

# **Langzeitverhalten von elementarem Eisen und Hydroxylapatit zur Uranrückhaltung in permeablen reaktiven Wänden bei der Grundwassersanierung**

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieurin  
Vera Biermann

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. L. W. Kroh  
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. W. Rotard  
Berichter : Prof. Dr.-Ing. M. Jekel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.12.2006

Berlin 2007

D83

## Danksagung

Persönlich danke ich Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Rotard und Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel von der TU Berlin für die Möglichkeit zur Promotion mit dieser Aufgabenstellung sowie für die stete Hilfe bei der Konkretisierung des Manuskripts.

Von der Fachgruppe IV.3 der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung danke ich Dr. Franz-Georg Simon für die intensive Betreuung, die vielen Anregungen und die Unterstützung meiner Arbeit. Außerdem bedanke ich mich bei allen Kollegen und Kolleginnen der Fachgruppe, die mir auf vielfältige Weise geholfen haben. Besonders erwähnen möchte ich Karin Weimann, mit der ich gern länger das Büro teilen würde und die mir auf der Zielgeraden eine großartige Hilfe war. Ich danke Dr. Lutz Giese für viele anregende Gespräche und die konstruktive Kritik des ersten Entwurfs, Hans Steglich für die unzähligen Analysen, Andreas Krüger für die Hilfe rund um den Versuchsstand, Kerstin Meißner für viele kleine Aufmerksamkeiten, Gudrun Sapich für die gute Stimmung, Horst Zurbel für seine pfiffigen Konstruktionen, Katja Nordhauß, Angela Grabner, Renate Helm und Jürgen Eckardt für die Unterstützung bei der Analytik, Dr. Ute Kalbe und Dr. Wolfgang Berger für die fachlichen Ratschläge, Renate Tatzky-Gerth für die Hilfe mit der störrischen EDV sowie Gabriele Christoph, Maren Kolepki und Hans-Peter Walzel.

Weiter danke ich von der BAM Christian Segebade für seine Unterstützung bei der Durchführung und die Diskussion der Radiotracerversuche, Karin Adam und Ines Feldmann für die ESEM-Messungen, Dr. Burkhard Peplinski und Klaus-Jürgen Wenzel für die XRD-Analysen, sowie all den anderen Kollegen, die mir geholfen haben. Ich danke meinen Praktikanten Sebastian Schimmelpfennig und Jean Geslin für die tatkräftige Unterstützung bei der Urananalytik und Dr. Boaz Paz vom Rathgen-Forschungslabor für die ICP-MS Vergleichsmessungen. Große Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen des EU-Projektes Perebar durchgeführt und gefördert. Für ihre Unterstützung möchte ich mich auch bei allen Projekt-partnern bedanken.

Dafür, dass sie mir mein Studium und die Promotion ermöglicht haben, danke ich meinen Eltern Heiner und Edelgard Biermann. Für das fleißige Korrekturlesen und die moralische Unterstützung danke ich meiner Schwester Uta und meinen Freundinnen und Freunden. Meinem Freund Pete danke ich vor allem für seine unbedingte Unterstützung und Engelsgeduld, mit der er auf die Vollendung dieses Werks gewartet hat.

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Langzeitverhalten von elementarem Eisen ( $Fe^0$ ) und Hydroxylapatit (HAP) in permeablen reaktiven Wänden zur Grundwassersanierung untersucht. Dabei wurden die in reaktiven Wänden ablaufenden Prozesse anhand von Säulenversuchen simuliert, bei denen künstliches Grundwasser (KGW) mit dem Modellschadstoff Uran verwendet wurde.

Bei den Versuchen wurden Graugusseisengranulat der Firma Gotthart Mayer, Rheinfelden und synthetisches Hydroxylapatit der Firma Chemische Fabrik Budenheim eingesetzt. Mit beiden Materialien wurde in Langzeitversuchen mit KGW mit 9,6 mg/L Uran und 120 mg/L anorganischem Kohlenstoff ein Uranrückhalt von mehr als 99,8% bei einer durchschnittlichen Sorptionskapazität von 28,3 mg U/g HAP bzw. 38,4 mg U/g  $Fe^0$  erreicht.

Mit den Eisensäulen wurden insgesamt über 2.000 Porenvolumina (PV) ausgetauscht, ohne dass ein Durchbruch der Urankonzentration im Ablauf messbar war. Eine Remobilisierung des Urans durch uranfreies KGW wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Nachweisgrenze für Uran betrug 10  $\mu$ g/L. Bei  $Fe^0$ -Säulen mit  $\geq 50$  Gew.-% Eisenanteil, die mit carbonatreichem KGW beaufschlagt wurden, kam es nach einem Durchsatz von 800 bis 950 PV ( $< 0,5$  L/g  $Fe^0$ ) zu einem Verlust der Permeabilität, so dass die Säulen nicht weiter betrieben werden konnten. Bei den HAP-Säulen kam es nach einem Durchsatz von 1.240 PV zu einem Durchbruch der Uranfront mit Urankonzentrationen  $> 15$   $\mu$ g/L im Ablauf. Nach 1.460 bzw. 2.140 PV erreichte die Urankonzentration im Ablauf 10% bzw. 50% der Zulaufkonzentration. In einem Desorptionsexperiment konnten mit 840 PV uranfreiem KGW 12,2% des Urans wieder aus einer Säule remobilisiert werden.

Adsorption erwies sich als der dominante Mechanismus bei der Reaktion von HAP mit Uran. Mittels ESEM / EDX wurden in Proben mit Urangehalten von 250 mg U/g HAP uran- und phosphathaltige Kristalle nachgewiesen, die mittels Röntgendiffraktometrie als Chernikovit und Meta-Ankoleit identifiziert wurden. Damit wurde gezeigt, dass Oberflächenfällung unter günstigen Bedingungen ebenfalls stattfindet. In  $Fe^0$ -Proben konnte keine Uranphase identifiziert werden. Aufgrund der ESEM-Bilder wird jedoch die Bildung eines gemischten U(IV)/U(VI)-Oxids vermutet. Während die langfristige Effektivität des HAP von dessen Sorptionskapazität bestimmt wurde, war die hydraulische Leitfähigkeit der limitierende Faktor beim Eisen. Die Zusammensetzung des KGW, vor allem der Carbonat- und Calciumgehalt, beeinflusste die Reinigungsleistung beider Systeme.

## Abstract

Elemental iron ( $Fe^0$ ) and hydroxyapatite (HAP) were evaluated as reactive materials for use in permeable reactive barriers (PRBs) to remove uranium from contaminated groundwater. Special attention was given to the long-term performance of the materials, which was investigated by means of column tests with a duration of up to 30 months using two different artificial groundwaters (AGW) with varying composition and uranium concentration. The interaction of the materials with AGW was studied in column tests using  $^{237}U$  as a radiotracer to monitor the movement of the contamination front through the columns.

The tested materials were shredded cast iron (granulated grey cast iron, 0.3 - 1.3 mm) supplied by Gotthard Mayer, Rheinfelden, Germany, and food quality grade hydroxyapatite ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ , 99 %  $< 0.42$  mm) supplied by Chemische Fabrik Budenheim CFB, Germany. Both materials exhibited uranium retention of more than 99.9% and sorption capacities of up to 28.3 mg U/g HAP and more than 38.4 mg U/g  $Fe^0$  (AGW with 9.6 mg U/L and low bicarbonate content of 120 mg/L).

No breakthrough was observed for the  $Fe^0$  columns with effluent uranium concentrations being below the detection limit of 10  $\mu g/L$  after treating more than 2,000 pore volumes (PV) and no uranium could be leached from loaded  $Fe^0$  columns with 200 PV of uranium free AGW. However, columns with high  $Fe^0$  content ( $\geq 50\%$ ) suffered from severe loss of permeability when AGW with  $\geq 320$  mg/L bicarbonate was used. In the HAP columns a breakthrough occurred with effluent uranium concentrations  $> 15 \mu g/l$  after treating 1,240 PV (10% and 50% breakthrough after 1,460 PV and 2,140 PV respectively). 12.2% of the accumulated uranium could be desorbed again with 840 PV of uranium free AGW.

Adsorption was found to be the dominant reaction mechanism for uranium and HAP. Image analysis of high uranium content samples showed uranium and phosphate bearing crystals growing from HAP surfaces. The uranium phases chernikovite and meta-ankoleite of the autunite group were identified by x-ray diffraction. The existence of these mineral phases proves that surface precipitation also occurs under favourable conditions. No uranium mineral phases could be identified in spent  $Fe^0$  column material. But image analysis (ESEM / EDX) indicates formation of a mixed U(IV)/U(VI) oxide. While HAP long-term performance depends mainly on sorption capacity, maintaining hydraulic conductivity is crucial for  $Fe^0$ . In both cases water compositon has a great influence as well.

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>7</b>
<b>2 ZIELSETZUNG .....</b>	<b>9</b>
<b>3 URAN IN DER UMWELT .....</b>	<b>10</b>
3.1 VORKOMMEN UND NUTZUNG .....	10
3.2 URAN IN BÖDEN UND GEWÄSSERN .....	12
3.3 SPEZIATION VON URAN .....	12
3.4 TOXIZITÄT .....	14
<b>4 METHODEN ZUR ENTFERNUNG VON URAN AUS DEM GRUNDWASSER.....</b>	<b>16</b>
4.1 AKTIVE VERFAHREN (PUMP AND TREAT).....	16
4.1.1 <i>Chemische Fällung</i> .....	16
4.1.2 <i>Ionenaustausch</i> .....	17
4.1.3 <i>Membranfiltration</i> .....	17
4.1.4 <i>Bioremediation</i> .....	17
4.2 PASSIVE VERFAHREN .....	18
<b>5 PERMEABLE REAKTIVE BARRIEREN .....</b>	<b>20</b>
5.1 GRUNDLAGEN.....	20
5.2 PRBs FÜR ORGANISCHE SCHADSTOFFE .....	23
5.3 PRBs FÜR ANORGANISCHE SCHADSTOFFE.....	23
5.4 LANGZEITBESTÄNDIGKEIT .....	26
<b>6 MODELLSYSTEME .....</b>	<b>31</b>
6.1 URAN UND EISEN.....	31
6.1.1 <i>Uran und elementares Eisen</i> .....	32
6.1.2 <i>Uran und Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide</i> .....	35
6.2 URAN UND HYDROXYLAPATIT.....	39
<b>7 MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>48</b>
7.1 SÄULENVERSUCHE .....	48
7.1.1 <i>Langzeitversuche</i> .....	49
7.1.2 <i>Radiotracerversuche</i> .....	53
7.2 EINGESETZTE MATERIALIEN.....	57
7.2.1 <i>Elementares Eisen</i> .....	57
7.2.2 <i>Hydroxylapatit</i> .....	57
7.2.3 <i>Filtersand</i> .....	58

7.2.4	<i>Künstliches Grundwasser</i> .....	59
7.3	ANALYTISCHE METHODEN .....	59
7.3.1	<i>Photometrie</i> .....	59
7.3.2	<i>Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma</i> .....	61
7.3.3	<i>Ionenchromatographie</i> .....	61
7.3.4	<i>Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse</i> .....	61
7.3.5	<i>Röntgendiffraktometrie</i> .....	62
<b>8</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>63</b>
8.1	LANGFRISTIGE SÄULENVERSUCHE .....	63
8.1.1	<i>Uran im Ablauf</i> .....	63
8.1.2	<i>Uranverteilung in den Säulen</i> .....	67
8.1.3	<i>Mineralogische Charakterisierung</i> .....	69
8.1.4	<i>Auswirkungen auf die Wasserbeschaffenheit</i> .....	84
8.1.5	<i>Druckverlauf</i> .....	96
8.2	RADIOTRACERVERSUCHE .....	99
8.2.1	<i>Uran im Ablauf</i> .....	100
8.2.2	<i>Uranverteilung in den Säulen</i> .....	102
8.3	TABELLARISCHE ÜBERSICHT DER ERGEBNISSE .....	117
8.3.1	<i>Uran und HAP</i> .....	118
8.3.2	<i>Uran und elementares Eisen</i> .....	122
<b>9</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>125</b>
9.1	URAN UND ELEMENTARES EISEN .....	125
9.1.1	<i>Reaktivität und Uranrückhaltekapazität des Eisens</i> .....	125
9.1.2	<i>Hydraulische Durchlässigkeit</i> .....	128
9.1.3	<i>Reaktionsmechanismus und Remobilisierbarkeit des Urans</i> .....	132
9.2	URAN UND HYDROXYLAPATIT.....	134
9.2.1	<i>Reaktivität und Uranrückhaltekapazität des Hydroxylapatits</i> .....	134
9.2.2	<i>Hydraulische Durchlässigkeit</i> .....	141
9.2.3	<i>Reaktionsmechanismus und Remobilisierbarkeit des Urans</i> .....	142
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>147</b>
<b>11</b>	<b>ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....</b>	<b>150</b>
<b>12</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>153</b>
<b>13</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>157</b>
<b>14</b>	<b>MINERALVERZEICHNIS.....</b>	<b>159</b>

<b>15</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>160</b>
<b>16</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>188</b>

## 1 Einleitung

Grundwasser ist eine der wichtigsten Ressourcen für die Bereitstellung von sauberem Trinkwasser. Deshalb gebieten zahlreiche gesetzliche Regelungen wie das Wasserhaushaltsgesetz (WHG 2002) und die Grundwasser- bzw. die Wasserrahmenrichtlinie der europäischen Union (EU 1980, 2000) den Schutz des Grundwassers vor schädlichen Veränderungen. Trotzdem kommt es infolge menschlicher Aktivitäten immer wieder zur Verunreinigung des Grundwassers mit organischen oder anorganischen Schadstoffen. So zählen vor allem der Bergbau und die Erzaufbereitung sowie Altablagerungen industrieller Abfälle zu den Hauptquellen für anthropogen verursachte Grundwasserkontaminationen mit Schwermetallen und Radionukliden (Morrison et al. 2002d).

Der Bergbau nimmt in dieser Hinsicht eine herausragende Stellung ein, weil dort große Stoffströme umgesetzt werden und weil dort eine Gefährdung des Grundwassers über sehr lange Zeiträume besteht. Der Betrieb eines Bergwerks oder Tagebaus erfordert einen massiven Eingriff in das Grundwasserregime und führt oft zu einer dauerhaften Veränderung der Redox-Bedingungen. Gleichzeitig werden in Erzaufbereitungsanlagen viele verschiedene Substanzen, wie Säuren und organische Lösungsmittel, eingesetzt, um den Rohstoff vom tauben Gestein zu trennen. Nach der Beendigung der Arbeiten und der Schließung der zugehörigen Anlagen enthalten Abraumhalden, mit Abraum verfüllte Stollen und Absetzteiche noch große Mengen an Schwermetallen und / oder Radionukliden, die über Jahrzehnte hinweg eine potenzielle Quelle für die Kontamination des Grundwassers darstellen (Merkel und Sperling 1998).

Aufgrund dieser Erkenntnis wurden in vielen Ländern Gesetze zum Schutz der Umwelt erlassen und die Genehmigungsbehörden verlangen von den Bergbauunternehmen eine Vielzahl präventiver Maßnahmen. Dazu gehören z.B. die Reinigung aller anfallenden Abwässer und die Abdeckung von Abraumhalden zur Minimierung des auftretenden Sickerwassers, aber auch die langfristige Überwachung des Grundwassers.

Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus wollen die Verantwortlichen diesen Auflagen möglichst kostengünstig nachkommen. Was den Schutz des Grundwassers betrifft ergibt sich dadurch ein Bedarf an Verfahren, die die Ausbreitung von Schadstoffen über lange Zeiträume hinweg effektiv verhindern und dabei einen möglichst geringen Energie- und Personalaufwand erfordern (Reincke et al. 2002).

In diesem Sinne sind permeable reaktive Wände (PRBs, permeable reactive barriers) eine interessante neuere Entwicklung. Dabei handelt es sich um

ingenieurtechnisch geplante und bautechnisch im Untergrund errichtete Behandlungszellen aus reaktivem Material zur in-situ Reinigung von kontaminiertem Grundwasser. Diese werden so platziert und konstruiert, dass der kontaminierte Grundwasserstrom allein aufgrund des natürlichen hydrodynamischen Potentialgefälles durch die reaktiven Medien strömt und die Schadstoffe während der Passage durch physikalische, chemische und / oder biologische Prozesse in unschädlichere Substanzen umgewandelt oder in ausreichendem Maße zersetzt bzw. zurückgehalten werden (Burmeier et al. im Druck).

Aus wirtschaftlichen Gründen werden langjährige Standzeiten von PRBs in der Größenordnung von 30 bis 50 Jahren angestrebt. Bisher gibt es aber nur wenig praktische Erfahrungen mit PRBs, die älter als zehn Jahre sind. Deshalb wurden die Faktoren, die die Lebensdauer von PRBs beeinflussen, in dem von der europäischen Union geförderten Projekt PEREBAR, „Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers used for the Remediation of Contaminated Groundwater“ (EVK1-CT-1999-00035), untersucht. Ein Schwerpunkt des Projektes, an dem acht Partner aus fünf Ländern beteiligt waren, war die Auswahl geeigneter Materialien für eine experimentelle PRB am Standort eines stillgelegten Uranbergwerks in der Nähe der ungarischen Stadt Pécs. Dazu wurden vielfältige Labor- und Feldexperimente sowie eine eingehende Charakterisierung des Standortes durchgeführt (Roehl et al. 2005b).

Als Teil des PEREBAR-Projektes bzw. dessen Fortführung wurde in der vorliegenden Arbeit die Entfernung von Uran aus wässrigen Lösungen mit den zwei ausgewählten Substanzen elementarem Eisen ( $Fe^0$ ) und Hydroxylapatit (HAP,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) untersucht. Im Hinblick auf die Verbesserung der Lebensdauer von permeablen reaktiven Wänden galt dabei das besondere Augenmerk den ablaufenden Alterungsprozessen.

Die aktuelle Diskussion über die Bedeutung der Kernenergie für den Klimaschutz und die steigenden Preise für Uran am Weltmarkt deuten darauf hin, dass zukünftig wieder mehr Uran abgebaut und verarbeitet werden wird. Folglich ist trotz bestehender Umweltauflagen in den Bergbauregionen mit Kontaminationen des Grundwassers zu rechnen. Diese Arbeit soll ein Beitrag zur Entwicklung kostengünstiger und effektiver Sanierungsmethoden sein.

## 2 Zielsetzung

Ziel dieser Promotionsarbeit ist die Beschreibung der Alterungsprozesse in permeablen reaktiven Wänden zur Ableitung eines Prognosemodells für die Lebensdauer von PRBs. Dabei sollen sowohl die chemischen als auch die hydraulischen Bedingungen in PRBs berücksichtigt werden.

Zu diesem Zweck werden zwei Modellsysteme untersucht, die auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismen beruhen.

Am Beispiel der Immobilisierung des Modellschadstoffs Uran durch die beiden reaktiven Materialien elementares Eisen ( $Fe^0$ ) und Hydroxylapatit (HAP,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ) sollen die maßgeblichen Parameter identifiziert werden, die die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer einer PRB aus diesen Materialien bestimmen.

Anhand von Säulenversuchen sollen die Alterungsprozesse in reaktiven Wänden simuliert und erfasst werden. Besonderes Augenmerk gilt den gebildeten Reaktionsprodukten, die identifiziert und auf ihre Stabilität hin untersucht werden sollen. Auf der Basis der erhobenen Daten und Messergebnisse sollen die Modellsysteme mit Hilfe des geochemischen Computerprogramms Phreeqc (Parkhurst und Appelo 1999) beschrieben werden.

### 3 Uran in der Umwelt

Uran ist das zweitschwerste natürlich vorkommende Element. Es hat die Ordnungszahl 92 und eine Atommasse von 238,029 g/mol. Natürliches Uran besteht ausschließlich aus instabilen Radioisotopen. Der größte Masseanteil von über 99% entfällt auf das Isotop  $^{238}\text{U}$ , gefolgt vom  $^{235}\text{U}$  mit 0,7% und lediglich Spuren des Isotops  $^{234}\text{U}$ . Alle drei natürlichen Isotope des Urans sind langlebige Alphastrahler. Die Halbwertszeit des  $^{238}\text{U}$ , das am Anfang der Uran-Radium-Zerfallsreihe steht, beträgt  $4,5 \times 10^9$  Jahre (Merkel und Sperling 1998).

Aufgrund seiner zivilen und militärischen Verwendung als Kernbrennstoff wurde Uran im 20. Jahrhundert ausgiebig erforscht (Gmelin und Pietsch 1936). Uran ist ein sehr reaktives Element, das mit vielen Elementen Verbindungen eingeht und eine Vielzahl von Komplexen bildet. Dabei kann Uran Oxidationsstufen zwischen +3 und +6 einnehmen. Doch nur das vier- und das sechswertige Uran sind stabil (Grenthe et al. 1992, Langmuir 1997, Guillaumont et al. 2003).

#### 3.1 Vorkommen und Nutzung

In der Natur kommen nahezu 200 verschiedene Minerale vor, die Uran als Grundbestandteil enthalten. Minerale, in denen das Uran überwiegend in vierwertiger Form (U(IV)) vorliegt, werden als reduzierte Minerale bezeichnet, während oxidierte Minerale aus sechswertigem Uran (U(VI)) bestehen. Insgesamt gibt es eine deutlich größere Anzahl unterschiedlicher U(VI)- als U(IV)-Minerale, doch letztere treten in größeren Mengen auf. Die am stärksten verbreiteten bzw. wirtschaftlich relevanten U(IV)-Minerale sind Uraninit ( $\text{UO}_{2+x}$ ), Coffinit ( $\text{USiO}_4 \times n \text{H}_2\text{O}$ ) und Brannerit ( $(\text{U,Ca,Y,Ce})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$ ). Die meisten der U(IV)-Minerale kommen als Begleitminerale in Ergussgestein wie z.B. Granit vor (Burns 1999, Finch und Murakami 1999).

Unter reduzierenden Bedingungen sind U(IV)-Minerale schwer löslich und über geologische Zeiträume stabil. Die oxidative Verwitterung von U(IV)-Mineralen ist die wichtigste natürliche Quelle für gelöstes Uran in Gewässern und für die Entstehung von U(VI)-Mineralen (Plant et al. 1999). Unter oxidierenden Bedingungen kommt das sechswertige Uran in Form des nahezu linearen Uranylions ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) und seiner Verbindungen vor. Mengenmäßig sind die Uranylsilikate die wichtigste U(VI)-Mineralgruppe, während die Uranylphosphate und –arsenate mit ca. 70 verschiedenen bekannten Mineralen die vielfältigste Gruppe bilden (Finch und Murakami 1999).

Uranlagerstätten sind weltweit verbreitet (Dahlkamp 1993, Plant et al. 1999). Im Jahr 2000 wurden in 35 Ländern zusammen über 3 Mrd. t hinreichend

gesicherte Uranvorkommen für die kommerzielle Nutzung ausgewiesen (IAEA 2001b). Bis zum Jahr 2004 wurden weltweit insgesamt 2,5 Mio. t Uran gewonnen (OECD / NEA 2001, Taylor et al. 2006). Den größten Anteil an der Weltjahresproduktion in 2004 hatten Kanada und Australien, wie aus Tab. 3-1 hervorgeht (Taylor et al. 2006). Neben den in Tab. 3-1 genannten Ländern werden bzw. wurden z.B. auch in Argentinien, Brasilien, Indien, Japan, Pakistan und der Mongolei Uranlagerstätten erschlossen bzw. genutzt (IAEA 2001a, b, 2005a, b).

Tab. 3-1: Urangewinnung weltweit – Gesamtproduktion bis 2004 und Jahresproduktion 2004 nach (OECD / NEA 2001, Taylor et al. 2006)

Land	$\Sigma$ bis 2004 t Uran	Land	2004 t Uran	
Kanada	388.785	Kanada	13.712	32%
USA	357.360	Australien	9.010	21%
Deutschland	213.809	Kasachstan	3.719	8,7%
Südafrika	156.596	Namibia	3.481	8,1%
Russische Föderation*	126.053	Russische Föderation*	3.280	7,7%
Australien	122.598	Niger	3.273	7,6%
Tschechische Republik	108.940	Usbekistan	2.016	4,7%
Usbekistan	103.366	USA	878	2,1%
Kasachstan	100.241	Ukraine*	800	1,9%
Niger	94.264	Südafrika	752	1,8%
Namibia	83.875	China*	750	1,8%
Frankreich	73.870	Tschechische Rep.	435	1,0%
Gabun	27.872	Rumänien	90	0,2%
Ungarn	21.030	Deutschland	77	0,2%
weltweit	2.530.486	weltweit	42.800	

\* Schätzwerte

Bergbau, Erzaufbereitung und die wirtschaftliche bzw. militärische Nutzung des Urans tragen wesentlich zur Mobilisierung des Urans aus der Erdkruste bei. Auf allen Stufen der Urangewinnung und -verarbeitung kann Uran in die Umwelt gelangen. Dazu gehören das Brechen, Mahlen und Laugen des Erzes ebenso wie die weiteren Schritte der Reinigung und Aufkonzentrierung bis hin zur Fällung und Trocknung des marktfähigen Produktes  $U_3O_8$ . Für die aquatische Umwelt sind vor allem die Prozesse relevant, bei denen uranhaltige Abwässer entstehen. Außerdem spielen die Entsorgung und das Management des Abraums eine Rolle, da durch den Kontakt von Erzen und Abraumhalden mit

Grund- oder Oberflächenwasser uranhaltige saure Grubenwässer (AMD, acid mine drainage) entstehen können. Dieser Prozess kann ohne geeignete Gegenmaßnahmen nach der Beendigung der eigentlichen Bergbauaktivitäten über Jahrzehnte andauern (IAEA 2004). Auch die Verbrennung von Kohle und Öl sowie die Verwendung von Phosphatdünger setzen Uran frei.

### 3.2 Uran in Böden und Gewässern

Die Urangehalte natürlicher bzw. naturbelassener Böden und Gewässer hängen von den jeweiligen geogenen und hydrodynamischen Bedingungen ab und variieren entsprechend stark. In Böden und Sedimenten kommt Uran in der Größenordnung von einigen mg/kg vor. Dabei reichert es sich in Anwesenheit von Huminstoffen z.B. in Torfen und Kohlen an. Weltweit beträgt die Urankonzentration in oberirdischen Gewässern zwischen 0,03 µg/L im Amazonas und 3,9 µg/L im Ganges, in deutschen Flüssen zwischen 1 und 3 µg/L. Meerwasser enthält durchschnittlich 3,3 µg/L Uran (Merkel und Sperling 1998).

Über die Konzentration von Uran im Grundwasser gibt es relativ wenig Informationen, da Uran nicht zu den routinemäßig erfassten Parametern gehört. In Abhängigkeit vom anstehenden Gestein werden Mittelwerte im Bereich von unter 10 µg/L bis 40 µg/L genannt (Dahlkamp 1993). Die veröffentlichten Ergebnisse mehrerer, zum Teil groß angelegter Studien in Kanada (Betcher et al. 1988, Moore et al. 1996) zitiert in (Health Canada 1999), Norwegen (Frengstad et al. 2000) und den USA (Longtin 1990, Hakonson-Hayes et al. 2002) zeigen eine hohe regionale und zeitliche Variabilität der Urankonzentration im Grund- bzw. Trinkwasser auf. So betragen die einzelnen Messwerte zwischen 0,01 und 1.481 µg/L, während der Median mit 2,5 bis 10 µg/L angegeben wurde. Erhöhte Urangehalte über 20 µg/L wurden auf natürliche Uranvorkommen im jeweiligen Wassereinzugsgebiet zurückgeführt.

### 3.3 Speziation von Uran

Die Speziation des Urans hängt vom Redox-Potenzial und von der Konzentration komplexbildender Liganden ab. In belüfteten Wässern liegt das sechswertige Uran bei pH-Werten unterhalb von 5 in Form des Uranylkations ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) vor. Bei höheren pH-Werten bilden sich in Abwesenheit anderer Komplexbildner die Hydroxo-Komplexe  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ , (Abb. 3-1 a). Die Polyhydroxokomplexe  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  gewinnen erst bei höheren Urankonzentrationen ( $> 10^{-7}$  mol/L) an Bedeutung (Langmuir 1997). In Anwesenheit von Carbonat entstehen bevorzugt Uranyl-Carbonato-Komplexe. Bereits durch den Kontakt mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  werden die Komplexe  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  und  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  im pH-Bereich

zwischen 7 und 10 zu den dominierenden Spezies (Abb. 3-1 b). Deshalb tragen unter natürlichen Bedingungen vor allem die Uranyl-Carbonato-Komplexe zur Mobilisierung und Verbreitung des Urans in der Umwelt bei (Langmuir 1978, Clark et al. 1995, Merkel und Sperling 1998).

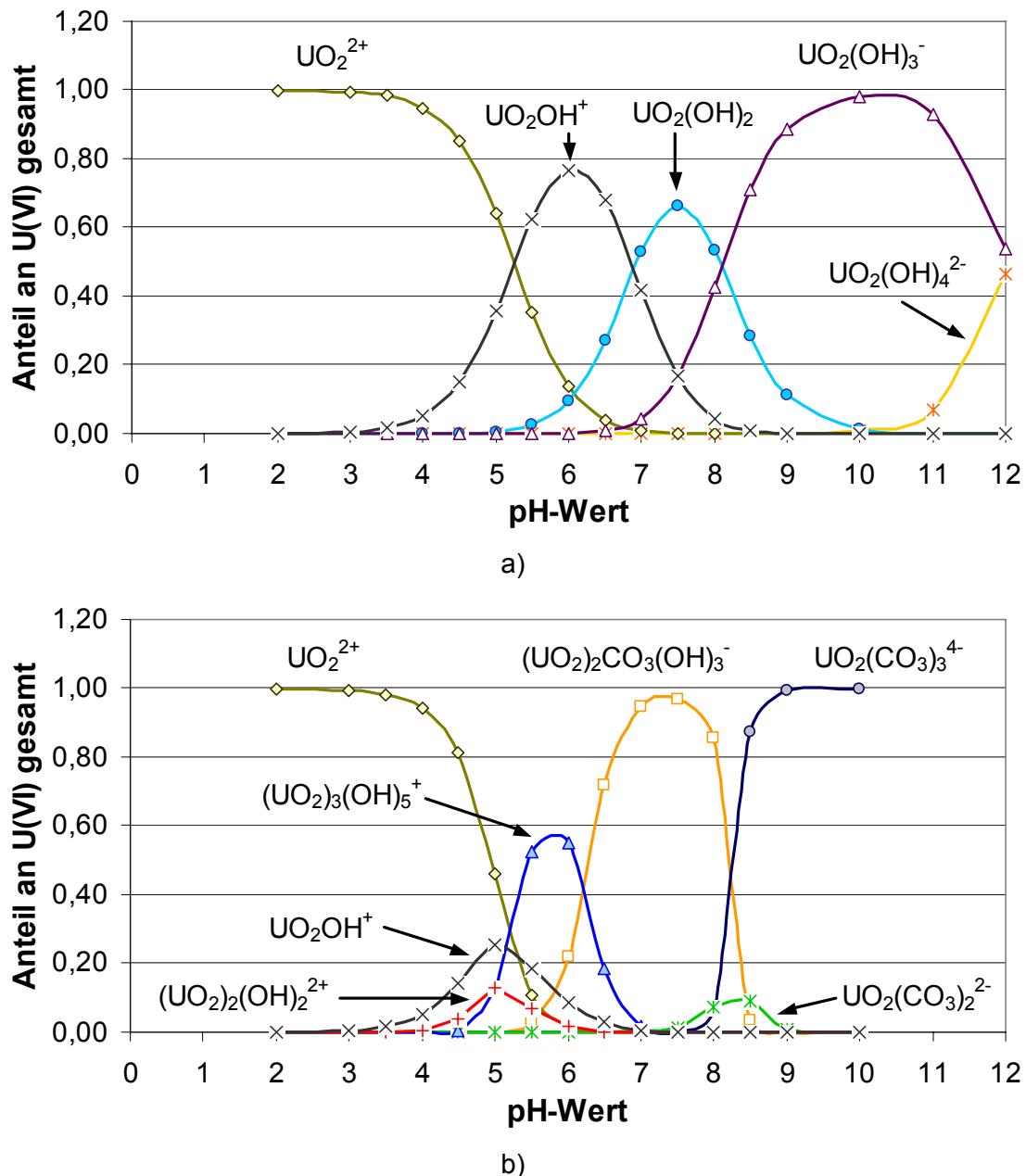


Abb. 3-1: Speziation von Uran bei 20°C a) 10<sup>-8</sup> mol/L (2,4 µg/L) in Wasser b) 1,31 x 10<sup>-5</sup> mol/L (3,11 mg/L) in Wasser im Gleichgewicht mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 10<sup>-3,44</sup> bar (36 Pa)

Die Speziationsberechnungen wurden mit dem Computerprogramm Phreeqc vom US Geological Survey durchgeführt (Parkhurst und Appelo 1999). Dabei wurde die thermodynamische Datenbank des Programms MinteqA2 (Allison et al. 1991) mit Werten von Guillaumont et al. (Guillaumont et al. 2003) und Lang-

muir (Langmuir 1997) verwendet.

### 3.4 Toxizität

Uran ist sowohl chemotoxisch als auch radiotoxisch. Wegen der langen Halbwertszeiten des Urans besteht jedoch nur ein geringes Risiko, infolge der von natürlichem Uran emittierten radioaktiven Strahlung an Krebs zu erkranken. Im Vergleich dazu wird die von der chemischen Toxizität des Urans ausgehende Gesundheitsgefährdung als schwerwiegender eingeschätzt (ATSDR 1999).

Analog zu anderen Schwermetallen wirkt sich die chemische Toxizität des Urans hauptsächlich auf die Nieren aus. Allerdings sind die Effekte geringer als bei Blei, Cadmium oder Quecksilber. Die toxische Wirkung des Urans hängt unter anderem von seiner chemischen Form, der Dosis und vom Expositionspfad ab (ATSDR 1999, U.S. EPA 2000).

Inhalierter Uran ist toxischer als oral aufgenommenes, was zum Teil auf die geringe Resorptionsrate von Uran im Magen-Darm-Trakt zurückgeführt werden kann. Weiterhin scheint es Tierversuchen zufolge bei oraler Aufnahme des Urans einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Nierentoxizität und der Wasserlöslichkeit der verabreichten Uranverbindung zu geben (ATSDR 1999).

Bei Tieren führt die kurz- und mittelfristige Aufnahme größerer Uranmengen zu Nierenschäden. In Abhängigkeit von der Tierart und der Uranverbindung wurde die orale Dosis, die 50% der Versuchstiere nicht überleben ( $LD_{50}$ ), zwischen 100 und 1.000 mg Uran pro kg Körpergewicht und Tag angegeben (ATSDR 1999).

In subchronischen Studien wurde die niedrigste Dosis, bei der eine toxische Wirkung beobachtet wurde (LOAEL, lowest observable adverse effect level), untersucht. Bei männlichen bzw. weiblichen Ratten betrug der LOAEL 0,06 bzw. 0,09 mg Uran pro kg Körpergewicht und Tag, während für Kaninchen ein LOAEL von 0,05 bzw.  $0,49 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  bei männlichen bzw. weiblichen Tieren ermittelt wurde (Gilman et al. 1998a, Gilman et al. 1998b) zitiert in (ATSDR 1999, WHO 2005).

In epidemiologischen Untersuchungen konnte bisher selbst bei beruflich stark exponierten Personen kein erhöhtes Risiko für Nierenkrankheiten zweifelsfrei nachgewiesen werden (ATSDR 1999). Auch zwei humantoxikologische Studien zur Auswirkung der chronischen Aufnahme geringer Mengen von Uran mit dem Trinkwasser stellten in Gegenden mit bis zu 780  $\mu\text{g U/L}$  im Trinkwasser kein gehäuftes Auftreten von Nierenkrankheiten fest (WHO 2005).

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt einen aus den Ergebnissen von Tierversuchsstudien abgeleiteten Richtwert für Uran im Trinkwasser von 15 µg/L (WHO 2005). In den USA hatte die Umweltbehörde der USA (U.S. EPA) 1991 auf Basis der Nierentoxizität, des Krebsrisikos und der verfügbaren Technik einen Grenzwert von 20 µg/L für Uran im Trinkwasser vorgeschlagen. Dieser wurde jedoch im Jahr 2000 auf 30 µg/L heraufgesetzt, da dies zu keinem signifikanten Anstieg der Nierentoxizität führe und deshalb der Nutzen einer weiteren Verringerung der Urankonzentration die zusätzlichen Kosten nicht rechtfertige. Der neue Grenzwert ist seit dem 08.12.2003 in Kraft (U.S. EPA 2000).

In Deutschland gibt es bisher noch keinen gesetzlichen Grenzwert für Uran im Trinkwasser. Die Trinkwasserverordnung von 2001 begrenzt lediglich die Aktivitätskonzentration des Radionuklids Tritium sowie die maximal zulässige Gesamtradioaktivität, die von allen anderen Radioisotopen mit Ausnahme von  $^{40}\text{Kalium}$  sowie Radon und dessen Zerfallsprodukten ausgehen darf. Die festgelegte Gesamtrichtdosis trat am 01.12.2003 in Kraft und beträgt 0,1 mSv/a (TrinkwV 2001). Diese Dosis entspricht einem Drittel der durchschnittlichen kosmischen Strahlung in Deutschland (0,3 mSv/a) bzw. einem 12,5 stündigen Interkontinentalflug (BfS 2003).

Die Dosisleistung für ein Kleinkind, das 250 L Trinkwasser im Jahr verzehrt, erhöht sich um weniger als 0,5 mSv/a, wenn die Urankonzentration des Wassers weniger als 0,3 mg/L (7 Bq/L) beträgt und gleichzeitig keine anderen Radionuklide im Wasser vorliegen (Strahlenschutzkommission 1993). Entsprechend kann in Abwesenheit weiterer Radionuklide aus dem Dosisrichtwert der Trinkwasserverordnung eine maximal zulässige Urankonzentration von < 60 µg/L abgeleitet werden.

## 4 Methoden zur Entfernung von Uran aus dem Grundwasser

Die meisten der Methoden, die zur Sanierung uranhaltiger Grundwässer angewendet werden, stammen aus der Erzaufbereitung. Diese Verfahren beruhen auf chemischer Fällung bzw. Mitfällung, Ionenaustausch oder Extraktion als Wirkungsmechanismus und erfordern in der Regel die Förderung und anschließende Behandlung des Wassers in überirdischen Aufbereitungsanlagen (englisch *pump and treat*). Es gibt jedoch auch Ansätze für die *in-situ* Sanierung in Form von permeablen reaktiven Wänden (PRBs) und künstlichen Feuchtgebieten (constructed wetlands) (IAEA 2002, 2004).

Anerkannte Verfahren der Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von Radionukliden sind Ionenaustausch, Umkehrosmose und Enthärtung. Speziell zur Entfernung von Uran eignen sich außerdem aktiviertes Aluminiumoxid und die Flockungfiltration (Jekel et al. 1989, U.S. EPA 2000, Jekel und Haberer 2004).

### 4.1 Aktive Verfahren (*pump and treat*)

Bei den aktiven Verfahren wird das kontaminierte Wasser im allgemeinen über Brunnen zu Tage gefördert, behandelt und anschließend über Schluckbrunnen stromaufwärts des Kontaminationsherdes wieder in das Grundwasser eingeleitet. Die Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Art der Wasseraufbereitung. Die üblichen Methoden werden hier kurz vorgestellt.

#### 4.1.1 Chemische Fällung

Die Entfernung von Radionukliden, Schwermetallen und gelösten Salzen aus Abwässern und Schlämmen der Erzaufbereitung erfolgt hauptsächlich durch chemische Fällung im Rahmen der Neutralisation mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (IAEA 2004). In Wasserwerken werden Fällungsreaktionen bei der Flockung und zum Teil bei der Enthärtung genutzt. Durch die Zugabe von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  als Flockungsmittel fallen Metallhydroxide im Wasser aus, an denen Partikel und gelöste Stoffe adsorbieren bzw. von denen sie eingeschlossen und mitgefällt werden (Jekel 2004). Analog dazu basiert die chemische Enthärtung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf der Bildung von  $\text{CaCO}_3$  (Stetter 2004). Die konventionellen Verfahren der Flockung und Enthärtung können so optimiert werden, dass Uran bis zu 95% bzw. 99% aus dem Wasser entfernt wird (Lee und Bondielli 1983, Sorg 1988, Jekel et al. 1989).

#### 4.1.2 Ionenaustausch

Das Prinzip des Ionenaustauschs beruht auf der Fähigkeit fester Stoffe, Kationen oder Anionen aus einer Elektrolytlösung aufzunehmen und durch eine äquivalente Menge anderer Ionen gleichen Ladungsvorzeichens zu ersetzen (Höll 2004). Die industrielle Urangewinnung hat viel zur Entwicklung von Ionenaustauschsystemen beigetragen. Dort werden stark basische Anionenaustauscher vielfach zur Aufkonzentrierung des aus dem Erz gelösten Urans aber auch zur Abwasseraufbereitung eingesetzt (IAEA 1993, 2004). Je nach verwendetem Austauscherharz werden Ablaufwerte bis zu 50 µg U/L erreicht (Jianguo et al. 2004).

Bei Versuchen zur Aufbereitung von Trinkwasser mit Anionenaustauschern konnte die Urankonzentration im Ablauf auf 1 bis 5 µg/L (Lee und Bondietti 1983, Sorg 1988, 1990, Zhang und Clifford 1994) bzw. um mehr als 95% auf < 1 bis ≤ 30 µg/L (Huikuri und Salonen 2000, Vaaramaa et al. 2000) reduziert werden.

#### 4.1.3 Membranfiltration

Kolloidal gelöste Partikel aber auch ein- und mehrwertige Ionen können durch Druckfiltration über eine halbdurchlässige Membran aus wässrigen Lösungen abgetrennt werden. Porengröße und Ladung der Membran bestimmen, welche Wasserinhaltsstoffe zurückgehalten werden. Es wird zwischen Umkehrosmose (0,1 bis 1 nm Poredurchmesser der Membran), Nanofiltration (~0,5 bis ~8 nm) und Ultrafiltration (3 bis 100 nm) unterschieden.

Aufgrund ihrer Größe werden Uranylkomplexe sehr gut von konventionellen Umkehrosmose- und Nanofiltrationsanlagen zurückgehalten. Bei der Aufbereitung von carbonathaltigem Wasser (Raff und Wilken 1999), salinem Brunnenwasser (Huikuri et al. 1998) und Abwasser aus der Uranerzaufbereitung (Ring et al. 2004) wurden je nach Art der Membran, Wasserzusammensetzung und pH-Wert zwischen 95,6% und 99,8% des Urans entfernt und so Ablaufkonzentrationen von 20 bis ≤ 1 µg U/L erreicht. Durch Komplexierung des Urans mit Polyethylenimin konnte die Urankonzentration auch mit Ultrafiltration auf 10 µg/L reduziert werden (Kryvoruchko et al. 2004).

#### 4.1.4 Bioremediation

Uran kann ebenfalls durch Adsorption an oder Inkorporation in Biomasse (Bakterien, Pilze, Algen und Pflanzen) aus dem Wasser entfernt werden (Roig et al. 1995, Macaskie 1997, Roig et al. 1997, Yang und Volesky 1999, Genc et al. 2003, Kalin et al. 2004, Overall und Parry 2004, Pollmann et al. 2006).

Außerdem gibt es Bakterien, die eine enzymatische Reduktion von U(VI) zu U(IV) bewirken und so die Fällung von Uran z.B. in Form von Uraninit herbeiführen (Lovley und Phillips 1992a, b, Abdelouas et al. 1998, Abdelouas et al. 1999b, Abdelouas et al. 2000, Lutze et al. 2002, Gu und Chen 2003, Beyenal et al. 2004). Grundsätzlich können Bioremediationsverfahren nicht nur in oberirdischen Anlagen, sondern auch in-situ, d.h. direkt in der gesättigten Bodenzone und den wasserführenden Gesteinsschichten, angewendet werden. Feldtests und neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass es in Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung und der vorhandenen Minerale zur Hemmung der mikrobiellen Reduktion bzw. zur Rückoxidation und dadurch zur Remobilisierung des Urans kommen kann (Wielinga et al. 2000, Senko et al. 2002, Brooks et al. 2003, Istok et al. 2004, Sani et al. 2004, Gu et al. 2005, Wan et al. 2005).

## 4.2 Passive Verfahren

Die aktiven pump and treat Verfahren führen nicht immer zum gewünschten Erfolg. Bei ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen oder schlechter Löslichkeit der Schadstoffe können der Porenraum und das anstehende Gestein des Grundwasserleiters als Schadstoffspeicher fungieren. Diese würden die Schadstoffe im Fall einer aktiven hydraulischen Sanierungsmaßnahme nur sehr langsam wieder ans Grundwasser abgeben, so dass lange Zeiträume erforderlich wären, um nennenswerte Schadstoffmengen aus dem Untergrund zu entfernen (Mackay und Cherry 1989, Teutsch et al. 1996).

Da der Betrieb von Pumpensystemen über mehrere Jahre hinweg sehr kostenintensiv ist, sind in diesen Fällen die sogenannten passiven Verfahren interessant. Dazu gehören:

- kontrollierte Selbstreinigung (monitored natural attenuation),
- Feuchtgebiete (constructed wetlands),
- permeable reaktive Barrieren (PRBs).

Natural attenuation basiert auf der natürlichen Selbstreinigungskraft des Grundwasserleiters. Dabei werden organische Schadstoffe von den autochthonen Mikroorganismen abgebaut, während Schwermetalle durch Sorptionsprozesse zurückgehalten werden (Mulligan und Yong 2004, Rügner et al. 2006). Eine spätere Desorption und Remobilisierung der Schwermetalle kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Deshalb gibt es nur wenig Ansätze der kontrollierten Selbstreinigung für Schwermetalle (Achten und Altenbockum 2003, Lin und Puls 2003, Zänker et al. 2003).

Im Sediment natürlicher Feuchtgebiete reichern sich Schwermetalle wie Uran, Kupfer, Blei, Zink und Arsen an, so dass die Feuchtgebiete als Filter für Grund- und Oberflächenwasser wirken (Owen und Otton 1995, Kaplan und Serkiz 2001, Coetzee et al. 2002). Dieser Prozess läuft in drei Schritten ab. Zuerst erfolgt die Fixierung des Urans bzw. der Metalle an der Oberfläche oder im Inneren von Wasserpflanzen und Algen. Anschließend gelangt die abgestorbene Biomasse mit dem gebundenen Uran in das Sediment. Dort wird die Biomasse unter Sauerstoffzehrung abgebaut, während das Uran bei dem sich einstellenden niedrigen Redox-Potenzial reduziert und in Form von stabilen Fällungsprodukten Teil des Sedimentes wird (Kalin et al. 2004). Diese natürliche Prozessabfolge wird in künstlich angelegten Feuchtgebieten zur Aufbereitung von schwermetallhaltigen Bergbauabwässern genutzt (Kalin et al. 2002, Overall und Parry 2004, Ring et al. 2004).

Die Technik der permeablen reaktiven Barrieren wird im folgenden Kapitel ausführlicher behandelt.

## 5 Permeable reaktive Barrieren

### 5.1 Grundlagen

Permeable reaktive Wände oder Barrieren (englisch: permeable reactive barriers, PRBs) werden als ein relativ neues Verfahren zur in-situ Grundwassersanierung angewendet. Das Grundprinzip der PRBs besteht darin, reaktives Material in die gesättigte Bodenzone einzubringen, so dass es von kontaminiertem Grundwasser aufgrund des natürlichen Gefälles durchströmt wird. Auf dem Weg durch die PRB werden organische und anorganische Schadstoffe durch das reaktive Material entweder zu unschädlichen Verbindungen umgesetzt oder effektiv in diesem zurückgehalten, wie Abb. 5-1 veranschaulicht. Zu den wichtigsten in PRBs ablaufenden Prozessen gehören Redox-Reaktionen, Fällungsreaktionen, Adsorption, Ionenaustausch und biologischer Abbau (Scherer et al. 2000, Simon und Meggyes 2000, Carey et al. 2002).

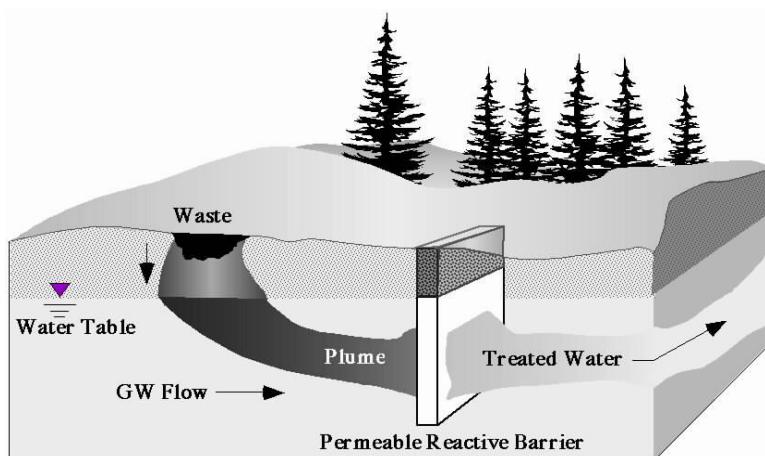


Abb. 5-1: Grundprinzip einer permeablen reaktiven Wand

Historisch betrachtet wurden die ersten permeablen reaktiven Barrieren als Kalksteindränagen bereits in den 70er Jahren zur Sanierung von sauren Grubengewässern (acid mine drainage, AMD) eingesetzt (Pearson und McDonnel 1975, Hedin et al. 1994).

Ein Entwicklungssprung vollzog sich jedoch Anfang der 90er Jahre, wie erste Patente (Cohen 1991, Cherry et al. 1993, Gillham 1993) und die Vielzahl von Veröffentlichungen zum Thema PRBs (Scherer et al. 2000) belegen, nachdem Gillham und O'Hannesin ein Konzept einer PRB auf Basis von Eisengranulat zur in-situ Sanierung von mit CKW kontaminiertem Grundwasser vorschlugen (Gillham und O'Hannesin 1992, 1994). Seitdem wurden bis zum Jahr 2005 weltweit ca. 200 reaktive Wände installiert, von denen sich allein 120 in den USA befinden (ITRC 2005) im Vergleich zu 20 bis 30 PRBs in Europa (davon elf in

Deutschland) und wenigen Anwendungen in Japan und Australien (Birke et al. 2004).

PRBs werden mit geotechnischen Methoden des Ingenieurtiefbaus meist als vollflächig durchströmte Reinigungswände oder nach dem patentierten Funnel-and-Gate-Prinzip (Cherry et al. 1993, Starr und Cherry 1994) realisiert, bei dem hydraulische Sperren den Grundwasserstrom gut durchlässigen reaktiven Elementen zuführen (Abb. 5-2). Außerdem kommen mit reaktivem Material gefüllte Brunnenreihen und Injektionssysteme zur Anwendung. Eine Abwandlung des Funnel-and-Gate-Systems ist das sogenannte Drain-and-Gate-System, wo Drainagen oder sehr gut durchlässige Schichten anstelle von Dichtwänden eingesetzt werden, um den Grundwasserstrom zur reaktiven Zone zu leiten. Generell müssen die Bauform und Bauweise jedoch an die hydrogeologischen und sonstigen Gegebenheiten des jeweiligen Standortes angepasst werden (Beitingen 1998, Gavaskar et al. 1998, Day et al. 1999, Gavaskar et al. 2000, Meggyes und Simon 2000, Meggyes 2005). Derzeit geht der Trend weg von den klassischen Bauweisen, die keine oder nur sehr geringe Eingriffsmöglichkeiten bieten, hin zu Konstruktionen, die auch nachträglich noch den Zugang zu und die Kontrolle des reaktiven Materials zulassen (z.B. Schachtbauwerke) oder die homogene Durchströmung des reaktiven Materials langfristig gewährleisten (z.B. Drain-and-Gate) (Birke et al. 2004).

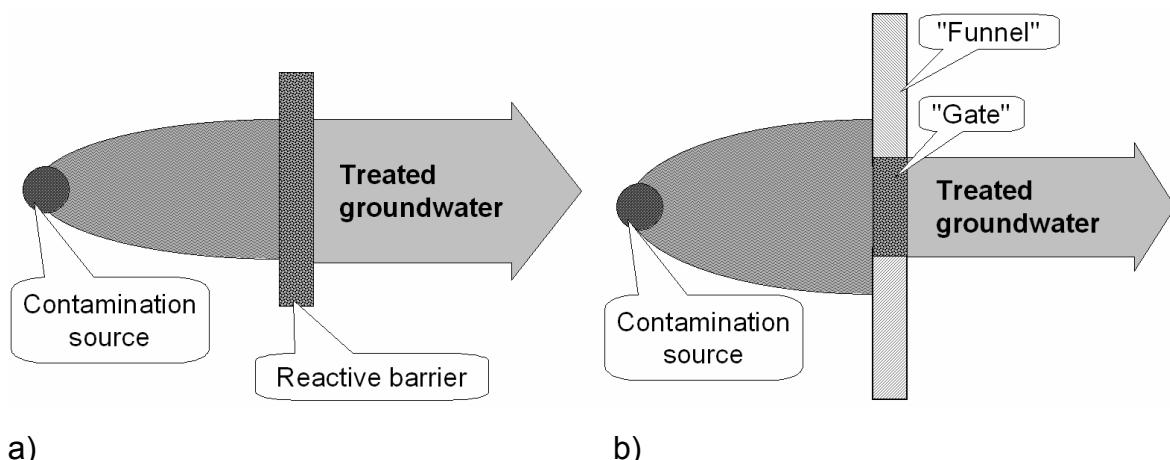


Abb. 5-2: Klassische PRB-Bauweisen a) vollflächig durchströmte Wand, b) Funnel-and-Gate-System (Roehl et al. 2005a)

Die Materialien, die in reaktiven Wänden zum Einsatz kommen, müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen: Geeignete Materialien zeichnen sich durch eine hohe und dauerhafte Reaktivität aus, so dass Schadstoffe in der PRB über längere Zeiträume (Jahrzehnte) hinweg schnell und effektiv abgebaut bzw. fixiert werden. Weiterhin müssen die Materialien in ausreichender Menge und

zu günstigen Preisen verfügbar sein, sie müssen von ihren hydraulischen Eigenschaften her eine ausreichende Permeabilität der PRB gewährleisten und sie dürfen keine schädlichen Veränderungen des Grundwassers im Abstrom der PRB hervorrufen. Außerdem müssen die Materialeigenschaften z.B. hinsichtlich mechanischer Stabilität und Korngrößenverteilung mit der in Betracht gezogenen Konstruktionsweise kompatibel sein (Gavaskar et al. 1998, Gavaskar et al. 2000, Naftz et al. 2000b).

Am häufigsten wird in PRBs elementares Eisen ( $Fe^0$ ) zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) eingesetzt. Aber auch bei Schadensfällen mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), Chrom oder Arsen hat sich  $Fe^0$  bewährt. Neben  $Fe^0$  gibt es jedoch noch eine Vielzahl weiterer Materialien, die zum Teil für einen speziellen Schadensfall entwickelt wurden. Dazu gehören unter anderem Eisenoxide bzw. -hydroxide, Kalkstein, Kompost, Dithionit ( $S_2O_4^{2-}$ ), Torf, Aktivkohle, Knochenkohle, Phosphate (Apatite, Knochenmehl), Zeolithe und synthetische Austauscherharze (Scherer et al. 2000, ITRC 2005).

In Abhängigkeit von der Konstruktionsweise, dem verwendeten reaktiven Material, den Schadstoffen, die aus dem Grundwasser entfernt werden, und den ablaufenden Prozessen sind für PRBs viele verschiedene Bezeichnungen gebräuchlich. In der Literatur ist unter anderem die Rede von geochemischen Barrieren, chemischen Barrieren, permeablen reaktiven Wänden, porösen reaktiven Wänden, durchströmten Reinigungswänden, in-situ Eisenwänden sowie permeablen und biologischen Reaktionswänden.

Als Vorteile reaktiver Wände gegenüber den sogenannten Pump-and-Treat-Verfahren werden eine höhere Kosteneffektivität, ein besserer Arbeitsschutz und die Tatsache genannt, dass eine Nutzung des Grundstücks trotz laufender Sanierung möglich ist, weil es so gut wie keine oberirdischen Komponenten gibt (Morrison et al. 2002d, Bronstein 2005). Letzteres erhöht nicht nur den Grundstückswert, sondern auch die Akzeptanz der Bevölkerung.

PRBs zählen zu den (semi-)passiven Sanierungsverfahren und zeichnen sich durch niedrige Betriebs- und Wartungskosten aus, da kein aktives Pumpen notwendig ist. Deshalb sind PRBs vor allem dann wirtschaftlich attraktiv, wenn lange Standzeiten gegenüber aktiven Verfahren erreicht werden. Keine der bislang installierten Wände ist jedoch älter als 15 Jahre, so dass es zurzeit kaum Erfahrungswerte über die Langzeitstabilität von reaktiven Wänden gibt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die langfristige Leistungsfähigkeit von PRBs mit Hilfe von Laborversuchen und Modellen zu prognostizieren (Gavaskar

et al. 2002).

## 5.2 PRBs für organische Schadstoffe

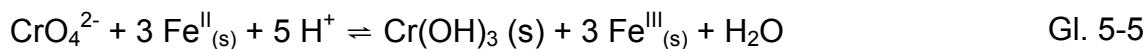
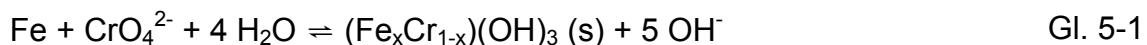
Das Hauptanwendungsgebiet von reaktiven Wänden ist bisher die Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus verunreinigtem Grundwasser. In 83 kommerziellen PRBs und 37 Pilotanlagen von ca. 200 installierten PRBs weltweit werden CKW durch elementares Eisen über den Mechanismus der reduktiven Dehalogenierung (Matheson und Tratnyek 1994) zersetzt (ITRC 2005). Die erste Pilotanlage für CKW wurde 1991 im kanadischen Borden, Ontario installiert (O'Hannesin und Gillham 1998), während die erste kommerzielle  $Fe^0$ -PRB seit 1994 in Sunnyvale, Kalifornien in Betrieb ist (Warner et al. 2005).

Außerdem werden unterschiedliche organische Substrate und / oder Sauerstoff in reaktiven Wänden bzw. Zonen eingesetzt, um einen biologischen Abbau von CKW, aromatischen Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Schadstoffen im Untergrund zu induzieren. Die Adsorption von polyzyklischen Aromaten (PAK) und Pestiziden an Aktivkohle hat sich ebenfalls bewährt. Eine Übersicht über einige Standorte, an denen diese PRB-Varianten angewandt werden befindet sich in Anhang A.1.1

## 5.3 PRBs für anorganische Schadstoffe

Mit der Technik der reaktiven Wände können auch Schwermetalle wie Arsen, Blei, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Nickel und Zink, Radionuklide wie Uran, Technetium und Strontium ( $^{90}Sr$ ) sowie Anionen wie Nitrat, Phosphat, Sulfat und Fluorid aus dem Grundwasser oder aus sauren Grubenwässern entfernt werden (ITRC 1999, Blowes et al. 2000, Ott 2000, Naftz et al. 2002b, Bronstein 2005).

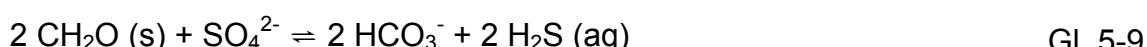
Dabei wird ebenfalls vielfach elementares Eisen eingesetzt, das eine Reihe von Schwermetallen über unterschiedliche Mechanismen immobilisiert. So werden Chromat (Powell et al. 1995, Pratt et al. 1997, Puls et al. 1999, Alowitz und Scherer 2002), Cadmium (Shokes und Möller 1999) und Kupfer reduktiv gefällt (Gl. 5-1 bis Gl. 5-3), während Zink bei hohen Sauerstoffgehalten und pH-Werten gut an den Korrosionsprodukten des Eisens adsorbiert (Rangsivek und Jekel 2005). Arsen und Antimon werden mit Eisenhydroxiden mitgefällt (Shokes und Möller 1999). Für die Reduktion von Chromat kommt auch Dithionit ( $S_2O_4^{2-}$ ) als Reduktionsmittel (Gl. 5-4 und Gl. 5-5) in Frage, wobei ubiquitär vorkommendes strukturell gebundenes Eisen ebenfalls an der Reaktion beteiligt ist (Fruchter et al. 1997, Vermeul et al. 2002).



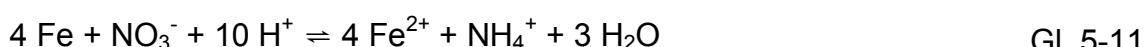
Bei stark sauren Wässern (AMD) hat sich Kalkstein als reaktives Material bewährt, da dessen Auflösung Säure verbraucht (Gl. 5-6). Durch den resultierenden pH-Anstieg werden Schwermetalle ( $\text{M}^{2+}$ ) in Form von Hydroxiden (Gl. 5-7) und Carbonaten (Gl. 5-8) ausgefällt (Morrison et al. 2002d).



Oft enthält AMD nicht nur Schwermetalle, sondern auch sehr hohe Sulfatkonzentrationen. In diesen Fällen werden mit organischen Substraten wie Kompost oder Holzspäne, die gute Wachstumsbedingungen für sulfat- und metallreduzierende Mikroorganismen schaffen (Gl. 5-9 mit  $\text{CH}_2\text{O}$  (s) als allgemeine Summenformel für Biomasse), gute Erfolge erzielt, da Schwermetalle in Form von Sulfiden ausgefällt werden (Gl. 5-10) (McGregor et al. 2002, Jarvis et al. 2006).



Nitrat kann durch Reduktion mit  $\text{Fe}^0$  (Gl. 5-11) aus dem Grundwasser entfernt werden (Alowitz und Scherer 2002). Außerdem gibt es positive Erfahrungen mit Denitrifikationsbarrieren, in denen organisches Material wie z.B. Sägemehl (Schipper und Vojvodic-Vukovic 2001, Schipper et al. 2004) oder Mischungen aus Rindenmulch, Sägemehl und Kompost (Robertson et al. 2000) als Kohlenstoffquelle für den heterotrophen Abbau von Nitrat aus dem Grundwasser dient.



In einer Studie zur in-situ Sanierung uran- und molybdänhaltigen Grundwassers wurden 24 verschiedene Materialien auf ihre Eignung zur Anwendung in chemischen Barrieren getestet (Morrison und Spangler 1992). In bezug auf Uran

wurden die besten Ergebnisse mit Flugasche, HAP,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ , hydratisiertem Kalk ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), Torf und Braunkohle erzielt. Mit Hämatit, Goethit und Magnetit wurde ein Uranrückhalt von ca. 67%, 43% und 17% erreicht. Elementares Eisen wurde erstmals 1995 erfolgreich im Labor getestet (Cantrell et al. 1995). Zurzeit existieren fünf PRBs für Uran in den USA und eine experimentelle PRB in Ungarn, die alle elementares Eisen als reaktives Material nutzen (Tab. 5-1). Lediglich in Fry Canyon werden zusätzlich auch amorphes Eisen(III)hydroxid (AFO) und Phosphate erprobt.

Tab. 5-1: Permeable reaktive Barrieren für Uran

Standort	Installationsdatum	Bauweise	Reaktives Material
Durango, Colorado, USA	Oktober 1995	Reaktor	$\text{Fe}^0$
Fry Canyon, Utah, USA	September 1997	F & G <sup>a</sup>	$\text{Fe}^0$ , AFO, Phosphat
Oak Ridge, Tennessee; USA	November 1997	D & G <sup>b</sup>	$\text{Fe}^0$
Monticello, Utah, USA	Juni 1999	F & G	$\text{Fe}^0$
Canon City, Colorado, USA	Juni 2000	F & G	$\text{Fe}^0$
Mecsek Ore, Pécs, Ungarn	August 2002	CRB <sup>c</sup>	$\text{Fe}^0$

<sup>a</sup> Funnel-and-Gate

<sup>b</sup> Drain-and-Gate

<sup>c</sup> vollflächig durchströmte PRB (continuous reactive barrier)

In Durango wurden in vier Versuchsreaktoren verschiedene Eisenmaterialien getestet. Während die Urankonzentration im Ablauf der Reaktoren mit Stahlwolle über 738  $\mu\text{g U/L}$  betragen, wurden mit Ziegeln aus aufgeschäumtem  $\text{Fe}^0$  bzw. Eisengranulat Ablaufwerte unter 5  $\mu\text{g/L}$  erreicht. Nach 3 Jahren mussten die  $\text{Fe}^0$ -Ziegel wegen zu großem Permeabilitätsverlust ausgebaut werden und auch beim  $\text{Fe}^0$ -Granulat verstärkten sich nach 5 Jahren die Anzeichen abnehmender Durchlässigkeit (Dwyer et al. 1996, Yarmoff und Amrhein 2000, Korte 2001, Matheson et al. 2002, Morrison et al. 2002b, c, U.S. DOE 2004).

Ähnliche Erfahrungen wurden an den anderen Standorten gemacht (Wilkowske et al. 2002, FRTR 2004a, Biermann et al. 2005, U.S. DOE 2005e). Urankonzentrationen von bis zu 12 mg U/L (Fry Canyon) im Zulauf wurden durch die PRBs auf unter 24  $\mu\text{g/L}$  abgesenkt. An allen Standorten gab es jedoch auch mehr oder minder stark ausgeprägte Anzeichen für eine Veränderung der hydraulischen Fließbedingungen, die zum Teil bereits nach 8 Monaten auftraten (Canon City). In Canon City kam es infolge des Permeabilitätsverlustes der PRB stromaufwärts zu einem Anstieg des Grundwasserspiegels, der nach 44 Monaten Laufzeit der PRB aktive Wasserhaltungsmaßnahmen erforderte (U.S. DOE 2005e). Ebenfalls wegen mangelnder hydraulischer Durchlässigkeit

der PRB wurde in Monticello nach 4 Jahren zusätzlich ein passiv betriebener ex situ Fe<sup>0</sup>-Reaktor installiert (U.S. DOE 2005b, c, d).

Einen Überblick über Standorte, an denen permeable reaktive Barrieren für anorganische Schadstoffe angewendet werden gibt Anhang A.1.2. Weitere Informationen zu den PRBs für Uran befinden sich im Anhang A.1.3.

#### **5.4 Langzeitbeständigkeit**

Die Langzeiteffektivität von permeablen reaktiven Wänden ist die entscheidende Größe für den Erfolg dieser Technologie. Da das Gros der Sanierungskosten für Untersuchungen im Vorfeld und die Installation der PRB anfällt, steigt die wirtschaftliche Attraktivität von PRBs mit zunehmenden effektiven Standzeiten. Allerdings kann es zu hohen zusätzlichen Kosten kommen, wenn eine reaktive Wand die Sanierungsziele nicht oder nicht über den gesamten avisier-ten Zeitraum erreicht. Dies gilt vor allem für Konstruktionen, bei denen keine nachträglichen Veränderungen vorgesehen sind und die keinen Zugriff auf das reaktive Material oder keine Beeinflussung des Fließregimes zulassen. Für die Wirksamkeit einer reaktiven Wand müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Beständigkeit des reaktiven Materials und seiner Reaktivität im Grundwasser,
2. Erfassung der Schadstofffahne durch die PRB bei möglichst gleichmäßiger Durchströmung des reaktiven Materials,
3. ausreichende Kontaktzeit zwischen reaktivem Material und Schadstoff für dessen Abbau bzw. Immobilisierung.

Alle Prozesse, die sich negativ auf einen dieser Punkte auswirken, wirken sich folglich auch negativ auf die Langzeiteffektivität von permeablen reaktiven Wänden aus. Dazu gehören zum Beispiel:

- Verbrauch des reaktiven Materials (z.B. durch Reaktion mit dem Schadstoff oder anderen Wasserinhaltsstoffen),
- Abnahme der Zugänglichkeit bzw. Reaktivität des reaktiven Materials (z.B. durch Veränderungen an der Oberfläche),
- Veränderung der Strömungsverhältnisse (z.B. durch saisonale Schwankungen, extreme Wetterereignisse oder anthropogene Eingriffe in den Wasserhaushalt),
- Bildung bevorzugter Fließwege durch die reaktive Wand,
- Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit des reaktiven Materials (z.B. durch Mineral- oder Gasbildung im Porenraum).

Ob bzw. in welchem Ausmaß diese Prozesse in einer PRB ablaufen, hängt von der Art des reaktiven Materials und der Schadstoffe aber auch sehr stark von

den hydrogeologischen Standortbedingungen sowie der Zusammensetzung des Grundwassers ab. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass eine ungenügende Durchströmung des reaktiven Materials bzw. zu kurze Verweilzeiten in der PRB die Hauptursachen dafür sind, wenn die Sanierungsziele nicht oder nicht mehr erreicht werden (Gavaskar et al. 2000, Vogan 2003). Diese Probleme basieren oft auf einer unzulänglichen Standorterkundung sowie einer nicht ausreichenden Berücksichtigung der Heterogenität des Grundwasserleiters, zum Teil aber auch auf nicht erkannten Mängeln bei der Installation der PRB, die zu einer zu geringen Permeabilität oder zu bevorzugten Fließwegen führen (Korte 2001). Außerdem kann es durch die Interaktion des reaktiven Materials mit dem Grundwasser zu einer verminderten hydraulischen Durchlässigkeit kommen. Dies wird am Beispiel des elementaren Eisens, das am häufigsten in reaktiven Wänden eingesetzt wird (ITRC 2005), erläutert.

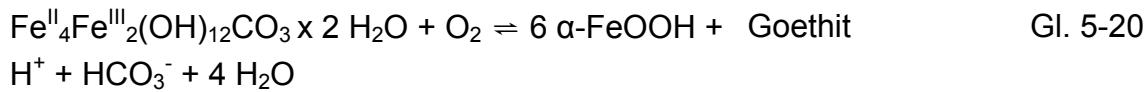
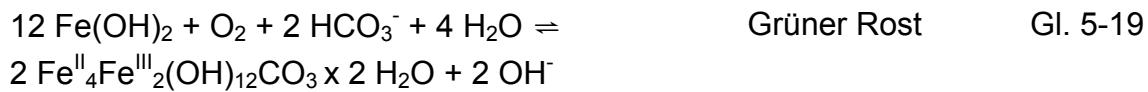
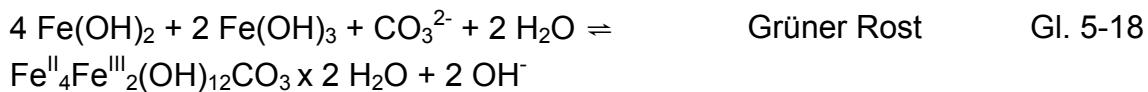
Das Eisen reagiert nicht nur, wie gewünscht, mit den jeweiligen Schadstoffen (z.B. Gl. 5-1 bis Gl. 5-3 und Gl. 5-11), sondern auch mit dem Wasser. Dieser Prozess, der als elektrochemische Korrosion des Eisens bezeichnet wird, findet sowohl unter oxischen (Gl. 5-12) als auch unter anoxischen (Gl. 5-13) Bedingungen statt.



In beiden Fällen entstehen Hydroxidionen, d. h. es kommt zu einem Anstieg des pH-Wertes. Außerdem laufen Folgereaktionen ab, bei denen Eisenhydroxide ausfallen (Gl. 5-14 bis Gl. 5-21 nach (Cornell und Schwertmann 1996), Formel für Grünen Rost nach (Drissi et al. 1995)).

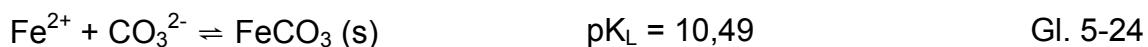
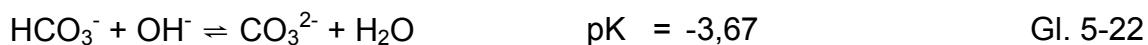
Die gebildeten Eisenhydroxide, –oxihydroxide und –oxide sind im neutralen bis basischen pH-Bereich schwerlöslich und scheiden sich auf der Oberfläche des  $\text{Fe}^0$  ab. Frische Eisenhydroxide sind schlecht kristallin, sehr voluminös und porös. Im Laufe der Zeit kommt es zu Umlagerungen, Dehydrierung, weiterer Oxidation und zunehmender Kristallinität.





Die Korrosion des Eisens ist eine unvermeidbare Nebenreaktion, die die Wirksamkeit reaktiver Wände sowohl in positiver als auch in negativer Hinsicht beeinflussen kann. Einerseits können Schadstoffe mit den Eisenhydroxiden mitgefällt (Shokes und Möller 1999) oder an diesen adsorbiert (Rangsivek und Jekel 2005) werden. Andererseits wird  $\text{Fe}^0$  verbraucht und es kommt zu einer Verringerung der Porosität, was eine Abnahme der Permeabilität zur Folge haben kann. Durch die Rostschicht auf der  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche kann auch die Reaktivität des Eisens vermindert werden, wenn der für Redox-Reaktionen relevante Elektronentransfer behindert wird (Scherer et al. 1998). Außerdem kann der bei der anaeroben Reduktion von  $\text{Fe}^0$  entstehende Wasserstoff Poren für Wasser unzugänglich machen (Soares et al. 1991). Dies beeinträchtigt sowohl die Reaktivität des Eisens (Köber et al. 2002) als auch die Permeabilität von PRBs, da veränderte Fließwege hervorgerufen werden, es sei denn, autochthone Mikroorganismen verbrauchen den Wasserstoff (Scherer et al. 2000). Dann können jedoch die Mikroorganismen selbst durch die Bildung von Biofilmen (Biofouling) die Zugänglichkeit der reaktiven Materialien herabsetzen und die Poren verstopfen (Vandevivere und Baveye 1992).

Auch der durch die Korrosion des Eisens hervorgerufene pH-Anstieg spielt für die Permeabilität eine Rolle, weil der pH-Wert die Speziation und die Löslichkeit anderer Wasserinhaltsstoffe kontrolliert. Hohe pH-Werte bewirken zum Beispiel eine Umwandlung von  $\text{HCO}_3^-$  in  $\text{CO}_3^{2-}$  (Gl. 5-22), wodurch das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) des Calcits ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. des Siderits ( $\text{FeCO}_3$ ) erhöht und dessen Fällung begünstigt wird (Gl. 5-23 und Gl. 5-24) (Reardon 1995).



Neben den Eisenoxihydroxiden sind Carbonate und FeS (Gl. 5-10) die Minerale, die am häufigsten bei Laborversuchen mit  $Fe^0$  bzw. in  $Fe^0$ -PRBs angetroffen werden (Gu et al. 1999, Yabusaki et al. 2001, Furukawa et al. 2002). Die Bildung von Mineralen führt zur Abnahme der Porosität und in einigen Fällen durch Zementierung bzw. Verockerung des reaktiven Materials vor allem an der Anströmfläche auch zum Permeabilitätsverlust von PRBs (Mackenzie et al. 1999, Morrison 2003, Liang et al. 2005, U.S. DOE 2005e).

Die Geschwindigkeit der Korrosion des Eisens und die Art der sich dabei bildenden Reaktionsprodukte hängen unter anderem von der Zusammensetzung des Wassers, dem pH-Wert und den Fließgeschwindigkeiten bzw. den Kontaktzeiten ab (Roehl et al. 2005a). So bewirken z.B. gelöster Sauerstoff, Nitrat (Alowitz und Scherer 2002, Kamolpornwijit et al. 2003), Sulfat (Olowe und Genin 1991, Gui und Devine 1994, Gu et al. 1999) und Carbonat (Gu et al. 1999, Agrawal et al. 2002) eine Beschleunigung der Korrosion und eine damit einhergehende verstärkte Ausfällung von Mineralen und Bildung von Wasserstoff. Heterogene Fließbedingungen hingegen führen zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Reaktionsprodukte und somit zu bevorzugten Fließwegen, d.h. kürzeren Verweilzeiten (Kamolpornwijit et al. 2003).

In vielen Untersuchungen mit  $Fe^0$  als reaktivem Material in Säulenversuchen aber auch in Feldstudien zu reaktiven Wänden wurden mit unterschiedlichen Methoden eine Vielzahl von Oberflächenfällungsprodukten identifiziert. Aufgrund der hohen Anforderungen an die analytischen Methoden gibt es jedoch nur wenig Informationen über die räumliche und zeitliche Variabilität bzw. Stabilität dieser Mineralphasen (Kohn et al. 2005), was die Entwicklung von Modellen bzw. genaue Vorhersagen erschwert. Numerische Ansätze, die Fällungsreaktionen und Porositätsverlust unter heterogenen Fließbedingungen berücksichtigen, prognostizieren frühestens nach 30 Jahren eine nennenswerte Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit von PRBs (Li und Benson 2005).

Ein Vergleich von Erfahrungsberichten zeigt, dass sich die Reaktionsprodukte in unmittelbarer Nähe der aufstromseitigen Grenzfläche des reaktiven Materials akkumulieren und nur wenige Zentimeter in die reaktive Wand eindringen. Dadurch ergibt sich bei den meisten der installierten PRBs in diesem Bereich ein Porositätsverlust von 1% bis 5% pro Jahr (Roehl et al. 2005a). Trotzdem gibt es nur in den wenigsten Fällen Probleme hinsichtlich der hydraulischen Durchlässigkeit und es wird mit einer durchschnittlichen effektiven Lebensdauer von 10 bis 15 Jahren für  $Fe^0$ -PRBs gerechnet (Vogan 2003).

Während PRBs für chlorierte Kohlenwasserstoffe vor allem in den USA als

Stand der Technik gelten, gibt es erst wenige Anwendungen reaktiver Wände zur Sanierung uranhaltigen Grundwassers. Dabei wurden an drei der sechs Standorte innerhalb von 6 Jahren deutliche Permeabilitätsverluste und die Herausbildung bevorzugter Fließwege beobachtet, die ein Eingreifen erfordern. Nicht abschließend geklärt sind die Art und die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse der eigentlichen Schadstofffixierung sowie der Nebenreaktionen in Abhängigkeit von den Randbedingungen. Dadurch lassen sich nur sehr bedingt Vorhersagen hinsichtlich der langfristigen Wirksamkeit solcher Systeme machen. Der Kostenvorteil reaktiver Wände wird jedoch nur bei langen Standzeiten wirksam. Die Entwicklung möglichst einfacher Prognosemodelle stellt damit eine wichtige Voraussetzung dafür dar, dass sich reaktive Wände als Sanierungsmethode durchsetzen können.

## 6 Modellsysteme

### 6.1 Uran und Eisen

Elementares Eisen ist das am häufigsten in reaktiven Wänden eingesetzte Material (Korte 2001, ITRC 2005). Eisen ist sehr reaktiv und wird aufgrund seines niedrigen Redoxpotenzials im Kontakt mit Wasser schnell oxidiert (Gl. 6-1). Dabei gehen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Lösung und die abgegebenen Elektronen werden in einer von drei möglichen Reaktionen verbraucht. In Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff wird dieser sowohl in sauren bis neutralen (Gl. 6-2) als auch in alkalischen Wässern (Gl. 6-3) reduziert. In Abwesenheit von Sauerstoff kommt es dagegen zur Reduktion von Wasserstoff (Gl. 6-4) (Cornell und Schwertmann 1996).



Die angegebenen Standardpotenziale  $E_H^\circ$  gelten bei Standardbedingungen ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$ ,  $a_i = 1 \text{ mol/L}$ ) und beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode, deren Standardpotenzial gemäß Konvention gleich Null ist (Gl. 6-4). Bei Abweichung von Standardbedingungen kann das Redoxpotenzial  $E_H$  der Halbreaktion  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z \text{e}^-$  mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden:

$$E_H = E_H^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad \text{Gl. 6-5}$$

- mit R: universelle Gaskonstante,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 T: Temperatur K  
 F: Faradaykonstante,  $96490 \text{ C mol}^{-1}$   
 z: Anzahl der an der Reaktion beteiligen Elektronen  
 $a_{\text{Ox}}$ : Aktivität der oxidierten Spezies, mol/L  
 $a_{\text{Red}}$ : Aktivität der reduzierten Spezies, mol/L

Die Gesamtreaktion der elektrochemischen Korrosion des Eisens kann für oxische bzw. anoxische Verhältnisse mit Gl. 5-12 bzw. Gl. 5-13 dargestellt werden. In beiden Fällen kommt es zu einem Anstieg des pH-Werts, wodurch Eisenoxihydroxide ausfallen (Gl. 5-14 bis Gl. 5-21). Demzufolge liegt Eisen in

wässrigen Systemen nicht nur als elementares  $\text{Fe}^0$  sondern immer auch in den Oxidationsstufen  $\text{Fe}(\text{+II})$  und  $\text{Fe}(\text{+III})$  vor (Abb. 6-1) (Cornell und Schwertmann 1996). Eisen kann in allen Formen mit gelösten Schwermetallen und auch mit Uran reagieren. Im Folgenden wird der Stand des Wissens zur Reaktion von Uran mit elementarem Eisen bzw. mit dessen verschiedenen Korrosionsprodukten erläutert.

