

Zur Mineralogie anthropogen induzierter Alterationsprozesse – Sekundärminerale der Uranerzaufbereitungsanlage Dresden-Coschütz/Gittersee (Uranfabrik 95 der SDAG Wismut)

Mineralogy anthropogenically-induced alteration processes – Secondary minerals of the uranium ore processing plant Dresden-Coschütz/Gittersee (uranium mill 95 of SDAG Wismut)

Bernd Ullrich

TU Dresden, Fakultät Bauingenieurwesen, Institut für Geotechnik, Professur für Angewandte Geologie, George-Bähr-Straße 1a, 01069 Dresden, Deutschland; Bernd.Ullrich@tu-dresden.de

Revision accepted February 7, 2018.

Published online at www.senckenberg.de/geologica-saxonica on June 1, 2018.

Kurzfassung

Die Uranerzaufbereitungsanlage Dresden-Coschütz/Gittersee der SDAG Wismut war von 1950 bis 1962 in Betrieb. Etwa 3,8 Mio. t Uranerz wurden aufbereitet und mittels saurer oder sodaalkalischer Erzlaugung ca. 7000 t Uran gewonnen. Untersucht wurden die durch die Einwirkung von Prozess- und Sickerwässern hervorgerufenen Mineralum- und Neubildungen in der Bausubstanz, den Deponien der Aufbereitungsabfälle sowie in den Quartär- und Kreidesedimenten unter den Gebäuden und Deponien. Die identifizierten Phasen bilden eine wichtige Grundlage für die Beurteilung der Freisetzung von Radionukliden und Schwermetallen durch infiltriertes Niederschlagswasser und deren Migration in den Sedimenten.

Abstract

The uranium ore processing plant Dresden-Coschütz/Gittersee (SDAG Wismut) was in operation from 1950 to 1962. Approximately 3.8 million tons of uranium ore were processed. Around 7000 tons of uranium were extracted from the ore by acidic and alkaline ore leaching. The formation of secondary minerals (by the action of process water and seepage water) in building material, tailings dumps as well as in quaternary and cretaceous sediments under the buildings and tailings dumps was investigated. The secondary minerals are an important basis for evaluating of release of radionuclides and heavy metals by precipitation water and their migration in the sediments.

1. Einleitung

Durch anthropogen induzierte Alterationsprozesse, wie sie z. B. von Bergbauaktivitäten ausgelöst werden, entstehen eine Vielzahl von Sulfaten, Phosphaten, Arsenaten, Karbonaten und Oxiden/Hydroxiden, die meist unter dem Sammelbegriff der Sekundärminerale zusammengefasst werden. Vor allem für die Beurteilung des Emis-

sionsverhaltens von Altstandorten (Bergwerke, Aufbereitungsfabriken) und Altablagerungen (Bergehalten, Absetzanlagen der Aufbereitungsabfälle – Tailings) des Uranerzbergbaus über den Wasserpfad hat sich hier – beginnend in den 1990er Jahren – ein breites Betätigungsfeld für die Angewandte Mineralogie entwickelt (z. B.

Rammlmair et al. 2000). Auslösendes Moment hierfür war unter anderem die Notwendigkeit, mittels chemischer Modellierungen Langzeitprognosen des Sickerwasserchemismus der Altablagerungen zu erstellen, die ohne Kenntnis der real existierenden, lösungskontrollierenden Bodenkörper nur stark eingeschränkt belastbare Ergebnisse liefern. Insbesondere die infolge von Verwitterungsprozessen sulfidischer Minerale gebildeten, in der Regel leicht wasserlöslichen Sulfatminerale sind hierfür von großer Bedeutung (z. B. Bigham 2000, Brugger et al. 2003, Fernandes et al. 1996, Jamieson 2011, Lottermoser 2010, Lu & Wang 2012, Makros & Bush 1982a, Molson et al. 2005, Paktunc & Dave 2000, Read & Falck 1998, Snodgrass et al. 1982, Stockwell et al. 2006).

