

Radium-226 und Uran-238 in Sedimenten im Abstrom einer Uranbergbauhinterlassenschaft – Abschätzungen der Perspektiven und Grenzen von Sedimentationsgräben

Holger Dienemann, Claudia Dienemann, Carsten Brackhage, E. Gert Dudel, Joachim Rotsche, Arndt Weiske

TU Dresden, Institut für Allgemeine Ökologie und Umweltschutz, Piener Straße 8, 01737 Tharandt, h_dienemann@yahoo.de

Uran und Radium können in großem Umfang aus ehemaligen Gruben und Tailings – vorwiegend des Uranbergbaus – freigesetzt werden. Die Reinigung dieser Wässer ist gerade im neutralen bis basischen pH-Bereich relativ kostenintensiv, was u.a. auf das unterschiedliche geochemische Verhalten von Radium und Uran zurückzuführen ist.

Uran kann im reduzierenden Milieu reduziert und gefällt werden. Dagegen wird Radium eher im oxidierenden Milieu festgelegt. Über die Festlegung von Radium durch die Mitfällung über Baryt bzw. Bariumsulfat sind zahlreiche Arbeiten bekannt. Die Präzipitate sind reduzierenden teilweise im Milieu unbeständig.

Untersucht wurden die Uran- und Radiumaktivitätskonzentrationen im Gebiet des ehemaligen Haarbachs (Gemeinde Neuensalz/ Plauen). Hier entstand im Zuge der Erfassung der Wasserfracht 2002/2003 ein Sedimentationsgraben, welcher in den folgenden Jahren verlandete.

Die Untergrundaktivitätskonzentrationen bewegen sich im Untersuchungsgebiet für Ra-226 im Bereich von $0,045\text{--}0,1 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. Im abschwemmbarem Sediment (Sedimentfalle) liegen die Aktivitätskonzentrationen für Ra-226 zwischen ca. $2\text{--}7,5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. Bei der Bildung von (anstehenden) Sedimenten kommt es nicht zur Anreicherung von Ra-226. Die durchschnittliche Aktivitätskonzentration von Ra-226 betrug ca. $1,5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$.

In dem untersuchten Sedimentationsgraben kam es zu einem nennenswerten Rückhalt von Ra-226. Der U-238-Rückhalt war geringer. Hinsichtlich der Beständigkeit deuten die gewonnenen Ergebnisse auf Rücklösungsprozesse bei Ra-226 hin.

1 Einleitung

In den letzten Jahren nahm die Bedeutung der passiven Grubenwasserreinigung auf Grund ihrer relativ geringen Investitions- und Unterhaltskosten deutlich zu. Eine Vorreiterrolle nahm in den 90igern Jahren Großbritannien ein, bedingt durch die Schließung zahlreicher Kohlegruben. Dort handelt es sich um saure Wässer mit hohen Konzentrationen an Eisen, Kupfer, Arsen und Zink (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002).

Auf Grund der relativ hohen Kosten bei der Reinigung von Uranbergbauwässern wurden Untersuchungen zur passiven Reinigung von mit Uran und Radium belasteten Wässern in den letzten Jahren verstärkt national und international gefördert (KALIN *et al.* 2002; KUNZE *et al.* 2002; FIGUEROA *et al.* 2005). Häufig bildeten mikrobielle Umsetzungen und daran gekoppelte Prozesse der Uranfixierung und deren Steuerung die Schwerpunkte dieser Arbeiten.

Aussagen hinsichtlich der Stabilität der Uranfixierung wurden bzw. konnten aus technischen oder finanziellen Gründen selten direkt nachgewiesen werden. Einen Ansatz zur Klärung der Stabilität der Festlegung bietet die Untersuchung von datierbaren Sedimenten (DIENEMANN *et al.* 2005). In verschiedenen Sedimenten und an Torfmoosstandorten kann es zu nennenswerten Anreicherungen von Uran und Radium kommen (SCHÖNER *et al.* 2005). Da es dabei um organisches Material handelt, welches Abbauprozessen unterliegt, stellt sich die Frage nach der Stabilität der Ra- und Uranbindung bei der Bildung von Sedimenten. Dieses ist eine Voraussetzung bei der Nutzung von Sedimentationsgräben.