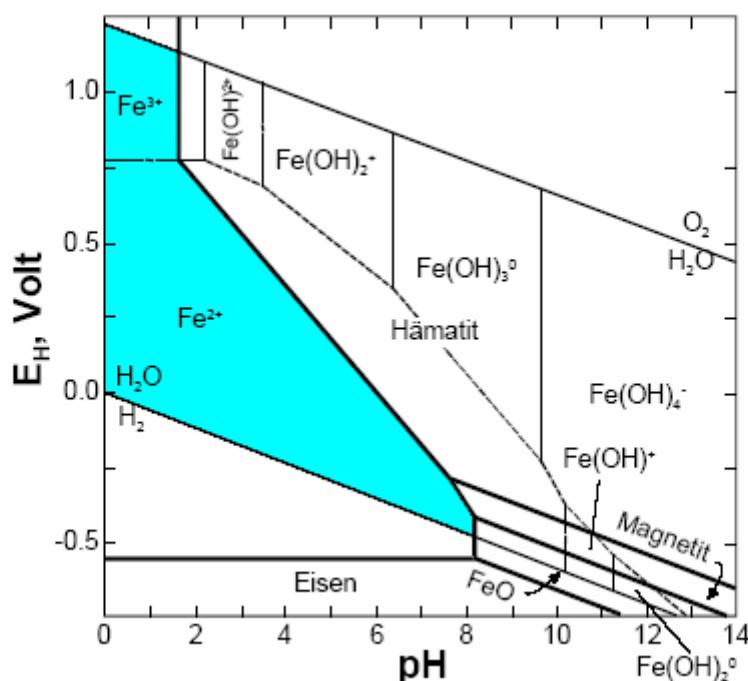
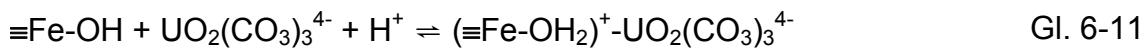
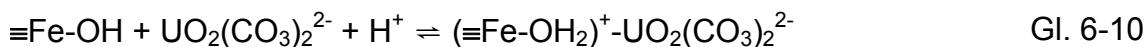
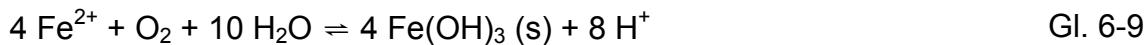


Abb. 6-1: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Eisen-Wasser-System bei 25°C und einer Aktivität der Eisenspezies von  $10^{-5}$  mol/L. Gestrichelte Linien begrenzen die Stabilitätsfelder gelöster Spezies, durchgehende Linien kennzeichnen die Prädominanzfelder von Festphasen. Im schattierten Bereich ist gelöstes Eisen stabil (Burmeier et al. im Druck).

### 6.1.1 Uran und elementares Eisen

Cantrell et al. verwendeten  $\text{Fe}^0$  erstmals zur Entfernung von Uran aus wässriger Lösung und schlugen drei mögliche Reaktionsmechanismen vor:

1. Reduktion des sechswertigen Urans zu schwerlöslichem amorphen Uraninit ( $\text{UO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$  am, Gl. 6-6 und Gl. 6-7),
2. Adsorption an Korrosionsprodukten des Eisens (Gl. 6-9 bis Gl. 6-11, nach (Hsi und Langmuir 1985) und
3. eine Kombination aus reduktiver Fällung und Adsorption an frischen Korrosionsprodukten (Cantrell et al. 1995).



Das Redoxpotenzial der Gl. 6-6 kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung durch Einsetzen der Standardpotenziale und Konstanten berechnet werden (Farrell et al. 1999):

$$E_H = 0,661 + 0,0295 \log \frac{a_{\text{UO}_2^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad \text{Gl. 6-12}$$

Der Reaktionsmechanismus zwischen Uran und  $\text{Fe}^0$  wurde in vielen weiteren Laborstudien untersucht, die jedoch zu unterschiedlichen, zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen kamen. Dies liegt unter anderem daran, dass die entstandenen Uranverbindungen oft – auch über lange Zeiträume – amorph sind und deshalb nur schwer nachgewiesen werden können (Hantsch et al. 2005). Folglich wird meist aufgrund von Indizien und Beobachtungen auf den Reaktionsmechanismus geschlossen. Dabei hängen die Ergebnisse stark von den gewählten Versuchsbedingungen ab, wie ein Vergleich der Veröffentlichungen zur Reaktion von Uran mit  $\text{Fe}^0$  zeigt (Noubactep 2003, Wang und Salvage 2005, Noubactep et al. 2006).

Mehrere Autoren sprechen sich für reduktive Fällung als dominanten Mechanismus der Uranimmobilisierung durch  $\text{Fe}^0$  aus (Gu et al. 1998, Abdelouas et al. 1999a, Farrell et al. 1999, Morrison et al. 2001). Als Hauptindiz für einen anderen Mechanismus als reine Adsorption dient die Beobachtung, dass mit  $\text{Fe}^0$  deutlich mehr Uran je  $\text{m}^2$  Feststoffoberfläche fixiert werden konnte als mit Eisenoxiden, obwohl diese über mehr Sorptionsplätze je  $\text{m}^2$  verfügen (Gu et al. 1998, Morrison et al. 2001). Weitere Hinweise auf reduktive Fällung sind die irreversible Assoziation von über 95% des Urans mit dem  $\text{Fe}^0$  und nicht mit den suspendierten Korrosionsprodukten, sowie das Fehlen der für U(VI) charakteristischen Fluoreszenz (Gu et al. 1998). Außerdem wurde auch in Anwesenheit von EDTA, das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen komplexiert und dadurch die Bildung von  $\text{Fe}(\text{III})$ -Hydroxiden bzw. -Oxiden verhindert, eine unverändert hohe Uranfixierung

beobachtet (Abdelouas et al. 1999a). In einem Ansatz wurde schlecht kristallines hydratisiertes Uraninit ( $\text{UO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$ ) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenbeugung als Reaktionsprodukt nachgewiesen (Abdelouas et al. 1999a). Darüber hinaus wurde Uraninit unter streng anoxischen Bedingungen per Röntgendiffraktion (XRD) zusammen mit grünem Rost ( $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ ) auf einer  $\text{Fe}^0$ -Oberfläche identifiziert (Cui und Spahiu 2002).

Im Gegensatz dazu postuliert Noubactep, dass die Mitfällung des U(VI) mit den Korrosionsprodukten des Eisens und die anschließende Einkapselung in die Alterungsprodukte der wichtigste Mechanismus für die Fixierung des Urans ist (Noubactep 2003). Dies wird mit einer schlechteren Remobilisierbarkeit des Urans aus gealterten Proben begründet. Außerdem wird die reduktive Fällung des Urans für unwahrscheinlich erachtet, weil die Verwendung von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) als Zuschlagsstoff zu  $\text{Fe}^0$  zu einem schlechteren Uranrückhalt führte, obwohl verbesserte Reduktionsbedingungen geschaffen wurden. Die im Vergleich zum  $\text{Fe}^0$  geringere Uranimmobilisierung durch alte Korrosionsprodukte (in Form von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -haltigem Wasserwerksschlamm) bei erhöhter Remobilisierbarkeit wird als Argument gegen einen Adsorptionsmechanismus gewertet (Noubactep et al. 2005b, Noubactep et al. 2006).

Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ergaben, dass Uran unter stark reduzierenden Bedingungen durch  $\text{Fe}^0$  teilweise (bis zu 75%) reduziert wird, nicht jedoch in Anwesenheit von Sauerstoff (Fiedor et al. 1998). Da die Reduktion jedoch sehr langsam verläuft, schätzen die Autoren ihre Bedeutung für die Anwendung in PRBs aufgrund zu kurzer Verweilzeiten als vernachlässigbar ein.

Dahingegen konnte bei anderen XPS-Messungen bzw. mit Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, NEXAFS) kein vierwertiges Uran als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden (Qiu et al. 2000, Qiu et al. 2001). Stattdessen deuten Messergebnisse der Rutherford Backscattering Spektroskopie auf die Bildung von wasserhaltigem amorphem  $\text{UO}_3$  bzw. partiell dehydriertem Schoepit mit einem O:U-Verhältnis von 4,5 ( $\text{UO}_2\text{O}_2(\text{OH})_{12} \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) hin. Deshalb gehen die Autoren von Oberflächenfällung des U(VI) als maßgeblichem Reaktionsmechanismus aus, die durch den erhöhten pH-Wert infolge der Korrosion des Eisens ausgelöst wird.

Eine weitere Studie kommt zu dem Schluss, dass Uran sowohl in Form von hyperstöchiometrischem  $\text{UO}_{2,2}$  reduktiv gefällt als auch als U(VI) in Eisenoxihydroxide inkorporiert wird (Allen et al. 2004). U(VI) wurde mit XPS in Assozia-

tion mit Eisenoxihydroxidphasen identifiziert. Angesichts der hohen verwendeten Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm Uranylacetat ist jedoch von einer Übersättigung der Versuchslösung an Schoepit ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \times n \text{H}_2\text{O}$ ) auszugehen, obwohl Angaben über die Redox- und weiteren Versuchsbedingungen fehlen. Insofern wäre eine direkte Ausfällung des U(VI) plausibler.

Die Untersuchung von Eisenproben aus den beiden reaktiven Wänden in Oak Ridge, Tennessee und Durango, Colorado nach 1,2 bzw. 3 Jahren Laufzeit mittels XPS, SEM / EDS, XRD und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ergab ebenfalls ein Sowohl-als-auch hinsichtlich des Reaktionsmechanismus. So war das Uran in den Proben aus Oak Ridge teiloxidiert mit einem U(IV)/U(VI)-Verhältnis von ~45/~55 in anoxischen und ~20/~80 in oxischen Proben. Im Gegensatz dazu wurde in den Proben aus Durango kein vierwertiges Uran nachgewiesen, d.h. das Uran war vollständig oxidiert (Matheson et al. 2002). Einer XANES-Analyse zufolge lagen jedoch 25% bis 60% des Urans in den Proben aus der PRB in Durango in vierwertiger Form vor (Morrison et al. 2002b). Es erscheint wahrscheinlich, dass in Analogie zu Rollfront-Uranlagerstätten in den PRBs zuerst  $\text{UO}_2$  reduktiv gefällt wurde, das im Nachhinein unter entsprechenden Bedingungen wieder oxidiert wurde (Morrison et al. 2002b).

Die Urangehalte der Proben aus den PRBs betrugen bis zu 2 mg U/g (Matheson et al. 2002) im Vergleich zu ~18 mg U/g, die in Proben aus Batch- und Säulenversuchen mit  $\text{Fe}^0$  gefunden wurden (Hantsch et al. 2005). Dabei war das Uran ein gleichmäßig verteilter Bestandteil der Korrosionssäume bzw. -krusten auf der Eisenoberfläche, was auf Mitfällung oder Oberflächenkomplexbierung hindeutet. Gleichzeitig wurden lokale Urananreicherungen mit bis zu 55 Gew.-% Uran beobachtet, weshalb die Bildung eigenständiger Uranphasen als weiterer Mechanismus betrachtet wird (Hantsch et al. 2005).

Die Reaktionskinetik zwischen Uran und  $\text{Fe}^0$  hängt in erster Linie vom Verhältnis der zur Verfügung stehenden Feststoffoberfläche zum Lösungsvolumen, von der Durchmischung und von der Qualität des Eisens ab. Für Schüttelversuche werden Halbwertszeiten im Bereich von Minuten angegeben (Gu et al. 1998), während die Halbwertszeiten bei Versuchen mit Stahlcoupons bzw. Eisenfolie im Bereich von Stunden liegen (Bostick et al. 1997, Fiedor et al. 1998, Farrell et al. 1999).

### 6.1.2 Uran und Eisenoxide bzw. Eisenhydroxide

Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen zur Adsorption von Uran an Eisenoxiden, -hydroxiden bzw. -oxihydroxide (Tab. 6-1). Bei den meisten dieser Studien werden Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCM) angewendet, um

die Ergebnisse von Batch- oder Säulenversuchen zu interpretieren. Die Grundidee der SCM besteht darin, die Adsorption einer Substanz aus wässriger Lösung an der Oberfläche eines Feststoffs als Komplexbildungsreaktion zu beschreiben. Dabei werden die funktionellen Gruppen der Feststoffoberfläche (z.B.  $\equiv\text{Fe-OH}$ ) wie Liganden behandelt, für deren Reaktion mit gelösten Spezies eine Massenwirkungsbeziehung aufgestellt wird (Stumm und Morgan 1996), wie sie in Gl. 6-10 und Gl. 6-11 dargestellt ist.

Entsprechend wird die Komplexbildungskonstante  $K_S$  für die Bildung des ternären Oberflächenkomplexes  $\equiv\text{Fe-OH}_2^+ \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  (Gl. 6-10) mit Gl. 6-13 definiert, die die Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert und von der Konzentration der Sorptionsplätze an der Feststoffoberfläche beinhaltet.

$$K_S = \frac{[\equiv\text{Fe-OH}_2^+ \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}]}{[\equiv\text{Fe-OH}] [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] [\text{H}^+]} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Für die freie Gibbsche Energie (Reaktionsenthalpie) des Oberflächenkomplexes gilt:

$$\Delta G = -RT \ln K_S \quad \text{Gl. 6-14}$$

mit R: universelle Gaskonstante,  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 T: Temperatur, K

Da Feststoffoberflächen in den meisten Fällen elektrisch geladen sind, müssen bei der Adsorption jedoch auch elektrostatische Wechselwirkungen bei der Wanderung der zu adsorbierenden Spezies durch Lösung an die Oberfläche berücksichtigt werden. Dem wird durch die Einführung eines Coulombterms Rechnung getragen (Stumm und Morgan 1996):

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{\text{chem}} + \Delta G^\circ_{\text{coul}} \quad \text{mit } \Delta G^\circ_{\text{coul}} = \Delta Z F \Psi_0 \quad \text{Gl. 6-15}$$

mit  $\Delta G$ : freie Gibbsche Energie der Reaktion  
 $\Delta G^\circ_{\text{chem}}$ : chemischer Anteil an  $\Delta G$   
 $\Delta G^\circ_{\text{coul}}$ : elektrostatischer Anteil an  $\Delta G$   
 $\Delta Z$ : Ladungsänderung der Oberflächenspezies  
 $F$ : Faradaykonstante,  $96490 \text{ C mol}^{-1}$   
 $\Psi_0$ : Oberflächenpotenzial

Tab. 6-1: Studien zur Adsorption von Uran an Eisenoxiden

Eisenoxid <sup>a</sup>	Strukturformel	Quelle
Ferrihydrit <sup>b</sup>	$5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$	(Hsi und Langmuir 1985, Payne und Waite 1991, Waite et al. 1994, Morrison et al. 1995, Payne et al. 1996, Payne et al. 1998, Payne 1999, Dodge et al. 2002, Wazne et al. 2003)
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	(Hsi und Langmuir 1985, Morrison und Spangler 1992, Gabriel et al. 1998, Moyes et al. 2000, Giammar 2001, Giammar und Hering 2001, Villalobos et al. 2001, Dodge et al. 2002, Steele et al. 2002, Walter et al. 2003, Cheng et al. 2004)
Akaganeit	$\beta\text{-FeOOH}$	(Schimmelpfennig 2004)
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	(Moyes et al. 2000, Dodge et al. 2002)
Fe <sup>III</sup> -Hydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	(Bruno et al. 1995)
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	(Morrison und Spangler 1992, Farrell et al. 1999, Dodge et al. 2002, Missana et al. 2003)
Grüner Rost II	$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{OH})_{16}\text{SO}_4$	(Dodge et al. 2002)
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(Hsi und Langmuir 1985, Ho und Miller 1986, Morrison und Spangler 1992, Bargar et al. 1999, Farrell et al. 1999, Lenhart und Honeyman 1999, Liger et al. 1999, Bargar et al. 2000, Catalano et al. 2005)
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(Dodge et al. 2002)
Natürliche Sedimente	Fe-Oxide <sup>a</sup>	(Liger et al. 1999, Payne 1999, Waite et al. 2000, Barnett et al. 2002, Logue et al. 2004)
WWS <sup>c</sup>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	(Noubactep 2003, Noubactep et al. 2003)

<sup>a</sup> Eisenoxid steht hier für Eisenoxide, Eisenhydroxide und Eisenoxihydroxide.

<sup>b</sup> Ferrihydrit wurde auch als amorphes Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid bezeichnet. Weder die Strukturformel noch die Kristallstruktur sind vollständig geklärt (Cornell und Schwertmann 1996).

<sup>c</sup> Wasserwerksschlamm

Damit ergibt sich die Komplexbildungskonstante zu:

$$K_S = K^{app} = K^{\text{int}} e^{-\Delta ZF\Psi_0 / RT} \quad \text{Gl. 6-16}$$

mit  $K^{\text{app}}$ : scheinbare Komplexbildungskonstante

$K^{\text{int}}$ : intrinsische Komplexbildungskonstante (chemischer Anteil der Adsorption)

Das Oberflächenpotenzial ist nicht messbar. Es kann jedoch mit Hilfe der experimentell zugänglichen Oberflächenladung und einem der Modelle, die das elektrische Feld an der Feststoffoberfläche beschreiben, berechnet werden. Obwohl diese Modelle, wie zum Beispiel das der diffusen Doppelschicht oder der Dreifachschicht (z.B. (Dzombak und Morel 1990)), auf unterschiedlichen Annahmen hinsichtlich der elektrostatischen Bedingungen beruhen, lassen sich die Ergebnisse von Sorptionsexperimenten durch die geeignete Auswahl der berücksichtigten Oberflächenkomplexe und die Anpassung der Komplexbildungskonstanten mit allen Modellen erfolgreich beschreiben (Koß 1993). Dabei hängen die relevanten Spezies und deren Konstanten jedoch vom jeweiligen Modell ab und sind deshalb nicht übertragbar. Deshalb kann aufgrund einer erfolgreichen Modellierung nicht auf die Existenz bestimmter Oberflächenkomplexe geschlossen werden. Diese lassen sich nur mit spektroskopischen Verfahren analytisch nachweisen (Sposito 1986).

Entsprechende Messungen mit verschiedenen Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, EXAFS, XANES) ergaben, dass die Adsorption von U(VI) an Ferrihydrit (Waite et al. 1994, Payne 1999, Dodge et al. 2002) bzw. Lepidokrokit (Moyes et al. 2000, Dodge et al. 2002) über innersphärische, mononukleare, zweizähnige Oberflächenkomplexe des Typs  $\equiv\text{FeO}_2\text{-UO}_2$  erfolgt. Bei alkalischen pH-Werten existiert eine zweite Oberflächenspezies, bei der es sich um den ternären zweizähnigen Komplex  $\equiv\text{FeO}_2\text{-UO}_2\text{CO}_3^{2-}$  handeln könnte (Waite et al. 1994, Payne 1999).

Für die Adsorption von U(VI) an Goethit wurden widersprüchliche XAS-Ergebnisse veröffentlicht. Zum einen wurde ebenfalls von innersphärischen, mononuklearen, bidentaten Uranyloberflächenkomplexen berichtet (Moyes et al. 2000, Walter et al. 2003). Zum anderen wurden bei der Reaktion von U(VI) mit Goethit, Maghemit und Magnetit nur U(VI)-Oxihydroxidspezies beobachtet, die nicht mit dem Eisen assoziiert waren (Dodge et al. 2002). Dies deutet auf die Oberflächenfällung mikrokristalliner U(VI)-Phasen und nicht auf Chemisorption an der Oberfläche der Fe-Oxide hin.

Bei der Mitfällung von Uranylinitrat mit Hämatit wurde U(VI) in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  ohne die beiden axialen O-Atome des Uranyls in die Hämatitstruktur

eingebaut, bis ein gewisser Sättigungsgrad erreicht war. Danach kam es zur Oberflächenfällung von U(VI) - wahrscheinlich in Form von Schoepit ( $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) (Duff et al. 2002). Im Gegensatz dazu wurden in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  zweizähnige, mono- oder binukleare ternäre Uranyl-Carbonato-Komplexe an der Oberfläche von Hämatit adsorbiert (Bargar et al. 1999, Bargar et al. 2000, Catalano et al. 2005).

Die Reduktion von U(VI) zu Uraninit durch Grünen Rost, der dabei zu Magnetit oxidiert wurde, wurde ebenfalls mit XAS-Methoden bestätigt (Dodge et al. 2002, O'Loughlin et al. 2003).

## 6.2 Uran und Hydroxylapatit

Phosphate bilden mit vielen zweiwertigen Metallkationen schwerlösliche Verbindungen (Gauglitz et al. 1992) und in vielen natürlichen Phosphatlagerstätten kommen Uran- und andere Schwermetallphosphate vor, die über geologische Zeiträume stabil sind (Gauglitz et al. 1993). Aus diesem Grund werden Phosphate vielfach eingesetzt, um Schwermetalle in kontaminierten Böden oder Sedimenten, in Abraumhalden des Erzbergbaus, in Müllverbrennungsaschen oder aus Industrieabwässern zu binden und gegen Auswaschung zu stabilisieren (Eighmy und Eusden Jr. 2004). Es bietet sich an, natürliche oder synthetische Phosphate auch als reaktives Material in PRBs zur Entfernung von Uran aus dem Grundwasser zu verwenden.

Die häufigsten natürlichen Phosphatminerale gehören zur Gruppe der Apatite, die sowohl in Phosphatgestein ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte von 4% bis 40%), als auch in Phosphoriten (sedimentären Phosphatlagerstätten) vorkommen. Meist handelt es sich um Fluorapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) oder um Carbonat-Fluorapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ ) (Nriagu und Moore 1984, Gauglitz und Müller-Hoepppe 1999, Eighmy und Eusden Jr. 2004). Aufgrund der Kristallstruktur der Apatite (Abb. 6-2) ist ein Austausch von An- und Kationen in erheblichem Umfang möglich, was vor allem bei Phosphoriten zu einer Anreicherung von Fremdelementen führt. Ein Beispiel dafür ist der Floridaapatit, der in den USA nicht nur wegen seines Phosphat-, sondern auch wegen seines Urangehaltes kommerziell abgebaut wurde (Gauglitz und Müller-Hoepppe 1999).

Der extrem schwerlösliche Hydroxylapatit (HAP,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) ist ein Hauptbestandteil von Knochen und Zähnen (Posner et al. 1984) und spielt deshalb eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Implantationsmaterialien in der medizin- und zahnmedizintechnischen Forschung (Dorozhkin und Epple 2002). Wegen seiner Ungiftigkeit und guten Verfügbarkeit findet HAP zudem eine breite Verwendung in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie, z. B. als Grund-

stoff für die Produktion von Zahnpasta.

Hydroxylapatit wird entweder aus natürlichen Phosphatlagerstätten gewonnen oder synthetisch hergestellt. Die Löslichkeitskonstante  $K_L$  des HAP wird in der Literatur mit Werten zwischen  $pK_L = 44,199$  (Allison et al. 1991) und  $40,459$  (Parkhurst und Appelo 1999) angegeben. Da Schwermetalle, wie zum Beispiel Blei und Uran, Phosphatverbindungen bilden, die noch schlechter löslich als HAP sind, gibt es viele Ansätze, um Schwermetalle mit Hilfe von natürlichen oder synthetischen apatithaltigen Materialien, wie Phosphatgestein, Knochenmehl oder Hydroxylapatit, aus Abwasser zu entfernen bzw. in kontaminierten Böden oder Abfällen zu immobilisieren (Tab. 6-2).

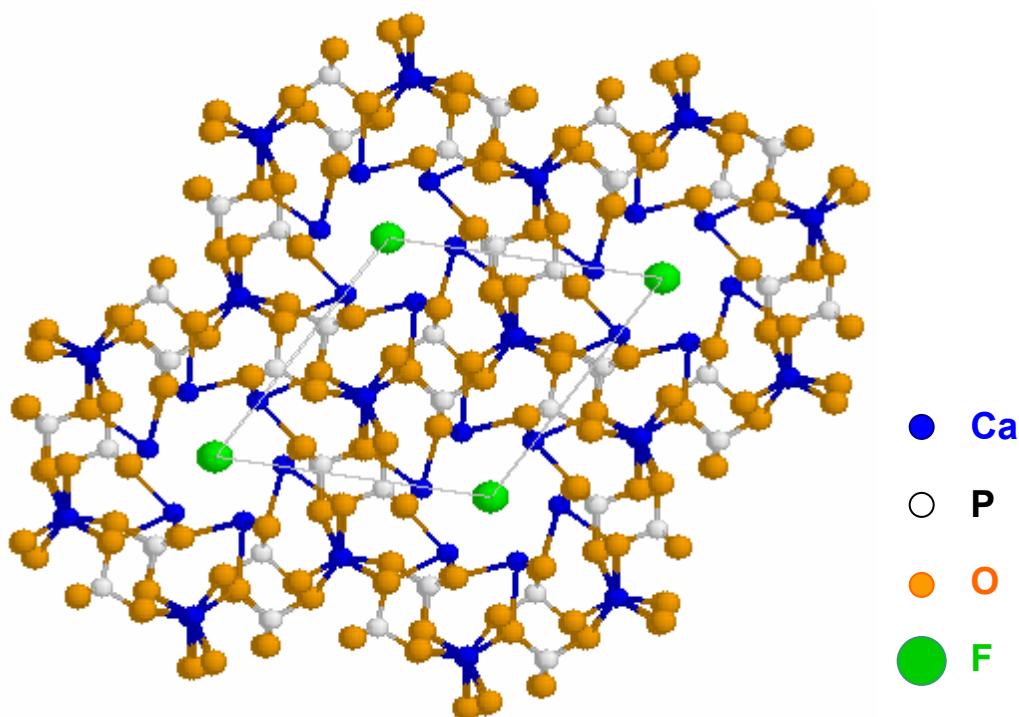


Abb. 6-2: Kristallstruktur des Fluorapatits ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), Ansicht der (001)-Fläche. Die durchgezogenen Linien zwischen den Fluoratomen kennzeichnen die Einheitszelle des HAP (Lennie 2004).

Generell kommen für die Reaktion von gelösten Schwermetallen mit Phosphatmineralen zwei Reaktionstypen in Betracht: einerseits die Abfolge von Adsorption, Bildung von Mischkristallen, Bildung heterogener Kristallisationskeime gefolgt von Oberflächenfällung und andererseits die Bildung homogener Kristallisationskeime aus der Lösung heraus mit anschließender Fällung neuer diskreter Phasen (Eighmy und Eusden Jr. 2004). Dabei ist der Mechanismus der Immobilisierung von Schwermetallen durch HAP elementabhängig (Tab. 6-3).

Tab. 6-2: Literaturübersicht über Untersuchungen zur Reaktion von Apatit mit Schwermetallen

Schadstoff	Literatur
Antimon	(Leyva et al. 2001)
Blei	(Holterdorf 1990, Ma et al. 1993, Ma et al. 1994a, Ma et al. 1994b, Ruby et al. 1994, Xu und Schwartz 1994, Ma et al. 1995, Cotter-Howells und Caporn 1996, Chen et al. 1997a, b, Laperche und Traina 1998, Lower et al. 1998a, Lower et al. 1998b, Maurice 1998, Zhang und Ryan 1998, Admassu und Breese 1999, Hodson et al. 2000, Manecki et al. 2000a, Manecki et al. 2000b, Ryan et al. 2001, Shevade et al. 2001, Cao et al. 2002, Mavropoulos et al. 2002, Wright und Conca 2002, Deydier et al. 2003, Ioannidis und Zouboulis 2003, Aklil et al. 2004, Basta und McGowen 2004, Raicevic et al. 2005, Sneddon et al. 2006)
Cadmium	(Holterdorf 1990, Xu et al. 1994, Jeanjean et al. 1996, Chen et al. 1997a, b, Valsami-Jones et al. 1998, Admassu und Breese 1999, Fedoroff et al. 1999, Cheung et al. 2001, McGrellis et al. 2001, Shevade et al. 2001, da Rocha et al. 2002, Hamon et al. 2002, Lusvardi et al. 2002, Wright und Conca 2002, Basta und McGowen 2004, Peld et al. 2004, Raicevic et al. 2005, Sneddon et al. 2006, Tamm und Peld 2006, Marchat et al. 2007)
Cobalt	(Smiciklas et al. 2006)
Kupfer	(Holterdorf 1990, Admassu und Breese 1999, Hodson et al. 2000, Cheung et al. 2001, Cheung et al. 2002, Aklil et al. 2004)
Nickel	(Admassu und Breese 1999, Perrone et al. 2001)
Oxovanadium	(Vega et al. 2003)
Zink	(Xu et al. 1994, Cotter-Howells und Caporn 1996, Chen et al. 1997a, b, Hodson et al. 2000, Cheung et al. 2001, Shevade et al. 2001, Cheung et al. 2002, Hamon et al. 2002, Wright und Conca 2002, Aklil et al. 2004, Basta und McGowen 2004, Peld et al. 2004, Lee et al. 2005, Sneddon et al. 2006, Tamm und Peld 2006)

Für die Reaktion von Apatit mit Blei wird in der Literatur vielfach ein zweistufiger Mechanismus angegeben, bei dem zunächst Phosphat aus dem Apatit in Lösung geht (Gl. 6-17) und anschließend das Blei in Form von Hydroxypyromorphit ( $Pb_5(PO_4)_3OH$ ) oder Chloropyromorphit ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) ausfällt (Gl. 6-18) (Ma et al. 1993, Xu und Schwartz 1994, Lower et al. 1998b, Zhang und Ryan 1998, Ryan et al. 2001, Aklil et al. 2004, Raicevic et al. 2005). Dabei kristallisiert

Hydroxypyromorphit heterogen an der HAP-Oberfläche und wächst dort epitaxial auf (Valsami-Jones et al. 1998). Mavropoulos et al. hingegen fanden, dass sich nach der Auflösung von synthetischem HAP zunächst  $Pb_{(10-x)}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$ -Mischkristalle bildeten. Durch kontinuierliche Auflösung und Rekristallisation dieser Kristalle nahm der Ca-Gehalt ab, bis reines Hydroxypyromorphit vorlag. Gleichzeitig trugen auch Oberflächenmechanismen zur Bleifixierung durch das HAP bei (Mavropoulos et al. 2002).

Im Vergleich zum Blei ist die Entfernung von Cadmium und Zink aus wässrigen Lösungen mit HAP nicht so effektiv (Chen et al. 1997a). Für die Adsorption verschiedener Schwermetalle an apatithaltigen Fischknochen ergab sich folgende Selektivitätsreihe:  $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$  (Admassu und Breese 1999). Cadmium (Valsami-Jones et al. 1998, McGrellis et al. 2001, Raicevic et al. 2005), Cobalt (Smiciklas et al. 2006) und Kupfer (Cheung et al. 2002, Aklil et al. 2004) werden über einen Substitutions-Diffusions-Prozess in das Kristallgitter des Apatits eingebaut. Lediglich bei hohen Cd-Konzentrationen wurden Fällungsreaktionen in geringem Ausmaß beobachtet (McGrellis et al. 2001). Bei der Reaktion von HAP mit Zink dominieren je nach Versuchsbedingungen entweder Oberflächenkomplexierung oder Fällung (Lee et al. 2005). Nickel wird ebenfalls über Oberflächenkomplexierung (Gl. 6-20 bis Gl. 6-22) an der Apatitoberfläche gebunden (Perrone et al. 2001).

Tab. 6-3: Übersicht der Reaktionsmechanismen von Schwermetallen mit HAP

Schadstoff	Reaktionsmechanismus
Blei	a) Auflösung des HAP: $Ca_5(PO_4)_3OH + 7 H^+ \rightleftharpoons 5 Ca^{2+} + 3 H_2PO_4^- + H_2O \quad Gl. 6-17$ b) Fällung von Hydroxypyromorphit: $5 Pb^{2+} + 3 H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons Pb_5(PO_4)_3OH + 7 H^+ \quad Gl. 6-18$
Cadmium	Substitutions-Diffusions-Prozess, Einbau in das HAP-Kristallgitter (Mischkristallbildung) $n Cd^{2+} + Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftharpoons n Ca^{2+} + Ca_{(5-n)}Cd_x(PO_4)_3OH \quad Gl. 6-19$ Fällung bei hohen Cd-Konzentrationen
Cobalt	Mischkristallbildung oder Oberflächenkomplexierung
Kupfer	Mischkristallbildung

Schadstoff	Reaktionsmechanismus
Nickel	Oberflächenkomplexierung
	$\equiv\text{SOH} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOH}-\text{Ni}^{2+}$ Gl. 6-20
	$\equiv\text{SOH} + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}-\text{Ni}^+ + \text{H}^+$ Gl. 6-21
	$\equiv\text{SOH} + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}-\text{Ni}-\text{OH} + 2 \text{H}^+$ Gl. 6-22
Zink	Oberflächenkomplexierung oder Fällung
Antimon	Mischkristallbildung oder Oberflächenkomplexierung

### HAP und Uran

Da sechswertiges Uran wie Blei und andere Schwermetalle sehr schwerlösliche Verbindungen mit Phosphat bildet, gibt es Ansätze, Uran mit Hilfe von natürlichen oder synthetischen phosphathaltigen Materialien, wie Phosphatgestein, Knochenmehl oder Hydroxylapatit, aus kontaminiertem Wasser zu entfernen oder in kontaminierten Böden zu immobilisieren.

Erste Experimente zur Sorption von Uran, Thorium und Radium an Apatit gab es in Kanada mit dem Ziel, durch Phosphatzusätze die Auswaschung von Radionukliden aus Abraumhalden und Absetzteichen des Uranbergbaus langfristig zu minimieren (Brown et al. 1981, Murray et al. 1983). In Deutschland wurde Anfang der 90er Jahre untersucht, inwieweit sich Hydroxylapatit als Zuschlagstoff für atomare Endlager eignet, um gegebenenfalls austretende Radionuklide aus stark salzhaltigen Wässern zu immobilisieren. Bei Verwendung von HAP im Überschuss wurde Uran innerhalb von einer Stunde vollständig aus der Lösung entfernt. Bei Ansätzen mit fünffachem molaren Uranüberschuss konnten Saleeit ( $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ ) und Meta-Autunit ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 2-6 \text{H}_2\text{O}$ ), eine dehydrierte Form des Autunits, als Reaktionsprodukte identifiziert werden (Gauglitz et al. 1992, 1993, Gauglitz und Müller-Hoeppel 1999).

Analog zu den Reaktionen von HAP mit anderen Schwermetallen sind für die Reaktion von HAP mit sechswertigem Uran verschiedene Mechanismen denkbar:

1. Auflösung des HAP und anschließende Fällung von Uranylphosphaten (Gl. 6-23 bis Gl. 6-26 nach (Jeanjean et al. 1995, Arey et al. 1999, Jerden und Sinha 2003),
2. Oberflächenkomplexierung, (Gl. 6-27 und Gl. 6-28 nach (Wu et al. 1991, Leyva et al. 2001, Fuller et al. 2002a) und
3. Ionenaustausch (Gl. 6-29 nach (Ioannidis und Zouboulis 2003).

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	Lösung von HAP	Gl. 6-23
$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{H}_2\text{O}$	Bildung von Autunit	Gl. 6-24
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \times n \text{H}_2\text{O}$	Bildung von Chernikovit	Gl. 6-25
$2 \text{UO}_2^{2+} + \text{Ba}^{2+} + 2 (\text{H}_2\text{PO}_4)^{4-} + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{H}_2\text{O}$	Bildung von Ba-Metaautunit	Gl. 6-26
$\equiv\text{OH} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{O}-\text{UO}_2^+ + \text{H}^+$	Sorption	Gl. 6-27
$\equiv\text{O}_3\text{P}-\text{OH}^+ + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{UO}_2^{2+} + \text{H}^+$	Sorption	Gl. 6-28
$\equiv\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{UO}_2^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	Ionenaustausch	Gl. 6-29

Es gibt einige Studien, die sich mit der Reaktion zwischen HAP und U(VI) befassen. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus kommen die Untersuchungen jedoch zum Teil zu nicht eindeutigen bzw. widersprüchlichen Ergebnissen.

So wurde zum Beispiel die Einlagerung und Verteilung von Uran in archäologischem Knochenmaterial auf diffusionskontrollierten Kationenaustausch mit dem Grundwasser zurückgeführt (Hedges und Millard 1995, Millard und Hedges 1995, 1996).

In Batchversuchen wurde Uran mit synthetischem HAP (Thomson et al. 2003, Krestou et al. 2004), mit mineralischem HAP (Knox et al. 2003, Thomson et al. 2003) und mit HAP aus Tierknochen (Moore et al. 2001, Thomson et al. 2003, Thakur et al. 2005) zu mehr als 93% aus wässrigen Lösungen entfernt. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten  $K_d$  betrugen zwischen 0,2 und 265 L/g (Tab. 6-4). Anhand thermodynamischer Berechnungen wurde vermutet, dass die Löslichkeit des Urans durch Autunit bzw. bei pH-Werten > 9 durch  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_2$  bestimmt wird (Krestou et al. 2004).

Tab. 6-4: Verteilungsquotienten  $K_D$  für die Reaktion von Uran mit HAP

HAP	$A_{\text{spez.}}^a$ m <sup>2</sup> /g	$K_d^b$ L/g	$\beta_U^c$ µg/L	pH <sup>d</sup>	
Synthetisch	56,9	48	2	7,4	(Thomson et al. 2003)
	-	2,1	5	7,8	(Thomson et al. 2003)
	65	6,6	70	3-11	(Krestou et al. 2004)
Natürliches Mineral	10,0	0,177	53	7,3	(Thomson et al. 2003)
	-	265	0,04	4,9	(Knox et al. 2003)
Knochenkohle	-	5,1	100	8,0	(Moore et al. 2001)
	120	15,7	1	7,1	(Thomson et al. 2003)
	102	7,2	80	8,0	(Thakur et al. 2005)

<sup>a</sup> Spezifische Oberfläche des HAP<sup>b</sup> Verteilungskoeffizient  $K_d = w_U/\beta_U$  im Gleichgewicht, mit  $w_U$  = sorbierter Massengehalt<sup>c</sup> Massenkonzentration im Gleichgewicht<sup>d</sup> pH-Wert im Gleichgewicht

Aufgrund von Batchversuchen mit synthetischem HAP, bei denen bis zu 1,2 mol U/mol HAP immobilisiert wurden, schließen Jeanjean et al. Ionenaustausch aus und postulieren die Bildung amorpher bzw. mikrokristalliner U(VI)-Phosphatphasen über einen Lösungs-Fällungs-Mechanismus. Im Vergleich zu parallelen Versuchen mit Blei verlief die Reaktion jedoch langsamer und es konnten keine neuen kristallinen Phasen nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur Reaktion mit Cadmium wurde bei der Reaktion mit Uran kein  $\text{Ca}^{2+}$  freigesetzt und die Kristallstruktur des HAP blieb unverändert. Außerdem wurde das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Molekül für zu groß befunden, um an Stelle von Ca in das HAP-Kristallgitter eingebaut zu werden. Die Autoren gehen jeweils von einem elementspezifischen Hauptreaktionsmechanismus aus. Gleichzeitig wird die Beteiligung anderer Prozesse wie z.B. Oberflächensorption nicht ausgeschlossen (Jeanjean et al. 1995).

Bostick et al. identifizierten Meta-Autunit  $(\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 6,5 \text{ H}_2\text{O})$  mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) als Reaktionsprodukt eines Batchversuchs mit Apatit II<sup>TM</sup> und Uranylinitratlösung. Wenn Apatit II<sup>TM</sup> im Überschuss vorlag, betrug die in Lösung verbleibende Urankonzentration 2 bis 3 µg/L, weshalb auf einen Fällungsmechanismus geschlossen wird, bei dem die Löslichkeit des Urans durch die Bildung schwerlöslicher Calciumuranylphosphathydrate der Autunitgruppe kontrolliert wird. Bei Apatit II<sup>TM</sup> handelt es sich um kommerziell vermarkteten HAP, der durch Substitution von Hydroxylgruppen mit Carbonatgruppen besonders reaktiv ist, so dass Schadstoffbeladungen bis zu 20 bis 30 Gew.-% erreicht werden können (Bostick et al. 2000).

Durch die Zugabe von HAP zu mit Uran kontaminierten Sedimenten wurde ein Großteil des Urans in stabilere, schlechter extrahierbare Phasen überführt (Arey et al. 1999, Seaman et al. 2001). Für die in der überstehenden Lösung gemessenen Urankonzentrationen  $< 30$  bzw.  $< 1 \mu\text{g/L}$  ergab sich rechnerisch eine Untersättigung an Autunit bzw. Autunit, Chernikovit und K-Autunit. Deshalb gehen die Autoren davon aus, dass die Löslichkeit des Urans durch Sorptionsprozesse oder durch andere unlöslichere Festphasen kontrolliert wird. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde eine Assoziation des Urans mit sekundären Al- bzw. Al/Fe-Phosphaten festgestellt, die als Indiz für einen Fällungsmechanismus gewertet wurde (Arey et al. 1999).

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion von Uran mit Apatit von der Zusammensetzung der Lösung, d.h. vor allem von der Uran- und der Carbonatkonzentration, vom pH-Wert und von den Eigenschaften des Apatits abhängt (Bargar et al. 2002, Fuller et al. 2002a, Fuller et al. 2002b, Fuller et al. 2003a, Ohnuki et al. 2004). So erwies sich die reversible Oberflächenkomplexierung bis zu Urangehalten von 4.700 mg/kg HAP als dominierender Prozess, während die Bildung von Chernikovit ( $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) infolge von Fällungsreaktionen erst ab 7.000 mg U/kg HAP nachgewiesen werden konnte (Fuller et al. 2002a, Fuller et al. 2002b, Fuller et al. 2003a). Bei den adsorbierenden Spezies handelte es sich je nach An- oder Abwesenheit von Carbonat um einen ternären Uranyl-Carbonato- bzw. Uranyl-Phosphato-Oberflächenkomplex (Bargar et al. 2002). Ein Austausch von  $\text{UO}_2^{2+}$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus dem Apatit wird aufgrund der Inkompatibilität des Uranylions mit dem HAP-Kristallgitter ausgeschlossen (Fuller et al. 2002b, Fuller et al. 2003a).

Bei der Immobilisierung von U(VI) durch Fluorapatit in Form von Plättchen aus Einkristallen wurde bei pH-Werten unter vier die Oberflächenmineralisierung von Autunit aus rechnerisch untersättigten Lösungen an der an Ca und P verarmten Oberflächenschicht des Fluorapatits beobachtet. Im Gegensatz dazu kam es bei der Verwendung von pulverförmigem Apatit nur aus der gesättigten Lösung heraus zu Fällungen, während bei ungesättigten Lösungen lediglich Adsorption stattfand (Ohnuki et al. 2004). Spektroskopische Messungen deuten darauf hin, dass Uran an zwei verschiedenen Phosphat-Oberflächengruppen ( $\equiv\text{PO}_4$  und  $\equiv\text{P}_2\text{O}_7$ ) adsorbiert (Drot et al. 1998).

Eine weitere Studie kam zu dem Schluss, dass Uran in signifikanten Mengen an Stelle von Ca-Atomen (Ca1 Position) in die Apatitstruktur eingebaut werden kann (Rakovan et al. 2002). Dabei geht das U(VI) ähnlich wie bei der Perovskit-Struktur ( $\text{Ba}_2\text{Zn}\text{UO}_6$ ) eine Koordination mit 6 O-Atomen ein. Die typische, nahezu lineare Struktur des Uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) geht im Gegensatz zu Autunit

(Locock und Burns 2003) und allen anderen U(VI)-Phosphaten verloren. Die Substitution des Ca durch U(VI) führt zu Verzerrungen der Kristallstruktur im Vergleich zum Apatit. Es muss noch geklärt werden, ob diese zu einer langfristigen Stabilisierung der Struktur führen (Rakovan et al. 2002).

Die bisherigen Untersuchungen weisen die prinzipielle Eignung von Hydroxylapatit zur Entfernung von Uran aus dem Grundwasser nach. Der Reaktionsmechanismus wurde jedoch noch nicht abschließend geklärt. Für die erfolgreiche Anwendung von HAP als reaktivem Material in PRBs sind vor allem die Identität und Stabilität der Reaktionsprodukte von Bedeutung. Ein Vergleich mit natürlichen uranhaltigen Phosphatmineralen, die über geologische Zeiträume hinweg stabil sind (Jerden und Sinha 2003, Jerden et al. 2003), deutet darauf hin, dass Uran mit HAP langfristig immobilisiert werden kann.

## 7 Material und Methoden

Wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen. Zu diesem Zweck wurden je ein Versuchsstand für Langzeitversuche und einer für Radiotracerversuche aufgebaut.

### 7.1 Säulenversuche

Es wurden unterschiedliche Säulen verwendet, die jedoch alle aus Kunststoffrohr bestanden, an dessen Enden zur Fixierung des reaktiven Materials poröse Platten aus HDPE mit einer Dicke von 6,35 mm und einer Porengröße von 120 µm (Firma Reichelt Chemietechnik Thomapor®) angeflanscht wurden. Die Beschaffenheit und die Dimensionen der Säulen bei den verschiedenen Versuchen listet Tab. 7-1 auf. Die Säulen wurden mit einer Schicht aus Filtersand, gefolgt von einer Mischung aus Filtersand und reaktivem Material, d.h.  $\text{Fe}^0$  oder HAP, und abschließend mit einer weiteren Schicht aus Filtersand gefüllt, um eine gleichmäßige Durchströmung der reaktiven Zone zu erreichen. Dabei wurde trockenes Material verwendet, das durch Rütteln leicht verdichtet wurde. Der Einbau der reaktiven Schicht erfolgte in mehreren Einzelschritten, um eine Entmischung des Materials zu vermeiden.

Tab. 7-1: Beschaffenheit und Dimensionen der verwendeten Säulen

Versuch	Material	Wandstärke	$d_i$ <sup>a</sup>	Länge	RZ <sup>b</sup>	Sand <sup>c</sup>
		mm	mm	cm	cm	cm
Langzeitversuch A	PVC	2	59	50	40	5
Langzeitversuch B (HAP)	PVC	2	59	50	20	15
Langzeitversuch B ( $\text{Fe}^0$ )	PVC	2	59	50	30	10
Tracerversuche T1-T3	PE	12	100	54	50	2
Tracerversuch T2	PE	12	100	54	15	19,5
Tracerversuch T3	PE	12	100	54	20	17
Tracerversuche T4-T5	PVC	1,5	22	16,5	5	5,75

<sup>a</sup> Innendurchmesser

<sup>b</sup> Länge der reaktiven Zone

<sup>c</sup> Länge der Filterschicht aus Sand unter bzw. über der reaktiven Zone

Alle Säulen wurden mit Mehrkanalschlauchpumpen der Firma Ismatec (Ecoline VC-MC/CA8-6 bzw. MCP Standard/CA24) im Aufstrom (von unten nach oben) mit uranhaltigem Wasser beaufschlagt. Die Pumpschläuche waren aus Tygon®, während alle anderen Verbindungsschläuche aus (halb-) transparentem Polyethylen (PE) bzw. PVC mit einem Innendurchmesser von 5 mm auf der Druckseite hinter bzw. 10 mm auf der Saugseite vor der Pumpe bestanden.

Bei allen Versuchen wurden die Säulen mit künstlichem Grundwasser (KGW) betrieben, dessen Zusammensetzung dem Grundwasser in Pécs, Ungarn entsprechen sollte. Das Grundwasser in Pécs ist durch eine hohe Uranbelastung sowie durch seinen Carbonat- und Sulfatgehalt gekennzeichnet (Tab. 7-2). Sowohl bei den Langzeit- als auch bei den Radiotracerversuchen wurden zwei verschiedene künstliche Grundwässer verwendet: KGW A und KGW B. Beim Langzeitversuch A kam es bei Verwendung des KGW A zu Ausfällungen in den Schläuchen im Zulauf zu den Säulen, weil das Wasser bei Zimmertemperatur an Calcit übersättigt war. Um dies zu vermeiden wurde bei den folgenden Versuchen das in der Zusammensetzung modifizierte KGW B eingesetzt.

Tab. 7-2: Zusammensetzung der beiden künstlichen Grundwässer KGW A und KGW B laut Synthesevorschrift (Anhang A.2.1) im Vergleich zum PRB-Standort in Pécs

	pH <sup>a</sup>	Lf <sup>b</sup>	U(VI)	TDS <sup>c</sup>	Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	C(IV) <sup>d</sup>	Cl
		µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
KGW A	7,0	910	0,50		133	38	64	16	227	421	48
KGW B	7,5	1090	10	797	19	62	105	29	397	140	44
Pe-4 <sup>e</sup>	7,2	1671	1,14	1197	166	63	105	20	381	591	
Hb01/1 <sup>f</sup>	7,1	1496	0,72	1030	168	53	86	20	361	474	

<sup>a</sup> Median der Messwerte

<sup>b</sup> elektrische Leitfähigkeit, Mittelwert der Messwerte

<sup>c</sup> Total dissolved solids, Gesamtgehalt gelöster Salze, Mittelwert der Messwerte

<sup>d</sup> Gesamtgehalt an anorganischem Kohlenstoff in mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L

<sup>e</sup> Grundwasserbeobachtungsbrunnen ca. 15 m stromaufwärts der PRB in Pécs, Durchschnittswerte für den Zeitraum vom 13.03.-11.11.2002

<sup>f</sup> Grundwasserbeobachtungsbrunnen ca. 15 m stromabwärts der PRB in Pécs, Durchschnittswerte für den Zeitraum 2000-2002 vor der Installation der PRB

### 7.1.1 Langzeitversuche

Es wurden zwei Langzeitversuche mit fünf bzw. vier Säulen und einer Laufzeit von bis zu 30 Monaten durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in der Prinzipskizze in Abb. 7-1 dargestellt. Mit zwei Universal-Taschenmessgeräten und entsprechenden Elektroden der Firma WTW (MultiLine P4 mit CellOx 325, SenTix 20, SenTix ORP und TetraCon<sup>®</sup> 325) wurden in Durchflusszellen die Sauerstoffkonzentration im Zulauf sowie der pH-Wert, das Redoxpotenzial und die elektrische Leitfähigkeit (Lf) im Ablauf überwacht. Im Normalfall wurden die Messwerte an Werktagen zweimal täglich abgelesen. Über Dreiwegehähne wurde jeweils der Ablauf einer Versuchssäule über die Durchflusszellen geleitet. Des Weiteren wurde der Druckverlust in den Säulen mit Hilfe von

keramischen Drucksensoren (Bicon, Schweiz) und der Software NextView® (BMC Messsysteme, Maisach) in Echtzeit erfasst und aufgezeichnet. Außerdem wurde der Ablauf der Säulen anfangs täglich, später zwei- bis dreimal pro Woche für die Uranbestimmung sowie weitere chemische Analysen (IC- und ICP-AES-Messungen, siehe Abschnitt 7.3) beprobt.

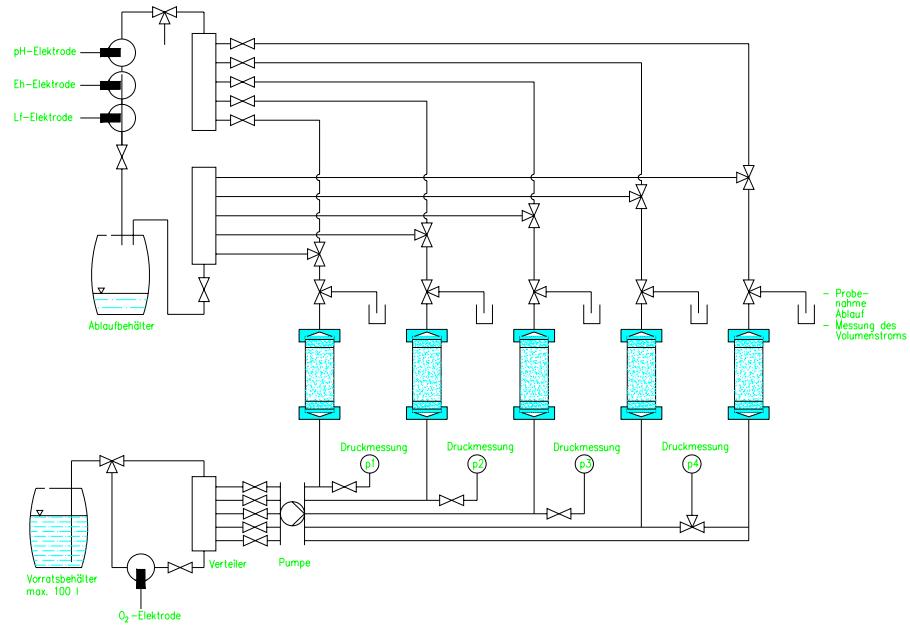


Abb. 7-1: Langzeitversuch A – schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Bei beiden Versuchen wurde die Schlauchpumpe so eingestellt, dass der maximale Volumenstrom durch die Säulen 1,6 mL/min betrug. Aufgrund der Abnutzung der Pumpschläuche mit einem inneren Durchmesser von 0,59 mm lag der durchschnittliche Volumenstrom durch die Säulen bei 1,0 bis 1,4 mL/min (2,2 bis 3,2 cm/h). Die Pumpschläuche wurden gewechselt, wenn der Volumenstrom bei Versuch A 15 mL/h und bei Versuch B 50 mL/h unterschritt.

Tab. 7-3 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung und die Betriebszeit der in den beiden Langzeitversuchen eingesetzten Säulen. Die beiden  $\text{Fe}^0$ -Säulen des Versuchs B enthielten zwei verschiedene reaktive Zonen, RZ I mit 5 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  und RZ II mit 15 Gew.%  $\text{Fe}^0$ , die 10 bzw. 20 cm lang waren. Auch der Versuchsstand wurde leicht verändert, wie Abb. 7-2 zeigt. Ferner wurde bei Versuch B je eine der beiden HAP- bzw.  $\text{Fe}^0$ -Säulen im Anschluss an die Beladungsphase mit uranfreiem KGW B beschickt, um die Remobilisierbarkeit des in der Säule zurückgehaltenen Urans zu untersuchen.

Tab. 7-3: Übersicht der in den Langzeitversuchen A und B verwendeten Säulen. Bei den Säulen B2 und B4 ist die Beladungsphase mit a und die Desorptionsphase mit b gekennzeichnet.

Säule	RM <sup>a</sup>	Massen- anteil RM <sup>a</sup>	Masse RM <sup>a</sup> g	Höhe RZ <sup>b</sup> cm	PV <sup>c</sup> RZ <sup>b</sup> L	KGW	Lauf- zeit Monate	KGW- Durchsatz L
A2	HAP	0,20	306	40	0,53	A	30	1.400
A3	HAP	0,10	158	40	0,50	A	30	1.370
A4	Fe <sup>0</sup>	0,70	1.795	40	0,55	A	19	630
A5	Fe <sup>0</sup>	0,50	1.160	40	0,51	A	24	660
A6	Fe <sup>0</sup>	0,30	587	40	0,49	A	29	1.300
B1	HAP	0,10	90	20	0,22	B	9	537
B2-a	HAP	0,10	90	20	0,21	B	9	577
B2-b	HAP	0,10	90	20	0,21	B	4	177
B3 <sup>d</sup>	Fe <sup>0</sup>	0,05 / 0,15	174	10 / 20	0,33	B	11	687
B4-a <sup>d</sup>	Fe <sup>0</sup>	0,05 / 0,15	173	10 / 20	0,32	B	11	670
B4-b <sup>d</sup>	Fe <sup>0</sup>	0,05 / 0,15	173	10 / 20	0,32	B	1,4	72

<sup>a</sup> reaktives Material

<sup>b</sup> reaktive Zone, Bereich der Säule mit reaktivem Material

<sup>c</sup> Porenvolumen zu Beginn des Versuchs

<sup>d</sup> RZ I mit 5 Gew.-% Fe<sup>0</sup>, 10 cm lang; RZ II mit 15 Gew.-% Fe<sup>0</sup>, 20 cm lang

Der Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  der verwendeten reaktiven Materialien wurde nach DIN 18130-1 in einem Kompressions-Durchlässigkeitsgerät mit statischer Belastung des Probekörpers und fallendem hydraulischem Gefälle bestimmt (DIN 18130-1 1996). Die Messung und Auswertung beruhen auf der Darcy-Gleichung:

$$k_f = \frac{Q}{A \cdot I} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Mit  $k_f$ : Durchlässigkeitsbeiwert, m/s

Q: Volumenstrom, m<sup>3</sup>/s

A: durchströmte Querschnittsfläche, m<sup>2</sup>

I: hydraulischer Gradient, m/m

Die  $k_f$ -Werte für 23°C und 10°C sind in Tab. 7-4 dargestellt. Für Sand-Fe<sup>0</sup>-Mischungen mit weniger als 30 Gew.-% Fe<sup>0</sup> war die Methode nicht geeignet. Der  $k_f$ -Wert des in den Fe<sup>0</sup>-Säulen von Langzeitversuch B eingesetzten Materials mit 5 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% Eisenanteil muss zwischen dem Wert für 30 Gew.-% Fe<sup>0</sup> und dem für reinen Sand (vgl. 7.2.3), d.h. zwischen  $1,0 \times 10^{-5}$  und  $3,38 \times 10^{-3}$  m/s liegen. Die frischen reaktiven Materialien mit  $k_f$

Werten im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  m/s können als durchlässig eingestuft werden.

Tab. 7-4: Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  der reaktiven Materialien zu Beginn des Versuchs bei 23°C und bei 10°C

Reaktives Material	$k_f$ -Wert (T = 23°C) m/s	$k_f$ -Wert (T = 10°C) m/s
10 Gew.-% HAP	$(2,0-2,5) \times 10^{-6}$	$(1,5-1,8) \times 10^{-6}$
20 Gew.-% HAP	$(1,2-1,3) \times 10^{-6}$	$(8,7-9,3) \times 10^{-7}$
30 Gew.-% Fe <sup>0</sup>	$(1,0-1,1) \times 10^{-5}$	$(7,2-7,5) \times 10^{-6}$
50 Gew.-% Fe <sup>0</sup>	$(1,6-1,7) \times 10^{-6}$	$(1,1-1,2) \times 10^{-6}$
70 Gew.-% Fe <sup>0</sup>	$(1,9-2,0) \times 10^{-6}$	$(1,3-1,5) \times 10^{-6}$

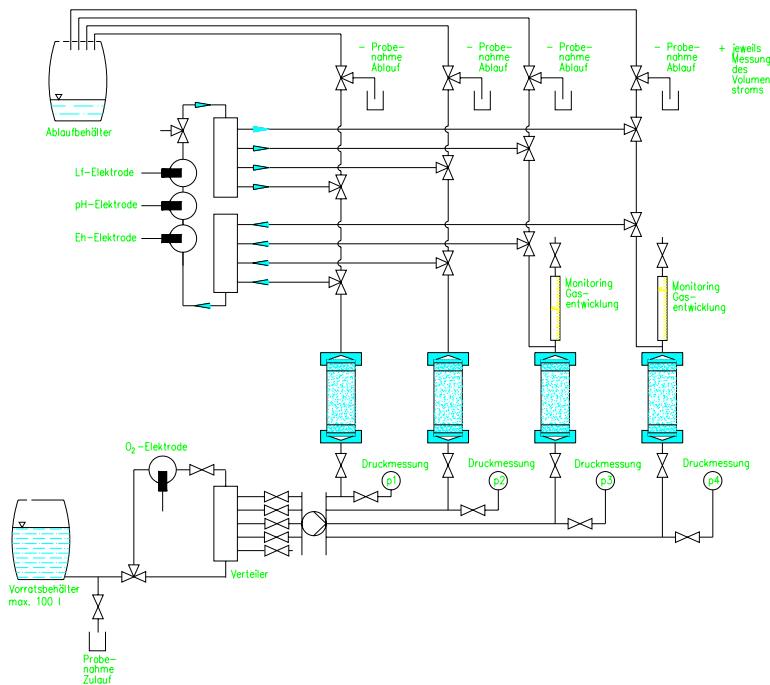


Abb. 7-2: Langzeitversuch B – schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Am Ende der jeweiligen Versuchslaufzeit wurde die Uranverteilung über die Säulenlänge bestimmt. Außerdem wurden die reaktiven Materialien und Reaktionsprodukte mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (ESEM / EDX, siehe Abschnitt 7.3.4) und Röntgendiffraktometrie (XRD, siehe Abschnitt 7.3.5) untersucht.

Zu diesem Zweck wurden die Säulen aus dem Versuchsstand ausgebaut, der Länge nach aufgeschnitten und halbiert. Je eine der Hälften wurde umgehend in PE-Folie eingeschweißt und als Rückstellprobe bei  $-57^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Die

zweite Hälfte wurde in ca. 1 bis 2 cm breite Segmente geteilt und die Teilproben wurden über Nacht bei einem Unterdruck von 0,04 mbar gefriergetrocknet (Gefriergetrocknungsanlage Typ 102000, Christ, Osterode).

Zur Bestimmung des Urangehaltes der gefriergetrockneten Proben wurde das Uran in Anlehnung an Korkisch et al. (Korkisch et al. 1972) extrahiert, nachdem Vorversuche die Eignung der Methoden zur quantitativen Extraktion gezeigt hatten. Proben aus den HAP-Säulen wurden nach der Gefriergetrocknung mindestens dreimal mit 20 mL eines Gemisches aus 0,5 M  $\text{NaHCO}_3$  und 0,5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  extrahiert. Der vereinigte Extrakt wurde mit konzentrierter Salzsäure (12 mol/L, p. a., Merck, Darmstadt) angesäuert und gekocht, um Carbonat als  $\text{CO}_2$  auszutreiben. Die Probe wurde im Messkolben auf 100 mL aufgefüllt und photometrisch auf Uran analysiert. Eine Beschreibung der Messmethode befindet sich im Abschnitt 7.3.1. Nach der Extraktion erfolgte die Trennung von Sand und HAP durch Siebung bei einer Maschenweite von 100  $\mu\text{m}$ . Beide Fraktionen wurden getrocknet und gewogen. Der ermittelte Urangehalt der Probe wurde auf den HAP-Anteil der Probe bezogen und in mg U/g HAP angegeben.

Die Extraktion der Proben aus den Eisensäulen erfolgte in einem Schritt mit konzentrierter Salzsäure (12 mol/L, p. a., Merck, Darmstadt). Anschließend wurde der Extrakt über feinporige Faltenfilter filtriert, um die säureunlöslichen Bestandteile Sand und Graphit abzutrennen. Der Extrakt wurde auf ein bestimmtes Volumen, meist 100 mL, aufgefüllt und ebenfalls photometrisch analysiert. Es wurden sowohl die Eisen- als auch die Urankonzentration bestimmt (vgl. 7.3.1). Die Ergebnisse wurden durch Vergleichsmessungen mit ICP-AES und ICP-MS bestätigt. Zur Berechnung des Urangehalts wurde jeweils die Urankonzentration auf die gemessene Eisenkonzentration der Probe bezogen. Die Ergebnisse wurden in mg U/g Fe angegeben.

Bei der Bestimmung der Urangehalte des reaktiven Materials wurde der Beitrag des verwendeten Filtersandes zum Uranrückhalt in den Säulen nicht berücksichtigt. Vorversuche hatten gezeigt, dass die Adsorption von Uran am Sand im Vergleich zu HAP und  $\text{Fe}^0$  vernachlässigbar ist. Dies bestätigen auch die für die Sorption von U(VI) an Quarz oder sandigen Sedimenten veröffentlichten niedrigen Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ -Werte) (Pabalan et al. 1998, Rosentreter et al. 1998, Qafoku et al. 2005).

### 7.1.2 Radiotracerversuche

Um die Bewegung des Urans durch die reaktive Zone zerstörungsfrei und in Echtzeit verfolgen zu können, wurden Säulenversuche mit dem Uranisotop  $^{237}\text{U}$  als Radiotracer durchgeführt. Dabei wurde die Arbeit von Simon et al. fortge-

setzt (Simon et al. 2003b), die hier gemeinsam mit den Folgeversuchen dargestellt wird. Analog zu den Langzeitversuchen wurde bei den Radiotracer-versuchen ebenfalls uranhaltiges Wasser mit einer Schlauchpumpe im Aufstrom durch eine mit reaktivem Material gefüllte Versuchssäule gepumpt (Abb. 7-3). Das Wasser im Zulauf enthielt jedoch neben dem Uranisotop  $^{238}\text{U}$  zusätzlich auch das Isotop  $^{237}\text{U}$  als Radiotracer.

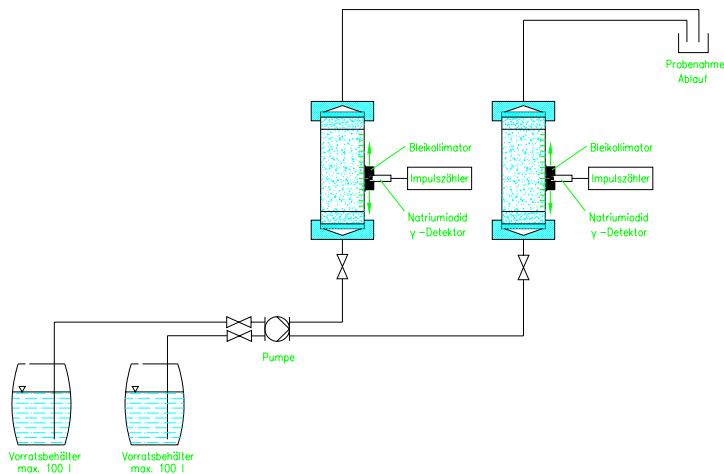


Abb. 7-3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Radiotracer-versuche

$^{237}\text{U}$  hat eine Halbwertszeit von 6,75 Tagen und emittiert spektral verteilte Gamma- und Röntgenstrahlung. Die Energie der emittierten  $\gamma$ -Photonen beträgt 59,5 und 208 keV, die der Röntgenphotonen 97, 101, 114 und 118 keV. Die Photonenstrahlung wurde mit einem Natriumiodid-Detektor, der an der Säule entlang bewegt wurde, ortsaufgelöst gemessen und ist dem Urangehalt der Säule an der jeweiligen Stelle proportional. Die Messung wurde mehrfach wiederholt, bis die Strahlungsintensität infolge des radioaktiven Zerfalls des Tracerisotops  $^{237}\text{U}$  zu gering wurde.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass keine nennenswerte Absorption der Photonenstrahlung durch die Säulenwand erfolgt (Simon et al. 2003b). Die Untergrundstrahlung des reaktiven Materials wurde jeweils kurz vor Beginn des Versuchs an den verschiedenen Messpunkten der Säule ermittelt. Bei der Auswertung der Messwerte wurde eine rechnerische Korrektur vorgenommen, die den radioaktiven Zerfall und die dadurch bedingte Abnahme der Strahlungsintensität mit der Zeit berücksichtigt. Als Bezugszeitpunkt wurde der jeweilige Beginn des Experiments festgelegt. Nach der Zerfallskorrektur wurde die Untergrundstrahlung von den Messwerten abgezogen.

Das Tracerisotop  $^{237}\text{U}$  wurde durch Kernphotoreaktion gemäß Gl. 7-2 aus natürlichem Uranoxid ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) hergestellt. Dazu wurde eine definierte Masse  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit 30 MeV – Bremsstrahlung aus dem Elektronenlinearbeschleuniger der BAM bestrahlt. Anschließend wurde das aktivierte  $\text{U}_3\text{O}_8$  in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Durch Verdünnung mit deionisiertem Wasser wurde eine Stammlösung des Radiotracers mit bekannter Urankonzentration hergestellt. Welcher Anteil des  $^{238}\text{U}$  durch die Bestrahlung in  $^{237}\text{U}$  umgewandelt wurde, kann nicht genau quantifiziert werden. Bei einer entsprechenden Korrektur für den radioaktiven Zerfall des  $^{237}\text{U}$  kann das molare Verhältnis von  $^{237}\text{U}$  zu  $^{238}\text{U}$  als konstant betrachtet werden. Damit ist die zerfallskorrigierte Strahlungsintensität des  $^{237}\text{U}$  dem Gesamtgehalt der Stammlösung an Uran proportional.



Insgesamt wurden fünf Säulenversuche mit  $^{237}\text{U}$  als Radiotracer durchgeführt. Tab. 7-5 und Tab. 7-6 geben einen Überblick über die eingesetzten Säulen und die jeweiligen Versuchsbedingungen. In den Versuchen T1 bis T3 wurden zwei  $\text{Fe}^0$ -Säulen und eine HAP-Säule mit deionisiertem Wasser beschickt, dem zuvor aktivierte Stammlösung zudosiert worden war, so dass die Urankonzentration im Zulauf rund 3 mg/L betrug (Tab. 7-6). Um den Einfluss der Wasserzusammensetzung zu untersuchen, wurden die Versuche T4 und T5 mit künstlichem Grundwasser durchgeführt, das ebenfalls mit aktivierter Uranstammlösung versetzt wurde. Das künstliche Grundwasser wurde gemäß der beiden verschiedenen Rezepturen hergestellt, die auch bei den Langzeitversuchen verwendet wurden (Tab. 7-2, Anhang A.2.1). Bei beiden Versuchen wurden je eine Säule mit KGW A (T4-A, T5-A) und eine mit KGW B (T4-B, T5-B) parallel betrieben.

Im Vergleich zu Versuch T4 wurde der Volumenstrom durch die Säulen bei T5 von 0,8 auf 0,4 mL/min halbiert. Außerdem wurde die Urankonzentration im Zulauf von ca. 12 mg/L auf 35 mg/L im KGW A und 38 mg/L im KGW B erhöht. Dies war notwendig, weil bei T5 das KGW mit der gleichen Stammlösung des Radiotracers versetzt wurde wie bei T4. Die Strahlungsintensität der Stammlösung war zu Beginn von T5 schon deutlich abgeklungen, so dass ausreichende Zählraten nur mit einer hohen Urankonzentration erreicht werden konnten. Nach dem Durchbruch des Urans bei den Säulen T4-A und T5-A wurde die Beladungsphase (A1) beendet und der Versuch als Desorptionsexperiment mit uranfreiem KGW A fortgesetzt (A2).

Tab. 7-5: Übersicht der in den Radiotracerversuchen verwendeten Säulen. Die Buchstaben A und B stehen für KGW A bzw. KGW B.

Säule	RM <sup>a</sup> RM <sup>a</sup>	Massen- anteil RM <sup>a</sup>	Masse RM <sup>a</sup> g	Höhe RZ <sup>b</sup> cm	d <sub>i</sub> <sup>c</sup> cm	PV <sup>d</sup> RZ <sup>b</sup> mL	Lauf- zeit h	KGW- Durchsatz L
T1 <sup>e, f</sup>	Fe <sup>0</sup>	0,20	1.310	50	10,0	1.759	860	237
T2 <sup>f</sup>	Fe <sup>0</sup>	0,10	192	15	10,0	558	429	123
T3 <sup>f</sup>	HAP	0,10	290	20	10,0	491	451	129
T4-A	HAP	0,10	3,1	5,0	2,2	7,4	225 <sup>g</sup>	10,67 <sup>g</sup>
T4-B	HAP	0,10	3,1	5,0	2,2	7,4	225	10,77
T5-A	HAP	0,10	3,1	5,0	2,2	7,4	395 <sup>h</sup>	9,84 <sup>h</sup>
T5-B	HAP	0,10	3,1	5,0	2,2	7,4	376	8,60

<sup>a</sup> reaktives Material<sup>b</sup> reaktive Zone, Bereich der Säule mit reaktivem Material<sup>c</sup> Innendurchmesser<sup>d</sup> Porenvolumen zu Beginn des Versuchs<sup>e</sup> Daten nach Simon et al. (Simon et al. 2003b) und eigene Berechnungen<sup>f</sup> Versuch wurde mit deionisiertem Wasser durchgeführt.<sup>g</sup> davon 50 h Desorption mit 2,50 L uranfreiem KGW A<sup>h</sup> davon 138 h Desorption mit 3,48 L uranfreiem KGW A

Tab. 7-6: Übersicht der Versuchsbedingungen bei den Radiotracerversuchen. Die Beladungsphase ist mit A1 und die Desorptionsphase der gleichen Säule mit A2 gekennzeichnet.

Säule	Rekatives Material	β <sub>U</sub> <sup>a</sup> mg/L	Fließ- rate mL/min	v <sub>f</sub> <sup>b</sup> cm/h	Lauf- zeit h	KGW- Durchsatz L/g RM	Uran- eintrag mg
T1	20% Fe <sup>0</sup>	2,8	4,6	3,5	860	0,18	665
T2	10% Fe <sup>0</sup>	3,1	4,8	3,6	429	0,64	382
T3	10% HAP	3,1	4,8	3,6	451	0,45	401
T4-A1 <sup>c</sup>	10% HAP	11,9	0,79	12,5	175	2,65	98
T4-A2 <sup>d</sup>	10% HAP	0	0,83	13,1	50	0,81	0
T4-B	10% HAP	12,4	0,81	12,8	225	3,47	134
T5-A1 <sup>c</sup>	10% HAP	35	0,42	6,6	256	2,06	224
T5-A2 <sup>d</sup>	10% HAP	0	0,42	6,7	138	1,12	0
T5-B	10% HAP	38	0,39	6,2	376	2,78	325

<sup>a</sup> Urankonzentration im Zulauf<sup>b</sup> Filtergeschwindigkeit<sup>c</sup> Beladungsphase<sup>d</sup> Desorptionsphase

Zusätzlich zur Messung der Gammastrahlung entlang der Säulen wurden in regelmäßigen Abständen Proben des Ablaufs genommen. Davon wurde jeweils ein Liter in eine Ringschale gebracht und mit einem hochauflösenden Halbleiter-Gammaspektrometer gemessen. Mit diesem war es möglich, mehrere radioaktive Isotope gleichzeitig zu messen und so den Durchbruch des  $^{237}\text{U}$  und weiterer Radionuklide, die bei der Herstellung des  $^{237}\text{U}$  zwangsläufig durch Kernphotospaltung (analog zur neutroneninduzierten Kernspaltung z.B. in einem Kernreaktor) entstehen, zu überwachen.

Eine Untersuchung der Säulenmaterialen wie bei den Langzeitversuchen war nach Abschluss der Radiotracerversuche aus Strahlenschutzgründen nicht möglich, da sich infolge der Bestrahlung nicht nur  $^{237}\text{U}$ , sondern auch andere radioaktive Spaltprodukte mit deutlich höheren Halbwertszeiten gebildet hatten.

## 7.2 Eingesetzte Materialien

### 7.2.1 Elementares Eisen

Bei dem als reaktives Material verwendeten Eisen handelt es sich um Graugusseisengranulat der Firma Gotthart Maier Metallpulver GmbH, Rheinfelden. Der Hersteller gibt für das Material eine Korngröße von 0,35 bis 1,2 mm, eine Reindichte zwischen 6,7 und 7,2 g/cm<sup>3</sup> und eine Schüttdichte von 2,7 bis 2,9 g/cm<sup>3</sup> an. Experimentell wurde eine Reindichte von  $7,165 \pm 0,006$  g/cm<sup>3</sup> ( $k = 2$ ) und eine Korngröße von 0,125 bis 1,2 mm bestimmt, wobei ein Massenanteil von 3,94% kleiner als 0,25 mm war. Aus der Siebkurve ergab sich ein erhöhter Feinanteil unter 0,35 mm von ca. 20 Gew.-%, der vermutlich durch Abrieb bedingt wurde.

Laut Hersteller hat das Material eine spezifische Oberfläche von 0,048 m<sup>2</sup>/g und enthält zwischen 92% und 94% Eisen, 3,64% Kohlenstoff, 1,98% Silizium, 0,04% Phosphor, 0,20% Chrom, 0,06% Nickel und weniger als 0,01% Aluminium. Chemische Analysen lieferten damit übereinstimmende Ergebnisse. Es wurde eine Zusammensetzung aus 92,0% Fe, 3,3% C und 2,0% Si ermittelt. Der Gewichtsanteil weiterer Elemente wie z.B. Mn, Al, S, Ni, Cr und P betrug jeweils weniger als ein Prozent. Außer metallischem Eisen wurden bei Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Sekundärelektronenmikroskopie auch Graphit und Eisenoxide identifiziert (Panias et al. 2005). Die grauschwarzen, ungleichmäßig geformten Eisenpartikel (Abb. 7-4 a) wurden ohne weitere Aufbereitungs- oder Reinigungsschritte verwendet.

### 7.2.2 Hydroxylapatit

Das verwendete synthetische Hydroxylapatit in Lebensmittelqualität mit der

Bezeichnung TRI-CAFOS S (C93-15) stammt von der Firma Chemische Fabrik Budenheim CFB, Budenheim. Es handelt sich um ein feines weißes Pulver (Abb. 7-4 b), dessen Korngröße der Hersteller mit kleiner als 0,420 mm (99%) bzw. zwischen 0,045 und 0,150 mm (75%) angibt. Die Reindichte beträgt 2,16 g/cm<sup>3</sup> (experimentell: 2,903 ± 0,007 g/cm<sup>3</sup>), die Schüttdichte 0,40 bis 0,55 g/cm<sup>3</sup> und die spezifische Oberfläche 65 m<sup>2</sup>/g. Die chemische Analyse des HAP ergab eine Zusammensetzung aus 58,2% CaO, 41% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,43% MgO mit geringen Anteilen an K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO (Panias et al. 2005). Das entspricht in etwa den Angaben des Herstellers, nur CaO sollte zwischen 51,5% und 53% betragen. Bei der mineralogischen Charakterisierung des Materials mittels XRD (vgl. 7.3.5) wurde Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH als vorherrschende Mineralphase nachgewiesen.

### 7.2.3 Filtersand

Bei den Säulenversuchen wurde Filtersand mit einer Korngröße von 0,5 bis 2,0 mm und einer Reindichte von 2,645 ± 0,001 g/cm<sup>3</sup> verwendet (Abb. 7-4 c). Aus der Siebkurve wurde nach der Hazenschen Näherungsformel

$$k_f = \frac{0,7 + 0,03T}{86,4} d_{10}^2 \quad \text{Gl. 7-3}$$

mit  $k_f$ : Durchlässigkeitsbeiwert in m/s  
 $T$ : Wassertemperatur in °C  
 $d_{10}$ : Korndurchmesser im Schnittpunkt der 10%-Linie der Körnungssummenkurve in mm

ein für Mittelsand typischer Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ) von  $3,38 \times 10^{-3}$  m/s berechnet (Höltig 2005). Der XRD-Analyse zufolge bestand der Sand hauptsächlich aus Quarz (SiO<sub>2</sub>), enthielt aber auch Anteile an Feldspat wie z.B. KAISi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

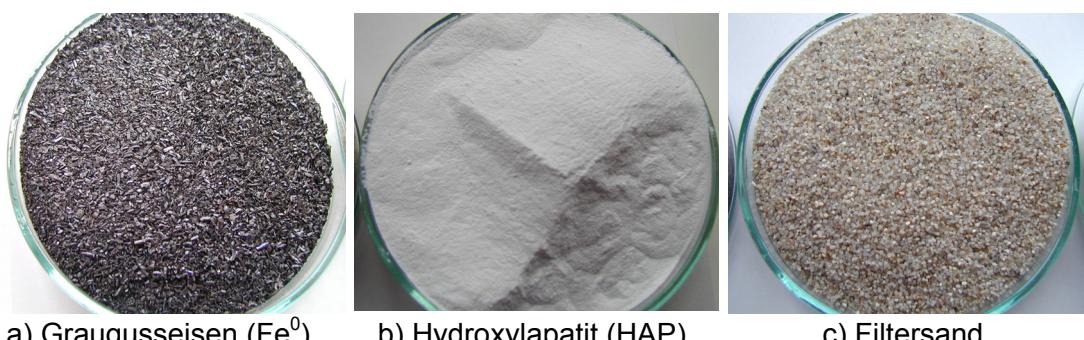


Abb. 7-4: In den Säulenversuchen eingesetzte Materialien

### 7.2.4 Künstliches Grundwasser

Für die Versuche wurde künstliches Grundwasser hergestellt, dessen Zusammensetzung der des Grundwassers am Standort des Projektpartners in Pécs / Ungarn entsprechen sollte (Tab. 7-2). In einem Fass wurden 100 L deionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren mit Salzen der Qualität p. a. sowie Säure versetzt, um die gewünschte Wasserzusammensetzung zu erhalten. Die genaue Synthesevorschrift befindet sich im Anhang A.2.1. Die Urankonzentration wurde bei Langzeitversuch A und B durch Zugabe von 10 bzw. 100 mL einer Stammlösung aus Uranylinitrathexahydrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  p.a., Merck) mit 5,0 bzw. 10,0 g U/L eingestellt. Im Vergleich zum Grundwasser in Pécs muss berücksichtigt werden, dass die Temperatur und der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck unter Laborbedingungen von denen im Grundwasserleiter abwichen. Dies wirkte sich vor allem auf die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  aus, so dass sich im künstlichen Grundwasser keine so hohe Hydrogencarbonat- und Calciumkonzentration wie in Pécs einstellen ließ. Die Speziationsdiagramme der beiden Grundwässer befinden sich im Anhang A.2.2.