Ergebnisse mineralogischer Untersuchungen zu den Sekundärmineralbildungen in den Bergehalden des Uranerzbergbaus in Sachsen und Thüringen wurden beispielsweise von Rüger & Witzke (1998), Schlegel et al. (1991, 1992), Schröder & Lipp (1990), Thalheim et al. (1991) sowie Witzke & Rüger (1998) publiziert. Damit sind diese Haldenmineralisationen nahezu erschöpfend behandelt worden, wenn auch hin und wieder Neufunde beschrieben werden (z. B. Krause et al. 2002, Witzke et al. 2001).

Angaben zu Sekundärmineralen, die in den Aufbereitungsbetrieben durch die Infiltration der Prozesslösungen in die Bausubstanz und den geologischen Untergrund entstanden, sind für die Deponierung des kontaminierten Bauschuttes und Bodens erforderlich. Derartige Untersuchungen wurden in der Vergangenheit wahrscheinlich nur selten ausgeführt, zumindest sind dem Verfasser keine Publikationen hierzu bekannt. Arbeiten zu den Reaktionen zwischen Zement- und Radionuklidphasen und deren Einfluss auf das Migrationsverhalten sind vor allem im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle (z. B. Berner 1992, Brady & Kozak 1995, Moroni & Glasser 1995, Watanabe et al. 2006) sowie für den Rückbau kerntechnischer Anlagen (Deismann et al. 2002) erfolgt. Die mineralogischen Untersuchungen für die Hinterlassenschaften der Uranerzaufbereitung konzentrierten sich hauptsächlich auf die Einwirkung von Sickerwässern der Aufbereitungsabgänge (Tailings) im Bereich der Aufstandsflächen der Absetzanlagen (Sedimentationsbecken) und auf Mineralneubildungen aus den Porenwässern in den Tailings selbst (z. B. Abdelouas et al. 1999, Alt et al. 1997, Constable & Snodgrass 1987, Jambor et al. 2000, Jamieson 2011, Landa 2004, Makros & Bush 1982b, Morrison & Cahn 1991, Nordstrom 2011, Paktunc & Dave 2002).

Erste Resultate mineralogischer Untersuchungen für das Objekt Dresden-Coschütz/Gittersee wurden von Ullrich & Adolphi (1995) exemplarisch in Verbindung mit dem chemischen Stoffbestand der Tailings und für Fällungsprodukte aus Sickerwässern von Hantsch et al. (2005) veröffentlicht. Im Zuge der fortschreitenden Erkundungs- und Sanierungsarbeiten in den Jahren 1993 bis 1999, insbesondere beim Rückbau der Bausubstanz und der Flächendekontamination erfolgten durch den Verfasser weitere umfangreiche Beprobungen und Untersuchungen. Damit können erstmals für einen Aufbe-

reitungsstandort des Uranerzbergbaus komplexe Untersuchungsergebnisse der Mineralum- und -neubildungen aller beteiligten Kompartimente vorgelegt werden.

2. Kurzcharakteristik des Standortes

Die geologischen Verhältnisse im Dresdener Südraum lassen sich folgendermaßen charakterisieren: Der Standort befindet sich an der Nahtstelle der Rotliegendesedimente des Döhlener Beckens und dem Ausbiss der Elbtalkreide in unmittelbarer Nachbarschaft des mittlerweile gefluteten Steinkohle- und Uranbergbaus der SDAG Wismut (Bergbaubetrieb W. Agatz). Im Liegenden der Kreidesedimente wurden Tonsteine, Tuffe, Syenitarkosen und -konglomerate des Rotliegenden, die mit ca. 15–20° nach Südwest einfallen sowie der im Plauenschen Grund von Dresden aufgeschlossene Syenit/Monzonit erbohrt.

Das Normalprofil der diskordant auf den paläozoischen Gesteinen lagernden Kreidesedimente beginnt mit dem geringmächtigen, Glaukonit führenden Sandstein des cenomanen Unterquaders (Oberhäslich-Formation). Es folgen vom Liegenden zum Hangenden die cenomanen Schichten der Dölzchen-Formation mit dem Plenus-Ton, Pennricher Sandstein und Plenus-Pläner sowie die nur wenige Dezimeter mächtige cenoman-turone Übergangszone des mergelig ausgebildeten Labiatus-Tones. Den Abschluss des Profils bilden die Turonmergel des Labiatus-Pläners der Brießnitz-Formation. Lokal wurden in Abweichung vom Normalprofil in wenigen Bohrungen Konglomerate der Klippenfazies des Cenoman angetroffen. Die Kreidesedimente fallen flach mit ca. 2–5° nach Nordosten in Richtung Elbtal ein.

