

# Die Flutung der Urangrube Königstein – Aktuelle Verfahrensentwicklungen zur In-situ-Sanierung

Ulf Jenk, Udo Zimmermann, Michael Paul

Wismut GmbH, 09117 Chemnitz, Jagdschänkenstraße 29, Germany, u.jenk@wismut.de

Die Verwahrung der Uranerzgrube Königstein stellt aufgrund der ehemaligen Abbautechnologie der sauren Untertagelaugung, der bestehenden Anforderungen des Gewässerschutzes sowie ihrer geographischen Lage am Rand des Nationalparks „Sächsische Schweiz“ eine besondere Herausforderung im Rahmen des WISMUT-Sanierungsprogrammes dar. Nach umfangreichen Arbeiten zur Sanierungsvorbereitung erfolgt seit 2001 die schrittweise gesteuerte Flutung der Grube, wobei die anfallenden Grubenwässer konventionell behandelt werden. Für die fast vollständig abgeworfene Grube wurden weitere sanierungsbegleitende F&E-Arbeiten durchgeführt mit dem Ziel, die Flutungswasserqualität im Flutungsraum durch Maßnahmen von der Tagesoberfläche zu beeinflussen und Schadstoffe in-situ auszufällen, zum Beispiel durch Injektion über Bohrlöcher. Im Ergebnis der Untersuchung verschiedener Varianten wird ein Verfahrensansatz weiter verfolgt, der auf einer Pufferung des Flutungswassers durch Injektion einer geeigneten Lösung beruht und die Voraussetzungen für langfristige Sulfatreduktionsprozesse schafft. Das Konzept für einen für das 2. Halbjahr 2010 vorgesehenen Feldversuch in Vorbereitung einer großtechnischen Anwendung wird vorgestellt.

The remediation of the Königstein mine near Dresden is a specific challenge in the course of the Wismut remediation programme, mainly due to the former exploitation technology of acid block leaching, the given demands for water protection, and the mines geographical position in the national park “Sächsische Schweiz”. After comprehensive preparatory works the mine is being flooded since 2001 in a controlled and stepwise manner, the mine water is treated conventionally. In order to improve the mine water quality in the flooded mine a set of alternative approaches has been investigated which can influence the mine water body from the land surface (e.g. via boreholes). Summarizing the results an approach seems to be feasible, which is based on buffering the mine water by injection of suitable chemicals, forcing sulphate reduction in the long term. The paper outlines the concept of a field experiment to be carried out in 2010 as a precondition of a potential full-scale application.

---

## 1 Einleitung

Die Verwahrung der Uranerzgrube Königstein stellt aufgrund der vormals angewendeten Abbautechnologie der sauren Untertagelaugung in Verbindung mit den bestehenden Anforderungen des Gewässerschutzes sowie der geographischen Lage am Rand des Nationalparks „Sächsische Schweiz“ eine besondere Herausforderung im Rahmen des WISMUT-Sanierungsprogrammes dar. Nach umfangreichen Vorbereitungsarbeiten zur Sanierungsvorbereitung wurde im Januar 2001 die gesteuerte Flutung der Grube eingeleitet.

Das hydrochemische Milieu des Flutungswassers ist stark sauer und oxidierend, es wird daher vollständig gefasst und in der vorhandenen Aufbereitungsanlage für Flutungswasser (AAF) auf der Basis konventioneller Technologien behandelt. Zur Verkürzung der Zeitdauer der Wasserbehandlung sucht die Wismut GmbH nach alternativen Wegen, die Schadstofffreisetzung durch eine In-situ-Beeinflussung des Schadherdes (hier der gefluteten Grube) zu reduzieren. Entsprechende Forderungen wurden auch durch die zuständigen Behörden erlassen.

## 2 Verfahrensansätze zur In-situ-Sanierung

Aufgrund des hohen mobilen Schadstoffpotentials und der langfristig erwarteten Stoffausträge wurden frühzeitig begleitende Entwicklungsarbeiten zur Minderung der Quellstärke durchgeführt. So konnten in den Jahren 2003 bis 2005 in noch zugänglichen Bereichen der Grube mobile Stoffe in ehemaligen Laugungsblöcken langzeitstabil ausgefällt werden (Mitfällung durch Baryt, vgl. Jenk et al. 2004).