## 7.3 Analytische Methoden

### 7.3.1 Photometrie

#### Urananalytik

Die Bestimmung der Urankonzentration in wässrigen Proben erfolgte routinemäßig mit einer spektralphotometrischen Methode, die auf der Bildung eines violetten Farbkomplexes von U(IV) mit dem Farbstoff Arsenazo-III (2,7-Bis(2-aronophenylazo)-1,8-dihydronaphthalin-3,6-disulfonsäure-Dinatriumsalz) in stark salzsaurer Lösung beruht (Savvin 1961, Singer und Matucha 1962). Bei dieser Methode wird die Probe zunächst reduziert, um sechswertiges Uran quantitativ in vierwertiges zu überführen, bevor die Arsenazo-III-Lösung zudosiert wird und die Extinktion bei einer Wellenlänge von 665 nm gemessen wird.

Anfangs wurden die Proben mit Zinkgranulat reduziert (Korkisch et al. 1972, Bermejo-Barrera et al. 1990, Meinrath et al. 1999). Die Nachweisgrenze und die Reproduzierbarkeit dieser Methode waren jedoch nicht zufriedenstellend. Deshalb wurde die Urananalytik auf eine Durchflussmethode nach Schimmelpfennig umgestellt, mit der eine Bestimmungsgrenze von 2,7  $\mu\text{g}$  U/L erreicht werden kann (Schimmelpfennig 2003). Bei dieser Methode werden die Proben 1:1 mit konzentrierter Salzsäure (37%ig, p.a., Merck) verdünnt und mit einer Schlauchpumpe (Firma Ismatec Ecoline VC-MC/CA8-6) durch einen Bleireduktorküvette im Photometer gefördert. Mit einer zweiten

Schlauchpumpe (Ismatec Reglo Analog) wird eine 4,656 g/L Arsenazo-III-Lösung (Merck) über ein totvolumenfreies Y-Stück (Omnifit) zur Probe dosiert. Die Messung der Extinktion erfolgt mit einem UV-VIS-Spektralphotometer (Specord 200 mit Steuerungssoftware WinASPECT) gegen deionisiertes Wasser bei einer Wellenlänge von 666 nm.

Für die Kalibrierung wurde eine Stammlösung aus festem Uranylnitrathexahydrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  p.a., Merck, Artikel Nr. 1.08476.0100) in deionisiertem Wasser mit 0,12 M HCl angesetzt. Die Standards für den gewünschten Messbereich (bis max. 0,8 mg U/L) wurden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösung hergestellt.

Es besteht eine Querempfindlichkeit der Methode gegenüber gelöstem Eisen. Bei Eisengehalten bis zu 0,1 g/L erhöht sich der Blindwert und die Empfindlichkeit verringert sich. Bei höheren Eisenkonzentrationen kommt es bei der Verwendung von Blei als Reduktionsmittel zu Wasserstoffentwicklung, die eine photometrische Analyse im Durchfluss unmöglich macht.

Deshalb wurde bei Extrakten des reaktiven Materials aus den  $\text{Fe}^0$ -Säulen zuerst die Eisenkonzentration bestimmt. Anschließend wurden die Proben so verdünnt, dass der Eisengehalt unterhalb von 0,1 g/L lag. Die Kalibrierung für die Urananalyse wurde mit Standards durchgeführt, deren Eisengehalt dem der zu analysierenden Proben entsprach.

Für die Methode, deren Genauigkeit und Zuverlässigkeit durch Vergleichsmessungen mittels ICP-AES bzw. ICP-MS bestätigt wurde, wurde eine Standardarbeitsvorschrift erstellt (StAA-IV.31-21, 1. Fassung vom 07.02.2005). Je nach Kalibrierung wurden mit dieser Methode Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645 (DIN 32645 1994) von bis zu 4,3  $\mu\text{g/L}$  erreicht.

## **Eisenanalytik**

Die photometrische Messung des gelösten Eisens erfolgte mit einer Methode, die auf der Farbreaktion von  $\text{Fe}^{3+}$  in saurer Lösung mit Rhodanid basiert. Die Extinktion des rotgefärbten Eisen(III)-Rhodanidkomplexes wird bei einer Wellenlänge von 480 nm gegen die Blindlösung gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt im Bereich von 0,1 bis 10 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$  und die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$ .

Zur Bestimmung des gesamt gelösten Eisens wurden die Proben mit Wasserstoffperoxid (30%ig) bei 50°C quantitativ oxidiert. Danach wurden die Proben gegebenenfalls verdünnt, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit dem Farbreagenz, einer 2,5 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung, versetzt. Die Analyse der

Proben erfolgte zwischen 5 und 20 Minuten nach Zugabe der Rhodanidlösung. Für die Kalibrierung wurden Standards aus  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  hergestellt.

### 7.3.2 Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Konzentration der Elemente Ca, Mg, Na, K und Fe in wässrigen Proben wurde mittels Atomemissionsspektroskopie mit Atomisierung im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES) bestimmt. Die Messung und Auswertung erfolgte mit einem Gerät IRIS Intrepid II XSP nebst zugehöriger Software TEVA (Thermo Electron Corporation) an unverdünnten Proben, die mit konzentrierter Salpetersäure (Merck, suprapur) auf einen pH-Wert unter 2 angesäuert worden waren. Die verwendete Messmethode wurde für Salzkonzentrationen, wie sie üblicherweise in Grundwässern auftreten, entwickelt. Die Nachweisgrenzen nach DIN 32645 (DIN 32645 1994) betrugen 0,93 mg/L für Calcium, 0,18 mg/L für Magnesium, 0,30 mg/L für Natrium, 0,33 mg/L für Kalium und 0,14 mg/L für gelöstes Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ).

### 7.3.3 Ionenchromatographie

Für die Bestimmung der Anionen in wässrigen Proben stand ein Ionenchromatograph DX 320 mit der Software Chromeleon 6.40 (beides Dionex) zur Verfügung. Als Trennsäule wurde eine Allsep™ Anionensäule (Alltech, Vorsäule All-Guard GA-1) mit einer hydrophilen stationären Phase auf Basis von Methacrylat mit quaternären Aminfunktionalitäten verwendet. Die Länge der Säule betrug 10 cm bei einem inneren Durchmesser von 4,6 mm und einer Partikelgröße von 7  $\mu\text{m}$ . Als Laufmittel diente p-Hydroxybenzoësäure mit einer Konzentration von 4 mM und einem pH-Wert von 7,5. Die nicht angesäuerten Proben wurden über 13 mm Rotilabo®-Spritzenfilter (Roth) aus PTFE mit 45  $\mu\text{m}$  Porenweite filtriert und anschließend analysiert. Die Messung erfolgte im Einsäulenbetrieb ohne Suppressor bei 35°C, einer Fließrate von 1,0 mL/min und Detektion mittels Leitfähigkeitsmesszelle. Für die Kalibrierung wurde ein Mehrkomponentenstandard verwendet, der Chlorid, Nitrat, Hydrogencarbonat, Phosphat und Sulfat enthielt.

### 7.3.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse

Die eingesetzten Materialien sowie Proben aus den Säulenversuchen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops im Niedrigvakuum, einem ESEM XL 30 (Environmental Scanning Electron Microscope, Philips Electron Optics) hinsichtlich ihrer Morphologie und Zusammensetzung untersucht. Dabei wurde ein Detektor für energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) verwendet, mit dem Punktspektren, Linienspektren und Flächenverteilungsbilder aufgenommen wurden. Es wurden sowohl frische Proben als auch in Epoxidharz eingebettete

angeschliffene Proben untersucht.

### 7.3.5 Röntgendiffraktometrie

Die Mineralphasen des Ausgangsmaterials Sand und HAP wurden mit einem Röntgendiffraktometer CPS 120 (Inel, Paris) mit einem ortsempfindlichen 120° Detektor und 250 mm Radius untersucht. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit monochromer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt und die Auflösung betrug 0,029°.

Die Analyse von HAP-Säulenmaterial erfolgte mit einem hochauflösenden Röntgendiffraktometer Bruker-AXS D5000 (Siemens) in Bragg-Brentano-Geometrie mit Kobalt  $\text{K}\alpha$ -Strahlung, 40kV\*30 mA und sekundärem Graphit-monochromator. Nach einer orientierenden Übersichtsaufnahme im Bereich zwischen 7,5° und 80° mit einer Auflösung von 0,02° und einer Messzeit von jeweils 30 s bzw. einer Gesamtzeit von 31 h wurden Langzeitmessungen im Bereich von 7,5° bis 50° mit einer Schrittweite von 0,05° und einer Akkumulationszeit von 200 s je Messpunkt durchgeführt. Die Gesamtzeit betrug ca. 48 h je Probe.

## 8 Ergebnisse

### 8.1 Langfristige Säulenversuche

Es wurden zwei Langzeitversuche durchgeführt. Bei Langzeitversuch A wurde das künstliche Grundwasser A und bei Langzeitversuch B das KGW B verwendet (Tab. 7-2 und Tab. 7-3).

#### 8.1.1 Uran im Ablauf

Beim Langzeitversuch A wurden über die gesamte Versuchsdauer sowohl mit HAP als auch mit  $\text{Fe}^0$  als reaktivem Material mehr als 91% des beaufschlagten Urans in den Säulen zurückgehalten. Die im Säulenablauf gemessenen Urankonzentrationen lagen regelmäßig unterhalb der Nachweisgrenze der photometrischen Bestimmungsmethode (siehe Abschnitt 7.3.1). Allerdings betrug diese während des Versuchs A noch bis zu 87  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Vergleichsmessungen mittels ICP-MS ergaben jedoch eine maximale Urankonzentration von 1,3  $\mu\text{g}/\text{L}$ , was einem Uranrückhalt von mindestens 99,7% entspricht. Bei keiner der Säulen wurde innerhalb der Laufzeit des Versuchs A von 19 bis 30 Monaten ein Durchbruch des Urans im Ablauf beobachtet. In dieser Zeit wurden die Säulen mit 0,35 L bis über 8,7 L KGW A je Gramm reaktiven Materials beschickt. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Urans innerhalb der reaktiven Zone ergibt sich daraus für die HAP-Säulen ein durchschnittlicher Urangehalt von  $\geq 2,1$  bis  $\geq 4,0 \text{ mg U/g HAP}$  und für die  $\text{Fe}^0$ -Säulen von  $\geq 0,16$  bis  $\geq 0,97 \text{ mg U/g Fe}^0$ . Tab. 8-1 gibt einen Überblick über den Uranrückhalt der Säulen.

Die Analyse des reaktiven Materials in den Säulen aus Versuch A zeigte, dass dessen Kapazität hinsichtlich der Uranfixierung bei weitem noch nicht erschöpft war (Abschnitt 8.1.2). Deshalb wurde im Versuch B die Masse des reaktiven Materials in den Säulen deutlich reduziert (Tab. 7-3) und die Urankonzentration im Zulauf um den Faktor 20 auf 9,6  $\mu\text{g}/\text{L}$  erhöht (Tab. 7-2). Gleichzeitig wurde die Urananalytik im Vergleich zu Versuch A deutlich verbessert, so dass die Nachweisgrenze bei Versuch B zwischen 2 und 26  $\mu\text{g}/\text{L}$  betrug (Abschnitt 7.3.1). Trotzdem blieben die Urankonzentrationen im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen von Versuch B bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der Nachweisgrenze (Abb. 8-1). Insgesamt wurden in 11,5 Monaten Laufzeit von den beiden Säulen mindestens 6,7 bzw. 6,5 g Uran aus 690 bzw. 680 L KGW B zurückgehalten, was einem Uranrückhalt von mehr als 99,8% bzw. 99,9% entspricht (Tab. 8-1). Dabei wurde ein durchschnittlicher Urangehalt von 38,4 bzw. 37,8  $\text{mg U/g Fe}^0$  (9,0  $\text{mmol U pro mol Fe}^0$ ) und damit eine Erhöhung um mehr als Faktor 35 im

Vergleich zu Versuch A erreicht. Säule B4 wurde nach einem Durchsatz von 3,9 L KGW B je g Fe<sup>0</sup> mit 72 L KGW gleicher Zusammensetzung jedoch **ohne** Uran beaufschlagt. Es wurde kein Uran aus der Säule remobilisiert.

Tab. 8-1: Uranrückhalt in den Säulen am Ende der Langzeitversuche

Säule	RM	Lauf-	KGW	KGW	Uran-	Uran-	Uran-
		zeit	Durchsatz	Durchsatz	eintrag	rückhalt	rückhalt
		Monate	L	L/g RM	g	mg/g <sup>‡</sup>	
A2	20% HAP	30	1.400	4,6	0,69	> 2,1	> 99,7%
A3	10% HAP	30	1.370	8,7	0,68	> 4,0	> 99,7%
A4	70% Fe <sup>0</sup>	19	630	0,35	0,31	> 0,16	> 99,7%
A5	50% Fe <sup>0</sup>	24	660	0,57	0,33	> 0,26	> 99,7%
A6	30% Fe <sup>0</sup>	29	1.300	2,2	0,63	> 0,97	> 99,7%
B1	10% HAP	9	537	6,0	5,03	48,7	86,9%
B2-a*	10% HAP	9	577	6,5	5,45	51,3	84,3%
B2-b <sup>#</sup>	10% HAP	4	177	2,0	0	45,0	73,9%
B3	5/15% Fe <sup>0</sup>	11	687	4,0	6,68	38,4	> 99,8%
B4-a*	5/15% Fe <sup>0</sup>	11	670	3,9	6,54	37,8	> 99,9%
B4-b <sup>#</sup>	5/15% Fe <sup>0</sup>	1,4	72	0,42	0	37,8	> 99,9%

\* Beladungsphase

# Desorptionsphase

‡ Angabe des Uranrückhalts in mg U/g RM

Im Gegensatz zu den Fe<sup>0</sup>-Säulen kam es bei den HAP-Säulen von Versuch B zum Durchbruch des Urans (Tab. 8-2, Abb. 8-1). Nachdem 2,9 bzw. 3,1 L KGW B je g HAP durch die Säulen B1 und B2 gepumpt worden waren, überschritt die Urankonzentration im Ablauf der beiden Säulen den Wert von 15 µg/L, der von der WHO als Grenzwert für Trinkwasser empfohlen wird (WHO 2005). Bis zu diesem Zeitpunkt wurde ein Uranrückhalt von 99,9% bzw. 99,8% erreicht und die durchschnittliche Uranbeladung der Säulen betrug 26,5 bzw. 28,3 mg U/g HAP.

Aus der Länge der reaktiven Zone und der Versuchsdauer bis zum Durchbruch kann nach Gl. 8-1 die effektive Wanderungsgeschwindigkeit der Uranfront durch die reaktive Zone bestimmt werden. Die Geschwindigkeit geht in die Berechnung des Retardationsfaktors (Gl. 8-2) ein, der ein Maß dafür ist, wie stark der Transport einer Substanz im Vergleich zum Lösungsmittel verlangsamt wird (Fetter 1999). Für die beiden HAP-Säulen B1 und B2 ergeben sich effektive Geschwindigkeiten der Uranfront von  $7,4 \times 10^{-3}$  und  $7,0 \times 10^{-3}$  cm/h, die einem Retardationsfaktor von 965 bzw. 1.170 entsprechen.

$$v_U = h_{RZ} \left( t_{Db} - \frac{h_{Sand} P_{Sand}}{v_f} \right)^{-1} \quad \text{Gl. 8-1}$$

mit  $v_U$ : Effektive Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone in cm/h  
 $h_{RZ}$ : Länge der reaktiven Zone in cm  
 $t_{Db}$ : Zeit bis zum Durchbruch des Urans im Ablauf in h  
 $h_{Sand}$ : Summe der Länge der beiden Filterschichten aus Sand in cm  
 $P_{Sand}$ : Porosität des Filtersandes  
 $v_f$ : Filtergeschwindigkeit in cm/h

$$R = \frac{v_a}{v_u} \quad \text{Gl. 8-2}$$

mit  $R$ : Retardationsfaktor  
 $v_a$ : Abstandsgeschwindigkeit des KGW in der reaktiven Zone in cm/h  
 $v_U$ : Effektive Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone in cm/h

Tab. 8-2: Urankonzentrationen im Ablauf der HAP-Säulen (10 Gew.-% HAP) des Langzeitversuchs B

Säule	$\beta_U(\text{Ablauf})^a$ mg/L	$\beta/\beta_0$	Durchsatz L/g HAP	Uranrückhalt		
				mg/g <sup>b</sup>	mmol/mol <sup>c</sup>	
B1	> 0,015	0,0016	2,9	26,5	18,6	99,9%
B1	> 0,100	0,01	3,5	32,0	22,5	99,8%
B1	> 1,0	0,10	3,9	35,9	25,2	99,2%
B1	> 5,0	0,52	5,2	45,1	31,7	93,0%
B1	7,6 <sup>d</sup>	0,77	5,5	46,3	32,6	90,1%
B2-a*	> 0,015	0,0016	3,1	28,3	19,9	99,8%
B2-a	> 0,100	0,01	3,6	32,9	23,1	99,8%
B2-a	> 1,0	0,10	4,0	36,4	25,6	99,2%
B2-a	> 5,0	0,52	5,2	45,0	31,6	93,7%
B2-a	7,8 <sup>d</sup>	0,79	5,5	46,2	32,5	90,3%
B2-b*	2,3	0,25	0,3	50,0	35,2	82,2%
B2-b	5,4 <sup>d</sup>	0,58	1,0	47,4	33,4	77,9%
B2-b	< 1,9	0,20	1,3	45,3	32,6	76,0%
B2-b	1,1	0,12	2,0	45,0	31,6	73,9%

<sup>a</sup> Urankonzentration im Ablauf der Säulen

<sup>b</sup> Angabe des Uranrückhalts in mg U/g HAP

<sup>c</sup> Angabe des Uranrückhalts in mmol Uran je mol Phosphat

<sup>d</sup> Maximale Urankonzentration im Ablauf der Säule

\* Kennzeichnung der Beladungsphase mit a und der Desorptionsphase mit b

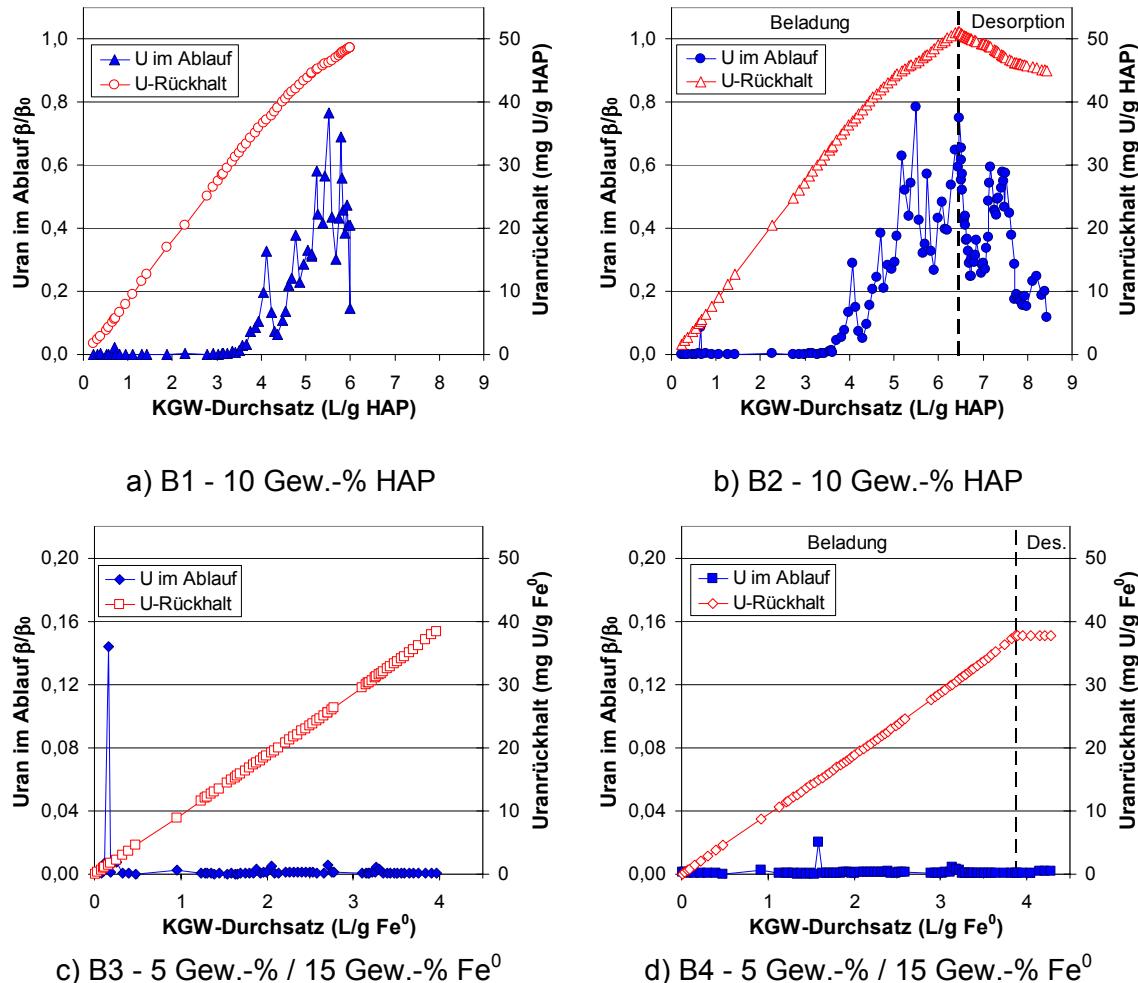


Abb. 8-1: Uranrückhalt (offene Symbole, rechte y-Achse) und Urankonzentration im Ablauf (geschlossene Symbole, linke y-Achse) der Säulen des Versuchs B. Gestrichelte vertikale Linien kennzeichnen den Beginn der Desorptionsphase mit uranfreiem KGW B. Der Quotient  $\beta/\beta_0$  bezeichnet das Verhältnis der Urankonzentration im Ablauf zur Urankonzentration im Zulauf während der Sorptionsphase.

Der Versuch wurde fortgesetzt und nach einem Durchsatz von 5,5 L/g lag die im Ablauf der Säulen B1 und B2 gemessene Urankonzentration bei über 75% der Konzentration des KGW B. Nachdem mehr als 6,0 L KGW B pro g HAP durch die HAP-Säulen gepumpt worden waren, wurde der Versuch abgebrochen. Säule B1, die zu diesem Zeitpunkt durchschnittlich 48,7 mg U/g HAP (34 mmol U/mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) enthielt, wurde aus dem Versuchsstand ausgebaut. Die Verteilung des Urans innerhalb der Säule wurde gemäß Abschnitt 7.1.1 bestimmt und ist im Abschnitt 8.1.2 dargestellt.

Säule B2 wurde hingegen noch vier Monate lang mit künstlichem Grundwasser **ohne** Uran weiter betrieben. Aus Tab. 8-2 und Abb. 8-1 geht hervor, dass die Urankonzentration im Ablauf der Säule innerhalb der ersten 21 Tage mit einem Durchsatz von 23 L (0,3 L/g) von 7,1 mg/L auf 2,3 mg/L fiel. In dieser Zeit

wurden 110 mg Uran aus der Säule B2 ausgetragen, was einer Abnahme des durchschnittlichen Urangehaltes um 1,2 mg je g HAP auf 50 mg U/g HAP entspricht. Danach stieg die Urankonzentration im Ablauf erneut auf Werte bis zu 5,4 mg/L an, obwohl kein Uran mehr mit dem KGW in die Säule eingetragen wurde. Nachdem 112 L KGW ohne Uran die Säule passiert hatten, schwankte die Ablaufkonzentration im Bereich um  $\beta/\beta_0 = 20\%$ . Insgesamt wurden mit 177 L KGW, das entspricht dem 837-fachen des Porenvolumens der reaktiven Zone zu Beginn des Versuchs, 560 mg bzw. 12,2% des zuvor fixierten Urans desorbiert. Am Ende des Desorptionsexperiments betrug die Urankonzentration im Ablauf von B2 1,1 mg/L ( $\beta/\beta_0 = 12\%$ ) und der durchschnittliche Urangehalt der Säule war um 6,3 auf 45 mg U/g HAP (32 mmol U je mol  $\text{PO}_4^{3-}$ ) gesunken.

### 8.1.2 Uranverteilung in den Säulen

Die Analyse des reaktiven Materials nach Beendigung der Langzeitversuche ergab die in Abb. 8-2 und Abb. 8-3 dargestellte Verteilung des Urans innerhalb der Säulen. In allen Eisensäulen wurde das Uran hauptsächlich innerhalb der ersten 10 cm der reaktiven Zone zurückgehalten. Je geringer der Eisenanteil des reaktiven Materials war und je mehr Uran eingetragen wurde, desto weiter drang das Uran in die Säule vor. Gleichzeitig wurden höhere Uranbeladungen des Eisens erreicht. Während im Versuch A (Abb. 8-2) die maximale Urankonzentration 4,6 mg U/g Fe (Säule A4 mit 70 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  in 1,4 cm Höhe) bzw. 10,2 mg U/g Fe (Säule A6 mit 30 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  in 0 cm Höhe) betrug, wurden im Versuch B (Abb. 8-3) in den beiden Säulen B3 und B4 innerhalb der reaktiven Zone I mit nur 5 Gew.-%  $\text{Fe}^0$ -Anteil Konzentrationen zwischen 110 mg U/g Fe und 290 mg U/g Fe gemessen. Bei Versuch B lag die mittlere Uranbeladung der  $\text{Fe}^0$ -Säulen in der Zone I bei 200 mg U/g Fe. In der reaktiven Zone II mit 15 Gew.-%  $\text{Fe}^0$ -Anteil betrug die Uranbeladung bei B3 bzw. B4 durchschnittlich 30 bzw. 39 mg U/g Fe, wobei die Urangehalte ab 20 cm Höhe unter 10 mg U/g Fe sanken.

Die Uranverteilung in den HAP-Säulen unterschied sich vor allem im Versuch A (Abb. 8-2) deutlich von der in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen, da die maximale Beladung mit 8,1 mg U/g HAP in 8,6 cm Höhe (Säule A2) bzw. mit 6,6 mg U/g HAP in 10 cm Höhe (Säule A3) und nicht an der Grenzfläche zum Filtersand im Eingangsreich gemessen wurde. Innerhalb der ersten 3 cm betrugen die Werte lediglich um 3 mg U/g HAP. In der Säule A3 mit 10 Gew.-% HAP-Anteil drang das Uran mit Konzentrationen über 2,9 mg U/g HAP bis in 22 cm Höhe ein, während bei Säule A2 mit 20 Gew.-% HAP die Urangehalte ab 11,3 cm Höhe bereits unter 3,0 mg U/g HAP und ab 23,7 cm unter 0,1 mg U/g HAP lagen.

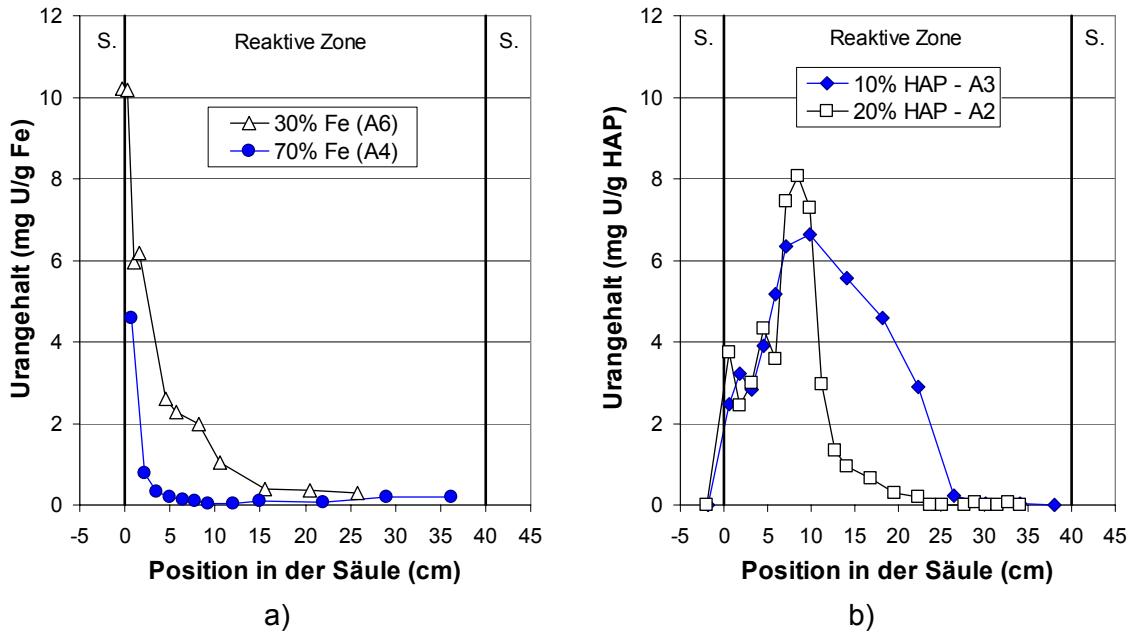


Abb. 8-2: Verteilung des Urans über die Länge der Säulen nach Langzeitversuch A. a)  $\text{Fe}^0$ -Säulen, b) HAP-Säulen. Die Filterschicht aus Sand ist mit S gekennzeichnet.

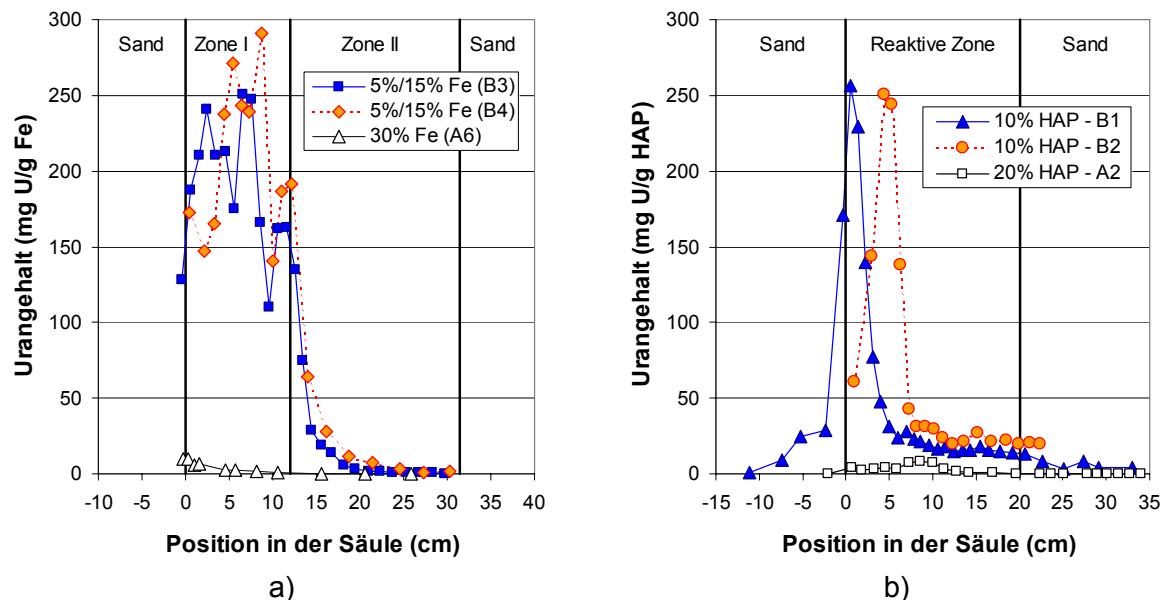


Abb. 8-3: Verteilung des Urans über die Länge der Säulen nach Langzeitversuch B. a)  $\text{Fe}^0$ -Säulen, b) HAP-Säulen. Werte aus Versuch A sind ebenfalls dargestellt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Im Gegensatz dazu befand sich im Versuch B (Abb. 8-3) das Beladungsmaximum von 250 mg U/g HAP bei Säule B1 am Säuleneingang und bei Säule B2 nach der Desorptionsphase in 4,4 cm Höhe. In beiden Säulen fielen die Uran-Konzentrationen ab 6,0 cm (B1) bzw. ab 10,2 cm (B2) auf Werte unter 30 mg

U/g HAP. Die durchschnittlichen Urangehalte in der oberen Hälfte der reaktiven Zone (10 bis 20 cm Höhe) betrugen bei B1 und B2 15,5 bzw. 22,3 mg U/g HAP.

### 8.1.3 Mineralogische Charakterisierung

Beim Öffnen der Säulen am Ende der Versuche wurde in allen  $\text{Fe}^0$ -Säulen ein Farbverlauf des reaktiven Materials von rotbraun am unteren Ende (Zulauf) bis nach tiefschwarz am oberen Ende (Ablauf) der Säule beobachtet (Abb. 8-4 a und b). Vor allem im Übergangsbereich vom Filtersand zur reaktiven Zone wurden starke Korrosionserscheinungen sichtbar. Einzelne Eisenpartikel waren kaum zu erkennen. Stattdessen hatten sich zum Teil sehr harte Verbackungen aus Sand- und Eisenkörnern gebildet, die mit einer rostroten Schicht überzogen bzw. durch diese miteinander verbunden waren. Je nach Eisengehalt der Säule nahm das Auftreten dieser Verbackungen in Fließrichtung des KGW mehr oder minder schnell ab und die Farbe ging allmählich von rotbraun nach schwarz über. Bei den Säulen A4 bis A6 mit einem Eisenanteil von  $\geq 30$  Gew.-% in der reaktiven Zone war der Filtersand im Ablauf ebenfalls schwarz verfärbt (Abb. 8-4 a), während der Sand im Ablauf der Säulen B3 und B4 im Vergleich zum Ausgangsmaterial gräulich-gelb gefärbt war (Abb. 8-4 b). Bei allen  $\text{Fe}^0$ -Säulen ging unmittelbar nach dem Öffnen vom Säulenmaterial in der Nähe des Ablaufs ein Geruch aus, wie er für anoxische schwefelhaltige Sedimente charakteristisch ist.

Bei den HAP-Säulen hingegen unterschieden sich die Säulen aus Versuch A von denen aus Versuch B. Während das reaktive Material der Säulen A2 und A3 über die gesamte Säulenlänge eine gleichmäßige milchig weiße Färbung aufwies und locker und körnig geblieben war, wurden im Zulaufbereich der Säulen B1 und B2 leichte Verklumpungen aus Sand und HAP sowie eine grün-gelbliche Verfärbung beobachtet (Abb. 8-4 c bis e). Die Verfärbung war mit bloßem Auge gut zu erkennen, sie wird jedoch von den Fotos nicht deutlich wiedergegeben.

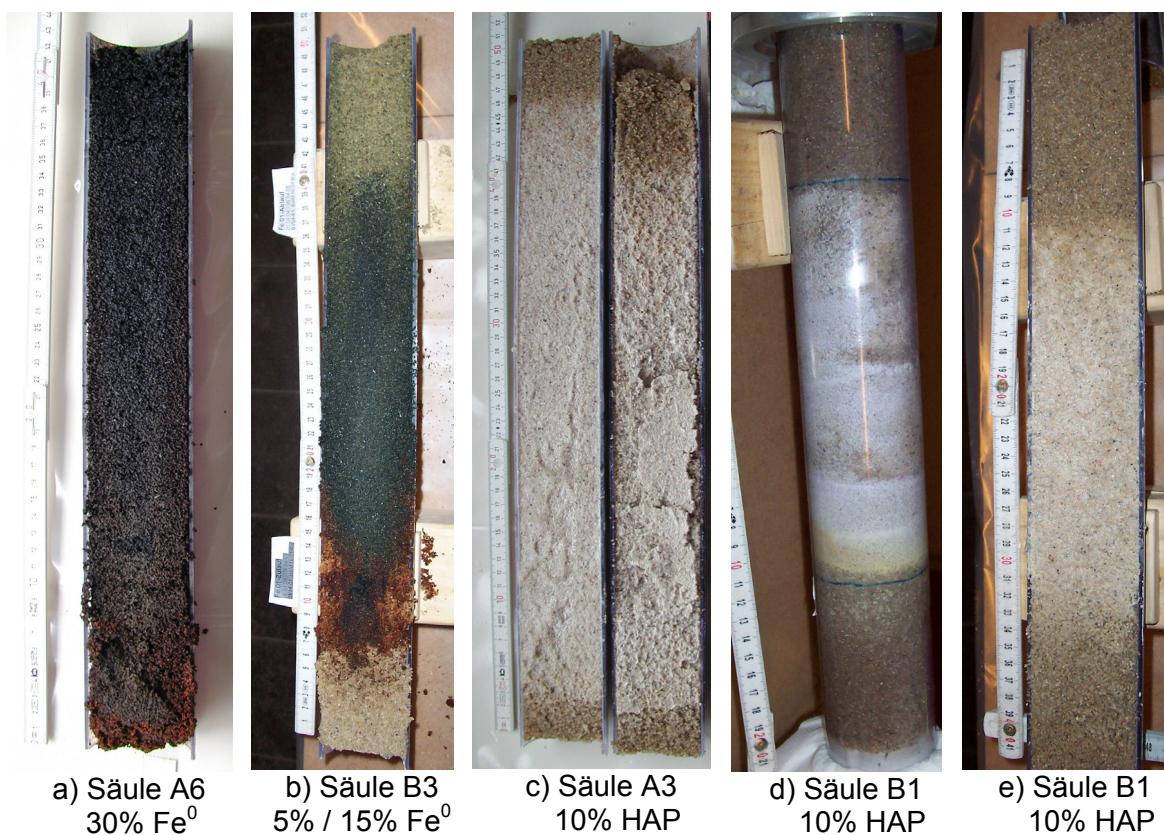


Abb. 8-4: Fe<sup>0</sup> und HAP-Säulen nach den Langzeitversuchen

Die ESEM / EDX-Untersuchung frischer Proben mit 70 Gew.-% Fe ca. 4 h nach dem Öffnen der Fe<sup>0</sup>-Säule A4 ergab, dass sich zwischen und auf den Sand- und Eisenpartikeln neue Mineralphasen gebildet hatten. Vor allem im Eingangsbereich der reaktiven Zone waren die Ablagerungen und Aufwüchse stark ausgeprägt. In Fließrichtung nahm die Quantität der neu gebildeten Mineralphasen ab (Abb. 8-5) und auch deren Zusammensetzung änderte sich in Abhängigkeit von der Position innerhalb der reaktiven Zone.

Bei Proben aus dem unteren Teil der reaktiven Zone, d.h. aus unmittelbarer Nähe des Zulaufs, dominierten Aufwüchse aus großen nadelförmigen Kristallen, die die Elemente Sauerstoff, Calcium, Kohlenstoff, Aluminium und Eisen enthielten, was auf Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) bzw. Eisenoxidverbindungen hinweist (Abb. 8-6 a und b). Im mittleren Teil der reaktiven Zone traten neben den bereits erwähnten calciumhaltigen Nadelkristallen auch schwefelhaltige kristalline Mineralphasen (Abb. 8-6 c und d) und dunkle, glatte Beläge (Abb. 8-6 e und f) auf, was auf Pyritbildung schließen lässt.

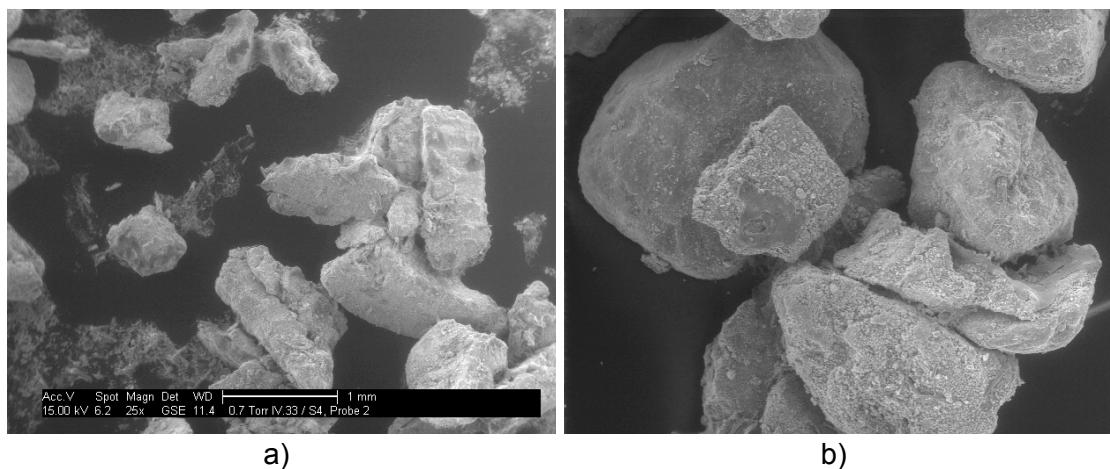


Abb. 8-5: ESEM-Aufnahmen ca. 4 h alter Proben der Säule A4 mit 70 Gew.-% Fe aus 17 cm (a) bzw. aus 40 cm (b) Höhe der reaktiven Zone. (Die Bilder haben einen unterschiedlichen Maßstab, die Partikel beider Bilder haben jedoch vergleichbare Korngrößen.)

Eine uranhaltige Phase wurde in keiner der frischen Proben gefunden. Die aufgenommenen EDX-Spektren sind jedoch nicht repräsentativ für die gesamte Probe, weshalb die Existenz uranhaltiger Phasen nicht ausgeschlossen werden kann. Dafür sprechen die Ergebnisse weiterer ESEM / EDX-Messungen an Proben, die zuerst gefriergetrocknet, dann in Epoxidharz eingebettet und anschließend angeschliffen wurden. In auf diese Weise präparierten Eisenproben konnte Uran in unmittelbarer Nähe zu calciumreichen Oxidschichten auf der Oberfläche von Eisenpartikeln nachgewiesen werden.

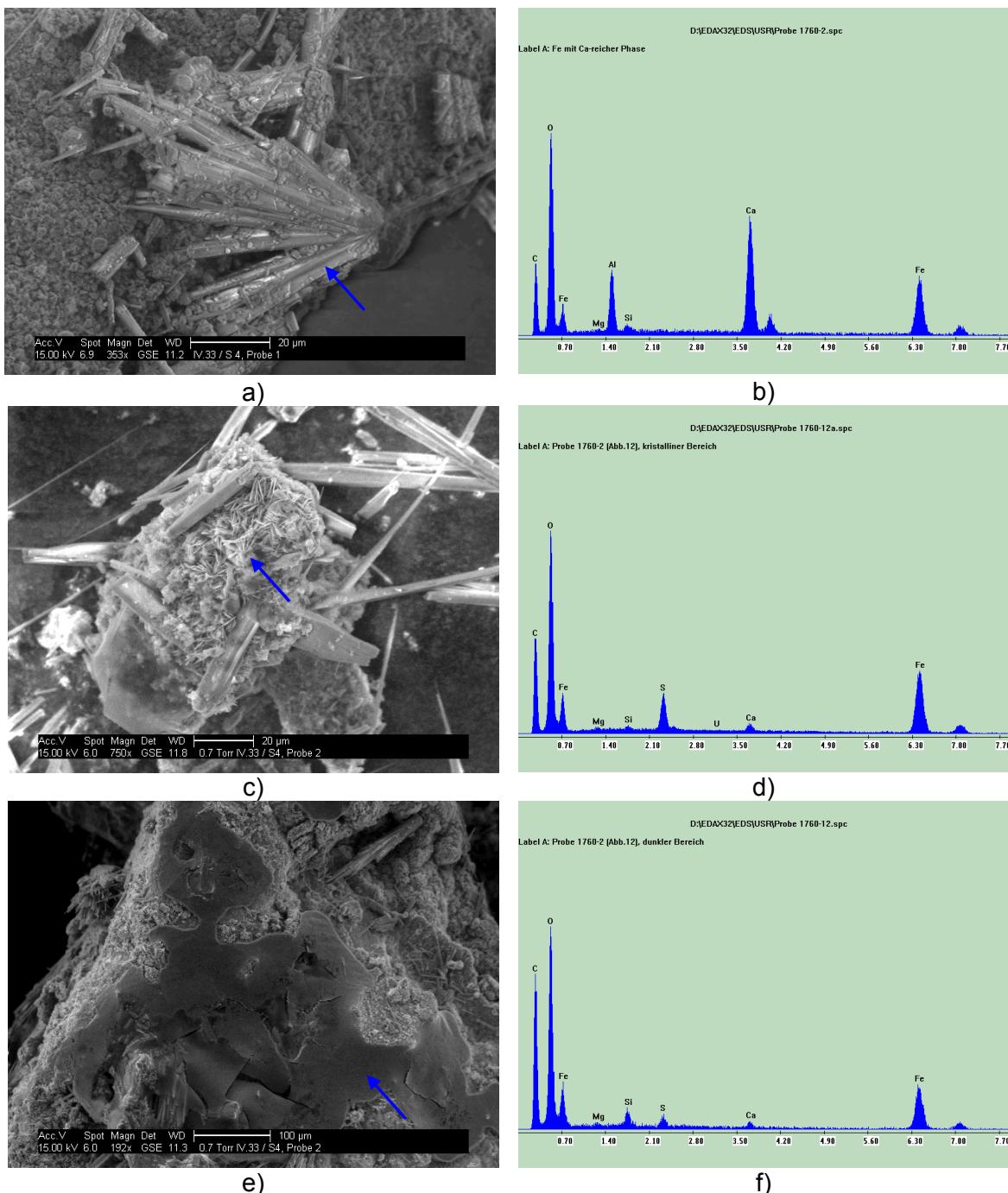


Abb. 8-6: ESEM-Aufnahmen und zugehörige EDX-Spektren ca. 4 h alter Proben der Säule A4 mit 70 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  aus 1,4 cm Höhe (a, b) bzw. 17 cm Höhe (c, d, e, f) der reaktiven Zone.

Abb. 8-7 a und Abb. 8-8 a zeigen jeweils ein einzelnes Eisenkorn in 140-facher Vergrößerung einer in Epoxidharz eingebetteten, angeschliffenen Probe, die aus den ersten zwei Zentimetern der reaktiven Zone von Säule A5 mit 50 Gew.-% Fe<sup>0</sup> stammt. Die Ränder der beiden Eisenpartikel erscheinen deutlich dunkler als der Kern. Rund um die Eisenkörner herum ist eine weitere etwas hellere Schicht zu erkennen, die unterschiedlich dick und nicht scharf begrenzt ist.

Die zugehörigen EDX-Punktspektren und EDX-Elementverteilungsbilder in Abb. 8-7 und Abb. 8-8 belegen, dass diese Schicht an der Oberfläche des Eisens vor allem Sauerstoff aber auch viel Calcium enthält. An der Grenzfläche zwischen dem Eisen und der Oxidschicht befindet sich eine dünne uranhaltige Schicht (Abb. 8-7 f und Abb. 8-8 f). Bei den hellen Kreisen rechts vom Eisenpartikel in Abb. 8-7 a handelt es sich um Lufteinschlüsse im Epoxidharz. Die relativ hohen Siliziumpeaks in den EDX-Spektren stammen vermutlich vom Abrieb des Schleifmittels oder aus dem in der Probe enthaltenen Sand.

Deutlich mehr Uran wurde in einer ebenfalls in Epoxidharz eingebetteten Probe aus der ersten reaktiven Zone mit 5 Gew.-% Eisen der Säule B3 nachgewiesen. Die ESEM-Aufnahme in Abb. 8-9 a wurde bei 100-facher Vergrößerung mit Detektion im Backscattermodus aufgenommen. Dieser Modus ermöglicht eine Abbildung im Phasenkontrast, bei dem Elemente umso heller dargestellt werden, je größer ihre Ordnungszahl ist. Folglich handelt es sich in Abb. 8-9 a um ein längliches hellgraues Eisenkorn, das von mehreren dunkelgrauen Sandkörnern umgeben ist. An den Rändern der Sandkörner und im Kornzwischenraum befinden sich weitere Eisenphasen. Außerdem ist eine sehr helle bis zu 50 µm dicke uranhaltige Schicht rings um das Eisenkorn herum sehr gut zu erkennen. Die Interpretation der ESEM-Aufnahme wird durch die EDX-Punktspektren und Elementverteilungsbilder in Abb. 8-9 b bis f bestätigt.

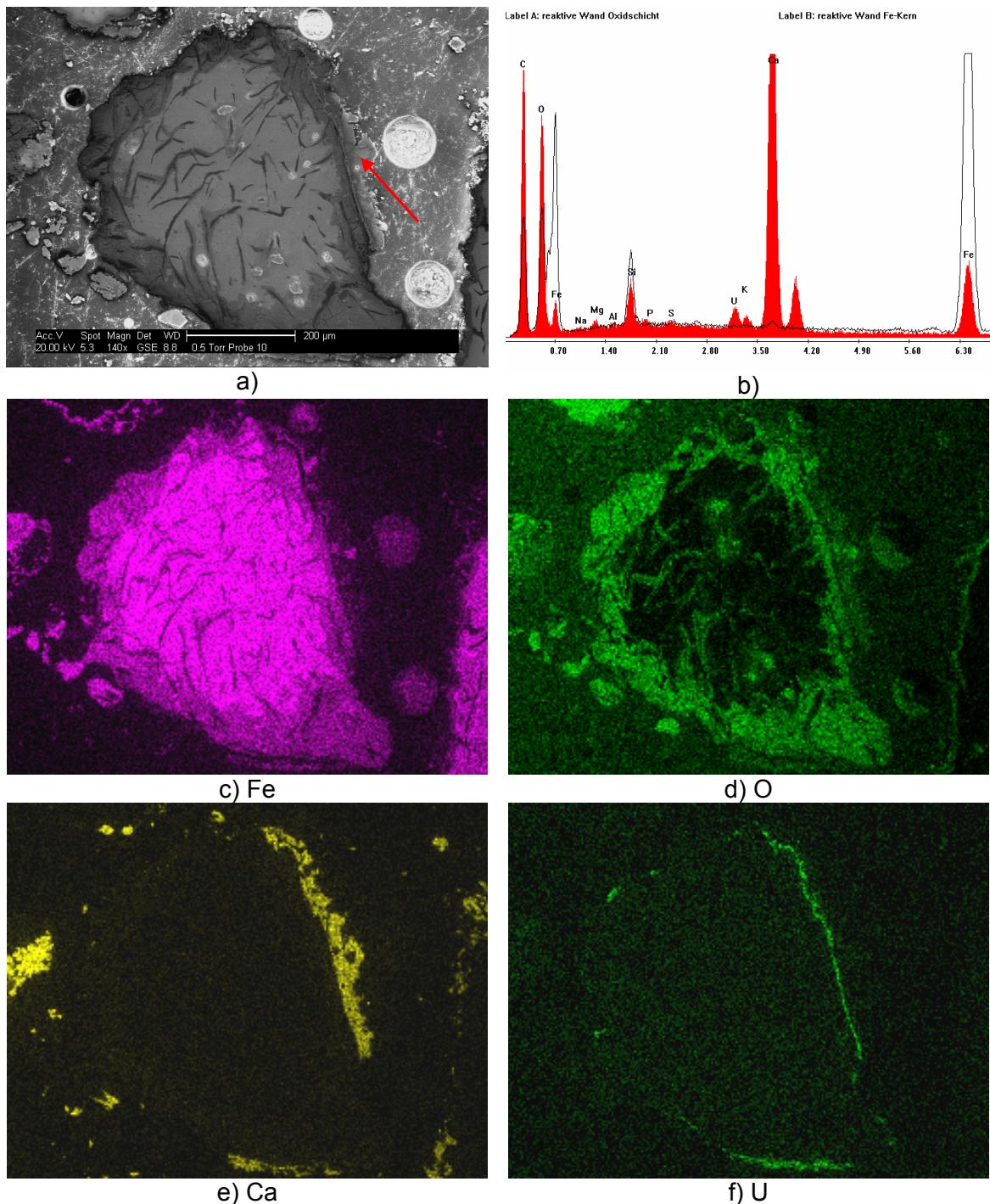


Abb. 8-7: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 0 bis 2 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule A5 mit 50 Gew.-% Fe (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), O (d), Ca (e) und U (f).

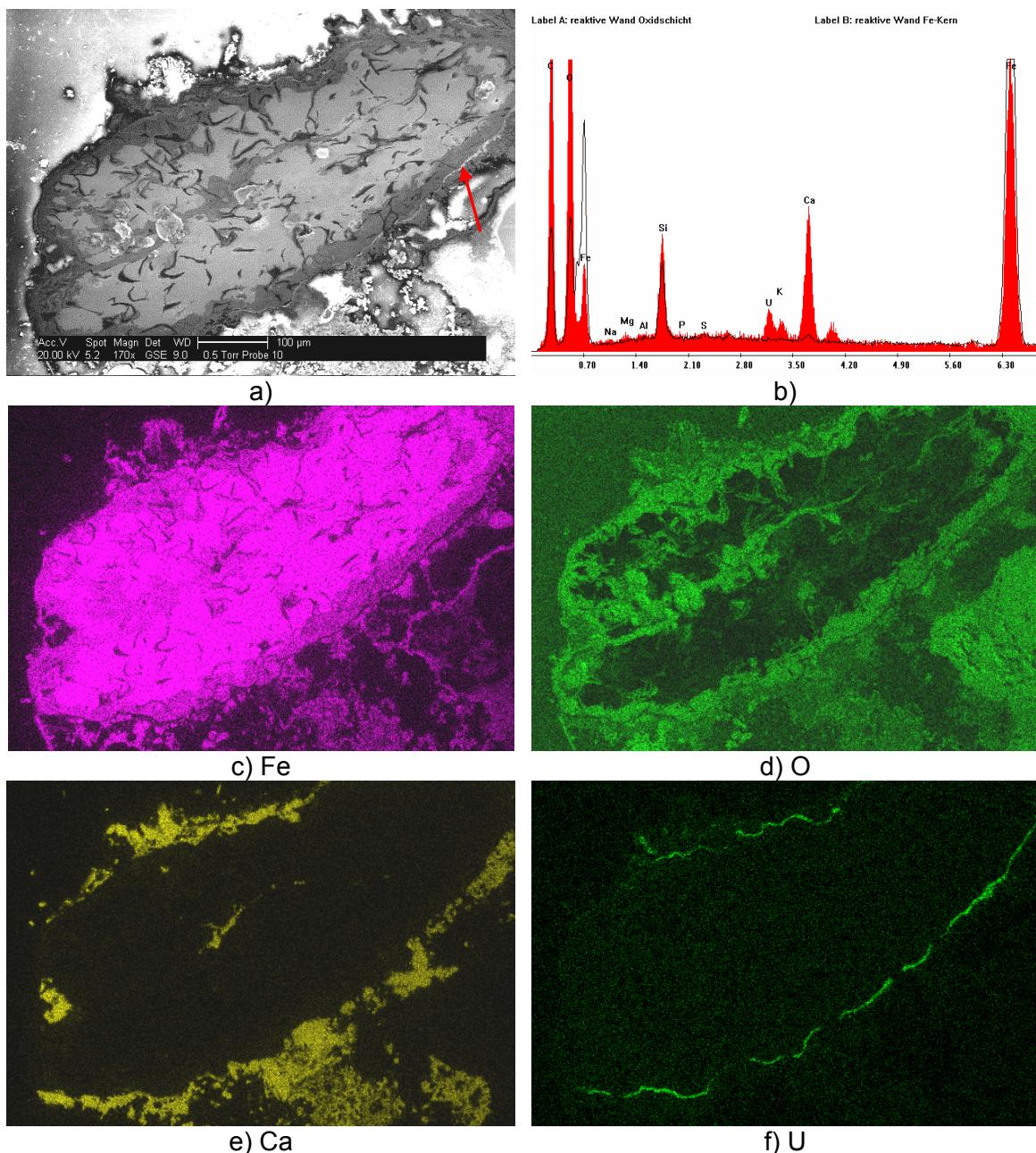


Abb. 8-8: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 0 bis 2 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule A5 mit 50 Gew.-% Fe (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), O (d), Ca (e) und U (f).

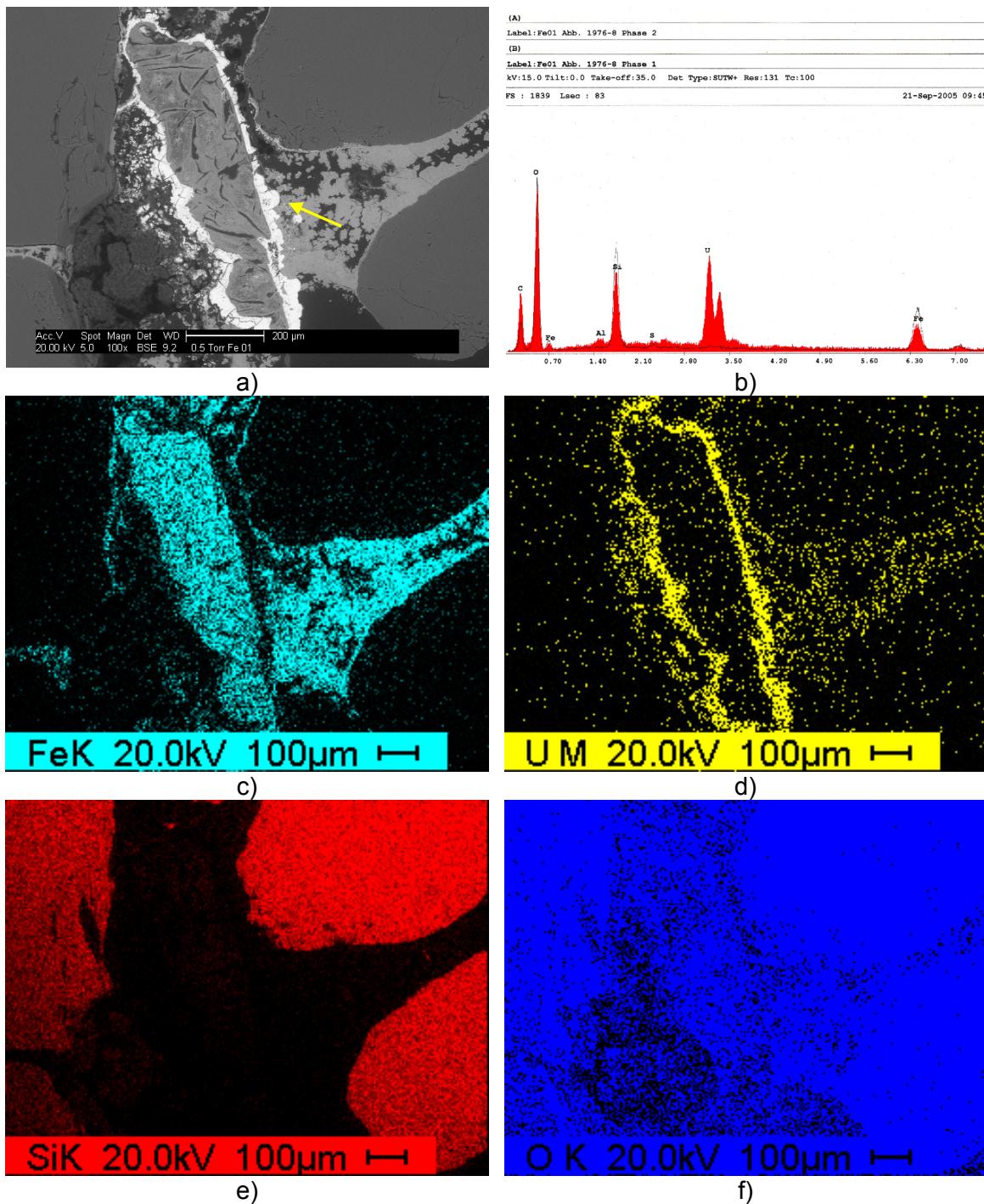


Abb. 8-9: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone I mit 5 Gew.-% Fe der Säule B3 (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), U (d), Si (e) und O (f).

Abb. 8-10 a zeigt die in Abb. 8-9 a mit einem Pfeil gekennzeichnete Stelle der Uranschicht in 2000-facher Vergrößerung. Das Eisenkorn ist nicht mit abgebildet. Links unten im Bild ist die helle uranhaltige Schicht zu sehen, deren Oberfläche wiederum mit einer weiterer 1 bis 2 µm dicken Schicht überzogen ist. Mit Hilfe des EDX-Linienspektrums in Abb. 8-10 b, das von links nach rechts ent-

lang der in der oberen Bildmitte von Abb. 8-10 a eingezeichneten horizontalen Linie aufgenommen wurde, konnte diese Schicht als Eisenphase identifiziert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass die Uranphase auch Calcium enthält.

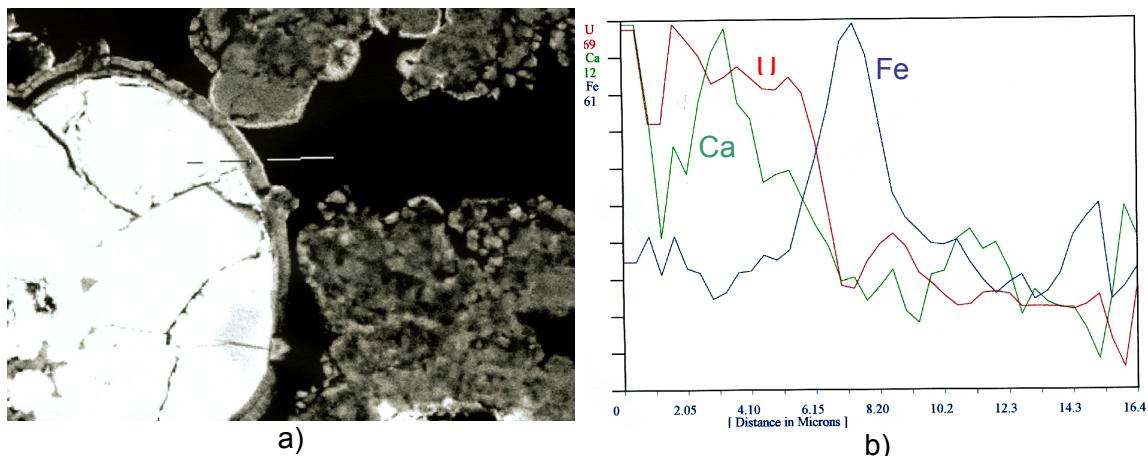


Abb. 8-10: Ausschnittsvergrößerung der uranhaltigen Schicht in Abb. 8-9. EDX-Aufnahme bei 2000-facher Vergrößerung (a) und EDX-Linienspektrum entlang der 16,4 µm langen horizontalen Linie (b).

Bei den Phasen rechts und oben in Abb. 8-10 handelt es sich um sauerstoffreiche Eisenphasen aus dem Kornzwischenraum, deren helle Ränder auf Uran hindeuten. Deshalb wurde an einer anderen Stelle des Kornzwischenraums ein weiteres EDX-Linienspektrum aufgenommen (Abb. 8-11). Dieses zeigt, dass die Eisenoxidphase tatsächlich von einer dünnen uranhaltigen Schicht umgeben ist. Dieser Befund konnte durch weitere Messungen an anderen Stellen der Probe bestätigt werden.

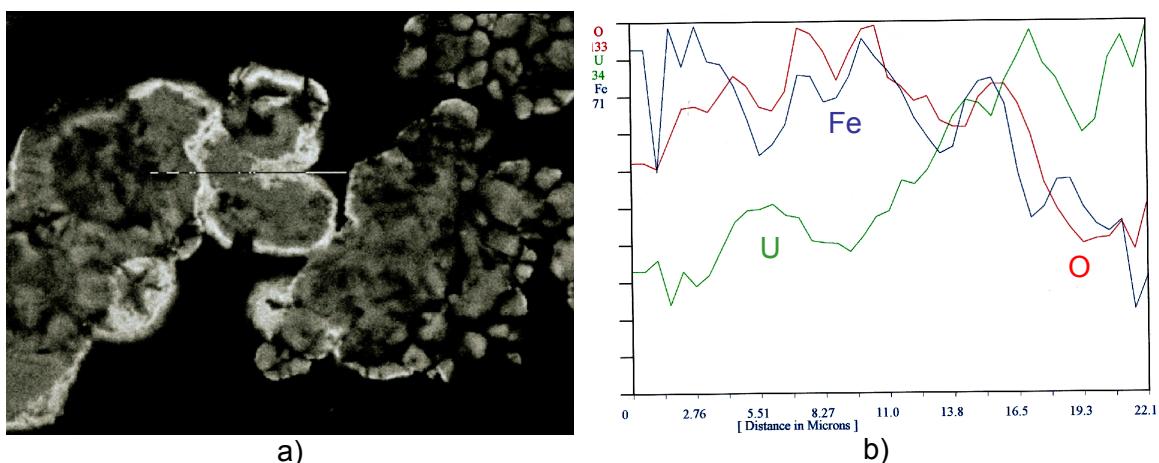


Abb. 8-11: Ausschnittsvergrößerung der Oxidphasen im Kornzwischenraum von Abb. 8-9. EDX-Aufnahme bei 4000-facher Vergrößerung (a), EDX-Linienspektrum entlang der 22,1 µm langen horizontalen Linie (b).

Auch in Abb. 8-12 und Abb. 8-13 ist die Abfolge aus zum Teil an der Oberfläche korrodiertem Eisenkorn, einer bis zu 50 µm dicken uranhaltigen Schicht und sekundären Eisenoxihydroxidphasen zu erkennen. In Abb. 8-12 kommen auch in der Uranphase eingeschlossene Eisenphasen vor, während in Abb. 8-13 wiederum die sekundären Eisenoxidphasen mit einer uranhaltigen Schicht überzogen sind.

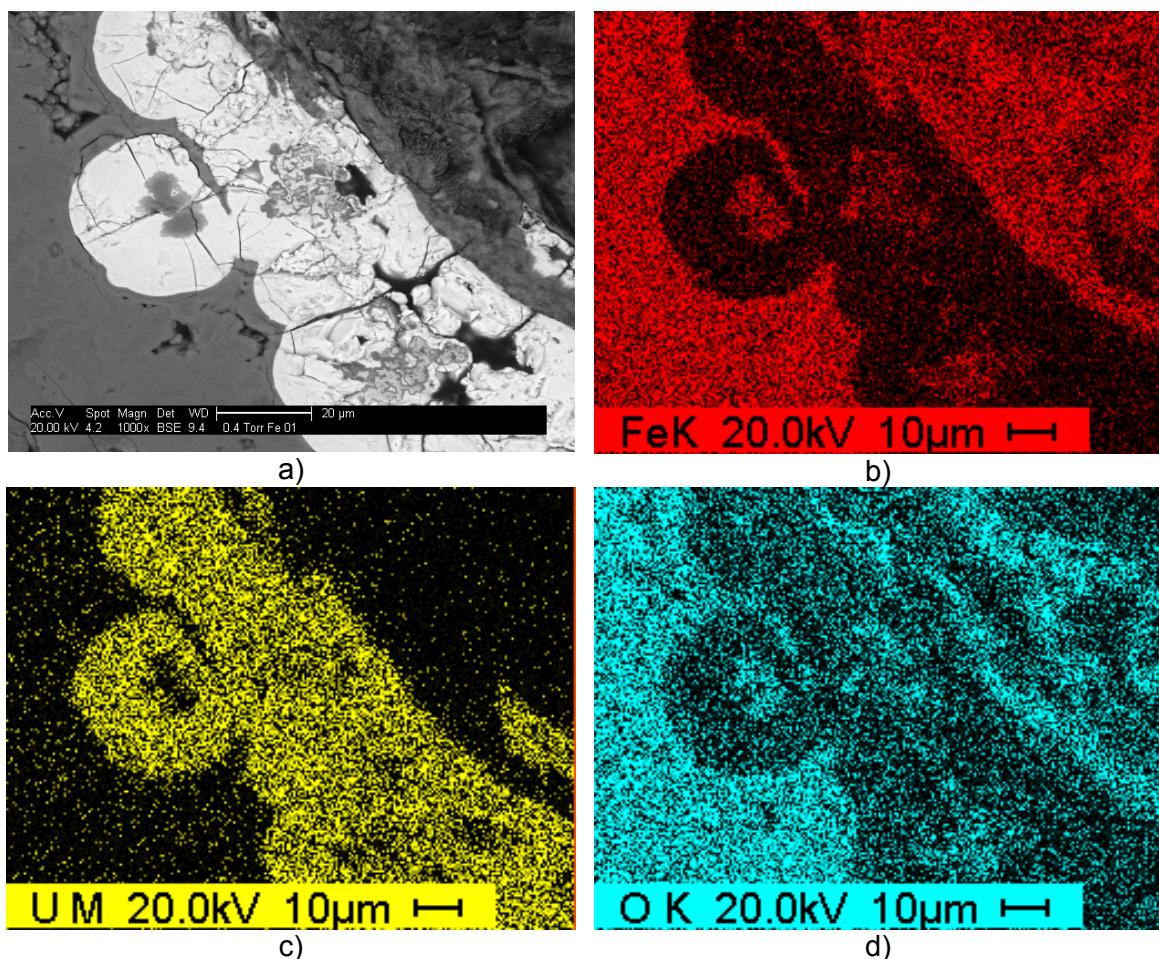


Abb. 8-12: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Schicht an der Oberfläche eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (b), U (c) und O (d).

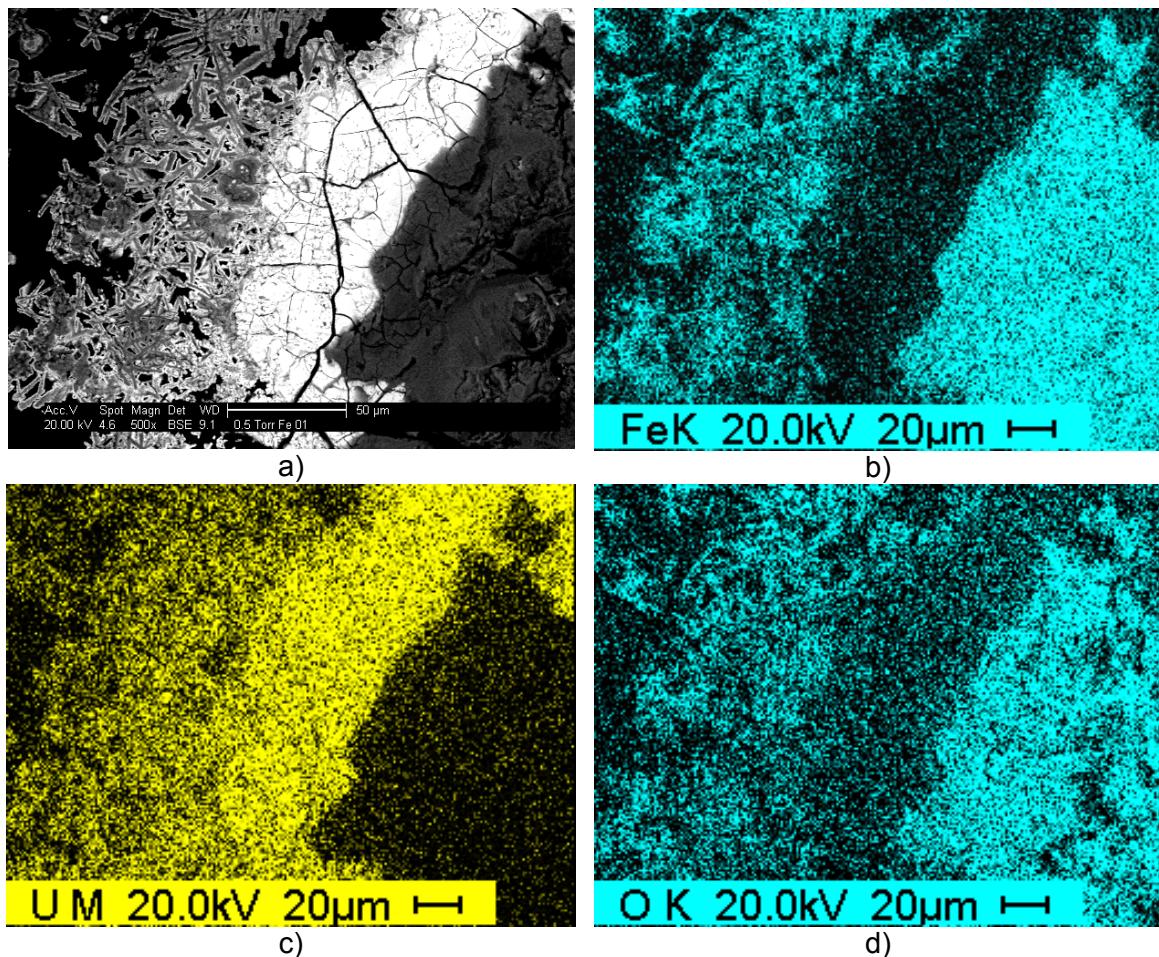


Abb. 8-13: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Schicht an der Oberfläche eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (b), U (c) und O (d).

Bei Betrachtung der Sandkörner in der Eisenprobe stellte sich heraus, dass die Eisenphasen, die sich auf deren Oberfläche gebildet hatten, auch Uran enthielten. Das EDX-Linienspektrum in Abb. 8-14 zeigt die komplexe Abfolge verschiedener Schichten. Direkt auf dem Sandkorn ( $\text{SiO}_2$ ) befindet sich eine 2 bis 3  $\mu\text{m}$  dicke Eisenphase. Danach kommt eine Phase, die sowohl Uran als auch Calcium enthält, gefolgt von einer weiteren Eisenphase, die von einer uranhaltigen Phase ohne Calcium unterbrochen wird.

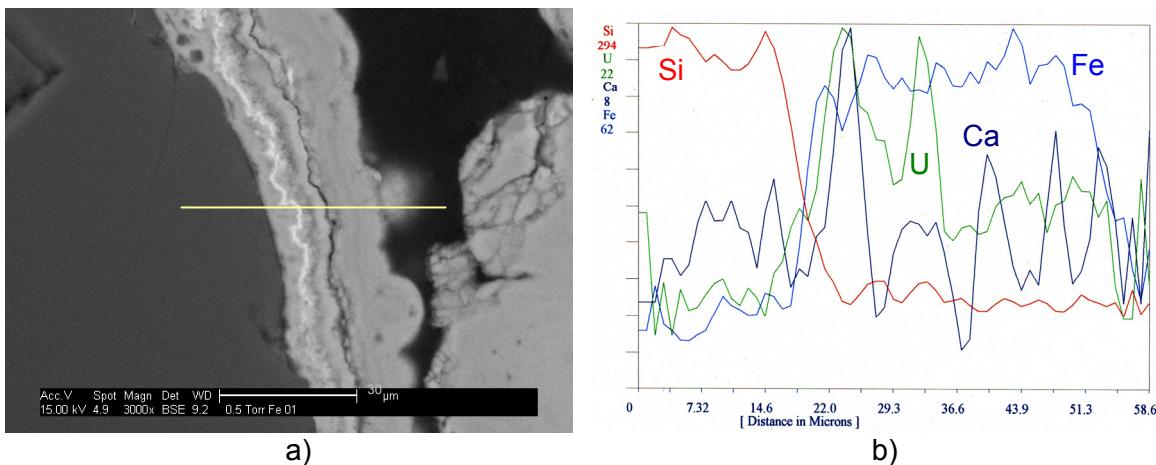


Abb. 8-14: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Fe-Schicht an der Oberfläche eines Sandkorns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe bei 3000-facher Vergrößerung (a). EDX-Linien-spektren entlang der 58,6 µm langen horizontalen Linie der ESEM-Aufnahme (b).

Im Gegensatz zum Eisen wurde bei den HAP-Proben keine komplexe Vergesellschaftung des Urans mit dem HAP gefunden. Der Nachweis uranhaltiger Phasen mittels ESEM / EDX gelang erst bei den in Versuch B erzielten Beladungen von bis zu 250 mg U/g HAP, nicht jedoch bei Beladungen bis zu 8,1 mg U/g HAP, wie sie in Versuch A erreicht wurden. Abb. 8-15 zeigt ESEM-Aufnahmen einer in Epoxidharz einbetteten, angeschliffenen Probe aus den ersten zwei Zentimetern der reaktiven Zone der Säule B1. Die Bilder wurden mit Detektion im Backscattermodus aufgenommen, so dass Elemente um so heller dargestellt werden, je größer ihre Ordnungszahl ist. Folglich handelt es sich bei den dunklen Partikeln in Abb. 8-15 um HAP-Körner, auf denen sehr helle, uranhaltige tafelige Kristalle aufgewachsen sind. Dies wird durch das EDX-Punktspektrum eines der Kristalle in Abb. 8-15 und die EDX-Elementverteilungsbilder in Abb. 8-16 bestätigt. Außerdem wird deutlich, dass die uranhaltigen Kristalle hauptsächlich Phosphor jedoch kaum Calcium enthalten. Die uranhaltigen Phasen sind 100 bis 200 nm dick und bis zu 10 µm breit.

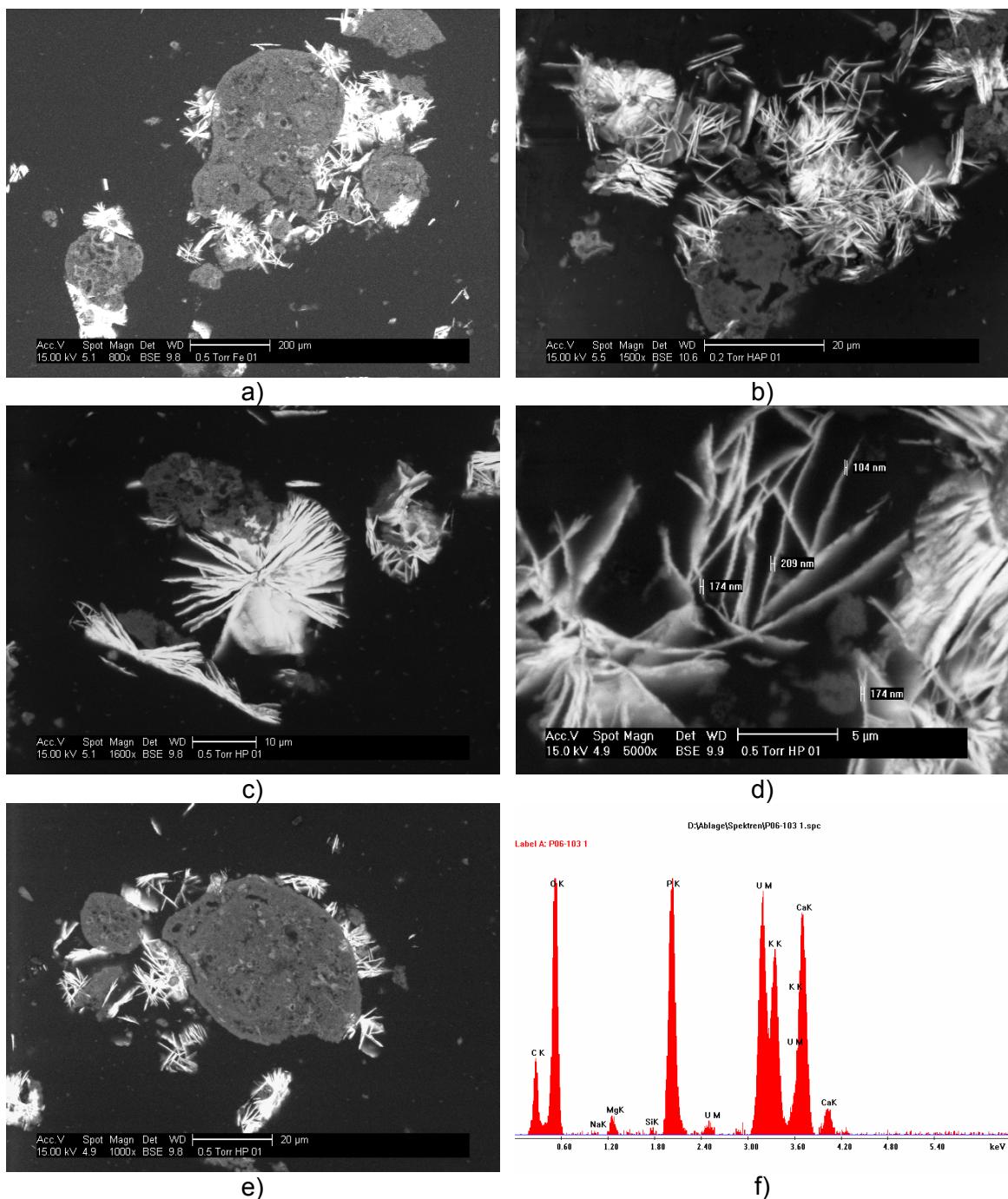


Abb. 8-15: ESEM-Aufnahmen einer uranhaltigen HAP-Probe aus den ersten 2,2 cm der reaktiven Zone der Säule B1 mit 10 Gew.-% HAP (a bis e), EDX-Punktspektrum einer uranhaltigen Phase (f).