An der Grenze zwischen den paläozoischen Gesteinen und den Kreidesedimenten sind Reste der präcenomanen Verwitterungskruste (Rotlehmverwitterung nach Pietzsch 1913) erhalten. Auch in den Bereichen der Klippenfazies, von denen bisher angenommen wurde, dass hier eine vollständige Abtragung der Kaoline erfolgte (Störr 1983), ist das der Fall. Der Syenit/Monzonit ist in seinen oberen Bereichen meist durchgängig, aber mit sehr unterschiedlichem Reifegrad, kaolinisiert. Sowohl die Dreischichtsilikatzone als auch die Kaolinitzone, so wie sie von Störr (1983) für die Genese von Granodioritkaolinen beschrieben wurden, sind in Relikten vorhanden. Außerdem wurden in den tiefsten Abschnitten des Plenus-Tones lokal Einlagerungen von bis zu mehreren Dezimeter großen, kaolinisierten Syenit/Monzonitgeröllen beobachtet. Mit zunehmender Tiefe ist eine deutliche Vergrünung der Kaoline zu verzeichnen. Derartige Partien können als Residuen der Dreischichtsilikatzone interpretiert werden. Sie zeigen eine Dominanz stark quellfähiger Dreischichtsilikate mit Smektiten und Illit-Smektit-Wechselagerungen.

Hydrogeologisch gesehen gehört der Ausbiss der Kreidesedimente zum Grundwasserneubildungsgebiet

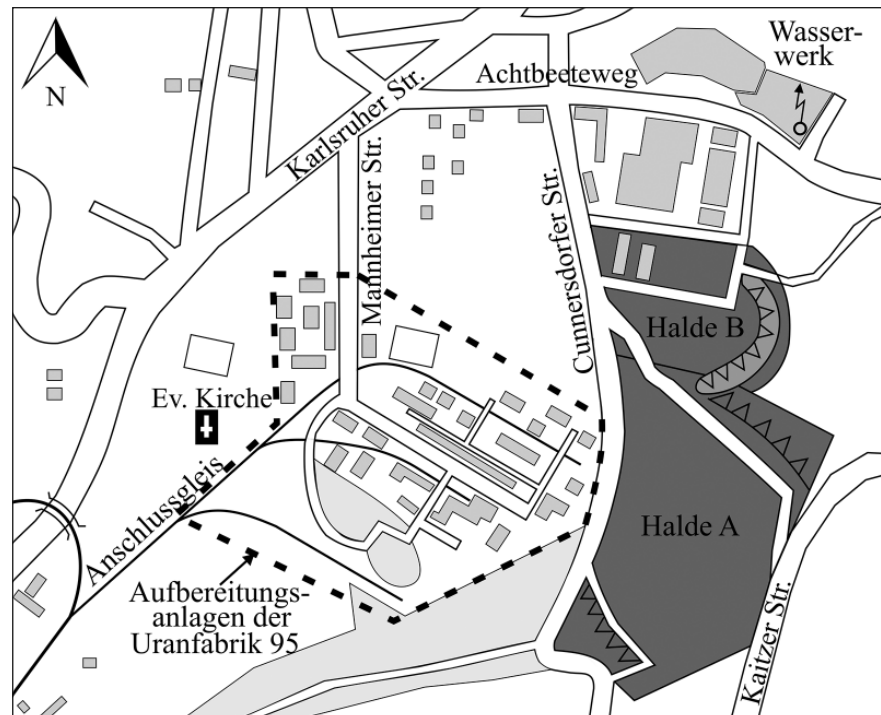


Abb. 1. Lage der Uranfabrik 95 mit den Absetzanlagen Halden A und B in Dresden-Coschütz/Gittersee.

