-36.
- NAIRN, R.W. & HEDIN, R.S. (1993): Contaminant removal capabilities of wetlands constructed to treat coal mine drainage.- In: MOSHIRI, G.A. [Hrsg.], Constructed wetlands for water quality improvement, S. 187-195; Boca Raton, FL (Lewis Publishers).
- NAKASHIMA, S., DISNAR, J.R., PERRUCHOT, A. & TRICHET, J. (1984): Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic or hydrothermal conditions.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2321-2329.
- NASH, K., FRIED, S., FREIDMAN, A.M. & SULLIVAN, J.C. (1981): Redox behaviour, complexing and adsorption of hexavalent actinides by humic acid and selected clays.- *Environmental Science and Technology* **15**, 834-837.
- NAUCKE, W. (1974): Chemie von Moor und Torf.- In: GÖTTLICH, K. [Hrsg.], Moor- und Torfkunde, S. 237-261; Stuttgart (Schweizerbart).
- NEAL, A.L., AMONETTE, J.E., PEYTON, B.M. & GEESEY, G.G. (2004): Uranium complexes formed at hematite surfaces colonized by sulfate-reducing bacteria.- *Environmental Science and Technology* **38**, 3019-3027.
- NEU, M.P., HERSMAN, L.E., RUGGIERO, C.E., JOHNSON, M.T., FORSYTHE, J.H., BOUKHALFA, H., MYERS, W.K. & LACK, J.G. (2002): Environmental actinide mobility: Plutonium and uranium interactions with exopolysaccharides and siderophores of naturally occurring microorganisms.- In: DOE-NABIR [Hrsg.], DOE-NABIR PI workshop: Abstracts, 18-20 March 2002, Warrenton, Virginia, [www.library.lbl.gov/docs/LBNL/492/42/PDF/LBNL-49242.pdf](http://www.library.lbl.gov/docs/LBNL/492/42/PDF/LBNL-49242.pdf).
- NEU, T.R. & MARSHALL, K.C. (1990): Bacterial polymers: Physicochemical aspects of their interactions at interfaces.- *Journal of Biomaterials Applications* **5**(2), 107-133.
- NIERSTE, G. & BRÄUER, V. (2002): Natürliche Analoga im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit bei der Verfahrens- und Kriterienentwicklung des Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte.- Bericht, 28 S.; AkEnd - Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte.
- NINDEL, K. & LUTZE, W. (2000): Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur Abtrennung von Uran und Schwermetallen aus kontaminierten Grundwässern am Standort Königstein.- In: WISMUT GMBH [Hrsg.], Workshop: Passive Wasserbehandlungsverfahren, 11.-14. November 2000, Chemnitz (Wismut GmbH).
- NOLLER, B.N., WATTERS, R.A. & WOODS, P.H. (1997): The role of biogeochemical processes in minimising uranium dispersion from a mine site.- *Journal of Geochemical Exploration* **58**, 37-50.

- NOLLER, B.N., WOODS, P.H. & ROSS, B.J. (1994): Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in Northern Australia.- *Water Science and Technology* **29**(4), 257-266.
- NORDSTROM, D.K. (1979): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in acid sulfate weathering.- *Soil Science Society of America Special Publication*, 37-56.
- NORTH, N.N., DOLLHOFF, S.L., PETRIE, L., ISTOK, J.D., BALKWILL, D.L. & KOSTKA, J.E. (2004): Change in bacterial community structure during in situ biostimulation of subsurface sediment cocontaminated with uranium and nitrate.- *Applied and Environmental Microbiology* **70**(8), 4911-4920.
- NOSECK, U., BRASSER, T., RAJLICH, P., LACIOK, A. & HERCIK, M. (2004): Mobility of uranium in tertiary argillaceous sediments – a natural analogue study.- *Radiochimica Acta* **92**(9-11), 797-803.
- NOUBACTEP, C. (2003): Untersuchungen zur passiven in-situ-Immobilisierung von U(VI) aus Wasser (Dissertation TU Bergakademie Freiberg).- Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, Vol. 21, 140 S.; Freiberg (TU Bergakademie).
- NOUBACTEP, C., MEINRATH, G., DIETRICH, P. & MERKEL, B. (2003): Mitigating uranium in ground water: Prospects and limitations.- *Environmental Science and Technology* **37**(18), 4304 - 4308.
- NOUBACTEP, C., MEINRATH, G., DIETRICH, P., SAUTER, M. & MERKEL, B. (2005a): Testing the suitability of zerovalent iron materials for reactive walls.- *Environmental Chemistry* **2**(1), 71–76.
- NOUBACTEP, C., SCHÖNER, A., DIENEMANN, H. & SAUTER, M. (2005b): Release of coprecipitated uranium from iron oxides.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **267**(1), 21-27.
- NOUBACTEP, C., SCHÖNER, A. & MEINRATH, G. (2006): Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by zerovalent iron.- *Journal of Hazardous Materials* **132**(2-3), 202-212.
- NOVOTNY, V. & OLEM, H. (1994): Water Quality: Prevention, identification, and management of diffuse pollution.- 1054 S.; New York (Van Nostrand Reinhold VNR).
- NRIAGU, J.O. & SOON, Y.K. (1985): Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 823-834.
- NYMAN, J.L., MARSH, T.L., GINDER-VOGEL, M.A., GENTILE, M., FENDOF, S. & CRIDDLE, C.S. (2005): Heterogeneous response to biostimulation for U(VI) reduction in replicated sediment microcosms.- *Biodegradation* **16**, 1-14.
- NYQUIST, J. & GREGER, M. (2003): MiMi - wetland plants for treatment of acid mine drainage.- MiMi-Report, Bericht MiMi 2003:6, 35 S.; Departement of Botany, Stockholm University (Stockholm, Schweden).
- ODUM, H.T. [Hrsg.] (2000): Heavy metals in the environment: Using wetlands for their removal.- 326 S.; Boca Raton, FL (CRC Press LLC).
- OECD-NEA & IAEA (2004): Uranium 2003: Resources, production and demand.- 292 S.; Paris/Wien (OECD Publishing & International Atomic Energy Agency (IAEA)).
- OLIVIE-LAUQUET, G., GRUAU, G., DIA, A., RIOU, C., JAFFREZIC, A. & HENIN, O. (2001): Release of trace elements in wetlands: Role of seasonal variability.- *Water Research* **35**(4), 943-952.
- ÖNORM B 2505 (1997): Befanzte Bodenfilter (Pflanzenkläranlagen) - Anwendung, Bemessung, Bau und Betrieb.- Wien (Österreichisches Normungsinstitut).
- ORDÓÑEZ, M.A., LOREDO, J.L. & PENDÁS, F. (2000): Treatment of mine drainage water using a combined passive system.- *ICARD 2000*, Denver, US, Vol. II, S. 1121-1132 (Society for Mining, Metallurgy and Exploration).
- ORTIZ-BERNAD, I., ANDERSON, R.T., VRIONIS, H.A. & LOVLEY, D.R. (2004): Resistance of solid-phase U(VI) to microbial reduction during in situ bioremediation of uranium-contaminated groundwater.- *Applied and Environmental Microbiology* **70**(12), 7558-7560.
- O'SULLIVAN, A.D., MORAN, B.M. & OTTE, M.L. (2004): Accumulation and fate of contaminants (Zn, Pb, Fe and S) in substrates of wetlands constructed for treating mine wastewater.- *Water, Air & Soil Pollution* **157**, 345-364.
- OVERALL, R.A. & PARRY, D.L. (2004): The uptake of uranium by *Eleocharis dulcis* (Chinese water chestnut) in the Ranger uranium mine constructed wetland filter.- *Environmental Pollution* **132**, 307-320.
- OWEN, D.E. & OTTON, J.K. (1995): Mountain wetlands: Efficient uranium filters - potential impacts.- *Ecological Engineering* **5**, 77-93.
- OWEN, D.E., OTTON, J.K., HILLS, F.A. & SCHUMANN, R.R. (1992): Uranium and other elements in Colorado Rocky Mountain wetlands - a reconnaissance study.- *U.S. Geological Survey Bulletin* **1992**, 33 pp.
- OWEN, D.E., OTTON, J.K., SCHUMANN, R.R., ZIELINSKI, R.A., MCKEE, J.P., ROBBINS, E.I. & HILLS, F.A. (1990): The Boston Peak fen: a multidisciplinary case study of a uraniferous mountain wetland.- *AAPG Bulletin* **74**(8), 1340-1341.
- PAKTUNC, A.D. (1999): Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage.- In: AZCUE, J.M. [Hrsg.], Environmental impacts of mining activities – emphasis on mitigation and remedial measures, S. 19-40; Berlin (Springer).

