

Verwendung von Algen und submersen kalzifizierenden Wasserpflanzen zur Aufbereitung neutraler bis basischer uranhaltiger Wässer

Claudia Dienemann, Holger Dienemann, Lieselotte Stolz, E. Gert Dudel

TU Dresden, Institut für Allgemeine Ökologie und Umweltschutz, Pienner Straße 8, 01737 Tharandt,
E-Mail: claudia.dienemann@web.de

Die Uran-Elimination aus neutral- bis basischen uranhaltigen Wässern ist technisch aufwändig, da bei derzeitigen Anlagen zuerst eine Entkarbonatisierung, meist mit HCl, und anschließend eine Entfernung des Urans durch Zugabe von Basen erfolgt. Bei passiven Wasseraufbereitungsanlagen werden die Speziierungsformen des Urans, die häufig aus einer Kombination von Oxidations- und Reduktionsstufen bestehen, nur ungenügend berücksichtigt.

Algen und submerse Wasserpflanzen greifen natürlicherweise in das Kalkkohlensäuregleichgewicht ein. Sie entziehen je nach Typ Kohlendioxide bzw. Hydrogenkarbonat und verringern dadurch die Konzentrationen der Karbonatspezies. Da die Uranspezies in basischen Wässern einerseits an die Karbonatspezies und andererseits an Erdalkalien gekoppelt sind, stellen Algen und submerse kalzifizierende Wasserpflanzen als Vorstufe zur Aufbereitung eine Erweiterung für die derzeitigen passiven Wasserbehandlungsanlagen dar.

Um diese Wirkung zu quantifizieren, wurden Laborversuche mit *Cladophora spec.* durchgeführt. Den Algen wurden Urankonzentrationen (100; 250 und 1000 $\mu\text{g U}\cdot\text{L}^{-1}$) bei pH-Wert 8,3 zugeführt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit NaOH bzw. Na_2CO_3 , was zu unterschiedlichen Uranspezies führt. Nach 20 min. besteht ein Unterschied in der Selbstabsorption zwischen den verschiedenen Spezies (Urangehalt bei NaOH höher als bei Na_2CO_3), der nach 24 h fast vollständig aufgehoben ist.

Basierend auf Daten zur Biomasseentwicklung makrophytischer Algen (Gattungen *Cladophora* und *Microspora*) in einer Fließstrecke bei Neuensalz/Vogtland wird eine Dimensionierung des Flächenbedarfes dieser Vorstufe vorgestellt.

1 Einleitung

Passive Grubenwasserreinigung gewinnt als Alternative zu aktiven Systemen auf Grund ihrer relativ geringen Investitions- und Unterhaltskosten zunehmend an Bedeutung. Ein entscheidender Impuls ging von der Schließung zahlreicher Kohlegruben in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts, besonders in Großbritannien, aus. Ende 1997 arbeiteten bereits acht passive Reinigungsanlagen für Grubenwässer, 2001 waren es 28. Diese Technologie findet vor allem für die typischen Problemstoffe (Eisen, Kupfer, Arsen und Zink) bei i.d.R. sauren bis neutralen Wässern Anwendung (WOLKERSDORFER & YOUNGER 2002).

Gemeinhin gilt der hohe Flächenbedarf als Nachteil passiver Grubenwasserreinigungssysteme. Dabei ist die Flächeninanspruchnahme bei den oben genannten Beispielen gering. Nur der Standort Mains of Blairingone umfasst 6,2 ha und ist damit überdurchschnittlich groß (MARDSEN et al. 1997; YOUNGER 2001).

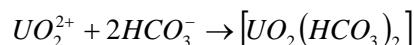
Vom Aufbau her können anaerobe („Kompost“-)Wetlands, aerobe Feuchtgebiete, Großflächenfilter („roughing filter“), gemischte Kompost- und Karbonatsysteme sowie geschlossene Karbonatlösungssysteme unterschieden werden. Reaktive Barrieren oder Wände sind meistens nicht kostengünstig.