Fig. 1. Location and site of uranium mill 95 with tailings dumps A and B in Dresden-Coschütz/Gittersee.

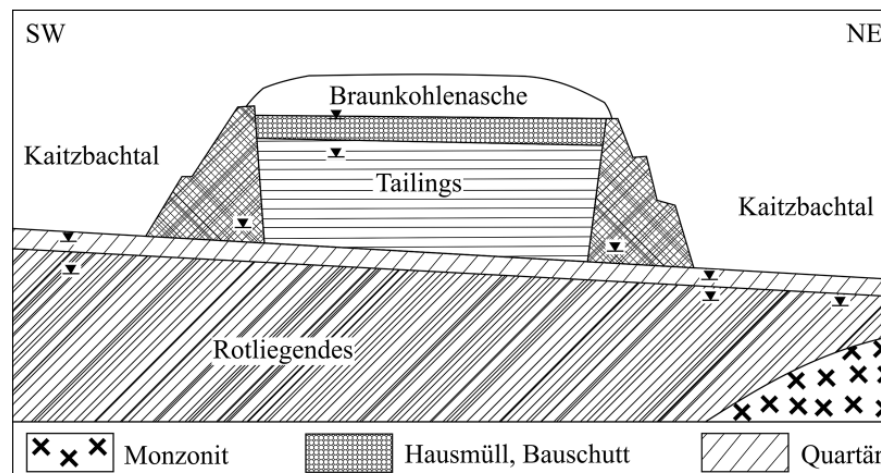


Abb. 2. Schematischer Schnitt durch die Halde A.

Fig. 2. Schematic cross-section through the tailings dump A.

des Kreidegrundwasserleiters im Dresdner Südraum, wobei die generelle Grundwasserfließrichtung mit dem Einfallen der Kreideschichten übereinstimmt. Zusätzlich erfolgt eine Teilentwässerung in Richtung Nordwest zum Weißeritztal hin. Letzteres dokumentiert sich in den dortigen Quellaustritten an der Grenze zwischen dem Syenit/Monzonit und den Kreidesedimenten.

Die ab 1947 erbaute Uranerzaufbereitungsanlage der SDAG Wismut von Dresden-Coschütz/Gittersee – auch als Uranfabrik 95 bezeichnet – war von 1950 bis 1962 in Betrieb. Etwa 3,8 Mio. t Uranerz wurden hier aufbereitet und daraus mittels saurer oder sodaalkalischer Erzlaugung ca. 7 kt Uran gewonnen. Von 1962 bis 1992

erfolgte die weitere Nutzung der Gebäude hauptsächlich durch die Pneumant Reifenwerke Dresden. Zum Objekt gehören neben dem eigentlichen Betriebsgelände (Fläche ca. 42 ha) zwei Absetzanlagen (Halden A und B) mit den Tailings aus der Uranerzaufbereitung (Abb. 1). In der im Kaitzbachtal befindlichen Absetzanlage Halde A (Fläche ca. 23 ha) wurden von 1950 bis 1962 etwa 2,1 Mio. m³ Tailings aus der sauren und sodaalkalischen Erzlaugung, von 1974 bis 1988 durch die Stadt Dresden 1,6 Mio. m³ Hausmüll und Bauschutt sowie von 1988 bis 1992 als letzte Schicht durch die Energieversorgung Sachsen AG Dresden (ESAG Dresden) 0,3 Mio. m³ Braunkohleaschen deponiert (Abb. 2). In der weiter nördlich gelegenen Halde