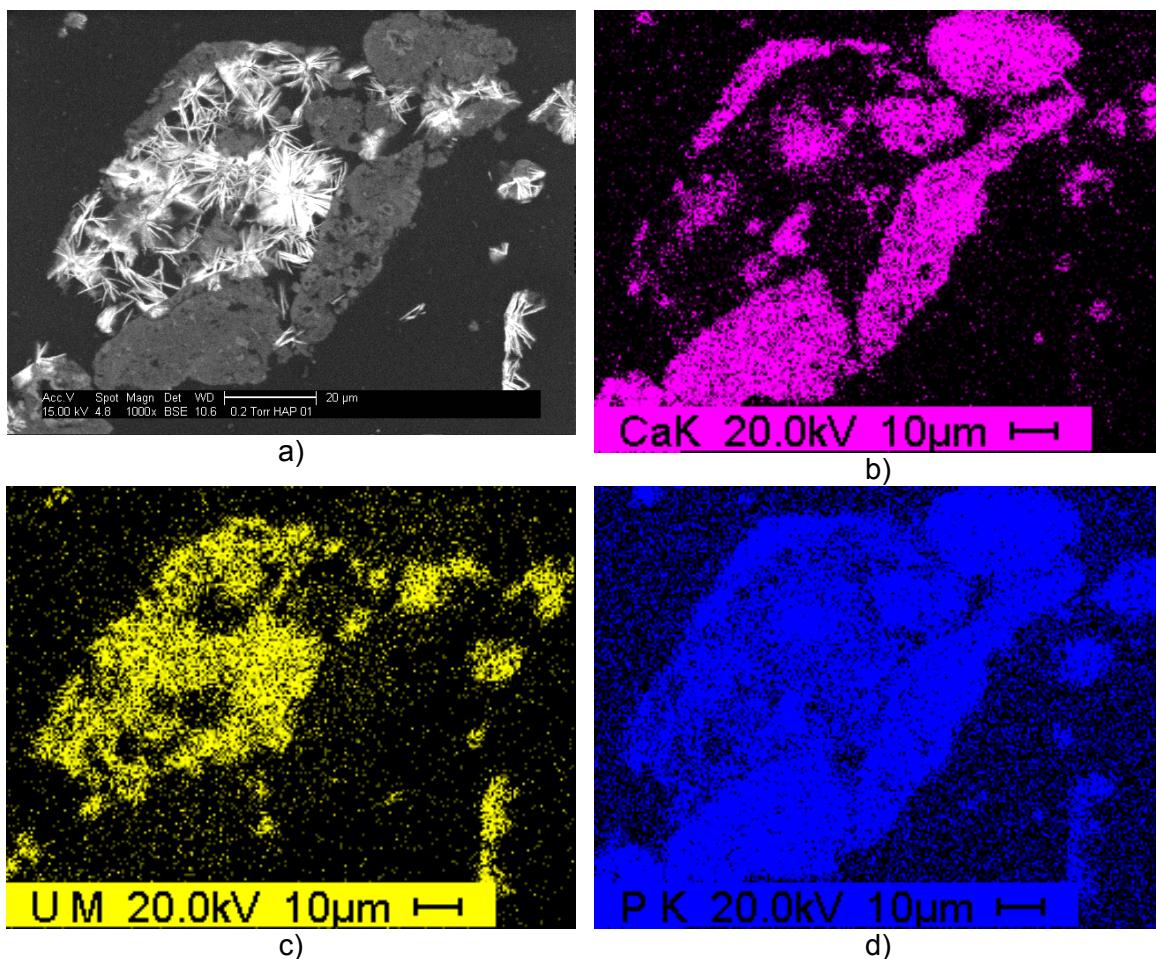


Abb. 8-16: ESEM-Aufnahme einer uranhaltigen HAP-Probe aus den ersten 2,2 cm der reaktiven Zone der Säule B1 mit 10 Gew.-% HAP (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Ca (b), U (c) und P (d).

Bei der XRD-Analyse einer HAP-Probe mit einem Urangehalt von über 200 mg U/g HAP aus den ersten 2,2 cm der reaktiven Zone der Säule B1 wurden folgende uranhaltigen Mineralphasen nachgewiesen: Chernikovit (H-Metaautunit,  $\text{H}\text{UO}_2\text{PO}_4 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ , PDF 75-1106), Meta-Ankoleit (K-Metaautunit,  $\text{K}\text{UO}_2\text{PO}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ , PDF 81-003), Ca-Metaautunit ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_3)_2 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ , PDF 51-1705) sowie Saleeit ( $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_3)_2 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ , PDF 71-0531). Bei der Auswertung des Diffraktogramms (Anhang A.4.1) wurden die Reflexe von HAP durch Abzug eines Diffraktogramms von reinem HAP (Anhang A.4.1) herausgerechnet. Abb. 8-17 zeigt einen Ausschnitt der Differenzkurve und die Zuordnung der Peaks zu den verschiedenen Mineralphasen. Die Linien von Chernikovit und Meta-Ankoleit liegen dicht beieinander, was die Unterscheidung erschwert.

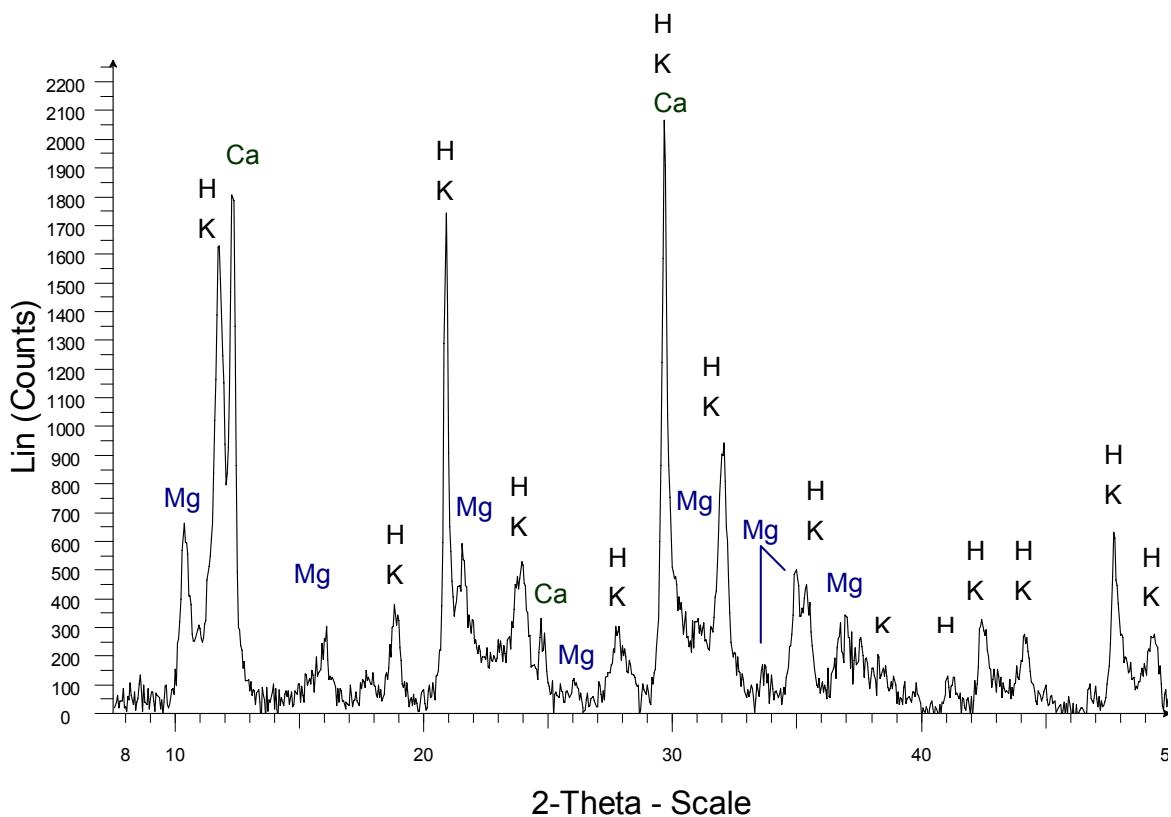


Abb. 8-17: Ausschnitt der Differenzkurve der Diffraktrogramme einer uranhaltigen HAP-Probe aus B1 (2,2 cm Höhe) und des Ausgangsmaterials. Die Buchstaben H, K, Ca und Mg stehen für die jeweilige Form des Metaautunits.

Im Gegensatz dazu wurden in einer HAP-Probe aus 16,2 bis 18,9 cm Höhe der reaktiven Zone von Säule B1, die ca. 15 mg U/g HAP enthielt, trotz langer Messzeiten keine uranhaltigen Phasen gefunden. Das Diffraktogramm in Abb. 8-18 weist lediglich die charakteristischen Linien für HAP und Quarz auf.

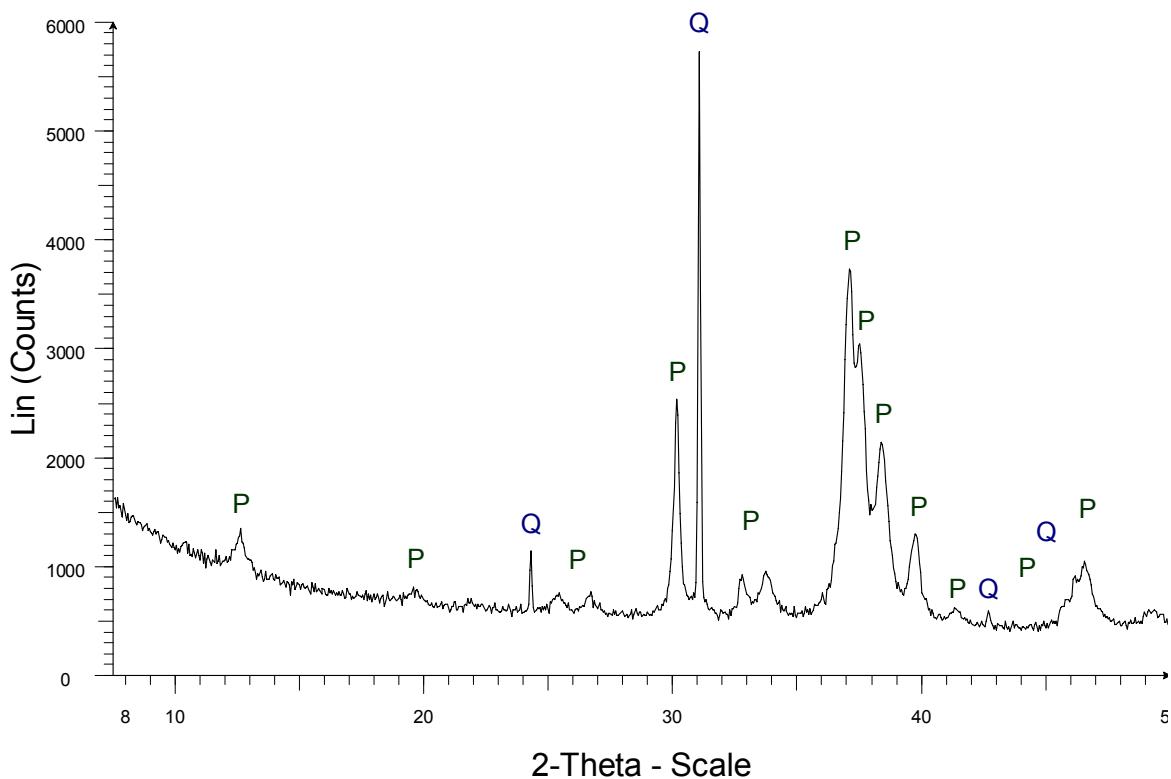


Abb. 8-18: Ausschnitt des Diffraktrogramms einer HAP-Probe aus Säule B1 (17,5 cm Höhe mit ca. 15 mg U/g HAP). Die Buchstaben P und Q stehen für HAP bzw. Quarz.

#### 8.1.4 Auswirkungen auf die Wasserbeschaffenheit

Abgesehen von der Entfernung des Urans wurde auch der Effekt der Säulenpassage auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des künstlichen Grundwassers untersucht. Im Folgenden wird bei Messwerten die Abweichung vom Mittelwert für einen Vertrauensbereich von 95% ( $k = 2$ ) angegeben.

Versuch A wurde in einem nicht klimatisierten Laborraum durchgeführt, während die Säulen des Versuchs B in einem ungeheizten ebenfalls nicht klimatisierten Kellerraum standen. Folglich schwankten die Temperaturen im Zu- und Ablauf der Säulen bei Versuch B mit Werten zwischen 6 und 27°C jahreszeitlich bedingt etwas stärker als bei Versuch A mit Werten zwischen 21 und 26°C. Die Durchschnittstemperaturen betrugen  $24 \pm 4^\circ\text{C}$  bzw.  $19 \pm 4^\circ\text{C}$  bei Versuch A bzw. B.

Der Sauerstoffgehalt des künstlichen Grundwassers A war mit  $0,2 \pm 1,2 \text{ mg/L}$  (0,0 bis 3,8 mg/L) deutlich niedriger als der des KGW B mit  $7 \pm 2 \text{ mg/L}$ . Bei Versuch B wurde die Sauerstoffelektrode häufiger aus der Durchflusszelle ausgebaut, um bei der Probenahme auch den Sauerstoffgehalt im Ablauf der

Säulen zu messen. Dabei kann Luft in den Zulauf eingetragen worden sein. Der Sauerstoffgehalt im Ablauf der Säulen betrug bei allen vier Säulen zwischen 5 und 7 mg/L, wobei der Sauerstoff wahrscheinlich während der Probenahme eingetragen wurde.

### Redoxpotenzial

Das auf die Standardwasserstoffelektrode bezogene Redoxpotenzial (Eh) des Zulaufs war bei den beiden Langzeitversuchen A und B mit  $400 \pm 150$  mV bzw.  $500 \pm 80$  mV einigermaßen vergleichbar. Dabei wurde bei Versuch B ein Zusammenhang zwischen niedrigen Temperaturen und hohen Redoxpotenzialen bzw. Sauerstoffkonzentrationen beobachtet. Die bei beiden Versuchen im Ablauf der Säulen gemessenen Redoxpotenziale sind in Abb. 8-19 dargestellt. Die Mittel-, Minimal- und Maximalwerte sind in Tab. 8-3 aufgeführt.

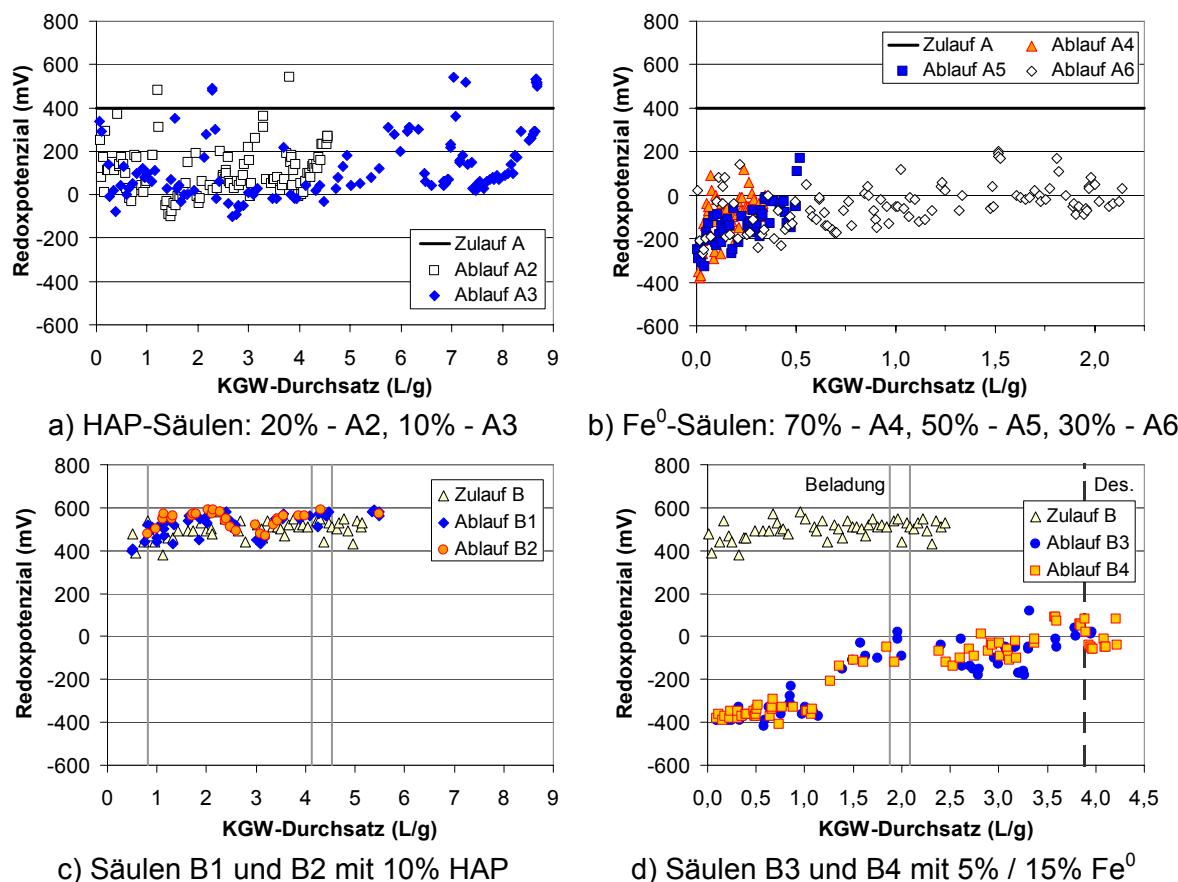


Abb. 8-19: Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A  
(a und b) und B (c und d) bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.

Bei Versuch A schwankte das Redoxpotenzial im Ablauf der HAP-Säulen A2 und A3 zwischen -100 und 540 mV und lag deutlich unterhalb der Eh-Werte des Zulaufs (Abb. 8-19 a). Im Gegensatz dazu stimmten die beim Versuch B im

Ablauf der HAP-Säulen B1 und B2 gemessenen Redoxpotenziale gut mit den Messwerten des künstlichen Grundwassers B überein (Abb. 8-19 c).

Im Vergleich zu den HAP-Säulen wurden im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen bei beiden Versuchen stärkere Veränderungen des Redoxpotenzials beobachtet. Vor allem zu Beginn der Versuche wurden sehr niedrige Redoxpotenziale bis zu -420 mV gemessen. Bei Versuch A lagen die Messwerte der  $\text{Fe}^0$ -Säulen A4 bis A6 jedoch nur bis zu einem KGW-Durchsatz von 0,04 L/g Fe unterhalb von -200 mV. Danach variierten die Eh-Werte zwischen -290 und 170 mV und stiegen mit fortschreitender Versuchsdauer tendenziell an. Ab einem Durchsatz von 1,18 L/g wurden im Ablauf der Säule A6 nur noch Redoxpotenziale über -100 mV gemessen (Abb. 8-19 b). Bei den  $\text{Fe}^0$ -Säulen B3 und B4 des Versuchs B hingegen blieb das Redoxpotenzial des Ablaufs mit  $-350 \pm 90$  mV bis zu einem Gesamtdurchsatz von 1,1 L/g tief im negativen Bereich (Abb. 8-19 d). Danach gab es bei beiden Säulen einen sprungartigen Anstieg auf Eh-Werte über -200 mV. Ab einem Durchsatz von 1,4 L/g wurden im Ablauf von B3 und B4 bis zum Ende der Sorptionsphase durchschnittlich  $-70 \pm 150$  mV bzw.  $-50 \pm 150$  mV gemessen.

Tab. 8-3: Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B

Versuch A	Redoxpotenzial mV			Versuch B	Redoxpotenzial mV		
	MW $\pm$ 2s	Min.	Max.		MW $\pm$ 2s	Min.	Max.
Zulauf A	400 $\pm$ 150	290	480	Zulauf B	500 $\pm$ 80	380	580
A2 - 20% HAP	100 $\pm$ 220	-100	540	B1 - HAP <sup>a</sup>	520 $\pm$ 100	430	590
A3 - 10% HAP	140 $\pm$ 320	-100	540	B2 - HAP <sup>a</sup>	540 $\pm$ 70	470	590
A4 - 70% $\text{Fe}^0$	-100 $\pm$ 220	-380	120	B3 - $\text{Fe}^0$ <sup>b</sup>	-180 $\pm$ 300	-420	120
A5 - 50% $\text{Fe}^0$	-130 $\pm$ 190	-330	170	B4 - $\text{Fe}^0$ <sup>b</sup>	-190 $\pm$ 330	-402	90
A6 - 30% $\text{Fe}^0$	-50 $\pm$ 210	-270	200				

<sup>a</sup> 10 Gew.-% HAP

<sup>b</sup> 5 Gew.-% / 15 Gew.-%  $\text{Fe}^0$

### pH-Wert

Der pH-Wert des Zulaufs schwankte bei Versuch A zwischen 6,4 und 7,4, der Median betrug pH 7,0. Die im Ablauf der beiden HAP-Säulen A2 und A3 gemessenen pH-Werte mit einem Median von 7,0 bzw. 6,9 stimmten damit gut überein (Abb. 8-20 a, Tab. 8-4). Im Gegensatz dazu erreichte der pH-Wert im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen zu Beginn des Versuchs A Werte bis zu 9,6. Mit fortschreitender Versuchsdauer wurde eine nahezu lineare Abnahme der pH-Werte

bis zu einem KGW-Durchsatz von 0,38 L/g beobachtet. Danach variierten die pH-Werte im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen zwischen 6,9 und 7,9, mit einem Median von pH 7,3 für die Ablaufwerte der Säule A6 mit 30 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  (Abb. 8-20 b).

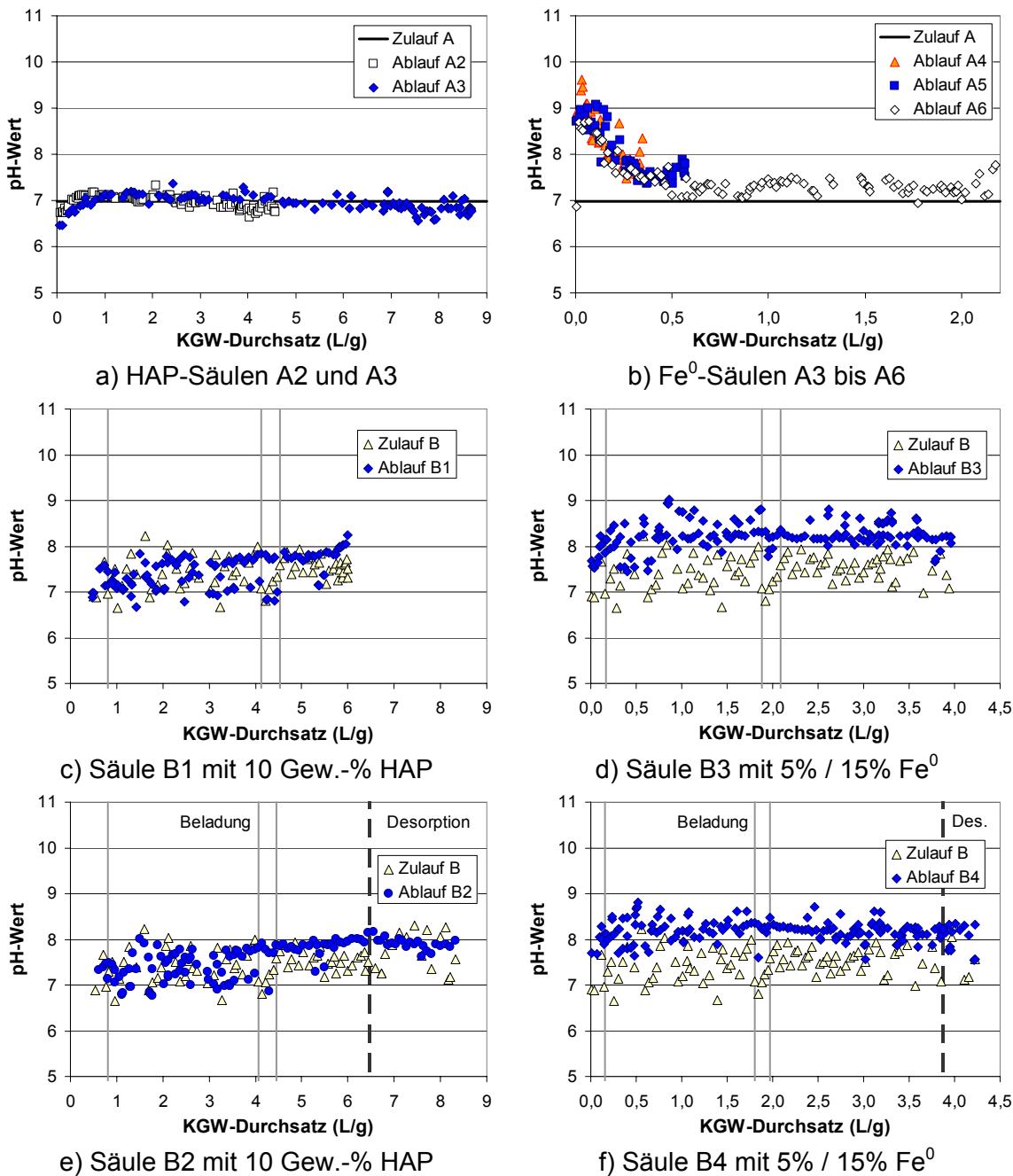


Abb. 8-20: pH-Werte im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A (a und b) und Versuch B (c bis f). Senkrechte Linien zeigen eine veränderte Zusammensetzung des künstlichen Grundwassers an.

Bei Versuch B lag der pH-Wert des Zulaufs mit einem Median von 7,5 etwas über dem des künstlichen Grundwassers von Versuch A. Die Messwerte bewegten sich zwischen pH 6,7 und 8,2, wobei bei niedrigem Wasserstand im Vorratsbehälter des KGW höhere pH-Werte gemessen wurden als bei hohem

Wasserstand. Der letzte Messwert vor dem Auffüllen mit frisch angesetztem KGW lag immer über pH 7,6, während der pH-Wert nach dem Auffüllen maximal 7,4 betrug. Die pH-Werte im Ablauf der HAP-Säulen B1 und B2 streuten ebenfalls stark, deckten sich jedoch bis zu einem KGW-Durchsatz von 4,5 L/g weitgehend mit den Werten des Zulaufs (Abb. 8-20 c und e, Tab. 8-4). Danach wurde bei B1 und B2 ein Anstieg des Medians der pH-Werte auf 7,8 bzw. 7,9 beobachtet. Dies wird zum Teil darauf zurückgeführt, dass die pH-Werte im Ablauf der HAP-Säulen nicht mehr mit Hilfe der Durchflusszelle gemessen wurden, sondern bei der Probenahme (Abb. 7-2). Da nur eine Durchflussmesszelle zur Verfügung stand, sollte auf diese Weise nach dem Durchbruch der Uranfront bei den HAP-Säulen eine Verunreinigung des Ablaufs der Fe<sup>0</sup>-Säulen vermieden werden.

Tab. 8-4: pH-Werte im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B

Versuch A	pH-Wert			Versuch B	pH-Wert		
	Median	Min.	Max.		Median	Min.	Max.
Zulauf A	7,0	6,4	7,4	Zulauf B	7,5	6,7	8,2
A2 – 20% HAP	7,0	6,3	7,3	B1 – 10% HAP	7,6	6,7	8,3
A3 – 10% HAP	6,9	6,5	7,3	B2 – 10% HAP	7,6	6,8	8,2
A4 – 70% Fe	8,1	7,5	9,6	B3 – 5%/15% Fe	8,5	7,5	9,0
A5 – 50% Fe	7,8	7,4	9,1	B4 – 5%/15% Fe	8,3	7,6	8,8
A6 – 30% Fe	7,3	6,9	8,7				

Wie schon bei Versuch A wurden auch bei Versuch B im Ablauf der Fe<sup>0</sup>-Säulen höhere pH-Werte gemessen als im Zulauf oder im Ablauf der HAP-Säulen. Ein starker pH-Anstieg zu Beginn des Versuchs wurde jedoch nicht beobachtet. Der Großteil der Messwerte der Fe<sup>0</sup>-Säulen B3 und B4 lag während der gesamten Versuchsdauer zwischen pH 8,0 und 8,5. Der Median betrug pH 8,5 bzw. 8,3 bei B3 bzw. B4 (Abb. 8-20 d und f). Besonders hohe bzw. niedrige pH-Werte im Ablauf der Fe<sup>0</sup>-Säulen entsprachen mit einer kurzen Zeitverzögerung hohen und niedrigen Werten im Zulauf.

### **Elektrische Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit (Lf) des künstlichen Grundwassers A betrug  $910 \pm 30 \mu\text{S}/\text{cm}$  und die des KGW B  $1.090 \pm 40 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Bei beiden Langzeitversuchen stimmten die Messwerte im Ablauf der HAP-Säulen im Wesentlichen mit den Werten des Zulaufs überein (Abb. 8-21, Tab. 8-5). Auch bei den Fe<sup>0</sup>-Säulen des Versuchs B wurde keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit

beobachtet. Im Gegensatz dazu nahm die Leitfähigkeit im Ablauf der  $Fe^{0}$ -Säulen des Versuchs A im Vergleich zum KGW A um bis zu  $300 \mu S/cm$  ab. Die niedrigsten Messwerte traten zu Beginn des Versuchs auf und der Effekt war umso stärker ausgeprägt, je mehr Eisen die Säule enthielt.

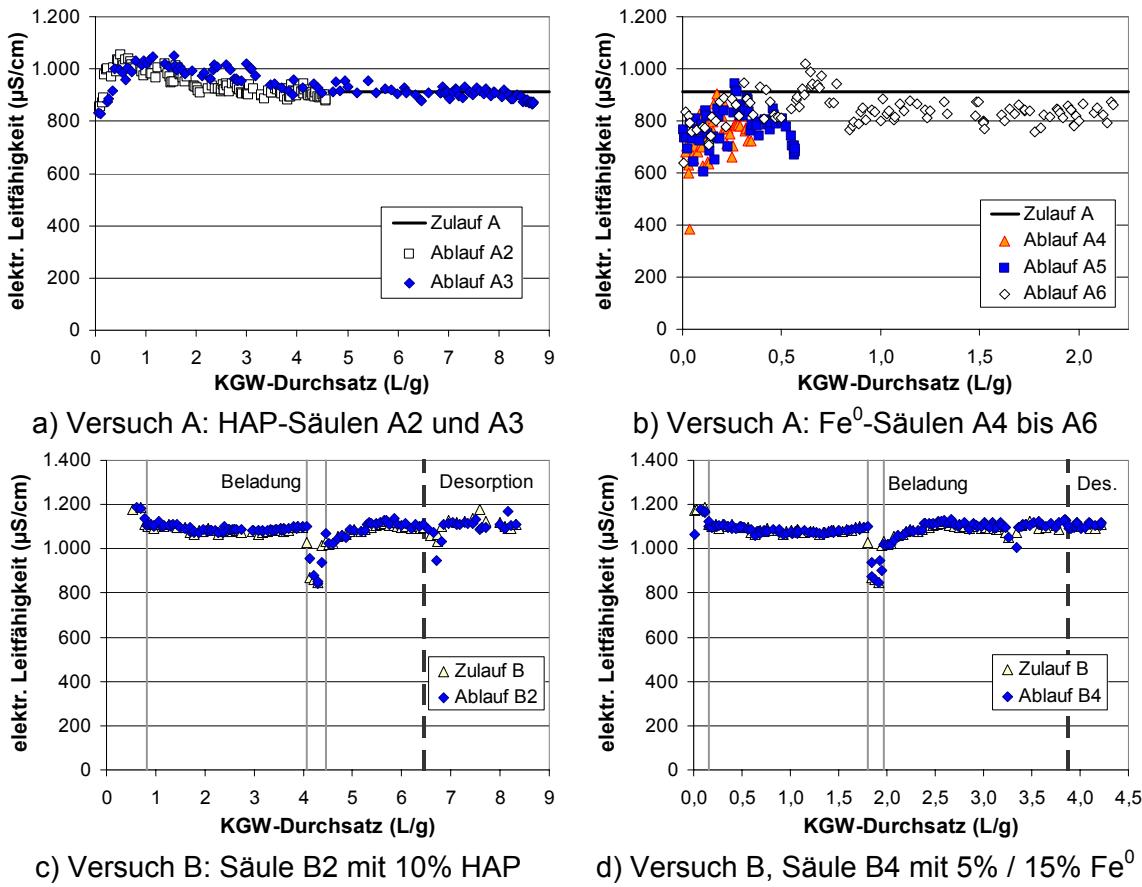


Abb. 8-21: Elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A (a und b) und Versuch B (c und d). Senkrechte Linien zeigen eine veränderte KGW-Zusammensetzung an.  
(Nahezu identische Abbildungen für die Säulen B1 und B3 befinden sich im Anhang A.4.2).

Tab. 8-5: Elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B

Versuch A	elektr. Leitfähigkeit µS/cm			Versuch B	elektr. Leitfähigkeit µS/cm		
	MW ± 2s	Min.	Max.		MW ± 2s	Min.	Max.
Zulauf A	910 ± 30	880	920	Zulauf B	1.090 ± 40	1.020	1.120
A2 - 20% HAP	940 ± 90	850	1.060	B1 - HAP <sup>a</sup>	1.090 ± 20	1.070	1.120
A3 - 10% HAP	970 ± 100	830	1.050	B2 - HAP <sup>a</sup>	1.090 ± 20	1.070	1.110
A4 - 70% Fe <sup>0</sup>	750 ± 170	380	900	B3 - Fe <sup>0</sup> <sup>b</sup>	1.100 ± 30	1.070	1.130
A5 - 50% Fe <sup>0</sup>	780 ± 140	600	940	B4 - Fe <sup>0</sup> <sup>b</sup>	1.100 ± 30	1.070	1.130
A6 - 30% Fe <sup>0</sup>	840 ± 120	640	1.020				

<sup>a</sup> 10 Gew.-% HAP<sup>b</sup> 5 Gew.-% / 15 Gew.-% Fe<sup>0</sup>

### Chemische Wasserzusammensetzung

Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Abb. 8-22 bis Abb. 8-25 sowie in Tab. 8-6 bis Tab. 8-8 dargestellt. Im Text wird bei Messwerten die Abweichung vom Mittelwert für einen Vertrauensbereich von 95% ( $k = 2$ ) angegeben. Die unterschiedliche Zusammensetzung des künstlichen Grundwassers bei Versuch A und B spiegelt sich in den Messwerten wider.

Hinsichtlich der Hauptkationen Mg, Na und K blieb die Zusammensetzung des Wassers im Ablauf der HAP-Säulen und der Fe<sup>0</sup>-Säulen im Vergleich zum jeweiligen Zulauf bei beiden Versuchen weitestgehend unverändert, wie aus Abb. 8-22 und Abb. 8-23 sowie Tab. 8-6 und Tab. 8-7 hervorgeht. Bei Versuch A wurde jedoch eine Abnahme der Ca-Konzentration von  $80 \pm 28$  mg/L im KGW A um den Faktor 2 und mehr auf unter 50 mg/L im Ablauf der Fe<sup>0</sup>-Säulen beobachtet. Dabei waren die Messwerte umso niedriger, je mehr Eisen die Säule enthielt.

Tab. 8-6: Konzentration der Hauptkationen und von Eisen im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs A. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls ( $k = 2$ ) der ICP-AES Analysen.

	Ca <sup>2+</sup> mg/L	Mg <sup>2+</sup> mg/L	Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Fe mg/L
Zulauf A	80 ± 30	40 ± 10	57 ± 6	14 ± 1	0,02 ± 0,05
A2 - 20% HAP	76 ± 6	40 ± 10	57 ± 6	14 ± 1	0,01 ± 0,01
A3 - 10% HAP	77 ± 7	40 ± 10	58 ± 7	14 ± 1	0,01 ± 0,01
A4 - 70% Fe <sup>0</sup>	20 ± 20	40 ± 10	57 ± 6	13 ± 1	1,1 ± 1,8
A5 - 50% Fe <sup>0</sup>	30 ± 20	40 ± 10	57 ± 6	14 ± 2	1,8 ± 2,9
A6 - 30% Fe <sup>0</sup>	40 ± 20	40 ± 10	57 ± 6	13 ± 1	2,8 ± 3,6

Tab. 8-7: Konzentration der Hauptkationen und von Eisen im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs B. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls ( $k = 2$ ) der ICP-AES Analysen.

	Ca <sup>2+</sup> mg/L	Mg <sup>2+</sup> mg/L	Na <sup>+</sup> mg/L	K <sup>+</sup> mg/L	Fe mg/L
Zulauf B - Beladungsphase	16 ± 6	64 ± 5	100 ± 10	23 ± 5	0,01 ± 0,02
B1 - 10% HAP - Beladung	17 ± 5	64 ± 9	95 ± 9	24 ± 4	0,02 ± 0,12
B2 - 10% HAP - Beladung	17 ± 4	65 ± 9	95 ± 10	24 ± 4	0,01 ± 0,09
B3 - 5%/15% Fe <sup>0</sup> - Belad.	16 ± 9	70 ± 10	100 ± 10	23 ± 5	0,23 ± 0,51
B4 - 5%/15% Fe <sup>0</sup> - Belad.	16 ± 9	70 ± 10	100 ± 10	23 ± 4	0,23 ± 0,47
Zulauf B - Desorptionsphase	17 ± 7	69 ± 3	102 ± 4	22 ± 2	0,09 ± 0,26
B2 - Desorption	18 ± 3	64 ± 3	99 ± 9	22 ± 8	0,02 ± 0,03
B4 - Desorption	17 ± 6	70 ± 4	103 ± 5	23 ± 3	0,30 ± 0,25

Gleichzeitig blieb die Ca-Konzentration im Ablauf der HAP-Säulen im Vergleich zum KGW unverändert. Bei Versuch B wurde weder bei den HAP-Säulen noch bei den Fe<sup>0</sup>-Säulen eine Abnahme der Ca-Konzentration festgestellt.

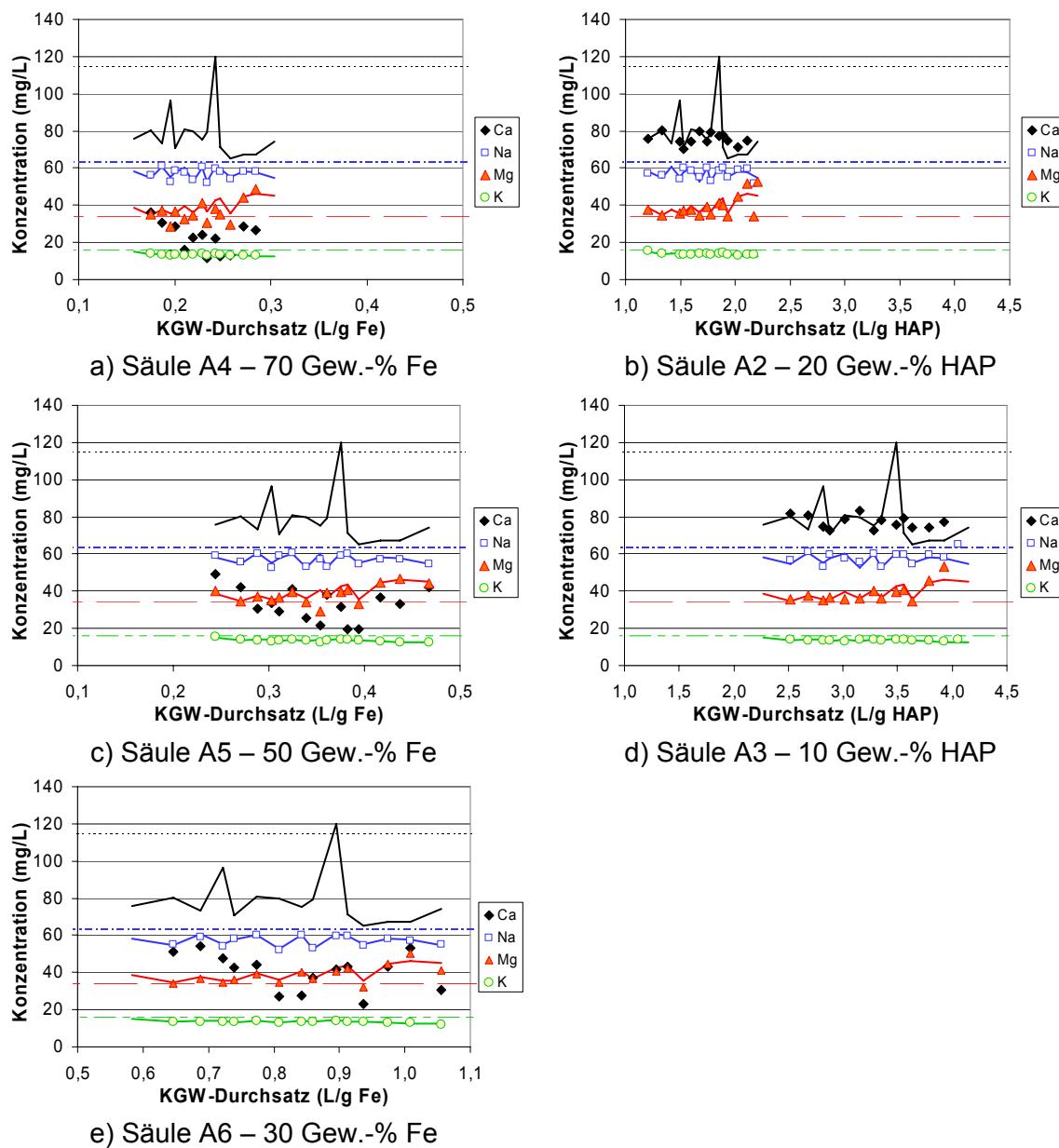


Abb. 8-22: Konzentration der Hauptkationen im Ablauf (Symbole) bzw. im Zulauf (durchgezogene Linien) der Säulen des Langzeitversuchs A. Säule A4 (a), A2 (b), A5 (c), A3 (d), A6 (e). Waagerechte gestrichelte Geraden geben die Sollkonzentration des KGW laut Synthesevorschrift an.

Bei Versuch B wurde zur Herstellung der ersten zwei Ansätze des KGW B  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  anstelle von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet. Deshalb wurden zu Beginn des Versuchs entsprechend niedrige Natriumkonzentrationen gemessen. Auch die gleichzeitige Abnahme der Na-, Mg- und K-Konzentration sowie der Anstieg der Ca-Konzentration, die in Abb. 8-23 durch senkrechte Linien gekennzeichnet sind, wurden durch eine geänderte Wasserzusammensetzung eines KGW-Batches verursacht. Diese Werte wurden bei der Bildung der Mittelwerte in Tab.

8-7 nicht berücksichtigt.

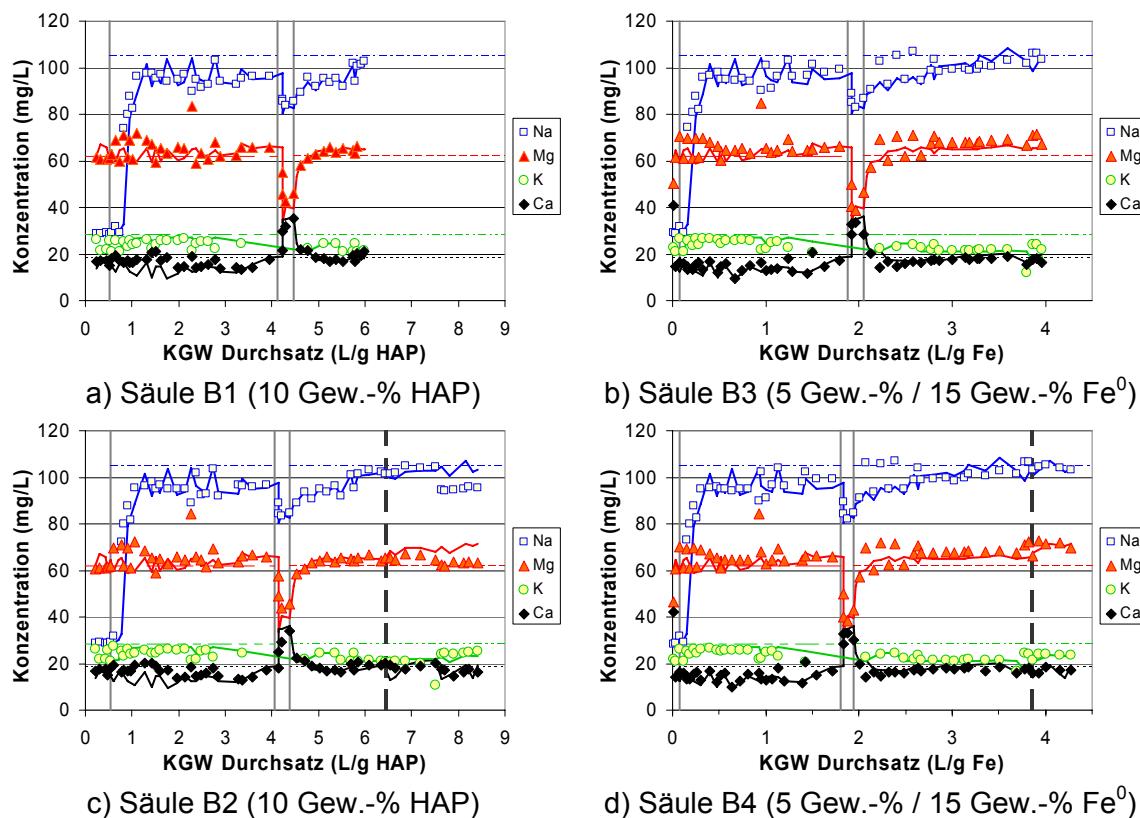


Abb. 8-23: Konzentration der Hauptkationen im Ablauf (Symbole) bzw. im Zulauf (durchgezogene Linien) der Säulen des Langzeitversuchs B. Säule B1 (a), B3 (b), B2 (c), B4 (d). Senkrechte Geraden kennzeichnen eine veränderte Zusammensetzung des KGW B, waagerechte gestrichelte Geraden geben die Sollkonzentration laut Synthesevorschrift an.

Bei beiden Langzeitversuchen wurden im Zulauf und im Ablauf der HAP-Säulen keine nennenswerten Eisenkonzentrationen gemessen (Tab. 8-6 und Tab. 8-7). Im Ablauf der  $Fe^0$ -Säulen betrug die Konzentration an gelöstem Eisen bei Versuch A zwischen 0,10 und 6,35 mg/L und bei Versuch B durchweg weniger als 1,0 mg/L. Die Messwerte unterlagen großen Schwankungen, was eine Interpretation der Daten erschwerte. Bei Versuch B war ein grober Trend zu mit der Versuchsdauer leicht ansteigenden Eisenkonzentrationen erkennbar (Abb. 8-24).

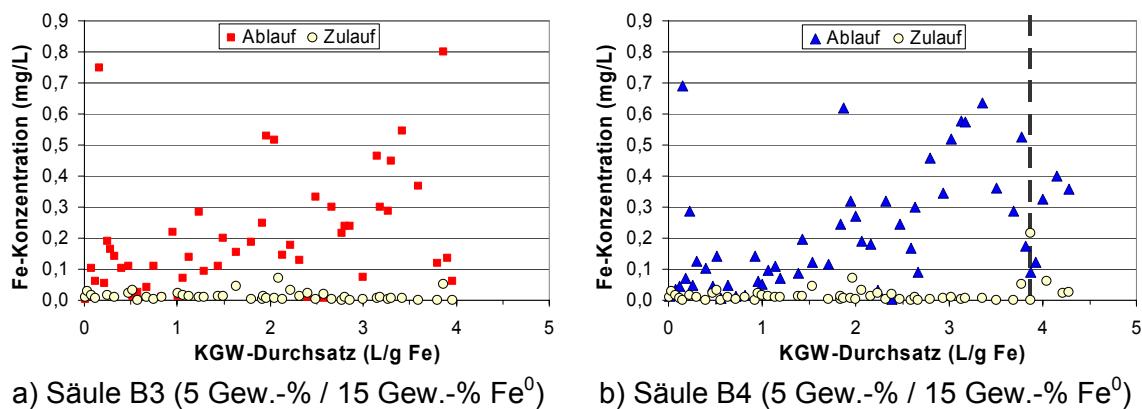


Abb. 8-24: Konzentration an gelöstem Eisen im Ab- und Zulauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen B3 (a) und B4 (b) des Langzeitversuchs B. Die gestrichelte senkrechte Linie zeigt den Beginn der Desorptionsphase bei B4 an.

Die während des Versuchs B im Zulauf und Ablauf der Säulen gemessenen Anionenkonzentrationen sind in Abb. 8-25 dargestellt. Im Vergleich zum künstlichen Grundwasser B wurden im Ablauf der Säulen im Wesentlichen keine Veränderungen beobachtet. Allerdings variierten die Hydrogencarbonatkonzentrationen sehr viel stärker als die Chlorid- und die Sulfatkonzentrationen (Tab. 8-8). Phosphat wurde weder im KGW B noch im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen nachgewiesen. Lediglich im Ablauf der HAP-Säulen wurden während der Beladungsphase vereinzelt Phosphatkonzentrationen zwischen 0,7 und 5,8 mg/L gemessen. Bei der Mehrzahl der Proben (je 18 von 25 bzw. 26 bei B1 bzw. B2) lagen die Werte jedoch unterhalb der Nachweisgrenze, weshalb Tab. 8-8 keine Werte für Phosphat enthält. Auch Nitrat konnte in bis zu 50% der Proben der Sorptionsphase nicht nachgewiesen werden und die restlichen Messwerte schwankten beträchtlich. Dennoch lag der Mittelwert für Nitrat im KGW B mit 4,7 mg/L im Bereich des Erwartungswertes von 5,0 mg/L.

Als Summenparameter für den Salzgehalt der Proben wurde der Gesamtgehalt an gelösten Stoffen (TDS) bestimmt. Der TDS-Gehalt im KGW B betrug während der Sorptionsphase  $810 \pm 50$  mg/L, wohingegen die Werte im Ablauf der Säulen durchschnittlich zwischen 780 mg/L und 790 mg/L und damit leicht jedoch nicht signifikant darunter lagen (Tab. 8-8). Während der Desorptionsphase gab es ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Zu- und Ablaufwerten.

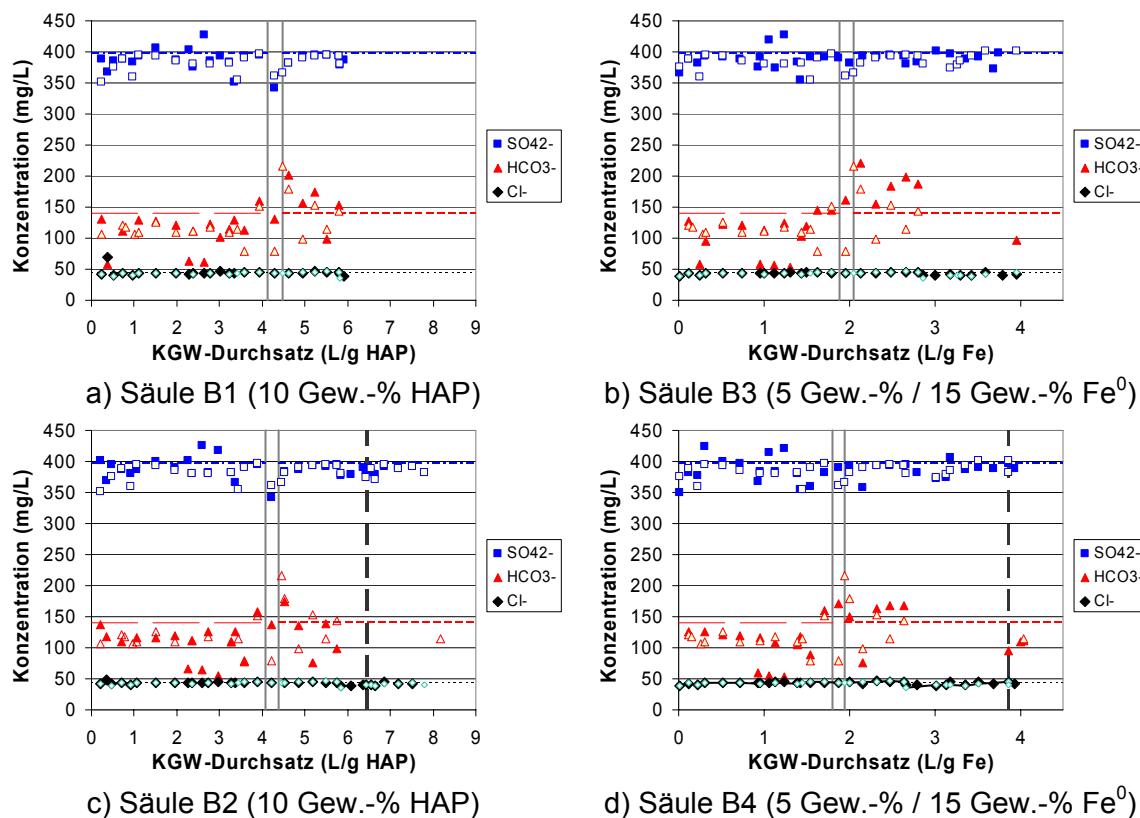


Abb. 8-25: Anionenkonzentration im Zulauf (offene Symbole) und im Ablauf (geschlossene Symbole) der Säulen des Langzeitversuchs B. Säule B1 (a), B3 (b), B2 (c), B4 (d). Senkrechte Linien bedeuten eine veränderte Zusammensetzung des KGW B bzw. den Beginn der Desorptionsphase, waagerechte Linien die Sollkonzentration laut Synthesevorschrift.

Tab. 8-8: Konzentration der Anionen und TDS im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs B. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls ( $k = 2$ ).

	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	Cl <sup>-</sup> mg/L	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	TDS mg/L
KGW B - Beladungsphase	$120 \pm 40$	$43 \pm 5$	$380 \pm 30$	$4,7 \pm 1,9$ <sup>a</sup>	$810 \pm 50$
B1 - 10% HAP - Beladung	$120 \pm 70$	$44 \pm 11$	$390 \pm 30$	$4,4 \pm 2,6$ <sup>a</sup>	$780 \pm 60$
B2 - 10% HAP - Beladung	$110 \pm 60$	$43 \pm 4$	$390 \pm 10$	$3,9 \pm 2,1$ <sup>a</sup>	$790 \pm 70$
B3 - 5% / 15% Fe <sup>0</sup> - Belad.	$130 \pm 90$	$43 \pm 3$	$390 \pm 30$	$3,0 \pm 2,8$ <sup>a</sup>	$780 \pm 50$
B4 - 5% / 15% Fe <sup>0</sup> - Belad.	$120 \pm 80$	$43 \pm 4$	$390 \pm 40$	$3,2 \pm 3,7$ <sup>a</sup>	$780 \pm 70$
KGW B - Desorptionsphase	115	$42 \pm 4$	$380 \pm 20$	< NG	$800 \pm 20$
B2 - Desorption	110	$41 \pm 4$	$380 \pm 20$	< NG	$790 \pm 80$
B4 - Desorption	110	42	390	< NG	800

<sup>a</sup> ~50% der Messwerte < NG

### 8.1.5 Druckverlauf

Der Druck im Zulauf der Säulen wurde mit keramischen Drucksensoren gemessen, die schnell auf kleinste Druckänderungen ansprechen. Wenn die Pumpschläuche abgenutzt waren oder es zu Leckagen auf der Druckseite im Zulauf zu den Säulen kam, fiel der Druck ab. Steigender Druck hingegen bedeutete einen erhöhten Fließwiderstand, d.h. die Verringerung der Permeabilität der Säule. Somit konnte der Druck als Maß für die hydraulische Leitfähigkeit des reaktiven Materials verwendet werden.

Am Beispiel der Säule A6 mit 30%  $\text{Fe}^0$  veranschaulicht Abb. 8-26, wie der geförderte Volumenstrom und der gemessene Druck mit der Alterung des Pumpschlauches abnahmen, nach einem Schlauchwechsel jedoch sofort wieder anstiegen. Diese periodischen Druckschwankungen wurden bei allen Säulen beobachtet. Im Versuch A wurden die Pumpschläuche jeweils nach Unterschreiten eines Volumenstroms von 15 mL/h gewechselt, bei Versuch B bereits bei weniger als 50 mL/h. Bei der Auswertung der Druckdaten wurden nur Werte berücksichtigt, die bei hohen Volumenströmen mit frischen Schläuchen gemessen wurden.

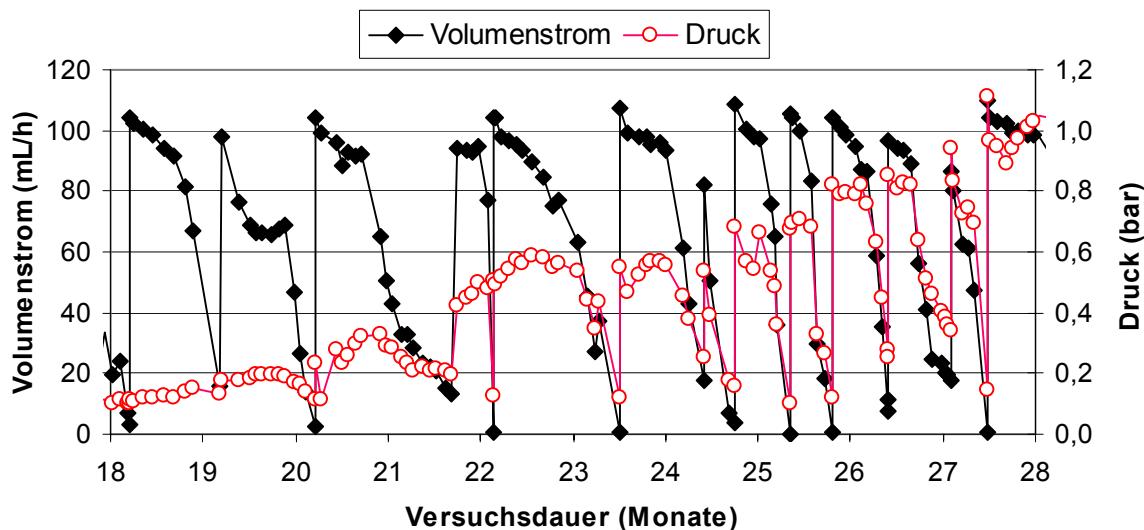


Abb. 8-26: Verlauf von Förderleistung und Druckverlust am Beispiel der Säule A6 mit 30 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  bei konstanter Leistung der Schlauchpumpe.

Der Druckverlauf in den Säulen des Versuchs A ist in Abb. 8-27 sowohl in Abhängigkeit von der Versuchsdauer als auch in Abhängigkeit vom durchgesetzten Volumen des künstlichen Grundwassers mit Bezug auf die Masse des reaktiven Materials dargestellt. Bei den beiden HAP-Säulen A2 und A3 blieb der Druck in innerhalb der ersten 13 Monate (2,0 L/g bzw. 3,7 L/g) mit durchschnitt-

lich 83 mbar konstant und stieg dann nahezu linear auf bis zu 0,3 bar (A2) nach 30 Monaten (A2: 4,6 L/g) an. Im Gegensatz dazu kam es in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen in Abhängigkeit vom  $\text{Fe}^0$ -Gehalt zu einem viel stärkerem Druckanstieg. Bei der Säule A4 mit 70%  $\text{Fe}^0$  stieg der Druck nach 11 Monaten Laufzeit bzw. einem Durchsatz von 0,22 L/g  $\text{Fe}^0$  innerhalb von 2 Monaten von 0,37 bar auf über 2 bar (nach 13 Monaten bzw. 0,26 L/g). Einen ähnlichen Verlauf, jedoch mit ca. 2 Monaten Verzögerung, nahm der Druck in der Säule A5 mit 50%  $\text{Fe}^0$ . Dort stieg der Druck von 0,16 bar nach 12 Monaten (0,37 L/g  $\text{Fe}^0$ ) auf über 2 bar nach 15 Monaten (0,49 L/g). Der Messbereich der Drucksensoren beträgt 0 bis 2 bar, die Kalibrierung erfolgte jedoch nur bis 1,6 bar. Bei Drücken über 2 bar nahmen die Durchflussraten rapide ab. Nach 15,4 Monaten (A4: 0,33 L/g, A5: 0,51 L/g) blieben die Volumenströme selbst nach erfolgtem Schlauchwechsel unterhalb von 40 mL/h. Als mit gleichbleibender Pumpleistung keine Volumenströme von mehr als 10 mL/h erreicht werden konnten, wurden die jeweiligen Säulen aus dem Versuchsstand ausgebaut.

In der Säule A6 mit 30%  $\text{Fe}^0$  betrug der Druck innerhalb der ersten 11 Monate (0 bis 0,81 L/g) durchschnittlich 0,13 bar und zwischen dem 11. und 18. Monat (0,81 bis 1,26 L/g) 0,17 bar. Erst danach kam es zu einem deutlicheren Druckanstieg auf 1,5 bar nach 29,2 Monaten (2,15 L/g  $\text{Fe}^0$ ).

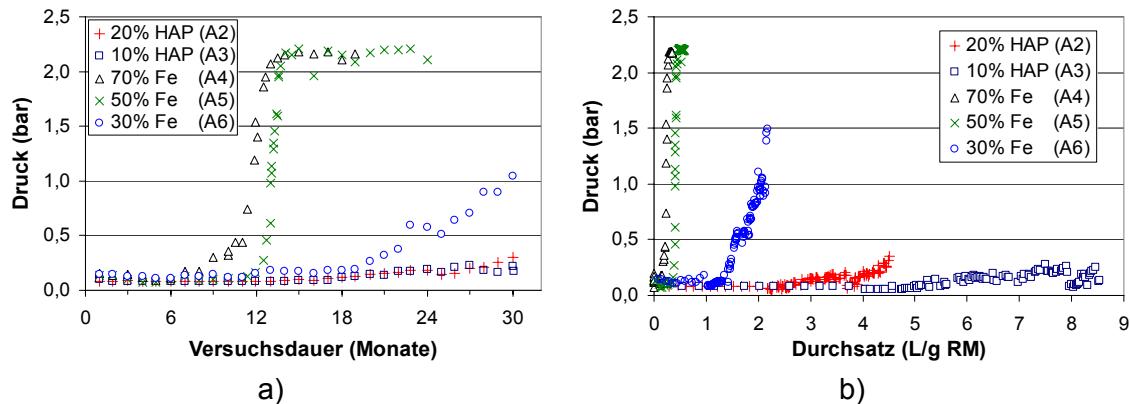


Abb. 8-27: Druckverlauf in den Säulen während des Versuchs A als Funktion der Versuchsdauer (a) und als Funktion des KGW-Durchsatzes je Gramm reaktivem Material (b).

Im Gegensatz zu Versuch A betragen die in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen von Versuch B gemessenen Drücke maximal 115 mbar (B3 1,4 L/g). Die Durchschnittswerte für die gesamte Versuchsdauer lagen bei 79 mbar für B3 und bei 83 mbar für B4 (Abb. 8-28 a). Dementsprechend wurde der gewünschte Volumenstrom erreicht und es gab keine Probleme mit der Durchlässigkeit (Abb. 8-28 c).

Bei den beiden HAP-Säulen des Versuchs B wurden hingegen sehr unterschiedliche Druckverläufe beobachtet (Abb. 8-28 b). Während der Druck in

Säule B2 sowohl in der Beladungs- als auch in der Desorptionsphase durchschnittlich 0,15 bar und maximal 0,25 bar betrug und damit gut mit den Ergebnissen der Säule A3 überein stimmte, wurden bei Säule B1 bereits nach einem Durchsatz von 2,4 L/g Drücke bis zu 0,55 bar gemessen. Nach einer Reinigung der Schläuche im Zulauf aller Säulen (2,4 L/g HAP bzw. 1,0 L/g  $\text{Fe}^0$ ) gingen die Werte zunächst auf 0,22 bar zurück, doch nur um bald darauf wieder anzusteigen (Abb. 8-28 b). Bei einem Gesamtdurchsatz von 4,8 L KGW/g HAP betrug der Druck 0,72 bar. Danach wurde ein kurzzeitiger Druckabfall auf 0,4 bis 0,5 bar bei einem Durchsatz zwischen 4,9 und 5,0 L/g beobachtet, obwohl der Volumenstrom beständig über 90 mL/h lag. Anschließend stieg der Druck wieder an und erreichte nach einem Durchsatz von 5,5 L/g das Maximum von 0,9 bar. Im Folgenden fielen die Drücke kontinuierlich wieder ab, begleitet von einer drastischen Abnahme des Volumenstroms durch die Säule (Abb. 8-28 b, d). Ab einem Durchsatz von 5,8 L/g betrug der maximale Volumenstrom selbst nach einem Schlauchwechsel lediglich 33 mL/h. Deshalb wurde die Säule nach einem Durchsatz von insgesamt 6,0 L KGW/g HAP aus dem Versuchsstand ausgebaut.

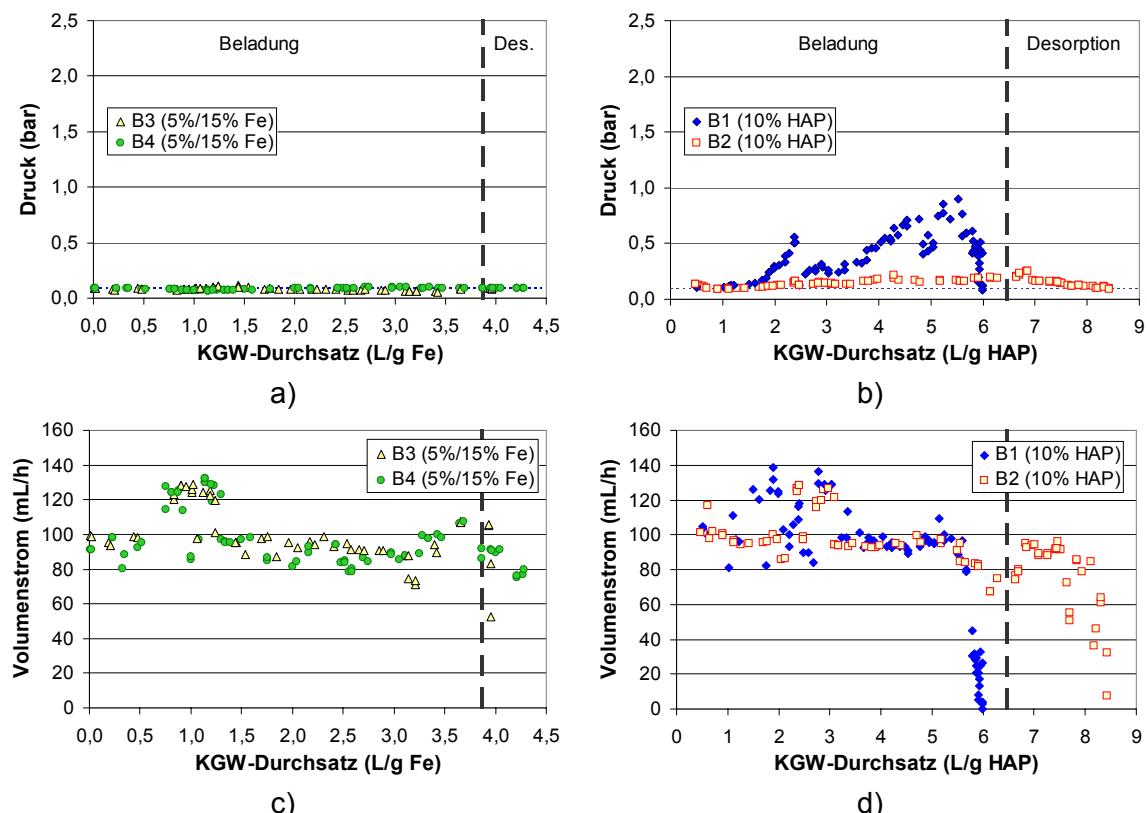


Abb. 8-28: Druckverlauf und korrespondierende Volumenströme der  $\text{Fe}^0$ -Säulen (a, c) und der HAP-Säulen (b, d) aus Versuch B als Funktion des KGW-Durchsatzes je Gramm reaktivem Material. Die senkrechte Linie kennzeichnet den Beginn der Desorptionsphase.

Auch bei der Säule B2 wurde eine Abnahme der Durchlässigkeit, gekennzeichnet durch einen geringeren Druckanstieg nach dem Schlauchwechsel, beobachtet. Ab einem Durchsatz von 5,8 L/g betrug der Volumenstrom maximal 84 mL/h und nach den Schlauchwechseln unmittelbar vor bzw. nach dem Beginn der Desorptionsphase (6,35 L/g bzw. 6,47 L/g) sogar nur noch 59 bzw. 47 mL/h. Doch ab einem Durchsatz von 6,7 L/g wurden wieder Volumenströme von über 80 bzw. 100 mL/h erreicht. Auch die Drücke gingen ab einem Durchsatz von 7,0 L/g wieder auf Werte zwischen 150 und 170 mbar zurück.

## 8.2 Radiotracerversuche

Vor Beginn der Säulenversuche wurde das mit dem hochauflösenden Halbleiter-Gammaspektrometer gemessene Photonenemissionsspektrum der Radiotracerlösung ausgewertet (Simon et al. 2003b). Abb. 8-29 zeigt beispielhaft das Photonenemissionsspektrum des Zulaufs von Experiment T1 ca. drei Tage nach der Aktivierung des Urans im Elektronenlinearbeschleuniger. Tab. 8-9 führt die Aktivitäten aller radioaktiven Isotope auf, die sechs Tage nach Ende der Bestrahlung nachgewiesen wurden. Es ist ersichtlich, dass neben dem  $^{237}\text{U}$  zahlreiche Photospaltprodukte vorlagen, deren Aktivität im Vergleich zu der des  $^{237}\text{U}$  aber nur gering war. Da der verwendete Natriumiodid-Detektor hauptsächlich niedrige Photonenenergien registriert, wie sie vom  $^{237}\text{U}$  und jedoch nicht von den meisten anderen Spaltprodukten emittiert werden, können die Zählimpulse des Detektors ohne signifikanten Fehler dem  $^{237}\text{U}$  zugeordnet werden.

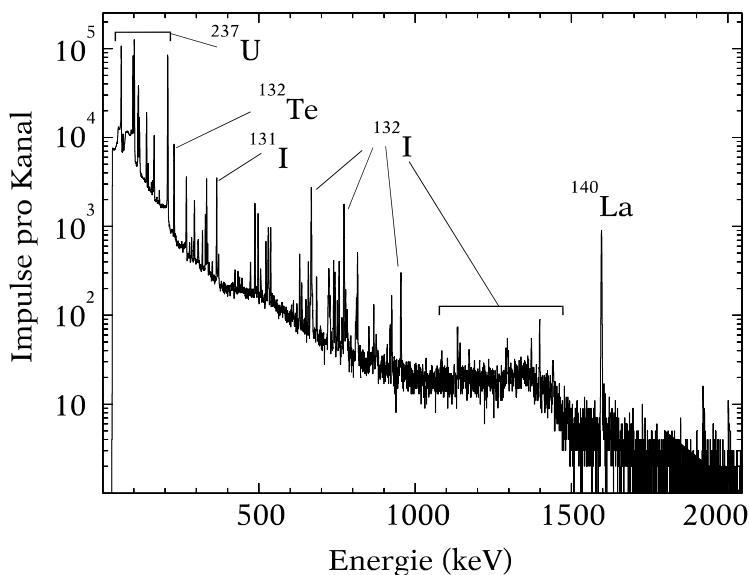


Abb. 8-29: Photonenemissionsspektrum ca. drei Tage nach Herstellung des Radiotracers (Simon et al. 2003b)

Tab. 8-9: Bei der Photoaktivierung von natürlichem Uranoxid erzeugte Radionuklide (Simon et al. 2003b)

Nuklid	Halbwertszeit	Aktivität Bq/L	Zählrate s <sup>-1</sup>	Anteil an der Gesamtzählrate
<sup>237</sup> U	6,75 d	125.914	1.320	95,16
<sup>93</sup> Y	10,1 h	128	0,9	0,06
<sup>95</sup> Zr	64 d	661	1,2	0,09
<sup>97</sup> Zr	16,8 h	336	1,0	0,07
<sup>99</sup> Mo	66 h	3.247	1,37	0,10
<sup>99m</sup> Tc	66 h	3.113	5,4	0,39
<sup>103</sup> Ru	39,3 d	999	4,0	0,29
<sup>127</sup> Sb	3,85 d	81	0,5	0,04
<sup>131</sup> Te	30 h	1.000	9,9	0,71
<sup>132</sup> Te	76,3 h	3.161	12,3	0,89
<sup>131</sup> I	8,02 d	2.245	5,1	0,37
<sup>132</sup> I	76 h	2.313	9,3	0,67
<sup>133</sup> I	21 h	831	1,1	0,08
<sup>140</sup> Ba	12,8 d	2.774	2,2	0,16
<sup>140</sup> La	40,3 h	2.488	1,8	0,13
<sup>141</sup> Ce	32,5 d	1.460	7,3	0,53
<sup>143</sup> Ce	33 h	1.497	1,8	0,13
<sup>153</sup> Sm	46,75 h	1.141	2,0	0,14

### 8.2.1 Uran im Ablauf

Während der ersten drei Radiotracerversuche T1 bis T3 konnte zu keinem Zeitpunkt <sup>237</sup>U im Ablauf nachgewiesen werden, d.h. das Uran wurde vollständig aus dem Wasser entfernt und in den beiden Fe<sup>0</sup>-Säulen mit 20 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% Fe<sup>0</sup> und der HAP-Säule mit 10 Gew.-% HAP zurückgehalten.

Im Vergleich zu Versuch T3 wurde bei den Versuchen T4 bzw. T5 die Urankonzentration im Zulauf auf rund das Vier- bzw. Zwölffache erhöht, während gleichzeitig die Filtergeschwindigkeit von 3,6 cm/h bei T3 auf 1,8 bzw. 0,9 cm/h bei T4 bzw. T5 reduziert wurde. Durch die veränderte Säulengeometrie mit 3,1 g HAP in einer 5 cm langen reaktiven Zone statt 288 g HAP auf 20 cm bei T3 (vgl. Tab. 7-5) erfolgte eine Erhöhung des stündlich je kg HAP eingetragenen Urans um nahezu zwei Größenordnungen von 3,1 mg U auf rund 190 bzw. 290 mg U h<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> HAP bei T4 und T5.

Daraufhin wurde bei drei der vier Säulen mit jeweils 10 Gew.-% HAP bei Versuch T4 und T5 der Durchbruch des Urans beobachtet. Die im Ablauf der

Säulen gemessenen Aktivitäten des  $^{237}\text{U}$  sind in Abb. 8-30 dargestellt, wobei der radioaktive Zerfall berücksichtigt wurde und die Messwerte auf den Versuchsbeginn von T4 bezogen wurden. Der Durchbruch wurde als der Zeitpunkt definiert, bei dem die  $^{237}\text{U}$ -Aktivität im Ablauf erstmals den willkürlich festgelegten Wert von 2.000 Bq/kg erreichte. Dies war bei den mit künstlichem Grundwasser A betriebenen Säulen T4-A und T5-A bereits nach 46 bzw. 61 h der Fall, was einem Durchsatz von 0,60 bzw. 0,47 L KGW/g HAP entsprach. Bis zu diesem Zeitpunkt waren 7,1 bzw. 17 mg U/g HAP in die beiden Säulen eingetragen worden (Tab. 8-10).

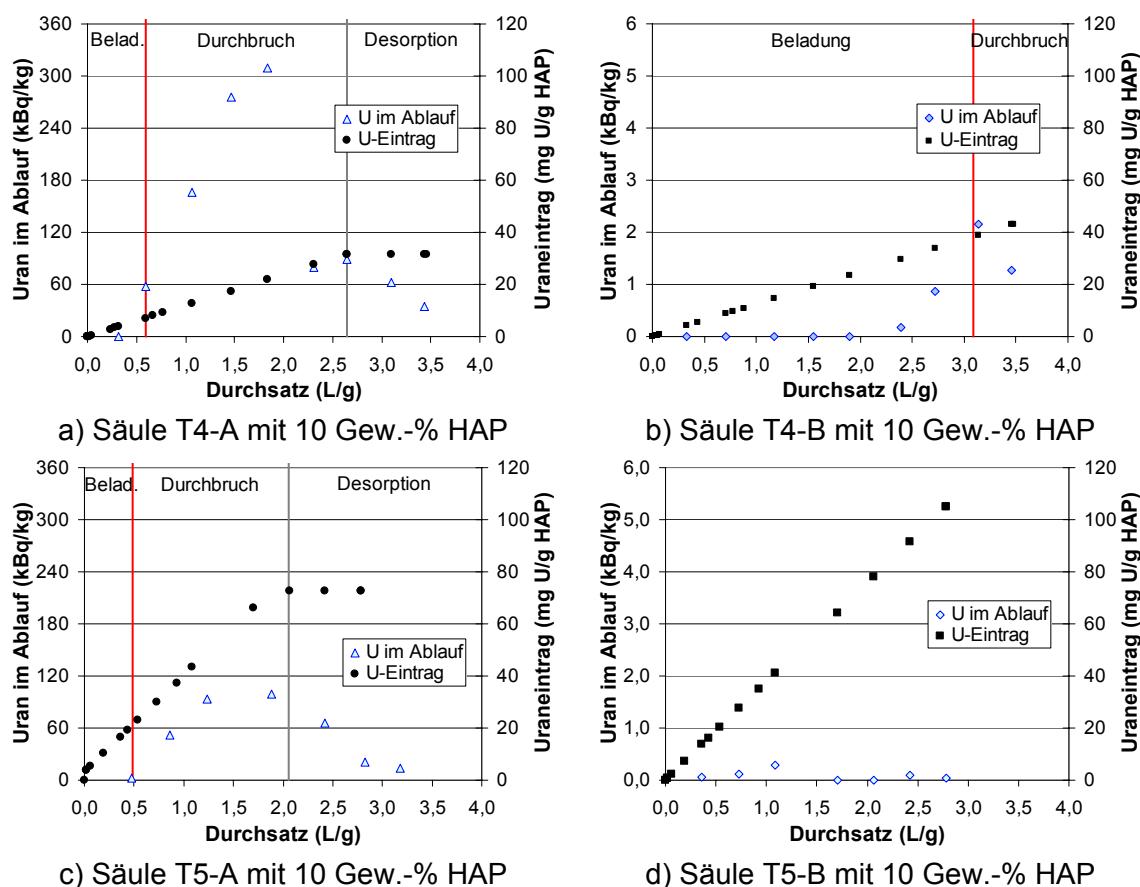


Abb. 8-30:  $^{237}\text{U}$ -Aktivität im Ablauf der Säulen von T4 und T5 in kBq/kg bezogen auf den Versuchsbeginn von T4. Vertikale Linien kennzeichnen den Durchbruch der Uranfront bzw. den Beginn der Desorptionsphase.