Chemisch laufen verschiedenste Reaktionen ab. Stark vereinfacht handelt es sich dabei um Oxidationen. Beispielsweise wird Eisen oxidiert und Arsen oder andere Schwermetalle mitgefällt bzw. an der Oberfläche sorbiert. Bei anaeroben Wetlands wird auf eine Sulfidbildung mit anschließender Fällung von Schwermetallsulfiden gesetzt. Auf Grund der Stabilitätsfelder von HS^- , S^{2-} und H_2S ergibt sich eine deutliche pH-Wert-Abhängigkeit. In Folge dessen wird für die Eliminierung von Pb-Zn-haltigen basischen Wässern das geschlossene Karbonatsystem angewandt.

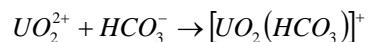
In reduzierendem Milieu kann Uran – ähnlich wie „klassische Schwermetalle“ – leicht als U(IV) gefällt werden. Dabei können Algen eine wichtige Rolle spielen (KALIN et al. 2005). KALIN et al. (2002)a beschreibt die Eliminierung von Uran aus Bergbauwässern in natürlichen Feuchtgebieten in Kanada. Am Wismutstandort Pöhla (Deutschland), wo das „constructed wetland“ nur aus einer Oxidations- und einer Reduktionsstufe besteht, kommt Kalin (2002)b für den Betrieb von 1999–2001 zu dem Schluss, dass die Eliminierung von Uran – im Gegensatz zu Arsen oder Radium – sehr problematisch ist, was auf die Bikarbonat-Uranspezies zurückgeführt wird.

2 Theoretische Grundlagen

Die nachfolgende Gegenüberstellung der logK-Werte zeigt den großen Einfluss von Karbonat bei der Komplexierung und somit die erschweren Bedingungen bei der Festlegung von Uran. Durch die letzte Gleichung nach BERNHARD (1996; Gleichung 8 in ZHENG et al. 2003) wird die wesentliche Rolle des Kalziums verdeutlicht.

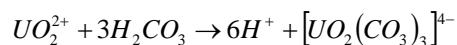


$$\text{LogK}=4,9 \quad (1)$$

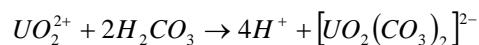


$$\text{LogK}=2,8 \quad (2)$$

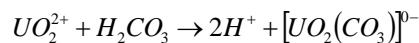
(SAVENKO 2000)



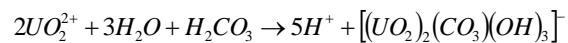
$$\text{LogK}=-28,449 \quad (3)$$



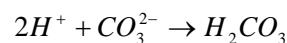
$$\text{LogK}=-16,426 \quad (4)$$



$$\text{LogK}=-7,013 \quad (5)$$

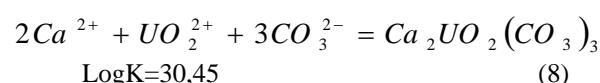


$$\text{LogK}=-17,543 \quad (6)$$



$$\text{LogK}=16,683 \quad (7)$$

(DAVIS et al. 2002)



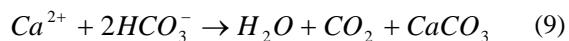
$$\text{LogK}=30,45 \quad (8)$$

(ZHENG et al. 2003)

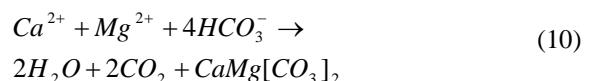
Auf Grund der logK-Werte wird der überragende Einfluss des Karbonat- sowie des Kalziumions deutlich. Bei hohen Magnesiumionenkonzentrationen im Wasser können diese ebenfalls zu – in diesem Falle-Magnesium-Uran-Karbonatkomplexen führen.

Die Karbonat- und die Kalziumkonzentration können sich gegenseitig beeinflussen. Häufig kommen sie auch beide vor. Die Ursache dafür ist u. a., dass die Pechblendeadern bei Gangverzerrungen wie in Hartenstein häufig von „Karbonatspat“ umschlossen waren/sind. Als Folge weisen diese Wässer hohe Kalzium-Karbonat-Gehalte auf. Die pH-Werte dieser Wässer liegen dann eher im neutralen bis basischen Bereich. Sonderfälle treten z.B. bei den sogenannten Industriellen Absetzanlagen auf, wo das Uranerz meist mittels Soda gelaugt wurde. Je nach Alter und Auswaschungsgrad dominieren neben Karbonat- auch Natriumionen. Trotzdem treten häufig hohe Kalziumgehalte auf. Das Kalzium wurde durch Austauschprozesse u. ä. freigesetzt.