- PALME, H. & WITTIG, M. (2004): Die nachhaltige Verwahrung industrieller Absetzanlagen (IAA) des Uranbergbaus – eine geotechnische Herausforderung dargestellt am Beispiel der IAA Helmsdorf bei Zwickau. - [www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug-internet/documents/IAA\\_Helmsdorf.pdf](http://www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug-internet/documents/IAA_Helmsdorf.pdf), Version 06.10.2004; Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie SLUG, Dresden.
- PANAK, P., SELENSKA-POBELL, S., KÜTSCHKE, S., GEIPEL, G., BERNHARD, G. & NITSCHKE, H. (1999): Complexation of U(VI) with cells of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiomonas cuprina* of different geological origin.- *Radiochimica Acta* **84**(04), 183.
- PANAK, P.J., RAFF, J., SELENSKA-POBELL, S., GEIPEL, G., BERNHARD, G. & NITSCHKE, H. (2000): Complex formation of U(VI) with *Bacillus*-isolates from a uranium mining waste pile.- *Radiochimica Acta* **88**, 71-76.
- PAPP, C.S., FILIPEK, L.H. & SMITH, K.S. (1991): Selectivity of extractants used to release metals associated with organic matter.- *Applied Geochemistry* **6**, 349-353.
- PARDI, R.R. (1987): U-Series disequilibrium within recent, coastal New Jersey peat.- *New Jersey Academy of Science Bulletin* **32**(1), 38-39.
- PARKHURST, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.- Water-Resources Investigations Report, Bericht 95-4427; U.S. Geological Survey (Denver).
- PAUL, M., GENGNAEL, M. & BAACKE, D. (2006): Integrated water protection approaches under the WISMUT project: The Ronneburg case.- In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 369-379; Berlin, Heidelberg (Springer).
- PAULSEN, H. (2004): Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, EXAFS).- <http://www.physik.uni-luebeck.de/~paulsen/biophysik/10-XAFS.PDF>; Institut für Physik, Biophysik I, Universität zu Lübeck.
- PAYNE, R.B., GENTRY, D.M., RAPP-GILES, B.J., CASALOT, L. & WALL, J. (2002): Uranium reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* strain G20 and a cytochrome *c*<sub>3</sub> mutant.- *Applied and Environmental Microbiology* **68**(6), 3129-3132.
- PAYNE, T.E., SHINNERS, S. & TWINING, J.R. (1998): Uranium sorption on tropical wetland sediments.- In: MERKEL, B. & HELLING, C. [Hrsg.], Uranium mining and hydrogeology II. Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Germany, S. 298-307; Köln (Sven von Loga).
- PEIFFER, S. (1994): Reaction of H<sub>2</sub>S with ferric oxides.- *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs* **11**, 371-390.
- PEPELNIK, R., NIEDERGESÄB, R., ERBSLÖH, B., AULINGER, A. & PRANGE, A. (2004): AP 3.2: Längsprofiluntersuchungen zur Beurteilung von Auswirkungen des Hochwassers vom August 2002 auf die Wasser- und Sedimentqualität der Elbe ([www.ufz.de/hochwasser/bericht/e/HWEnd/AP32GKSS.pdf](http://www.ufz.de/hochwasser/bericht/e/HWEnd/AP32GKSS.pdf)).- In: GELLER, W., OCKENFELD, K., BÖHME, M. & KNÖCHEL, A. [Hrsg.], Endbericht: Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002, BMBF-FKZ PTJ 0330492.
- PERCIVAL, J.B. (1990): Clay mineralogy, geochemistry and partitioning of uranium within the alteration halo of the Cigar Lake Uranium Deposit, Saskatchewan.- Dissertation, Carleton University, Ottawa, CA.
- PERCIVAL, J.B., TORRANCE, J.K. & BELL, K. (1990): On the development of a sequential extraction procedure with application to leachability problems.- In: GADSBY, J.W., MALICK, J.A. & DAY, S.J. [Hrsg.], Acid mine drainage, designing for closure, S. 51-62; Vancouver, BC (Bitech Publishers Ltd.).
- PEVERLY, J.H., SURFACE, J.M. & WANG, T. (1995): Growth and trace metal absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment.- *Ecological Engineering* **5**, 21-35.
- PEYTON, B.M., AMONETTE, J.E., GEESEY, G. & LEWANDOWSKI, Z. (2002): Acceptable endpoints for metals and radionuclides: Quantifying the stability of uranium and lead immobilized under sulfate reducing conditions.- Report, [www.lbl.gov/NABIR/generalinfo/workshop\\_reports/NABIR2000.elem1.pdf](http://www.lbl.gov/NABIR/generalinfo/workshop_reports/NABIR2000.elem1.pdf).
- PFADENHAUER, J. & KLÖTZLI, F. (1996): Restoration experiments in middle European wet terrestrial ecosystems: An overview.- *Vegetatio* **126**, 101-115.
- PHILLIPS, D.H., GU, B., WATSON, D.B., ROH, Y., LIANG, L. & LEE, S.Y. (2000): Performance evaluation of a zerovalent iron reactive barrier: Mineralogical characteristics.- *Environmental Science and Technology* **34**(19), 4169-4176.
- PHILLIPS, E.J.P., LANDA, E.R. & LOVLEY, D.R. (1995): Remediation of uranium contaminated soils with bicarbonate extraction and microbial U(VI) reduction.- *Journal of Industrial Microbiology* **14**, 203-207.
- PHILLIPS, P. & BENDER, J. (1998): Bioremediation of metals in acid tailings by mixed microbial mats.- In: GELLER, G., KLAPPER, H. & SALOMONS, W. [Hrsg.], Acidic mining lakes: Acid mine drainage, limnology, and reclamation, S. 436, 155 Fig., 55 Tables; Berlin, Heidelberg (Springer).
- PIESTRZYNSKI, A. (1990): Uranium and thorium in the Kupferschiefer formation, Lower Zechstein, Poland.- *Mineralium Deposita* **25**(2), 146-151.
- PIETZSCH, K. & BABEL, W. (2003): A sulfate-reducing bacterium that can detoxify U(VI) and obtain energy via nitrate reduction.- *Journal of Basic Microbiology* **43**(4), 348-361.



- PIRAMID CONSORTIUM (2003): Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project no. EVK1-CT-1999-000021 "Passive in-situ remediation of acidic mine / industrial drainage" (PIRAMID), 166 S.; Newcastle Upon Tyne, UK (University of Newcastle Upon Tyne).
- PLUGGE, J. (2001): Wechselwirkungen industrieller organischer Schadstoffe mit Rhizosphärenkomponenten und Bilanzierung von Stoffströmen in Pflanzenkläranlagen - Laborversuche (Dissertation Uni Leipzig).- UFZ-BERICHT, Vol. 15/2001, 135 S.; Leipzig (UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH).
- POHL, W. (1992): W. & W.E. Petrascheck's Lagerstättenlehre. Eine Einführung in die Wissenschaften von den mineralischen Bodenschätzen.- 4. Auflage, 504 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- PONNAMPERUMA, F.N. (1972): The chemistry of submerged soils.- *Advances in Agronomy* **24**, 29-96.
- POPA, K., CECAL, A., DROCHIOIU, G., PUI, A. & HUMELNICU, D. (2003): *Saccharomyces cerevisiae* as uranium bioaccumulating material: The influence of contact time, pH and anion nature.- *Nukleonika* **48**(3), 121-125.
- POSTGATE, J.R. (1984): The sulphate-reducing bacteria.- 2. Ed., 208 S.; Cambridge, UK (Cambridge University Press).
- POSTMA, D. & JAKOBSEN, R. (1996): Redox zonation: Equilibrium constrains on the Fe(III)/SO<sub>4</sub> - reduction interface.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3169-3175.
- POSTMA, G. & TEN VEEN, J.H. (1999): Astronomically and tectonically linked variations in gamma-ray intensity in Late Miocene hemipelagic successions of the Eastern Mediterranean Basin.- *Sedimentary Geology* **128**, 1-12.
- POZOLOTINA, V.N., SOBAKIN, P.I., MOLCHANOVA, I.V., KARAVAEVA, E.N. & MIKHAILOVSKAYA, L.N. (2000): Migration and biological effect of natural heavy radionuclides on plants.- *Russian Journal of Ecology* **31**(1), 17-23.
- PRACHT, J. (2001): Abiotische frühdiagenetische Prozesse mit Eisen.- Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 121 S.
- PREUB, T. & HÄNISCH, D. (2001): Themenheft: Abwasserentsorgung im ländlichen Raum.- 48 S.; Deutsches Institut für Urbanistik (Berlin).
- PULLES, W., COETSER, L. & HEATH, R. (2004): Development of high-rate passive sulphate reduction technology for mine waters.- In: JARVIS, A.P., DUDGEON, B.A. & YOUNGER, P.L. [Hrsg.], *International Mine Water Association Symposium: Mine Water 2004 - Process, Policy and Progress*, 19-23 September 2004, Newcastle, Vol. 1, S. 253-262 (University of Newcastle upon Tyne, United Kingdom).
- PULLES, W., ROSE, P., COETSER, L. & HEATH, R. (2003): Development of integrated passive water treatment systems for the treatment of mine waters.- *ICARD Conference*, 12-18 July 2003, Cairns, Australia.
- PUNSHON, T., GAINES, K.F. & JENKINS, R.A.J. (2003): Bioavailability and trophic transfer of sediment-bound Ni and U in a southeastern wetland system.- *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **44**, 30-35.
- PYZIK, A. & SOMMER, S.E. (1981): Sedimentary iron monosulfides: Kinetics and mechanisms of formation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 687-698.
- QUEVAUVILLER, P., RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.-F., RUBIO, R., URE, A.M. & MUNTAU, H. (1997): Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure.- *The Science of the Total Environment* **205**, 223-234.
- QUINBY-HUNT, M.S. & TUREKIAN, K.K. (1983): Distribution of elements in sea water.- *EOS* **64**, 130-132.
- QUINIF, Y., CHARLET J.M., DUPUIS CH. & ROBASZYNSKI F. (1981): Relations uranium - phosphates dans les craies phosphatées des bassins de Mons et de Picardie.- *Comptes rendus de l'Académie des sciences Paris* **293**(II), 913-916.
- RAFF, J., SOLTSMANN, U., MATYS, S., SELENSKA-POBELL, S., POMPE, W. & BÖTTCHER, H. (2003): Biosorption of uranium and copper by Biocers.- *Chemistry of Materials* **15**(1), 240-244.
- RAMASWAMI, A., CARR, P. & BURKHARDT, M. (2001): Plant-uptake of uranium: Hydroponic and soil system studies.- *International Journal of Phytoremediation* **3**(2), 189-201.
- RAMMLER, E. & VON ALBERTI, H.-J. (1962): Technologie und Chemie der Braunkohleverwertung.- 624 S.; Leipzig (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- RASKIN, I., KUMAR, P.B.A.N., DUSHENKOV, S. & SALT, D.E. (1994): Bioconcentration of heavy metals by plants.- *Current Opinion in Biotechnology* **5**(3), 285-290.
- READ, D., LAWLESS, T.A., SIMS, R.J. & BUTTER, K.R. (1993): The migration of uranium into peat rich soils at Brouster, Caithness, Scotland, U.K.- *Journal of Contaminant Hydrology* **14**(1), 277-289.
- READ, D., ROSS, D. & SIMS, R.J. (1998): The migration of uranium through Clashach Sandstone: The role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport.- *Journal of Contaminant Hydrology* **35**, 235-248.