Im Gegensatz dazu wurde bei der mit KGW B betriebenen Säule T4-B der Durchbruch des  $^{237}\text{U}$  erst nach 199 h bzw. einem Eintrag von 38 mg U/g HAP beobachtet. Dabei betrug die  $^{237}\text{U}$ -Aktivität maximal 2.150 Bq/kg, während bei T4-A der erste messbare Wert bereits über 50.000 Bq/kg lag. Bei der zweiten mit KGW B betriebenen Säule T5-B wurden  $^{237}\text{U}$ -Aktivitäten bis zu 284 Bq/kg im Ablauf gemessen. Im Vergleich zu den drei anderen Säulen wird jedoch nicht von einem Durchbruch der Uranfront ausgegangen. Während der Versuchslauf-

zeit von 375 h wurden insgesamt 105 mg U/g HAP in die Säule eingetragen.

Tab. 8-10: Durchbruch des  $^{237}\text{U}$ -Tracers im Ablauf der Säulen von T4 und T5

Säule	$^{237}\text{U}$ -Aktivität Bq/kg	Zeit h	Durchsatz L/g	U-Eintrag mg/g	$v_U$ <sup>b</sup> cm/h	R <sup>c</sup>
T4-A	57.900 <sup>a</sup>	46,4	0,60	7,1	0,11	300
T4-B	2.000	199	3,1	38	0,025	1.300
T5-A	2.000	61,5	0,47	17	0,082	210
T5-B <sup>d</sup>	< 290	> 375	> 2,8	> 105	< 0,013	> 1.200

<sup>a</sup> erster Messwert über Null, Interpolation auf 2.000 Bq/kg nicht möglich

<sup>b</sup> effektive Geschwindigkeit des Urans durch die reaktive Zone

<sup>c</sup> Retardationsfaktor, Maß für den Rückhalt des Urans in der Säule

<sup>d</sup> Kein Durchbruch bis zum Ende des Versuchs nach 375 h

Aus der Zeit, die bis zum Durchbruch des Urans vergangen ist, ergibt sich nach Gl. 8-1 die effektive Geschwindigkeit  $v_U$ , mit der sich die Uranfront durch die reaktive Zone bewegte. Der Retardationsfaktor ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Uranfront und der Abstandsgeschwindigkeit des künstlichen Grundwassers (Gl. 8-2).

### 8.2.2 Uranverteilung in den Säulen

Bei den Radiotracerversuchen kann die vertikale Verteilung des Urans innerhalb der Säulen zu verschiedenen Zeiten anhand der zerfallskorrigierten Zählraten abgelesen werden, die entlang der Säulen gemessen wurden. Diese sind für die Versuche T1 bis T3 in Abb. 8-31 und für die Versuche T4 und T5 in Abb. 8-32 dargestellt. Je höher die Zählrate an einem Punkt war, desto mehr Uran befand sich an dieser Stelle in der Säule.

Dabei ist ein direkter Vergleich nur mit den zerfallskorrigierten Zählraten aus demselben Versuch möglich. Aufgrund der Halbwertszeit des  $^{237}\text{U}$  von 6,75 Tagen klingt die Aktivität des Radiotracers relativ schnell ab. Deshalb musste der Radiotracer bei zeitlich nicht direkt aufeinander folgenden Experimenten jeweils frisch hergestellt werden. Dabei ergab sich jeweils ein anderes Verhältnis von  $^{237}\text{U}$  zu  $^{238}\text{U}$  in der Lösung und folglich auch eine unterschiedliche Aktivität je mg Gesamturan.

Es ist jedoch möglich, einen Umrechnungsfaktor zu bestimmen, wenn

$$\frac{d(\sum I(t))}{d(c_U v_f A t)} = \text{const.} \quad \text{Gl. 8-3}$$

mit t: Zeit in h

$\sum I(t)$ : Summe aller zum Zeitpunkt t entlang der Säule gemessenen Zählraten in counts/min

$c_U$ : Urankonzentration im Zulauf in mg U/dm<sup>3</sup>

$v_f$ : Filtergeschwindigkeit in dm/h

A: Querschnittsfläche der Säule in dm<sup>2</sup>

gegeben ist. Da die Aktivität des Radiotracers der Urankonzentration im Zulauf proportional ist, muss die Summe der gemessenen Zählraten bei konstantem Uraneintrag ebenfalls linear mit der Zeit zunehmen. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass das Uran vollständig in der Säule zurückgehalten wird.

Zur Überprüfung wurden die einzelnen korrigierten Messwerte, die unmittelbar nacheinander an verschiedenen Positionen entlang einer Säule erfasst wurden, aufsummiert und zu einem Wert mit der Einheit counts/min zusammengefasst. Diese über die Höhe integrierten Messwerte sind in Abb. 8-31 b, d und f in Abhängigkeit vom Uraneintrag in die Säule dargestellt. Bei allen drei Versuchen T1 bis T3 nahm die über die Säulenlänge summierte Zählrate linear mit der insgesamt in die Säule eingetragenen Uranmasse zu. Die Steigung der Regressionsgeraden liefert den Faktor, mit dem die Zählraten in (counts/min) in mg Uran umgerechnet werden können (Tab. 8-11).

Bei Versuch T2 mit 10 Gew.-% Fe<sup>0</sup> wurde auch die von der oberen und unteren Filterschicht aus Sand emittierte Strahlungsaktivität gemessen. In den an die reaktive Zone angrenzenden Bereichen des Zu- bzw. Ablaufs wurde nach 42 h bzw. 90 h Versuchsdauer ein Anstieg der Zählraten mit der Zeit beobachtet. Insgesamt betrug die erfasste Strahlungsaktivität der beiden Sandschichten 12% bis 14 % derjenigen der reaktiven Zone (Abb. 8-31 d). Deshalb wurden bei der Bestimmung des Umrechnungsfaktors (Tab. 8-11) alle zur Verfügung stehenden Messwerte der Säule T2 berücksichtigt.

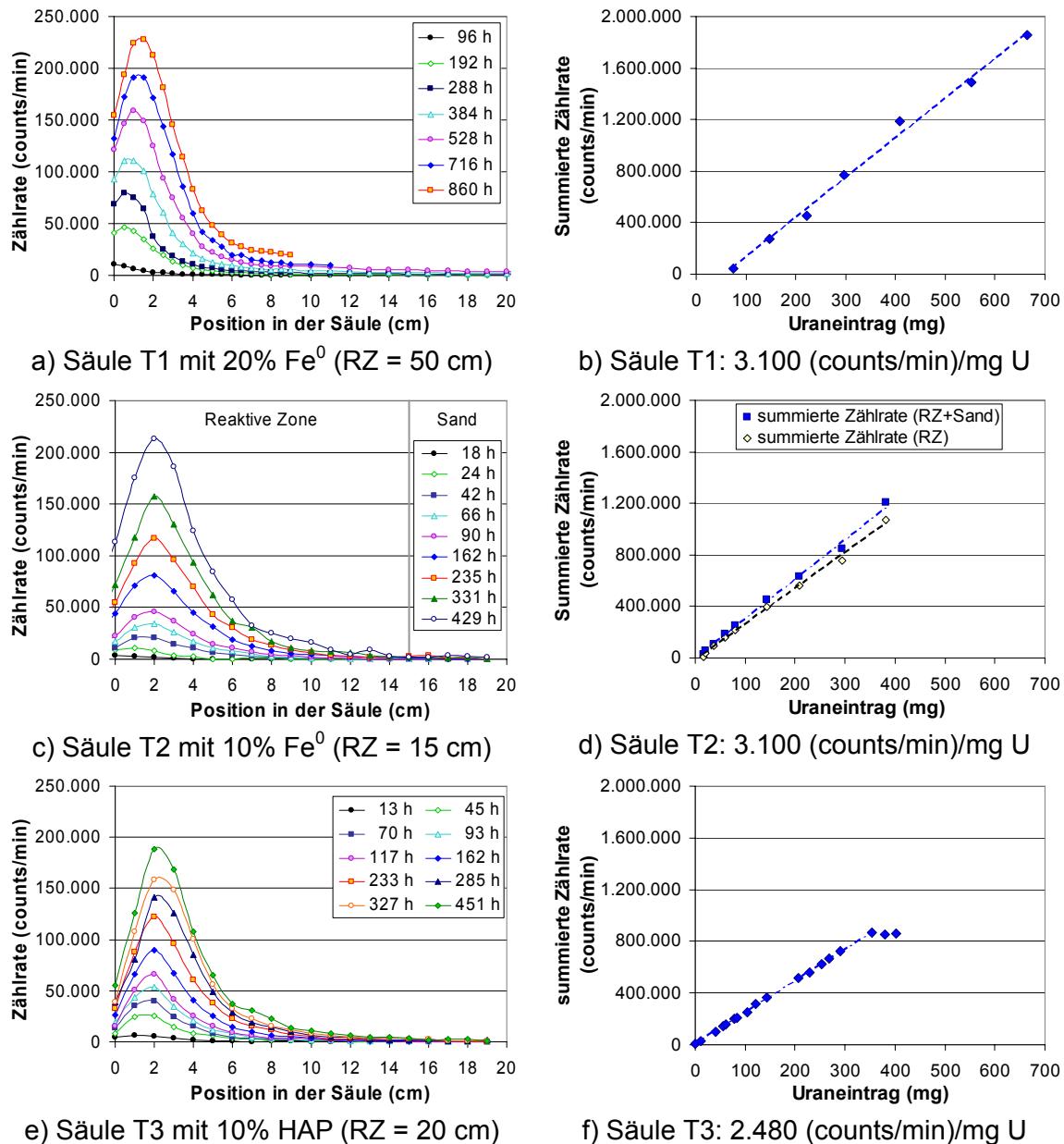


Abb. 8-31: Verlauf der Uranfront durch die Fe<sup>0</sup>-Säulen T1 (a) und T2 (c), sowie die HAP-Säule T3 (e), dargestellt als zerfallskorrigierte Strahlungsintensität des Radiotracer <sup>237</sup>U zu verschiedenen Zeitpunkten. Proportionalität der summierten Zählraten zum Uraneintrag in die Säulen T1 (b), T2 (d) und T3 (f).

Einen Überblick über die Verteilung des Urans in den Säulen gibt Tab. 8-12. Bei den ersten drei Radiotracerversuchen wurde ein ähnlicher Verlauf der Zählraten beobachtet. Vor allem am Beginn der reaktiven Zone wurden mit der Zeit immer höhere Zählraten gemessen (Abb. 8-31). Dieser Effekt war bei den beiden Fe<sup>0</sup>-Säulen T1 und T2 stärker ausgeprägt als bei der HAP-Säule T3. Die höchsten Messwerte traten jedoch bei allen drei Säulen zwischen 0,0 und 3,0 cm Höhe der reaktiven Zone auf. Das heißt, dass das Uran hauptsächlich in diesem

Bereich zurück gehalten wurde. Innerhalb der ersten 4 cm wurden bei den drei Säulen zu jedem Zeitpunkt mehr als 73% der von der reaktiven Zone emittierten Strahlung gemessen. Bei Betrachtung der ersten 8 cm waren es sogar mehr als 92%. In Höhe der Maxima betrugen die in mg Uran umgerechneten Zählraten bei T1 zwischen 10% und 13%, bei T2 zwischen 17% und 19% und bei T3 zwischen 19% und 27% der insgesamt in die Säule eingetragenen Uranmasse.

Tab. 8-11: Uraneintrag in die Säulen der Radiotracerversuche und Abschätzung des durchschnittlichen Uranrückhalts am Ende des Versuchs bzw. der jeweiligen Versuchsphase.

Säule bzw. Versuch	Reaktives Material	Uran-eintrag mg/h	Uran-eintrag ppm/h <sup>d</sup>	Uran-eintrag mg/g <sup>e</sup>	Faktor (counts/min) / mg U	Uran-Rückhalt mg/g <sup>e</sup>
T1 <sup>a</sup>	20% Fe <sup>0</sup>	0,77	0,59	0,507	3.100 ± 100	> 0,458
T2	10% Fe <sup>0</sup>	0,89	4,6	1,99	3.100 ± 100	1,99
T3	10% HAP	0,89	3,1	1,39	2.480 ± 20	> 1,22
T4-A1 <sup>b</sup>	10% HAP	0,57 ± 0,02	184	31,6	460 ± 10 <sup>f</sup>	22,6
T4-A2 <sup>c</sup>	10% HAP	0	0	0	460 ± 10	20,1
T4-B	10% HAP	0,60 ± 0,02	194	43,1	450 ± 40	40,5
T5-A1 <sup>b</sup>	10% HAP	0,88 ± 0,02	286	72,5	430 ± 70	46,5
T5-A2 <sup>c</sup>	10% HAP	0	0	0	430 ± 70	50,4
T5-B	10% HAP	0,89 ± 0,02	289	105	450 ± 80	105

<sup>a</sup> Daten nach Simon et al. (Simon et al. 2003b) und eigene Berechnungen

<sup>b</sup> Beladungsphase

<sup>c</sup> Desorptionsphase

<sup>d</sup> Angabe von mg U/kg reaktivem Material pro Stunde als ppm/h

<sup>e</sup> Angabe in mg U/g reaktivem Material

<sup>f</sup> bei T4 und T5 verwendeter Wert zur Berechnung der Urangehalte

Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Fe<sup>0</sup> bzw. HAP über die Länge der reaktiven Zone und einer vollständigen Fixierung des Urans aus der Lösung kann die Uranbeladung des reaktiven Materials berechnet werden. Demnach erfolgte bis zum Ende des Versuchs T1 nach 860 h ein Rückhalt von bis zu 5.620 mg Uran je kg Fe. Bei T2 wurden nach 429 h maximal 5.420 mg U/kg Fe und bei T3 nach 451 h 5.270 mg U/kg HAP zurückgehalten. Dem stehen am Ende der reaktiven Zone Beladungen unter 70 mg U/kg reaktivem Material gegenüber.

Tab. 8-12: Anhand der Zählraten berechnete Uranverteilung in den Säulen der Radiotracerversuche

Säule / Versuch	Reaktives Material	Maximale Zählrate			Ende der reaktiven Zone		
		Höhe cm	Anteil U ges.	U-Gehalt ppm <sup>c</sup>	Höhe cm	Anteil U ges.	U-Gehalt ppm <sup>c</sup>
T1	20% Fe <sup>0</sup>	0,0 - 1,5	10 - 13%	5.620	> 30	< 3%	< 35
T2	10% Fe <sup>0</sup>	0,0 - 2,0	17 - 19%	5.420	15	< 0,5%	< 65
T3	10% HAP	0,0 - 3,0	19 - 27%	5.270	> 15	< 2%	< 55
T4-A1 <sup>a</sup>	10% HAP	2,5 - 3,5	8 - 14%	26.400	5	< 5,5%	< 16.000
T4-A2 <sup>b</sup>	10% HAP	4,0	7 - 8%	22.700	5	< 4,7%	14.700
T4-B	10% HAP	0,0	3 - 10%	40.900	5	< 4%	< 14.500
T5-A1 <sup>a</sup>	10% HAP	0,0 - 2,0	7 - 19%	50.700	5	< 4,1%	< 26.300
T5-A2 <sup>b</sup>	10% HAP	1,5 - 2,0	7 - 8%	55.800	5	< 4,5%	30.300
T5-B	10% HAP	0,0 - 0,5	12 - 21%	204.000	5	< 4,0%	< 30.400

<sup>a</sup> Beladungsphase<sup>b</sup> Desorptionsphase<sup>c</sup> Angabe von mg U/kg reaktivem Material als ppm

Ein Durchbruch des <sup>237</sup>U im Ablauf der Säulen wurde bei keinem der ersten drei Radiotracerversuche festgestellt. Allerdings wurde bei Versuch T3 mit 10 Gew.-% HAP als reaktivem Material ab einer Versuchsdauer von 400 h keine weitere Zunahme der Strahlung beobachtet, die über die gesamte Länge der reaktiven Zone der Säule emittiert wurde (Abb. 8-31 f).

Abb. 8-32 zeigt den Verlauf der Uranfront durch die HAP-Säulen bei den Versuchen T4 und T5. Da der Radiotracer für die beiden Versuche in einem Ansatz hergestellt worden war, erfolgte die Korrektur aller bei T4 und T5 gemessenen Zählraten mit Bezug auf den Versuchsbeginn von T4. Dadurch ist ein direkter Vergleich der Messwerte möglich. Die Zeitangaben in Abb. 8-32 beziehen sich auf den jeweiligen Beginn von T4 und T5.

Wie bei den ersten drei Radiotracerversuchen, wurden auch bei T4 und T5 die Faktoren ermittelt, mit denen die Zählraten in Uranmassen umgerechnet werden können (Tab. 8-11). Dazu wurde wiederum die Zuwachsrate der summierten Zählraten zur Rate des Uraneintrags ins Verhältnis gesetzt. Abb. 8-33 veranschaulicht den Zusammenhang. Sowohl bei T4 als auch bei T5 zeigten sich deutliche Unterschiede im Wanderungsverhalten des Urans durch die Säulen, je nachdem mit welchem der beiden künstlichen Grundwässer die Säulen betrieben wurden.

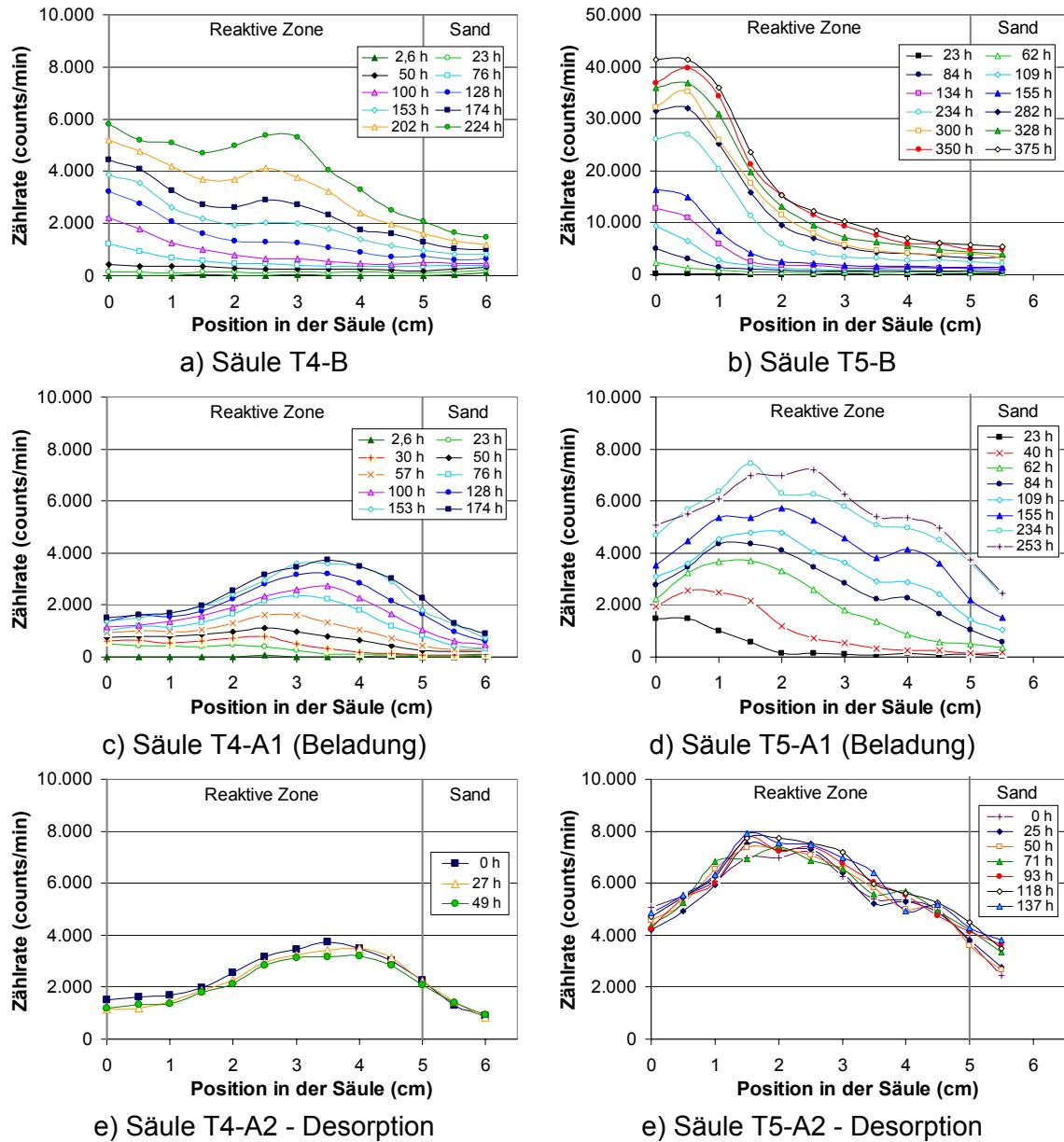


Abb. 8-32: Verlauf der Uranfront durch die HAP-Säulen T4-B (a), T5-B (b), T4-A1 (c), T5-A1 (d), T4-A2 (e) und T5-A2 (f) dargestellt als zerfallskorrigierte Strahlungsintensität des Radiotracer über die Länge der Säule zu verschiedenen Zeitpunkten.

Bei der mit KGW B betriebenen Säule T4-B wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Zählraten am Beginn der reaktiven Zone beobachtet (Abb. 8-32 a). Insgesamt entfielen zwischen 29% und 51% der von der reaktiven Zone emittierten Aktivität auf 0 bis 1 cm Höhe. Im Vergleich zu T3 drang das Uran erwartungsgemäß schneller bzw. tiefer in die Säule ein. Nach 153 h bildete sich in 2,5 bis 3,0 cm Höhe nach ein lokales Maximum heraus. Zu diesem Zeitpunkt wurde erstmals  $^{237}\text{U}$  im Ablauf nachgewiesen (Abb. 8-30). In der Sandschicht oberhalb der reaktiven Zone stiegen die Zählraten von 80 counts/min zu Beginn

des Versuchs auf 1.240 counts/min nach 202 h, d.h. kurz nach dem Durchbruch des Urans im Ablauf (Tab. 8-10). Zu diesem Zeitpunkt ergab sich eine rechnerische Uranbeladung des HAP von 36,6 bzw. 11,2 mg/g am Beginn bzw. am Ende der reaktiven Zone.

Im Gegensatz zu T4-B nahmen die Zählraten der mit dem KGW A betriebenen Säule T4-A am Beginn der reaktiven Zone nur mäßig zu (Abb. 8-32 c). Stattdessen bildete sich in 2,5 cm Höhe ein Maximum heraus. Nach 46 h Versuchsdauer kam es zum Durchbruch des Radiotracers  $^{237}\text{U}$  im Ablauf (Tab. 8-10). Zu diesem Zeitpunkt wurden 50% bzw. 42% der von der reaktiven Zone emittierten Aktivität in 0 bis 2 cm bzw. 2 bis 4 cm Höhe gemessen und die rechnerische Uranbeladung betrug 9,1 bzw. 1,5 mg U/g HAP am Maximum bzw. am Ende der reaktiven Zone.

Der Versuch wurde zunächst fortgesetzt und ein Teil des Urans aus dem KGW A wurde weiterhin in der Säule T4-A zurückgehalten. Nach insgesamt 153 h Versuchsdauer stagnierte die Aktivität der reaktiven Zone weitgehend, deshalb wurde nach 174 h auf uranfreies künstliches Grundwasser A umgestellt. Zu diesem Zeitpunkt betrug der berechnete Urangehalt 26,4 bzw. 16,0 mg U je g HAP in 3,5 bzw. 5 cm Höhe. Während der Desorptionsphase wurde bei einer gleich bleibenden Fließrate von 0,42 mL/min eine gleichmäßige Abnahme der Zählraten beobachtet (Abb. 8-33 c), die einem Uranaustrag von 0,16 mg U/h entsprach.

Bei Versuch T5 waren die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden parallel betriebenen Säulen noch deutlicher ausgeprägt. Bei der mit KGW A betriebenen Säule T5-A nahmen die Zählraten gleichmäßig und nahezu über die gesamte Länge der reaktiven Zone verteilt zu, während der Anstieg bei T5-B vor allem innerhalb der ersten 1 bis 2 cm der reaktiven Zone ablief. Dort bildete sich ein Maximum heraus, das über 41.000 counts/min erreichte und damit bis zu fünf mal so hoch war wie die maximale Zählrate bei T5-A. Am Ende des Versuchs nach 375 h ergab sich bei T5-B in 0,5 cm Höhe rechnerisch ein maximaler Urangehalt von 204 mg/g gegenüber 28,6 mg/g am Ende der reaktiven Zone, ohne dass ein Durchbruch des Radiotracers  $^{237}\text{U}$  im Ablauf beobachtet worden war (Abschnitt 8.1.1).

Im Gegensatz dazu kam es bei der Säule T5-A wie zuvor bei T4-A sehr früh zum Durchbruch der Uranfront (Abb. 8-30). Zum Zeitpunkt des Durchbruchs nach 61 h betrug die Uranbeladung des HAP am Maximum in 1,5 cm Höhe bzw. am Ende der reaktiven Zone 26,2 bzw. 3,5 mg/g. Im Anschluss an die Beladungsphase wurde nach 282 h ein Desorptionsexperiment mit uranfreiem

KGW A durchgeführt, doch innerhalb der nächsten 112 h wurde keine Abnahme der summierten Zählraten beobachtet.

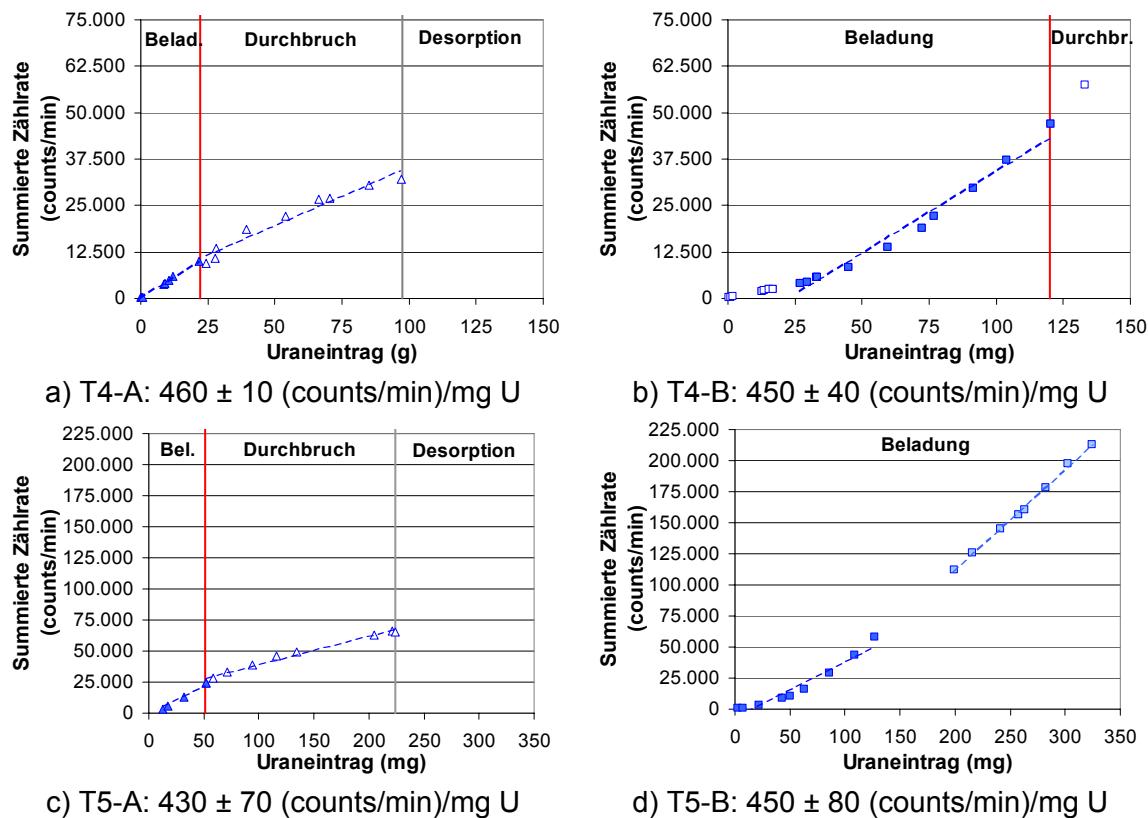


Abb. 8-33: Integrierte Strahlungsintensitäten bezogen auf den Uraneintrag in die Säulen von T4 (a, b) und T5 (c, d). Vertikale Linien kennzeichnen den Durchbruch der Uranfront und den Beginn der Desorption.

Analog zu den ersten drei Radiotracerversuchen wurden bei T4 und T5 Faktoren für die Umrechnung von Zählraten in (counts/min) in mg Uran abgeschätzt (Tab. 8-11). Dazu wurde wiederum die zeitliche Zunahme der summierten Zählraten ins Verhältnis zum Uraneintrag gesetzt (Abb. 8-33). Wie bei Versuch T2 wurde über alle zur Verfügung stehenden Messpunkte, inklusive der in den Sandschichten liegenden, summiert. Bei T4 befanden sich jeweils drei Messpunkte in der Filterschicht, davon einer vor der reaktiven Zone. Bei T5 gab es hingegen nur einen Messpunkt in der Sandschicht oberhalb der reaktiven Zone. Zur Berechnung der Umrechnungsfaktoren wurden jeweils nur die Messwerte bis zum Durchbruch herangezogen. Bei T4 wurden zudem die Messwerte nach 2,3 bzw. 4,2 h wegen zu niedriger Zählraten nicht berücksichtigt.

Für die beiden mit KGW A betriebenen Säulen T4-A und T5-A ergaben sich Umrechnungsfaktoren von  $460 \pm 10$  bzw.  $430 \pm 70$  (counts/min)/mg U. Angesichts der Tatsache, dass bei T4-A zwei zusätzliche Messpunkte in der Filterschicht erfasst wurden und bei beiden Säulen insgesamt nur wenige Mess-

reihen in die Rechnung eingingen, stimmen die Werte gut überein. Nach dem Durchbruch der Uranfront verringerte sich die Zunahme der summierten Zählraten, da das Uran nicht mehr vollständig in den Säulen zurückgehalten wurde.

Für die mit KGW B betriebene Säule T4-B wurde ein Umrechnungsfaktor von  $450 \pm 40$  (counts/min)/mg U ermittelt. Dabei wurden die Messwerte innerhalb der ersten 30 h nicht berücksichtigt, weil in der Anfangsphase des Versuchs sehr niedrige Zählraten gemessen wurden, die stärker fehlerbehaftet sind als hohe Messwerte. Bei der Säule T5-B ergab sich zunächst ein Umrechnungsfaktor von  $450 \pm 80$  (counts/min) je mg Uran. Ab einer Versuchsdauer von 234 h wurde jedoch ein deutlicher Anstieg der Zählraten beobachtet, der rechnerisch einem Faktor von  $620 \pm 20$  (counts/min) je mg Uran entspricht.

Da der bei den beiden Versuchen T4 und T5 verwendete Radiotracer  $^{237}\text{U}$  aus dem gleichen Aktivierungsansatz stammte, muss sich bei Bezug der korrigierten Zählraten auf den gleichen Zeitpunkt ein konstanter Umrechnungsfaktor für alle vier Säulen ergeben. Die ermittelten Werte bewegen sich mit der Ausnahme von T5-B nach 234 h zwischen  $430 \pm 70$  und  $460 \pm 10$  (counts/min)/mg U und liegen damit eng beieinander. Ursachen für die Abweichungen können geringe Schwankungen bei der Ausrichtung des Natriumiodid-Detektors sowie ein unterschiedlicher Grad der Verlagerung von HAP-Partikeln in die Filterschicht ober- und unterhalb der reaktiven Zone sein. Eine solche Verlagerung wurde bei allen vier Säulen beobachtet (Abb. 8-34) und führte dazu, dass das Uran in der Säule zurückgehalten wurde, die emittierte Strahlungsaktivität des  $^{237}\text{U}$  jedoch nicht vollständig erfasst wurde. Deshalb wurde bei allen Säulen von T4 und T5 der höchste ermittelte Faktor von  $460 \pm 10$  (counts/min)/mg U zur Umrechnung der gemessenen Zählraten in Urangehalte verwendet.

Wegen des außergewöhnlichen Anstiegs der Zählraten bei T5-B nach 234 h führten Berechnungen mit dem Faktor 460 zu systematischen Überbefunden des in der Säule zurückgehaltenen Urans. Es wurden Urangehalte bestimmt, die zwischen 123% und 143% des tatsächlich eingetragenen Urans betrugen. Da sich bei T5-B in der Zeit zwischen 155 und 234 h der maximale Urangehalt innerhalb der reaktiven Zone von 0,0 auf 0,5 cm Höhe verschob und von 116 auf 142 mg U/g HAP erhöhte, wird der zeitgleich gemessene überdurchschnittliche Anstieg der Zählraten, auch am Ende der reaktiven Zone, auf das sich in der Säule akkumulierende Uran zurückgeführt. Es war nicht möglich, den verwendeten Natriumiodid-Detektor vollständig nach unten hin abzuschirmen. Deshalb wird davon ausgegangen, dass ein Teil der im oberen Bereich der Säule gemessenen Strahlung von dem innerhalb der ersten Zentimeter der reaktiven Zone zurückgehaltenen Uran herrührte. Der Effekt dieser

Streustrahlung war um so größer, je mehr Uran sich im unteren Bereich der reaktiven Zone befand. In der Säule T5-B wurde mit insgesamt über 100 mg U/g HAP im Vergleich zu den anderen Säulen deutlich mehr Uran zurückgehalten, weshalb nur bei dieser Säule eine Anpassung des Umrechnungsfaktors notwendig wurde, um Überbefunde infolge der Streustrahlung zu vermeiden. Ab einer Versuchsdauer von 234 h wurden die Messwerte der Säule T5-B mit dem Faktor  $622 \pm 20$  (counts/min)/mg U ausgewertet.

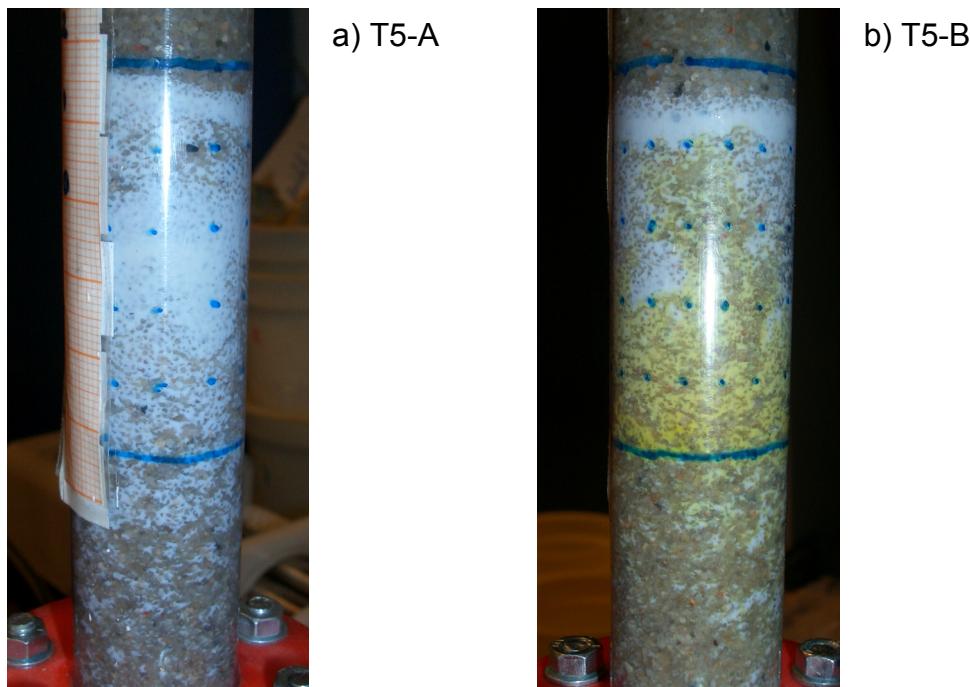


Abb. 8-34: Säule T5-A (a) und Säule T5-B (b) nach 370 h Versuchslaufzeit

Aus Abb. 8-31 und Abb. 8-32 ist ersichtlich, dass das Uran mit der Zeit immer weiter in die reaktive Zone eindrang, da nach und nach auch weiter oben in den Säulen höhere Zählraten gemessen wurden. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Uran durch die Säule bewegte, kann mit Hilfe der gemessenen Zählraten abgeschätzt werden. Dazu wird die Lage der Uranfront als die Position in der reaktiven Zone definiert, oberhalb derer sich noch kein messbarer Urangehalt befand. Bei der Auswertung der Messergebnisse wurde diese Position mit dem Messpunkt gleich gesetzt, an dem eine bestimmte Zählrate gerade überschritten wurde. Mit Fortschreiten des Versuchs wanderte dieser Punkt immer weiter nach oben. Sofern dieser Anstieg linear verlief, kann die Geschwindigkeit der Uranfront mittels linearer Regression als Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt werden. Dabei hängt die auf diese Weise ermittelte Geschwindigkeit wesentlich von der Zählrate ab, die als Schwellenwert festgelegt wurde, wie Abb. 8-35 am Beispiel der Säule T3 mit 10 Gew.-% HAP veranschaulicht.

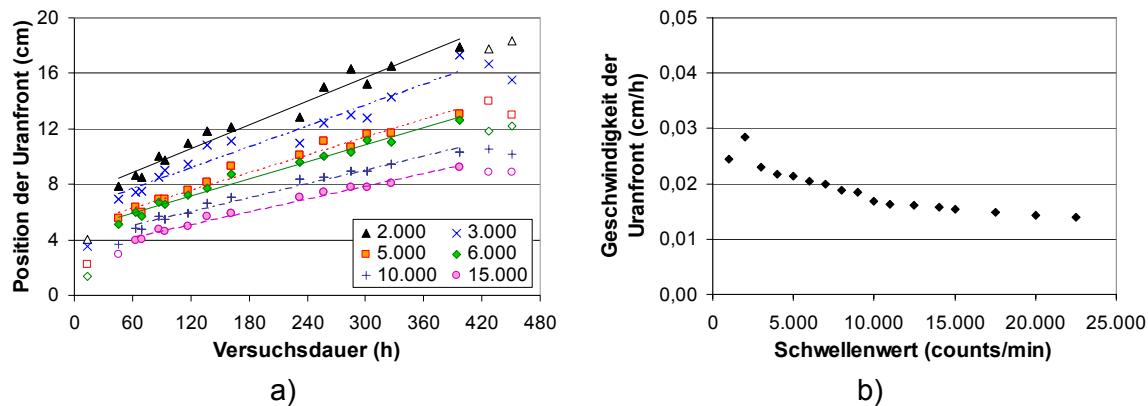


Abb. 8-35: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T3 mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert

In Abb. 8-35 a ist für verschiedene Schwellenwerte dargestellt, in welcher Höhe der jeweilige Schwellenwert zu verschiedenen Zeitpunkten überschritten wurde. Linearität ist im Intervall zwischen 45 und 397 h gegeben. Die Steigungen der mittels linearer Regression berechneten Ausgleichsgeraden für Schwellenwerte zwischen 1.000 und 22.500 counts/min können Abb. 8-35 b entnommen werden.

Die Werte für die Geschwindigkeit der Uranfront lagen zwischen  $0,014 \pm 0,001$  und  $0,029 \pm 0,003$  cm/h bei 22.500 bzw. 2.000 counts/min. Die hohen Geschwindigkeiten bei Schwellenwerten bis zu 4.000 counts/min beruhen auf einem Anstieg der Zählraten im oberen Bereich der Säule. Obwohl im Ablauf keine Uranaktivität gemessen werden konnte, erhöhten sich die Zählraten in den obersten vier Zentimetern der reaktiven Zone von  $200 \pm 300$  counts/min zu Beginn des Versuchs auf  $2.000 \pm 2.000$  counts/min nach 397 h. Dieser Anstieg war nahezu linear und betrug ungefähr 5 counts/min je Stunde. Bei niedrigen Schwellenwerten wurde der Anstieg bei der Auswertung erfasst und ergab rechnerisch ein schnelleres Vordringen der Uranfront als bei höheren Schwellenwerten.

Auch bei den anderen Säulen, bei denen kein Uran im Ablauf nachgewiesen werden konnte, wurde ein Anstieg der Zählraten am Ende der reaktiven Zone beobachtet. Deshalb wird davon ausgegangen, dass ein Teil der im oberen Bereich der Säulen gemessenen Strahlung von dem sich innerhalb der ersten Zentimeter der reaktiven Zone akkumulierenden Uran herrührte. Dies ist insofern plausibel, weil eine vollständige Abschirmung des Zählrohrs nach unten hin nicht möglich war. Je mehr Uran in den unteren Bereichen der Säule zurückgehalten wurde, desto mehr Strahlung wurde in alle Richtungen emittiert. Durch diese Streustrahlung stiegen die Messwerte in den oberen Säulenab-

schnitten, obwohl dort selbst noch kein Uran vorlag.

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T3 wurde mit 5.000 counts/min der niedrigste Schwellenwert gewählt, der diese Streustrahlung weitgehend nicht erfasste. Daraus resultierte eine Geschwindigkeit von  $0,021 \pm 0,002$  cm/h. Bei höheren Schwellenwerten hätten sich niedrigere Geschwindigkeiten ergeben, doch der Durchbruch der Uranfront sollte im Sinne einer Worst-Case-Abschätzung lieber mit konservativen Annahmen berechnet werden.

Entsprechende Sensitivitäts- und Plausibilitätsanalysen zur Festlegung geeigneter Schwellenwerte für die weitere Auswertung wurden auch für alle anderen Säulen durchgeführt. Die Details befinden sich im Anhang A.5.1 Die Ergebnisse sind in Tab. 8-13 aufgeführt.

Mit  $0,020 \pm 0,001$  cm/h war die für die Säule T2 mit 10 Gew.-% Fe<sup>0</sup> berechnete Geschwindigkeit der Uranfront in etwa gleich hoch wie die von T3 mit 10 Gew.-% HAP, jedoch doppelt so hoch wie die von T1 mit 20 Gew.-% Fe<sup>0</sup>. Im Vergleich zu T3 wurde für die mit dem künstlichen Grundwasser A betriebenen Säulen T4-A und T5-A, mit ebenfalls 10 Gew.-% HAP, mit  $0,088 \pm 0,001$  und  $0,078 \pm 0,002$  cm/h eine rund vier Mal so hohe Geschwindigkeit ermittelt. Gleichzeitig war die Geschwindigkeit der Uranfront in den mit KGW B betriebenen Säulen T4-B und T5-B mit  $0,028 \pm 0,002$  und  $0,0121 \pm 0,0007$  cm/h 35% höher bzw. 43% niedriger als bei Versuch T3.

Aus der effektiven Geschwindigkeit der Uranfront und Abstandsgeschwindigkeit des künstlichen Grundwassers kann der Retardationsfaktor nach Gl. 8-2 berechnet werden (Tab. 8-13). Außerdem kann durch die Umstellung der Gl. 8-1 nach der Zeitpunkt des Durchbruchs der Kontaminationsfront mit Hilfe der berechneten Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone abgeschätzt werden. Die für die Säulen T4-A und T5-A prognostizierten Laufzeiten von  $57 \pm 1$  h und  $64 \pm 2$  h stimmen in etwa bzw. gut mit dem beobachteten Durchbruch der Uranaktivität im Ablauf nach 46,4 und 61,5 h überein (Tab. 8-10). Dies gilt auch für die Säule T4-B, wo der für  $180 \pm 10$  h vorhergesagte Durchbruch nach 199 h im Ablauf gemessen wurde. Im Gegensatz zu den mit KGW A betriebenen Säulen T4-A und T5-A ließ sich der Durchbruch bei T4-B jedoch nicht anhand der Kurve der summierten Zählraten ablesen (Abb. 8-33). Bei der Säule T5-B wurde kein Durchbruch während der Versuchsdauer beobachtet, doch aufgrund der Zählraten wäre der Durchbruch bei Weiterführung des Experiments innerhalb der nächsten 5 bis 64 h zu erwarten gewesen.

Tab. 8-13: Aus den gemessenen Zählraten berechnete Geschwindigkeit der Uranfront in den Säulen und daraus abgeleitete Ergebnisse.

Säule	Reaktives Material	$v_U$ $10^{-2} \text{ cm/h}$	Durchbruch h	U-Gehalt <sup>b</sup> mg U/g RM	Retardationsfaktor
T1 <sup>a</sup>	20% $\text{Fe}^0$	1,0 $\pm$ 0,1	4.900 $\pm$ 600	2,9 $\pm$ 0,4	800 $\pm$ 100
T2	10% $\text{Fe}^0$	2,0 $\pm$ 0,1	770 $\pm$ 50	3,6 $\pm$ 0,2	440 $\pm$ 30
T3	10% HAP	2,1 $\pm$ 0,2	940 $\pm$ 80	2,9 $\pm$ 0,3	550 $\pm$ 50
T4-A	10% HAP	8,8 $\pm$ 0,1	57 $\pm$ 1	9,2 $\pm$ 0,3	370 $\pm$ 20
T4-B	10% HAP	2,8 $\pm$ 0,2	180 $\pm$ 10	34 $\pm$ 2	1.200 $\pm$ 100
T5-A	10% HAP	7,8 $\pm$ 0,2	64 $\pm$ 2	17,5 $\pm$ 0,6	220 $\pm$ 10
T5-B	10% HAP	1,21 $\pm$ 0,07	420 $\pm$ 30	117 $\pm$ 8	1.300 $\pm$ 100

<sup>a</sup> Daten nach Simon et al. (Simon et al. 2003b) und eigene Berechnungen

<sup>b</sup> bei vollständigem Uranrückhalt bis zum Beginn des Durchbruchs

Unter der Annahme eines vollständigen Uranrückhalts bis zum Durchbruch und einer gleichmäßigen Verteilung des Urans über die gesamte Länge der reaktiven Zone kann der durchschnittliche Urangehalt zum Zeitpunkt des Durchbruchs berechnet werden (Tab. 8-13). Für die Säule T5-A ergibt sich zum Beispiel eine durchschnittliche Beladung von  $17,5 \pm 0,6$  mg U/g HAP. Tatsächlich war das Uran jedoch ungleichmäßig verteilt, wie ein Blick auf Abb. 8-32 sowie die aus den Zählraten der Säule T5-A nach 64 h abgeleiteten Urangehalte zwischen 26,2 und 3,5 mg/g HAP zeigen. Insofern handelt es sich bei der durchschnittlichen Beladung um eine Rechengröße, die dazu dient, verschiedene Materialien oder Versuchsbedingungen zu vergleichen. So wurden für  $\text{Fe}^0$  und HAP unter ähnlichen Versuchsbedingungen bei T1 bis T3 bis zum Durchbruch ähnliche durchschnittliche Urangehalte zwischen  $2,9 \pm 0,4$  und  $3,6 \pm 0,2$  mg/g prognostiziert. Im Gegensatz dazu ergaben sich für die HAP-Säulen bei T4 und T5 mit gleichem HAP-Anteil aber gegenüber T3 veränderter Geometrie, Wasserzusammensetzung und Fließrate deutlich höhere durchschnittliche Urangehalte von  $9,2 \pm 0,3$  und  $17,5 \pm 0,6$  mg/g HAP bei den mit KGW A betriebenen Säulen sowie  $34 \pm 2$  und  $117 \pm 8$  mg/g bei den mit KGW B betriebenen Säulen.

Mit Hilfe der ermittelten Geschwindigkeit der Uranfront kann abgeschätzt werden, welche Menge an reaktivem Material für die Retardation des Urans benötigt wurde. Durch Division des stündlich in die Säule eingetragenen Urans in mol/h durch die Geschwindigkeit der Uranfront in cm/h ergibt sich die Stoffmenge Uran, die durchschnittlich pro Zentimeter der reaktiven Zone zurückgehalten wurde. Dieser Wert kann ins Verhältnis zum  $\text{Fe}^0$ -Gehalt bzw. zum Phosphatgehalt der reaktiven Zone in mol/cm gesetzt werden. Das Resultat ist ein

stöchiometrischer Faktor, der das molare Verhältnis von  $\text{Fe}^0$  zu Uran bzw. von Phosphat zu Uran innerhalb der reaktiven Zone beschreibt. Für die beiden  $\text{Fe}^0$ -Säulen T1 und T2 ergaben sich stöchiometrische Faktoren von  $1.500 \pm 200$  bzw.  $1.200 \pm 80$  mol Fe/mol U. Im Gegensatz dazu wurden für die HAP-Säulen der Versuche T3 bis T5 deutlich niedrigere Faktoren zwischen  $12 \pm 1$  und  $490 \pm 50$  mol  $\text{PO}_4^{3-}$ /mol U ermittelt (Tab. 8-14).

Die stöchiometrischen Faktoren zeigen, dass das reaktive Material bei den Radiotracerversuchen in großem Überschuss vorlag. Unter dieser Voraussetzung kann die Reaktionskinetik mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung nach Gl. 8-4 beschrieben werden.

$$\frac{d[\text{UO}_2^{2+}]}{dt} = -k[\text{UO}_2^{2+}] \quad \text{Gl. 8-4}$$

Dabei steht der Proportionalitätsfaktor  $k$  für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in  $\text{s}^{-1}$ . Mit  $t_0 = 0$  und unter Einbeziehung von  $\ln [\text{UO}_2^{2+}]_0$  in die Integrationskonstante kann die Lösung der Differentialgleichung (Gl. 8-4) in Form von Gl. 8-5 geschrieben werden.

$$\ln [\text{UO}_2^{2+}] = -k t + \text{const.} \quad \text{Gl. 8-5}$$

Durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Uranaktivität in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t_{\text{RK}}$  (s) kann die Geschwindigkeitskonstante mittels linearer Regression als negative Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt werden. Zur kinetischen Auswertung der Radiotracerversuche wurden die korrigierten Zählraten, die der Urankonzentration proportional sind, als Maß für die Uranaktivität herangezogen. Der Fehler durch Verwendung von Konzentrationen an Stelle von Aktivitäten wurde vernachlässigt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wurden nur die Messwerte betrachtet, die an Messpunkten oberhalb des Maximums gemessen wurden. In diesem Bereich wurde eine Abnahme der Zählraten mit zunehmender Höhe beobachtet und je niedriger die Zählraten unmittelbar oberhalb des Maximus waren, desto schneller verlief die Reaktion zwischen dem reaktiven Material und dem gelösten Uran.

Die zu jeder der gemessenen Zählraten gehörende Reaktionszeit  $t_{\text{RK}}$  wurde nach Gl. 8-6 berechnet. Dabei entspricht der Kehrwert der Abstandsgeschwindigkeit der Verweilzeit des KGW in der reaktiven Zone in  $\text{s}/\text{cm}$ .

Für jede Messreihe wurde der natürliche Logarithmus der Zählraten über den Reaktionszeiten aufgetragen und die Geschwindigkeitskonstante  $k$  berechnet (Anhang A.5.2). Die daraus für die einzelnen Säulen bestimmten Geschwindig-

keitskonstanten pseudo-erster Ordnung und die nach Gl. 8-7 berechneten Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  für die Reaktion zwischen dem reaktiven Material und Uran sind Tab. 8-14 zu entnehmen.

$$t_{RK} = \frac{h}{v_a} \quad \text{Gl. 8-6}$$

mit  $t_{RK}$ : Reaktionszeit in s

$h$ : Höhe des Messpunktes in der reaktiven Zone in cm

$v_a$ : Abstandsgeschwindigkeit in cm/h

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gl. 8-7}$$

Tab. 8-14: Stöchiometrische Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Radiotracerversuche

Säule	RM Gew.-%	Stöchiom. Faktor <sup>b</sup>	$k$ $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2}$ s
T1 <sup>a</sup>	20% Fe <sup>0</sup>	$1.500 \pm 200$	$1,1 \pm 0,1$	600
T2	10% Fe <sup>0</sup>	$1.200 \pm 80$	$1,00 \pm 0,07$	690
T3	10% HAP	$490 \pm 50$	$1,4 \pm 0,2$	480
T4-A	10% HAP	$170 \pm 60$	$7,4 \pm 1,2$	94
T4-B	10% HAP	$37 \pm 9$	$4,1 \pm 1,0$	170
T5-A	10% HAP	$82 \pm 7$	$3,8 \pm 1,6$	180
T5-B	10% HAP	$12 \pm 1$	$4,0 \pm 1,0$	170

<sup>a</sup> Daten nach Simon et al. (Simon et al. 2003b) und eigene Berechnungen

<sup>b</sup> in mol Fe/mol U bzw. mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/mol U

Aus Strahlenschutzgründen wurde von einer weiteren Analyse des Ablaufs der Säulen sowie des Säulenmaterials abgesehen. Während der Versuche T4 und T5 wurde jedoch bei den mit KGW B betriebenen Säulen eine Verfärbung des HAP von weiß nach gelblich grün beobachtet, was auf die Entstehung neuer Mineralphasen schließen lässt. Im Gegensatz dazu blieb die Farbe des HAP in den mit KGW A betriebenen Säulen unverändert (Abb. 8-34).

### 8.3 Tabellarische Übersicht der Ergebnisse

Tab. 8-15: Säulenparameter der HAP-Säulen

Säule	Massen HAP	Höhe RZ	$d_i$ <sup>a</sup> mm	KGW Typ	$\beta_u$	$v_f$ <sup>b</sup> cm/h	KGW- Durchsatz L/g	Uran- Eintrag mg/g
A2 <sup>c</sup>	306	40	59	A	0,49	2,4	4,6	2,2
A3	158	40	59	A	0,49	2,3	8,7	4,3
B1	90	20	59	B	9,6	2,9	6,0	56,0
B2	90	20	59	B	9,6	3,2	6,5	60,8
T3	290	20	100	$H_2O$	3,1	3,6	0,45	1,39
T4-A	3,1	5	22	A	11,9	12,5	2,65	31,6
T4-B	3,1	5	22	B	12,4	12,8	3,47	43,1
T5-A	3,1	5	22	A	35	6,6	2,06	72,5
T5-B	3,1	5	22	B	38	6,2	2,78	105

<sup>a</sup> Innendurchmesser<sup>b</sup> Filtergeschwindigkeit<sup>c</sup> einzige Säule mit 20 Gew.-% HAP, alle anderen mit 10 Gew.-%

## 8.3.1 Uran und HAP

**Langzeitversuch A**

		<b>Säule A2</b>	<b>Säule A3</b>
Reaktives Material	Masse m Anteil	306 g HAP 20 Gew.-%	158 g HAP 10 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe $h_d$ Porosität $P$	40 cm 5,9 cm 0,48	40 cm 5,9 cm 0,46
KGW	$\beta_U$ Typ $v_f$ $V_{ges}$	0,49 mg/L A 2,4 cm/h 1.400 L 4,6 L/g	0,49 mg/L A 2,3 cm/h 1.370 L 8,7 L/g
Uraneintrag		690 mg 2,2 mg/g 1,6 mmol/mol	680 mg 4,3 mg/g 3,0 mmol/mol
Uran-durchbruch	$v_U$	nicht beobachtet $< 0,0019$ cm/h	nicht beobachtet $< 0,0018$ cm/h
Uran-Rückhalt		$> 99,7\%$ $> 2.100$ ppm $> 1,4$ mmol/mol	$> 99,7\%$ $> 4.000$ ppm $> 2,8$ mmol/mol
Uran-verteilung	$w_{max} / h_{RZ}$ $w$ (Ende RZ)	8,1 mg/g / 8,6 cm $< 0,025$ mg/g / $> 30$ cm	6,6 mg/g / 10,0 cm $< 0,030$ mg/g / $> 30$ cm
Materialveränderung	Uranminerale sonstige	nicht identifiziert	nicht identifiziert
KGW-Veränderung		nicht beobachtet	nicht beobachtet
Druck-verlauf	$p_{max} / V_{ges}$ Permeabilität	0,35 bar / 4,5 L/g keine Beeinträchtigung	0,28 bar / 7,5 L/g keine Beeinträchtigung

**Langzeitversuch B**

		<b>Säule B1</b>	<b>Säule B2</b>
Reaktives Material	Masse m Anteil	90 g HAP 10 Gew.-%	90 g HAP 10 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe $h_d$ Porosität $P$	20 cm 5,9 cm 0,40	20 cm 5,9 cm 0,39
KGW	$\beta_U$ Typ $v_f$ $V_{ges}$	9,6 mg/L B 2,9 cm/h 537 L 6,0 L/g	9,6 mg/L B 3,2 cm/h $577 + 177 \text{ L}^a$ $6,5 + 2,0 \text{ L/g}^a$
Uraneintrag		56,3 mg/g 39,4 mmol/mol	60,8 mg/g 42,8 mmol/mol
Uran-durchbruch	$\beta_U > 15 \mu\text{g/L}$ $v_U$	2,9 L/g 0,0076 cm/h	3,1 L/g 0,0070 cm/h
Uran-rückhalt	bis zum Durchbruch am Ende der Beladung am Ende der Desorption	99,9% 26,5 mg/g 86,9% 48,7 mg/g	99,8% 28,3 mg/g 84,3% 51,3 mg/g
Uran-verteilung <sup>b</sup>	$w_{max} / h_{RZ}$ $w$ (Ende RZ)	256 mg/g / 0,5 cm 13,1 mg/g / 20,6 cm	250 mg/g / 4,4 cm 19,0 mg/g / 22,4 cm
Material-veränderung	Uranminerale Sonstige	Chernikovit, Meta-Ankoleit, Ca-Meta-autunit, Saleeit Gelbfärbung	nicht analysiert Gelbfärbung
KGW-Veränderung		nicht beobachtet	nicht beobachtet
Druckverlauf	$p_{max} / V_{ges}$ Permeabilität	0,9 bar / 5,5 L/g ab $V_{ges} = 5,8 \text{ L/g}$ stark beeinträchtigt, $Q_{max} \leq 1/3 Q_{soll}^c$	0,25 bar / 6,9 L/g ab $V_{ges} = 6,4 \text{ L/g}$ gering beeinträchtigt

<sup>a</sup> Werte für Beladungs- und Desorptionsphase<sup>b</sup> am Ende des Versuchs<sup>c</sup> Q = Volumenstrom in mL/h

### Radiotracerversuche T3 und T4

		Versuch T3	Säule T4-A	Säule T4-B
Reaktives Material	Masse m Anteil	290 g HAP 10 Gew.-%	3,1 g HAP 10 Gew.-%	3,1 g HAP 10 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe h <sub>i</sub> Porosität P	20 cm 10,0 cm 0,31	5,0 cm 2,2 cm 0,39	5,0 cm 2,2 cm 0,39
KGW	$\beta_U$ Typ $v_f$ $V_{ges}$	3,1 mg/L H <sub>2</sub> O Deionat 3,6 129 L 0,45 L/g	11,9 mg/L A 12,5 cm/h 8,2 + 2,5 L <sup>a</sup> 2,65 + 0,81 L/g <sup>a</sup>	12,4 mg/L B 12,8 cm/h 10,8 L 3,47 L/g
Uraneintrag		1,39 mg/g 1,0 mmol/mol	31,6 mg/g 22 mmol/mol	43,1 mg/g 30 mmol/mol
Uran-durchbruch	>2.000 Bq/kg $v_U$ Prognose	nicht beobachtet 0,021 cm/h <sup>b</sup> 0,9 L/g <sup>b</sup>	0,60 L/g 0,11 cm/h 0,87 L/g <sup>b</sup>	3,1 L/g 0,025 cm/h 2,8 L/g <sup>b</sup>
Uran-rückhalt	bis zum Durchbruch Ende der Beladung Ende der Desorption	99,9% <sup>c</sup> 2,900 mg/g <sup>b</sup> > 87,8% > 1,22 mg/g	99,3% 7,0 mg/g 72,0% 22,6 mg/g	85,1% 32,6 mg/g 94,3% 40,5 mg/g
Uran-verteilung <sup>d</sup>	$w_{max} / h_{RZ}$ $w$ (Ende RZ)	5,27 mg/g / 2,0 cm 0,014 mg/g / 19,0 cm	26,4 mg/g / 3,5 cm 16,0 mg/g / 5,0 cm	40,9 mg/g / 0,0 cm 14,5 mg/g / 5,0 cm
Materialveränderung	Minerale Sonstige	nicht analysiert nicht erfasst	nicht analysiert keine	nicht analysiert Gelbfärbung
KGW-Veränderung		nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert
Druck-verlauf	$p_{max} / V_{ges}$ Permeabilität	nicht erfasst nicht erfasst	nicht erfasst keine Beeinträchtigung	nicht erfasst keine Beeinträchtigung

<sup>a</sup> Werte für Beladungs- und Desorptionsphase

<sup>b</sup> Prognose auf Basis der Zählraten

<sup>c</sup> Schätzwert

<sup>d</sup> am Ende des Versuchs

## Radiotracerversuch T5

		Säule T5-A	Säule T5-B
Reaktives Material	Masse m Anteil	3,1 g HAP 10 Gew.-%	3,1 g HAP 10 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe $h_d$ Porosität $P$	5,0 cm 2,2 cm 0,39	5,0 cm 2,2 cm 0,39
KGW	$\beta_u$ Typ $v_f$ $V_{ges}$	35 mg/L A 6,6 cm/h 6,4 + 3,5 L <sup>a</sup> 2,06 + 1,12 L/g <sup>a</sup>	38 mg/L B 6,2 cm/h 8,6 L 2,78 L/g
Uraneintrag		72,5 mg/g 51,0 mmol/mol	105 mg/g 73,8 mmol/mol
Uran-durchbruch	> 2.000 Bq/kg $v_u$ Prognose	0,47 L/g 0,082 cm/h 0,52 L/g <sup>b</sup>	nicht beobachtet 0,0121 cm/h <sup>b</sup> 3,2 L/g <sup>b</sup>
Uranrückhalt	bis zum Durchbruch am Ende der Beladung am Ende der Desorption	> 99,9% 16,8 mg/g 65,0% 46,5 mg/g 69,4% 50,3 mg/g	99,9% <sup>c</sup> 117 mg/g > 99,9% 105 mg/g
Uran-Verteilung <sup>d</sup>	$w_{max} / h_{RZ}$ $w$ (Ende RZ)	50,7 mg/g / 2,0 cm 26,3 mg/g / 5,0 cm	204 mg/g / 0,5 cm 30,4 mg/g / 5,0 cm
Material-veränderung	Uranminerale sonstige	nicht analysiert keine	nicht analysiert Gelbfärbung
KGW-Veränderung		nicht analysiert	nicht analysiert
Druckverlauf	$p_{max} / V_{ges}$ Permeabilität	nicht erfasst keine Beeinträchtigung	nicht erfasst keine Beeinträchtigung

<sup>a</sup> Werte für Beladungs- und Desorptionsphase

<sup>b</sup> Prognose auf Basis der Zählraten

<sup>c</sup> Schätzwert

<sup>d</sup> am Ende des Versuchs

## 8.3.2 Uran und elementares Eisen

## Langzeitversuch A

		Säule A4	Säule A5	Säule A6
Reaktives Material	Masse Anteil	1.795 g Fe <sup>0</sup> 70 Gew.-%	1.160 g Fe <sup>0</sup> 50 Gew.-%	587 g Fe <sup>0</sup> 30 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe d <sub>i</sub> Porosität	40 cm 5,9 cm 0,51	40 cm 5,9 cm 0,47	40 cm 5,9 cm 0,45
KGW	β <sub>U</sub> Typ v <sub>f</sub> V <sub>ges</sub>	0,49 mg/L A 1,6 cm/h 630 L 0,35 L/g	0,49 mg/L A 1,4 cm/h 660 L 0,57 L/g	0,49 mg/L A 2,2 cm/h 1.300 L 2,2 L/g
Uraneintrag		310 mg 0,17 mg/g 0,041 mmol/mol	330 mg 0,29 mg/g 0,067 mmol/mol	630 mg 1,10 mg/g 0,25 mmol/mol
Uran-durchbruch	v <sub>U</sub>	nicht beobachtet < 0,0030 cm/h	nicht beobachtet < 0,0023 cm/h	nicht beobachtet < 0,0019 cm/h
Uran-rückhalt		> 99,7% > 0,16 mg/g > 0,04 mmol/mol	> 99,7% > 0,26 mg/g > 0,06 mmol/mol	> 99,7% > 0,97 mg/g > 0,23 mmol/mol
Uran-verteilung	w <sub>max</sub> / h <sub>RZ</sub> w (Ende RZ)	4,6 mg/g / 0,7 cm < 0,20 mg/g / > 5 cm	nicht analysiert	10,0 mg/g / 0,3 cm < 0,37 mg/g / > 20 cm
Materialveränderung	U-Minerale sonstige	nicht identifiziert starke rostbraune Zementierungen (0-5 cm), FeCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	≤ 5 µm U-haltige Schicht auf Fe <sup>0</sup> rostbraune Zementierungen (0-5 cm), FeCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>	nicht analysiert rostbraune Zementierungen (0-5 cm), FeCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub>
KGW-Veränderung <sup>a</sup>		pH ↑, Eh ↓, [Ca] ↓	pH ↑, Eh ↓, [Ca] ↓	pH (↑), Eh (↓), [Ca] (↓)
Druck-verlauf	p <sub>max</sub> / V <sub>ges</sub> Permeabilität	>2 bar / 0,26 L/g völlig undurchlässig	>2 bar / 0,49 L/g völlig undurchlässig	1,5 bar / 2,15 L/g geringe Beeinträchtigung

<sup>a</sup> (schwache) Zunahme: ↑, (↑), (schwache) Abnahme: ↓, (↓)

**Langzeitversuch B**

		<b>Säule B3</b>	<b>Säule B4</b>
Reaktives Material	Masse m Anteil	174 g Fe <sup>0</sup> 5 Gew.-% / 15 Gew.-%	173 g Fe <sup>0</sup> 5 Gew.-% / 15 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe h <sub>i</sub> Porosität P	10 / 20 cm 5,9 cm 0,38 / 0,40	10 / 20 cm 5,9 cm 0,38 / 0,39
KGW	β <sub>U</sub> Typ v <sub>f</sub> V <sub>ges</sub>	9,6 mg/L B 3,0 cm/h 687 L 4,0 L/g	9,6 mg/L B 3,0 cm/h 670 + 72 L <sup>a</sup> 3,9 + 0,42 L/g <sup>a</sup>
Uraneintrag		38,5 mg/g 9,0 mmol/mol	37,8 mg/g 8,9 mmol/mol
Uran-durchbruch	β <sub>U</sub> > 15 µg/L v <sub>U</sub>	nicht beobachtet < 0,0037 cm/h	nicht beobachtet < 0,0036 cm/h
Uran-rückhalt	bis zum Durchbruch am Ende der Beladung am Ende der Desorption		
Uran-verteilung <sup>b</sup>	w <sub>max</sub> (RZ I) w <sub>min</sub> (RZ I) w <sub>max</sub> (RZ II) w <sub>min</sub> (RZ II)	250 mg/g / 6,5 cm 110 mg/g / 9,5 cm 162 mg/g / 11,5 cm 0,40 mg/g / 29,8 cm	291 mg/g / 8,7 cm 140 mg/g / 10,0 cm 191 mg/g / 12,2 cm 0,90 mg/g / 27,4 cm
Materialveränderung	Uranminerale sonstige	≤ 50 µm U-haltige Schichten auf Fe <sup>0</sup> und Fe-Oxihydroxiden Korrosion, Aufwüchse	nicht analysiert Korrosion, Aufwüchse
KGW-Veränderung <sup>c</sup>		pH (↑), Eh ↓	pH (↑), Eh ↓
Druck-verlauf	p <sub>max</sub> / V <sub>ges</sub> Permeabilität	0,115 bar / 1,4 L/g keine Beeinträchtigung	0,28 bar / 7,5 L/g keine Beeinträchtigung

<sup>a</sup> Werte für Beladungs- und Desorptionsphase<sup>b</sup> am Ende des Versuchs<sup>c</sup> (schwache) Zunahme: ↑, (↑), (schwache) Abnahme: ↓, (↓)

### Radiotracerversuche T1 und T2

		Versuch T1	Versuch T2
Reaktives Material	Masse m Anteil	1.310 g Fe <sup>0</sup> 20 Gew.-%	192 g Fe <sup>0</sup> 10 Gew.-%
Reaktive Zone	Höhe h <sub>i</sub> Porosität P	50 cm 10 cm 0,45	15 cm 10 cm 0,47
KGW	β <sub>U</sub> Typ v <sub>f</sub> V <sub>ges</sub>	2,8 mg/L H <sub>2</sub> O 3,5 cm/h 237 L 0,18 L/g	3,1 mg/L H <sub>2</sub> O 3,6 cm/h 123 L 0,64 L/g
Uraneintrag		0,507 mg/g 0,12 mmol/mol	1,99 mg/g 0,47 mmol/mol
Uran-durchbruch	> 2.000 Bq/kg v <sub>U</sub>	nicht beobachtet 0,01 cm/h	nicht beobachtet 0,02 cm/h
Uranrückhalt	bis zum Durchbruch am Ende der Beladung am Ende der Desorption		
Uran-verteilung <sup>a</sup>	w <sub>max</sub> / h <sub>RZ</sub> w <sub>min</sub> / h <sub>RZ</sub>	5,62 mg/g / 1,5 cm < 0,035 mg/g / > 30 cm	5,42 mg/g / 2,0 cm < 0,065 mg/g / 15,0 cm
Material-veränderung	Uranminerale sonstige	nicht analysiert nicht erfasst	nicht analysiert nicht erfasst
KGW-Veränderung		nicht analysiert	nicht analysiert
Druckverlauf	p <sub>max</sub> / V <sub>ges</sub> Permeabilität	nicht erfasst nicht erfasst	nicht erfasst nicht erfasst

<sup>a</sup> am Ende des Versuchs

## 9 Diskussion

Zu Beginn dieser Arbeit gab es nur sehr begrenzte praktische Erfahrungen mit permeablen reaktiven Wänden und viele offene Fragen hinsichtlich der zu erwartenden effektiven Standzeiten von PRBs. Dies gilt vor allem für die Anwendung von PRBs bei anorganischen Schadstoffen wie Uran.

Die Wirksamkeit einer permeablen reaktiven Wand ist dann nicht mehr gegeben, wenn

- nicht mehr genug reaktives Material in der Wand vorhanden ist bzw. die Reaktivität des noch vorhandenen Materials nicht mehr ausreicht, die in die Wand eingetragenen Schadstoffe innerhalb der Kontaktzeit in dem erforderlichen Maß abzubauen oder zu immobilisieren,

oder wenn

- sich die hydraulischen Bedingungen in der Wand derart verschlechtert haben, dass das Grundwasser nicht mehr oder nur noch auf bevorzugten Fließwegen durch die Wand hindurch strömt, so dass kein ausreichender Kontakt zwischen reaktivem Material und den Schadstoffen gewährleistet ist.

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit mit elementarem Eisen und Hydroxylapatit gewonnenen Erkenntnisse im Hinblick auf diese beiden Punkte diskutiert.

### 9.1 Uran und elementares Eisen

#### 9.1.1 Reaktivität und Uranrückhaltekapazität des Eisens

Die Säulenversuche mit elementarem Eisen als reaktivem Material wurden unter zum Teil sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt (Tab. 9-1). So wurde die Urankonzentration im Zulauf bei Langzeitversuch B im Vergleich zu Langzeitversuch A um den Faktor 20 erhöht. Gleichzeitig wurde die Filtergeschwindigkeit um 36% bis rund das Doppelte gesteigert. Außerdem wurde die Länge der reaktiven Zone gekürzt und der Eisengehalt um mindestens 70% reduziert. Insgesamt ergab sich dadurch bezüglich der Eisenmasse eine Steigerung des Uraneintrags in die Säulen zwischen Faktor 90 und 390 auf bis zu 4,7 ppm/h. Trotzdem wurde bei keiner der Säulen ein Durchbruch des Urans im Ablauf beobachtet. Die höhere Urankonzentration im Zulauf und die kürzere Verweilzeit je cm reaktive Zone wirkten sich nicht negativ auf den Uranrückhalt aus.

Die großen Unterschiede der erzielten durchschnittlichen Uranbeladungen des Eisens von 0,16 bis 38,4 mg U/g Fe spiegeln die während der Versuchsdauer in die Säulen eingetragene Uranmasse wieder. Insofern gab es im Rahmen der

aufgeführten Versuchsbedingungen keine Anzeichen für eine abnehmende Wirksamkeit oder für eine drohende Erschöpfung der Kapazität des Eisens, Uran zu immobilisieren. Dies wird durch die Verteilung des Urans in den Säulen bestätigt, da die Immobilisierung des Urans bei allen Säulen hauptsächlich innerhalb weniger Zentimeter am Anfang der reaktiven Zone erfolgte (Abb. 8-2, Abb. 8-3 und Abb. 8-31).

Tab. 9-1: Uranrückhalt in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen bei unterschiedlichen  $\text{Fe}^0$ -Gehalten, Urankonzentrationen und Filtergeschwindigkeiten

Säule	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$v_f$ <sup>b</sup> cm/h	$t_{RZ}$ <sup>c</sup> min/cm	U-Eintrag <sup>d</sup> ppm/h	U-Rückhalt <sup>e</sup> Ø mg/g	$v_U$ <sup>f</sup> 10 <sup>-3</sup> cm/h
A4 - 70% Fe	0,49	1,6	18	0,012	0,17 > 0,16	4,6 < 3,0
A5 - 50% Fe	0,49	1,4	20	0,016	0,29 > 0,26	-- < 2,3
A6 - 30% Fe	0,49	2,2	12	0,051	1,1 > 0,97	10 < 1,9
T1 - 20% Fe	2,8	3,5	7,6	0,059	0,51 > 0,46	5,6 10
T2 - 10% Fe	3,1	3,6	7,8	4,6	1,99 1,99	5,4 20
B3 - 5% Fe	9,6	3,0	7,4	4,7	38,5 38,4	250 < 3,7
				7,8		162
B4 - 5% Fe	9,6	3,0	7,6	4,6	37,8 37,8	291 < 3,6
				7,9		191

<sup>a</sup> Urankonzentration im Zulauf

<sup>b</sup> Filtergeschwindigkeit

<sup>c</sup> Verweilzeit des KGW in der reaktiven Zone

<sup>d</sup> Uraneintrag in die reaktive Zone in  $\mu\text{g U/g Fe}^0$  je Stunde bzw. in mg U/g  $\text{Fe}^0$

<sup>e</sup> durchschnittlicher bzw. maximaler Uranrückhalt bis zum Ende des Versuchs bzw. der Beladungsphase in mg U/g  $\text{Fe}^0$

<sup>f</sup> effektive Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone

Mit abnehmendem Eisengehalt der reaktiven Zone erhöhte sich die effektive Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule. Dies geht aus einem Vergleich der Radiotracerversuche T1 und T2 hervor. Bei halbiertem Eisengehalt wurde eine doppelte Geschwindigkeit der Uranfront beobachtet (Tab. 9-1). Auch bei den Langzeitversuchen drang das Uran um so tiefer in die Säulen ein, je weniger Eisen sie enthielten. Dieser Effekt wurde jedoch durch die steigenden Urangehalte im vorderen Bereich der reaktiven Zone, die ein bis zwei Größenordnungen über denen am Ende der reaktiven Zone lagen, kompensiert (Abb. 8-2 und Abb. 8-3). Die beim Langzeitversuch B erreichten maximalen Urangehalte von über 250 mg/g Fe in der reaktiven Zone I entsprechen einem molaren Verhältnis von  $\geq 60 \text{ mmol U/mol Fe}$  und zeigen, dass ein effektiver Uranrückhalt selbst mit geringen Eisenmengen erreicht werden kann.

Eine Uranrückhaltekapazität des Eisens in dieser Höhe wurde in der Literatur anhand von Säulenversuchen bisher nicht dokumentiert. In vergleichbaren Studien mit Urankonzentrationen von 47,6 bzw. 20 mg/L in Leitungswasser wurde bei Säulenversuchen mit 10 Gew.-%  $Fe^0$  und Filtergeschwindigkeiten von  $\leq 2,1$  bzw. 4,8 cm/h ebenfalls kein Durchbruch des Urans beobachtet (Schneider et al. 2001, Noubactep 2003). Es wurden jedoch nur Angaben zu den ausgetauschten Porenvolumina, nicht aber zur eingesetzten Eisenmasse gemacht.

In einer anderen Arbeit kam es bereits nach einem Uraneintrag von 3,8 mg/g  $Fe^0$  zu einem 50%igen Durchbruch des Urans im Ablauf einer Laborsäule (Morrison et al. 2001). Die Säule wurde bei pH 9,2 mit künstlichem Grundwasser mit 2 mg U/L und mit einer Filtergeschwindigkeit von 68 cm/h betrieben. Offensichtlich reichte die Verweilzeit von 0,54 min/cm Säulenlänge nicht für eine vollständige Entfernung des Urans aus. Durch eine Verringerung der Fließrate um Faktor 10 konnte die Urankonzentration im Ablauf nach dem Durchbruch jedoch wieder nahezu um Faktor 10 auf 129  $\mu$ g/L gesenkt werden. Daraus wird deutlich, wie wichtig eine ausreichende Kontaktzeit zwischen reaktivem Material und Schadstoff für eine erfolgreiche Sanierung ist.

Die in den Langzeit- und Radiotracerversuchen erzielte Uranverteilung (Abb. 8-2, Abb. 8-3 und Abb. 8-31) stimmt gut mit Beobachtungen im Feld überein. So ergab die Untersuchung von Bohrkernen aus der permeablen reaktiven Wand in Monticello nach 2,7 Jahren Laufzeit durchschnittliche Urangehalte von 935  $\mu$ g U/g Fe in der Vorzone und lediglich 10,5  $\mu$ g/g in der eigentlichen reaktiven Zone (Morrison 2003). In Canon City wurden Werte zwischen 5 und 3.727  $\mu$ g U/g Fe ermittelt, wobei die höchsten Urangehalte innerhalb der ersten 15 cm der PRB angetroffen wurden (U.S. DOE 2005e).

Wie effektiv das Uran mit elementarem Eisen aus dem Wasser entfernt wurde, illustriert ein Vergleich der Ergebnisse aus dem Langzeitversuch B mit der experimentellen  $Fe^0$ -PRB am Standort in Pécs. Bei der dort im Grundwasser gegebenen Urankonzentration von ca. 1 mg/L, einer Fließgeschwindigkeit von ungefähr 0,36 cm/h (Csövári et al. 2005) und einer geschätzten Auflösung von 10 Gew.-% der 38 t  $Fe^0$  würde es 1.740 Jahre dauern, bis eine durchschnittliche Uranbeladung von 38 mg/g Fe erreicht wäre. Selbst bei einem Verbrauch von 50 Gew.-% des Eisens in konkurrierenden Reaktionen wären es noch 966 Jahre. Daraus wird ersichtlich, dass die Uranrückhaltekapazität des elementaren Eisens für Uran nicht der limitierende Faktor für lange effektive Standzeiten von  $Fe^0$ -PRBs ist.

### 9.1.2 Hydraulische Durchlässigkeit

Die Permeabilität des reaktiven Materials erwies sich als der entscheidende Faktor hinsichtlich der langfristigen Leistungsfähigkeit des elementaren Eisens. So mussten beim Langzeitversuch A zwei der  $\text{Fe}^0$ -Säulen (A4, A5) vorzeitig aus dem Versuchsstand ausgebaut werden, weil der Druckverlust zu groß geworden war und nur noch marginale Fließraten erzielt wurden. Da das Grundwasser den Weg des geringsten Fließwiderstandes nimmt, hätte ein entsprechender Permeabilitätsverlust bei einer reaktiven Wand dazu geführt, dass das kontaminierte Wasser nicht mehr durch die PRB hindurch, sondern um sie herum oder über sie hinweg geflossen wäre. Genau dies wurde bei den beiden reaktiven Wänden in Monticello und Canon City bereits nach vierjähriger Laufzeit beobachtet (U.S. DOE 2005d, e).

Die Hauptursache für die zunehmende Undurchlässigkeit der  $\text{Fe}^0$ -Säulen des Versuchs A war die Bildung und Ablagerung von Reaktionsprodukten im Porenraum. Aus dem körnigen Sand-Eisen-Gemisch war im Laufe des Versuchs innerhalb der ersten 5 bis 10 cm der reaktiven Zone ein massiver harter Klumpen geworden, der sich beim Öffnen der Säulen nur mit mechanischem Kraftaufwand teilen ließ. Dadurch war es bei den beiden Säulen A4 und A5 mit 70 bzw. 50 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  in diesem Bereich zu einem nahezu vollständigen Verlust der hydraulischen Durchlässigkeit gekommen.