Wie bereits erwähnt, wird durch Kalzifikation die Konzentration von Kalzium- und Karbonationen beeinflusst. Die Kalzifikation im engeren Sinne lässt durch folgende Formel vereinfacht wiedergeben:



Kalzium- und Magnesiumionen haben einen ähnlichen Ionenradius. Die beiden Elemente sind einander auf Grund ihrer Stellung im Periodensystem der Elemente chemisch so ähnlich, dass Magnesium häufig an Stelle des Kalziums im Gitter des Kalzites eingebaut wird. Des Weiteren kommt es auch zur Bildung von Doppelsalze wie Magnesium-Kalzium-Karbonat (Dolomit). Algen sind in der Lage, sowohl Kalzit und Aragonit (beide Minerale sind Kalziumkarbonate) auszufällen als auch Dolomit abzuscheiden. Der Prozess der Substitution von Kalzium durch Magnesium kann vereinfacht so dargestellt werden:

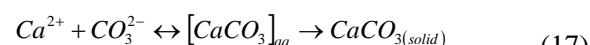
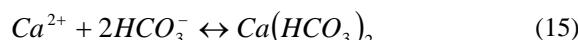
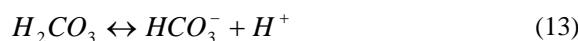


Der Kalzifikation im weiteren Sinne liegen mehrere Prozesse zu Grunde. Dazu zählt der Aufbau von organischer Substanz im Wasser durch Algen bzw. Wasserpflanzen mittels Photosynthese nach der vereinfachten Reaktionsgleichung:



Auf diese Weise wird dem Wasser CO₂ entzogen. Durch den Aufbau von organischer Substanz – in erster Form als Zucker – greifen die Algen bzw. Wasserpflanzen in das sogenannte

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ein – stark vereinfacht:



Demnach wird dem Wasser zuerst das freie Kohlendioxid (CO_2) entzogen, danach kommt es zu einer Verringerung des doppeltkohlensauren Kalks ($Ca(HCO_3)_2$) durch die Ausfällung von Kalziumkarbonat ($CaCO_3$). Dadurch steht den Pflanzen wieder Kohlendioxid zur Verfügung und alles beginnt erneut. (Streng genommen werden Pflanzen hinsichtlich der C-Aufnahme in CO_2 -Nutzer (z.B. *Myriophyllum verticillatum*) und in HCO_3^- -Nutzer (z.B. *Myriophyllum spicatum*) unterschieden). Dabei verschiebt sich der pH-Wert in Richtung der alkalischen Seite. Empirisch scheint bei pH 11 der Prozess zu enden, auch wenn kurzzeitig im Labor pH-Werte unwe sentlich über 11 gemessen wurden (Beobachtete max. pH-Werte im Standwasser vom Abfluss der IAA Lengenfeld/Vogtland unmittelbar zwischen den Blättern (August/September 2001) *Myriophyllum spicatum* 10,1 und *Elodea canadensis* 10,65).

Die Kalzifikation kann ferner nach dem Ort ihres Ablaufs differenziert werden: Die extrazelluläre Kalzifikation ist die einfachere Form. Sie findet u.a. bei Grünalgen statt. Das Kalziumkarbonat liegt bei Süßwasserarten vorwiegend als Kalzit vor, bei marinen Algen wie z.B. Braunalgen (Gattung *Padina*) eher als Aragonit. Cyanobakterien können ebenfalls Anteile an Magnesiumkarbonat abscheiden (BILIAN & USOV 2001).

Bei der intrazellulären Kalzifikation (z.B. *Caulerpales* und *Dasycladales*) handelt es sich um einen hochkomplexen biochemischen Vorgang. Stark vereinfacht kommt es meist zur Festlegung von Aragonit in den Algen. Dieser Prozess wird im Wesentlichen durch Polysaccharide gesteuert und scheint genetisch bedingt. Neben Aragonit bilden sich u. U. auch Magnesium-Kalzium-karbonate (BILIAN & USOV 2001; FOTT 1971).