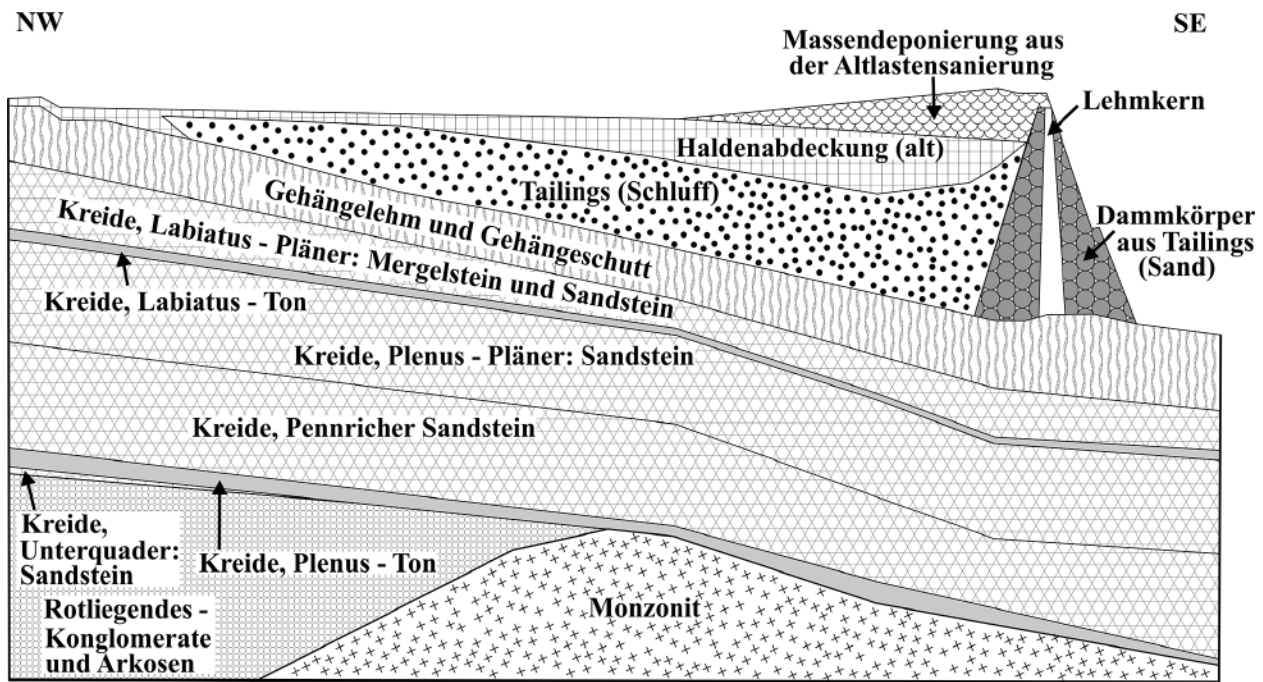


Abb. 3. Schematischer Schnitt durch die Halde B.

Fig. 3. Schematic cross-section through the tailings dump B.

B (erbaut 1961, Fläche ca. 11 ha) sind 0,4 Mio. m³ schluffige Tailings aus der sodaalkalischen Erzlaugung hinter einen Damm aus sauren, sandigen Tailings mit Lehmkern verspült worden (Abb. 3). Das im Ergebnis der Altlastenerkundung berechnete Stoffpotential beider Absetzanlagen beträgt ca. 1,5 kt Uran, ca. 10¹³–10¹⁴ Bq Radium (ca. 1,5 kg), ca. 1,5 kt Arsen und ca. 10 kt an unterschiedlichen Schwermetallen. Hinsichtlich weiterer Angaben zum Objekt Dresden-Coschütz/Gittersee soll auf die Arbeiten von Helling et al. (1998), Münze et al. (1994, 1995), Münze & Ullrich (1997), Ullrich et al. (1994) und Wolff et al. (1997) verwiesen werden.

3. Untersuchungsmethodik und Probenmaterial

Die phasenanalytischen Untersuchungen erfolgten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, SIEMENS-Diffraktometer D5000, CoK α , 40 kV, 30 mA, Winkelbereich 5–80° 2 θ , step scan 4,0 s oder 6,0 s, step size 0,03°, Blenden V6 und V20, Software Diffracplus BASIC 4.0 #1 – EVA), Thermoanalyse (DTA-TG-DTG, NETZSCH STA 409 PG Luxx®, Platin-Iridium-Tiegel mit Deckel, Luft, statisch, Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min), Rasterelektronenmikroskopie (SEM, ZEISS EVO 50, Wolframkathode, 20 kV, SE, BSE, Hochvakuum, Aluminiumprobenträger, Bedampfung mit Kohlenstoff und/oder Gold/Palladium), gekoppelt mit einer Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA, ROENTEC Detektor XFlash 3001-Quantax 1.7, Hochvakuum, 20 keV, Messzeit 200 s, standardlos). Wenn im Text nicht anders angemerkt, ist die Identifizie-