- REBHUN, M., DE SMEDT, F. & RWETABULA, J. (1996): Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. Binding-desorption model predictions.- *Water Research* **30**, 2027-2038.
- REDDY, K.R., D'ANGELO, E.M. & HARRIS, W.G. (2000): Biogeochemistry of wetlands.- In: SUMNER, M.E. [Hrsg.], *Handbook of soil science*, S. G89-G119; Boca Raton, FL (CRC Press).
- REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H. & RICHARDS, F.A. (1963): 2 The influence of organisms on the composition of sea water.- In: HILL, M.N. [Hrsg.], *The sea*, Vol. 2, S. 26-77; New York (Wiley).
- REED, S.C. & BROWN, D.S. (1992): Constructed wetland design - the first generation.- *Water Environment Research* **64**(776-781).
- RENNINGER, N., KNOPP, R., NITSCHKE, H., CLARK, D.S. & KEASLING, J.D. (2004): Uranyl precipitation by *Pseudomonas aeruginosa* via controlled polyphosphate metabolism.- *Applied and Environmental Microbiology* **70**(12), 7404-7412.
- RENTON, J.J., STILLER, A.H. & RYMER, T.E. (1988): The use of phosphate materials as ameliorants for acid mine drainage.- *US Bureau of Mines Information Circular IC 9183*(Mine drainage and surface mine reclamation, Vol 1: Mine water and mine waste), 67-75.
- REYNOLDS, R.L. & GOLDBABER, M.B. (1983): Iron disulfide minerals and the genesis of roll-type uranium deposits.- *Economic Geology* **78**, 105-120.
- RICE, C.A., TUTTLE, M.L. & REYNOLDS, R.L. (1993): The analysis of forms of sulfur in ancient sediments and sedimentary rocks: comments and cautions.- *Chemical Geology* **107**, 83-95.
- RICH, R.A., HOLLAND, H.D. & PETERSEN, U. (1977): Hydrothermal uranium deposits.- *Developments in economic geology*, Vol. 6, 264 S.; Amsterdam (Elsevier).
- RICHARDSON, J.L. & VEPRAKAS, M.J. [Hrsg.] (2001): *Wetland soils: Genesis, hydrology, landscapes and classification*.- 417 S.; Boca Raton, London usw. (Lewis Publishers).
- RICHTER, M. (2000): Geologisches Oberseminar (2000/2001): Themenkomplex Bergbau und Grundwasser, Thema 3: Prozesse in Wetlands.- Seminararbeit, 16 S.; TU Bergakademie (Freiberg).
- RICKARD, D. (1975): Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures.- *American Journal of Science* **275**, 636-652.
- ROBERTSON, D.E., CATALDO, D.A., NAPIER, B.A., KRUPKA, K.M., SASSER, L.B. & REED, P.R. (2003): Literature review and assessment of plant and animal transfer factors used in performance assessment modeling.- Bericht NUREG/CR-6825, PNLL-14321, 182 S.; U.S. Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research (Washington, DC).
- ROEHL, K.E. (2004): Passive in situ remediation of contaminated groundwater: Permeable reactive barriers - PRBS.- In: PROKOP, G., YOUNGER, P.L. & ROEHL, K.E. [Hrsg.], *Groundwater Management In Mining Areas. 2nd Image Train Advanced Study Course*, Pécs, Hungary, S. 57-70 (Umweltbundesamt Wien).
- ROH, Y., LEE, S.R., CHOI, S.-K., ELLESS, M.P. & LEE, S.Y. (2000): Physicochemical and mineralogical characterization of uranium-contaminated soils.- *Soil and Sediment Contamination* **9**(5), 463-486.
- ROIG, M.G., MANZANO, T. & DIAZ, M. (1997): Biochemical process for the removal of uranium from acid mine drainage.- *Water Research* **31**, 2073-2083.
- ROSENBAUM-MERTENS, J. (2003): Seesedimente als Schadstoffarchive - Veränderungen im Schwermetalleintrag in die Umwelt seit 1945 - Hochauflösende Untersuchungen von Seeablagerungen in Industriezonen und naturbelassenen Bereichen, Universität Duisburg-Essen, 192 + 41 S.
- ROYCHOUDHURY, A.N. (2006): Time dependent calibration of a sediment extraction scheme.- *Marine Pollution Bulletin* **52**(4), 397-403.
- RSPB (2002): Species and habitat management - managing water levels on wetlands.- Reserve management information sheet, 5 S., <http://www.rspb.org.uk/countryside/managingreserves/habitats/reedbeds/index.asp>; Royal Society for the Protection of Birds (UK).
- RUSSELL, R.A., HOLDEN, P.J., WILDE, K.L. & NEILAN, B.A. (2001): Demonstration of the use of algal biomass to drive bacterial sulfate reduction using wetland microflora.- *Process Metallurgy* **11B**, 307-315.
- SAHUT, C. & ROUX, J.C. (1997): I Radioactive pollution.- In: RONNEAU, C. & BITCHAEVA, O. [Hrsg.], *Biotechnology for waste management and site restoration. Technological, educational, business, political aspects. Proceedings resulting from ARW, Mol (Belgium), 1994*, S. 43-50; Dordrecht (Kluwer Academic Publishers).
- SALT, D. (2001): Genetic secrets of metal-eating plants uncovered.- <http://newx.uns.purdue.edu/UNS/html4ever/010813.Salt.gene.html>; Purdue News.
- SANDINO, A. & BRUNO, J. (1992): The solubility of  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O(s)}$  and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 4135-4145.
- SANI, R.K., PEYTON, B.M., DOHNALKOVA, A. & AMONETTE, J.E. (2005): Reoxidation of reduced uranium with iron(III) (hydr)oxides under sulfate-reducing conditions.- *Environmental Science and Technology* **39**(7), 2059-2066.