Ausgehend von dieser Darstellung ergibt sich die Frage inwiefern durch kalzifizierende Wasserpflanzen (Algen) die Sorption bzw. die Redukti-

onsfällung erhöht werden kann. Dazu erfolgt der Vergleich zwischen einem karbonathaltigen und einem karbonatfreien System.

3 Material und Methoden

An einem ehemaligen Uranbergbaustandort – Neuensalz (Abbildung 1) - der in der BfS-Verdachtsfläche Mechelgrün-Zobis liegt, wurden auf der Rückstandsfläche der ehemaligen Spitzkegelhalden bei Schacht 277 in einem dort vorhandenen Teich (ehemaliges Tailing des Hartsteinwerkes Oelsnitz/Vogtl.) Algenmatten entnommen und die Biomasse pro m² bestimmt.

Zusätzlich erfolgte eine Verifizierung an den Versickerungssteichen (Referenzgebiet) des Forellenteiches oberhalb der Deponie Zobes. Von diesen Teichen wurde Algenmaterial entnommen und innerhalb eines Jahres vermehrt. Für diesen Vergleich wurde in 18 MΩ-Wasser Uranacetat (p.a. MERCK) gelöst (100, 250 bzw. 1000 µg·L⁻¹ Uranacetat). Diese Lösung wurde mittels Natriumkarbonat (MERCK suprapur) oder Natriumhydroxid (1 M-Lösung p.a. BEACKER) auf pH 8,3 aufgebast und in 125 mL durchscheinende Nalgene®-Flaschen gefüllt.

Mittels PHREEQC erfolgte die Berechnung der Verteilung der Uranspezies. Verwendet wurde die Datenbank Lnll (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH 2002) mit den im Theoretischen Teil vorgestellten Ergänzungen. Durch die durchscheinenden Nalgene®-Flaschen werden Trübungen im mittleren bis oberen dm-Bereich



Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes Neuensalz innerhalb Deutschlands.

nachgestellt. Das Wasser-Biomasse-Verhältnis betrug 10 g FM (Frischmasse Abtropfgewicht) *Cladophora spec.* zu 80 mL Lösung. Die Wasserbewegung wurde durch einen Überkopfschüttler (1 Umdrehung pro Minute, HEDOLPHUS) simuliert. Die Temperatur betrug 18 °C. Die Urankonzentration des Wassers wurde bestimmt. Um Selbstabsorption an der Gefäßwand und mögliche Fällungen von Uranverbindungen auszuschließen, wurde mit umfangreichen Blindproben gearbeitet. Die anschließende Analyse erfolgte mit ICP-MS (Pq2+, FISON/ jetzt TJA) auf den Massen 235 und 238.

4 Ergebnisse

In Abbildung 2 sind die Uranspezies in Abhängigkeit des pH mittels PHREEQC modelliert

worden. Aus der Abbildung geht hervor, dass eine absolute Verringerung der Ca-Konzentration bei einer gleichzeitigen Komplexierung des Kalziumions zur deutlichen Speziesverschiebung führt. Ohne Zugabe von Ca ergibt sich folgende Speziesverteilung, die auch für die Modellversuche mit Karbonat realistisch ist (Abbildung 3).

Im dargestellten System dominiert ab etwa pH 7,5 der $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ -Komplex. Im Folgenden ist die Selbstabsorption von diesem in Lösung befindlichen Komplex zu OH-Komplexen dargestellt.

Aus Abbildung 4 wird deutlich, dass nach ca. einem Tag (1440 min.) die Unterschiede hinsichtlich der Selbstabsorption zwischen den Karbonat- und den Hydroxid-Spezies verschwunden sind. Auch bei der Urankonzentration von 250