2 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in der Gemeinde Neuensalz im Vogtland (Sachsen). Es



Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes Neuensalz innerhalb Deutschlands.

zählt zur BfS-Verdachtsfläche Mechelgrün-Zobes.

Am Fuß von zwei ehemaligen Spitzkegelhalden, kommt es zu einem ganzjährigen Quellaustritt (WISMUT 1999). Die Urankonzentrationen im Wasser liegen zwischen $200 - 350 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (DIE-NEMANN *et al.* 2002; ROß & DUDEL 2004; DUDEL *et al.* 2005). Hinsichtlich Radiums im Wasser existieren nur relativ wenige Daten. DUDEL *et al.* (2002) konnten für die Quelle einen Ra-226-Gehalt von $51 \pm 5 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$ nachweisen. Für den Forellenteich wurden 23 ± 3 bzw. $27 \pm 3 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Das U-238/Ra-226-Verhältnis steigt von der Quelle (mit 50) bis zum Forellenteich deutlich an (um 100).

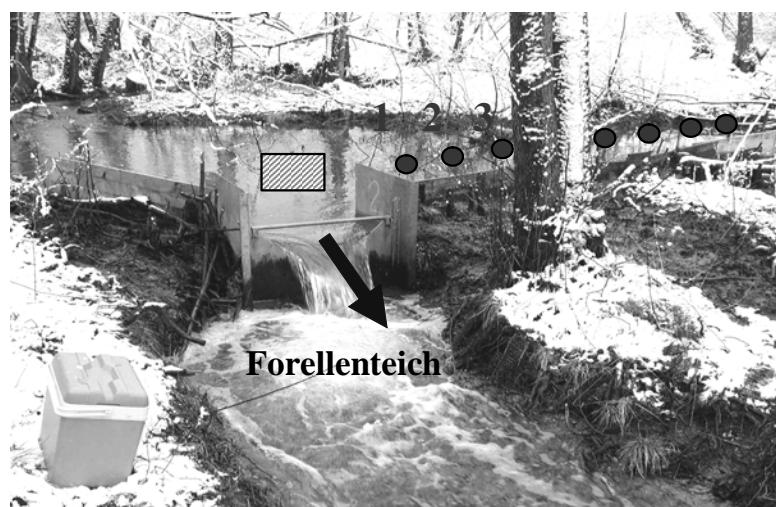
Im Rahmen eines BMBF-Projektes (FKZ: 02WBO222; DUDEL *et al.* 2005) wurden zur Erfassung der Wasserfrachten Umbaumaßnahmen an einem bestehenden Messwehr durchgeführt. Diese wurden so gestaltet, dass gleichzeitig ein Sedimentationsgraben entstand. Die Arbeiten erfolgten 2002/2003. Die Lage der einzelnen Messpunkte im Sedimentationsgraben ist in der nachfolgenden Abbildung 2 wiedergegeben.

Beprobt wurde die Tiefe von 0–20 cm in einem Abstand von 1m. Der Sedimentationsgraben ist ca. 6m lang, etwa 1m breit und max. 1m tief. Die durchschnittliche Dichte des Sedimentes beträgt ca. $0,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zur Ermittlung der Hintergrundkonzentration konnte auf Probenmaterial einer Bohrung am Forellenteich im Dezember 2002 zurückgegriffen werden.

3 Material und Methode

Die Proben wurden bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eine Siebung erfolgte mit der Siebmaschine (Analysette 3 pro, Fa. Fritsch). Das Probegut wurde in PE-Behälter abgefüllt, welche anschließend verschweißt wurden.

Die gammaspektrometrischen Messungen wurden mit einem n-type Reinstgermanium-Detektor der Fa. Silena (jetzt MATEC GmbH) mit einer relativen Nachweiswahrscheinlichkeit von 54 % durchgeführt. Gemessen wurde mit einem Messbereich von 8.192 Kanälen zwischen 10 und 2.000 keV, zur Auswertung wurde das Programm Gammaplus (Fa. Silena/MATEC) benutzt. Für die Berechnung der U-238-Aktivitätskonzentrationen wurde die gemessene U-235-Aktivitätskonzentration verwendet und ein radioaktives Gleichgewicht angenommen.