- SANI, R.K., PEYTON, B.M., DOHNALKOVA, A., AMONETTE, J.E. & LEWANDOWSKI, Z. (2004): Uranium immobilization by sulfate-reducing biofilms.- *Environmental Science and Technology* **38**(2067-2074).
- SANI, R.K., PEYTON, B.M., SMITH, W.A., APEL, W.A. & PETERSEN, J.N. (2002): Dissimilatory reduction of Cr(VI), Fe(III), and U(VI) by *Cellulomonas* isolates.- *Applied Microbiology and Biotechnology* **60**, 192-199.
- SCHAAF, G., LUDEWIG, U., ERENOGLU, B.E., MORI, S., KITAHARA, T. & VON WIRÉN, N. (2004): *ZmYSI* functions as a proton-coupled symporter for phytosiderophore- and nicotianamine-chelated metals.- *Journal of Biological Chemistry* **270**(10), 9091-9096.
- SCHAEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. [Hrsg.] (2002): Lehrbuch der Bodenkunde.- 593 S.; Heidelberg (Spektrum Akademischer Verlag).
- SCHELL, W.R., TOBIN, M.J. & MASSEY, C.D. (1989): Evaluation of trace metal deposition history and potential element mobility in selected cores from peat and wetland ecosystems.- *The Science of the Total Environment* **87/88**, 19-42.
- SCHERER, M.M., RICHTER, S., VALENTINE, R.L. & ALVAREZ, P.J.J. (2000): Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for *in situ* groundwater clean up.- *Environmental Science and Technology* **30**, 363-411.
- SCHIPPERS, A., HALLMANN, R., WENTZIEN, S. & SAND, W. (1995): Microbial diversity in uranium mine waste heaps.- *Applied and Environmental Microbiology* **61**, 2930-2935.
- SCHIPPERS, A. & SAND, W. (1999): Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur.- *Applied and Environmental Microbiology* **65**(1), 319-321.
- SCHLICHTING, E., BLUME, H.P. & STAHR, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum.- 295 S.; Wien (Blackwell).
- SCHLICKER, O. (1999): Der Einfluß von Grundwasserinhaltsstoffen auf die Reaktivität und Langzeitstabilität von Fe<sub>0</sub>-Reaktionswänden.- Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 101 S.
- SCHMID, S. (2001): Untersuchungen zur Radionuklidbelastung von Oberflächenwässern, Sedimenten und Böden als Folge des Steinkohlenbergbaus im Ruhr-Revier.- Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 189 + 53 S.; <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=964213176>.
- SCHMIDT, M., SIEBERT, W. & BAGNALL, K.W. (1975): Vol. 15: The chemistry of sulphur, selenium, tellurium and polonium.- Pergamon texts in inorganic chemistry, Oxford (u. a.) (Pergamon).
- SCHMÖGER, M. (2000): Phytochelatine: Komplexierung von Metallen und Metalloiden. Untersuchungen zur Phytochelatin-Synthese.- Dissertation, Technische Universität München, 183 S.
- SCHNEIDER, P., NEITZEL, P.L., OSENBÜCK, K., NOUBACTEP, C., MERKEL, B. & HURST, S. (2001): In-situ treatment of radioactive mine water using reactive materials - results of laboratory and field experiments in uranium ore mines in Germany.- *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **29**(2-3), 129-138.
- SCHNITZER, M. (1976): The chemistry of humic substances.- In: NRIAGU, J.O. [Hrsg.], Environmental biogeochemistry, Vol. 1, S. 89-107; Michigan (Ann Arbor).
- SCHNOOR, J.L. (2002): Phytoremediation of soil and groundwater.- Technology evaluation report, [http://www.groundwatercentral.info/org/pdf/E\\_phyto\\_2002.pdf](http://www.groundwatercentral.info/org/pdf/E_phyto_2002.pdf), Version 19.04.2002; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center GWRTAC, Pittsburgh, PA.
- SCHOLZ, D. (2003): Stoffaustausch zwischen Boden und Wurzeln.- <http://fern39.uni-trier.de/feut/studium/Forschungspraktikum/9.%20Wasserhaushalt%20und%20Messmethoden.pdf>, Version 13.05.2003.
- SCHÖNBUCHNER, H. (2003): Untersuchungen zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf/in uranhaltigen Haldenböden.- Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 169 S.; [www.db-thueringen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-1304](http://www.db-thueringen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-1304).
- SCHÖNWIESE, D. (2007): Untersuchungen eines Uranvorkommens in der Oberpfalz auf Eignung als Natürliches Analogon für das Verhalten radioaktiver Elemente im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers (Dissertation TU Braunschweig).- Braunschweiger Geowissenschaftliche Arbeiten, Vol. 29, 146 S.; Braunschweig (Institut für Umweltgeologie der TU).
- SCHOONEN, M.A.A. & BARNES, H.L. (1991a): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100 °C.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1495-1504.
- SCHOONEN, M.A.A. & BARNES, H.L. (1991b): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II Via FeS precursors below 100 °C.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1505-1514.
- SCHULTE-EBBERT, U. & HOFMANN, T. (2000): Measurement of redox potentials at the test site "Insel Hengsen".- In: SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTTCHER, J. & DUJNISVELD, W.H.M. [Hrsg.], Redox: Fundamentals, processes and applications, S. 161-174; Berlin, Heidelberg (Springer).
- SCHULTZ, M.K., BURNETT, C. & INN, K.G.W. (1998): Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments.- *Journal of Environmental Radioactivity* **40**(2), 155-174.
- SCHULTZ, M.K., BURNETT, W.C., INN, K.G.W., THOMAS, J.W.L. & LIN, Z. (1996): New directions for natural matrix standards-the NIST speciation workshop.- *Radioactivity and Radiochemistry* **7**(1), 9-12.

- SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTTCHER, J. & DUIJNISVELD, W.H.M. [Hrsg.] (2000): Redox: Fundamentals, processes and applications.- 251 S.; Berlin u.a. (Springer).
- SCHUSTER, D. (1995): Uranvererzung im Bereich von Ganggesteinen im nordöstlichen Ronneburger Erzfeld.- *Zeitschrift der geologischen Wissenschaften* **23**, 553-559.
- SCHWERTMANN, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung.- *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* **105**, 194-202.
- SCHWITZGUÉBEL, J.-P. (2004): Phytotechnologies to promote sustainable land use and improve food safety; Proposal for a new COST action, COST 859.- 63 S.; Laboratory for Environmental Biotechnology (LBE), Swiss Federal Institute of Technology (EPFL) (Lausanne).
- SCHWITZGUÉBEL, J.-P., AUBERT, S., GROBE, W. & LATURNUS, F. (2002): Sulphonated aromatic pollutants: Limits of microbial degradability and potential of phytoremediation.- *Environmental Science and Pollution Research* **9**(1), 62-72.
- SCK-EN (2002): Uranium in the soil-plant environment.- Scientific Report 2002, 78-79 S., [http://www.sckcen.be/sckcen\\_en/publications/scientrep/02/index.html](http://www.sckcen.be/sckcen_en/publications/scientrep/02/index.html); Studiecetrum voor Kern-energie, Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (Mol, Belgium).
- SDAG WISMUT (1972): Hydrometallurgie des Urans. Teil I: Vorkommen und Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen.- Lehrmaterial für die Berufsausbildung, 58 S.; Seelingstädt (SDAG Wismut).
- SDAG WISMUT (1973): Hydrometallurgie des Urans. Teil II: Technologische Grundlagen.- Lehrmaterial für die Berufsausbildung, 119 S.; Seelingstädt (SDAG Wismut).
- SEIDEL, K. (1966): Reinigung von Gewässern durch höhere Pflanzen.- *Deutsche Naturwissenschaft* **12**, 289-297.
- SEIDEL, K. (1969): Zur bakteriziden Wirkung höherer Pflanzen.- *Naturwissenschaften* **56**, 642-643.
- SEIDEL, M. (2002): Sorption von Metallen und Halbmetallen an Sedimenten im bergbaulich beeinflussten Feuchtgebiet Lengenfeld/Vogtland.- FOG - Freiberg Online Geoscience, Electronic Journal of the Freiberg Geoscience Departement, Vol. 8., 167 S.; Freiberg (TU Bergakademie).
- SEIDEL, M., MANNIGEL, S., PLANER-FRIEDRICH, B. & MERKEL, B. (2002): Hydrogeochemical characterisation of surface water, sorption of metal(loid)s on sediments and exchange processes within the wetland Lengenfeld/Germany.- In: MERKEL, B., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 882-891; Berlin, Heidelberg (Springer).
- SENCINDIVER, J.C. & BHUMBLA, D.K. (1988): Effects of cattails (*Typha*) on metal removal from mine drainage.- *US Bureau of Mines Information Circular IC 9183* (Mine drainage and surface mine reclamation, Vol 1: Mine water and mine waste), 359-366.
- SENKO, J.M., ISTOK, J.D., SUFLITA, J.M. & KRUMHOLZ, L.R. (2002): In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization.- *Environmental Science and Technology* **36**(7), 1491-1496.
- SERJANI, A., ONUZI, K., DAFI, F., PAPUCIU, A. & BEDINI, E. (2002): Gamma-natural radiation field in mesozoic rocks and in uranium-bearing phosphate mineralization of the Ionian zone, Albania.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], Uranium in the aquatic environment, S. 983-988; Berlin, Heidelberg (Springer).
- SERKIZ, S.M. & BLUNDY, R.F. (2003): Soil remediation by coupled phytoextraction/biogeochemical treatment. U.S. Patent No. 6560920, U.S. Patent Office <http://www.patentstorm.us/patents/6560920.html>; Washington, DC (Westinghouse Savannah River Company, L.L.C.).
- SHAHANDEH, H. & HOSSNER, L.R. (2002): Enhancement of uranium phytoaccumulation from contaminated soils.- *Soil Science* **167**(4), 269-280.
- SHANBHAG, P.M. & CHOPPIN, G.R. (1981): Binding of uranyl by humic acid.- *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **43**, 3369-3372.
- SHARMA, D.C. & FORSTER, C.F. (1993): Removal of hexavalent chromium using *Sphagnum* moss peat.- *Water Research* **27**(7), 1201-1208.
- SHAW, D.M., CRAMER, J.J., HIGGINS, M.D. & TRUSCOTT, M.G. (1986): Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the Earth.- In: DAWSON, J.D., CARSWELL, D.A., HALL, J. & WEDEPOHL, K.H. [Hrsg.], Geological Society Special Publications: The nature of the lower continental crust, Vol. 24, S. 275-282; London (Geological Society of London).
- SHEARD, J.W. (1986): Distribution of uranium series nuclides in upland vegetation of northern Saskatchewan. I. Plant and soil concentrations.- *Canadian Journal of Botany* **64**, 2446-2452.
- SHELOBOLINA, E.S., O'NEILL, K., FINNERAN, K.T., HAYES, L.A. & LOVLEY, D.R. (2003): Potential for *in situ* bioremediation of a low-pH, high-nitrate uranium-contaminated groundwater.- *Soil and Sediment Contamination* **12**, 865-884.
- SHELOBOLINA, E.S., SULLIVAN, S.A., O'NEILL, K.R., NEVIN, K.P. & LOVLEY, D.R. (2004): Isolation, characterization, and U(VI)-reducing potential of a facultatively anaerobic, acid-resistant bacterium from low-pH, nitrate- and U(VI)-contaminated subsurface sediment and description of *Salmonella subterranea* sp. nov.- *Applied and Environmental Microbiology* **70**(5), 2959-2965.