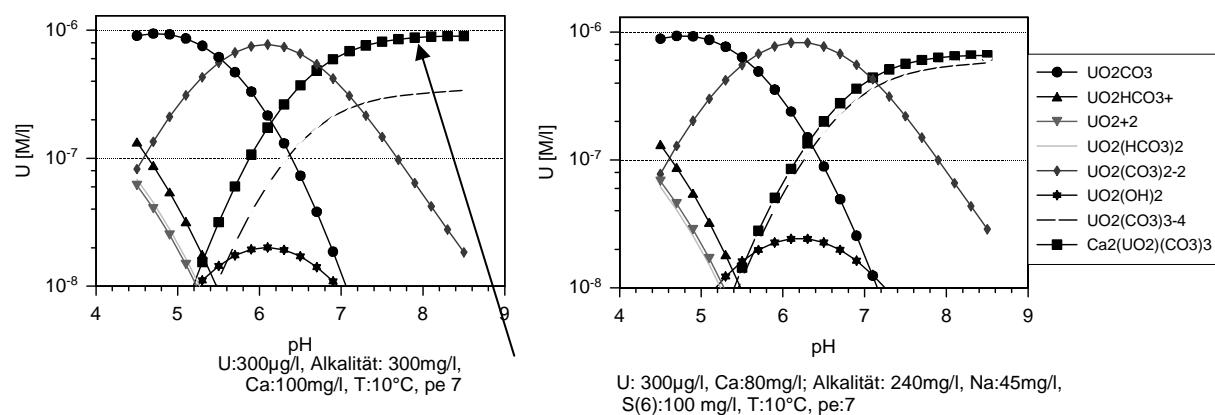


Abb. 2: Geochemische Modellierung des Urans unter besonderer Berücksichtigung des Kalziums (links ohne Kalzium-Karbonatsystem; rechts Kalzium-Natrium-Sulfat-Karbonatsystem; Daten in Anlehnung an wassertypische Verhältnisse auf dem Tailing Neuensalz); Pfeil zeigt links die deutliche Dominanz des Kalzium-Uran-Karbonat-Komplexes, die Dominanz infolge abnehmender freier Kalziumionen deutlich zurückgeht (rechts).

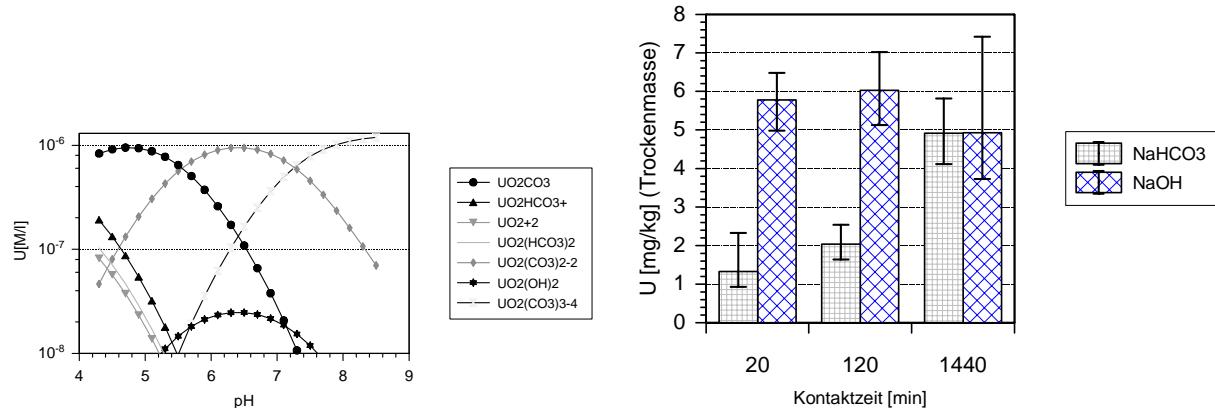


Abb. 3: Geochemische Modellierung des Systems Uran-Karbonat, T: 10°C, pe 7, U: 300 µg·L⁻¹ bei pH 8 entspricht Versuchsbedingungen.

Abb. 4: Urangehalt an den Grünalgen, Versuch mit 100 µgU·L⁻¹ in verschiedenen Matrices (Hydroxid/Karbonat); n=5.

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ergibt sich ein ähnliches Bild (Abbildung 5).

Im Gegensatz zu den beiden ersten geringen Urankonzentrationen weist die $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -Variante Unterschiede zwischen den Hydroxidkomplexen und der nach einem Tag ermittelten Konzentration auf (Abbildung 6).