Für die nunmehr fast vollständig abgeworfene Grube wurden weitere F&E-Arbeiten durchgeführt, die das Ziel haben, die Flutungswasserqualität durch Maßnahmen von der Tagesoberfläche aus, so zum Beispiel durch Injektion über Bohrlöcher, zu beeinflussen. Dabei soll das geochemische Milieu dergestalt verändert werden, dass gelöste Schadstoffe im Schadherd Grube ausgefällt werden und dass eine weitere Nachlieferung aus der Festphase (Gestein) unterbunden wird. Ziel dieser F&E-Arbeiten ist die Entwicklung unterstützender, kostengünstiger Verfahren, die den zu erwartenden Nachsorgezeitraum für technisches Wassermanagement und Wasserbehandlung verkürzen. Dabei wurden bisher zwei alternative Verfahrensansätze verfolgt:

1. Stimulation natürlicher Sulfatreduktionsprozesse durch Etablierung einer reaktiven Zone in der gefluteten Grube, untersucht im Rahmen eines BMBF-Verbund- Projektes mit dem Grundwasserforschungsinstitut Dresden (Laufzeit 2006-2010)
2. Neutralisation der sauren Flutungswässer durch Entwicklung eines Injektionsverfahrens zur chemischen Pufferung (in Kooperation mit der BTU Cottbus)

Im Rahmen des zweitgenannten Projektes wurde auf der Grundlage von Laborversuchen zur Wirkung von Natriumsulfit auf Flutungswasser von März 2007 bis Februar 2010 ein Pilotversuch in einer Containeranlage in der Niederlassung Königstein der Wismut GmbH durchgeführt. Ziel war die Überprüfung der laborativen Ergebnisse im Technikumsmaßstab unter Einbeziehung der Gesteinsmatrix der Lagerstätte/Grube.

Die Versuchsanlage (Reaktor) bestand aus einem 10 m langen, horizontal durchströmten Rohr, das mit Gesteinsbruch gefüllt war und mit Flutungswasser aus der Grube beaufschlagt wurde. Der Reaktor wurde in 3 Versuchsphasen mit unterschiedlich konditioniertem Flutungswasser (Versuchsphasen 1 und 2) sowie unkonditioniertem Flutungswasser (Versuchsphase 3) durchströmt.

In der 1. Versuchsphase bis Februar 2008 wurde die alleinige Wirkung von Natriumsulfit untersucht. In der 2. Versuchsphase (März 2008 bis Februar 2009) wurde Flutungswasser, das mit Natronlauge sowie mit Natriumsulfit konditioniert war, durch die Versuchsanlage geleitet. Der nach der Neutralisation gebildete Eisenhydroxidschlamm wurde vor dem Säulenzulauf abgetrennt, um einen Sedimentationsraum in der Grube nachzubilden. In der 3. Versuchsphase (Februar 2009 bis Februar 2010) wurden Remobilisierungsprozesse beim Eindringen von unkonditioniertem Flutungswasser in einen behandelten Grubenabschnitt simuliert. Nach Abschluss der Versuchsphase 3 wurde der Gesteinsbruch aus dem Reaktor abschnittsweise beräumt und untersucht.

Das in Versuchsphase 1 in hoher Konzentration zudosierte Natriumsulfit wurde zunächst durch Restsauerstoff im Gesteinsbruch oxidiert. Das Redoxpotential sank im Reaktor auf intermediäre Verhältnisse ab. Die Neutralisationswirkung wurde durch die Sulfitzehrung aufgehoben, so dass keine ausreichende pH-Anhebung mit Natriumsulfit erreicht wurde. Natriumsulfit eignet sich zur Einstellung anoxischer Bedingungen und kann in stöchiometrischer Dosis hierfür eingesetzt werden.