HW1	HW4
HW2	HW3

Abb. 2: Lage des Messwehrs im Zufluss des Forellenteiches Sedimentationsgraben (rechts) und der Kastenfalle sowie die Lage der Teilproben in der Kastenfalle (Neuensalz).

4 Ergebnisse

Die Hintergrundaktivitätskonzentrationen für das Untersuchungsgebiet sind in der nachfolgenden Abb. 3 dargestellt. Das Material von 0,3 – 2,30 m kann als Hangschutt angesprochen werden. Von 2,30—3,70 m liegt Schieferzersatz und bis zu 8 m handelt es sich um Griffelschiefer.

Die Abbildung 3 zeigt, dass die Radiumaktivitätskonzentrationen im Bereich von 0,045 – 0,1 Bq*g⁻¹ liegen. Das Th-234/Ra-226-Verhältnis liegt ab 3m um 1. Das entspricht dem radioaktiven Gleichgewicht.

Erwartungsgemäß sind die Radiumaktivitätskonzentrationen in den abschwemmbaren Sedimenten (Sedimente der Sedimentfallen) deutlich höher. Die Ergebnisse der vier Teilproben unter Berücksichtigung verschiedener Siebschnitte sind nachfolgend wiedergegeben (Abb. 4).

Auffallend sind die hohen Ra-Aktivitätskonzentrationen in der Fraktion größer 1000µm. Die Urankonzentrationen lagen nur in einer Größenordnung von 50—100 µg*g⁻¹. Die Verteilung der Fraktionen innerhalb eines Siebschnittes ist exemplarisch für die Fraktion kleiner 500 µm und 250 µm in der Abbildung 5 aufgezeichnet.

Es zeigt sich deutlich, dass die jeweils größte Fraktion den größten Masseanteil stellt (ca. 40 – 60 M%). Die Aktivitätskonzentrationen für Ra-226 in den Proben des Sedimentationsgrabens liegen deutlich unter denen des abschwemmbaren Sediments. (Abb. 6).

Pb-210 und U-238 zeigen für die ersten 5 Proben keine deutlichen Unterschiede mit der zunehmenden Entfernung. Ra-226 weist einen deutlichen Abfall der Aktivitätskonzentrationen mit zunehmender Entfernung auf. Ein ähnlicher Verlauf konnte auch für Be-7 nachgewiesen werden.

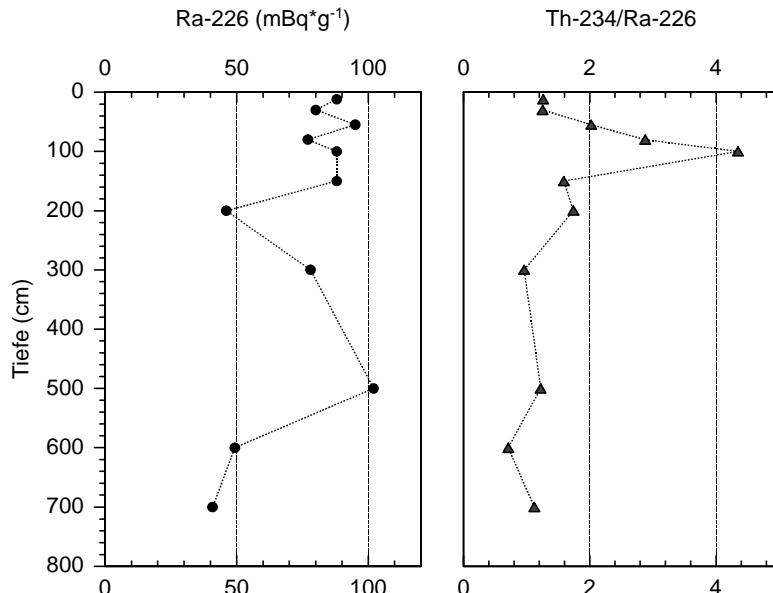


Abb. 3: Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 und dem Th-234/Ra-226-Verhältnis vom Material der Bohrung am Forellenteich.