5 Diskussion und Schlussfolgerung

Die dargestellten Speziesdiagramme verdeutlichen die Notwendigkeit der Eliminierung des Kalzium-Uranylkarbonat-Komplexes. In großtechnischen Anlagen wie z.B. in Schlema (Erzgebirge) erfolgt diese Entfernung u.a. durch Zufügung von HCl und anschließender Fällung durch KOH. Beim Einsatz von HCl werden undifferenziert (sicherheitshalber) alle Karbonatspezies entfernt. Diese Verfahrensstufe der Entkarbonatisierung mittels HCl ist für passive Grubenaufbereitungsverfahren – schon aus Kostengründen – ungeeignet.

Alternativ zeigen die Ergebnisse schon nach einer relativ kurzen Verweildauer bei niedrigen Urankonzentrationen eine gleichwertige Selbstsorption in Bezug auf die Hydroxidkomplexe, was wahrscheinlich durch Kalzifikation erreicht wird. Da das Algenmaterial aus einem relativ schwach kontaminierten Areal der Verdachtsfläche Mechelgrün stammt (Wasserkonzentration um $5 \mu\text{g U}\cdot\text{L}^{-1}$), sind diese Algen nicht an hohe Urankonzentrationen angepasst, das heißt, Uran führt zu einer leichten Wachstumshemmung bzw. Einschränkung der Atmung. Bei anderen Algen, wie *Scenedesmus subspicatus*, konnte bei ausreichender Nährstoffversorgung eine EC-50 im Bereich um $2 \text{ mg U}\cdot\text{L}^{-1}$ festgestellt werden.

Dementsprechend sind für die technische Umsetzung angepasste Arten zu verwenden. Unter Berücksichtigung natürlicher Biomassevorkommen von Neuensalz für *Cladophora*- und *Microspora*-Matten ($1\text{-}2 \text{ kg Trockenmasse}/\text{m}^2$, Umrechnung Abtropfgewicht in Trockenmasse: 95% Verlust) ergibt sich bei einem Becken von $25 \times 25 \text{ m}$ ein nutzbares Wasservolumen von ca. 200 m^3 pro Tag. Aus Sicherheitsgründen sollten immer 200 m^3 in diesem „Becken“ sein (entspricht einem maximalen Zufluss von $2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$).

Diese vorgeschaltete Verfahrensstufe ist in Kombination mit einem anschließenden Großfächernfilter („roughing filter“) deshalb sinnvoll, weil sie das Wasser nicht wieder mit Karbonat

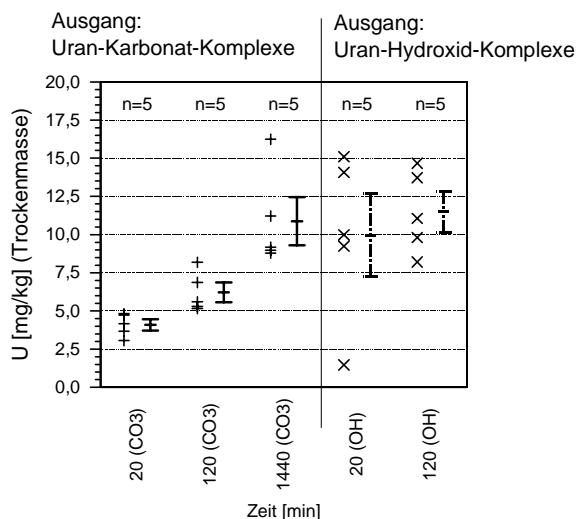


Abb. 5: Urangehalt an den Grünalgen, Versuch mit $250 \mu\text{gU}\cdot\text{L}^{-1}$ in verschiedenen Matrices.