Die Ergebnisse der ESEM / EDX-Analysen des reaktiven Materials zeigen, dass es sich bei den Reaktionsprodukten hauptsächlich um Eisenoxid- bzw. -hydroxidverbindungen infolge der Korrosion des Eisens (vgl. Abschnitt 5.4) handelte. Daneben wurden jedoch auch kristallines  $\text{CaCO}_3$  und möglicherweise  $\text{FeCO}_3$  identifiziert (Abb. 8-6 bis Abb. 8-8). Die Ausfällung von Carbonatmineralen wurde durch den Anstieg des pH-Wertes in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen von pH 7 auf bis zu pH 9,5 (Abb. 8-20 b) begünstigt (Gl. 5-22 bis Gl. 5-24). Der Beitrag des  $\text{CaCO}_3$  zum Porositätsverlust kann anhand der Abnahme der Ca-Konzentration im Ablauf der  $\text{Fe}^0$ -Säulen (Tab. 8-6) abgeschätzt werden. Demnach wurden in den drei  $\text{Fe}^0$ -Säulen des Versuchs A aus jedem Liter des künstlichen Grundwassers zwischen 95 und 140 mg  $\text{CaCO}_3$  abgeschieden. Mit einer Dichte von 2,7 g/cm<sup>3</sup> für Calcit (Morrison 2003) ergibt sich daraus eine Abnahme des Porenvolumens um 0,035 bis 0,052 mL/L KGW A bzw. um 17 bis 31 mL bis zum Anstieg des Drucks auf 0,3 bar (Tab. 9-2). Je mehr Eisen eine Säule enthielt, desto mehr  $\text{CaCO}_3$  wurde je Liter KGW zurückgehalten. Gleichzeitig kam es umso schneller zum Druckanstieg, d.h. zum Permeabilitätsverlust der Säule. Beide Beobachtungen sind auf ein größeres Ausmaß der Eisenkorrosion (Gl. 5-12 und Gl. 5-13) zurückzuführen, das z.B. anhand des bei höheren  $\text{Fe}^0$ -

Gehalten stärker ausgeprägten pH-Anstiegs (Abb. 8-20 b) deutlich wird. Dadurch nahm die Calcitlöslichkeit stärker ab, vor allem aber bildeten sich in größerem Umfang Eisenoxihydroxide (Gl. 5-14 bis Gl. 5-21), die den Porenraum zusetzten. Im Gegensatz dazu wirkte ein höherer Sandgehalt der Verfestigung der  $\text{Fe}^0$ -Körner durch die Eisenoxihydroxide und anderen Fällungsprodukte entgegen und führte zu einer besseren räumlichen Verteilung der Reaktionsprodukte.

Tab. 9-2:  $\text{CaCO}_3$ -Bildung in den  $\text{Fe}^0$ -Säulen des Langzeitversuchs A

Säule	CaCO <sub>3</sub> -Bildung mg/L	V <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> <sup>a</sup> mL/L	P-Verlust <sup>b</sup> mL
A4 - 70 Gew.-% Fe	140	0,052	17
A5 - 50 Gew.-% Fe	115	0,042	19
A6 - 30 Gew.-% Fe	95	0,035	31

<sup>a</sup>  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung bis zum Zeitpunkt des Druckanstiegs ( $p \geq 0,3$  bar)

<sup>b</sup> Porositätsverlust durch die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung bis zum Zeitpunkt des Druckanstiegs ( $p > 0,3$  bar) in Bezug auf das gesamte Porenvolumen zu Beginn des Versuchs

Die Bedeutung des Eisenanteils für die langfristige Gewährleistung der hydraulischen Durchlässigkeit zeigt sich darin, dass im Langzeitversuch B eine Beeinträchtigung der Permeabilität der Versuchssäulen B3 und B4 durch die Verringerung des Eisenanteils auf 15 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  bei gleichzeitiger Verwendung einer Vorzone mit nur 5 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  vermieden werden konnte. Dabei kann jedoch ein Einfluss der veränderten Zusammensetzung des künstlichen Grundwassers B, dessen Ca-Konzentration um Faktor 5 niedriger war als die des KGW A (Tab. 8-6 und Tab. 8-7), nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich muss die Wasserzusammensetzung in Verbindung mit den herrschenden Fließraten als ein entscheidender Faktor für die hydraulische Leitfähigkeit betrachtet werden. Die Art und Konzentration der Wasserinhaltsstoffe beeinflusst

- die Geschwindigkeit der Korrosion des Eisens und
- die Bildung von Fällungsprodukten im Porenraum,

die jeweils zur Verminderung der Permeabilität des reaktiven Materials beitragen. Während gelöste Salze generell korrosionsfördernd wirken, weil sie die elektrische Leitfähigkeit des Wassers erhöhen, führen hohe Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff, Calcium, Magnesium, Schwefel und Silizium zur verstärkten Ausfällung von Mineralen (Gavaskar et al. 2002). Demnach ist eine Abnahme der Porosität und damit eine Beeinträchtigung der hydraulischen

Durchlässigkeit einer PRB umso eher zu erwarten, je höher der TDS-Gehalt des Wassers ist. Gleichzeitig spielt jedoch auch die Fließgeschwindigkeit eine Rolle. Denn je höher die Fließrate bei vergleichbarem TDS-Gehalt ist, desto mehr Wasserinhaltsstoffe werden je Zeiteinheit in die Wand eingetragen, die ausfallen und zur Abnahme der Porosität beitragen können (Gavaskar et al. 2002).

Der Beitrag des Urans zum Permeabilitätsverlust des reaktiven Materials ist im Vergleich zur Bildung von Eisenoxihydroxiden bzw. der Calcifällung als vernachlässigbar einzustufen. Dies geht aus Abb. 8-7 und Abb. 8-8 hervor, in denen das Uran eine nur wenige Mikrometer dicke Schicht zwischen der Eisenoberfläche und dessen voluminöseren Korrosionsprodukten bildet. Ein ähnliches Bild ergeben Untersuchungen des reaktiven Materials der PRB in Monticello, wo sich nach 2,7 Jahren Laufzeit in der Vorzone 3,9 L UO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen gegenüber 1.500 L CaCO<sub>3</sub> gebildet hatten (Morrison 2003).

An den meisten Standorten mit Fe<sup>0</sup>-PRBs nimmt die Porosität der ersten 10 bis 30 cm der reaktiven Wand zwischen 0,4% und 3,4% pro Jahr ab (Burmeier et al. im Druck). In seltenen Fällen wurden jedoch auch schon Porositätsverluste von bis zu 41,7% in 3,8 Jahren (Liang et al. 2005) beobachtet, wenn hohe TDS-Gehalte bei hohen Fließraten auftraten. Es gibt verschiedene Ansätze, die Abnahme der Porosität von reaktiven Wänden auf Basis eines Vergleichs der Wasserzusammensetzung im Zu- und Ablauf abzuschätzen (McMahon et al. 1999, Kiilerich et al. 2000, Liang et al. 2003, Wilkin et al. 2003, Burmeier et al. im Druck). Dazu wird die Abnahme bestimmter Wasserinhaltsstoffe der Bildung bestimmter Minerale zugeschrieben, deren Volumen über das Molvolumen berechnet und vom Porenvolumen abgezogen wird. Für die experimentelle PRB in Pécs zum Beispiel wird aufgrund der Verringerung der Carbonatkonzentration im Ablauf um 700 mg/L mit einem Porositätsverlust von 1,5% pro Jahr gerechnet (Csövári et al. 2005). Die Durchführung einer ähnlichen Abschätzung für die Fe<sup>0</sup>-Säulen des Langzeitversuchs B war nicht möglich, weil im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abnahme der Konzentration anderer Wasserinhaltsstoffe als der des Urans festgestellt werden konnte.

Da die hydraulische Leitfähigkeit vom zur Verfügung stehenden Fließquerschnitt abhängt, kommt es nicht nur auf das Ausmaß des Porositätsverlustes an, sondern auch auf den Ort, an dem sich die Reaktionsprodukte innerhalb der reaktiven Wand akkumulieren. Deshalb bewirkt eine Abnahme der Porosität vor allem dann eine Verminderung der Durchlässigkeit, wenn sie räumlich eng begrenzt stattfindet. Im Hinblick auf die Permeabilität von reaktiven Wänden bedeutet dies, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Fällungspro-

dukte im Porenraum anzustreben ist, damit es nicht zur Verstopfung im Anströmbereich kommt.

Mehrere Autoren berichten, dass bei niedrigen Fließraten besonders viel Calcit ausfällt (U.S. DOE 2005e) und sich vor allem im Anströmbereich ablagert (Gavaskar et al. 2002, Morrison 2003). Insofern könnte eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit möglicherweise zu einer Verringerung der  $\text{CaCO}_3$ -Fällung bzw. zu einer besseren Verteilung des Calcits innerhalb der Wand führen (Gavaskar et al. 2002, Morrison 2003). Da reaktive Wände im Betrieb ohne aktive Wasserhaltungsmaßnahmen auskommen sollen, kann jedoch nur über die Bauweise der Wand auf die Filtergeschwindigkeit Einfluss genommen werden. Funnel-and-gate Konstruktionen bewirken zum Beispiel erhöhte Fließraten im Vergleich zu vollflächig durchströmten Wänden, da der Fließquerschnitt durch die Leitwände verringert wird und es zu einem höherem hydraulischen Gefälle kommt. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass gerade Funnel-and-gate PRBs mit elementarem Eisen von Permeabilitätsverlusten vor allem im Anströmbereich betroffen sind (U.S. DOE 2005a, d, e). In diesen Fällen wirkte sich der hohe Massenstrom in die Wand deutlich stärker aus als ein möglicher positiver Effekt der höheren Fließrate auf die Verteilung des Calcits und anderer Fällungsprodukte.

Insgesamt erschweren heterogene Fließbedingungen und sowohl zeitlich als auch räumlich variable Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe genaue Voraussagen über die langfristige Entwicklung der Permeabilität von reaktiven Wänden. Dem wird durch die Entwicklung von PRBs Rechnung getragen, die auch nach der Fertigstellung noch Zugang zum reaktiven Material bieten, so dass für den Fall des Permeabilitätsverlustes Eingriffsmöglichkeiten bestehen (Birke et al. 2004). Außerdem werden Bauweisen wie vollflächig durchströmte Wände und Injektionsverfahren bevorzugt, die weniger anfällig gegenüber Beeinträchtigungen der hydraulischen Leitfähigkeit sind (Vogan 2003). Eine einfache Möglichkeit wäre, den Eisengehalt der reaktiven Zone auf 10 bis 15 Gew.-% zu reduzieren und einen möglichst großen Porenraum zu schaffen. Dies würde jedoch die Installation sehr viel dickerer reaktiver Wände erfordern, was höhere Baukosten zur Folge hätte und auch nicht an jedem Standort möglich wäre. Grundsätzlich muss jede PRB an die individuellen Standortbedingungen angepasst werden. Wenn die Variabilität der hydrodynamischen Bedingungen und der Wasserzusammensetzung bei der Planung ausreichend berücksichtigt wird, können effektive Standzeiten von mindestens 10 bis 15 Jahren erreicht werden (Vogan 2003).

### 9.1.3 Reaktionsmechanismus und Remobilisierbarkeit des Urans

Für die Reaktion von Uran mit elementarem Eisen werden in der Literatur mehrere Mechanismen diskutiert (Abschnitt 6.1.1):

- reduktive Fällung von vierwertigem Uraninit (Gl. 6-6 und Gl. 6-7)
- Mitfällung mit Korrosions- oder anderen Reaktionsprodukten
- Adsorption an Korrosions- oder anderen Reaktionsprodukten (Gl. 6-10 und Gl. 6-11)
- Oberflächenfällung von U(VI)-Verbindungen

Die ESEM / EDX-Analysen von Proben aus den  $Fe^0$ -Säulen zeigen, dass sich uranhaltige Schichten unmittelbar auf der Eisenoberfläche gebildet haben und den Konturen der Eisenkörner eng folgen (Abb. 8-7 bis Abb. 8-9). In diesem Bereich müsste ein Elektronentransfer vom Eisen zum Uran leicht möglich sein, was für den Mechanismus der reduktiven Fällung spricht, zumal die im Ablauf der  $Fe^0$ -Säulen gemessenen negativen Redoxpotenziale von bis zu -400 mV (Abb. 8-19) reduzierende Bedingungen in den Säulen anzeigen. Allerdings deuten die dunklen Ränder der Eisenkörner auf einen pseudomorphen Ersatz des Eisens durch Eisenoxide hin (U.S. DOE 2005e), bei dem die Kornform und -größe erhalten blieben, der aber den Elektronentransfer behindert haben könnte. Da mittels Röntgendiffraktometrie keine Uranverbindungen nachgewiesen werden konnten und die EDX-Elementanalyse keinen Schluss auf die Oxidationsstufe des Urans oder anderer Reaktionsprodukte zulässt, konnte nicht geklärt werden, ob eine (Teil-) Reduktion des Urans stattgefunden hat oder nicht.

Hantsch et al. gehen bei einer gleichmäßigen Verteilung des Urans in  $Fe$ -Korrosionsrändern bis zu einem Urananteil von 10 Gew.-% von Mitfällung bzw. Adsorption aus. Gleichzeitig traten jedoch auch lokal begrenzt eigenständige (amorphe) Uranphasen mit Urangehalten bis zu 62 Gew.-% auf, was auf den Ablauf unterschiedlicher Reaktionsmechanismen auf kleinstem Raum hinweist (Hantsch et al. 2005). In Eisenproben aus der PRB in Canon City wurden den in Abb. 8-7 und Abb. 8-8 ähnliche uranhaltige, mit  $FeS$  vergesellschaftete Schichten mit bis zu 31 Gew.-% Urananteil gefunden, woraufhin die Existenz einer diskreten Uranphase postuliert wurde (U.S. DOE 2005e).

Bei der bis zu 50  $\mu m$  dicken Schicht, die das Eisenkorn aus der Säule B3 in Abb. 8-9 umhüllt, handelt es sich aufgrund der Elementzusammensetzung wahrscheinlich um vier- oder sechswertiges Uranoxid, das vermutlich durch Adsorption und anschließende Oberflächenfällung entstanden ist. Darauf deuten auch die alternierenden Schichten aus uranhaltigen Phasen und Eisen-

oxihydroxiden hin, die in Abb. 8-10 bis Abb. 8-14 zu sehen sind. Allerdings schließen sich Uran- und Eisenphasen in Abb. 8-12 wechselseitig ein, was als Indiz für Mitfällung aufgefasst werden könnte. Für Adsorption bzw. Mitfällung spricht auch die Verteilung des Urans innerhalb der Säulen. Die höchsten Urangehalte wurden innerhalb der ersten Zentimeter der reaktiven Zone erreicht (Abb. 8-2 und Abb. 8-3), wo die Eisenkorrosion und damit die Bildung von Eisenoxihydroxiden durch den Sauerstoffeintrag mit dem künstlichen Grundwasser am stärksten ausgeprägt war.

Ein Adsorptions-Oberflächenfällungsmechanismus wurde für die Reaktion von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit Goethit beschrieben, wo es erst bei hohen Urangehalten zur Oberflächenfällung von Schoepit ( $(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_{12} \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ ) bzw. Metaschoepit ( $(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_{12} \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) kam, weil die Reaktion kinetisch gehemmt war (Giammar und Hering 2001). Die Modellierung des künstlichen Grundwassers B ergab für pH-Werte bis zu 10,5 keine Übersättigung für Schoepit. Die reduktive Fällung von Uraninit ist ebenfalls kinetisch gehemmt (Wersin et al. 1994). Insgesamt dürfte die Bildung eines gemischten U(IV)-U(VI)-Oxids am wahrscheinlichsten sein, da Uraninit in natürlichen Uranlagerstätten bis zu 75% U(VI) enthalten kann (Finch und Murakami 1999).

Die Remobilisierbarkeit des Urans wurde an einer der mit dem künstlichen Grundwasser B betriebenen Säulen untersucht. Insgesamt wurden 72 L uranfreies Wasser durch die Säule gepumpt, ohne dass ein Anstieg der Urankonzentration im Ablauf beobachtet wurde (Tab. 8-1 und Abb. 8-1). Dies entspricht einem 210-fachen Austausch des ursprünglichen Porenvolumens.

In Studien zur Sorption von Uran an Eisenoxihydroxiden wurde beobachtet, dass gelöstes  $\text{CO}_3^{2-}$  bei pH-Werten  $> 7$  die Desorption von U(VI) induziert, wobei der Beginn der Desorption vom Urangehalt, der Sorbenskonzentration sowie der Art und Konzentration anwesender konkurrierender Kationen abhing (Hsi und Langmuir 1985, Payne und Waite 1991). Carbonat ist ein selektives Extraktionsmittel für sechswertiges Uran (Mason et al. 1997), doch da die C(IV)-Konzentration des uranfreien künstlichen Grundwassers nur 2 mmol/L betrug und der pH-Wert nur knapp über sieben lag, kann aus dem Ausbleiben der Remobilisierung des Urans nicht darauf geschlossen werden, dass kein sechswertiges Uran in der Säule vorlag.

Nach vergleichbaren Säulenversuchen konnten mit 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, d.h. mit einer 50-fachen C(IV)-Konzentration im Vergleich zum KGW B, nur 6% des Urans remobilisiert werden (Schneider et al. 2001). Dies deutet darauf hin, dass das Uran entweder reduktiv gefällt wurde oder durch Mitfällung mit bzw.

Einschluss in den Korrosionsprodukten für die Desorption nicht zugänglich war. Knapp 40% des fixierten Urans konnten dagegen mit 0,2 M Salzsäure und pH-Werten um 2,6 wieder gelöst werden (Noubactep 2003). Ein solches Absinken des pH-Wertes ist in einem  $\text{Fe}^0$ -haltigen System allerdings nicht zu befürchten, solange die Eisenkorrosion anhält.

Bisher wurde von keiner Uranremobilisierung aus bestehenden  $\text{Fe}^0$ -PRBs berichtet. Bei der Beurteilung der Langzeitstabilität der gebildeten Reaktionsprodukte muss jedoch beachtet werden, dass die uran- und eisenhaltigen Phasen in der Regel amorph sind und zum Teil über Jahre amorph bleiben, weshalb sie bei einer Veränderung des Sauerstoffangebots oder des pH-Wertes leichter gelöst und verlagert werden könnten als kristalline Phasen. Insofern empfiehlt sich die zusätzliche Betrachtung von natürlichen Analoga bzw. von Altablagerungen, die unter ähnlichen Bedingungen entstanden sind bzw. existieren (Hantsch et al. 2005).

## 9.2 Uran und Hydroxylapatit

### 9.2.1 Reaktivität und Uranrückhaltekapazität des Hydroxylapatits

Bei den Säulenversuchen mit HAP als reaktivem Material wurde untersucht, wie sich die Urankonzentration im Zulauf, die Fließgeschwindigkeit und die Zusammensetzung des Wassers auf die Effektivität der Uranfixierung auswirken. Dazu wurde beim Radiotracerversuch T4 im Vergleich zum Langzeitversuch B die Filtergeschwindigkeit vervierfacht und die Urankonzentration im Zulauf um rund 30% erhöht. Da die Radiotracerversuche mit kürzeren Säulen durchgeführt wurden, ergab sich bezüglich der HAP-Masse eine Steigerung des Uraneintrags in die Säulen um mehr als Faktor 20 auf 194 ppm/h. Trotzdem reichte bei der mit dem künstlichen Grundwasser B betriebenen Säule T4-B die Verweilzeit in der reaktiven Zone von insgesamt 9 Minuten aus, um bis zum Durchbruch die gleiche Menge Uran von rund 30 mg/g HAP aus dem Wasser zu entfernen wie bei den beiden Säulen B1 und B2 des Langzeitversuchs B (Tab. 9-3). Dies zeigt, dass sich die höhere Fließgeschwindigkeit bei T4-B nicht negativ auf den Uranrückhalt ausgewirkt hat. Es wurde jedoch ein Einfluss der Fließrate auf die Verteilung des Urans innerhalb der Säulen beobachtet. So betrug der maximale Urangehalt bei der Säule B1 256 mg/g, während es bei der Säule T4-B lediglich 40,9 mg/g waren. Die durchschnittliche Uranbeladung und der Gehalt am Ende der reaktiven Zone stimmten hingegen mit Werten von 48,7 und 40,5 mg/L bzw. 13,1 und 14,5 mg/g überein.

Tab. 9-3: Uranrückhalt in den mit KGW B betriebenen HAP-Säulen mit 10 Gew.-% HAP bei unterschiedlichen Urankonzentrationen und Filtergeschwindigkeiten

KGW B Säule	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$v_f$ <sup>b</sup> cm/h	$t_{RZ}$ <sup>c</sup> min	U-Eintrag <sup>d</sup> ppm/h	U-Eintrag <sup>e</sup> mg/g	U-Rückhalt <sup>f</sup> mg/g	R <sup>g</sup>
B1	9,6	2,9	167	8,4	26,5	26,5	965
B2	9,6	3,2	147	9,1	28,3	28,3	1.170
T4-B	12,4	12,8	9,1	194	38,3	32,6	1.300
T5-B	38	6,2	18,7	289	117 <sup>h</sup>	117 <sup>h</sup>	1.300 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Urankonzentration im Zulauf

<sup>b</sup> Filtergeschwindigkeit

<sup>c</sup> Verweilzeit des KGW in der reaktiven Zone

<sup>d</sup> Uraneintrag in die reaktive Zone in  $\mu$ g U/g HAP je Stunde

<sup>e</sup> Uraneintrag in die reaktive Zone in mg U/g HAP

<sup>f</sup> durchschnittlicher Uranrückhalt bis zum Beginn des Durchbruchs der Uranfront in mg U/g HAP

<sup>g</sup> Retardationsfaktor (Gl. 8-2)

<sup>h</sup> Auf Basis der Geschwindigkeit der Uranfront prognostizierter Wert (Tab. 8-13)

Im Vergleich zum Radiotracerversuch T4 wurde beim Versuch T5 die Fließgeschwindigkeit halbiert und gleichzeitig die Urankonzentration im Zulauf verdreifacht. Obwohl der Uraneintrag dadurch um ein weiteres Drittel auf 289 ppm/h gesteigert wurde und die Verweilzeit in der reaktiven Zone mit 18,7 min um Faktor 8 niedriger war als bei den Säulen des Langzeitversuchs B, wurde kein Durchbruch der Uranfront beobachtet. Am Ende des Versuchs betrug der durchschnittliche Urangehalt der Säule T5-B 105 mg U/g HAP. Aufgrund der berechneten Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone (Tab. 8-13) wurde bei einem angenommenen Uranrückhalt von 99,9% bis zum Durchbruch eine Uranbeladung von 117 mg U/g HAP prognostiziert.

Offensichtlich spielte die Fließgeschwindigkeit in dieser Größenordnung keine wesentliche Rolle für die Effektivität der Uranfixierung durch das HAP. Der Uranrückhalt hing deutlich stärker von der Urankonzentration des Wassers ab. Bei den Säulen mit 9,6 bzw. 12,4 mg U/L im Zulauf erfolgte der Durchbruch unabhängig von der Fließrate bei in etwa der gleichen Uranbeladung. Dies deutet auf eine schnelle Reaktion und eine begrenzte Aufnahmekapazität des HAP hin, was typisch für Adsorptionsprozesse ist. Im Gegensatz dazu wurde bei einer Urankonzentration von 38 mg/L eine um ein Vielfaches größere Beladungen des HAP erreicht, ohne dass es zum Durchbruch kam. Diese Beobachtung spricht für die Beteiligung von Fällungsreaktionen an der Immobilisierung

des Urans.

Für die Bildung von Uranylphosphaten ist gelöstes Orthophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) erforderlich. Als Phosphatquelle dient das HAP, wobei die Phosphatkonzentration durch die Löslichkeit des HAP begrenzt wird. Zur Ausfällung eines Minerals kommt es nur, wenn das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) der Komponenten die Löslichkeitskonstante  $K_L$  des Minerals überschreitet, d.h. wenn der Sättigungsindex

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_L} \right) \quad \text{Gl. 9-1}$$

größer als Null ist. Für das Mineral Na-Autunit zum Beispiel ergibt sich das IAP nach Gl. 9-2.

$$IAP_{\text{Na-Autunit}} = \{\text{UO}_2^{2+}\}^2 \{\text{Na}^+\}^2 \{\text{PO}_4^{3-}\}^2 \quad \text{Gl. 9-2}$$

Wenn die Aktivität des  $\text{Na}^+$  und des  $\text{PO}_4^{3-}$  konstant sind, hängt es von der Aktivität des freien  $\text{UO}_2^{2+}$  ab, ob die Lösung hinsichtlich Na-Autunit übersättigt ist. Dies zeigen auch thermodynamische Berechnungen mit dem Computerprogramm Phreeqc (Parkhurst und Appelo 1999) und einer nach Guillaumont (Guillaumont et al. 2003) modifizierten Datenbank des Programms MinteqA2 (Allison et al. 1991). Für die Reaktion zwischen HAP und dem künstlichen Grundwasser B ergab sich eine Übersättigung an Na-Autunit ( $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{ H}_2\text{O}$ ), K-Autunit ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{ H}_2\text{O}$ ), Saleeit ( $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{ H}_2\text{O}$ ) und zum Teil auch für  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  und Ca-Autunit ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{ H}_2\text{O}$ ). Dabei nahmen die berechneten Sättigungsindizes mit steigender Urankonzentration zu, wie Tab. 9-4 am Beispiel von Na-Autunit und K-Autunit zeigt. Dies lag vor allem am überproportionalen Anstieg der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aktivität im Vergleich zur Gesamtkonzentration aller U(VI)-Spezies infolge des leicht sinkenden pH-Wertes. Denn die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Aktivität verringerte sich geringfügig, obwohl sich die Gesamtkonzentration der gelösten Phosphatspezies wegen der größeren Löslichkeit des HAP bei niedrigeren pH-Werten (Gl. 6-17) erhöhte. Die Aktivitäten der übrigen Metallkationen blieben im Wesentlichen unverändert.

Die Berechnungen wurden für frisch angesetztes Wasser durchgeführt, das (noch) nicht im Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  stand. Die resultierenden  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke betrugen zwischen 1,1 und 2,5 Vol.-% und damit ein Vielfaches des atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks von 0,036 Vol.-%. Im Boden sind  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke von 1 bis 3 Vol.-% aufgrund der Aktivität von Mikroorganismen jedoch nicht ungewöhnlich.

Tab. 9-4: Abhängigkeit der Sättigungsindizes von der Urankonzentration.  
 Thermodynamische Modellierung der Reaktion von HAP mit dem  
 KGW B in einem geschlossenen System (kein Gasaustausch) bei  
 19°C und  $I = 16 \text{ mmol/L}$ .

KGW B Säule	pH- Wert	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$\{\text{UO}_2^{2+}\}$ mol/L	$c_P$ <sup>b</sup> mol/L	$\{\text{PO}_4^{3-}\}$ mol/L	SI Na-Autunit	SI K-Autunit
B1	6,9	9,6	$7,4 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-11}$	2,5	1,7
T4-B	6,6	12,4	$3,4 \times 10^{-9}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-11}$	3,6	3,0
T5-B	6,4	38	$1,3 \times 10^{-8}$	$9,1 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-12}$	4,7	4,1

<sup>a</sup> Gesamtkonzentration aller gelösten U(VI)- Spezies

<sup>b</sup> Gesamtkonzentration aller gelösten Phosphatspezies

Bei Zulassung eines vollständigen Gasaustauschs zwischen dem künstlichen Grundwasser B und dem  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre ergab die Modellierung der Reaktion mit HAP keine Übersättigung der Lösung mit Uranylphosphaten. Die berechneten Sättigungsindizes stiegen zwar auch hier mit zunehmender Urankonzentration an, sie blieben jedoch negativ, weil die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Aktivitäten um drei Größenordnungen niedriger waren als im geschlossenen System (Tab. 9-5).

Tab. 9-5: Abhängigkeit der Sättigungsindizes von der Urankonzentration.  
 Thermodynamische Modellierung der Reaktion von HAP mit dem  
 KGW B im Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  ( $p(\text{CO}_2) = 36 \text{ Pa}$ ) bei 19°C und  $I = 16 \text{ mmol/L}$ .

KGW B Säule	pH- Wert	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$\{\text{UO}_2^{2+}\}$ mol/L	$c_P$ <sup>b</sup> mol/L	$\{\text{PO}_4^{3-}\}$ mol/L	SI Na-Autunit	SI K-Autunit
B1	8,3	9,6	$5,3 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-12}$	-4,6	-5,4
T4-B	8,2	12,4	$1,0 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-12}$	-4,3	-4,9
T5-B	8,1	38	$5,4 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-12}$	-2,8	-3,4

<sup>a</sup> Gesamtkonzentration aller gelösten U(VI)- Spezies

<sup>b</sup> Gesamtkonzentration aller gelösten Phosphatspezies

Dies ist auf die Ausgasung von  $\text{CO}_2$  und den daraus resultierenden pH-Anstieg auf Werte bis zu 8,3 zurückzuführen. Beim Langzeitversuch B wurden pH-Werte von 6,7 bis 8,2 gemessen, die im Bereich zwischen den berechneten Werten ohne bzw. mit Gasaustausch lagen.

Bei den Berechnungen wurde eine mögliche Verringerung der Urankonzentration durch Adsorption des Urans am HAP, die ein niedrigeres IAP der verschiedenen Uranylphosphate zur Folge hätte, nicht berücksichtigt. Es sollte lediglich gezeigt werden, dass der pH-Wert und der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck eine größere Rolle spielen als die Urankonzentration, wenn die Ausfällung von Uranylphosphaten

als Reaktionsmechanismus betrachtet wird. Dies wird in den Abschnitten über den Einfluss der Zusammensetzung des Wassers und den Reaktionsmechanismus eingehender diskutiert.

Mit Ausnahme der Säule B1 war der Retardationsfaktor bei den mit KGW B beschickten Säulen nahezu konstant. Wahrscheinlich hatten sich bei der Säule B1 bevorzugte Fließwege gebildet, so dass sich die effektive Geschwindigkeit des Urans erhöhte. Dies würde sowohl den niedrigen Retardationsfaktor, als auch den im Vergleich zur Säule B2 verfrühten Durchbruch erklären. Insgesamt scheint die effektive Geschwindigkeit des Urans proportional zur Abstands geschwindigkeit gewesen zu sein.

Auf den ersten Blick fallen bei der Betrachtung der Ergebnisse der Säulenversuche (Abb. 8-2, Abb. 8-3 und Abb. 8-32) charakteristische Unterschiede zwischen den mit den künstlichen Grundwässern A und B betriebenen HAP-Säulen auf, die unabhängig von der Säulengeometrie, dem HAP-Gehalt, der Filtergeschwindigkeit und der Urankonzentration waren.

- KGW A
  - Maximaler Urangehalt im Inneren der reaktiven Zone
  - Keine mit bloßem Auge erkennbare Verfärbung des reaktiven Materials
- KGW B
  - Maximaler Urangehalt am Anfang der reaktiven Zone
  - Gelbfärbung des reaktiven Materials

Diese Unterschiede weisen darauf hin, dass die Wasserzusammensetzung eine bedeutende Einflussgröße für die Wirksamkeit des HAP ist, Uran aus dem Wasser zu entfernen. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Radiotracer- versuche T4 und T5. Unter jeweils vergleichbaren Versuchsbedingungen wurde das Uran bei Verwendung des künstlichen Grundwassers A deutlich schlechter zurückgehalten als bei Verwendung des künstlichen Grundwassers B (Tab. 9-6). Der Durchbruch der Uranfront erfolgte bei den mit KGW A betriebenen Säulen, T4-A und T5-A, mindestens vier Mal schneller als bei den Säulen T4-B und T5-B, bei denen das KGW B verwendet wurde. Entsprechend weniger Uran wurde bis zum Durchbruch aus dem KGW A entfernt.

Die beiden künstlichen Grundwässer unterschieden sich hauptsächlich in ihrem Gehalt an Calcium und anorganischem Kohlenstoff (C(IV)), wie aus Tab. 9-7 hervorgeht. Die Calciumkonzentration spielt eine große Rolle, weil sie das Ionenaktivitätsprodukt des HAP und damit dessen Löslichkeit beeinflusst.

$$K_L = \{\text{Ca}^{2+}\}^5 \{\text{PO}_4\}^3 \{\text{OH}^-\} = 10^{-44,199}$$

Gl. 9-3

Tab. 9-6: Uranrückhalt in Säulen mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom künstlichen Grundwassers

KGW	Versuch T4				Versuch T5			
	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$v_f$ <sup>b</sup> cm/h	$v_U$ <sup>c</sup> cm/h	U-Rückhalt <sup>d</sup> mg/g	$\beta_U$ <sup>a</sup> mg/L	$v_f$ <sup>b</sup> cm/h	$v_U$ <sup>c</sup> cm/h	U-Rückhalt <sup>d</sup> mg/g
KGW A	12	13	0,11	7,0	35	6,6	0,082	16,8
KGW B	12	13	0,025	32,6	38	6,2	0,0121	117 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Urankonzentration im Zulauf<sup>b</sup> Filtergeschwindigkeit<sup>c</sup> effektive Geschwindigkeit des Urans in der reaktiven Zone<sup>d</sup> Durchschnittlicher Urangehalt der reaktiven Zone zu Beginn des Durchbruchs in mg U/g HAP<sup>e</sup> Prognose auf Basis der Zählraten

Tab. 9-7: Zusammensetzung von KGW A und KGW B im Vergleich – Synthesevorschrift und Messwerte der Langzeitversuche A und B.

	KGW A		KGW B	
	Vorschrift	Messwerte	Vorschrift	Messwerte
pH-Wert	7,0	6,4 - 7,4	7,5	6,7 - 8,2
I <sup>-</sup> (mol/L)		0,012 <sup>a</sup> - 0,018 <sup>b</sup>		0,016 <sup>a,b</sup>
Ca (mg/L)	133	65 - 120	19	9 - 21
Mg (mg/L)	38	35 - 46	62	59 - 68
Na (mg/L)	64	53 - 61	105	89 - 108
K (mg/L)	16	12 - 15	29	17 - 27
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	227	191 - 300	397	351 - 402
C(IV) (mg HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	421	80 <sup>a</sup> - 420 <sup>b</sup>	140	80 - 150
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	48	51 - 71	44	36 - 46

<sup>a</sup> mit Phreeqc (Parkhurst und Appelo 1999) berechnete Werte im Gleichgewicht mit Calcit mit atmosphärischem CO<sub>2</sub><sup>b</sup> mit Phreeqc (Parkhurst und Appelo 1999) berechnete Werte im Gleichgewicht mit Calcit ohne atmosphärisches CO<sub>2</sub>

Je mehr Calcium ein Wasser enthält, desto weniger HAP kann sich in ihm aulösen und desto geringer ist die resultierende Phosphatkonzentration der Lösung. Dadurch wird wiederum die Ausfällung von Uranylphosphaten unwahrscheinlicher, wenn HAP die einzige Phosphatquelle ist. Da die Calciumkonzentration des KGW A fünfmal so hoch war wie die des KGW B, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Uranylphosphaten bei Verwendung des KGW A im Vergleich zum KGW B in deutlich geringerem Maße zum Uranrückhalt beitrug. Dies wird durch die fehlende charakteristische Gelbfärbung des HAP in den mit

KGW A betriebenen Säulen bestätigt. Außerdem wurden Uranylphosphate der Autunitgruppe nur in Proben aus Säulen, die mit KGW B beschickt wurden, nachgewiesen. Demnach kann der vergleichsweise schlechte Uranrückhalt in den Säulen T4-A und T5-A der Radiotracerversuche, zumindest zum Teil, auf eine Unterdrückung von Fällungsreaktionen infolge der erhöhten Calciumkonzentration des KGW A zurückgeführt werden.

Der Gehalt des Wassers an anorganischem Kohlenstoff ist ebenfalls von Bedeutung, weil Uranyl-Carbonato-Komplexe im pH-Bereich von 6,5 bis 10 die dominanten U(VI)-Spezies sind (Abb. 3-1). Laut Synthesevorschrift enthielt das künstliche Grundwasser A mit 420 mg  $\text{HCO}_3^-$ /L dreimal so viel C(IV) wie das KGW B mit 140 mg/L. Das KGW A war jedoch an Calcit übersättigt. Die Löslichkeit des Calcits hängt neben der Temperatur vor allem auch vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ab (Gl. 9-4).



Bei Gleichgewicht des KGW A mit dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre hätte laut thermodynamischer Modellierung ein Großteil des anorganischen Kohlenstoffs als Calcit ausfallen müssen, der pH-Wert wäre auf 8,2 gestiegen, die Ca-Konzentration auf 40 mg/L gesunken und der C(IV)-Gehalt hätte nur noch 80 mg  $\text{HCO}_3^-$ /L betragen. Dies war jedoch nicht der Fall. Beim Langzeitversuch A wurde der C(IV)-Gehalt nicht routinemäßig bestimmt, doch die gemessenen Ca-Konzentrationen von  $80 \pm 28$  mg/L und pH-Werte um 7,0 zeigen, dass das Wasser nicht im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stand.

Das Wasser wurde in einem geschlossenen 100 L Fass aufbewahrt, wobei ein Gasaustausch mit der Luft über eine Öffnung im Deckel für den Druckausgleich möglich war. Da das Wasser nach dem Ansetzen nicht gerührt wurde, betrug die wirksame Phasengrenzfläche weniger als  $0,2 \text{ m}^2$ . Deshalb dürfte das Ausgasen des  $\text{CO}_2$  nur sehr langsam stattgefunden haben, so dass vor allem bei frisch angesetztem Wasser höhere C(IV)-Gehalte vorlagen. Das Ausmaß der Calcitfällung und die resultierenden Abnahme des C(IV) können anhand der gemessenen Ca-Konzentrationen abgeschätzt werden. Demnach betrug der C(IV)-Gehalt des KGW A zwischen 320 und 400 mg  $\text{HCO}_3^-$ /L.

Das künstliche Grundwasser B war nicht an Calcit übersättigt, doch auch beim Langzeitversuch B kam es zur Ausgasung von  $\text{CO}_2$ , wie aus der großen Schwankungsbreite der gemessenen C(IV)-Gehalte zwischen 80 und 150 mg  $\text{HCO}_3^-$ /L und der pH-Werte von 6,7 und 8,2 hervorgeht. Insgesamt ist davon auszugehen, dass der C(IV)-Gehalt des KGW A trotz der Ausfällung des Calcit

mindestens doppelt so hoch war wie beim KGW B.

Hohe Carbonatkonzentrationen im Wasser führen zu einer verstärkten Komplexbildung des Uranyl in Form von Carbonato-Komplexen. Dadurch liegt weniger freies  $\text{UO}_2^{2+}$  in der Lösung vor, so dass sich das Ionenaktivitätsprodukt uranylhaltiger Verbindungen verringert. Bei den Radiotracerversuchen T4 und T5 bedeutete dies eine zusätzliche Erhöhung der Löslichkeit der Uranylphosphate bei den mit dem KGW A betriebenen HAP-Säulen T4-A und T5-A. Somit wirkte sich der hohe C(IV)-Gehalt des KGW A ebenfalls negativ auf den Uranrückhalt der Säulen T4-A und T5-A aus.

Diese Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen von Sowder et al. bzw. Zhou und Gu, die in Anwesenheit geringer Mengen Carbonat eine deutliche Erhöhung der Uranmobilität sowie der Löslichkeit von Calciumuranylphosphaten (Sowder et al. 2001) und anderer Uranverbindungen (Zhou und Gu 2005) infolge der Bildung von Uranyl-Carbonato-Komplexen feststellten.

Insgesamt bewirken hohe Calcium- und Carbonatkonzentrationen eine Verminderung des Uranrückhalts durch HAP. Calcium verringert die Löslichkeit des HAP und Carbonat erhöht die Löslichkeit von Uranylverbindungen. Beide Effekte zusammen verhinderten bei Verwendung des künstlichen Grundwassers A eine Übersättigung der Lösung hinsichtlich der Uranylphosphate. Dadurch musste die Entfernung des Urans aus dem Wasser in erster Linie über Adsorption erfolgen, was zu einem früheren Durchbruch des Urans und geringeren Uranbeladungen des HAP führte als bei Verwendung des KGW B.

Neben der Calcium- und Carbonatkonzentration spielt vor allem der pH-Wert des Wassers eine Rolle, da sich dieser auf die Löslichkeit des HAP und auf die Speziation des Urans sowie des Carbonats auswirkt. Im Gegensatz dazu dürfte der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, dessen Absinken einen Anstieg des pH-Wertes und möglicherweise die Ausfällung von Calcit zur Folge hätte, im Hinblick auf eine Anwendung des HAP als reaktives Material in einer reaktiven Wand von untergeordneter Bedeutung sein. Große Schwankungen des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks sind im Grundwasser nicht zu erwarten.

### 9.2.2 Hydraulische Durchlässigkeit

Im Vergleich zu den  $\text{Fe}^0$ -Säulen wurde bei den HAP-Säulen nur eine geringe Beeinträchtigung der hydraulischen Durchlässigkeit beobachtet. So kam es beim Langzeitversuch A erst nach 13 Monaten zu einem messbaren Druckanstieg in den HAP-Säulen (Abb. 8-27), der sich jedoch nicht auf die Fließraten auswirkte. Dabei waren die Filtergeschwindigkeiten durch die Säulen mit

2,4 bzw. 2,3 cm/h mehr als sechs Mal so groß wie die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers am PRB-Standort in Pécs. Deshalb wäre dort in einer entsprechenden reaktiven Wand mit HAP als reaktivem Material erst nach knapp 7 Jahren ein geringer Anstieg des Druckverlustes zu erwarten gewesen.

Nur in einer HAP-Säule wurden Drücke über 0,3 bar gemessen (Versuch B, Abb. 8-28 b). Dabei blieb der Maximaldruck der Säule B1 von 0,9 bar noch unter dem Maximaldruck der Säule A6 mit 30 Gew.-% Fe<sup>0</sup>. Trotzdem nahm der erzielte Volumenstrom durch die Säule B1 immer weiter ab, so dass diese letztendlich nicht weiter betrieben werden konnte (Abb. 8-28 d). Dies könnte durch Kolmation, d.h. durch die Verstopfung des Porenraums infolge der Verlagerung der feinkörnigen HAP-Partikel mit der Strömung hervorgerufen worden sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass feine Bestandteile einer Schüttung oder eines Bodens vom Wasser verfrachtet werden, steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Bei Versuch B war die durchschnittliche Filtergeschwindigkeit gut 25% höher als bei Versuch A. Weil einmal falsche Pumpschläuche verwendet wurden, betrug die maximale Filtergeschwindigkeit 5 cm/h anstelle von 3,7 cm/h. Insofern bestand bei Versuch B ein erhöhtes Kolmationsrisiko. Außerdem kam es bei Versuch B in stärkerem Maße als bei Versuch A zu Algenwachstum in den Verbindungsschläuchen, das ebenfalls zur Verstopfung der Poren beigetragen haben kann.

Da die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers normalerweise deutlich langsamer als bei Säulenversuchen ist, dürfte es in einer reaktiven Wand nur zu einer geringen Verlagerung der HAP-Partikel kommen. Im Hinblick auf möglichst lange Standzeiten sollte das reaktive Material jedoch möglichst filterstabil sein und große Korngrößenunterschiede sollten vermieden werden. Insofern ist die geringe Korngröße des verwendeten HAP mit weniger als 0,42 mm Durchmesser als ungünstig zu bewerten. Dies gilt auch in bezug auf die gleichmäßige Verteilung und die Handhabbarkeit des Materials. Da die Uranrückhaltekapazität und Reaktivität apatithaltiger Materialien von deren spezifischer Oberfläche abhängen (Fuller et al. 2002b), müssen bei der Auswahl der geeigneten Körnung sowohl die Permeabilität als auch die Reaktivität berücksichtigt werden.

### 9.2.3 Reaktionsmechanismus und Remobilisierbarkeit des Urans

Grundsätzlich kann die Fixierung des Urans entweder durch Adsorption an der HAP-Oberfläche (Gl. 6-27 bis Gl. 6-29) oder aber durch die Bildung schwerlöslicher Uranylphosphate (Gl. 6-24 bis Gl. 6-26) erfolgen. Praktisch ist davon auszugehen, dass beide Prozesse gleichzeitig, je nach Bedingungen jedoch in unterschiedlichem Umfang ablaufen.

Die Gelbfärbung des reaktiven Materials in den mit dem künstlichen Grundwasser B (Tab. 9-7) beaufschlagten HAP-Säulen (B1, B2, T4-B, T5-B) deutet auf die Neubildung von Mineralen hin. Bei der Untersuchung von Proben aus der Säule B1 mit über 200 mg U/g HAP wurden mit ESEM (Detektion über Backscatterelektronen) und EDX bis zu 10 µm große und 200 nm dicke tafelige uranhaltige Kristalle nachgewiesen (Abb. 8-15, Abb. 8-16). Mittels röntgendiffraktometrischer Analyse konnten die Minerale Chernikovit, Meta-Ankoleit, Ca-Metaautunit und Saleeit identifiziert werden (Abb. 8-17). Daraus folgt, dass zumindest ein Teil des Urans in Form von Uranylphosphaten gemäß der Fällungsreaktionen nach Gl. 6-24 bis Gl. 6-26 fixiert wurde.

Im Gegensatz dazu konnten in einer Probe mit 6,6 mg U/g HAP aus der mit dem KGW A beschickten Säule A3 bzw. einer zu Vergleichszwecken aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und HAP hergestellten Probe mit 10,0 mg U/g HAP per ESEM (Detektion über Sekundärelektronen) und EDX abgesehen vom HAP keine kristallinen Phasen gefunden werden. In einer weiteren Probe aus der Säule B1 mit einem Urangehalt von 15 mg U/g HAP konnten mittels XRD-Analyse ebenfalls keine uranhaltigen Minerale nachgewiesen werden. Dennoch kann die Existenz kryptokristalliner oder amorpher uranhaltiger Phasen, die mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht nachweisbar waren, bei den Proben mit Uranbeladungen bis zu 15 mg/g nicht sicher ausgeschlossen werden. Deshalb ist eine eindeutige Schlussfolgerung auf den vorherrschenden Reaktionsmechanismus nicht möglich.

Das Fehlen kristalliner uranhaltiger Phasen bei geringen Urangehalten ( $\leq 15$  mg U/g HAP) ist jedoch im Einklang mit Fuller et al., die nach Batchversuchen mit sechswertigem Uran und HAP bei Beladungen bis zu 4,7 mg U/g HAP mittels SEM / EDX, XRD und XAS keine diskreten Uranphasen, d.h. weder U(VI)-Phosphate, U(VI)-Hydroxide noch U(VI)-Carbonate, nachweisen konnten. Dabei betrug die XRD-Nachweisgrenze für Chernikovit und Autunit 2,5 bzw. 0,36 mg U/g HAP. Aufgrund von EXAFS-Spektren gehen Fuller et al. davon aus, dass Oberflächenkomplexierung der dominierende Reaktionsmechanismus bis zu Uranbeladungen des HAP von  $5,8 \pm 0,8$  mg/g ist. Demnach ist sowohl die Bildung von bidentaten als auch von monodentaten innersphärischen Oberflächenkomplexen zwischen  $\text{UO}_x$ -Polyedern mit  $x = 5-6$  und  $\text{CaO}_y$ -Polyedern der HAP-Oberfläche mit  $y = 6$  O bzw. 8 O oder F Atomen möglich, wobei erstere über eine gemeinsame Kante und letztere über gemeinsame Ecken mit einander verbunden sind. Eine Adsorption ternärer Uranyl-Phosphato-Komplexe an funktionellen CaO-Gruppen der HAP-Oberfläche sowie die Adsorption von Uranylionen an Phosphatgruppen kann ebenfalls erfolgen. Ionenaustausch

wird jedoch ausgeschlossen (Fuller et al. 2002a).

Bei steigender Uranbeladung des HAP gehen Fuller et al. von einem allmählichen Übergang von Oberflächenkomplexierung hin zur Ausfällung von U(VI)-Phosphaten als dominierendem Reaktionsmechanismus aus, wobei eine Uranbeladung von  $5,8 \pm 0,8$  mg/g als Schwelle für den Beginn der Bildung von Chernikovit angegeben wird. Im Hinblick auf die Anwendung von HAP in PRBs schlussfolgern die Autoren, dass U(VI) bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes über Oberflächenkomplexierung von HAP zurückgehalten werden kann. Bei anhaltendem Uraneintrag wäre eine weitere Uranentfernung nur dann möglich, wenn ausreichend Phosphat in Lösung ginge, so dass Uran durch die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Chernikovit ausgefällt würde. Andernfalls müsste mit dem Durchbruch der Uranfront gerechnet werden (Fuller et al. 2002a).

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Schussfolgerungen von Fuller et al.. Die direkte Ausfällung von Uranylphosphaten aus der Lösung ist nur möglich, wenn die entsprechenden Löslichkeitsprodukte überschritten werden. Gerade bei niedrigen Urankonzentrationen müsste dazu mehr Phosphat gelöst sein, als das Löslichkeitsprodukt des HAP zulässt. Durch Adsorption bzw. Oberflächenkomplexierung wird die Konzentration des Urans in Lösung verringert, was zu einer zusätzlichen Verzögerung von Fällungsreaktionen führt. Widersprüchliche Ergebnisse verschiedener Studien können auf die Verwendung von Phosphat- bzw. Apatitmineralen mit unterschiedlicher Löslichkeit bzw. unterschiedlicher spezifischer Oberfläche zurückgeführt werden.

Die Tatsache, dass bei den Säulenversuchen mit dem künstlichen Grundwasser B bei gleichbleibender Urankonzentration im Zulauf am Anfang der reaktiven Zone deutlich höhere Urangehalte erzielt wurden als im hinteren Bereich, lässt weitere Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu. Da es unwahrscheinlich ist, dass in verschiedenen Bereichen der Säule unterschiedlich viel Phosphat in Lösung ging, müssen nach dem Erreichen der Sorptionskapazität bei andauerndem Kontakt mit Uran aus dem KGW Umlagerungen an der HAP-Oberfläche stattgefunden haben. Diese müssen letztendlich über Oberflächenfällung zur Bildung der mittels XRD nachgewiesenen Mineralphasen Chernikovit, Meta-Ankoleit, Ca-Metaautunit und Saleeit geführt haben. Ein solcher Mineralbildungsprozess ist jedoch um Größenordnungen langsamer als Adsorptionsprozesse (Langmuir 1997) und erfordert lange Reaktionszeiten, wie sie nur am Anfang der Säulen gegeben waren. Deswegen ist die maximale Sorptionskapazität der entscheidende Faktor für den Durchbruch der Uranfront und die Adsorption kann als dominierender Mechanismus betrachtet werden.

Ob bzw. in welchem Maße Oberflächenfällung zur Uranimmobilisierung beiträgt, hängt neben den Materialeigenschaften des HAP von der Urankonzentration, den Fließbedingungen und vor allem von der Wasserzusammensetzung ab.

Dass ein Großteil des Urans adsorbiert und nicht ausgefällt wurde, wurde durch die Desorptionsexperimente bestätigt. Das Uran konnte relativ leicht durch uranfreies künstliches Grundwasser wieder remobilisiert werden. Während des Langzeitversuchs B wurden mit einem Durchsatz von 577 L KGW B 4.590 mg Uran in Säule B2 zurückgehalten. Davon konnten 12,2% mit 177 L uranfreiem KGW, also mit 31% des ursprünglichen Durchsatzes, wieder mobilisiert werden. Fuller et al. berichten von bis zu 80%iger Remobilisierung des Urans (Fuller et al. 2002b).

Die Löslichkeit, die zur Verfügung stehende Oberfläche und die darauf befindliche Anzahl an Sorptionsplätzen sind entscheidende Eigenschaften von HAP im Hinblick auf die Reaktion mit Uran. Für die Entfernung von Uran aus dem Grundwasser mit PRBs wäre die Ausfällung von Uranylphosphaten der Autunitgruppe der Adsorption des Urans vorzuziehen, weil letztere leichter reversibel ist als erstere. Außerdem wäre bei einem dominierenden Fällungsmechanismus die Rückhaltekapazität größer.

In der Natur kann die Ausfällung von Uranylphosphaten die Urankonzentration im Grundwasser dauerhaft auf unter 15 µg/L begrenzen, wie Untersuchungen an einer apatithaltigen Uranlagerstätte zeigen, wo infolge der Oxidation des Primärgesteins aus Coffinit und Uraninit das schlecht lösliche Meta-Uranocircit ( $\text{Ba}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \times 6-8 \text{ H}_2\text{O}$ ) gebildet wurde (Jerden und Sinha 2003). Dieser Prozess wurde durch hohe Konzentrationen an gelösten Phosphatspezies im Vergleich zu gelöstem Carbonat begünstigt und lief in Zeiträumen in der Größenordnung von Wochen ab (Jerden und Sinha 2003).

Auch andere Autoren berichten, dass durch die Verwitterung einer Uranerzlagerstätte freigesetztes Uran in Form von Uranylphosphaten fixiert wurde, obwohl das Grundwasser laut Messwerten hinsichtlich von Uranylphosphaten untersättigt war (Murakami et al. 1997). Dies wurde mit einer lokalen Übersättigung an der Feststoffoberfläche in Kombination mit Adsorption begründet. Deshalb wird die Oberflächenfällung im Anschluss an Oberflächenadsorption ein wichtiges Beispiel für die langfristige Uranfixierung in natürlichen Systemen angesehen.

Prinzipiell kann HAP als für den Einsatz in PRBs geeignet betrachtet werden. Im Vergleich zum elementaren Eisen liegen die Vorteile des HAP darin, dass die Zusammensetzung des Wassers weniger stark verändert wird und dass es

vor allem bei stark carbonathaltigem Wasser in weit geringerem Maße zur Ausfällung von Carbonaten kommt. Deshalb ist eine Beeinträchtigung der hydraulischen Leitfähigkeit infolge der Akkumulation von Fällungsprodukten nicht zu befürchten. Allerdings erhöhen hohe Carbonatkonzentrationen die Mobilität des Urans und wirken sich dadurch negativ auf die Uranrückhaltekapazität des HAP aus. Dem müsste durch einen häufigeren Austausch des reaktiven Materials oder durch dickere Wände Rechnung getragen werden. Da die Gefahr der Remobilisierung des adsorbierten Urans besteht, sollte auf jeden Fall eine Konstruktionsweise gewählt werden, die einen Austausch des verbrauchten Materials erlaubt.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entfernung von Uran aus künstlichen Grundwässern mit elementarem Eisen und Hydroxylapatit untersucht. Dabei wurden ausschließlich Graugusseisengranulat der Firma Gotthart Maier Metallpulver GmbH und synthetisches Hydroxylapatit der Firma Chemische Fabrik Budenheim verwendet. Zweifelsohne spielen die individuellen Materialeigenschaften eine wichtige Rolle für die – langfristige – Effektivität der Materialien. So sind beim Eisen vor allem die Korrosionseigenschaften und beim HAP die Löslichkeit des Materials von Bedeutung. Diese Eigenschaften können je nach Herkunft und Qualität des Materials stark variieren (Fuller et al. 2002b, Noubactep 2003, Noubactep et al. 2005a), weshalb die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse nicht im Detail auf Materialien anderer Hersteller übertragen werden können.

Grundsätzlich bestätigen die Ergebnisse der Säulenversuche, dass Uran sowohl mit elementarem Eisen als auch mit Hydroxylapatit effektiv aus dem Grundwasser entfernt werden kann. Ein Durchbruch des Urans wurde in keinem der Säulenversuche mit  $Fe^0$  beobachtet. Bei den HAP-Säulen kam es erst zum Durchbruch, nachdem die Fließgeschwindigkeit auf für Grundwasser untypische Werte gesteigert und die Urankonzentration im Zulauf der Säulen auf Werte erhöht worden war, die selbst an kontaminierten Standorten nur selten angetroffen werden.

Bei den Langzeitversuchen mit künstlichem Grundwasser wurden mit  $Fe^0$ -Säulen maximale Urangehalte von 290 mg U/g Fe erreicht, die einem molaren Verhältnis von  $\geq 60$  mmol U/mol Fe entsprechen. Uranrückhaltekapazitäten in dieser Höhe wurden in der Literatur für  $Fe^0$ -Säulen bisher nicht dokumentiert. Eine Abhängigkeit des Uranrückhalts von der Filtergeschwindigkeit, der Urankonzentration im Zulauf und anderen Wasserinhaltsstoffen wurde nicht beobachtet. Allerdings wurden beim Versuch B mit den Eisengehalten, der Länge der reaktiven Zone, der Urankonzentration und der Zusammensetzung des künstlichen Grundwassers im Vergleich zum Versuch A zu viele Parameter auf einmal geändert, als dass weitreichende Schlussfolgerungen möglich wären. Anorganischer Kohlenstoff, Sulfat und Chlorid beeinflussen bekanntermaßen die Korrosion des Eisens (Reardon 1995, Dahmke 1997, Gu et al. 1999, Klausen et al. 2003), weshalb auch eine Auswirkung auf die Reaktion des Eisens mit dem Uran erwartet werden könnte. Dies müsste in separaten Versuchen bei denen jeweils nur ein Parameter verändert wird, getestet werden.

Als wichtigster Einflussfaktor auf die langfristige Wirksamkeit der  $\text{Fe}^0$ -Säulen erwies sich die hydraulischen Durchlässigkeit. Infolge der Korrosion des Eisens und deren Folgereaktionen kommt es unvermeidlich zur Ausfällung von Reaktionsprodukten im Porenraum. Die Akkumulation dieser Substanzen, es handelt sich hauptsächlich um Eisenoxihydroxide, Calcit und Siderit, führt zu einem Verlust der Porosität und kann dadurch die Permeabilität des reaktiven Materials beeinträchtigen. Dieser Effekt war bei den Säulenversuchen umso stärker ausgeprägt, je mehr Eisen sie enthielten. Bei Verwendung einer Vorzone mit 5 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  und einer reaktiven Zone mit 15 Gew.-%  $\text{Fe}^0$  blieb die hydraulische Leitfähigkeit der  $\text{Fe}^0$ -Säulen bei Versuch B vollständig erhalten. Dies kann aber auch an den deutlich niedrigeren Ca- und C(IV)-Konzentrationen des künstlichen Grundwassers B gelegen haben, da ein hoher Beitrag der Calcifällung zur Verstopfung des Porenraums bis hin zur völligen Undurchlässigkeit in der Literatur hinreichend belegt ist (McMahon et al. 1999, Liang et al. 2003, Kamolpornwijit et al. 2004).

Die Untersuchung des reaktiven Materials aus den Versuchssäulen hat gezeigt, dass sich das Uran unmittelbar an der Eisenoberfläche abscheidet und dort bis zu 50  $\mu\text{m}$  dicke Schichten bildet. Außerdem wurden in Proben mit hohen Urangehalten alternierende Schichten uranhaltiger Phasen und Eisenverbindungen gefunden, so dass sowohl reduktive Fällung als auch Oberflächenfällung von sechswertigem Uran als Reaktionsmechanismus in Frage kommen. Die Bildung eines gemischten U(IV)/U(VI)-Oxids wird für wahrscheinlich erachtet, obwohl mit den zur Verfügung stehenden Analysenmethoden keine kristalline Uranphase identifiziert werden konnte. Eine Untersuchung der Proben mit röntgenspektrometrischen Methoden wie XAS und XANES wäre für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus wünschenswert gewesen. Die Stabilität der Reaktionsprodukte konnte durch ein Desorptionsexperiment, bei dem kein Uran remobilisiert wurde, nachgewiesen werden. Die bei den Radiotracerversuchen mit  $\text{Fe}^0$ -Säulen ermittelten effektiven Geschwindigkeiten der Uranfront waren mindestens 3- bis 10-mal höher als bei den Langzeitversuchen. Es blieb unklar, inwieweit dies auf die Säulengeometrie oder die Zusammensetzung des Wassers zurückzuführen ist.

Anhand von Säulenversuchen wurde gezeigt, dass Uran mit HAP effektiv aus dem Grundwasser entfernt werden kann. Es wurden maximale Uranbeladungen des HAP bis zu 250 mg U/g HAP erzielt, was einem molaren Verhältnis von 180 mmol U/mol  $\text{PO}_4^{3-}$  entspricht. Der Durchbruch der Uranfront erfolgte beim Langzeitversuch B bei einer durchschnittlichen Uranbeladung von 26,5 bzw. 28,3 mg/L. Mit Hilfe der Radiotracerversuche konnte gezeigt werden, dass der

Uranrückhalt bei hohen Urankonzentrationen und niedrigen Fließraten verbessert wird. Gleichzeitig spielte die Wasserzusammensetzung eine große Rolle, die vor allem auf den Einfluss der Carbonatkonzentration auf die Speziation und Löslichkeit des Urans sowie auf den Einfluss der Calciumkonzentration auf die Löslichkeit des HAP zurückgeführt wurde. Oberflächenkomplexierung wurde als dominanter Reaktionsmechanismus bestätigt, wobei die Fällung von Mineralen der Autunitgruppe wie Chernikovit und Saleeit unter günstigen Bedingungen zum Uranrückhalt beiträgt. Eine Quantifizierung der Fällungsprodukte in bezug auf den Gesamtrückhalt war nicht möglich. Bei niedrigen Urangehalten in den Proben konnte die Existenz mikrokristalliner oder amorpher Oberflächenfällungsprodukte nicht ausgeschlossen werden. Im Ablauf der Säulen wurden keine erhöhten Phosphatkonzentrationen und auch keine anderen Anzeichen für eine veränderte Wasserzusammensetzung festgestellt. Im Hinblick auf die hydraulische Durchlässigkeit besteht die Möglichkeit der Porenverstopfung durch Kolmation. Im Vergleich zum Eisen dürfte es jedoch vor allem bei niedrigeren Fließraten, wie sie im Grundwasser vorherrschen, nur zu einer geringen Beeinträchtigung der Porosität kommen.

Insgesamt werden sowohl  $\text{Fe}^0$  als auch HAP als geeignete Materialien für den Einsatz in permeablen reaktiven Wänden eingestuft. Anhand von Säulenversuchen wurde gezeigt, dass die langfristige Effektivität von  $\text{Fe}^0$  und HAP von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst wird. Diese müssen bei der Planung einer reaktiven Wand berücksichtigt werden. Dazu gehören vor allem die

- Wasserzusammensetzung,
- die hydrogeologischen Rahmenbedingungen und
- die Materialeigenschaften.

## 11 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$[i]$	Stoffmengenkonzentration von i in Gleichungen	mol/L
$\{i\}$	Aktivität der Spezies i in Gleichungen	mol/L
A	Fläche	$m^2$
$A_{\text{spez.}}$	spezifische Oberfläche	$m^2/g$
AFO	amorphes Eisen(III)hydroxid (amorphic ferric oxide)	
$a_i$	Aktivität der Spezies i	mol/L
AK	Aktivkohle	
AMD	saures Grubenwasser (Acid mine drainage)	
Arsenazo-III	2,7-Bis(2-aronophenylazo)-1,8-dihydronaphthalin-3,6-disulfonsäure-Dinatriumsalz	
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	
BOFS	basische oxidierte Hochofenschlacke	
BTEX	monoaromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole	
c	Stoffmengenkonzentration	mol/L
C(IV)	anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)	mg/L
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe	
CRB	vollflächig durchströmte PRB (continuous reactive barrier)	
$d_i$	innerer Durchmesser	mm
$d_p$	Partikeldurchmesser	mm
EDTA	Ethyldiamintetraessigsäure	
EDX	energiedispersive Röntgenstrahlspektroskopie	
Eh	Redoxpotenzial bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode	V
$E_H^0$	Standardpotenzial bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode bei Standardbedingungen (298 K, 1,013 bar, 1 mol/L)	V
ESEM	Rasterelektronenmikroskopie unter Umgebungsdruck (Environmental scanning electron microscopy)	
EXAFS	kantenferner Röntgenabsorptionsspektroskopie-Feinstrukturbereich (extended x-ray absorption fine structure)	
F	Faradaykonstante ( $F = 96490 \text{ C mol}^{-1}$ )	$\text{C mol}^{-1}$
$\text{Fe}^0$	elementares Eisen	
Gew.-%	Massenprozent	
h	Höhe	cm
HAP	Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	
I	Intensität des radioaktiven Zerfalls	
I	Ionenstärke	mol/L

I	hydraulischer Gradient	m/m
IAP	Ionenaktivitätsprodukt eines Minerals	mol <sup>n</sup> /L <sup>n</sup>
IC	Ionenchromatographie	
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	
ICP-MS	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	
k	Geschwindigkeitskonstante	1/s
K <sub>d</sub>	Verteilungskoeffizient	L/g
k <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
KGW	künstliches Grundwasser	
K <sub>L</sub>	Löslichkeitskonstante eines Minerals	mol <sup>n</sup> /L <sup>n</sup>
K <sub>S</sub>	Komplexbildungskonstante	mol <sup>n</sup> /L <sup>n</sup>
Lf	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm
LOAEL	niedrigste Dosis, bei der eine Schädliche Wirkung auftritt (lowest observable adverse effect level)	
m	Masse	g
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe	
MO	Mikroorganismen	
NEXAFS	kantennaher Röntgenabsorptionsspektroskopie-Feinstrukturbereich (near edge x-ray absorption fine structure) synonym für XANES	
Ox	oxidierte Spezies	
P	Porosität	
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	
PDF	XRD-Datenbankeintrag (powder diffraction file)	
PE	Polyethylen	
PRB	permeable reaktive Barriere	
PV	Porenvolumen	L
PVC	Polyvinylchlorid	
Q	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
R	Retardationsfaktor	
R	universelle Gaskonstante (8,314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Red	reduzierte Spezies	
RM	reaktives Material	
RZ	reaktive Zone	
SCM	Oberflächenkomplexierungsmodell (surface complexation model)	
SI	Sättigungsindex	
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C, K
t <sub>1/2</sub>	Halbwertszeit	s
t <sub>Db</sub>	Zeit bis zum Durchbruch des Schadstoffs im Ablauf	s
TDS	Summe gelöster Salze (total dissolved solids)	mg/L

TEM	Tunnelrasterelektronenmikroskopie	
U.S. DOE	Energieministerium der USA (United States Department of Energy)	
U.S. EPA	Umweltbehörde der USA (United States Environmental Protection Agency)	
V	Volumen	L
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit	m/s
$v_f$	Filtergeschwindigkeit	m/s
$V_{ges.}$	Gesamtdurchsatz oder –volumen durch eine Säule	L
$v_U$	effektive Geschwindigkeit der Uranfront	m/s
w	Massengehalt, Feststoffbeladung	mg/kg
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)	
XANES	kantennaher Röntgenabsorptionsspektroskopie-Feinstrukturbereich, synonym mit NEXAFS (x-ray absorption near edge structure)	
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie	
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	
XRD	Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction)	
z	Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Elektronen	
$\beta$	Massenkonzentration	mg/L
$\Delta G$	Freie Gibbsche Energie	J/mol
$\Psi_0$	Oberflächenpotenzial	V

## 12 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1: Speziation von Uran bei 20°C a) $10^{-8}$ mol/L (2,4 µg/L) in Wasser b) $1,31 \times 10^{-5}$ mol/L (3,11 mg/L) in Wasser im Gleichgewicht mit einem CO <sub>2</sub> -Partialdruck von $10^{-3,44}$ bar (36 Pa).....	13
Abb. 5-1: Grundprinzip einer permeablen reaktiven Wand .....	20
Abb. 5-2: Klassische PRB-Bauweisen a) vollfächig durchströmte Wand, b) Funnel-and-Gate-System (Roehl et al. 2005a).....	21
Abb. 6-1: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Eisen-Wasser-System bei 25°C und einer Aktivität der Eisenspezies von $10^{-5}$ mol/L. Gestrichelte Linien begrenzen die Stabilitätsfelder gelöster Spezies, durchgezogene Linien kennzeichnen die Prädominanzfelder von Festphasen. Im schattierten Bereich ist gelöstes Eisen stabil (Burmeier et al. im Druck).....	32
Abb. 6-2: Kristallstruktur des Fluorapatits (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F), Ansicht der (001)-Fläche. Die durchgezogenen Linien zwischen den Fluoratomen kennzeichnen die Einheitszelle des HAP (Lennie 2004). .....	40
Abb. 7-1: Langzeitversuch A – schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	50
Abb. 7-2: Langzeitversuch B – schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	52
Abb. 7-3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Radiotracerversuche .....	54
Abb. 7-4: In den Säulenversuchen eingesetzte Materialien .....	58
Abb. 8-1: Uranrückhalt (offene Symbole, rechte y-Achse) und Urankonzentration im Ablauf (geschlossene Symbole, linke y-Achse) der Säulen des Versuchs B. Gestrichelte vertikale Linien kennzeichnen den Beginn der Desorptionsphase mit uranfreiem KGW B. Der Quotient $\beta/\beta_0$ bezeichnet das Verhältnis der Urankonzentration im Ablauf zur Urankonzentration im Zulauf während der Sorptionsphase.....	66
Abb. 8-2: Verteilung des Urans über die Länge der Säulen nach Langzeitversuch A. a) Fe <sup>0</sup> -Säulen, b) HAP-Säulen. Die Filterschicht aus Sand ist mit S gekennzeichnet.....	68
Abb. 8-3: Verteilung des Urans über die Länge der Säulen nach Langzeitversuch B. a) Fe <sup>0</sup> -Säulen, b) HAP-Säulen. Werte aus Versuch A sind ebenfalls dargestellt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.....	68
Abb. 8-4: Fe <sup>0</sup> und HAP-Säulen nach den Langzeitversuchen.....	70
Abb. 8-5: ESEM-Aufnahmen ca. 4 h alter Proben der Säule A4 mit 70 Gew.-% Fe aus 17 cm (a) bzw. aus 40 cm (b) Höhe der reaktiven Zone. (Die Bilder haben einen unterschiedlichen Maßstab, die Partikel beider Bilder haben jedoch vergleichbare Korngrößen.) .....	71

Abb. 8-6: ESEM-Aufnahmen und zugehörige EDX-Spektren ca. 4 h alter Proben der Säule A4 mit 70 Gew.-% Fe <sup>0</sup> aus 1,4 cm Höhe (a, b) bzw. 17 cm Höhe (c, d, e, f) der reaktiven Zone.....	72
Abb. 8-7: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 0 bis 2 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule A5 mit 50 Gew.-% Fe (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), O (d), Ca (e) und U (f). .....	74
Abb. 8-8: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 0 bis 2 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule A5 mit 50 Gew.-% Fe (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), O (d), Ca (e) und U (f). .....	75
Abb. 8-9: ESEM-Aufnahme eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone I mit 5 Gew.-% Fe der Säule B3 (a), EDX-Punktspektren des Korns und der Oxidschicht (b) und EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (c), U (d), Si (e) und O (f). .....	76
Abb. 8-10: Ausschnittsvergrößerung der uranhaltigen Schicht in Abb. 8-9. EDX-Aufnahme bei 2000-facher Vergrößerung (a) und EDX-Linienspektrum entlang der 16,4 µm langen horizontalen Linie (b). .....	77
Abb. 8-11: Ausschnittsvergrößerung der Oxidphasen im Kornzwischenraum von Abb. 8-9. EDX-Aufnahme bei 4000-facher Vergrößerung (a), EDX-Linienspektrum entlang der 22,1 µm langen horizontalen Linie (b). .....	77
Abb. 8-12: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Schicht an der Oberfläche eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (b), U (c) und O (d). .....	78
Abb. 8-13: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Schicht an der Oberfläche eines Fe-Korns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Fe (b), U (c) und O (d). .....	79
Abb. 8-14: ESEM-Aufnahme der uranhaltigen Fe-Schicht an der Oberfläche eines Sandkorns aus 5,8 cm Höhe der reaktiven Zone der Säule B3 mit 5 Gew.-% Fe bei 3000-facher Vergrößerung (a). EDX-Linienspektren entlang der 58,6 µm langen horizontalen Linie der ESEM-Aufnahme (b). .....	80
Abb. 8-15: ESEM-Aufnahmen einer uranhaltigen HAP-Probe aus den ersten 2,2 cm der reaktiven Zone der Säule B1 mit 10 Gew.-% HAP (a bis e), EDX-Punktspektrum einer uranhaltigen Phase (f). .....	81
Abb. 8-16: ESEM-Aufnahme einer uranhaltigen HAP-Probe aus den ersten 2,2 cm der reaktiven Zone der Säule B1 mit 10 Gew.-% HAP (a), EDX-Elementverteilungsbilder für Ca (b), U (c) und P (d). .....	82
Abb. 8-17: Ausschnitt der Differenzkurve der Diffraktrogramme einer uranhaltigen HAP-Probe aus B1 (2,2 cm Höhe) und des	

Ausgangsmaterials. Die Buchstaben H, K, Ca und Mg stehen für die jeweilige Form des Metaautunits. ....	83
Abb. 8-18: Ausschnitt des Diffraktrogramms einer HAP-Probe aus Säule B1 (17,5 cm Höhe mit ca. 15 mg U/g HAP). Die Buchstaben P und Q stehen für HAP bzw. Quarz. ....	84
Abb. 8-19: Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A (a und b) und B (c und d) bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode. ....	85
Abb. 8-20: pH-Werte im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A (a und b) und Versuch B (c bis f). Senkrechte Linien zeigen eine veränderte Zusammensetzung des künstlichen Grundwassers an. ....	87
Abb. 8-21: Elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Säulen aus Versuch A (a und b) und Versuch B (c und d). Senkrechte Linien zeigen eine veränderte KGW-Zusammensetzung an. (Nahezu identische Abbildungen für die Säulen B1 und B3 befinden sich im Anhang A.4.2). ....	89
Abb. 8-22: Konzentration der Hauptkationen im Ablauf (Symbole) bzw. im Zulauf (durchgezogene Linien) der Säulen des Langzeitversuchs A. Säule A4 (a), A2 (b), A5 (c), A3 (d), A6 (e). Waagerechte gestrichelte Geraden geben die Sollkonzentration des KGW laut Synthesevorschrift an. ....	92
Abb. 8-23: Konzentration der Hauptkationen im Ablauf (Symbole) bzw. im Zulauf (durchgezogene Linien) der Säulen des Langzeitversuchs B. Säule B1 (a), B3 (b), B2 (c), B4 (d). Senkrechte Geraden kennzeichnen eine veränderte Zusammensetzung des KGW B, waagerechte gestrichelte Geraden geben die Sollkonzentration laut Synthesevorschrift an. ....	93
Abb. 8-24: Konzentration an gelöstem Eisen im Ab- und Zulauf der $Fe^0$ -Säulen B3 (a) und B4 (b) des Langzeitversuchs B. Die gestrichelte senkrechte Linie zeigt den Beginn der Desorptionsphase bei B4 an....	94
Abb. 8-25: Anionenkonzentration im Zulauf (offene Symbole) und im Ablauf (geschlossene Symbole) der Säulen des Langzeitversuchs B. Säule B1 (a), B3 (b), B2 (c), B4 (d). Senkrechte Linien bedeuten eine veränderte Zusammensetzung des KGW B bzw. den Beginn der Desorptionsphase, waagerechte Linien die Sollkonzentration laut Synthesevorschrift. ....	95
Abb. 8-26: Verlauf von Förderleistung und Druckverlust am Beispiel der Säule A6 mit 30 Gew.-% $Fe^0$ bei konstanter Leistung der Schlauchpumpe. ..	96
Abb. 8-27: Druckverlauf in den Säulen während des Versuchs A als Funktion der Versuchsdauer (a) und als Funktion des KGW-Durchsatzes je Gramm reaktivem Material (b). ....	97
Abb. 8-28: Druckverlauf und korrespondierende Volumenströme der $Fe^0$ -Säulen (a, c) und der HAP-Säulen (b, d) aus Versuch B als Funktion des	

KGW-Durchsatzes je Gramm reaktivem Material. Die senkrechte Linie kennzeichnet den Beginn der Desorptionsphase.....	98
Abb. 8-29: Photonenemissionsspektrum ca. drei Tage nach Herstellung des Radiotracers (Simon et al. 2003b).....	99
Abb. 8-30: $^{237}\text{U}$ -Aktivität im Ablauf der Säulen von T4 und T5 in kBq/kg bezogen auf den Versuchsbeginn von T4. Vertikale Linien kennzeichnen den Durchbruch der Uranfront bzw. den Beginn der Desorptionsphase....	101
Abb. 8-31: Verlauf der Uranfront durch die $\text{Fe}^0$ -Säulen T1 (a) und T2 (c), sowie die HAP-Säule T3 (e), dargestellt als zerfallskorrigierte Strahlungsintensität des Radiotracers $^{237}\text{U}$ zu verschiedenen Zeitpunkten. Proportionalität der summierten Zählraten zum Uraneintrag in die Säulen T1 (b), T2 (d) und T3 (f).....	104
Abb. 8-32: Verlauf der Uranfront durch die HAP-Säulen T4-B (a), T5-B (b), T4-A1 (c), T5-A1 (d), T4-A2 (e) und T5-A2 (f) dargestellt als zerfallskorrigierte Strahlungsintensität des Radiotracers über die Länge der Säule zu verschiedenen Zeitpunkten. ....	107
Abb. 8-33: Integrierte Strahlungsintensitäten bezogen auf den Uraneintrag in die Säulen von T4 (a, b) und T5 (c, d). Vertikale Linien kennzeichnen den Durchbruch der Uranfront und den Beginn der Desorption. ....	109
Abb. 8-34: Säule T5-A (a) und Säule T5-B (b) nach 370 h Versuchslaufzeit .....	111
Abb. 8-35: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T3 mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert.....	112

## 13 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Urangewinnung weltweit – Gesamtproduktion bis 2004 und Jahresproduktion 2004 nach (OECD / NEA 2001, Taylor et al. 2006)..11
Tab. 5-1: Permeable reaktive Barrieren für Uran .....25
Tab. 6-1: Studien zur Adsorption von Uran an Eisenoxiden .....37
Tab. 6-2: Literaturübersicht über Untersuchungen zur Reaktion von Apatit mit Schwermetallen .....41
Tab. 6-3: Übersicht der Reaktionsmechanismen von Schwermetallen mit HAP..42
Tab. 6-4: Verteilungsquotienten $K_D$ für die Reaktion von Uran mit HAP .....45
Tab. 7-1: Beschaffenheit und Dimensionen der verwendeten Säulen .....48
Tab. 7-2: Zusammensetzung der beiden künstlichen Grundwässer KGW A und KGW B laut Synthesevorschrift (Anhang A.2.1) im Vergleich zum PRB-Standort in Pécs.....49
Tab. 7-3: Übersicht der in den Langzeitversuchen A und B verwendeten Säulen. Bei den Säulen B2 und B4 ist die Beladungsphase mit a und die Desorptionsphase mit b gekennzeichnet. ....51
Tab. 7-4: Durchlässigkeitsbeiwert $k_f$ der reaktiven Materialien zu Beginn des Versuchs bei 23°C und bei 10°C .....52
Tab. 7-5: Übersicht der in den Radiotracerversuchen verwendeten Säulen. Die Buchstaben A und B stehen für KGW A bzw. KGW B.....56
Tab. 7-6: Übersicht der Versuchsbedingungen bei den Radiotracerversuchen. Die Beladungsphase ist mit A1 und die Desorptionsphase der gleichen Säule mit A2 gekennzeichnet. ....56
Tab. 8-1: Uranrückhalt in den Säulen am Ende der Langzeitversuche.....64
Tab. 8-2: Urankonzentrationen im Ablauf der HAP-Säulen (10 Gew.-% HAP) des Langzeitversuchs B .....65
Tab. 8-3: Redoxpotenzial im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B.....66
Tab. 8-4: pH-Werte im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B.....68
Tab. 8-5: Elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Säulen bei den Langzeitversuchen A und B.....70
Tab. 8-6: Konzentration der Hauptkationen und von Eisen im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs A. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls (k = 2) der ICP-AES Analysen.....71
Tab. 8-7: Konzentration der Hauptkationen und von Eisen im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs B. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls (k = 2) der ICP-AES Analysen.....71

Tab. 8-8: Konzentration der Anionen und TDS im Zu- und Ablauf der Säulen des Langzeitversuchs B. Angabe der Mittelwerte und des 95%-Konfidenzintervalls (k = 2) .....	95
Tab. 8-9: Bei der Photoaktivierung von natürlichem Uranoxid erzeugte Radionuklide (Simon et al. 2003b).....	100
Tab. 8-10: Durchbruch des $^{237}\text{U}$ -Tracers im Ablauf der Säulen von T4 und T5 ..	102
Tab. 8-11: Uraneintrag in die Säulen der Radiotracerversuche und Abschätzung des durchschnittlichen Uranrückhalts am Ende des Versuchs bzw. der jeweiligen Versuchsphase .....	105
Tab. 8-12: Anhand der Zählraten berechnete Uranverteilung in den Säulen der Radiotracerversuche .....	106
Tab. 8-13: Aus den gemessenen Zählraten berechnete Geschwindigkeit der Uranfront in den Säulen und daraus abgeleitete Ergebnisse. ....	114
Tab. 8-14: Stöchiometrische Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten k der Radiotracerversuche .....	116
Tab. 8-15: Säulenparameter der HAP-Säulen .....	117
Tab. 9-1: Uranrückhalt in den $\text{Fe}^0$ -Säulen bei unterschiedlichen $\text{Fe}^0$ -Gehalten, Urankonzentrationen und Filtergeschwindigkeiten .....	126
Tab. 9-2: $\text{CaCO}_3$ -Bildung in den $\text{Fe}^0$ -Säulen des Langzeitversuchs A.....	129
Tab. 9-3: Uranrückhalt in den mit KGW B betriebenen HAP-Säulen mit 10 Gew.-% HAP bei unterschiedlichen Urankonzentrationen und Filtergeschwindigkeiten .....	135
Tab. 9-4: Abhängigkeit der Sättigungsindizes von der Urankonzentration. Thermodynamische Modellierung der Reaktion von HAP mit dem KGW B in einem geschlossenen System (kein Gasaustausch) bei 19°C und I = 16 mmol/L.....	137
Tab. 9-5: Abhängigkeit der Sättigungsindizes von der Urankonzentration. Thermodynamische Modellierung der Reaktion von HAP mit dem KGW B im Gleichgewicht mit atmosphärischem $\text{CO}_2$ ( $p(\text{CO}_2)$ = 36 Pa) bei 19°C und I = 16 mmol/L. ....	137
Tab. 9-6: Uranrückhalt in Säulen mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom künstlichen Grundwassers .....	139
Tab. 9-7: Zusammensetzung von KGW A und KGW B im Vergleich – Synthesevorschrift und Messwerte der Langzeitversuche A und B....	139

## 14 Mineralverzeichnis

Name	Summenformel	Synonym	Ox.-Stufe
Akaganeit	$\beta\text{-FeOOH}$		
Aragonit	$\text{CaCO}_3$		
Brannerit	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$		U(IV)
Ca-Autunit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 10\text{-}12 \text{H}_2\text{O}$	Autunit	U(VI)
Calcit	$\text{CaCO}_3$		
Carbonat-Fluorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F}, \text{OH})_{2-x}$		
Chernikovit	$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \times 4 \text{H}_2\text{O}$	H-Autunit	U(VI)
Chloropyromorphit	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$		
Coffinit	$\text{USiO}_4 \times n \text{H}_2\text{O}$		U(IV)
Fe <sup>II</sup> -Hydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		Fe(II)
Fe <sup>III</sup> -Hydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		Fe(III)
Ferrihydrit	$5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$	amorphes Fe <sup>III</sup> -Hydroxid	Fe(III)
Fluorapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$		
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$		Fe(III)
Grüner Rost I	$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \times n \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	grüner Carbonatrost	Fe(II/III)
Grüner Rost II	$\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \times n \text{H}_2\text{O}$		Fe(II/III)
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Fe(III)
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$		
Hydroxylpyromorphit	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$		
K-Autunit	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times n \text{H}_2\text{O}$		
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$		
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		Fe(III)
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$		Fe(II/III)
Meta-Ankoleit	$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \times 3 \text{H}_2\text{O}$	K-Metaautunit	U(VI)
Meta-Autunit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 6\text{-}8 \text{H}_2\text{O}$		U(VI)
Meta-Schoepit	$(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_{12} \times 10 \text{H}_2\text{O}$		U(VI)
Meta-Uranocircit	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 6\text{-}8 \text{H}_2\text{O}$	Ba-Metaautunit	U(VI)
Perovskit	$\text{Ba}_2\text{ZnUO}_6$		U(VI)
Pyrit	$\text{FeS}_2$		Fe(II)
Saleeit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \times 10 \text{H}_2\text{O}$	Mg-Autunit	U(VI)
Schoepit	$(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_{12} \times 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \times n \text{H}_2\text{O}$		U(VI)
Siderit	$\text{FeCO}_3$		Fe(II)
Uraninit	$\text{UO}_{2+x}$		U(IV)

## 15 Literaturverzeichnis

- Abdelouas A., Lu Y., Lutze W. und Nuttall H. E. (1998): Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *Journal of Contaminant Hydrology* 35(1-3): 217-233.
- Abdelouas A., Lutze W., Nuttall E. und Gong W. (1999a): Réduction de l'U(VI) par le fer métallique: application à la dépollution des eaux (Remediation of U(VI)-contaminated water using zero-valent iron). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 328(5): 315-319.
- Abdelouas A., Lutze W., Nuttall E., Gong W., Fritz B. und Crovisier J.-L. (1999b): Réduction enzymatique de U(VI) dans des eaux souterraines. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 328(5): 321-326.
- Abdelouas A., Lutze W., Gong W., Nuttall E. H., Strietelmeier B. A. und Travis B. J. (2000): Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *The Science of The Total Environment* 250(1-3): 21-35.
- Achten C. und Altenbockum M. (2003): Natürliche Immobilisierung von Schwermetallen im Grundwasser auch bei niedrigen pH-Werten - NA bei anorganischen Stoffen? *Altlasten spektrum* 12(1): 5-12.
- Adams B., Yancey N., Conca J. und Wright J. (2006): PRB Containing Processed Fish Bones Sequesters Metals from Ground Water. *Technology News and Trends* (23): 5-7.
- Admassu W. und Breese T. (1999): Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 69(2): 187-196.
- AFCEE (2003): Mulch biowall at Altus Air Force Base, Landfill 3, Oklahoma. Air Force Center for Environmental Excellence, Cost and performance summary report.
- Agrawal A., Ferguson W. J., Gardner B. O., Christ J. A., Bandstra J. Z. und Tratnyek P. G. (2002): Effects of Carbonate Species on the Kinetics of Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology* 36(20): 4326-4333.
- Aklil A., Mouflih M. und Sebti S. (2004): Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 112(3): 183-190.
- Allen G. C., Scott T. B., Lee D. F. und Randall M. G. (2004): The extraction of uranium from groundwaters on iron surfaces. *Philosophical Magazine Letters* 84(11): 691-696.
- Allison J. D., Brown D. S. und Novo-Gradac K. J. (1991): MINTEQA2 / PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. U.S. Environmental Protection Agency, Database of computer programme, EPA/600/3-91/021, Athens, GA, USA.
- Alowitz M. J. und Scherer M. M. (2002): Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. *Environmental Science & Technology* 36(3): 299-306.
- Arey S. J., Seaman J. C. und Bertsch P. M. (1999): Immobilization of Uranium

- in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Additon. *Environmental Science & Technology* 33(2): 337-342.
- ATSDR (1999): Toxicological profile for uranium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxiological profile*, Atlanta, Georgia.
- Bargar J. R., Reitmeyer R. L., Fuller C. C., Redden G. D., Davis J. A. und Piana M. J. (1997): Remediation and Reactive Transport of Uranium (VI) in Groundwaters, *SSRL Activity Report*, Bd. 7 - Experimental Progress Reports, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Standford, Kalifornien, 311-315.
- Bargar J. R., Reitmeyer R. und Davis J. A. (1999): Spectroscopic Confirmation of Uranium(VI)-Carbonato Adsorption Complexes on Hematite. *Environmental Science & Technology* 33(14): 2481-2484.
- Bargar J. R., Reitmeyer R., Lenhart J. J. und Davis J. A. (2000): Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(16): 2737-2749.
- Bargar J. R., Fuller C. C. und Davis J. A. (2002): Mechanism of uranium sorption by apatite materials from a permeable reactive barrier demonstration at Fry Canyon, Utah. *Eos, Transactions, American Geophysical Union* 83(47): Abstract B51B-0715.
- Barnett M. O., Jardine P. M. und Brooks S. C. (2002): U(VI) Adsorption to Heterogeneous Subsurface Media: Application of a Surface Complexation Model. *Environmental Science & Technology* 36(5): 937-942.
- Basta N. T. und McGowen S. L. (2004): Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* 127(1): 73-82.
- Beitinger E. (1998): Permeable Treatment Walls - Design, Construction and Costs, *NATO/CCMS Pilot Study. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III)*. 1998 Special Session. Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers., Bd. 229, Vienna, Austria, 6-16.
- Benner S. G., Blowes D. W., Gould W. D., Herbert R. B. und Ptacek C. J. (1999): Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and Acid mine drainage. *Environmental Science & Technology* 33(16): 2793-2799.
- Bermejo-Barrera A., Yebra-Biurrun M. C. und Fraga-Trillo L. M. (1990): Spectrophotometric determination of uranium in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 239: 321-323.
- Betcher R. N., Gascoyne M. und Brown D. (1988): Uranium in groundwaters of southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 25: 2089-2103.
- Beyenal H., Sani R. K., Peyton B. M., Dohnalkova A. C., Amonette J. E. und Lewandowski Z. (2004): Uranium Immobilization by Sulfate-Reducing Biofilms. *Environmental Science & Technology* 38(7): 2067-2074.
- BfS (2003): *Strahlung und Strahlenschutz*. 2, Bundesamt für Strahlenschutz Salzgitter.