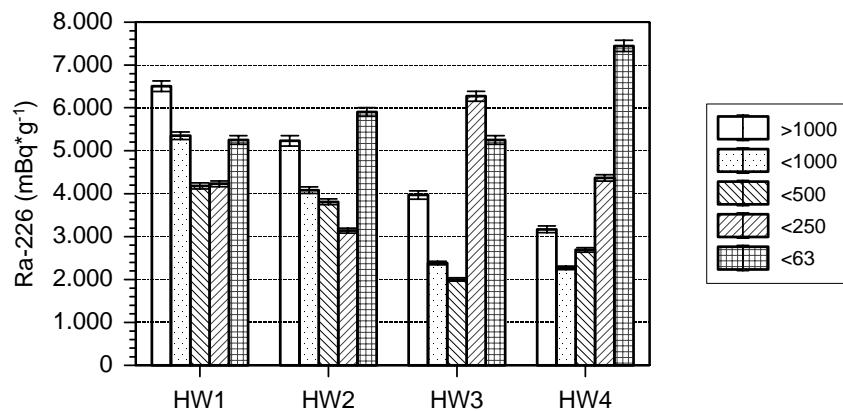


Abb. 4: Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 in den vier Teilproben der Sedimentfalle für verschiedene Siebschnitte (Angabe µm).

Be-7 hat eine Halbwertszeit von 53 Tagen. Durch die Anwendung von Be-7 als Tracer kann davon ausgegangen werden, dass die erste Probe (1 m) die jüngste ist. Die durchschnittliche Aktivitätskonzentration von Ra-226 betrug $1,5 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. Im Sedimentationsgraben befinden sich ca. 4,5 t. Somit könnten bei der maximalen Tiefe ca. $5,2 \cdot 10^6 \text{ Bq}$ Ra-226 zurückgehalten werden ($\text{ca. } 0,35 \cdot 10^6 \text{ Bq Ra-226} / (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$).

5 Diskussion

Hinsichtlich des Austrages von Ra-226 über das Sediment zeigen die Arbeit von SHETTY *et al.* (2006), dass Radium nicht unbedingt in der Tonfraktion gebunden sein muss. Das Ergebnis deckt sich im Wesentlichen mit den vorliegenden Resultaten. Dies ist gerade für die Sedimentation bei höheren Fließgeschwindigkeiten relevant (vgl. Abb. 7).

(A) Für die Anwendung von Sedimentationsgräben zum Rückhalt von Radionukliden wie Ra-226 und U-238 ist die Stabilität der Bindungsform entscheidend. Liegen Radium und Uran in schwerlöslichen Verbindungen vor (Monazite etc.), können diese im Bach an hydrologisch günstigen Einbuchtungen, Gleithängen oder ähnliches abgelagert werden. Geologisch kann das auch zu Seifenlagerstätten führen (SCHNEIDER-

HÖHN 1949). Die Abschwemmung von „stabilen“ Erzteilchen, die in einfachen Sedimentationsgräben fixiert werden können, könnte an Halden und ehemaligen Erzverladestationen auftreten.

(B) Häufiger erfolgt ein Austrag von Uran und Radium über den Wasserpfad (KUPSCHE *et al.* 1998; MERKEL *et al.* 1998). An Sedimentpartikeln (Tonen) kann eine nennenswerte Ra-226- und Uranfixierung erfolgen. Mizuiki 1983 weist darauf hin, dass ausfallende Eisen- und Manganhydroxide das Uran fixieren können. Auch Radium sorbiert gut an Eisen- und Manganhydroxiden. Durch den Luftkontakt, aber auch durch Druckentlastung und Temperaturveränderungen fallen häufig innerhalb von wenigen Metern aus dem Sickerwasser Eisen- und Manganhydroxide aus. Im Untersuchungsgebiet konnten Krusten von Eisenhydroxiden an ins Wasser gefallenen Blättern und Zweigen beobachtet werden (DUDEL *et al.* 2005). Diese Bestandesabfallpartikel und andere Sedimentpartikel bilden u.a. die Substanz für die abschwemmbarer Sedimente. Die Festlegung von Ra-226 könnte an den Eisen- und Manganhydroxiden erfolgen, die des U-238 eher nicht, da durch Waschung der Bestandesabfallproben die Urakkonzentration z.T. sogar deutlich zunahm (DUDEL *et al.* 2005 und DIENEMANN *et al.* 2005). Hinzukommt, dass uran- und radium-