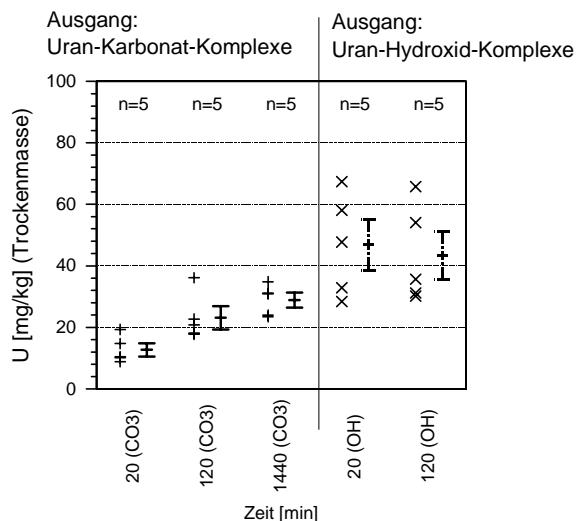


Abb. 6: Urangehalt an den Grünalgen, Versuch mit $1000 \mu\text{gU}\cdot\text{L}^{-1}$ in verschiedenen Matrices.

anreichert, was beim klassischen „Kompostwetland“ passieren kann. Durch Einsatz abbauresistenter Materialien wäre ein anaerobes Wetland ebenfalls möglich. Denkbar ist auch die Vorschaltung vor einer technischen Entkarbonatisierung beispielsweise mit HCl, um Verbrauch und Abwasserkosten zu senken.

6 Danksagung

Diese Arbeiten wurden mit Mitteln des Freistaates Sachsen und des BMBF (02WB0222) gefördert. Besonderer Dank für vielfältige Unterstützung gilt A. Jost, K. Klinzmann, C. Müller und A. Weiske sowie D. Bartels. Des Weiteren danken wir uns bei J. Vymazal für anregende Diskussionen.

7 Literatur

- BATTY L., YOUNGER, P.L. (2004): The use of wastematerials in the passive remediation of minewater pollution. – *Surveys in Geophysics*, **25**: 55—67.
- BILAN M.I., USOV A.I. (2001): Polysaccharides of Calcareous Algae and their effect on the calcification process. – *Russian Journal of Bioorganic chemistry*, **27** (1): 2—16.
- DAVIS J., PAYNE T., WAITE T.D. (2002) : Simulation the pH and pCO₂ dependence of uranium(VI)adsorption by a weathered schist with surface complexation models. – In: ZHANG & BRADY (Eds.): *Geochemistry of soil radionuclides*. – SSSA Special publication No. 59: pp 61—86.
- FOTT B. (1971): *Algenkunde*. VEB Gustav Fischer Verlag Jena.
- KALIN M., SMITH M. P., WITTRUP M.B. (2002)a: Ecosystem restoration incorporating minerotrophic ecology and Stoneworts that accumulate ²²⁶Ra. – In: MERKEL B. J., PLANER-FRIEDRICH B., WOLKERSDORFER C. (Eds.): *Uranium in the aquatic environment*. Springer Verlag. 495—504.
- KALIN M., KIEBIG G., KÜCHLER A. (2002)b: 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., WOLKERSDORFER C. (Eds.): *Uranium in the aquatic environment*. Springer Verlag. 587—596.
- KALIN M., WHEELER W.N., MEINRATH, G. (2005): The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. – *Journal of Environmental Radioactivity*, **78**: 151—177.
- MARDSEN M., KEER R., HOLLOWAY D., WILBRAHAM D. (1997): The position in Scotland. – In: BIRD L. (Ed.): *Abandoned mines – problems and solutions*. Sheffield. 74—84.
- MERKEL B.J., PLANER-FRIEDRICH B. (2002): *Grundwasserchemie. Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. Springer Verlag.
- SAVENKO A.V. (2001): Sorption of UO₂ on Calcium Carbonate. – *Radiochemistry*, **4**(2): 193—196
- WOLKERSDORFER C., YOUNGER P.L. (2002): Passive Grubenwassereinigung als Alternative zu aktiven Systemen. Grund- und Oberflächenwasser – *Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, **2**: 67—77.
- YOUNGER P.L. (2000): The Adoption and Adaptation of Passive Treatment Technologies for Mine Waters in The United Kingdom. – *Mine Water and the Environment*, **19**: 84—97.
- YOUNGER P.L. (2001): Mine water pollution in Scotland: nature, extent and preventative strategies. – *Science of the Total Environment*, **265**: 309—326.
- ZHENG Z., TOKUNAGA T.K., WAN J. (2003): Influence of Calcium Carbonate on U(VI) Sorption to Soils. – *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 5603—5608.