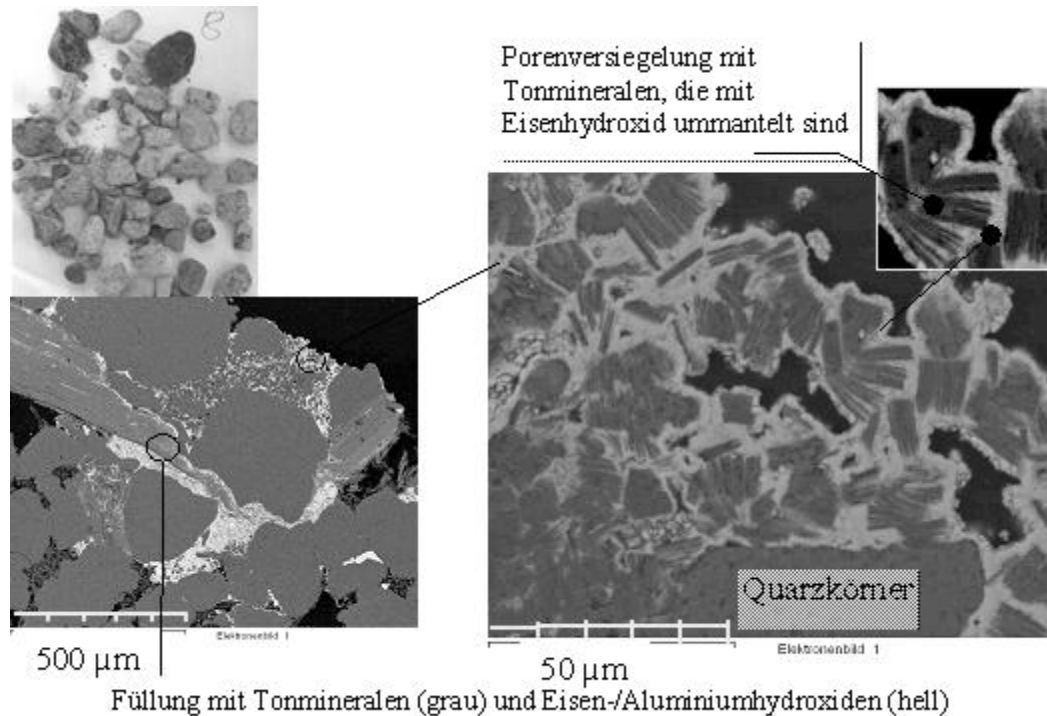
In Versuchsphase 2 wurde wiederum Natriumsulfit in einer Menge zugesetzt, die zur Bindung des gelösten Sauerstoffs notwendig ist, zusätzlich jedoch Alkalität (NaOH) zugegeben. Der während des Versuches ausgefällte Schlamm wird hauptsächlich aus (röntgen)amorphem Eisen- und Aluminiumhydroxid gebildet. Daneben liegen Schwefel- und Siliziumphasen vor.

Durch Hydrolysereaktionen wurden Eisen und Aluminium fast vollständig entfernt und Schadstoffabsenkungen bei Co, Ni, Cd um 30 - 50 %, bei Zn von über 60 %, bei U von über 90 % und bei Ra um 50 % erreicht. Auf der anschließenden Fließstrecke wurden kaum noch Schadstoffe fixiert, aber auch keine nennenswerten Rücklöseerscheinungen beobachtet.

Eine Beaufschlagung mit unkonditioniertem Flutungswasser (pH < 3, Versuchsphase 3) stellt ein Extremszenario dar und führt zu einer anteiligen Remobilisierung der vorher gefällten Stoffe, wobei aller-

dings die Mineralneubildungen weitgehend stabil blieben. Die Remobilisierung aus gefällten Eisenphasen wird bei pH-Werten  $> 3$ , z. B. bei zuströmendem neutralen Grundwasser wesentlich reduziert, eine Rücklösung findet dann praktisch nicht mehr statt.

Die Untersuchung der Gesteinsproben aus dem Reaktor zeigte, dass die Sandsteinpartikel am Zulauf an ihrer Oberfläche durch eisenhydroxid ummantelte Tonminerale belegt waren. Diese blockieren die Zugänge zum Porensystem innerhalb des Sandsteins. Diese Form der Versiegelung des Porensystems findet auch auf dem weiteren Fließweg statt (Abb. 1).



**Abb. 1: Untersuchte Sandsteinpartikel nach Versuchsende, Übersichtsbild und REM-Darstellungen**

Die Bildung von Hydrolyseprodukten des Eisens und Aluminiums und dessen mitfällende und sorptive Wirkung stellen den wesentlichsten Wirkmechanismus dar. An den Gesteinsbrocken konnten signifikante Mengen sekundär gebildeter Mineralphasen gefunden werden, die neben der Mitfällung von Schadstoffen offensichtlich auch zu einem Verschluss von Porenöffnungen führen.

Insgesamt konnte mit dem Pilotversuch das Potential einer milieuverbessernden und schadstoffsenkenden Wirkung im Flutungswasser der Grube Königstein nachgewiesen werden. Entsprechende Mineralneubildungen an den Gesteinen bestätigen diesen Befund und lassen langzeitstabile Verhältnisse bei einer ausreichenden pH-Pufferung im Flutungswasserkörper erwarten.