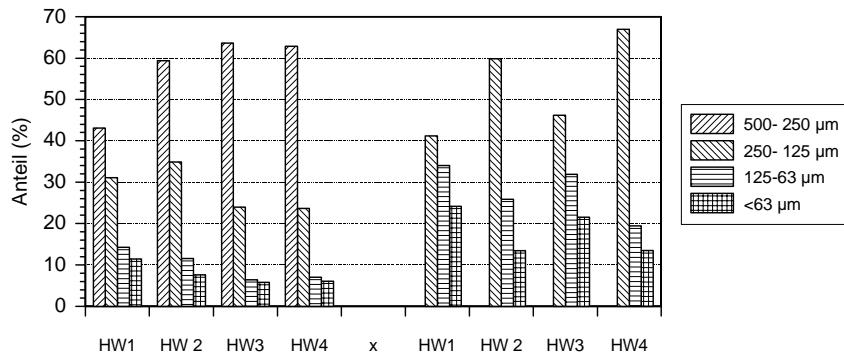


Abb. 5: Zusammensetzung der Fraktion $< 500 \mu\text{m}$ (links) und der Fraktion $< 250 \mu\text{m}$ (Kastenfalle).

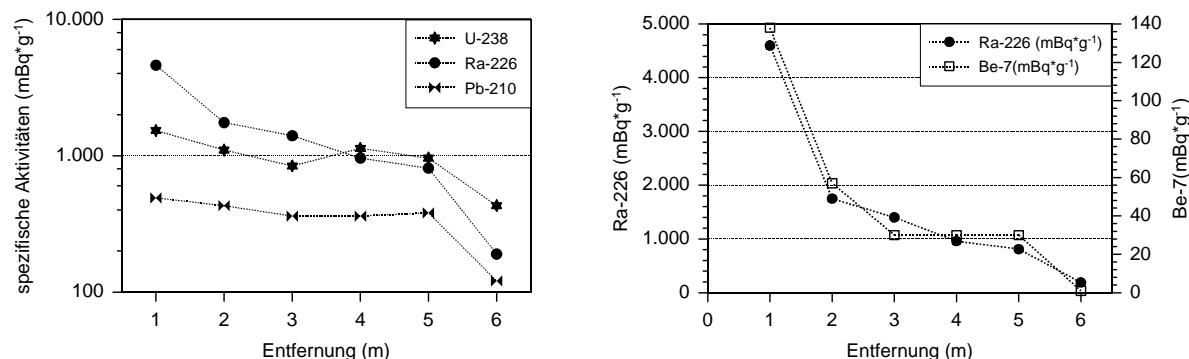


Abb. 6: Aktivitätskonzentrationen von Ra-226, U-238 und Pb-210 in den Proben des Sedimentationsgraben (links) und Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 und Be-7 rechts.

haltige Präzipitate auch von im oxidierenden Milieu schwerlöslichen Substanzen (Bariumradiumsulfat) in der Regel sehr klein sind und eine extrem große Oberfläche besitzen. Infolge der Ablagerungen im Sedimentationsgraben kann in Mikroräumen eine deutliche Veränderung des geochemischen Milieus auftreten (Entstehung von mikroaneroben Räumen). Darin können verschiedene Prozesse ablaufen.

(1) PLUTA & TREMBACZOWSKI 2001 verweisen auf die Möglichkeit der reduktiven Lösung von radiumhaltigem Baryt. Das könnte eine mögliche Erklärung für die Mobilisierung von Radium in den Proben des Sedimentationsgrabens sein, was auch durch die relativ konstanten bzw. leicht steigenden U-238-Aktivitätskonzentrationen untermauert wird. In diesem Zusammenhang ist die „Restaktivitätskonzentration“ von ca. 1,2 Bq*g-1 an Ra-226 schwerer zu deuten. Gegen eingeschwemmte „primäre“ Uranpechblendeteilchen sprechen (indirekt) die deutlich geringeren Pb-210-Aktivitätskonzentrationen. Gegen eine reduktive Auflösung von radiumhaltigem Baryt spricht, dass bei einer Abnahme der Radiumaktivitätskonzentrationen im Sediment die Bariumgehalte konstant blieben (MOSER *et al.* 1998).