- SHEPPARD, M.I., THIBAUT, D.H., MILTON, G.M., REID, J.A.K., SMITH, P.A. & STEVENS, K. (1995): Characterization of a suspected terrestrial deep groundwater discharge area on the Canadian Precambrian Shield.- *Contaminant Hydrology* **18**(1), 59-84.
- SHEPPARD, S.C. & EVENDEN, W.G. (1988): Critical compilation and review of plant/soil concentration ratios for uranium, thorium and lead.- *Journal of Environmental Radioactivity* **8**(3), 255-285.
- SHEPPARD, S.C. & EVENDEN, W.G. (1992): Bioavailability indices for uranium: Effect of concentration in eleven soils.- *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **23**, 117-124.
- SHEPPARD, S.C., EVENDEN, W.G. & ANDERSON, A.J. (1992): Multiple assays of uranium toxicity in soil.- *Environmental Toxicology And Water Quality* **7**(3), 275-294.
- SHEPPARD, S.C., SHEPPARD, M.I., ILIN, M. & THOMPSON, P. (2005): Soil-to-plant transfers of uranium series radionuclides in natural and contaminated settings.- *Radioprotection* **40**(Supplement 1), S253-S259.
- SHINNERS, S. (1996): An overview of the application of constructed wetland filtration at ERA Ranger Mine.- *Engineering Tomorrow Today - The Darwin Summit. The National Conference of the Institution of Engineers*, 21-24 April 1996, Darwin, NT, Australia.
- SHOKES, T.E. & MÖLLER, G. (1999): Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal.- *Environmental Science and Technology* **33**(2), 282-287.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1995): Aquatische Chemie - Eine Einführung in die Chemie wäßriger Lösungen und natürlicher Gewässer.- 4. Aufl., Zürich, Stuttgart (vdf Verlag der Fachvereine, Teubner Verlag).
- SIMON, F.-G., MEGGYES, T. & TÜNNERMEIER, T. (2002): Groundwater remediation using active and passive processes.- In: SIMON, F.-G., MEGGYES, T. & McDONALD, C. [Hrsg.], Advanced groundwater remediation. Active and passive technologies, S. 3-34; London (Thomas Telford).
- SIMON, S.L. & IBRAHIM, S.A. (1987): The plant/soil concentration ratio for calcium, radium, lead, and polonium: Evidence for non-linearity with reference to substrate concentration.- *Journal of Environmental Radioactivity* **5**(2), 123-142.
- SINGER, P.C. & STUMM, W. (1970): Acidic mine drainage, the rate-determining step.- *Science* **167**, 1121-1123.
- SINGHAL, R.K., JOSHI, S., TIRUMALES, K. & GURG, R.P. (2004): Reduction of uranium concentration in well water by *Chlorella* (*Chlorella pyrenoidosa*) a fresh water algae immobilized in calcium alginate.- *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **261**(1), 73-78.
- SKOUSEN, J. (2002): Overview of passive systems for treating acid mine drainage.- <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/references.htm> Overview; West Virginia University Extension Service.
- SKOUSEN, J., SEXSTONE, A., GARBUIT, K. & SENCINDIVER, J. (1994): 12. Acid mine drainage treatment with wetlands and anoxic limestone drains.- In: KENT, D.M. [Hrsg.], Applied wetlands science and technology, S. 263-281; Boca Raton, FL, U.S.A. (Lewis Publishers).
- SLUG (2000): Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/2000.- [http://www.umwelt.sachsen.de/lfig/SabfaWeb/sabfaweb-nt/berichte/mza1\\_00/mza1\\_00.html](http://www.umwelt.sachsen.de/lfig/SabfaWeb/sabfaweb-nt/berichte/mza1_00/mza1_00.html), Version 07/2000; Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie SLUG.
- SMYTH, D., BLOWES, D., BENNER, S., ROBERTSON, W., PTACEK, C. & BAIN, J. (1999): The treatment of uranium in groundwater using permeable reactive barriers (PRBs).- Poster.
- SOARES, M.I.M., BRAESTER, C., BELKIN, S. & ABELIOVICH, A. (1991): Denitrification in laboratory sand columns: Carbon regime, gas accumulation and hydraulic properties.- *Water Research* **25**(3), 325-332.
- SOBOLEWSKI, A. (1996): Metal species indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of mine drainage.- *Ecological Engineering* **6**, 259-271.
- SOBOLEWSKI, A. (1997): Wetlands for treatment of mine drainage.- <http://www.enviromine.com/wetlands/Welcome.htm>.
- SOLTMANN, U., RAFF, J., SELENSKA-POBELL, S., MATYS, S., POMPE, W. & BÖTTCHER, H. (2003): Biosorption of heavy metals by sol-gel immobilized *Bacillus sphaericus* cells, spores and S-layers.- *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 1209-1212.
- SOMLEV, V., TISHKOV, S. & HADJIEV, A. (1997): Complex treatment of drainage from tailing pond of hydrometallurgical plant processed uranium ore.- NATO, NATO ASI-Series, Series 2, Environment, Vol. 34, 99-105 S.; Dordrecht (Kluwer Academic Publishers).
- SOWDER, A.G. & BERTSCH, P.M. (2002): Speciation of uranium and nickel in aged-contaminated sediments: Coupling spatially resolved SXRF and XANES with chemical extractions.- Poster, [www.uga.edu/srel/SES-IIposterFinal.pdf](http://www.uga.edu/srel/SES-IIposterFinal.pdf), Version 2004.
- SOWDER, A.G., BERTSCH, P.M. & MORRIS, P.J. (2003): Partitioning and availability of uranium and nickel in contaminated riparian sediments.- *Journal of Environmental Quality* **32**, 885-889.
- SPARKS, D.L. [Hrsg.] (1998): Soil physical chemistry.- 432 S.; Boca Raton, FL (CRC Press).
- SPEAR, J.R., FIGUEROA, L.A. & HONEYMAN, B.D. (1999): Modeling the removal of uranium U(VI) from aqueous solutions in the presence of sulfate reducing bacteria.- *Environmental Science and Technology* **33**, 2667-2675.