### 3 Feldversuch „Injektion Pufferfluid“

Zur Übertragung der Ergebnisse auf den Maßstab der gefluteten Grube und zur Vorbereitung einer großtechnischen Anwendung ist vorgesehen, im Jahr 2010 einen Feldversuch durchzuführen. Die Konzeption für den Feldversuch wurde in Zusammenarbeit mit der GIP Grundwasser-Ingenieurbau-Planung GmbH Dresden (GIP) sowie der BTU Cottbus erarbeitet und Ende März 2010 den Genehmigungsbehörden vorgestellt. Im April wurde die grundsätzliche Genehmigungsfähigkeit des beantragten Feldversuches festgestellt. Die Realisierung ist im 2. Halbjahr 2010 geplant.

Dem Feldversuch liegen folgende Wirkmechanismen zugrunde:

- Zuführung von Natriumsulfit zur Sauerstoffbindung
- Zuführung von Alkalität zur Neutralisation (Verwendung von NaOH/ KOH)

- Mineralfällungen in Grubenhohlräumen und im Porensystem
- Adsorption von Schadstoffen an ausgefälltem Eisen- und Aluminiumhydroxid,
- Adsorption von Schadstoffen an den Porenwandungen des Gebirges.

Die Chemikalien werden mittels eines Treibwasserstromes in die geflutete Grube eingebracht. Die Anwendung des Verfahrens erfolgt in einem hydraulisch abgeschlossenen Bereich. Ein Abstrom von Flutungswasser ist aus hydraulischen Gründen ausgeschlossen.

Die eingesetzten Chemikalien reagieren in schnellen Reaktionen im gefluteten Grubengebäude. Die eingebrachte Alkalität wird mit der Säure des Flutungswassers zu Wasser umgesetzt. Das Sulfit reagiert unter Bindung des gelösten Sauerstoffs zu Sulfat. Sulfat ist grundsätzlich nicht als umweltgefährdender Stoff zu werten und durch den Bergbau im Flutungswasser in erhöhten Konzentrationen vorhanden. Durch die Zielreaktionen wird eine Milieuverbesserung induziert, die langfristig die Voraussetzung für einen mikrobiell katalysierten Abbau des Sulfates schafft. Auf Grundlage theoretischer Betrachtungen sowie der Ergebnisse der vorangegangenen Pilotversuche ist nicht mit negativen Nebenreaktionen oder der Bildung gefährlicher Reaktionsprodukte zu rechnen. Der zusätzliche Eintrag von Natrium- und Kalium-Ionen sowie die Entstehung von Sulfat wird unter Beachtung des gegebenen, mobilen Inventars der Grube als vernachlässigbar eingeschätzt.

Der Einsatz von Kalkmilch als Alkalitätsträger wurde auf der Grundlage vorangegangener Untersuchungen ausgeschlossen. Problematisch wäre hierbei vor allem, dass es in großem Umfang zur Bildung von Gips käme, der zur Verblockung des Sedimentationsraumes führt. Weiterhin wird mit Gips ein lösliches Depot geschaffen, das sich mittel- bis langfristig unter Freisetzung mitgefällter Schadstoffe wieder auflöst.

Die einzusetzenden Chemikalienmengen wurden auf der Grundlage der Ergebnisse des Pilotversuches, den hydraulischen Berechnungen, sowie stofflicher Bilanzbetrachtungen abgeschätzt. Für die beiden Zielprozesse (pH-Erhöhung, Eh-Senkung) wurden folgende Betrachtungen zugrundegelegt:

Die pH-Anhebung des Flutungswassers im abgeschätzten Reaktionsvolumen soll etwa in den Neutralbereich, d. h. auf  $\text{pH} = 7$  erfolgen (unter Berücksichtigung von Hydrolysereaktionen). Auf Grundlage von Laborversuchen und Berechnungen mit PHREEQC werden dafür ca. 10 mol Alkalität pro  $\text{m}^3$  Flutungswasser benötigt.

Eine Eh-Absenkung ist nur bis in den intermediären Bereich sinnvoll, der den Verhältnissen vor Bergbau entspricht. Weiterhin ist zu beachten, dass eine erhöhte Zuführung von Alkali-Ionen zu Ionenaustauschreaktionen an den Gesteinsoberflächen und damit zur Freisetzung von Schwermetallen führen kann. Um diesen unerwünschten Effekt zu minimieren, wird die  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Dosierung auf den Wert beschränkt, der der vollständigen Bindung des gelösten Sauerstoffs im Treibwasser (ca.  $10 \text{ g/m}^3$ ) entspricht.