- Biermann V., Simon F. G., Csövári M., Csicsák J., Földing G. und Simoncsics G. (2005): Long-term performance of reactive materials in PRBs for uranium remediation, in: Merkel B. J. und Hasche-Berger A. (Hrg.), *Uranium in the environment - mining impact and consequences*, Springer, Berlin, 275-285.
- Birke V., Burmeier H. und Rosenau D. (2003): Design, Construction and Operation of Tailored Pemeable Reactive Barriers, in: Prokop G., Bittens M., Cofalka P., Roehl K. E., Schamann M. und Younger P. L. (Hrg.), *Summary Report of the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Innovative Groundwater Management Technologies"*, Katowice, June 24-28 2002, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Bd. TGA C68, Zenrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen, Tübingen, 64-94.
- Birke V., Burmeier H., Niederbacher P., Wegner M., Maier M., Kühlers D., Eggers J., Maier D., Weindl J. und Koch M. (2004): Zur Abreinigungsleistung durchströmter Reinigungswände (PRB): Hinweise und Rückschlüsse für die Sanierungspraxis und weitere Entwicklung. *Altlasten spektrum* 13(6): 301-317.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G., McRae C. W. T., Bennett T. A. und Puls R. W. (2000): Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* 45(1-2): 123-137.
- Bostick W. D., Jarabek R. J., Fiedor J. N., Farrell J. und Helferich R. (1997): Zero-valent iron for the removal of soluble uranium in simulated DOE site groundwater, International Containment Technology Conference and Exhibition, St. Petersburg, Florida, USA, 767-773.
- Bostick W. D., Stevenson R. J., Jarabek R. J. und Conca J. L. (2000): Use of Apatite and bone char for the removal of soluble radionuclides in authentic and simulated DoE groundwater. *Advances in Environmental Research* 3(4): 488-498.
- Bronstein K. (2005): Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Student paper, Washington, DC.
- Brooks S. C., Fredrickson J. K., Carroll S. L., Kennedy D. W., Zachara J. M., Plymale A. E., Kelly S. D., Kemner K. M. und Fendorf S. (2003): Inhibition of Bacterial U(VI) Reduction by Calcium. *Environmental Science & Technology* 37(9): 1850-1858.
- Brown J. R., Fyfe W. S., Murray F. und Kronberg B. I. (1981): Immobilization of U-Th-Ra in mine wastes. *Canadian Mining Journal* 102(3): 71-76.
- Bruno J., De Pablo J., Duro L. und Figuerola E. (1995): Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)<sub>3</sub> surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(20): 4113-4123.
- Burmeier H., Birke V., Dahmke A., Ebert M., Teutsch G., Finkel M. und Schad H. (im Druck): Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten. Bd. 1, Universität Lüneburg, Fakultät III (Umwelt und Technik).

- Burns P. C. (1999): The crystal chemistry of uranium, in: Burns P. C. und Finch R. J. (Hrg.), *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in Mineralogy*, Bd. 38, American Chemical Society, Washington, D.C., 23-89.
- Cantrell K. J., Kaplan D. I. und Wietsma T. W. (1995): Zero-Valent Iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 42(2): 201-212.
- Cao X., Ma L. Q., Chen M., Singh S. P. und Harris W. G. (2002): Impacts of Phosphate Amendments on Lead Biogeochemistry at a Contaminated Site. *Environmental Science & Technology* 36(24): 5296-5304.
- Carey M. A., Fretwell B. A., Mosley N. G. und Smith J. W. N. (2002): Guidance on the use of permeable reactive barriers for remediating contaminated groundwater. Environment Agency, UK, National Grounwater & Contaminated Land Centre report, NC/01/51, Bristol, GB.
- Catalano J. G., Trainor T. P., Eng P. J., Waychunas G. A. und Brown J., Gordon E. (2005): CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1102) surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(14): 3555-3572.
- Chen X., Wright J. V., Conca J. L. und Peurrung L. M. (1997a): Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environmental Science & Technology* 31(3): 624-631.
- Chen X., Wright J. V., Conca J. L. und Peurrung L. M. (1997b): Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air and Soil Pollution* 98: 57-78.
- Cheng T. C., Barnett M. O., Roden E. E. und Zhuang J. (2004): Effects of Phosphate on Uranium(VI) Adsorption to Goethite-Coated Sand. *Environmental Science & Technology* 38(22): 6059-6065.
- Cherry J. A., Vales E. S. und Gillham R. W. (1993): System for treating polluted groundwater, Patent WO 93/22241, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 11.11.1993.
- Cheung C. W., Chan C. K., Porter J. F. und McKay G. (2001): Combined Diffusion Model for the Sorption of Cadmium, Copper, and Zinc Ions onto Bone Char. *Environmental Science & Technology* 35(7): 1511-1522.
- Cheung C. W., Porter J. F. und McKay G. (2002): Removal of Cu(II) and Zn(II) Ions by Sorption onto Bone Char Using Batch Agitation. *Langmuir* 18(3): 650-656.
- Clark D. L., Hobart D. E. und Neu M. P. (1995): Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry. *Chemical Reviews* 95(1): 25-48.
- Coetzee H., Wade P. und Winde F. (2002): 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. und Wolkersdorfer C. (Hrg.), *Uranium in the Aquatic Environment*, Springer, Berlin, 59-64.
- Cohen A. D. (1991): Method for in-situ removal of hydrocarbon contaminants from groundwater, US Patent 5057227, University of South Carolina, Columbia, S. C., USA.

- Conca J. L. und Wright J. (2006): An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry* 21(8): 1288-1300.
- Cornell R. M. und Schwermann U. (1996): *The Iron Oxides*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.
- Cotter-Howells J. und Caporn S. (1996): Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry* 11(1-2): 335-342.
- Csövári M., Csicsák J., Földing G. und Simoncsics G. (2005): Experimental iron barrier in Pécs, Hungary case study, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), *Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 265-283.
- Cui D. und Spahiu K. (2002): The reduction of U(VI) on corroded iron under anoxic conditions. *Radiochimica Acta* 90(09-11): 623-628.
- da Rocha N. C. C., de Campos R. C., Rossi A. M., Moreira E. L., Barbosa A. d. F. und Moure G. T. (2002): Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment. *Environmental Science & Technology* 36(7): 1630-1635.
- Dahlkamp F. J. (1993): *Uranium ore deposits*, Springer-Verlag Berlin.
- Dahmke A. (1997): Aktualisierung der Literaturstudie "Reaktive Wände", pH-Redox-reaktive Wände. Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 33/97, Karlsruhe.
- Day S. R., O'Hannessin S. F. und Marsden L. (1999): Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* B67: 285-297.
- Deydier E., Guilet R. und Sharrock P. (2003): Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: "an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent". *Journal of Hazardous Materials* 101(1): 55-64.
- DIN 18130-1 (1996), Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts, Teil 1: Laborversuche. Norm, Beuth Verlag.
- DIN 32645 (1994), *Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*. Norm, DIN: Deutsches Institut für Normung e. V.
- Dodge C. J., Francis A. J., Gillow J. B., Halada G. P., Eng C. und Clayton C. R. (2002): Association of Uranium with Iron Oxides Typically Formed on Corroding Steel Surfaces. *Environmental Science & Technology* 36(16): 3504-3511.
- Dorozhkin S. V. und Epple M. (2002): Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates. *Angewandte Chemie International Edition* 41(17): 3130-3146.
- Drissi S. H., Refait P., Abdelmoula M. und Genin J. M. R. (1995): The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corrosion Science* 37(12): 2025-2041.
- Drot R., Simoni E., Alnot M. und Ehrhardt J. J. (1998): Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate

- Surfaces: XPS and Optical Spectroscopy Studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 205(2): 410-416.
- Duff M. C., Coughlin J. U. und Hunter D. B. (2002): Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(20): 3533-3547.
- Dwyer B. P., Marozas D. C., Cantrell K. und Stewart W. (1996): Laboratory and field scale demonstration of reactive barrier systems. Sandia National Laboratory, Technical Report, SAND--96-2500, Albuquerque, New Mexico.
- Dzombak D. A. und Morel F. M. M. (1990): *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley.
- Eighmy T. T. und Eusden Jr. D. J. (2004): Phosphate stabilization of municipal solid waste combustion residues: geochemical principles, in: Gieré R. und Stille P. (Hrg.), *Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective*, Special Publications, Bd. 236, Geological Society, London, 435-473.
- ESTCP (2003): In-situ bioremediation of MTBE in groundwater. Environmental Security Technology Certification Program, US Department of Defense, ESTPC Cost and Performance Report, CU-0013.
- EU (1980): Richtlinie 80/68/EWG des Rates vom 17. Dezember 1979 über den Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe. Amtsblatt Nr. L 020 vom 26.01.1980: 43-48.
- EU (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt Nr. L 327 vom 22.12.2000: 1-73.
- Farrell J., Bostick W. D., Jarabek R. J. und Fiedor J. N. (1999): Uranium removal from groundwater using zero valent iron media. *Ground Water* 37(4): 618- 624.
- Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J. C., Mazerolles L., Trocellier P., Maireles-Torres P. und Jones D. J. (1999): Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites. *Solid State Sciences* 1(1): 71-83.
- Fetter C. W. (1999): *Contaminant hydrogeology*. 2, Prentice Hall Upper Saddle River, New Jersey.
- Fiedor J. N., Bostick W. D., Jarabek R. J. und Farrell J. (1998): Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using x-ray photoelectron spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 32(10): 1466-1473.
- Finch R. J. und Murakami T. (1999): Systematics and paragenesis of uranium minerals, in: Burns P. C. und Finch R. J. (Hrg.), *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in Mineralogy*, Bd. 38, American Chemical Society, Washington, D.C., 91-179.
- Frengstad B., Midtgard Skrede A. K., Banks D., Reidar Krog J. und Siewers U. (2000): The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. *The Science of The Total Environment* 246(1): 21-40.

- FRTR (2004a): Evaluation of permeable reactive barrier performance. Federal Remediation Technologies Roundtable, Tri-Agency Permeable Barrier Initiative, EPA-542-R-04-004.
- FRTR (2004b): Abstracts of remediation case studies, volume 8. Federal Remediation Technologies Roundtable, U.S. Environmental Protection Agency, U.S. Department of Defense, U.S. Department of Energy, U.S. Department of Interior und National Aeronautics and Space Administration, EPA-542-R-04-012.
- Fruchter J. S., Cole C. R., Williams M. D., Vermeul V. R., Teel S. S., Amonette J. E., Szecsody J. E. und Yabusaki S. B. (1997): Creation of a subsurface permeable treatment barrier using in situ redox manipulation, International Containment Technology Conference and Exhibition, St. Petersburg, Florida, USA, 704-710.
- Fuller C. C., Bargar J. R., Davis J. A. und Piana M. J. (2002a): Mechanisms of Uranium Interactions with Hydroxyapatite: Implications for Groundwater Remediation. *Environmental Science & Technology* 36(2): 158-165.
- Fuller C. C., Piana M. J., Bargar J. R., Davis J. A. und Kohler M. (2002b): Evaluation of apatite materials for use in permeable reactive barriers for the remediation of uranium-contaminated groundwater, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 255-280.
- Fuller C. C., Bargar J. R. und Davis J. A. (2003a): Molecular-Scale Characterization of Uranium Sorption by Bone Apatite Materials for a Permeable Reactive Barrier Demonstration. *Environmental Science & Technology* 37(20): 4642-4649.
- Fuller C. C., Bargar J. R. und Davis J. A. (2003b): Remediation of Uranium-contaminated Water at Fry Canyon, Utah. Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SLAC, Stanford University, Stanford, CA, [http://www-ssrl.slac.stanford.edu/research/highlights\\_archive/u\\_ha\\_prb.html](http://www-ssrl.slac.stanford.edu/research/highlights_archive/u_ha_prb.html), letzter Zugriff am 15.01.2007.
- Furukawa Y., Kim J.-w., Watkins J. und Wilkin R. T. (2002): Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology* 36(24): 5469-5475.
- Gabriel U., Gaudet J.-P., Spadini L. und Charlet L. (1998): Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology* 151(1-4): 107-128.
- Gauglitz R., Holterdorf M., Franke W. und Marx G. (1992): Immobilization of Heavy Metals by Hydroxylapatite. *Radiochimica Acta* 58/59: 253-257.
- Gauglitz R., Holterdorf M., Franke W. und Marx G. (1993): Untersuchung der Verstärkung der Rückhaltewirkung des Nahbereichs eines Endlagers in einem Salzdom gegenüber mehrwertigen Kationen durch Hydroxylapatit. Freie Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Fachgebiet Radiochemie, Abschlussbericht, Projekt 02 E 8030 3, Berlin.
- Gauglitz R. und Müller-Hoeppen N. (1999): Ein neuer Ansatz zur Bewertung der

- Wirksamkeit von Barrieren im Endlager (02 E 9087). Grundlagen der Bewertung von Hydroxylapatit als chemische Barriere gegenüber Schwermetallen. Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe mbH Peine (DBE), Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Bonn, Abschlussbericht. Technischer Anhang 3, 02 E 9087.
- Gavaskar A., Gupta N., Sass B., Janosy R. und Hicks J. (2000): Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. Battelle, Final Report, Columbus, Ohio.
- Gavaskar A., Sass B., Gupta N., Drescher E., Yoon W.-S., Sminchak J., Hicks J. und Condit W. (2002): Evaluating the longevity and hydraulic performance of permeable reactive barriers at Department of Defense sites. Battelle, Final Report, Columbus, Ohio.
- Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J. und O'Sullivan D. (1998): Permeable Barriers for Groundwater Remediation (Design, Construction, and Monitoring), Battelle Press Columbus, Ohio.
- Genc O., Yalcinkaya Y., Buyuktuncel E., Denizli A., Arica M. Y. und Bektas S. (2003): Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass: characterization and comparison. International Journal of Mineral Processing 68(1-4): 93-107.
- Giammar D. (2001): Geochemistry of uranium at mineral-water interfaces: rates of sorption-desorption and dissolution-precipitation reaction, California Institute of Technology, Ph. D. Thesis.
- Giammar D. E. und Hering J. G. (2001): Time Scales for Sorption - Desorption and Surface Precipitation of Uranyl on Goethite. Environmental Science & Technology 35(16): 3332-3337.
- Gillham R. W. und O'Hannesin S. F. (1992): Metal-catalysed abiotic degradation of halogenated organic compounds, IAH Conference Modern Trends in Hydrogeology, Hamilton, Ontario, Canada, 94-103.
- Gillham R. W. (1993): Cleaning halogenated contaminants from groundwater, US Patent 5266213.
- Gillham R. W. und O'Hannesin S. F. (1994): Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. Groundwater 32(6): 958-967.
- Gmelin L. und Pietsch E. (1936): Uran und Isotope: mit einem Anhang über Transurane. 8. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. U: Uran: System-Nummer 55 mit 34 Ergänzungsbänden, Gmelin-Institut für anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Verlag Chemie, Berlin.
- Grenthe I., Fuger J., Konings R. J. M., Lemire R. J., Muller A. B., Nguyen-Trung C. und Wanner H. (1992): Chemical Thermodynamics of Uranium. Chemical Thermodynamics, OECD Nuclear Energy Agency. Bd. 1, North-Holland Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, London, New York, Tokyo.
- Gu B., Liang L., Dickey M. J., Yin X. und Dai S. (1998): Reductive precipitation of uranium(VI) by zero-valent iron. Environmental Science & Technology 32(21): 3366-3373.
- Gu B., Phelps T. J., Liang L., Dickey M. J., Roh Y., Kinsall B. L., Palumbo A. V.

- und Jacobs G. K. (1999): Biochemical dynamics in zero-valent iron columns: Implications for permeable reactive barriers. *Environmental Science & Technology* 33(13): 2170-2177.
- Gu B., Watson D. B., Phillips D. H. und Liang L. (2002): Biogeochemical, mineralogical, and hydrological characteristics of an iron reactive barrier used for treatment of uranium and nitrate, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 305-342.
- Gu B. und Chen J. (2003): Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(19): 3575-3582.
- Gu B., Yan H., Zhou P., Watson D. B., Park M. und Istok J. (2005): Natural Humics Impact Uranium Bioreduction and Oxidation. *Environmental Science & Technology* 39(14): 5268-5275.
- Gui J. und Devine T. M. (1994): The influence of sulfate ions on the surface enhanced raman spectra of passive films formed on iron. *Corrosion Science* 36(3): 441-462.
- Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D. A. und Rand M. H. (2003): Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. *Chemical Thermodynamics*, OECD Nuclear Energy Agency. Bd. 5, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, London, New York, Tokyo.
- Hakonson-Hayes A. C., Fresquez P. R. und Whicker F. W. (2002): Assessing potential risks from exposure to natural uranium in well water. *Journal of Environmental Radioactivity* 59(1): 29-40.
- Hamon R. E., McLaughlin M. J. und Cozens G. (2002): Mechanisms of Attenuation of Metal Availability in In Situ Remediation Treatments. *Environmental Science & Technology* 36(18): 3991-3996.
- Hantsch K.-U., Ullrich B. und Ullrich B. (2005): Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung reaktiver Materialien zur Uran- und Arsenimmobilisierung. Mineralogische Charakterisierung von Fällungsprodukten aus Batch- und Säulenversuchen. *Altlasten spektrum* 14(2): 87-97.
- Health Canada (1999): Uranium, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Supporting Documentation. Health Canada, Supporting Documentation, Ottawa, Canada.
- Hedges R. E. M. und Millard A. R. (1995): Bones and Groundwater: Towards the Modelling of Diagenetic Processes. *Journal of Archaeological Science* 22(2): 155-164.
- Hedin R. S., Watzlaf G. R. und Nairn R. W. (1994): Passive treatment of acid mine drainage with lime stone. *Journal of Environmental Quality* 23: 1338-1345.
- Herbert Jr. R. B., Benner S. G. und Blowes D. W. (2000): Solid phase iron-sulfur geochemistry of a reactive barrier for treatment of mine drainage. *Applied Geochemistry* 15(9): 1331-1343.
- Ho C. H. und Miller N. H. (1986): Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. *Journal of Colloid and Interface*

- Science 110(1): 165-171.
- Hodson M. E., Valsami-Jones É. und Cotter-Howells J. D. (2000): Bonemeal Additions as a Remediation Treatment for Metal Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology* 34(16): 3501-3507.
- Höll W. H. (2004): Ionen austausch, in: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrg.), *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung*, Bd. 6, Oldenbourg Industrieverlag, München, 239-273.
- Holterdorf M. (1990): Untersuchungen zur Immobilisierung von Schwermetallen durch trägergebundenes amorphes Calciumphosphat. Fachbereich Geowissenschaften, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit.
- Hölting B. (2005): *Hydrogeologie. Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie.* 6. Auflage, Elsevier München.
- Hsi C.-K. D. und Langmuir D. (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(9): 1931-1941.
- Huikuri P., Salonen L. und Raff O. (1998): Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis. *Desalination* 119(1-3): 235-239.
- Huikuri P. und Salonen L. (2000): Removal of Uranium from Finnish Groundwaters in Domestic Use with a Strong Base Anion Resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 245(2): 385-393.
- IAEA (1993): *Uranium extraction technology.* International Atomic Energy Agency, Technical Report, 359, Wien.
- IAEA (2001a): *Assessment of Uranium Deposit Types and Resources — A Worldwide Perspective.* International Atomic Energy Agency, IAEA TECDOC Series, 1258, Wien.
- IAEA (2001b): *Analysis of Uranium Supply to 2050.* International Atomic Energy Agency, Wien.
- IAEA (2002): *Technologies for the Treatment of Effluents from Uranium Mines, Mills and Tailings.* International Atomic Energy Agency, IAEA TECDOC Series, 1296, Wien.
- IAEA (2004): *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills.* International Atomic Energy Agency, IAEA TECDOC Series, 1419, Wien.
- IAEA (2005a): *Developments in Uranium Resources, Production, Demand and the Environment.* International Atomic Energy Agency, IAEA TECDOC Series, 1425, Wien.
- IAEA (2005b): *Recent Developments in Uranium Exploration, Production and Environmental Issues.* International Atomic Energy Agency, IAEA TECDOC Series, 1463, Wien.
- Ioannidis T. A. und Zouboulis A. I. (2003): Detoxification of a highly toxic lead-loaded industrial solid waste by stabilization using apatites. *Journal of Hazardous Materials* 97(1-3): 173-191.
- Istok J. D., Senko J. M., Krumholz L. R., Watson D., Bogle M. A., Peacock A., Chang Y.-J. und White D. C. (2004): In Situ Bioreduction of Technetium and Uranium in a Nitrate-Contaminated Aquifer. *Environmental Science*

- & Technology 38(2): 468 -475.
- ITRC (1999): Regulatory guidance for permeable reactive barriers designed to remediate inorganic and radionuclide contamination. Interstate Technology and Regulatory Cooperation, Permeable Reactive Barriers Work Team, Technical / Regulatory Guideline, PRB-3.
- ITRC (2005): Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned / New Directions. Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team, Technical / Regulatory Guideline, PRB-4, Washington, D.C.
- Jarvis A. P., Moustafa M., Orme P. H. A. und Younger P. L. (2006): Effective remediation of grossly polluted acidic, and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost, permeable reactive barrier in Northumberland, UK. Environmental Pollution 143(2): 261-268.
- Jeanjean J., Rouchaud J. C., Tran L. und Fedoroff M. (1995): Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters 201(6): 529-539.
- Jeanjean J., McGrellis S., Rouchaud J. C., Fedoroff M., Rondeau A., Perocheau S. und Dubis A. (1996): A Crystallographic Study of the Sorption of Cadmium on Calcium Hydroxyapatites: Incidence of Cationic Vacancies. Journal of Solid State Chemistry 126(2): 195-201.
- Jekel M., Van Dyck-Jekel H. und Haberer K. (1989): Entfernung von anorganischen Spurenstoffen einschließlich Radionukliden bei der Trinkwasseraufbereitung. DVGW-Schriftenreihe Wasser, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. Bd. 62, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser Bonn.
- Jekel M. (2004): Flockung, Sedimentation und Flotation, in: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrg.), Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Bd. 6, Oldenbourg Industrieverlag, München, 63-114.
- Jekel M. und Haberer K. (2004): Entfernung anorganischer Mikroverunreinigungen und von Radionukliden, in: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrg.), Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Bd. 6, Oldenbourg Industrieverlag, München, 551-587.
- Jerden J., J. L., Sinha A. K. und Zelazny L. (2003): Natural immobilization of uranium by phosphate mineralization in an oxidizing saprolite-soil profile: chemical weathering of the Coles Hill uranium deposit, Virginia. Chemical Geology 199(1-2): 129-157.
- Jerden J., James L. und Sinha A. K. (2003): Phosphate based immobilization of uranium in an oxidizing bedrock aquifer. Applied Geochemistry 18(6): 823-843.
- Jianguo Z., Shaoqiang C., Jing Q. und Song R. (2004): Study on the technology for the development of macroporous resin adsorption for high purification of uranium effluent, in: IAEA International Atomic Energy Agency (Hrg.), Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, IAEA, Wien, 75-87.

- Johnson P. C., Miller K. D. und Bruce C. L. (2004): A practical approach to the design, monitoring, and optimization of in situ MTBE aerobic biobarriers. Naval Facilities Engineering Service Center, Technical Report, TR-2257-ENV, Port Hueneme, Kalifornien.
- Joye J. L., Naftz D. L., Davis J. A., Freethey G. W. und Rowland R. C. (2002): Development and performance of an iron oxide / phosphate reactive barrier for the remediation of uranium-contaminated groundwater, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, Academic Press, San Diego, 195-219.
- Kalin M., Kießig G. und Küchler A. (2002): Ecological water treatment processes for underground uranium mine water: progress after three years of operating a constructed wetland, in: Merkel B. J., Planer-Friedrich B. und Wolkersdorfer C. (Hrg.), Uranium in the Aquatic Environment, Springer, Berlin, 587-596.
- Kalin M., Wheeler W. N. und Meinrath G. (2004): The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of Environmental Radioactivity* 78(2): 151-177.
- Kamolpornwijit W., Liang L., West O. R., Moline G. R. und Sullivan A. B. (2003): Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology* 66(3-4): 161-178.
- Kamolpornwijit W., Liang L., Moline G. R., Hart T. und West O. R. (2004): Identification and Quantification of Mineral Precipitation in  $Fe^0$  Filings from a Column Study. *Environmental Science & Technology* 38: 5757-5765.
- Kaplan D. I. und Serkiz S. M. (2001): Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248(3): 529-535.
- Küllerich O., Larsen J. W. und Nielsen C. (2000): Field results from the use of a permeable reactive wall, in: Wickramanayake G. B., Gavaskar A. R. und Chen A. S. C. (Hrg.), Chemical Oxidation and Reactive Barriers - Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Battelle Press, Columbus, Richland, 377-384.
- Klausen J., Vikesland P. J., Kohn T., Burris D. R., Ball W. P. und Roberts A. L. (2003): Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Solution Composition Effects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds. *Environmental Science & Technology* 37(6): 1208-1218.
- Knox A. S., Kaplan D. I., Adriano D. C., Hinton T. G. und Wilson M. D. (2003): Apatite and Phillipsite as Sequestering Agents for Metals and Radionuclides. *Journal of Environmental Quality* 32(2): 515-525.
- Köber R., Schlicker O., Ebert M. und Dahmke A. (2002): Degradation of chlorinated ethylenes by  $Fe^0$ : inhibition processes and mineral precipitation. *Environmental Geology* 41(6): 644-652.
- Kohn T., Livi K. J. T., Roberts A. L. und Vikesland P. J. (2005): Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Corrosion Product Development. *Environmental Science & Technology* 39(8): 2867-2879.

- Korkisch J., Hecht F. und Sorantin H. (1972): Handbuch der Analytischen Chemie, Dritter Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Elemente der sechsten Nebengruppe, Band VI bß: Uran. Handbuch der Analytischen Chemie, Bd. 3, Fresenius W., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Korte N. E. (2001): Zero-valent iron permeable reactive barriers: a review of performance. Oak Ridge National Laboratory, Environmental Sciences Division, Technical Report / Environmental Sciences Division Publication, ORNL/TM-2000/345, Oak Ridge, Tennessee.
- Koß V. (1993): Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System. Wissenschaftliche Schriftenreihe Umwelttechnik. Bd. 1, Köster Berlin.
- Krestou A., Xenidis A. und Panias D. (2004): Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite. Minerals Engineering 17(3): 373-381.
- Kryvoruchko A. P., Yurlova L. Y., Atamanenko I. D. und Kornilovich B. Y. (2004): Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water. Desalination 162: 229-236.
- Langmuir D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 42(6): 547-569.
- Langmuir D. (1997): Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice-Hall Inc. Upper Saddle River.
- Laperche V. und Traina S. J. (1998): Immobilization of Pb by hydroxylapatite, in: Jenne E. A. (Hrg.), Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms and Model Applications, Academic Press, San Diego, 255-276.
- Lee S. Y. und Bondietti E. A. (1983): Removing uranium from drinking water by metal hydroxides and anion exchange resin. Journal of the American Water Works Association 75: 536-540.
- Lee Y. J., Elzinga E. J. und Reeder R. J. (2005): Sorption Mechanisms of Zinc on Hydroxyapatite: Systematic Uptake Studies and EXAFS Spectroscopy Analysis. Environmental Science & Technology 39(11): 4042-4048.
- Lenhart J. J. und Honeyman B. D. (1999): Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta 63(19-20): 2891-2901.
- Lennie A. R. (2004): Apatite  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ . mineral web - a web site for 3-D display of mineral structures, <http://www.minweb.co.uk/phosphates/apatite.html>, letzter Zugriff am 11.09.2006.
- Leyva A. G., Marrero J., Smichowski P. und Cicerone D. (2001): Sorption of Antimony onto Hydroxyapatite. Environmental Science & Technology 35: 3669-3675.
- Li L. und Benson C. H. (2005): Impact of fouling on the long-term hydraulic behaviour of permeable reactive barriers, in: Boshoff G. A. und Bone B. D. (Hrg.), Permeable Reactive Barriers, IAHS Series of Proceedings and Reports, IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, UK, 23-31.

- Liang L., Korte N. E., Moline G. R. und West O. R. (2001): Long-term monitoring of permeable reactive barriers - progress report. Oak Ridge National Laboratory, Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory Report, Environmental Sciences Division Publication, ORNL/TM-2001/1, Oak Ridge, Tennessee.
- Liang L., Sullivan A. B., West O. R., Moline G. R. und Kamolpornwijit W. (2003): Predicting the Precipitation of Mineral Phases in Permeable Reactive Barriers. *Environmental Engineering Science* 20(6): 635-653.
- Liang L., Moline G. R., Kamolpornwijit W. und West O. R. (2005): Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation. *Journal of Contaminant Hydrology* 78(4): 291-312.
- Liger E., Charlet L. und Van Cappellen P. (1999): Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(19-20): 2939-2955.
- Lin Z. und Puls R. W. (2003): Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research* 7(4): 825-834.
- Locock A. J. und Burns P. C. (2003): The crystal structure of synthetic autunite,  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . *American Mineralogist* 88: 240-244.
- Logue B. A., Smith R. W. und Westall J. C. (2004): U(VI) adsorption on natural iron-coated sands: comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials. *Applied Geochemistry* 19(12): 1937-1951.
- Longtin J. (1990): Occurrence of radionuclides in drinking water, a national study, in: Cothorn C. R. und Rebers P. A. (Hrg.), *Radon, radium, and uranium in drinking water*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, U.S.A., 97-139.
- Lovley D. R. und Phillips E. J. P. (1992a): Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology* 58(3): 850-856.
- Lovley D. R. und Phillips E. J. P. (1992b): Bioremediation of uranium contamination with enzymatic uranium reduction. *Environmental Science & Technology* 26(11): 2228-2234.
- Lower S. K., Maurice P. A. und Traina S. J. (1998a): Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: direct evidence of homogeneous nucleation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(10): 1773-1780.
- Lower S. K., Maurice P. A., Traina S. J. und Carlson E. H. (1998b): Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies. *American Mineralogist* 83(1-2): 147.
- Lusvardi G., Malavasi G., Menabue L. und Saladini M. (2002): Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite. *Waste Management* 22(8): 853-857.
- Lutze W., Gong W. und Nuttal E. H. (2002): Microbially mediated reduction and immobilization of uranium in groundwater, in: Merkel B., Planer-Friedrich B. und Wolkersdorfer C. (Hrg.), *Uranium in the aquatic*

- environment, Springer, Berlin, 437-446.
- Ma Q. Y., Traina S. J. und Logan T. J. (1993): In Situ Lead Immobilization by Apatite. *Environmental Science & Technology* 27(9): 1803-1810.
- Ma Q. Y., Logan T. J., Traina S. J. und Ryan J. A. (1994a): Effects of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  on  $\text{Pb}^{2+}$  Immobilization by Hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 28(3): 408-418.
- Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J. und Ryan J. A. (1994b): Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 28(7): 1219-1228.
- Ma Q. Y., Logan T. J. und Traina S. J. (1995): Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environmental Science & Technology* 29(4): 1118 - 1126.
- Macaskie L. E. (1997): Bioaccumulation of heavy metals, and application to the remediation of acid mine drainage water containing uranium. *Research in Microbiology* 148(6): 528-530.
- Mackay D. M. und Cherry J. A. (1989): Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology* 23(6): 630-636.
- Mackenzie P. D., Horney D. P. und Sivavec T. M. (1999): Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *Journal of Hazardous Materials* 68(1-2): 1-17.
- Manecki M., Maurice P. A. und Traina S. J. (2000a): Kinetics of aqueous Pb reaction with apatites. *Soil Science* 165(12): 920-933.
- Manecki M., Maurice P. A. und Traina S. J. (2000b): Uptake of aqueous Pb by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , and  $\text{OH}^-$  apatites -- mineralogic evidence for nucleation mechanisms. *American Mineralogist* 85(7-8): 932-942.
- Marchat D., Bernache-Assollant D. und Champion E. (2007): Cadmium fixation by synthetic hydroxyapatite in aqueous solution--Thermal behaviour. *Journal of Hazardous Materials* In Press, Corrected Proof.
- Mason C. F. V., Turney W. R. J. R., Thomson B. M., Lu N., Longmire P. A. und Chisholm-Brause C. J. (1997): Carbonate Leaching of Uranium from Contaminated Soils. *Environmental Science & Technology* 31(10): 2707-2711.
- Matheson L. J. und Tratnyek P. G. (1994): Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science & Technology* 28(12): 2045-2053.
- Matheson L. J., Goldberg W. C., Bostick W. D. und Harris L. (2002): Analysis of uranium-contaminated zero valent iron media sampled from permeable reactive barriers installed at U.S. Department of Energy sites in Oak Ridge, Tennessee, and Durango, Colorado, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 343-367.
- Maurice P. A. (1998): Atomic force microscopy as a tool for studying the reactivities of environmental particles, in: Sparks D. L. und Grundl T. J. (Hrg.), *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms*, ACS Symposium Series, Americal Chemical Society, Washington DC, 57-66.

- Mavropoulos E., Rossi A. M., Costa A. M., Perez C. A. C., Moreira J. C. und Saldanha M. (2002): Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 36(7): 1625-1629.
- McGregor R., Benner S., Ludwig R., Blowes D. und Ptacek C. (2002): Sulfate reduction permeable reactive barrier to treat acidity, cadmium, copper, nickel, and zinc: two case studies, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 495-522.
- McGrellis S., Serafini J.-N., JeanJean J., Pastol J.-L. und Fedoroff M. (2001): Influence of the sorption protocol on the uptake of cadmium ions in calcium hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology* 24(1-2): 129-138.
- McMahon P. B., Dennehy K. F. und Sandstorm M. W. (1999): Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center. *Ground Water* 37(3): 396-404.
- Meggyes T. und Simon F.-G. (2000): Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers, Part 2. Engineering of permeable reactive barriers. *Land Contamination & Reclamation* 8(3): 175-187.
- Meggyes T. (2005): Construction methods of permeable reactive barriers, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), *Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 27-52.
- Meinrath G., Volke P., Helling C., Dudel E. G. und Merkel B. J. (1999): Determination and interpretation of environmental watersamples contaminated by uranium mining activities. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 364(3): 191-202.
- Merkel B. und Sperling B. (1998): *Hydrogeochemische Stoffsysteme II. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK)*. Bd. 117, DVWK Bonn.
- Millard A. R. und Hedges R. E. M. (1995): The Role of the Environment in Uranium Uptake by Buried Bone. *Journal of Archaeological Science* 22(2): 239-250.
- Millard A. R. und Hedges R. E. M. (1996): A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(12): 2139-2152.
- Missana T., Garcia-Gutierrez M. und Fernndez V. (2003): Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: experimental study and surface complexation modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(14): 2543-2550.
- Moore J., Limson-Zamora M., Whiteduck L. und Schwartz H. M. (1996): Elevated uranium levels in groundwater and the potential bioeffects, 7th National Conference on Drinking Water, Charlottetown.
- Moore R. C., Sanchez C., Salas F., Tofe A. und Choppin G. R. (2001): A

- comparison of synthetic and animal bone derived apatite for sequestering uranium and strontium in soil and groundwater, International Containment & Remediation Technology Conference, Orlando, FL, Institute for International Cooperative Environmental Research, Florida State University.
- Morrison S. J. und 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. *Environmental Science & Technology* 26(10): 1922-1931.
- Morrison S. J., Spangler R. R. und 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.
- Morrison S. J., Metzler D. R. und Carpenter C. E. (2001): Uranium Precipitation in a Permeable Reactive Barrier by Progressive Irreversible Dissolution of Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology* 35(2): 385-390.
- Morrison S. J., Carpenter C. E., Metzler D. R., Bartlett T. R. und Morris S. A. (2002a): Design and performance of a permeable reactive barrier for containment of uranium, arsenic, selenium, vanadium, molybdenum, and nitrate at Monticello, Utah, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 371-399.
- Morrison S. J., Metzler D. R. und Dwyer B. P. (2002b): Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 56(1-2): 99-116.
- Morrison S. J., Metzler D. R. und Dwyer B. P. (2002c): Collection drain and permeable reactive barrier for treating uranium and metals from mill tailings near Durango, Colorado, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 435-463.
- Morrison S. J., Naftz D. L., Davis J. A. und Fuller C. C. (2002d): Introduction to groundwater remediation of metals, radionuclides, and nutrients with permeable reactive barriers, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 1-15.
- Morrison S. J. (2003): Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers. *Environmental Science & Technology* 37(10): 2302-2309.
- Moyes L. N., Parkman R. H., Charnock J. M., Vaughan D. J., Livens F. R., Hughes C. R. und Braithwaite A. (2000): Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environmental Science & Technology* 34(6): 1062 -1068.
- Mulligan C. N. und Yong R. N. (2004): Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International* 30(4): 587-601.
- Murakami T., Ohnuki T., Isobe H. und Sato T. (1997): Mobility of uranium during

- weathering. *American Mineralogist* 82: 888-899.
- Murray F. H., Brown J. R., Fyfe W. S. und Kronberg B. I. (1983): Immobilization of U-Th-Ra in mine wastes by PO<sub>4</sub> mineralization. *Canadian Mining Journal* 102(3): 71-76.
- Mushovic P., Bartlett T. und Morrison S. (2006): Hydraulic Conductivity Loss at the Monticello PRB Leads to Trial Use of Ex-Situ Treatment Cell. *Technology News and Trends* (23): 1-3.
- Naftz D. L., Fuller C. C., Davis J. A., Piana M. J., Morrison S. J., Freethy G. W. und Rowland R. C. (2000a): Field demonstration of permeable reactive barriers to control uranium contamination in groundwater, in: Wickramanayake G. B., Gavaskar A. R. und Chen A. S. C. (Hrg.), *Chemical Oxidation and Reactive Barriers - Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, Battelle Press, Columbus, Richland, 281-289.
- Naftz D. L., Morrison S. J., Feltcorn E. M., Freethy G. W., Fuller C. C., Piana M. J., Wilhelm R. G., Rowland R. C., Davis J. A. und Blue J. E. (2000b): Field demonstration of permeable reactive barriers to remove dissolved uranium from groundwater, Fry Canyon, Utah. U.S. Environmental Protection Agency und US Geological Survey, Water Resources of Utah, Interim Report September 1997 through September 1998, EPA 402-C-00-001, Washington, D.C.
- Naftz D. L., Fuller C. C., Davis J. A., Morrison S. J., Feltcorn E. M., Freethy G. W., Rowland R. C., Wilkowske C. und Piana M. J. (2002a): Field demonstration of three permeable reactive barriers to control uranium contamination in groundwater, Fry Canyon, Utah, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, Application to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients*, Academic Press, San Diego, 401-434.
- Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (2002b): *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers, Application to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients*, Academic Press, San Diego.
- Niederbacher P. und Nahold M. (2005): Installation and operation of an adsorptive reactor and barrier (AR&B) system in Brunn am Gebirge, Austria, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), *Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 283-309.
- Noubactep C. (2003): Untersuchungen zur passiven in-situ-Immobilisierung von U(VI) aus Wasser. *Wissenschaftliche Mitteilungen des Instituts für Geologie der TU Bergakademie Freiberg*. Bd. Band 21, Institut für Geologie Freiberg.
- Noubactep C., Meinrath G., Dietrich P. und Merkel B. (2003): Mitigating Uranium in Groundwater: Prospects and Limitations. *Environmental Science & Technology* 37(18): 4304-4308.
- Noubactep C., Meinrath G., Dietrich P., Sauter M. und Merkel B. J. (2005a): Testing the suitability of zerovalent iron materials for reactive walls.

- Environmental Chemistry 2(1): 71-76.
- Noubactep C., Meinrath G. und Merkel B. J. (2005b): Investigating the mechanism of uranium removal by zerovalent iron. Environmental Chemistry 2(3): 235-242.
- Noubactep C., Schöner A. und Meinrath G. (2006): Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. Journal of Hazardous Materials B132(2-3): 202-212.
- Nriagu J. O. und Moore P. B. (1984): Phosphate Minerals, Springer-Verlag, Berlin.
- OECD / NEA (2001): Uranium 2001: Resources, Production and Demand; A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency, OECD Publications Paris.
- O'Hannessin S. F. und Gillham R. W. (1998): Long-term performance of an in situ "iron wall" for remediation of VOCs. Ground Water 36(1/2): 164.
- Ohnuki T., Kozai N., Samadfam M., Yasuda R., Yamamoto S., Narumi K., Naramoto H. und Murakami T. (2004): The formation of autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ) within the leached layer of dissolving apatite: incorporation mechanism of uranium by apatite. Chemical Geology 211(1-2): 1-14.
- O'Loughlin E. J., Kelly S. D., Cook R. E., Csencsits R. und Kemner K. M. (2003): Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of  $\text{UO}_2$  Nanoparticles. Environmental Science & Technology 37(4): 721 -727.
- Olowe A. A. und Genin J. M. R. (1991): The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. Corrosion Science 32(9): 965-984.
- Ott N. (2000): Permeable Reactive Barriers for Inorganics. U.S. Environmental Protection Agency, Internet Report, tdott\_prb.pdf on <http://www.clu-in.org>, Washington, DC.
- Overall R. A. und 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(2): 307-320.
- Owen D. E. und Otton J. K. (1995): Mountain wetlands: Efficient uranium filters - - potential impacts. Ecological Engineering 5(1): 77-93.
- Pabalan R. T., Turner D. R., Bertetti F. P. und Prikryl J. D. (1998): Uranium(IV) sorption onto selected mineral surfaces, in: Jenne E. A. (Hrg.), Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms and Model Applications, Academic Press, San Diego, 99-130.
- Panias D., Xenidis A. und Krestou A. (2005): Materials and processes for uranium removal from contaminated water, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 53-75.
- Parkhurst D. L. und Appelo C. A. J. (1999): User Guide to Phreeqc (version 2), A Computer Program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. US Geological Survey, Water-Resources Investigations Report, 99-4529, Denver.

- Paul C. J., McNeil M. S., Beck F. P. J., Clark P. J., Wilkin R. T. und Puls R. W. (2003): Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 2 - Long-Term Monitoring of PRBs: Soil and Ground Water Sampling. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-03/045b, Cincinnati, Ohio.
- Payne T. E. und Waite T. D. (1991): Surface complexation modeling of uranium sorption data obtained by isotope exchange techniques. *Radiochimica Acta* 52/53(2): 487-493.
- Payne T. E., Davis J. A. und Waite T. D. (1996): Uranium adsorption on ferrihydrite - effects of phosphate and humic acid. *Radiochimica Acta* 74: 239-243.
- Payne T. E., Lumpkin G. R. und Waite T. D. (1998): Uranium VI adsorption on model minerals: controlling factors and surface complexation modeling, in: Jenne E. A. (Hrg.), *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms and Model Applications*, Academic Press, San Diego, 75-97.
- Payne T. E. (1999): Uranium (VI) interactions with mineral surfaces :controlling factors and surface complexation modelling, University of New South Wales, PhD Thesis, <http://www.library.unsw.edu.au/~thesis/adt-NUN/public/adt-NUN20001215.143254/index.html>.
- Pearson F. H. und McDonnel A. J. (1975): Limestone barriers to neutralize acid streams. *Journal of the Environmental Engineering Division EE3*: 425-441.
- Peld M., Tonsuaadu K. und Bender V. (2004): Sorption and Desorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Ions in Apatite-Aqueous Systems. *Environmental Science & Technology* 38(21): 5626-5631.
- Perrone J., Fourest B. und Giffaut E. (2001): Sorption of Nickel on Carbonate Fluoroapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* 239(2): 303-313.
- Phillips D. H., Gu B., Watson D. B., Roh Y., Liang L. und Lee S. Y. (2000): Performance Evaluation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characteristics. *Environmental Science & Technology* 34(19): 4169-4176.
- Phillips D. H., Watson D. B., Roh Y. und Gu B. (2003): Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier. *Journal of Environmental Quality* 32(6): 2033-2045.
- Plant J., Simpson P. R., Smith B. und Windley B. F. (1999): Uranium ore deposits: products of the radioactive earth, in: Burns P. C. und Finch R. J. (Hrg.), *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment, Reviews in Mineralogy*, Bd. 38, American Chemical Society, Washington, D.C., 255-319.
- Pollmann K., Raff J., Merroun M., Fahmy K. und Selenska-Pobell S. (2006): Metal binding by bacteria from uranium mining waste piles and its technological applications. *Biotechnology Advances* 24(1): 58-68.
- Posner A., Blumenthal N. C. und Betts F. (1984): Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites, in: Nriagu J. O. und Moore P. B. (Hrg.),

- Phosphate Minerals, Springer-Verlag, Berlin, 330-350.
- Powell R. M., Puls R. W., Hightower S. K. und Sabatini D. A. (1995): Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environmental Science & Technology* 29(8): 1913-1922.
- Pratt A. R., Blowes D. W. und Ptacek C. J. (1997): Products of Chromate Reduction on Proposed Subsurface Remediation Material. *Environmental Science & Technology* 31(9): 2492-2498.
- Puls R. W., Blowes D. W. und Gillham R. W. (1999): Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *Journal of Hazardous Materials* 68(1-2): 109-124.
- Qafoku N. P., Zachara J. M., Liu C., Gassman P. L., Qafoku O. S. und Smith S. C. (2005): Kinetic Desorption and Sorption of U(VI) during Reactive Transport in a Contaminated Hanford Sediment. *Environmental Science & Technology* 39(9): 3157-3165.
- Qiu S. R., Lai H.-F., Roberson M. J., Hunt M. L., Amrhein C., Giancarlo L. C., Flynn G. W. und Yarmoff J. A. (2000): Removal of Contaminants from Aqueous Solution by Reaction with Iron Surfaces. *Langmuir* 16(5): 2230-2236.
- Qiu S. R., Amrhein C., Hunt M. L., Pfeffer R., Yakshinskiy B., Zhang L., Madey T. E. und Yarmoff J. A. (2001): Characterization of uranium oxide thin films grown from solution onto Fe surfaces. *Applied Surface Science* 181: 211-224.
- Raff O. und Wilken R.-D. (1999): Removal of dissolved uranium by nanofiltration. *Desalination* 122(2-3): 147-150.
- Raicevic S., Kaludjerovic-Radoicic T. und Zouboulis A. I. (2005): In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials* 117(1): 41-53.
- Rakovan J., Reeder R. J., Elzinga E. J., Cherniak D. J., Tait C. D. und Morris D. E. (2002): Structural Characterization of U(VI) in Apatite by X-ray Absorption Spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 36(14): 3114-3117.
- Rangsivek R. und Jekel M. R. (2005): Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. *Water Research* 39(17): 4153-4163.
- Reardon E. J. (1995): Anaerobic Corrosion of Granular Iron: Measurement of Hydrogen Evolution Rates. *Environmental Science & Technology* 29(12): 2936-2945.
- Reincke H., Hurst S. und Schneider P. (2002): Strategy Concept Elbe, in: Merkel B. J., Planer-Friedrich B. und Wolkersdorfer C. (Hrg.), *Uranium in the Aquatic Environment*, Springer, Berlin, 41-47.
- Ring R. J., Holden P., McCulloch J. K., Tapsell G. J., Collier D. E., Russell R., Macnaughton S., Marshall K. und Stimson D. (2004): Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills during and after operation, in: IAEA International Atomic Energy Agency (Hrg.), *Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills*, IAEA, Wien, 7-44.

- Robertson W. D., Blowes D. W., Ptacek C. J. und Cherry J. A. (2000): Long-Term Performance of In Situ Reactive Barriers for Nitrate Remediation. *Ground Water* 38(5): 689-695.
- Roehl K. E., Czurda K., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (2005a): Permeable reactive barriers, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), *Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 1-25.
- Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (2005b): Long-term performance of permeable reactive barriers. *Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Nriagu J., Elsevier, Amsterdam.
- Roig M. G., Manzano T., Diaz M., Pascual M. J., Paterson M. und Kennedy J. F. (1995): Enzymically-enhanced extraction of uranium from biologically leached solutions. *International Biodeterioration & Biodegradation* 35(1-3): 93-127.
- Roig M. G., Manzano T. und Diaz M. (1997): Biochemical process for the removal of uranium from acid mine drainages. *Water Research* 31(8): 2073-2083.
- Rosentreter J. J., Quarder H. S., Smith R. W. und McLing T. (1998): Uranium sorption onto natural sands as a function of sediment characteristics and solution pH, in: Jenne E. A. (Hrg.), *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms and Model Applications*, Academic Press, San Diego, 181-192.
- RTDF (2001a): Fry Canyon Site, Fry Canyon, UT. Permeable Reactive Barriers Action Team, U.S. Environmental Protection Agency, Remediation Technologies Development Forum, <http://www.rtdf.org/PUBLIC/permbar/prbsumms/profile.cfm?mid=47>, letzter Zugriff am 15.01.2007.
- RTDF (2001b): Permeable reactive barrier installation profiles. Remediation Technologies Development Forum, Permeable Reactive Barriers Action Team, <http://www.rtdf.org/public/permbar/prbsumms/default.cfm>, letzter Zugriff am 11.09.2006.
- Ruby M. V., Davis A. und Nicholson A. (1994): In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead. *Environmental Science & Technology* 28(4): 646 - 654.
- Rügner H., Finkel M., Kaschl A. und Bittens M. (2006): Application of monitored natural attenuation in contaminated land management--A review and recommended approach for Europe. *Environmental Science & Policy* 9(6): 568-576.
- Ryan J. A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J. und Sayers D. E. (2001): Formation of Chloropyromorphite in a Lead-Contaminated Soil Amended with Hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* 35(18): 3798-3803.
- Sani R. K., Peyton B. M., Amonette J. E. und Geesey G. G. (2004): Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(12): 2639-2648.

- Savvin S. B. (1961): Analytical use of arsenazo III, determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta* 8: 673-685.
- Scherer M. M., Balko B. A. und Tratnyek P. G. (1998): The role of oxides in reduction reactions at the metal-water interface, in: Sparks D. L. und Grundl T. J. (Hrg.), *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms*, ACS Symposium Series, Bd. 715, Americal Chemical Society, Washington DC, 301-322.
- Scherer M. M., Richter S., Valentine R. L. und Alvarez P. J. J. (2000): Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(3): 363-411.
- Schimmelpfennig S. (2003): Entwicklung einer Durchflussmethode zur photometrischen Uranbestimmung. Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Umweltchemie, Technische Universität Berlin, Studienarbeit.
- Schimmelpfennig S. (2004): Untersuchungen zur Uranadsorption an Metalloxiden. Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Technische Universität Berlin, Diplomarbeit.
- Schipper L. A. und Vojvodic-Vukovic M. (2001): Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water Research* 35(14): 3473-3477.
- Schipper L. A., Barkle G. F., Hadfield J. C., Vojvodic-Vukovic M. und Burgess C. P. (2004): Hydraulic constraints on the performance of a groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 69(3-4): 263-279.
- Schneider P., Neitzel P. L., Osenbrück K., Noubactep C., Merkel B. J. und Hurst S. (2001): In-situ Treatment of Radioactive Mine Water using Reactive Materials - Results of Laboratory an d Field Experiments in Uranium Ore Mines in Germany. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 29(2-3): 129-138.
- Seaman J. C., Meehan T. und Bertsch P. M. (2001): Immobilization of Cesium-137 and Uranium in Contaminated Sediments Using Soil Amendments. *Journal of Environmental Quality* 30(4): 1206-1213.
- Senko J. M., Istok J. D., Suflita J. M. und Krumholz L. R. (2002): In-Situ Evidence for Uranium Immobilization and Remobilization. *Environmental Science & Technology* 36(7): 1491-1496.
- Shevade A. V., Erickson L., Pierzynski G. und Jiang S. (2001): Formation and Stability of Substituted Pyromorphite: A Molecular Modeling Study. *Journal of Hazardous Substance Research* 3(2): 1-12.
- Shokes T. E. und Möller G. (1999): Removal of Dissolved Heavy Metals from Acid Rock Drainage Using Iron Metal. *Environmental Science & Technology* 33(2): 282-287.
- Simon F. G. und Biermann V. (2005): Behaviour of uranium in elemental iron and hydroxyapatite reactive barriers: column experiments, in: Roehl K. E., Meggyes T., Simon F. G. und Stewart D. I. (Hrg.), *Long-term performance of permeable reactive barriers, Trace metals and other contaminants in the environment*, Bd. 7, Elsevier, Amsterdam, 77-109.
- Simon F.-G. und Meggyes T. (2000): Removal of Organic and Inorganic

- Pollutants from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers, Part 1. Treatment processes for pollutants. *Land Contamination & Reclamation* 8(2): 103-116.
- Simon F.-G., Biermann V., Csövári M. und Csicsák J. (2003a): Uranium removal using elemental iron and hydroxyapatite in permeable reactive barriers, 8th International Mine Water Association Congress, Johannesburg, Republic of South Africa, Armstrong D., Villiers d., Abraham B., Kleinmann R. L. P., McCarthy T. S. und Norton P. J. (Hrg.), IMWA, 43-55.
- Simon F.-G., Segebade C. und Hedrich M. (2003b): Behaviour of uranium in iron-bearing permeable reactive barriers: investigation with  $^{237}\text{U}$  as a radioindicator. *The Science of The Total Environment* 307(1-3): 231-238.
- Singer E. und Matucha M. (1962): Erfahrungen mit der Bestimmung von Uran in Erzen und Gesteinen mit Arsenazo III. *Zur Analytischen Chemie* 191: 248-253.
- Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I. und Mitric M. (2006): Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research* 40(12): 2267-2274.
- Sneddon I. R., Orueetxebarria M., Hodson M. E., Schofield P. F. und Valsami-Jones E. (2006): Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution* In Press, Corrected Proof.
- Soares M. I. M., Braester C., Belkin S. und Abeliovich A. (1991): Denitrification in laboratory sand columns: Carbon regime, gas accumulation and hydraulic properties. *Water Research* 25(3): 325-332.
- Sorg T. J. (1988): Methods for removing uranium from drinking water. *Journal of the American Water Works Association* 80: 105-111.
- Sorg T. J. (1990): Removal of uranium from drinking water by conventional treatment methods, in: Cothorn C. R. und Rebers P. A. (Hrg.), *Radon, radium, and uranium in drinking water*, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, U.S.A., 173-191.
- Sowder A. G., Clark S. B. und Fjeld R. A. (2001): The impact of mineralogy in the  $\text{U(VI)-Ca-PO}_4$  system on the environmental availability of uranium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248(3): 517-524.
- Sposito G. (1986): Distinguishing adsorption from surface precipitation, in: Davis J. A. und Hayes K. F. (Hrg.), *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS Symposium Series, Bd. 323, American Chemical Society, Washington, DC, 217-228.
- Starr R. C. und Cherry J. A. (1994): In situ remediation of contaminated ground water: the funnel-and-gate system. *Ground Water* 32(3): 465.
- Steele H. M., Wright K. und Hillier I. H. (2002): Modelling the adsorption of uranyl on the surface of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(8): 1305-1310.
- Stetter D. (2004): Enthärtung und Entkarbonisierung, in: DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (Hrg.), *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung*, Bd. 6, Oldenbourg Industrieverlag, München, 517-

- 550.
- Strahlenschutzkommission (1993): Strahlenschutzkriterien für die Nutzung von möglicherweise durch den Uranbergbau beeinflussten Wässern als Trinkwasser. Bundesanzeiger Nr. 94 vom 22. Mai 1993: 1-3.
- Stumm W. und Morgan J. J. (1996): Aquatic Chemistry. 3, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Tamm T. und Peld M. (2006): Computational study of cation substitutions in apatites. *Journal of Solid State Chemistry* 179(5): 1581-1587.
- Taylor L. E., Brown T. J., Benham A. J., Lusty P. A. J. und Minchin D. J. (2006): World Mineral Production 2000-04, British Geological Survey Keyworth, Nottingham.
- Teutsch G., Grathwohl P., Schad H. und Werner P. (1996): In-situ-Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. *Grundwasser* 1(1): 12-20.
- Thakur P., Moore R. C. und Choppin G. R. (2005): Sorption of U(VI) species on hydroxyapatite. *Radiochimica Acta* 93: 385-391.
- Thomson B. M., Smith C. L., Busch R. D., Siegel M. D. und Baldwin C. (2003): Removal of Metals and Radionuclides Using Apatite and Other Natural Sorbents. *Journal of Environmental Engineering* 129(6): 492-499.
- TrinkwV (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV). *Bundesgesetzblatt Teil I Jahrgang 2001(Nr. 24, 28.05.2001)*: 959-980.
- U.S. DOE (2004): Performance of a permeable reactive barrier using granular zero-valent iron: FY 2004 Annual Report. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, Annual Report, DOE-LM/GJ719-2004 bzw. ESL-RPT-2004-06, Grand Junction, Colorado.
- U.S. DOE (2005a): Gamma survey of a permeable reactive barrier at Monticello, Utah. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ989-2005 bzw. ESL-RPT-2005-07, Grand Junction, Colorado.
- U.S. DOE (2005b): Construction summary and as-built report for ground water treatment system Monticello, Utah, permeable reactive barrier site. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ930-2005 bzw. ESL-RPT-2005-05, Grand Junction, Colorado.
- U.S. DOE (2005c): Alternatives for mending a permeable reactive barrier at a former uranium milling site: Monticello, Utah. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ850-2005 bzw. ESL-RPT-2005-03, Grand Junction, Colorado.
- U.S. DOE (2005d): Variations in hydraulic conductivity over time at the Monticello permeable reactive barrier. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ812-2005 bzw. ESL-RPT-2005-01, Grand Junction, Colorado.
- U.S. DOE (2005e): Performance assessment and recommendations for rejuvenation of a permeable reactive barrier: Cotter Corporation's Canon City, Colorado, Uranium Mill. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ816-2005 bzw. ESL-RPT-2005-02, Grand Junction, Colorado.

- U.S. DOE (2006): Hydraulic conductivity of the Monticello permeable reactive barrier - November 2005 update. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Laboratory, DOE-LM/GJ1086-2006 bzw. ESL-RPT-2006-01, Grand Junction, Colorado.
- U.S. EPA (2000): National Primary Drinking Water Regulations: Radionuclides; Final Rule. Federal Register, Part II 40 CFR Parts 9, 141, and 142.
- U.S. EPA (2002a): Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 542-R-99-002, Washington, DC.
- U.S. EPA (2002b): Permeable reactive barriers interim summary report: permeable reactive barriers using continuous walls to treat metals. U.S. Environmental Protection Agency, Cost and Performance Report, Washington, DC.
- Vaaramaa K., Pulli S. und Lehto J. (2000): Effects of pH and uranium concentration on the removal of uranium from drinking water by ion exchange. *Radiochimica Acta* 88(12): 845.
- Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K. V., Putnis A., Bosbach D., Kemp A. J. und Cressey G. (1998): The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chemical Geology* 151(1-4): 215-233.
- Vandevivere P. und Baveye P. (1992): Relationship between Transport of Bacteria and Their Clogging Efficiency in Sand Columns. *Applied and Environmental Microbiology* 58(8): 2523-2530.
- Vega E. D., Pedregosa J. C., Narda G. E. und Morando P. J. (2003): Removal of oxovanadium(IV) from aqueous solutions by using commercial crystalline calcium hydroxyapatite. *Water Research* 37(8): 1776-1782.
- Vermeul V. R., Williams M. D., Szecsody J. E., Fruchter J. S., Cole C. R. und Amonette J. E. (2002): Creation of a subsurface permeable reactive barrier using in situ redox manipulation, in: Naftz D. L., Morrison S. J., Davis J. A. und Fuller C. C. (Hrg.), *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, San Diego, 163-192.
- Villalobos M., Trotz M. A. und Leckie J. O. (2001): Surface Complexation Modeling of Carbonate Effects on the Adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite. *Environmental Science & Technology* 35(19): 3849-3856.
- Vogan J. L. (2003): Summary of field performance of PRB systems, Summary of the Remediation Technologies Development Forum, Permeable Reactive Barriers Action Team Meeting, Niagara Falls, New York, <http://www.rtdf.org/public/permbar/minutes/101603/index.htm>, 1-2.
- Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E., Waychunas G. A. und Xu N. (1994): Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(24): 5465-5478.
- Waite T. D., Davis J. A., Fenton B. R. und Payne T. E. (2000): Approaches to modelling uranium(VI) adsorption on natural mineral assemblages. *Radiochimica Acta* 88(09-11): 687-693.
- Walter M., Arnold T., Reich T. und Bernhard G. (2003): Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters. *Environmental Science*

- & Technology 37(13): 2898-2904.
- Wan J., Tokunaga T. K., Brodie E., Wang Z., Zheng Z., Herman D., Hazen T. C., Firestone M. K. und Sutton S. R. (2005): Reoxidation of Bioreduced Uranium under Reducing Conditions. Environmental Science & Technology 39(16): 6162-6169.
- Wang Y. und Salvage K. (2005): Immobilization of uranium in the presence of  $\text{Fe}^0(\text{s})$ : Model development and simulation of contrasting experimental conditions. Applied Geochemistry 20: 1268-1283.
- Warner S. D., Longino B. L., Zhang M., Bennett P., Szerdy F. S. und Hamilton L. A. (2005): The first commercial permeable reactive barrier composed of granular iron: hydraulic and chemical performance at 10 years of operation, in: Boshoff G. A. und Bone B. D. (Hrg.), Permeable Reactive Barriers, IAHS Series of Proceedings and Reports, IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, UK, 32-42.
- Watson D. B., Phillips D. H. und Gu B. (2002): Performance evaluation of in-situ iron reactive barriers at the Oak Ridge Y-12 Site, FY2000-Milestone Report. Oak Ridge National Laboratory, Environmental Sciences Division, Technical Report / Environmental Sciences Division Publication, ORNL/TM-2001/193, TTP: OR1-8-SS-41, Oak Ridge, Tennessee.
- Wazne M., Korfiatis G. P. und Meng X. (2003): Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide. Environmental Science & Technology 37(16): 3619-3624.
- Wersin P., Hochella J., Michael F., Persson P., Redden G., Leckie J. O. und 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.
- WHG (2002): Siebtes Gesetz zur Änderung des Wasserhaushaltsgesetzes. Bundesgesetzblatt Teil I Jahrgang 2002(Nr. 37, 24.06.2002): 1914-1922.
- WHO (2005): Uranium in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, WHO/SDE/WSH/03.04/118.
- Wielinga B., Bostick B., Hansel C. M., Rosenzweig F., R. und Fendorf S. (2000): Inhibition of Bacterially Promoted Uranium Reduction: Ferric (Hydr)oxides as Competitive Electron Acceptors. Environmental Science & Technology 34(11): 2190-2195.
- Wilkens J., Shoemaker S. H., Bazela W. B., Egler A. P., Sinha R. und Bain J. G. (2003): Arsenic Removal from Groundwater using a PRB of BOF Slag at the DuPOnt East Chicago (IN) Site, RTDF PRB Action Team Meeting, Niagara Falls, New York, Remediation Technologies Development Forum und Permeable Reactive Barriers Team (Hrg.), [http://www.rtdf.org/public/permbar/minutes/101603/pdf/q\\_wilkens.pdf](http://www.rtdf.org/public/permbar/minutes/101603/pdf/q_wilkens.pdf).
- Wilkin R. T. und Puls R. W. (2003): Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 1 - Performance Evaluations at Two Sites. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-03/045a, Cincinnati, Ohio.

- Wilkin R. T., Puls R. W. und Sewell G. W. (2003): Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: geochemical and microbiological effects. *Ground Water* 41(4): 493-503.
- Wilkowske C. D., Rowland R. C. und Naftz D. L. (2002): Selected hydrologic data for the field demonstration of the three permeable reactive barriers near Fry Canyon, Utah, 1996-2000. U.S. Environmental Protection Agency und U.S. Geological Survey, Open file Report, 01-361, Washington, D.C.
- Wright J. und Conca J. (2002): Remediation of groundwater contaminated with Zn, Pb and Cd using a permeable reactive barrier with apatite II, Remediation Technologies Development Forum, PRB Action Team Meeting.
- Wu L., Forsling W. und Schindler P. W. (1991): Surface Complexation of calcium minerals in aqueous solution, 1. Surface protonation at fluorapatite-water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 147(1): 178-185.
- Xu Y. und Schwartz F. W. (1994): Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* 15(3): 187-206.
- Xu Y., Schwartz F. W. und Traina S. J. (1994): Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on Hydroxyapatite Surfaces. *Environmental Science & Technology* 28(8): 1472-1480.
- Yabusaki S., Cantrell K., Sass B. und Steefel C. (2001): Multicomponent Reactive Transport in an In Situ Zero-Valent Iron Cell. *Environmental Science & Technology* 35(7): 1493-1503.
- Yang J. und Volesky B. (1999): Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass, in: Ballester A. und Amils R. (Hrg.), *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century: International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings*. (20th - 23rd June, 1999, San Lorenzo De El Escorial, Madrid, Spain), Bd. B, Elsevier Sciences, Amsterdam, 483-492.
- Yarmoff J. A. und Amrhein C. (2000): Fundamental studies of the removal of contaminants from ground and waste waters via reduction by zero-valent metals. U.S. Department of Energy, Final Report, 55061.
- Zänker H., Richter W. und Hüttig G. (2003): Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217(1-3): 21-31.
- Zhang P. und Ryan J. A. (1998): Formation of Pyromorphite in Anglesite-Hydroxyapatite Suspensions under Varying pH Conditions. *Environmental Science & Technology* 32(21): 3318-3324.
- Zhang Z. und Clifford D. A. (1994): Exhausting and regenerating resin for uranium removal. *Journal of the American Water Works Association* 86: 228-241.
- Zhou P. und Gu B. (2005): Extraction of Oxidized and Reduced Forms of Uranium from Contaminated Soils: Effects of Carbonate Concentration and pH. *Environmental Science & Technology* 39(12): 4435-4440.