- SPIRAKIS, C.S. (1996): The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks.- *Ore Geology Reviews* **11**, 53-69.
- STARK, L.R., WENERICK, W.R., WILLIAMS, F.M. & WUEST, P.J. (1995): The effects of pH, flow rate, and carbon supplementation on manganese retention in mesocosm wetlands.- *Journal of Environmental Quality* **24**, 816-826.
- ST-CYR, L., CAMPBELL, P.G.C. & GUERTIN, K. (1994): Evaluation of the role of submerged plant beds in the metal budget of a fluvial lake.- *Hydrobiologia* **291**(141-156).
- STEBING, L. & HANEKE, J. (1993): 6. Higher plants as indicators of uranium occurrence in soil.- In: MARKERT, B. [Hrsg.], *Plants as biomonitors, indicators for heavy metals in the terrestrial environment*, S. 155-165; Weinheim (Wiley-Verlag Chemie).
- STIGLUND, Y. & AQUILONIUS, K. (1999): Ranstad tailing site: Basic characteristics and evaluation of restoration options. Restoration Strategies for Radioactively Contaminated Sites and their Close Surroundings RESTRAT.- Bericht RESTRAT-TD.10, 35 S., <http://www.fz-rossendorf.de/RESTRAT/DOCS/TD10.pdf>; Studwvik Eco & Safety AB (Nyköping).
- STRANDBERG, G.W., SHUMATSE, S.E. & PARROT, J.R. (1981): Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*.- *Applied and Environmental Microbiology* **41**, 237-245.
- STUMM, W. (1992): Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.- 448 S.; New York (Wiley & Sons).
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): Aquatic chemistry.- 2, 780 S.; New York (Wiley & Sons).
- SUKSI, J., RUSKEENIEMI, T. & SAARINEN, L. (1996): Selective extractions in uranium migration studies - findings from a natural analogue study at Palmottu, southern Finland.- *Journal of Contaminant Hydrology* **21**, 47-58.
- SUZUKI, Y. & BANFIELD, J.F. (2001): Aerobic microbial interaction with uranium: Resistance and accumulation.- *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference*, 20-24 May 2001, Virginia, USA, [www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3533.pdf](http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3533.pdf).
- SUZUKI, Y., KELLY, S.D., KEMNER, K.M. & BANFIELD, J.F. (2002): Nanometre-size products of uranium bioremediation.- *Nature* **419**, 134.
- SUZUKI, Y., KELLY, S.D., KEMNER, K.M. & BANFIELD, J.F. (2003): Microbial populations stimulated for hexavalent uranium reduction in uranium mine sediment.- *Applied and Environmental Microbiology* **69**(3), 1337-1346.
- SUZUKI, Y., KELLY, S.D., KEMNER, K.M. & BANFIELD, J.F. (2005): Direct microbial reduction and subsequent preservation of uranium in natural near-surface sediment.- *Applied and Environmental Microbiology* **71**(4), 1790-1797.
- SWANSON, V.E. (1956): Uranium in marine black shales of the United States.- In: PAGE, L.R., STOCKING, H.E. & SMITH, H.B. [Hrsg.], *Contributions to the Geology of Uranium and Thorium by the United States Geological Survey and the Atomic Energy Commission for the United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955, Genf, Vol. 300, S. 451-456 (US Geological Survey).
- SWANSON, V.E. & VINE, J.D. (1958): Uranium in organic substances from two alpine meadows, Sierra Nevada, California.- Bericht 740, 209-214 S.; U.S. Atomic Energy Commission Report Trace Elements Investigations 740 (Washington DC).
- SZALAY, A. (1964): Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of  $\text{UO}_2^{++}$  and other cations.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, 1605-1614.
- SZALAY, A. (1974): Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments.- *Arkiv för Mineralog Och Geologi* **5**, 23-36.
- TAMM, O. (1932): Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse.- *Meddelingen från Statens Skogsförsökanstalt* **27**, 1-20.
- TARUTIS, W.J. & UNZ, R.F. (1995): Iron and manganese release in coal mine drainage wetland microcosms.- *Water Science and Technology* **32**(3), 187-192.
- TAUSENDFREUND, S. (2003): Uran im bayerischen Trinkwasser. Schriftliche Anfrage der Abgeordneten Paulig, Dr. Runge, Tausendfreund BÜNDNIS 90 DIE GRÜNEN vom 09.07.2003 mit Antwort der Bayerischen Staatsregierung.- [www.susanna-tausendfreund.de](http://www.susanna-tausendfreund.de).
- TCHOBANOGLOUS, G. & BURTON, F.L. (1991): Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse.- 3rd edition, New York (McGraw-Hill).
- TEARFUND (2003): Water.- <http://www.tearfund.org/Enquiries/Issues+and+themes/Water.htm>; Tearfund Organ.
- TEBO, B.M. & OBRAZTSOVA, A.Y. (1998): Sulfate-reducing bacterium grows with Cr(VI), U(VI), Mn(IV), and Fe(III) as electron acceptors.- *FEMS Microbiology Letters* **162**, 193-198.
- TEN DOORNKAAT KOOLMANN, J.-U. (1996): Einsatz der sequentiellen Extraktion zur Differenzierung von an Belebtschlamm adsorbierten Kupferionen in Fraktionen unterschiedlich fester Bindung.- Diplomarbeit, Universität Oldenburg.

- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.- *Analytical Chemistry* **51**(7), 844-851.
- THESE, A. (2005): Strukturelle Charakterisierung von Fulvinsäure-Molekülen mittels LC-MS/MS: Hinweise zu Quellen, Bildung und Reaktivität.- Dissertation, Technische Universität Berlin, 115 S.
- THOMAS, R.P., URE, A.M., DAVIDSON, C.M. & LITTLEJOHN, D. (1994): Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments.- *Analytica Chimica Acta* **286**, 423-429.
- THOMPSON, A., CHADWICK, O.A., RANCOURT, D.G. & CHOROVER, J. (2006): Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 1710-1727.
- THOMSON, B.M., HENRY, E.J. & THOMBRE, M.S. (1996): Applications of permeable barrier technology to ground water contamination at the Shiprock, NM, UMTRA site.- In: ERICKSON, L.E., TILLISON, D.L., GRANT, S.C. & McDONALD, J.P. [Hrsg.], *HSRC/WERC Joint Conference on the Environment*, 21-23 May 1996, Albuquerque, S. 1-14 (Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center).
- TITAYEVA, N.A. (1967): Association of radium and uranium with peat.- *Geochemistry International* (translated article from *Geokhimiya*, No. 12, pp. 1493-1499, 1967) **4**, 1168-1174.
- TIXIER, K. & BECKIE, R. (2001): Uranium depositional controls at the Prairie Flats surficial uranium deposit, Summerland, British Columbia.- *Environmental Geology* **40**, 1242-1251.
- TORGUEV, I.A., ALIOSHIN, U.G. & HAVENITH, H.-B. (2002): Impact of uranium mining and processing on the environment of mountainous areas of Kyrgyzstan.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], *Uranium in the aquatic environment*, S. 93-98; Berlin, Heidelberg (Springer).
- TRAUTMANNSEIMER, M., SCHRAMMEL, P., WINKLER, R. & BUNZL, K. (1998): Chemical fractionation of some natural radionuclides in a soil contaminated by slags.- *Environmental Science and Technology* **32**, 238-243.
- TREPEL, M., DALL'O, M., DAL CIN, L., DE WIT, M., OPITZ, S., PALMEN, L., PERSSON, J., PIETERSE, N.M., TIMMERMANN, T., BENDORICCHIO, G., KLUGE, W. & JORGENSEN, S.-E. (2000): Models for wetland planning, design and management.- *Ecosystems* **8**, 93-137.
- TRUJILLO, E.M. (1991): Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass.- *Environmental Science and Technology* **25**(9), 1559-1565.
- TSEZOS, M., GEORGIOUSIS, Z. & REMOUDAKI, E. (1997): Ionic competition effects in a continuous uranium biosorptive recovery process.- *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **70**, 198-206.
- TSEZOS, M. & VOLESKY, B. (1981): Biosorption of uranium and thorium.- *Biotechnology and Bioengineering* **23**, 583-604.
- TSEZOS, M. & VOLESKY, B. (1982): The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*.- *Biotechnology and Bioengineering* **24**(385-401).
- TSUKAMOTO, T.K., KILLION, H.A. & MILLER, G.C. (2004): Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations.- *Water Research* **38**(6), 1405-1418.
- TUTTLE, M.L., GOLDBABER, M.B. & WILLIAMSON, D.L. (1986): An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks.- *Talanta* **33**, 953-961.
- URBAN, N.R. (1994): Retention of sulfur in lakes.- In: BAKER, L.A. [Hrsg.], *Environmental chemistry of lakes and reservoirs*, Vol. 237, S. 323-369; Washington DC (American Chemical Society).
- URE, A.M., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. (1993): Speciation of heavy metals in soils and sediments - an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities.- *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**(1-4), 135-151.
- UREA (2001): Pflanzekläranlagen mit Binsen.- <http://members.aol.com/ureawiz/Frameset2.html>, Version 02/2001; Fa. Urea, Neu-Eichenberg.
- US DEPARTMENT OF THE INTERIOR (1988): Mine drainage and surface mine reclamation, IC 9183; 1: Mine water and mine waste.-; Bureau of Mines (Washington, DC).
- US EPA (1993): Subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment - A technology assessment.- Report EPA 832-R-93-008, 87 S.; U.S. Environmental Protection Agency, Municipal Technology Branch (MTB).
- US EPA (1999): Understanding variation in partition coefficient, kd values. Volume II: Review of geochemistry and available kd values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (<sup>3</sup>H), and uranium.- Bericht EPA 402-R-99-004B, S. 1-J.58; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation (Washington).
- US EPA (2000): National primary drinking water regulations; Radionuclides; Final rule; Part II.- Federal register document, Bericht Vol. 65, No. 236; U.S. Environmental Protection Agency.