(2) In den jungen Sedimenten konnten noch Bestandesabfallfragmente festgestellt werden. Da auch Ra-226 an Blättern (und Biofilm) sorbierten kann, ist beim vollständigen Abbau der Blätter von einem Verlust der Sorptionsplätze für Radium auszugehen. Der Abbau unter liegt einer Kinetik erster Ordnung. Ebenfalls zählt wird die Kinetik des radioaktiven Zerfalls durch die der ersten Ordnung beschrieben. Demnach könnte die Korrelation zwischen Ra-226 und Be-7 auf Abbauprozesse, in dessen Folge sich die Eh-Bedingungen im Sediment ändern und Fe- und Mn-komplexierende Stoffe freigesetzt werden, zurückgeführt werden. Dabei bestehen gravierende Unterschiede hinsichtlich der Abbaubarkeit des Bestandesabfalls.

Ebenfalls könnte u.a. aber auch durch die Änderungen des Carbonathaushaltes infolge des Abbaus erklärt werden, da neben Ra²⁺ auch der neutrale RaCO₃-Komplex vorliegen kann (vgl. MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002).

Im Vergleich mit Ra-226 erfolgte keine nennenswerte Festlegung von (sekundär fixiertem) Uran im Sedimentationsgraben.

6 Schlussfolgerungen

Je nach Art der Bindung können Radionuklide in Sedimentationsgräben festgelegt werden. Bei sekundär fixiertem Ra-226 (an Eisenhydroxiden und Bestandesabfall) ist bei herkömmlichen Sedimentationsgräben mit einer verstärkten Rücklösung im Bereich von ca. 100–150 Tagen zu rechnen. Durch kann eine zeitlich optimierte Sedimentberäumung kann eine deutlich höhere Eliminierungsleistungen an diesen Standorten erzielt werden.

Konstruktive Änderungen, die z.B. Sauerstoff in das Sediment eintragen, sowie Maßnahmen, die den Sedimentationsgraben in viele Sedimentationsräume teilen und somit den vertikalen Fluss von Wasser beeinträchtigen, sind denkbar, um einen Sedimentationsgraben länger (über Jahre hinweg) zu betreiben. Sie sind hinsichtlich der Praxistauglichkeit noch zu testen.

7 Danksagung

Wir bedanken uns für die Finanzierung durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie, Referat 25 (Natürliche Radioaktivität) und für fachlich anregende Diskussionen bei Frau Dr. A. Jahn. Ebenfalls gebührt Dank dem BMBF, das die Vorarbeiten finanzierte (FKZ: 02WBO222) und J.-H. Roß für Arbeiten am Sedimentationsgraben.

8 Literatur

DIENEMANN, C., DUDEL, E. G., DIENEMANN, H. AND. STOLZ L.(2002): Retention of Radionuclides and arsenic by algae Downstream of U mining tailings. In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B., WOLKERSDORFER, C. (Ed.): Uranium Mining and Hydrogeology III including the International Mine Water Association Symposium 15.09.-21.09.2002 Freiberg / Germany: 605—615.

DIENEMANN, H., DIENEMANN, C. AND DUDEL, E. G. (2005): Influence of organic litter on the fixation of Uranium in sediments. Proceeding of the international Conference Uranium Mining and Hydrogeology IV and the international Mining water association symposium Freiberg September 2005: 149—157.

DUDEL, E. G., DIENEMANN, C.; DIENEMANN, H., STOLZ, L. (2002): Rückhaltevermögen für Radionuklide durch Algen im Abstrom von Industriellen Absetzanlagen. FuE-Bericht. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie.