## 16 Anhang

A.1	STANDORTE PERMEABLER REAKTIVER WÄNDE .....	189
A.1.1	<i>Permeable reaktive Wände für organische Schadstoffe</i> .....	189
A.1.2	<i>Permeable reaktive Wände für anorganische Schadstoffe</i> .....	190
A.1.3	<i>Permeable reaktive Wände für Uran</i> .....	191
A.2	KÜNSTLICHES GRUNDWASSER .....	199
A.2.1	<i>Synthesevorschriften</i> .....	199
A.2.2	<i>Speziation</i> .....	200
A.3	SÄULENVERSUCHSSTÄNDE .....	202
A.4	AUSWERTUNG DER LANGZEITVERSUCHE.....	203
A.4.1	<i>XRD-Diffraktogramme</i> .....	203
A.4.2	<i>Auswirkung auf die Wasserbeschaffenheit</i> .....	204
A.5	AUSWERTUNG DER RADIOTRACERVERSUCHE.....	205
A.5.1	<i>Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Uranfront</i> .....	205
A.5.2	<i>Auswertung der Reaktionskinetik</i> .....	213

## A.1 Standorte permeabler reaktiver Wände

### A.1.1 Permeable reaktive Wände für organische Schadstoffe

nach (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002a, Birke et al. 2004, ITRC 2005)

Schadstoff(e)	Reaktives Material	Mechanismus	PRB-Standort(e)
BTEX	AK	Adsorption	Brunn am Gebirge, A (Niederbacher und Nahold 2005) Tifton, Georgia, USA (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002a)
BTEX	O <sub>2</sub>	Biol. Abbau	Linden, New Jersey, USA (ITRC 2005)
BTEX	Luft, Nährstoffe	Biol. Abbau	Milwaukee, Wisconsin, USA (FRTR 2004b)
BTEX	MO + O <sub>2</sub>	Biol. Abbau	Port Hueneme, Kalifornien, USA (ESTCP 2003, Johnson et al. 2004)
CKW	Fe <sup>0</sup>	Reduktive Dehalogen.	mehr als 100, vgl. (ITRC 2005)
CKW	AK	Adsorption	Brunn am Gebirge, A (Niederbacher et al. 2005) Denkendorf, D (Birke et al. 2003) Reichenbach, D (Birke et al. 2003)
CKW	Kompost, Sand, Rindenmulch	Biol. Abbau	Altus AFB, Oklahoma (AFCEE 2003)
CKW	Propylenglykol, Na-Laktat, Nährstoffe	Biol. Abbau	Pittsburg, Kalifornien, USA (ITRC 2005)
CKW	Sojaöl	Biol. Abbau	Dover AFB, Delaware, USA (ITRC 2005)
MTBE	MO + O <sub>2</sub>	Biol. Abbau	Port Hueneme, Kalifornien, USA (ESTCP 2003, Johnson et al. 2004)
PAK	AK	Adsorption	Brunn am Gebirge, A (Niederbacher et al. 2005) Karlsruhe, D (Birke et al. 2004)
PAK	Luft, Nährstoffe	Biol. Abbau	Milwaukee, Wisconsin, USA (FRTR 2004b)
Pestizide	AK	Adsorption	Tifton, Georgia, USA (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002a)

Abkürzungen: AK – Aktivkohle; BTEX – Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole; CKW – chlorierte Kohlenwasserstoffe; PAK – polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe; MO – Mikroorganismen, MTBE – Methyltertbutylether

### A.1.2 Permeable reaktive Wände für anorganische Schadstoffe

nach (Bronstein 2005, ITRC 2005)

Schadstoff(e)	Reaktives Material	Mechanismus	PRB-Standort(e)
SM	Fe <sup>0</sup>	Red. Fällung	Durango, Colorado, USA <sup>a</sup>
SM	CaCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	chem. Fällung	Carteret, New Jersey, USA (Bronstein 2005, ITRC 2005) Nesquehoning, Pennsylvania, USA (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002b)
SM	Apatit II	chem. Fällung	Coeur d'Alene River, Wallace, Idaho, USA (Adams et al. 2006, Conca und Wright 2006)
Cr(VI)	Fe <sup>0</sup>	Reduktive Fällung	Elizabeth City, North Carolina, USA (Puls et al. 1999, Furukawa et al. 2002, Paul et al. 2003, Wilkin und Puls 2003) Haardkrom, Kolding, DK (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002b)
Cr(VI)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Reduktive Fällung	Hanford Site, Washington State, USA (Fruchter et al. 1997, Vermeul et al. 2002)
As(III)	BOFS <sup>b</sup>	oxidative Adsorption	East Chicago, Indiana, USA (Wilkens et al. 2003, Bronstein 2005)
AMD	organ. C	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Reduktion chem. Fällung	Nickel Rim, Sudbury, Ontario, CA (Benner et al. 1999, Herbert Jr. et al. 2000, McGregor et al. 2002) Vancouver, Ca (McGregor et al. 2002) Shilbottle, Northumberland, UK (Jarvis et al. 2006)
Se	Fe <sup>0</sup>		Durango, Colorado, USA <sup>a</sup>
Se	CaCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	chem. Fällung	Carteret, New Jersey, USA (Bronstein 2005, ITRC 2005)
Tc	Fe <sup>0</sup>		Oak Ridge, Tennessee, USA <sup>a</sup>
Sr	Zeolithe	Adsorption	Chalk River, Ontario, Kanada (RTDF 2001b, U.S. EPA 2002b)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>0</sup>	Reduktion	Oak Ridge, Tennessee, USA <sup>a</sup> Monticello, Utah, USA <sup>a</sup> Rocky Flats, Colorado, USA <sup>a</sup> Bardowie Farm, Cambridge, NZ (Schipper und Vojvodic-Vukovic 2001)

<sup>a</sup> siehe Erläuterungen zu PRBs für Uran; <sup>b</sup> BOFS – basische oxidierte Hochofenschlacke; <sup>c</sup> Schwermetalle

## A.1.3 Permeable reaktive Wände für Uran

## Durango, Colorado

Standort:	Bodo Canyon, Durango, Colorado, USA		
Schadstoffe (mg/L) (Sanierungsziel, mg/L):	U: 5,3 - 8,7 (0,044) Cd: 0,009 - 0,016 (0,010) Mo: 0,95 - 1,2 (0,100) V: 7,75 - 9,12	As: 0,18 - 0,23 (0,050) Mn: 4,7 - 11 Se: 0,20 - 0,37 (0,010) Zn: 0,83 - 1,47 (0,500)	
Zulauf (mg/L):	TDS: 3.420 - 3.640 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 1.470 – 1.730	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 162 Cl <sup>-</sup> : 103 - 140	Ca: 567 - 636 Mg: 57 - 87 Na: 288 - 325
Reaktives Material:	Fe <sup>0</sup>		
Installation:	Oktober 1995		
Bauweise:	<p>4 Versuchsreaktoren mit &lt; 2,6 L/min Zulauf (Sickerwasser einer Abraumhalde) über Freigefälleleitung</p> <p>PRB B: Stahlwolle</p> <p>PRB C: 0,9 x 1,3 x 1,8 m<sup>3</sup> (BxHxT) mit Leitblechen, aufgeschäumte Fe<sup>0</sup>-Ziegel (A<sub>spez.</sub> = 1,7 m<sup>2</sup>/g, ρ = 1,5 g/cm<sup>3</sup>, P = 0,5, k<sub>f</sub> = 5,3 x 10<sup>-3</sup> m/s)</p> <p>PRB D: Bauweise wie C, Stahlwolle (A<sub>spez.</sub> = 5,6 x 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>/g, k<sub>f</sub> = 6,4 x 10<sup>-5</sup> m/s),</p> <p>PRB E: Bauweise wie C, Fe-Granulat (d<sub>p</sub> = 0,84 - 2,38 mm)</p>		
Erfahrungen:			
PRB B	April - Nov. 1998, Q = 2,3 L/min, V <sub>ges.</sub> = 447 m <sup>3</sup>		
nach 7 Monaten	<p>a) Sanierungsziel erreicht für As: 7,2 µg/L, Cd: &lt; 1,0 µg/L, Zn: 101 µg/L, nicht erreicht für Mo: 613 µg/L, U: 2,81mg/L, Se: 48,4 µg/L, V: 0,63 mg/L</p> <p>b) geringe TDS-Abnahme um 12,4%, Fe: 29 mg/L</p>		
PRB C	Mai 1996 - Mai 1999, (kein Winterbetrieb), V <sub>ges.</sub> = 490 m <sup>3</sup>		
nach 36 Monaten	<p>a) Sanierungsziel erreicht für As: 2,3 µg/L, Cd: &lt; 1,0 µg/L, Se: 5,9 µg/L, U: 1,2 µg/L, V: &lt; 6,0 µg/L, Zn: &lt; 4,0 µg/L, nicht erreicht für Mo: 359 µg/L,</p> <p>b) TDS-Abnahme um 38%, Fe: 7,7 mg/L</p> <p>c) Permeabilitätsverlust: minimaler Durchfluss (0,3 L/min), bei 0,6 m Überstau, k<sub>f</sub> = 1,3 x 10<sup>-8</sup> bzw. (1,6 - 2,8) x 10<sup>-4</sup> m/s auf der Zu- bzw. Ablaufseite des Reaktors</p> <p>d) max. Schadstoffgehalte (mg/g): 0,1 As, 0,5 Mo, 0,1 Se, 1,3 U, 4,2 V, 0,7 Zn,</p> <p>e) max. Gehalte anderer Wasserinhaltsstoffe (mg/g): 23,4 Ca, 10,2 C(IV), 2,3 S</p> <p>f) Mineralphasen: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub></p>		

**Durango, Colorado, USA (Fortsetzung)**

Standort:	Bodo Canyon, Durango, Colorado, USA
PRB D	Mai - Juli 1999, $Q = 2,5 \text{ L/min}$ , $V_{\text{ges.}} = 114 \text{ m}^3$
nach 1 Monat	<p>a) Sanierungsziel erreicht für As: <math>13,9 \mu\text{g/L}</math>, Cd: <math>&lt; 1 \mu\text{g/L}</math>, Zn: <math>223 \mu\text{g/L}</math>, nicht erreicht für Mo: <math>472 \mu\text{g/L}</math>, Se: <math>41,7 \mu\text{g/L}</math>, U: <math>738 \mu\text{g/L}</math>, V: <math>495 \mu\text{g/L}</math>,</p> <p>b) Wasserinhaltsstoffe: geringe TDS-Abnahme um 4,1%, Fe: <math>110 \text{ mg/L}</math>,</p>
PRB E	Aug. 1999 - Aug. 2004 (kein Winterbetrieb), $V_{\text{ges.}} = 781 \text{ m}^3$
nach 8 Monaten	<p>a) Sanierungsziel erreicht für As: <math>4,1 \mu\text{g/L}</math>, Cd: <math>&lt; 0,2 \mu\text{g/L}</math>, U: <math>0,4 \mu\text{g/L}</math>, V: <math>1,4 \mu\text{g/L}</math>, Zn: <math>16,3 \mu\text{g/L}</math>, nicht erreicht für Mo: <math>140 \mu\text{g/L}</math>, Se: <math>136 \mu\text{g/L}</math>,</p> <p>b) Wasserinhaltsstoffe: geringe TDS-Abnahme um 4,1%, Fe: <math>110 \text{ mg/L}</math>, c) <math>4,2 \text{ L/min}</math> Fließrate</p>
nach 60 Monaten (August 2004)	<p>a) Sanierungsziel erreicht für As: <math>&lt; 1,9 \mu\text{g/L}</math>, Cd: <math>1,6 \mu\text{g/L}</math>, Se: <math>8,2 \mu\text{g/L}</math>, Zn: <math>4,1 \mu\text{g/L}</math>, nicht erreicht für Mo: <math>651 \mu\text{g/L}</math>, U: <math>104 \mu\text{g/L}</math> (alle Werte <math>&lt; 1 \text{ mg/L}</math> / <math>2 \text{ mg/L}</math> zulässiger Ablaufgrenzwert)</p> <p>b) Wasserinhaltsstoffe: geringe TDS-Abnahme um 7%, Fe: <math>&gt; 40 \text{ mg/L}</math> (max. <math>110 \text{ mg/L}</math>)</p> <p>c) Anzeichen für abnehmende Durchlässigkeit: seit 2001 Anstieg des Überstaus bei gleichem Durchfluss</p>
seit August 2004	Außer Betrieb wegen Wassermangel, Wiederinbetriebnahme bei Bedarf möglich bzw. vorgesehen
Literatur:	(Dwyer et al. 1996, Yarmoff und Amrhein 2000, Korte 2001, Matheson et al. 2002, Morrison et al. 2002b, c, U.S. DOE 2004)

### Fry Canyon, Utah, USA (Demonstrationsprojekt)

Standort:	Fry Canyon, Utah, USA
Schadstoff(e) (mg/L):	U: > 20 mg/L
Zulauf (mg/L):	Alkalinität: ~400 mg/L CaCO <sub>3</sub>
Reaktives Material:	Fe <sup>0</sup>
Installation:	September 1997
Bauweise:	Funnel-and-Gate mit Vorzone aus Kies (0,46 m) Gate 1: 2,1 x 0,97 x 0,9 m <sup>3</sup> (BxHxT) Knochenkohlegranulat (HAP), Gate 2: 2,1 x 1,1 x 0,9 m <sup>3</sup> , Eisengranulat (Fe <sup>0</sup> ) Gate 3: 2,1 x 0,97 x 0,9 m <sup>3</sup> , amorphes Fe(III)-Oxihydroxid (AFO)
Erfahrungen:	
nach 12 Monaten	v <sub>f</sub> (GW) = 0,06 - 0,76 m/d, im Sommer niedriger, Q = 934 m <sup>3</sup> /a U-Rückhalt: HAP: 61,8% - > 99,9% von 0,5 - 4,6 mg/L, Fe <sup>0</sup> : > 99,9% von 1,2 - 12 mg/L, AFO: 37,4% - 95,3% von 12 - 20 mg/L.
nach 19 - 21 Monaten	Tracertest: v <sub>f</sub> (GW) = 0,26 - 0,43 m/d, HAP: 0,14 m/d, Fe <sup>0</sup> : < 1 - 5 m/d, AFO: 2,7 m/d, Kernbohrung Fe <sup>0</sup> -Gate: Fe <sup>0</sup> , FeS, CaCO <sub>3</sub>
nach 38 Monaten	Durchsatz: HAP 173 PV, Fe <sup>0</sup> 1.650 PV, AFO 2.270 PV U-Rückhalt: HAP: Ø 58,8% von 1,40 - 7,05 mg/L, 0,27 kg U Fe <sup>0</sup> : Ø 99,3% von 2,65 - 12,86 mg/L, 13,4 kg U AFO: Ø 72,9% von 12,89 - 19,85 mg/L, 8,32 kg U, Durchbruch (c/c <sub>0</sub> = 0,5) nach 1.160 PV
Literatur:	(Bargar et al. 1997, Naftz et al. 2000a, Naftz et al. 2000b, RTDF 2001a, Bargar et al. 2002, Fuller et al. 2002b, Joye et al. 2002, Naftz et al. 2002a, Wilkowske et al. 2002, Fuller et al. 2003a, Fuller et al. 2003b)

**Y-12 Standort, Oak Ridge, Tennessee**

Standort:	Oak Ridge, Tennessee
Schadstoff(e):	U: 0,1 - 2,7, Ø 1 mg/L, Tc: < 22,2 Bq/L, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 10 - 1.400 mg/L
Zulauf (mg/L):	Ca: 105 - 548, Ø 198; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 91 - 1.100, Ø 393; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 0 - 1.140, Ø 238; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 2,5 - 157, Ø 91; Cl <sup>-</sup> : 11 - 186, Ø 61; O <sub>2</sub> : 0,2 - 5,4, Ø 2,36 (Liang et al. 2005); k <sub>f</sub> = 1,0 x 10 <sup>-8</sup> - 1,0 x 10 <sup>-5</sup> m/s, v <sub>f</sub> = 8 - 25 cm/h
Reaktives Material:	Fe <sup>0</sup>
Installation:	Ende November 1997
Bauweise:	Drain-and-Gate Gate: 7,9 x 5,8 x 0,6 m <sup>3</sup> (BxHxT), 80 t Fe <sup>0</sup> (0,7 - 12,7 mm) Drain: 2 x 30 m, Mischung aus Granit, Sand und Kies
Erfahrungen:	U: <0,01 mg/L; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : erste 800 Tage < 10 danach < 50 mg/L im Ablauf;
nach 15 Monaten	stellenweise Verockerung der Anströmfläche mit bis zu 10 - 150 µm dicken Verkrustungen aus Akaganeit (β- FeOOH) und Aragonit (CaCO <sub>3</sub> ), sonst nur geringe Korrosion, keine Beeinträchtigung der Fließbedingungen. Prognose: vollständige Korrosion der Fe <sup>0</sup> -Späne innerhalb von 5 bis < 10 Jahren.
nach 30 Monaten	Deutliche Zunahme von Korrosion und Verockerung, Transformation der Fällungsprodukte zu Goethit (α- FeOOH) und Calcit (CaCO <sub>3</sub> ), Prognose: max. weitere 5 Jahre Standzeit.
nach 46 Monaten	1,91 bzw. 0,78 mmol kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> Korrosionsrate an der Anströmfläche bzw. im Innern der Wand, max. 41,7% Permeabilitätsverlust an der Anströmfläche; Tracerversuch: hohe Bypassquote; Akkumulation von Mineralen: 0,18 bzw. 0,09 mL/L GW entspricht Porositäts- verlust von max. 49% bzw. durchschnittlich 24% in 5 a
Prognose	Abnahme von v <sub>f</sub> in der PRB auf 0,5 m/d, weitere 2,5% Porositätsverlust pro Jahr
Literatur:	(Phillips et al. 2000, Gu et al. 2002, Matheson et al. 2002, Watson et al. 2002, Phillips et al. 2003, FRTR 2004a, Liang et al. 2005)

**Monticello, Utah, USA**

Standort:	Monticello, Utah
Schadstoff(e) (µg/L):	U: 250 - 920, Ø 400; V: 0,24 - 481, Ø 400; Se: 3,5 - 350, Ø 18; As: 1,1 - 13,6, Ø 10; Mn: 6,7 - 872 µg/L; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : Ø 61.000; Mo: Ø 63
Zulauf (mg/L):	Na: 248 – 326, Ca: 216 - 295, Alkalinität (CaCO <sub>3</sub> ): 206 – 480, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : < 1 - 1.180; k <sub>f</sub> = 3,5 x 10 <sup>-5</sup> - 3,1 x 10 <sup>-4</sup> m/s, v <sub>f</sub> = 2,5 - 30 cm/h
Reaktives Material:	Fe <sup>0</sup>
Installation:	Juni 1999
Bauweise:	Funnel-and-Gate Vorzone: 31 x 3,7-7,3 x 0,6 m <sup>3</sup> (BxHxT), 13 Vol.-% Fe <sup>0</sup> in Kies Gate: 31 x 3,7-7,3 x 1,2 m <sup>3</sup> (BxHxT), 251 t Fe <sup>0</sup> (100%)
Erfahrungen:	
nach 12 Monaten (Juni 2000)	Tracerversuche: heterogene Fließbedingungen, v <sub>f</sub> = 0,6 - 5,5 m/d (Planung: 5,7 m/d), Bypass vorhanden, Anstieg des GW-Spiegels um 0,75 m
nach 16 Monaten (Oktober 2000)	alle Sanierungsziele erreicht: U: < 24 µg/L, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : < 65,1 µg/L, V: < 1,2 µg/L und Se: < 0,1 µg/L; Fe: < 0,1 mg/L, 103 - 123 mg/L C(VI) bzw. 33 - 51 mg/L CaCO <sub>3</sub> im Ablauf, Akkumulation von 50 kg CaCO <sub>3</sub> /d Prognose: nach 10 Jahren Laufzeit könnte der Porositätsverlust zum Versagen der PRB wegen zu hoher Bypass-quote führen.
nach 32 Monaten (Februar 2002 2,7 Jahre)	Materialproben: 22,7 g Ca, 162 mg U und 107 mg V je kg Proben der Vorzone entsprechen 1,6 t Ca, 11,4 kg U (99,2%) und 7,5 kg V (100%). Akkumulation von 1,9 t Ca (11 g/kg Probe) in der Fe <sup>0</sup> -Zone. Umrechnung in CaCO <sub>3</sub> : 8,8 t, (9 kg/d), 3,2 m <sup>3</sup> Berechnete Fließrate: 13,5 L/min statt 189 L/min. Porositätsverlust: 9,3% in der Vorzone bzw. 3,2% in der Fe <sup>0</sup> -Zone Bewertung: Abhängigkeit der langfristigen Funktionsfähigkeit der PRB von der Abnahme der Reaktivität des Fe <sup>0</sup> und nicht von der Permeabilität. Prognose: 6 Jahre Laufzeit bis U > 30 µg/L wegen Abnahme der Fe <sup>0</sup> -Oberfläche von 2.240 auf 220 m <sup>2</sup> /L
nach 50 Monaten (August 2003)	Materialproben: Zunahme der U- und Ca-Gehalte, Korrosion hauptsächlich in der Vorzone, Berechnete Fließrate: 19 L/min.

### Monticello, Utah, USA (Fortsetzung)

Standort:	Monticello, Utah
Juni 2005	Installation eines zusätzlichen ex situ-Reaktors ( $Fe^0$ / Kies)
nach 77 Monaten (November 2005)	Gasinjektionstests zur Bestimmung von $k_f$ : Vorzone: $2,1 \times 10^{-5}$ im Vergleich zu $4,4 \times 10^{-5}$ m/s in 2000 $Fe^0$ -Zone: $1,8 \times 10^{-6}$ im Vergleich zu $2,0 \times 10^{-4}$ m/s in 2000
Fazit	GW-Reinigung durch die PRB: 31 Mio L in 6 Jahren, effektive Lebensdauer der PRB: 4 Jahre statt 10 - 15 Jahre
Literatur:	(Liang et al. 2001, Morrison et al. 2001, Morrison et al. 2002a, Morrison 2003, U.S. DOE 2005a, b, c, d, Mushovic et al. 2006, U.S. DOE 2006)

### Canon City, Colorado, USA

Standort:	Canon City, USA
Schadstoff(e):	U: Ø 1,5 mg/L, Mo: Ø 10,6 mg/L
Zulauf (mg/L):	Ca: 190 - 254, $\text{SO}_4^{2-}$ : 1.300 - 1.600, Na: 370, Mg: 87, K: 4,5, C(IV): 98, Cl <sup>-</sup> : 96
Reaktives Material:	$\text{Fe}^0$
Installation:	Juni 2000
Bauweise:	Funnel-and-Gate mit Vorzone aus Sand: Vorzone: 9,1 x 2,1 x 0,6 m <sup>3</sup> (BxHxT), 100% Sand Gate: 9,1 x 2,1 x 1,5 m <sup>3</sup> (BxHxT), 80 t $\text{Fe}^0$ ( $d_p = 0,30 - 2,38$ mm, $k_f = 7 \times 10^{-4}$ m/s)
Erfahrungen:	Fließrate: Ø 3,8, max. 11,4 L/min, $t_R = Ø 56$ , min. 19 h
erste 7 Monate	gute Ablaufwerte: Mo: <0,2 mg/L, U: < 10 µg/L,
nach 8 Monaten (Februar 2001)	219 PV Durchsatz ( $V_{\text{ges}} = 1,4$ Mio L), Ablaufwerte: Mo: Ø 1,0 mg/L, U: < 10 µg/L, 0,3 m GW-Rückstau oberhalb der PRB
8 - 17 Monate	232 PV (1,5 Mio L), stetiger Anstieg von Mo im Ablauf auf 4 mg/L, Bildung bevorzugter Fließwege,
nach 17 Monaten (November 2001)	Ablaufwerte: Mo: 3,8 mg/L ( $\beta/\beta_0 = 0,68$ ), U: < 1,0 µg/L, Abnahme der Wasserinhaltsstoffe: Ca: 37%, $\text{SO}_4^{2-}$ : 7,6%
17 - 32 Monate	361 PV (2,3 Mio L), Ablaufwerte: Mo: 2 - 4 mg/L, U: < 1,0 µg/L, pH 7,5 Anstieg des GW-Rückstaus von 0,3 auf 1,2 m
nach 32 Monaten	0,6 m Anstieg des GW-Spiegels innerhalb der PRB
32 - 53 Monate	hohe Bypassquote, sehr geringer Fluss durch die PRB bis auf bevorzugte Fließwege, (pH > 10 = Stagnation)
nach 42 Monaten (November 2003)	Ablaufwerte: Mo: 7,6 mg/L ( $\beta/\beta_0 = 2,1$ ), U: < 1,0 µg/L, Abnahme der Wasserinhaltsstoffe: Ca: 99%, $\text{SO}_4^{2-}$ : 26%
nach 44 Monaten	Reduktion des GW-Rückstaus auf 0,6 m durch Abpumpen
nach 53 Monaten (Oktober 2004)	Ablaufwerte: Mo: 20,2 mg/L ( $\beta/\beta_0 = 6,7$ ), U: < 1,0 µg/L, Abnahme der Wasserinhaltsstoffe: Ca: > 99%, $\text{SO}_4^{2-}$ : 63% $V_{\text{ges.}} = 12$ Mio L, kein Fluss, $k_f = 2,1 \times 10^{-6} - 1,3 \times 10^{-5}$ m/s Freilegung des $\text{Fe}^0$ : Verockerung bzw. Zementierung, Feststoffgehalte (mg/kg): U: < 5 - 3,727, Mo: < 130 - 4.050, Ca: < 5 - 44.200, vor allem innerhalb der ersten 0 - 15 cm des $\text{Fe}^0$ , höhere Mo- und Ca-Gehalte auch im Innern, Minerale: Fe-Oxid(hydrat)e, FeS, $\text{CaCO}_3$ , U und Mo in sulfidischen bzw. oxidischen Korrosionsrändern, bis zu 20% Porositätsverlust durch $\text{CaCO}_3$
Literatur:	(U.S. DOE 2005e)

**Mecsek Ore, Pécs, Ungarn (experimentelle PRB)**

Standort:	Mecsek Ore, Pécs, Ungarn
Schadstoff(e):	U: 0,72 - 1,14 mg/L
Zulauf (mg/L):	TDS: 1.030 - 1.197, Ca: 166 - 168, Mg: 53 - 63, Na: 86 - 105, $\text{HCO}_3^-$ : 474 - 591 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$ : 361 - 381
Reaktives Material:	$\text{Fe}^0$
Installation:	August 2002
Bauweise:	vollflächig durchströmt Vorzone: 6,8 x 3,9 x 0,5 m <sup>3</sup> (BxHxT), 0,9 t/m <sup>3</sup> $\text{Fe}^0$ (1 - 4 mm) in Sand Reaktive Zone: 6,8 x 3,9 x 1,0 m <sup>3</sup> (BxHxT), 1,28 t/m <sup>3</sup> $\text{Fe}^0$ (0,2 - 1,2 mm) in Sand
Erfahrungen:	$Q = 600 - 900 \text{ m}^3/\text{a}$
nach 31 Monaten	> 99% U-Rückhalt, Rückhalt der Wasserinhaltsstoffe: 47% TDS, > 90% Ca, 47% $\text{SO}_4^{2-}$ , 49% C(IV) entspricht 0,5 g/L Feststoffeintrag in die PRB Prognose: 1,5% Permeabilitätsverlust pro Jahr
Literatur:	(Simon et al. 2003a, Biermann et al. 2005, Csövári et al. 2005)

## A.2 Künstliches Grundwasser

### A.2.1 Synthesevorschriften

#### Synthesevorschrift für das künstliche Grundwasser A

Substanz	Molmasse g/mol	Einwaage g/100 L	Konzentration mmol/L
CaCO <sub>3</sub>	100,0	33,30	3,33
MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	276,3	16,76	0,61
4 MgCO <sub>3</sub> x Mg(OH) <sub>2</sub> x 5 H <sub>2</sub> O	485,5	9,12	0,19
KHCO <sub>3</sub>	100,1	4,10	0,41
NaHCO <sub>3</sub>	84,0	23,27	2,77
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132,0	5,15	0,39
HCl 37%ig	46,4	11,2 mL	1,34
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%ig	98,0	6,7 mL	1,37

#### Synthesevorschrift für das künstliche Grundwasser B

Substanz	Molmasse g/mol	Einwaage g/100 L	Konzentration mmol/L
CaCO <sub>3</sub>	100,0	4,651	0,465
MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	276,3	70,457	2,550
KHCO <sub>3</sub>	100,1	7,307	0,730
NaHCO <sub>3</sub>	84,0	9,265	1,103
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	22,471	1,582
NaCl	58,4	1,753	0,300
HCl 37%ig	46,4	7,84 mL	0,941

### A.2.2 Speziation

Modellierung mit Phreeqc (Parkhurst und Appelo 1999) und der Datenbank von Minteq (Allison et al. 1991), die mit Daten von Langmuir (Langmuir 1997) und Guillaumont et al. (Guillaumont et al. 2003) modifiziert wurde.

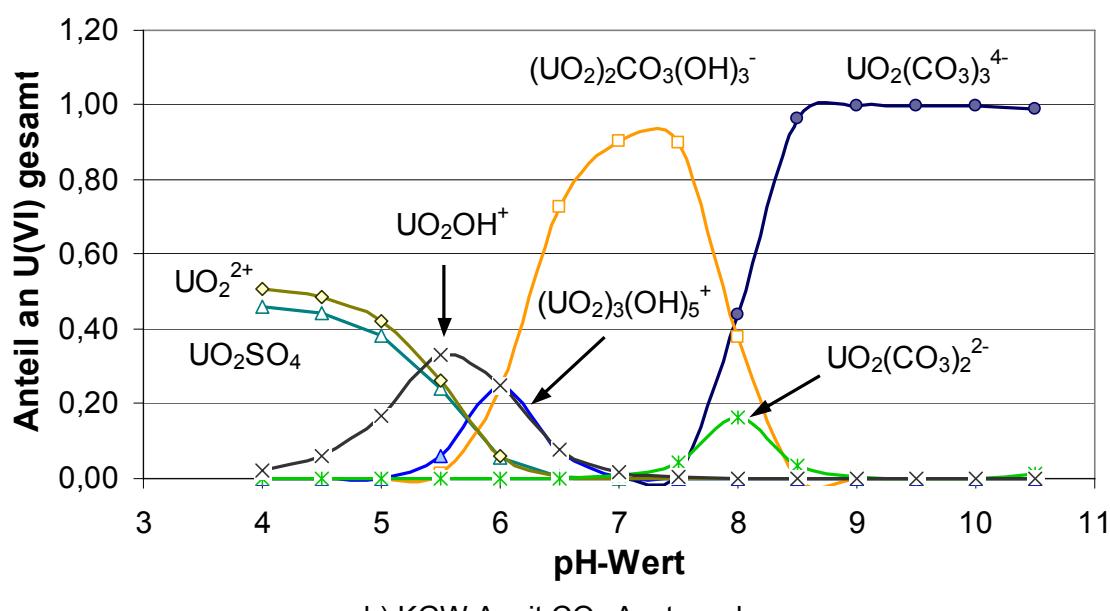
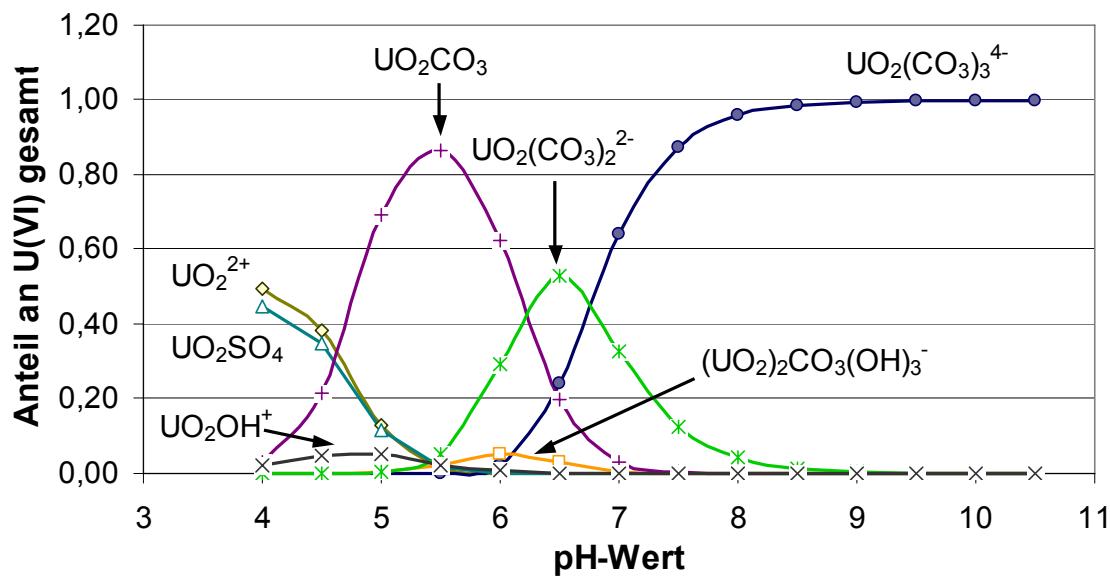


Abb. A.2-1: Speziation des KGW A mit  $2 \times 10^{-6}$  M Uran (0,49 mg/L) im geschlossenen System (a) und im Gleichgewicht mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von  $10^{-3,44}$  bar (36 Pa) (b).

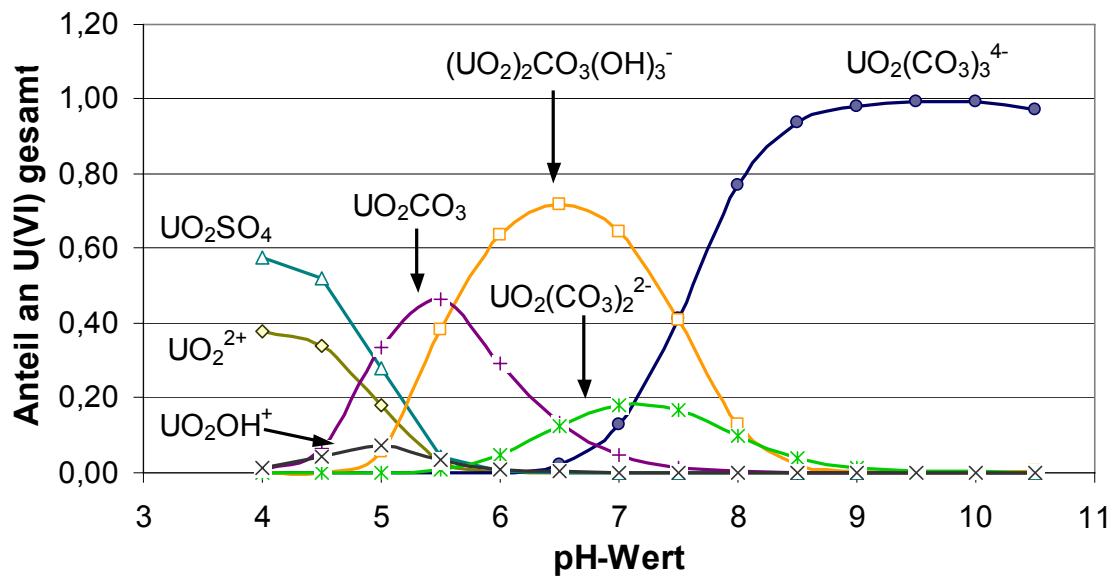
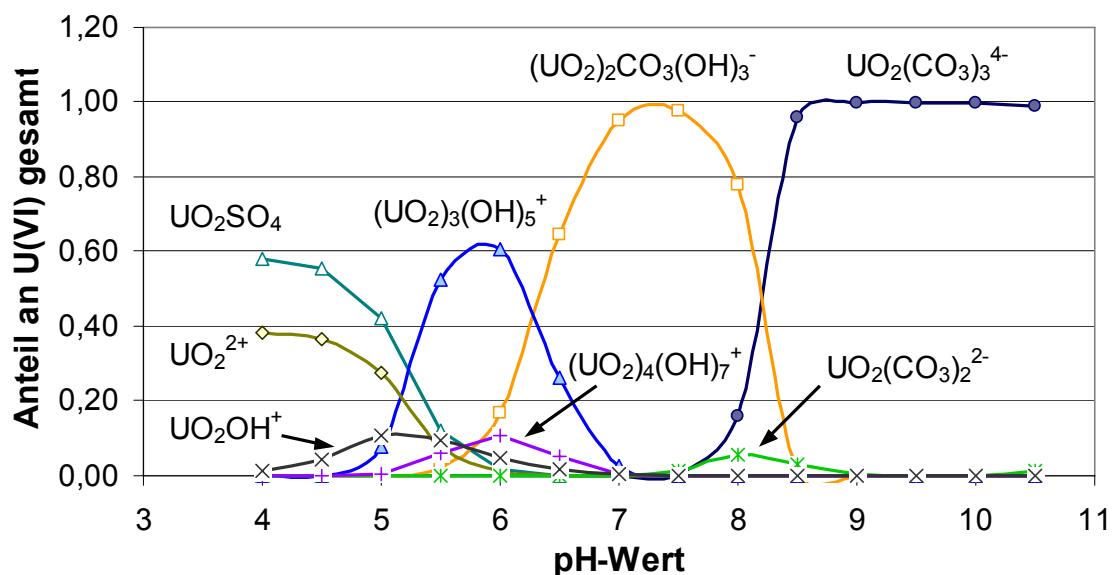
a) KGW B ohne CO<sub>2</sub>-Austauschb) KGW B mit CO<sub>2</sub>-Austausch

Abb. A.2-2: Speziation des KGW B mit  $4 \times 10^{-5}$  M Uran (9,6 mg/L) im geschlossenen System (a) und im Gleichgewicht mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von  $10^{-3,44}$  bar (36 Pa) (b).

### A.3 Säulenversuchsstände



Abb. A.3-1: Versuchsstand A



Abb. A.3-2: Versuchstand B



Abb. A.3-3: Radiotracerversuchsstand

## A.4 Auswertung der Langzeitversuche

### A.4.1 XRD-Diffraktogramme

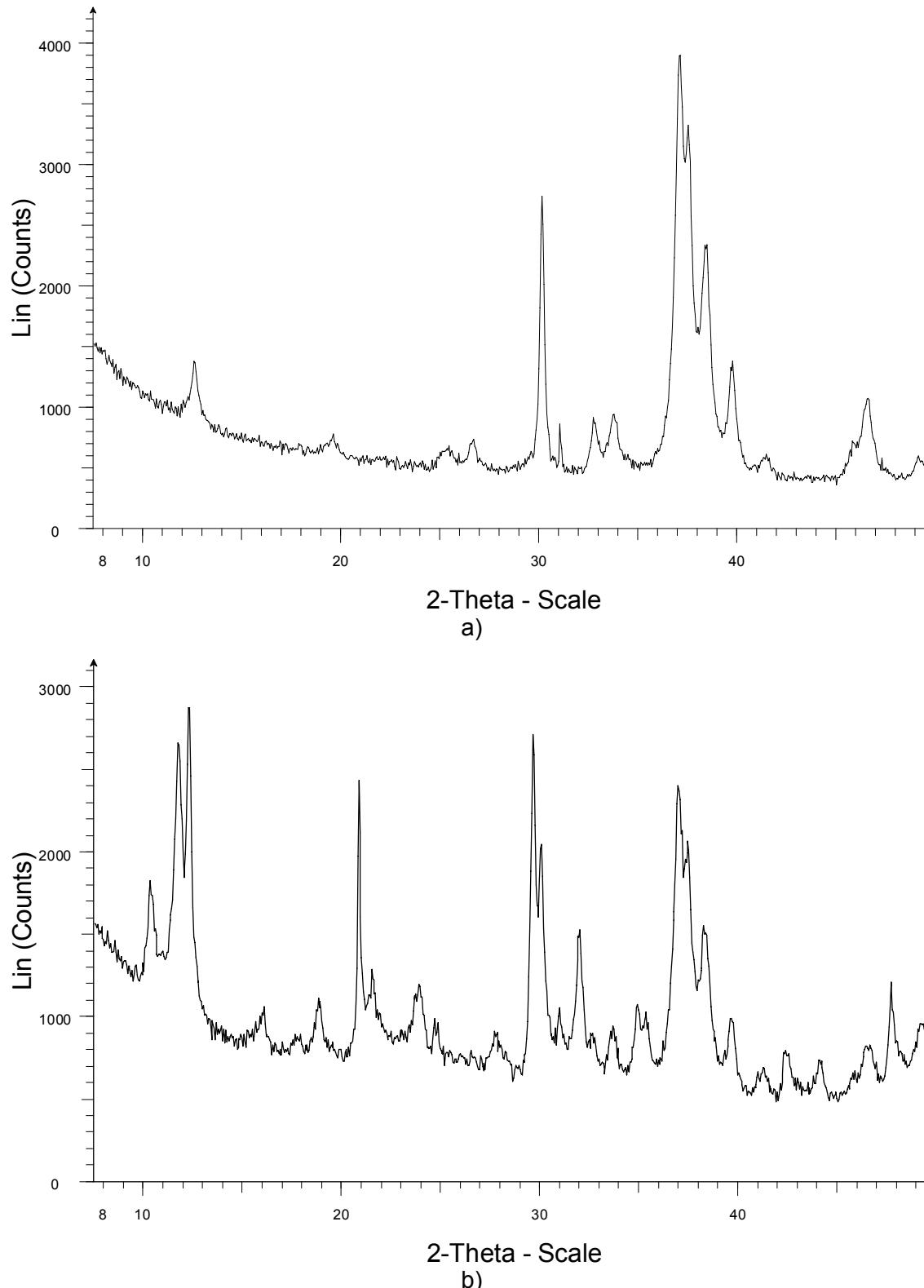


Abb. A.4-1: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm des HAP in seiner Ausgangsform (a) und einer uranhaltigen HAP-Probe aus der Säule B1 (2,2 cm Höhe) mit ca. 200 mg U/g HAP (b).

#### A.4.2 Auswirkung auf die Wasserbeschaffenheit

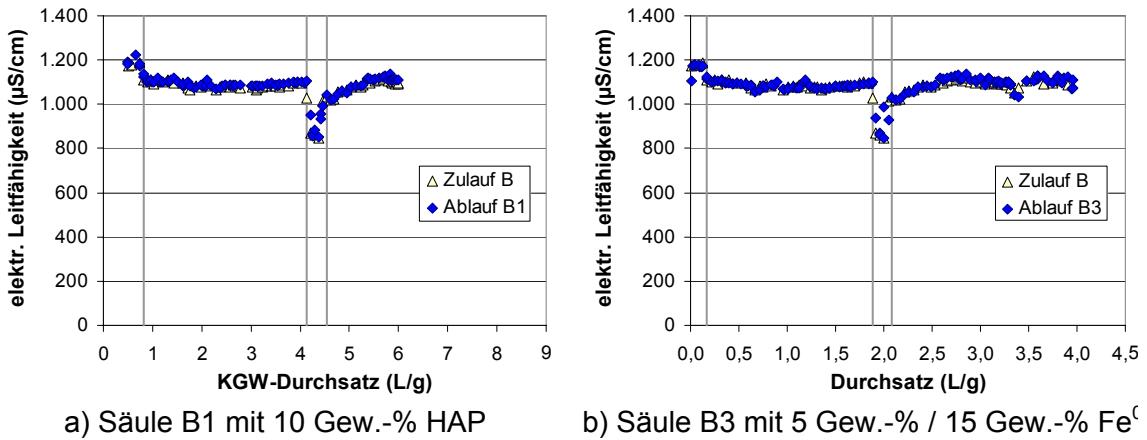


Abb. A.4-2: Elektrische Leitfähigkeit im Zu- und Ablauf der Säulen B1 (a) und B3 (b) aus Versuch B. Senkrechte Linien zeigen eine veränderte KGW-Zusammensetzung an.

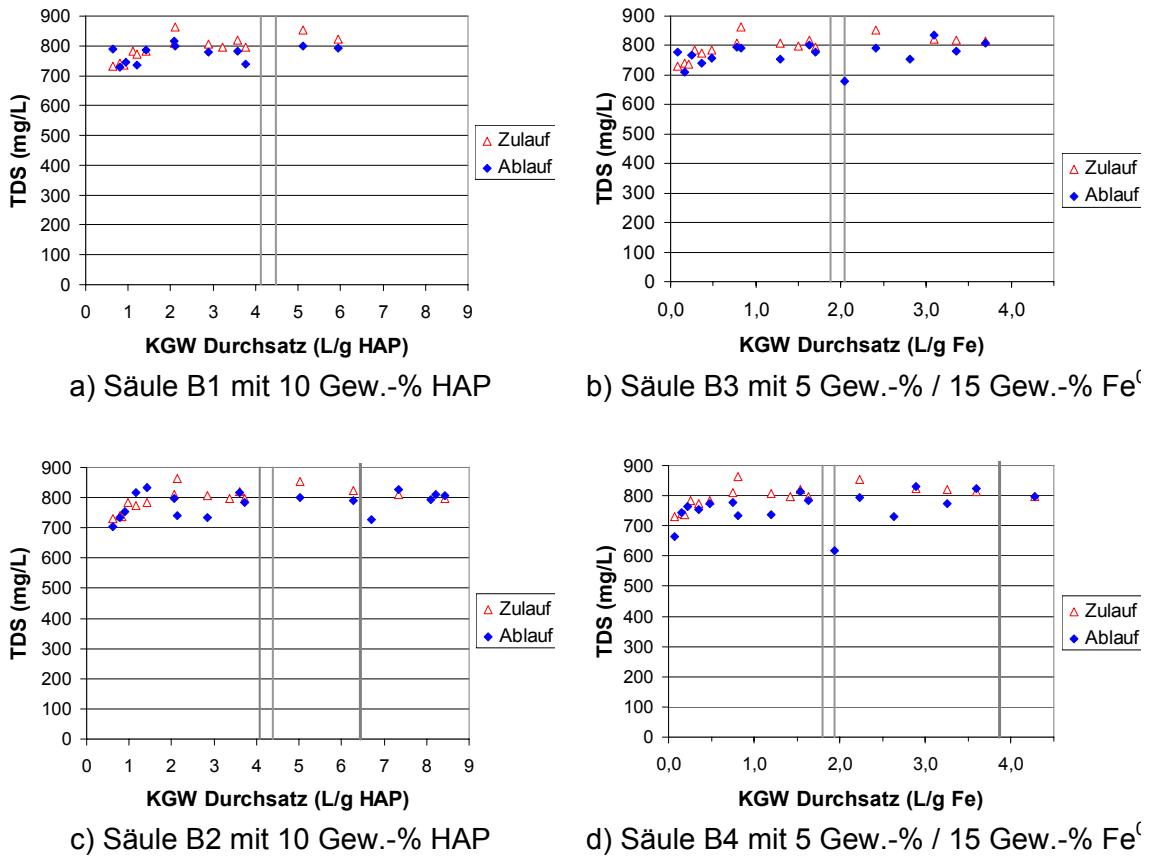


Abb. A.4-3: TDS-Gehalte im Ablauf bzw. im Zulauf der Säulen des Langzeitversuchs B. Säule B1 (a), B3 (b), B2 (c), B4 (d). Senkrechte Linien bedeuten eine veränderte Zusammensetzung des KGW B bzw. den Beginn der Desorptionsphase.

## A.5 Auswertung der Radiotracerversuche

### A.5.1 Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Uranfront

Zur Abschätzung der Geschwindigkeit, mit der sich die Uranfront durch die Versuchssäulen bewegte, wurde die Lage der Uranfront als die Position in der reaktiven Zone definiert, oberhalb derer sich noch kein messbarer Urangehalt befand. Bei der Auswertung anhand der gemessenen Zählraten wurde diese Position mit dem Messpunkt gleich gesetzt, an dem eine bestimmte Zählrate gerade überschritten wurde. Um die Abhängigkeit der auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeit vom gewählten Schwellenwert zu untersuchen und um geeignete Schwellenwerte festzulegen, wurde für jede der Säulen der Radiotracerversuche eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

Bei der Auswertung wurde berücksichtigt, dass eine vollständige Abschirmung des Zählrohrs nicht möglich war. Ein Teil der im oberen Bereich der Säulen gemessenen Strahlung wurde deshalb auf das sich innerhalb der ersten Zentimeter der reaktiven Zone akkumulierende Uran zurück geführt. So wurde zum Beispiel bei Versuch T2 nach 162 h ein Anstieg der Zählraten in der Filterschicht oberhalb der reaktiven Zone (18 bis 19 cm Höhe) von 130 counts/min auf 2.000 counts/min nach 429 h beobachtet. Das entspricht einem Zuwachs von rund 7 counts/min je Stunde. Auch bei T3 erhöhten sich die Zählraten in den obersten vier Zentimetern der reaktiven Zone von  $140 \pm 200$  counts/min ( $k = 1$ ) zu Beginn des Versuchs auf  $2.000 \pm 1.000$  counts pro min nach 451 h bzw. um 5 counts/min je Stunde. Dieser Anstieg suggerierte vor allem bei niedrigen Schwellenwerten ein schnelleres Vordringen der Uranfront, als sich durch die Messung der Uranaktivität im Ablauf belegen ließ.

Tab. A.5-1: Übersicht über die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zur Festlegung des Schwellenwertes für die Bestimmung der Geschwindigkeit der Uranfront  $v_U$  durch die Säulen.

Säule	Bereich $10^3$ cts/min	$v_U$ (max.) $10^{-2}$ cm/h	$v_U$ (min.) $10^{-2}$ cm/h	Schwellenwert $10^3$ cts/min	$v_U$ $10^{-2}$ cm/h
T1	2,0 bis 25	$4,9 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,1$	11 bis 14	$1,0 \pm 0,1$
T2	1,0 bis 20	$4,4 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,4$	4 bis 8	$2,0 \pm 0,1$
T3	1,0 bis 22,5	$2,9 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,1$	5	$2,1 \pm 0,2$
T4-A	0,25 bis 0,55	$9 \pm 1$	$8 \pm 1$	0,375 bis 0,50	$8,8 \pm 0,1$
T4-B	0,45 bis 2,6	$7 \pm 2$	$2,0 \pm 0,9$	1,6 bis 2,3	$2,8 \pm 0,2$
T5-A	0,50 bis 2,4	$8,8 \pm 0,3$	5,7	0,6 bis 1,0	$7,8 \pm 0,2$
T5-B	1,3 bis 7,5	$3,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	5,5 bis 7,0	$1,21 \pm 0,07$

### A.5.1.1 Versuch T1 mit 20 Gew.-% $Fe^0$

Bei der Auswertung des Versuchs T1 mit 20 Gew.-%  $Fe^0$  als reaktivem Material wurde die Geschwindigkeit der Uranfront für Schwellenwerte zwischen 2.000 und 25.000 counts/min berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. A.5-1 dargestellt. Auf der linken Seite wurde für verschiedene Schwellenwerte die Position in der reaktiven Zone aufgetragen, bei der die festgelegte Zählrate überschritten wurde. Für jeden Schwellenwert lagen die Werte auf einer Geraden, deren Steigung die Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule in cm/h ergab. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Geradensteigungen von dem gewählten Schwellenwert. Bei Schwellenwerten zwischen 2.500 und 11.000 counts/min nahm die ermittelte Geschwindigkeit nahezu linear von  $0,049 \pm 0,007$  cm/h auf  $0,011 \pm 0,001$  cm/h ab. Zwischen 11.000 und 25.000 counts/min blieb die Geschwindigkeit dann mit  $0,009 \pm 0,003$  cm/h relativ konstant.

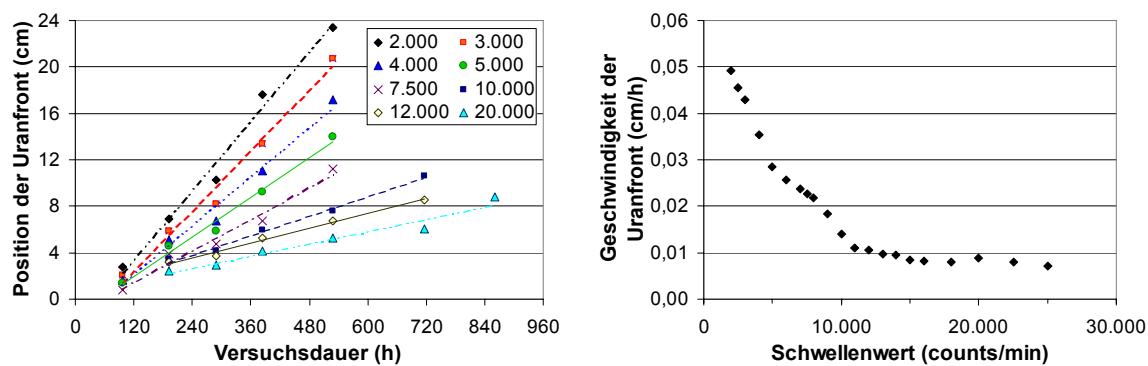


Abb. A.5-1: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T1 mit 20 Gew.-%  $Fe^0$  in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert.

Da im Verlauf des Versuchs im oberen Bereich der reaktiven Zone steigende Zählraten gemessen wurden, obwohl im Ablauf kein  $^{237}U$  nachgewiesen werden konnte, werden die hohen Geschwindigkeiten bei Schwellenwerten bis zu 10.000 counts/min auf den Einfluss von Streustrahlung zurückgeführt. Schwellenwerte ab 15.000 counts/min lagen schon zu weit innerhalb und nicht am Beginn der Uranfront, was zur Unterschätzung der Geschwindigkeit führt. Deshalb wurden für die Auswertung die Schwellenwerte zwischen 11.000 und 14.000 counts/min verwendet, die eine durchschnittliche Geschwindigkeit von  $0,010 \pm 0,001$  cm/h ergaben.

### A.5.1.2 Versuch T2 mit 10 Gew.-% $Fe^0$

Bei der Auswertung des Versuchs T2 mit 10 Gew.-%  $Fe^0$  als reaktivem Material wurde die Geschwindigkeit der Uranfront für Schwellenwerte zwischen 1.000 und 20.000 counts/min bestimmt. Dabei wurden die Messwerte ab einer Versuchsdauer von 42 h berücksichtigt, die innerhalb der reaktiven Zone lagen. Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. A.5-2.

Bei Schwellenwerten bis 3.000 counts/min betrug die ermittelte Geschwindigkeit der Uranfront über 0,04 cm/h, während sich für die Bereiche zwischen 4.000 und 8.000 counts/min bzw. 9.000 bis 20.000 counts/min relativ konstante Geschwindigkeiten von  $0,020 \pm 0,001$  cm/h bzw.  $0,0164 \pm 0,0008$  cm/h ergaben.

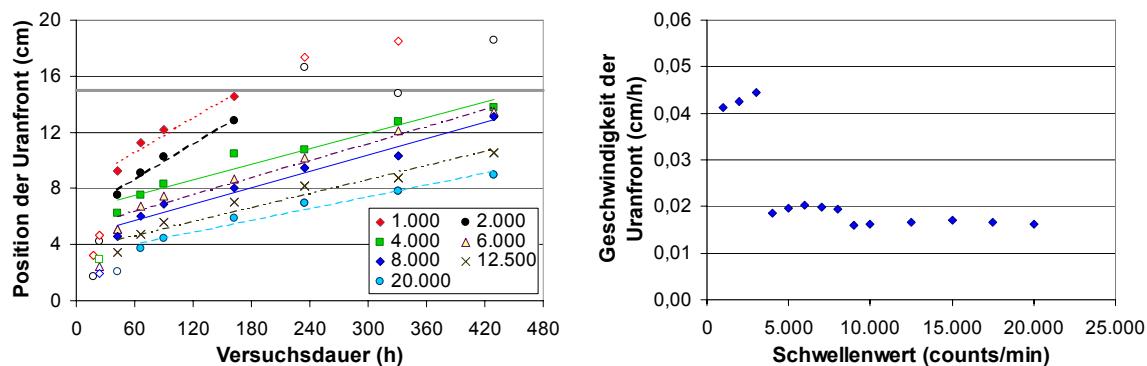


Abb. A.5-2: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T2 mit 10 Gew.-%  $Fe^0$  in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert. Offene Symbole wurden nicht in die Berechnung einbezogen. Die graue horizontale Linie kennzeichnet den Übergang von der reaktiven Zone zum Filtersand im Ablauf.

Da während der Versuchsdauer von 429 h kein Durchbruch des Radiotracers  $^{237}U$  gemessen wurde, muss die Geschwindigkeit der Uranfront bei einer Länge der reaktiven Zone von 15 cm niedriger als 0,035 cm/h gewesen sein. Deshalb sind die darüber liegenden Geschwindigkeiten, die für niedrige Schwellenwerte ermittelt wurden, nicht plausibel. Sie beruhen offensichtlich auf dem Anstieg der Zählraten im oberen Bereich der Säule infolge von Streustrahlung des sich weiter unten akkumulierenden Urans.

Bei höheren Schwellenwerten ist der Einfluss der Streustrahlung geringer. Allerdings können Zählraten über 10.000 counts/min aufgrund des Verlaufs der Messreihen nicht mehr mit dem Beginn der Uranfront gleich gesetzt werden. Folglich gingen nur die Schwellenwerte zwischen 4.000 und 8.000 counts/min in die weitere Auswertung ein, für die eine durchschnittliche Geschwindigkeit der

Uranfront von  $0,020 \pm 0,001$  cm/h ermittelt wurde.

#### A.5.1.3 Versuch T3 mit 10% HAP

Bei der Auswertung von Versuch T3 mit 10% HAP als reaktivem Material wurde die Geschwindigkeit der Uranfront für Schwellenwerte zwischen 1.000 und 22.500 counts/min ermittelt (Abb. A.5-3). Dabei wurden die Messwerte im Intervall von 45 bis 397 h berücksichtigt. Die Ergebnisse betragen zwischen  $0,014 \pm 0,001$  cm/h bei 22.500 counts/min und  $0,029 \pm 0,003$  cm/h bei 2.000 counts/min. Damit war der Einfluss des Schwellenwertes bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der Uranfront deutlich geringer als bei den  $\text{Fe}^0$ -Säulen von Versuch T1 (Abb. A.5-1) und T2 (Abb. A.5-2). Doch auch bei T3 ergaben sich bei niedrigeren Schwellenwerten höhere Geschwindigkeiten. Dies lag am Anstieg der Zählraten im oberen Bereich der Säule. Innerhalb der obersten vier Zentimeter der reaktiven Zone nahmen die Zählraten im Verlauf des Versuches nahezu linear um ungefähr 5 counts/min je Stunde zu, von  $200 \pm 300$  counts/min zu Beginn des Versuchs auf  $2.000 \pm 2.000$  counts/min nach 397 h. Bei niedrigen Schwellenwerten wurde der Anstieg bei der Auswertung erfasst und ergab rechnerisch ein schnelleres Vordringen der Uranfront als bei höheren Schwellenwerten.

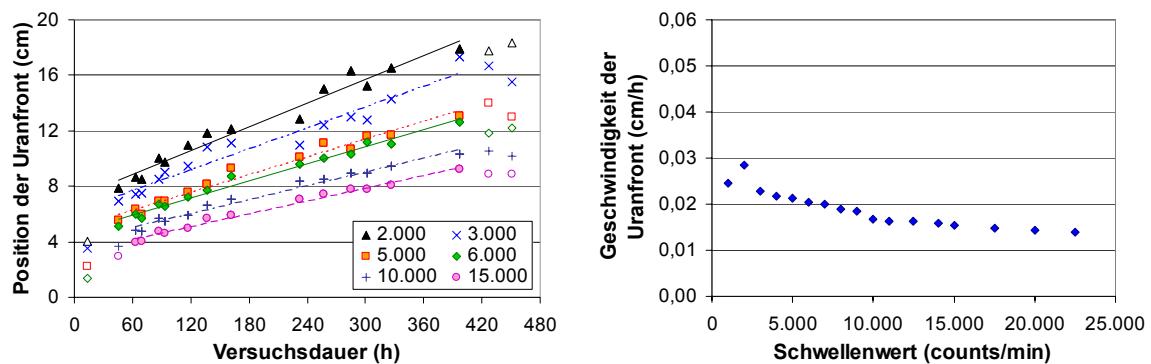


Abb. A.5-3: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T3 mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert. Offene Symbole wurden nicht in die Berechnung einbezogen.

Da während des gesamten Versuchs kein  $^{237}\text{U}$  im Ablauf nachgewiesen werden konnte, wird davon ausgegangen, dass ein Teil der im oberen Bereich der Säulen gemessenen Strahlung von dem sich innerhalb der ersten Zentimeter der reaktiven Zone akkumulierenden Uran herrührte. Zur Berechnung der Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säule T3 wurde mit 5.000 counts/min der niedrigste Schwellenwert gewählt, der diese Streustrahlung weitgehend nicht erfasste. Daraus resultierte eine Geschwindigkeit von  $0,021 \pm 0,002$  cm/h.

Bei höheren Schwellenwerten hätten sich niedrigere Geschwindigkeiten ergeben, doch der Durchbruch der Uranfront sollte im Sinne einer Worst-Case-Abschätzung lieber zu früh als zu spät zu erwartet werden.

#### A.5.1.4 Versuch T4 mit 10 Gew.-% HAP

Bei der mit KGW A betriebenen Säule T4-A wurde nach 46,4 h erstmals der Radiotracer  $^{237}\text{U}$  im Ablauf nachgewiesen (Tab. 8-10). Da die Länge der reaktiven Zone 5 cm betrug, muss sich die Uranfront mit einer Geschwindigkeit von mindestens 0,11 cm/h durch die Säule bewegt haben. Zusätzlich zu dieser Beobachtung wurde die Geschwindigkeit der Uranfront mit Hilfe der Messreihen vor dem Durchbruch bestimmt. Dazu wurde eine Sensitivitätsanalyse für Schwellenwerte zwischen 250 und 550 counts/min durchgeführt. Niedrigere Werte hätten im Bereich der Untergrundstrahlung gelegen und bei höheren Werten wären jeweils nur zwei Punkte in die Berechnung eingegangen.

In Abhängigkeit von der Zeit wurde für jeden Schwellenwert die Position in der reaktiven Zone bestimmt, in der die entsprechende Zählrate gerade überschritten wurde. Die Steigung der resultierenden Geraden (Abb. A.5-4 a) entspricht der Geschwindigkeit der Uranfront, die bei T4-A demnach zwischen  $0,08 \pm 0,01$  cm/h bei einem Schwellenwert von 250 counts/min und  $0,09 \pm 0,01$  cm/h bei 425 counts/min betrug (Abb. A.5-4 b). Damit lag die auf diesem Wege ermittelte Geschwindigkeit der Uranfront, unabhängig vom gewählten Schwellenwert, deutlich unter dem erwarteten Wert von 0,11 cm/h.

Bei Verwendung einer Geschwindigkeit der Uranfront von  $0,088 \pm 0,001$  cm/h, die sich als Mittelwert für Schwellenwerte zwischen 375 und 500 counts/min (10% bis 13% der maximalen Zählrate) ergibt, hätte der Durchbruch erst nach  $57 \pm 1$  h und einem KGW-Durchsatz von 0,76 L/g erfolgen dürfen. Zu diesem Zeitpunkt wurden nach einem Uraneintrag von insgesamt 9,1 mg U/g HAP im Ablauf bereits 97.980 Bq/kg gemessen.

Bei der mit KGW B betriebenen Säule T4-B wurde der Radiotracer  $^{237}\text{U}$  nach 154 h im Ablauf nachgewiesen. Die gemessene Aktivität war jedoch mit 168 Bq/kg bzw. maximal 2.149 Bq/kg nach 203 h im Vergleich zu T4-A gering (Abb. 8-30). Trotzdem wird von einem Durchbruch der Uranfront nach 199 h ausgegangen (Tab. 8-10). Demnach müsste die Geschwindigkeit der Uranfront durch die reaktive Zone 0,025 cm/h betragen haben. Ohne Durchbruch hingegen hätte die Geschwindigkeit der Front unterhalb von 0,022 cm/h liegen müssen. Dies wurde durch eine Auswertung der Zählraten überprüft. Dabei wurden nur die Messreihen vor 199 h Versuchszeit berücksichtigt.

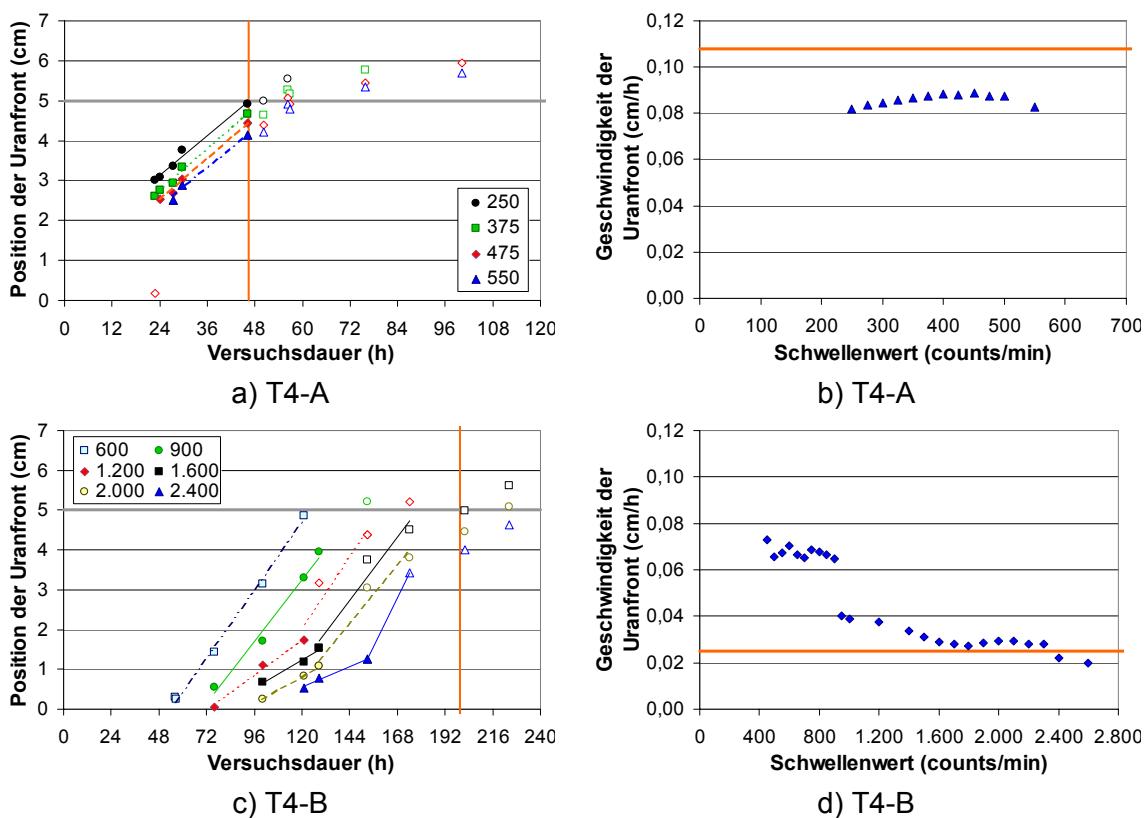


Abb. A.5-4: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säulen von Versuch T4 mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert. Horizontale graue Linien bei a) und c) kennzeichnen das Ende der reaktiven Zone, orangefarbene Linien zeigen den Durchbruch der Uranfront im Ablauf an. Offene Symbole wurden nicht in die Berechnung einbezogen.

Für Schwellenwerte zwischen 450 und 2.600 counts/min wurde, wie bereits erläutert, die Position der Uranfront in der reaktiven Zone in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bestimmt (Abb. A.5-4 c). Es ergab sich jedoch nur bei Schwellenwerten bis zu 900 counts/min ein linearer Verlauf. Dabei betrug die Steigung der Geraden durchschnittlich  $0,068 \pm 0,005$  cm/h und damit fast das Dreifache des erwarteten Wertes. Da sich die in 4,0 bis 5,0 cm Höhe der reaktiven Zone gemessenen Zählraten innerhalb der ersten 121 h um  $4,6 \pm 0,2$  (counts/min)/h auf 570 counts/min erhöhten, ohne dass ein Durchbruch des Radiotracers  $^{237}\text{U}$  beobachtet wurde, werden die für niedrige Schwellenwerte berechneten hohen Geschwindigkeiten auf den Einfluss von Streustrahlung zurückgeführt.

Bei der Auswertung mit höheren Schwellenwerten verlief der Anstieg der Uranfront zunächst linear, knickte dann jedoch nach oben ab (Abb. A.5-4 c), weil die im oberen Bereich der Säule gemessenen Zählraten von 121 h an stark zunahmen. So erhöhte sich die Zählrate in 5,0 cm Höhe stündlich um

$14 \pm 2$  counts/min und erreichte nach 153 h bereits 960 counts/min. Dadurch wurde eine Beschleunigung der Wanderungsgeschwindigkeit des Urans durch die reaktive Zone suggeriert. Dieser Effekt trat erstmals nach 128 h Versuchsdauer bei einem Schwellenwert von 950 counts/min auf und danach umso später, je höher der Schwellenwert war. Als Ursache kommen sowohl eine verstärkte Streustrahlung des sich mit der Zeit im unteren Säulenbereich akkumulierenden Urans als auch der nahende Durchbruch in Frage.

Deshalb wurden bei der Berechnung der Geschwindigkeit der Uranfront für Schwellenwerte ab 950 counts/min nur Werte vor dem Anstieg ausgewertet (gefüllte Symbole in Abb. A.5-4 c). Die resultierenden Geschwindigkeiten lagen mit maximal  $0,040 \pm 0,008$  cm/h deutlich unter den Ergebnissen bei niedrigeren Schwellenwerten (Abb. A.5-4 d). Im Bereich von 1.600 bis 2.300 counts/min war die Geschwindigkeit weitestgehend unabhängig vom Schwellenwert und betrug durchschnittlich  $0,028 \pm 0,002$  cm/h. Dieser Wert liegt geringfügig über der erwarteten Geschwindigkeit und wurde für die weitere Auswertung verwendet. Demnach hätte der Durchbruch der Uranfront nach  $180 \pm 10$  h erfolgen müssen, was gut mit den Messergebnissen des Ablaufs übereinstimmt.

#### A.5.1.5 Versuch T5 mit 10 Gew.-% HAP

Bei der mit KGW A betriebenen Säule T5-A wurde nach 61,5 h der Durchbruch des Radiotracers  $^{237}\text{U}$  im Ablauf beobachtet (Tab. 8-10). Dies entspricht bei 5 cm Länge der reaktiven Zone einer Geschwindigkeit der Uranfront von 0,082 cm/h. Parallel dazu wurde die Geschwindigkeit auch mit Hilfe der gemessenen Zählraten bestimmt, wobei nur die Messreihen bis 62 h berücksichtigt wurden. Es wurde eine Sensitivitätsanalyse für Schwellenwerte zwischen 500 und 2.400 counts/min durchgeführt (Abb. A.5-5 a). Die ermittelten Geschwindigkeiten der Uranfront betrugen zwischen 0,057 cm/h bei 2.100 counts/min und  $0,088 \pm 0,003$  cm/h bei 500 counts/min (Abb. A.5-5 b).

Der Schwellenwert von 500 counts/min lag im Bereich der Untergrundstrahlung und ab 1.500 counts/min gingen jeweils nur zwei Punkte in die Berechnung ein. Im Bereich dazwischen ergab sich für Schwellenwerte von 600 bis 1.000 counts/min bzw. 1.100 bis 1.400 counts/min jeweils eine nahezu konstante Geschwindigkeit der Uranfront von  $0,078 \pm 0,002$  cm/h bzw.  $0,0738 \pm 0,0002$  cm/h. Da die Ergebnisse bei Schwellenwerten ab 1.100 counts/min jeweils nur auf drei Messpunkten beruhten und der Schwellenwert möglichst niedrig sein sollte, wurde für die weitere Auswertung der Wert  $0,078 \pm 0,002$  cm/h verwendet. Dieser Wert entsprach einem Durchbruch nach  $64 \pm 2$  h mit einer Strahlungsaktivität von 4.500 Bq/kg im Ablauf und stimmte

damit gut mit den Messwerten überein (Tab. 8-10).

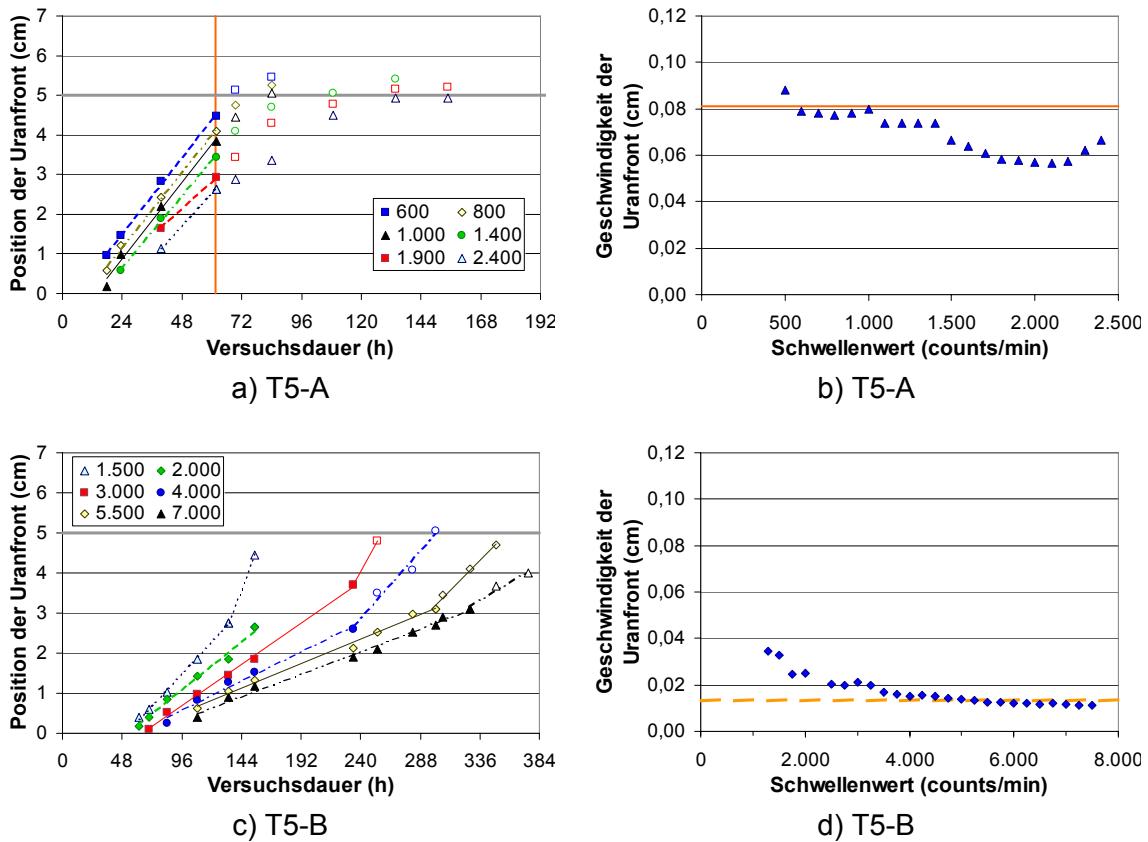


Abb. A.5-5: Geschwindigkeit der Uranfront durch die Säulen von T5 mit 10 Gew.-% HAP in Abhängigkeit vom gewählten Schwellenwert. Horizontale graue Linien bei a) und c) kennzeichnen das Ende der reaktiven Zone, orangefarbene Linien zeigen den Durchbruch der Uranfront im Ablauf an. Offene Symbole wurden nicht in die Berechnung einbezogen.

Bei T5-B wurde der Radiotracer  $^{237}\text{U}$  erstmals nach 62 h Versuchszeit im Ablauf nachgewiesen, doch im Vergleich zu T5-A wurden während der gesamten Versuchsdauer sehr niedrige Aktivitäten gemessen. So betrug die Strahlungsaktivität des  $^{237}\text{U}$  im Ablauf von T5-A bereits kurze Zeit nach dem Durchbruch knapp 20.000 Bq/kg, wohingegen bei T5-B maximal 284 Bq/kg gemessen wurden. Die  $^{237}\text{U}$ -Aktivität im Ablauf von T5-B sank nach 154 h teilweise wieder unter die Nachweisgrenze (Abb. 8-30), während die Summe der entlang der Säule gemessenen Zählraten weiterhin gleichmäßig zunahm (Abb. 8-33). Gemäß der Definition des Durchbruchs der Uranfront mit einer  $^{237}\text{U}$ -Aktivität von 2.000 Bq/kg kam es bei T5-B zu keinem Durchbruch. Bei einer Versuchsdauer von 375 h und 5 cm Länge der reaktiven Zone wurde deshalb eine Geschwindigkeit der Uranfront unterhalb von 0,0133 cm/h erwartet.

Die Auswertung der Zählraten zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Uranfront beinhaltete eine Sensitivitätsanalyse für Schwellenwerte zwischen 1.300 und 7.500 counts/min. Die Ergebnisse zeigen Abb. A.5-5 c und d. Wie bereits bei T4-B wurde auch bei T5-B nach einem anfänglich linearen Verlauf der Uranfront ein Abknicken der Geraden beobachtet. Dabei trat dieser scheinbare Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeit des Urans wiederum umso später auf, je höher der gewählte Schwellenwert war (Abb. A.5-5 c).

Innerhalb der ersten 155 h nahmen die in 4,0 bis 5,0 cm Höhe der Säule T5-B gemessenen Zählraten stündlich um 10,9 (counts/min) zu. Von 234 h an erhöhte sich der Zuwachs der in 5,0 cm Höhe gemessenen Zählraten auf 22,3 (counts/min)/h, nachdem die maximale Zählrate zwischen 155 und 234 h um 65% gestiegen war und sich von 0,0 auf 0,5 cm Höhe verlagert hatte. Aufgrund der verschwindend geringen  $^{237}\text{U}$ -Aktivitäten im Ablauf wurden diese Beobachtungen und damit auch das Abknicken der Uranfront auf die mit der Zeit zunehmende Streustrahlung von unten zurückgeführt. Deshalb wurden zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Uranfront nur die Messwerte vor dem Knick nach oben berücksichtigt. Die ermittelten Geschwindigkeiten der Uranfront lagen zwischen  $0,0113 \pm 0,0009$  cm/h bei 7.500 counts/min und  $0,035 \pm 0,001$  cm/h bei 1.300 counts/min (Abb. A.5-5 d).

Im Bereich der Schwellenwerte zwischen 2.500 und 3.250 counts/min bzw. 3.750 bis 4.500 counts/min war die berechnete Geschwindigkeit der Uranfront mit  $0,0199 \pm 0,0006$  cm/h bzw.  $0,015 \pm 0,001$  cm/h relativ konstant. Allerdings hätte bei diesen Geschwindigkeiten der Durchbruch nach  $251 \pm 9$  h bzw.  $320 \pm 20$  h beobachtet werden müssen, was nicht der Fall war. Ab Schwellenwerten von 5.500 counts/min ergaben sich Geschwindigkeiten unterhalb von 0,0133 cm/h (horizontale Linie in Abb. A.5-5 d). Für die weitere Auswertung wurde die für Schwellenwerte von 5.500 bis 7.000 counts/min resultierende Geschwindigkeit der Uranfront von  $0,0121 \pm 0,0007$  cm/h verwendet. Danach hätte der Durchbruch nach einer Versuchsdauer von  $410 \pm 30$  h erfolgen müssen.

### A.5.2 Auswertung der Reaktionskinetik

Die kinetische Auswertung der Radiotracerversuche erfolgte mit einem Ansatz pseudo-erster Ordnung (Gl. 8-4, Gl. 8-5). Durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Uranaktivität in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t_{RK}$  (s) wurde für jede der Säulen die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung mittels linearer Regression als negative Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8-14 dargestellt.

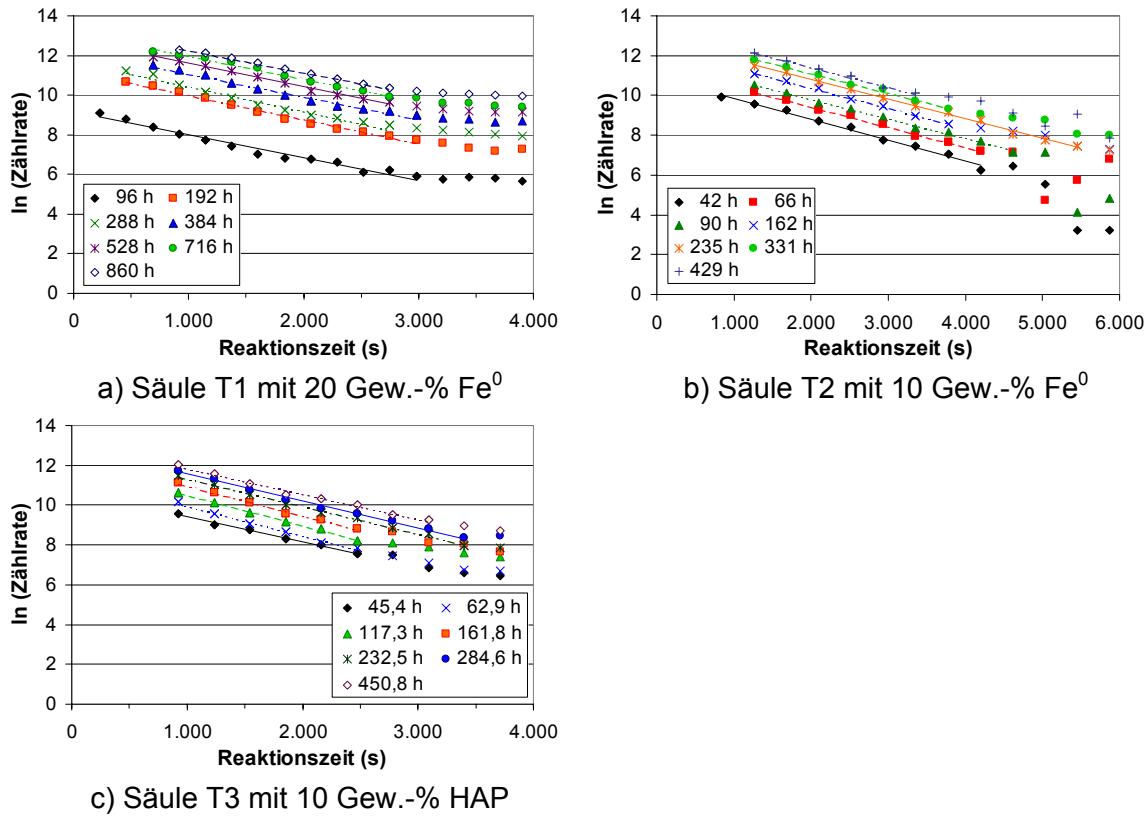


Abb. A.5-6: Herleitung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung bei den Säulen der Radiotracerversuche T1 bis T3.

Die für T1 und T2 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung weichen von den bisher veröffentlichten Daten (Simon et al. 2003a, Simon et al. 2003b, Simon und Biermann 2005) ab, weil bei der Auswertung neue Messergebnisse für die Porosität des reaktiven Materials berücksichtigt wurden, die sich auf die Abstandsgeschwindigkeit und damit auch auf die Geschwindigkeitskonstante auswirken.

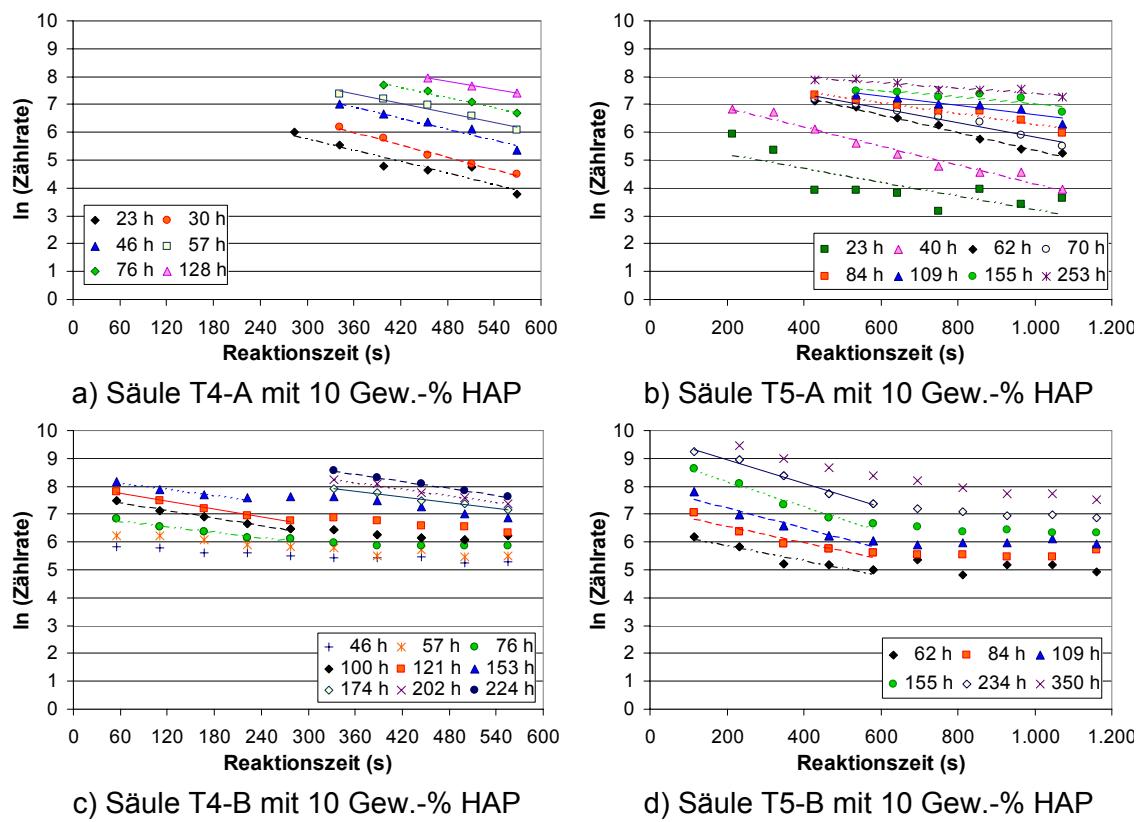


Abb. A.5-7: Herleitung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster  
Ordnung bei den Säulen der Radiotracerversuche T4 und T5 mit  
10 Gew.-% HAP.