- US EPA (2003): High tech plants become gold mine for site cleanups.- Technical Notes, Bericht 70, 01/2003, <http://notes.tetrattech-ffx.com/newsnotes.nsf/0/53cdebfa5ccd1a1a85256cb700761277?OpenDocument>; U.S. Environmental Protection Agency.
- VACCA, G., WAND, H., NIKOLAUSZ, M., KUSCHK, P. & KÄSTNER, M. (2005): Effect of plants and filter materials on bacteria removal in pilot-scale constructed wetlands.- *Water Research* **39**(7), 1361-1373.
- VADAS, P.A. & SIMS, J.T. (1998): Redox status, poultry litter, and phosphorus solubility in Atlantic coastal plain soils.- *Soil Science Society of America Journal* **62**, 1025-1034.
- VAN CAPPELLEN, P. & BEHREND, T. (2003): Competition between enzymatic and abiotic reduction of uranium(VI) under iron reducing conditions.- *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* **67**(18), 508.
- VAN CAPPELLEN, P. & WANG, Y. (1996): Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese.- *American Journal of Science* **296**, 197- 243.
- VAN DER LELIE, D. (1998): Biological interactions: The role of soil bacteria in the bioremediation of heavy metal-polluted soils.- In: VANGRONVELD, J. & CUNNINGHAM, S.D. [Hrsg.], Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytoremediation, S. 31-50; Berlin (Springer).
- VAN DER LELIE, D., SCHWITZGUÉBEL, J.-P., GLASS, D.J., VANGRONVELD, J. & BAKER, A. (2001): Assessing phytoremediation's progress in the United States and Europe.- *Environmental Science and Technology* **35**(21), 446A-452A.
- VAN DER VEEN, A. (2003): Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten.- Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 209 S.
- VAN DER WEIDEN, C.H., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J., VAN DER SLOOT, H.A., HOEDE, D. & WOITTEZ, J.R.W. (1993): Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean).- *Marine Chemistry* **31**, 171-186.
- VANDENHOVE, H., CUYPERS, A., VAN HEES, M. & WANNIJN, J. (2006): Effect of uranium and cadmium uptake on oxidative stress reactions for *Phaseolus vulgaris*.- In: MERKEL, B.J. & HASCHKE-BERGER, A. [Hrsg.], Uranium in the environment - mining impact and consequences, S. 175-182; Berlin, Heidelberg (Springer).
- VANDEVIVERE, P. & BAVEYE, P. (1992): Relationship between transport of bacteria and their clogging efficiency in sand columns.- *Applied and Environmental Microbiology* **58**(8), 2523-2530.
- VESELIC, M., GANTAR, I., KARAHODZIC, M. & GALICIC, B. (2001): Towards passive treatment of uranium mine waters.- In: PROKOP, G. [Hrsg.], *1st Image-Train Cluster-Meeting*, 7-9 Nov. 2001, Karlsruhe, S. 116-128 (Federal Environment Agency Ltd. Austria (Wien)).
- VON BORSTEL, D. (1984): Bindungsformen von Uran in kohligen Ablagerungen von Sedimenten unterschiedlichen Diagenesegrades.- Dissertation, Universität Clausthal, 157 S.
- VON SENGBUSCH, P. (2004): Botanik online - Die Internetlehre.- <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d46/46c.htm>, Version 10.02.2004; Universität Hamburg, Fachbereich Biologie.
- VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P.F., GREEN, M.B. & HABERL, R. (1998): Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe.- 366 S.; Leiden, NL (Backhuys Publishers).
- WACKERLE, L., GRADL, T. & HUA, J. (1993): Reinigung von Sickerwässern aus Altdeponien mit biologischen Bodenfiltern.- *Müll und Abfall* **1**, 253-264.
- WAITE, T.D., DAVIS, J.A., PAYNE, T.E., WAYCHUNAS, G.A. & XU, N. (1994): Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(24), 5465-5478.
- WALTON-DAY, K. (1999): Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands.- In: PLUMLEE, G.S. & LOGSDON, M.J. [Hrsg.], The environmental geochemistry of mineral deposits, Vol. 6A, S. 215-228; Littleton, CO (Society of Economic Geologists).
- WAN, J., TOKUNAGA, T.K., BRODIE, E., WANG, Z., ZHENG, Z., HERMAN, D., HAZEN, T.C., FIRESTONE, M.K. & SUTTON, S.R. (2005): Reoxidation of bioreduced uranium under reducing conditions.- *Environmental Science and Technology* **39**(16), 6162-6169.
- WARREN, L.A. & FERRIS, F.G. (1998): Solid phase partitioning of uranium and copper in the presence of HFO and bacteria.- In: AREHART, G.B. & HULSTON, J.R. [Hrsg.], Proceedings 9th international symposium on water-rock interaction (WRI-9), S. 115-117; Rotterdam (Balkema).
- WATSON, D.B., LEAVITT, M., SMITH, C., KLASSON, T., BOSTICK, B., LIANG, L. & MOSS, D. (1997): Bear creek valley characterization area mixed wastes passive in situ treatment technology demonstration project - status report.- In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY [Hrsg.], *International Containment Technology Conference*, 9.-12. February 1997, St. Petersburg, FL, S. 730-736 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
- WAYBRANT, K.R., BLOWES, D.W. & PTACEK, C.J. (1998): Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage.- *Environmental Science and Technology* **32**, 1972-1979.



- WBGU (1997): Welt im Wandel: Wege zu einem nachhaltigen Umgang mit Süßwasser.- WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT DER BUNDESREGIERUNG GLOBALE UMWELTVERÄNDERUNGEN, Jahresgutachten 1997, 419 S.; Berlin, Heidelberg (Springer).
- WEBER, M. (2005): Identifizierung und Charakterisierung von Hyperakkumulationsfaktoren bzw. schwermetallregulierten Genen in *Arabidopsis halleri* und *Arabidopsis thaliana*.- Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 116+XXIII S.; <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008574>.
- WEDEPOHL, K.H. (1995): The composition of the continental crust.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217-1232.
- WELSCH, A.H. & LICO, M.S. (1998): Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada.- *Applied Geochemistry* **13**(4), 521-539.
- WERSIN, P., HOCELLA, M.F., PERSSON, P., REDDEN, G., LECKIE, J.O. & HARRIS, D.W. (1994): Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2829-2843.
- WETZEL, H. (2004): Skript zum Bodenkundlichen Laborpraktikum WS 04/05, 3. Auflage.- [www.soils.uni-kiel.de/downloads/skri9900.pdf](http://www.soils.uni-kiel.de/downloads/skri9900.pdf); Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- WHICKER, F.W., HINTON, T.G., ORLANDINI, K.A. & CLARK, S.B. (1999): Uptake of natural and anthropogenic actinides in vegetable crops grown on a contaminated lake bed.- *Journal of Environmental Radioactivity* **45**, 1-12.
- WHITE, A.F. & PATERSON, M.L. (1996): Reduction of aqueous transition metal species on the surface of Fe(II)-containing oxides.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3799-3814.
- WHITTAKER, R.H. & LIKENS, G.E. (1972): Carbon in the biota, carbon in the biosphere.- *24th Brookhaven Symposium in Biology*, 16-18 May 1972, Upton, New York.
- WHO (2005): Uranium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality; [www.who.int/entity/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/uranium290605.pdf](http://www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/chemicals/uranium290605.pdf).- Bericht WHO/SDE/WSH/03.04/118, 18 S.; World Health Organization.
- WHO (2006a): 3 - Health-based targets.- In: WHO [Hrsg.], Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating first addendum; [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html), Vol. 1, Recommendations, S. 37-47; Genf (World Health Organization).
- WHO (2006b): 8 - Chemical aspects.- In: WHO [Hrsg.], Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating first addendum; [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html), Vol. 1, Recommendations, S. 145-196; Genf (World Health Organization).
- WIEDER, R.K. (1989): A survey of constructed wetlands for acid coal mine drainage treatment in the eastern United States.- *Wetlands* **9**(2), 299-315.
- WIEDER, R.K. (1990): Metal cation binding to *Sphagnum* peat and sawdust: Relation to wetland treatment of metal-polluted waters.- *Water, Air, & Soil Pollution* **53**, 391-400.
- WIEDER, R.K. & LANG, G.E. (1984): Influence of wetlands and coal mining on stream water chemistry.- *Water, Air & Soil Pollution* **23**, 381-396.
- WIELINGA, B., BOSTICK, B., HANSEL, C.M., ROSENZWEIG, R.F. & FENDORF, S. (2000): Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors.- *Environmental Science and Technology* **34**(11), 2190-2195.
- WIENBERG, R. & FÖRSTNER, U. (1989): Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlestäuben und Bitumen - Eine Übersicht.- *Abfallwirtschaftsjournal* **1**(10), 67-75.
- WIEBNER, A., KAPPELMEYER, U., BECKELMANN, G., SCHWIND, K.-D., BUDDHAWONG, S. & KUSCHK, P. (2002): On the role of plants and microorganisms for wastewater treatment in constructed wetlands.- <http://www.bioplanta-leipzig.de/1605/Kuschk.pdf>, Version 07.08.2002; UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH.
- WILLIAMS, L.E., PITTMANN, J.K. & HALL, J.L. (2000): Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants.- *Biochimica Biophysica Acta - Biomembranes* **1465**(1-2), 104-126.
- WILLIAMSON, M.A. & RIMSTIDT, J.D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5443-5454.
- WILLINGHAM, T.O., NAGY, B., NAGY, L.A., KRINSLEY, D.H. & MOSSMAN, D.J. (1985): Uranium bearing stratiform organic matter in paleoplacers of the lower Huronian Supergroup, Elliot Lake - Blind River region, Canada.- *Canadian Journal of Earth Sciences* **22**, 1930-1944.
- WINDE, F. (1998): Zur Bedeutung fluvialer Prozesse für den gelösten Stofftransfer im Uranbergbaubiet Ostthüringens - untersucht am Beispiel des Lerchenbaches im Bereich der Culmitzschau bei Seelingstädt.- In: FRÜHAUF, M. & HARDENBICKER, U. [Hrsg.], *Geowissenschaftliche Umweltforschung im mitteldeutschen Raum, Sammelband der 3. Tagung zur Geographischen Umweltforschung in*

*Mitteldeutschland im Rahmen der Universitätspartnerschaft Halle-Jena-Leipzig an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, 6.-7. November 1997, Halle, Vol. 2, S. 11-31.