DUDEL, E. G.; BRACKHAGE, C.; DIENEMANN, C.; DIENEMANN, H., MKANDAWIERE, M., ROß, H., WEISKE, A. UND VOGEL, K. (2005): Umweltentlastungspo-

- tentiale von natürlichen und naturadäquat konstruierten Feuchtgebieten für kontaminierte Wässer des Uran-Erzbergbaus. Abschlussbericht BMBF FKZ: 02WBO222, Tharndt.
- FIGUEROA, L., HONEYMAN, B.D., RANVILLE, J.F. (2005): Coupled microbial and chemical Reactions in Uranium Bioremediation. In: MERKEL, B.J. und HASCHE-BERGER, A. (Eds.) Uranium in the Environment. Springer Heidelberg: 183—190.
- KALIN, M., KIEBIG, G., 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., AND WOLKERSDORFER C. (Eds.) Uranium Mining and Hydrogeology III. 15.09.-21.09.2002 Freiberg / Germany: pp. 587—596.
- KIEL, E. und FRUTIGER, A. (2003): IV-1.2.1 Fließgewässer. (S.6) In: FRÄNZLE, MÜLLER, SCHRÖDER: Handbuch der Umweltwissenschaften. Grundlagen und Anwendungen der Ökosystemforschung. 11. Ergänzungslieferung. Erg. 12/03. ecomed. Biowissenschaften.
- KUNZE, C., GLOMBITZA, F., GERTH, A., KIESSIG, G., KÜCHLER, A. (2002): Long-term Stability and Resilience of Passive Mine Water Treatment Facilities: A. Joint Experimental and Simulation Approach. In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B., WOLKERSDORFER, C. (Ed.): Uranium Mining and Hydrogeology III including the International Mine Water Association Symposium 15.09.-21.09.2002 Freiberg / Germany: 597—604.
- KUPSCHE, H., DITTMAR, T., FRANKE, K., GOTTSCHALK, U., RÖSSLER, D., SCHULZE, D., BUTZ, T., PÖRSCHMANN, J., STOTTMEISTER, U. (1998): Radioactive Belastungen im Bereich von Altbergbauhalden- Austrag radioaktiver Schadstoffe aus Halden des Erzbergbaues. FuE Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung.
- MERKEL B.J., PREUBER R., NAMOUN T., GOTTSCHALK S., KUTSCHKE S. (1998): Natural Leaching of Uranium from the Schneckenstein Uranium Mine Tailings. In: MERKEL B.J. & HELLIG C. (Eds) (1998): Uranium Mining and Hydrogeology II. Proc. of the Intern. Conference and Workshop, Freiberg, Germany, Verlag Sven von Loga, Köln.
- MERKEL, B. und PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie. Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.
- MIZUIKE, A. (1983): Enrichment techniques for inorganic Trace Analysis. Chemical Laboratory Practice. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- MOSER, R.N., VON GUNTEN, R. AND ZIMMERMANN, U. (1998): Radium-226 and Alkaline Earth Elements in the Water Column, Interstitial Sediment Water and Sediments of Zürichsee (Switzerland). Croatica chemica Acta. 71: 391—404.
- PLUTA, I. und TREMBACZOWSKI, A. (2001): Changes of the chemical composition of discharged coal mine water in the Rontok Pond, Upper Silesia, Poland. Environmental Geology 40: 454—457.
- ROSS, H. und DUDEL, E.G. (2004): Beprobungskonzept zum Monitoring vom Uranaustrag über den Wasserpfad, Jahrestagung der deutschen Limnologischen Gesellschaft (Potsdam).
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1949) Erzlagerstätten. Kurzvorlesungen zur Einführung und zur Wiederholung. Piscator-Verlag Stuttgart.
- SCHÖNER, A., SAUTER, M. BÜCHEL, G. (2005): Uranium in natural wetlands: a hydrogeochemical approach to reveal immobilization processes. Proceeding of the international Conference Uranium Mining and Hydrogeology IV and the international Mining water association symposium Freiberg September 2005: 389—396.
- SHETTY, P.K.; NARAYANA, Y. AND SIDDAPPA, K. (2006): Vertical profiles and enrichment pattern of natural radionuclides in monazite areas of coastal Kerala. J. of Environmental Radioactivity, 86: 132—143.
- WISMUT (1999): Chronik der Wismut. Chemnitz. CD-Rom.
- WOLKERSDORFER, CH. und YOUNGER, P.L. (2002): passive Grubenwasserreinigung als Alternative zu aktiven Systemen. Grund und Oberflächenwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, 2: 67—77.