Der Versuch wurde so konzipiert, dass durch drei Teilversuche (TV) die in der Grube Königstein vorkommenden Flutungsbereiche (Strecken, Magazine, d. h. durch Sprengung aufgelockerte Bereiche, ehemalige Laugungsblöcke, intakte Gesteinspfeiler) durchströmt und geochemisch beeinflusst werden. Die Aufgabe (Injektion) der Pufferfluide in den Flutungsraum erfolgt von über Tage über vorhandene Bohrlöcher (Aufgabebohrlöcher zur Flutungssteuerung, Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen (GWBM)). Für das Versuchsmonitoring stehen die Förderbohrlöcher sowie weitere GWBM zur Verfügung (vgl. Tab.1).

**Tab. 1: Positionierung und Umfang der Teilversuche**

Teil-versuch	Grubenbereich	Geschätztes Reaktionsvolumen im Flutungsraum (m <sup>3</sup> )	Aufgabestelle	Monitoring
1	Strecke, Sandsteinfeiler	80.000	Aufg.-Brl. 1	Förderbohrlöcher
2	Strecke, Laugungsblock, Sandsteinfeiler	75.000	GWBM 7038	Förderbohrlöcher
2	Strecke, Magazin	100.000	Aufg.-Brl. 4	GWBM 7037, GWBM 50-m-Sohle

Das Pufferfluid (Treibwasser, Alkalitätsträger, Natriumsulfit) wird unmittelbar an den Aufgabestellen hergestellt, die Alkalitätsträger und das Natriumsulfit werden dem Treibwasser mittels einer mobilen Dosiereinrichtung in der erforderlichen Konzentration bzw. Menge zugegeben. Als Alkalitätsträger kommt vorrangig Natriumhydroxid zum Einsatz. Zusätzlich wird Kaliumhydroxid eingesetzt, das neben der analogen Eigenschaft als Alkalitätsträger gleichzeitig als Tracer fungiert.

Es ist vorgesehen, mit dem TV 1 und der Aufgabe von Natriumsulfit und Kaliumhydroxid zu beginnen. Für die TV 2 und 3 werden im Anschluss an den TV 1 Natriumsulfit und Natriumhydroxid verwendet. Über die Bestimmung und Auswertung von Na-, K- sowie zusätzlich der Chlorid-Konzentrationen ist die gegenseitige Abgrenzung der Wirkungen der drei TV möglich.

Als Treibwasser (ca. 100 m<sup>3</sup>/h) soll für den TV 1 Grundwasser aus der Grube, für den TV 2 Wasser aus der AAF und für den TV 3 Grundwasser aus dem Wasserwerk Cunnersdorf verwendet werden. Die Aufgabe des Pufferfluides für die drei TV erfolgt nacheinander über jeweils 10 bis maximal 30 Tage.

Mit dem beschriebenen Feldversuch kann Flutungswasser in situ in der Größenordnung von ca. 250.000 m<sup>3</sup> anteilig gepuffert werden. Dies entspricht etwa 5 % der derzeit eingestauten Flutungswassermenge. Es wird eingeschätzt, dass mit der Injektion des Pufferfluids die mobilen Schadstoffe in diesem Teil des Flutungswasserkörpers reduziert, d.h. anteilig ausgefällt werden.

Im Rahmen des Versuches werden ca. 60 t Kaliumhydroxid, ca. 95 t Natriumhydroxid sowie ca. 30 t Natriumsulfit eingesetzt. Diese gemäß Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe in der WGK 1 eingestuft Stoffe kommen in den Pufferfluiden in einer Konzentration von ca. 0,2 % zur Anwendung. Gegenüber dem mobilen Stoffpotential der Grube ist diese Menge vernachlässigbar gering, so dass durch die Pufferfluide keine negativen Auswirkungen auf das Grundwasser zu besorgen sind. Darüber hinaus erfolgt die Aufgabe in den Flutungswasserkörper, der durch die Wasserhaltung nicht unmittelbar mit dem umgebenden Grundwasser in Verbindung steht.

Der Feldversuch wird von der Wismut GmbH gemeinsam mit der GIP GmbH Dresden und der BTU Cottbus realisiert. Hierzu ist der Zeitraum Juli 2010 bis Dezember 2010 vorgesehen. Parallel dazu werden ergänzende laborative geochemische Untersuchungen durchgeführt. Die zusammenfassende Auswertung erfolgt im ersten Halbjahr 2011.

## 4 Literatur

JENK, U., PAUL, M., ZIEGENBALG, G., KLINGER, C. (2004): Alternative methods of mine water treatment- Feasibility and technical limitations for a full-scale application at WISMUT's Königstein mine site (Germany). - Proceedings of the 8th International Mine Water Association Congress, Newcastle.