- WINDE, F. (2002): Stream pollution by adjacent tailing deposits and fluvial transport of dissolved uranium - dynamics and mechanisms investigated in mining areas of Germany, Southern Africa and Australia.- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], *Uranium in the aquatic environment*, S. 287-296; Berlin, Heidelberg (Springer).
- WINDE, F. & DEVILLIERS, A.B. (2002): The nature and extent of uranium contamination from tailings dams in the Witwatersrand gold mining area (South Africa).- In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. [Hrsg.], *Uranium in the aquatic environment*, S. 889-897; Berlin, Heidelberg (Springer).
- WINKLER, C. (2001): Einsatz passiver Reinigungsmethoden zur Behandlung von Bergbauwässern am Beispiel der Grube Strassberg/Harz.- *Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg*, Vol. 16, S. 179-192; Freiberg (TU Bergakademie).
- WISMUT GmbH (1999): Jahresbericht 1998 über die Ergebnisse des Pilotversuches zur biologischen Behandlung von Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser.- 12 S.; Wismut GmbH.
- WISMUT GMBH [Hrsg.] (1999): *Chronik der Wismut*.- CD-ROM, 2738 S.; Chemnitz (Wismut GmbH, Abteilung Öffentlichkeitsarbeit).
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers.- *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch* **58**, 153 S.
- WISOTZKY, F. & CREMER, N. (2003): Sequential extraction procedure in columns. Part 1: Development and description of a new method.- *Environmental Geology* **44**(7), 799-804.
- WISUTEC GMBH (o.J.): Referenzen (Auswahl) Wasserbehandlung, Anlagenoptimierung, Passive/biologische Wasserbehandlung.- 19 S.; WISMUT GmbH und WISUTEC Wismut Umwelttechnik GmbH (Chemnitz).
- WOLKERSDORFER, C. (1995): Hydrogeochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerks - Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda.- Dissertation, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 222 S.
- WOLKERSDORFER, C. & YOUNGER, P.L. (2002): Passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen.- *Grundwasser* **2**(7), 67-77.
- WOOD, T.S. & SHELLEY, M.L. (1999): A dynamic model of bioavailability of metals in constructed wetland sediments.- *Ecological Engineering* **12**, 231-252.
- WOOLFOLK, C. & WHITELEY, H. (1962): Reduction of inorganic compounds with molecular hydrogen by *Micrococcus lactilyticus*. I: Stoichiometry with compounds of arsenic, selenium, tellurium, transition and other elements.- *Journal of Bacteriology* **84**(4), 647-658.
- WORCH, E. (1997): Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Eine Einführung in die Hydrochemie.- BAHADIR, M., COLLINS, H.-J. & HOCK, B., Teubner-Reihe Umwelt, 205 S.; Stuttgart, Leipzig (Teubner Verlag).
- WPCF (1990): 9: Wetland systems.- In: REED, S.C. [Hrsg.], *Natural systems for wastewater treatment (manual of practice, Fd 16)*; Alexandria, VA (Water Pollution Control Federation).
- YANASE, N., NIGHTINGALE, T., PAYNE, T. & DUERDEN, P. (1991): Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure.- *Radiochimica Acta* **52/53**, 387-393.
- YANG, J. & VOLESKY, B. (1999): Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass.- In: AMILS, R. & BALLESTER, A. [Hrsg.], *Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99 "Biohydrometallurgy And The Environment Toward The Mining Of The 21st Century"*, 20-23 June 1999, San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain, <http://www.biosorption.mcgill.ca/publication/jy4spain/jy4spain.htm> (Elsevier).
- YAVITT, J.B., WILLIAMS, C.J. & WIEDER, R.K. (2005): Soil chemistry versus environmental controls on production of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in northern peatlands.- *European Journal of Soil Science* **56**(2), 169-178.
- YOUNGER, P.L. (1993): Possible environmental impact of the closure of two collieries in County Durham.- *Journal of the Institution of Water and Environmental Management* **7**, 521-531.
- YOUNGER, P.L. (1996): The longevity of minewater pollution: A basis for decision-making.- *Invited paper presented at the IBC UK Conference on "The Environmental Management of Mining Operations"*, 23.-24. September 1996, London, S. 1-15.
- YOUNGER, P.L. [Hrsg.] (1997): *Minewater treatment using wetlands*. CIWEM National Conference, University of Newcastle, Newcastle Upon Tyne Sept 5 1997. Proceedings.- 189 S.; Suffolk, United Kingdom (Lavenham Press).
- YOUNGER, P.L. (1999): 8 The scientific and engineering context of the Quaking Houses community wetland.- In: Quaking Houses. Art, science and the community: A collaborative approach to water pollution, S. 109-118; Charlbury (Jon Carpenter).
- YOUNGER, P.L. (2000a): The adoption and adaption of passive treatment technologies for minewaters in the United Kingdom.- *Mine Water and the Environment* **19**, 84-97.

- YOUNGER, P.L. (2000b): Passive treatment of mine waters in the UK: Uptake, nuances and scientific challenges (Invited Paper).- *Mine Water Symposium, South African BIOY2K Conference, January 2000*, Grahamstown, South Africa.
- YOUNGER, P.L. (2000c): Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwaters flowing from abandoned deep mines: A first approximation.- *Journal of Contaminant Hydrology* **44**, 47-69.
- YOUNGER, P.L., BANWART, S.A. & HEDIN, R.S. (2002): Mine water. Hydrology, pollution, remediation.- *Environmental Pollution*, Vol. 5, 442 S.; Dordrecht, Boston, London (Kluwer).
- YOUNGER, P.L., JAYWEERA, A., ELLIOT, A., WOOD, R., AMOS, P., DAUGHERTY, A.J., MARTIN, A., BOWDEN, L., APLIN, A.C. & JOHNSON, D.B. (2003): Passive treatment of acidic mine waters in subsurface-flow systems: Exploring RAPS and permeable reactive barriers.- *Land Contamination and Reclamation* **11**(2), 127-135.
- ZAMORA, M.L., TRACY, B.L., ZIELINSKI, J.M., MEYERHOF, D.P. & MOSS, M.A. (1998): Chronic ingestion of uranium in drinking water: A study of kidney bioeffects in humans.- *Toxicological Sciences* **43**(1), 68-77.
- ZEEVAERT, T., JENSEN, P.H., BRENDLER, V., NORDLINGER, S. & BOUSHER, A. (1999): Manual on restoration strategies for radioactive-contaminated sites. Restoration strategies for radioactively contaminated sites and their close surroundings, RESTRAT - WP6.- Bericht RESTRAT-TD 14, BLG-819, Issue 1, 114 S.
- ZEH, P. (1993): Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasser-Kolloiden.- Dissertation, Technische Universität München, 170 S.
- ZEIEN, H. (1995): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden.- *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen* **17**, 1-284.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden.- *Mitteilungen der deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **59**(1), 505-510.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1991): Chemische Extraktion zur Bestimmung der Schwermetallbindungsformen in Böden.- *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 62-91 S.; Forschungszentrum Jülich GmbH (Jülich).
- ZHABINA, N.N. & VOLKOV, I.I. (1978): A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks.- *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology* **3**, 735-746.
- ZHANG, F.S., RÖMHELD, V. & MARSCHNER, H. (1991): Role of the root apoplast for iron acquisition by wheat plants.- *Plant Physiology* **97**, 1302-1305.
- ZHANG, Y.J., BRYAN, N.D., LIVENS, F.R. & JONES, M.N. (1997): Selectivity in the complexation of actinides by humic substances.- *Environmental Pollution* **96**(3), 361-367.
- ZHENG, Y., ANDERSON, R.F., VAN GEEN, A. & FLEISHER, M.Q. (2002): Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(10), 1759-1772.
- ZHOU, P. & GU, B. (2005): Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: Effects of carbonate concentration and pH.- *Environmental Science and Technology* **39**, 4435-3330.
- ZIECHMANN, W. & MÜLLER-WEGENER, U. (1990): Bodenchemie.- 326 S.; Mannheim, Wien, Zürich (B.I.-Wissenschaftsverlag).
- ZIELINSKI, R.A. & MEIER, A.L. (1988): The association of uranium with organic matter in Holocene peat: An experimental leaching study.- *Applied Geochemistry* **3**, 631-643.
- ZIELINSKI, R.A., OTTON, J.K., WANTY, R.B. & PIERSON, C.T. (1987): The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, northeastern Washington State, U.S.A.- *Chemical Geology* **62**, 263-289.
- ZIEMKIEWICZ, P.F., SKOUSEN, J.G. & SIMMONS, J. (2003): Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems.- *Mine Water and the Environment* **22**, 118-129.
- ZIMMER, P. (2003): Bildung von Sekundärphasen bei der Korrosion von verglasten Nuklear-Abfällen.- Dissertation, Bericht FZKA 6910, 194 S.; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Karlsruhe).
- ZUYI, T., TAIWEI, C., JINZHOU, D., XIONGXIN, D. & YINGJIE, G. (2000): Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I, and Se(IV) onto oxides of aluminium, iron and silicon.- *Applied Geochemistry* **15**, 133-139.



### **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 20.12.2006

.....  
Angelika Schöner