rung der genannten Minerale durch die Kombination der verschiedenen Methoden abgesichert. Eine Zuordnung zu einem Mineral nur auf der Grundlage chemischer ESMA-Daten erfolgte in der Regel nicht. Für die chemischen Analysen zur Bestimmung von Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Radionuklide U-238, Ra-226 und Th-230 kamen die Alpha- und/oder Gammaskopmetrie nach entsprechender Probenaufbereitung zum Einsatz (Labor IAF – Radioökologie GmbH Dresden).

Das Probenmaterial wurde sowohl während der geologischen Erkundung als auch bei der geotechnischen und radiometrischen Überwachung der laufenden Sanierungsarbeiten (z. B. Gebäudeabbruch, Bodenaustausch, Rückbau von Tailings) aus folgenden Bereichen sichergestellt:

1. Im Aufbereitungsbetrieb aus der Bausubstanz der Gebäude, in denen die saure und sodaalkalische Urananlagung erfolgte sowie aus den anstehenden Sedimenten im Bereich der Gebäudeaufstandsflächen.
2. Aus kontaminiertem Bauschutt, der beim Rückbau von Aschehalden auf dem Betriebsgelände angetroffen wurde.
3. Aus Ablagerungen von Resterzen des Erzlagerplatzes und der Anschlussgleise.
4. Aus den Tailings der industriellen Absetzanlagen (Halden A und B), sowohl in den sauren, reaktiven Randbereichen (Münze et al. 1995) als auch vereinzelt im Beckenzentrum.
5. Aus den anstehenden quartären und kretazischen Sedimenten im Bereich lokal freigelegter Aufstandsflächen der Halden A und B.

6. Aus dem Sickerwasser der sauren, reaktiven Randbereiche der Absetzanlagen in Form von Fällungsprodukten, erzeugt durch Verdunstung des Wassers bei Zimmertemperatur.

Die Darstellung der Ergebnisse wird im Weiteren nach den oben genannten Bereichen gegliedert, sodass gleichzeitig der Bezug zu den jeweiligen Bildungsbedingungen hergestellt werden kann.

4. Untersuchungsergebnisse

4.1. Bausubstanz und kontaminierter Bauschutt

Die Aufbereitung der Uranerze erfolgte nach der Zerkleinerung nasschemisch im stark sauren (Schwefelsäure unter Zusatz von Oxidationsmitteln, z. B. Natriumchlorat) oder im sodaalkalischen Milieu. Hierbei wird das in den Mineralen enthaltene Uran(IV) zu Uran(VI) oxidiert und geht als Uranylkomplex (UO_2^{2+}) in Lösung (Allard et al. 1999). Der sodaalkalische Prozess eignet sich besonders für Erze mit Säure verbrauchenden alkalischen Nebengesteinen. Zur Abtrennung des Urans aus der Lösung wurden Ionenaustauscherharze benutzt. Aus diesen wurde das Uran anschließend desorbiert und aus der danach vorliegenden „reinen“ Uranlösung als Yellow Cake gefällt. Dieses Fällungsprodukt entsteht durch Zugabe von Ammoniak oder Natronlauge zur Uranlösung als Ammonium- oder Natriumdiuranat. Abfallprodukt dieses Prozesses ist das vermahlene gelaugte Gestein (Tailings), das in einer wässrigen Suspension vorliegt und auf den Absetzanlagen (Halden A und B) verspült wurde. Im Aufbereitungsprozess kommt es zu einer Veränderung der Radionuklidverhältnisse. Im unaufbereiteten Erz befinden sich die Aktivitätskonzentrationen der maßgeblichen Radionuklide (U-238, Ra-226) im Gleichgewicht (Messwerte für Coschütz/Gittersee: U-238 ca. 28 Bq/g, Ra-226 ca. 28 Bq/g). Diese Aktivitätskonzentration entspricht etwa einem Urangehalt von 2300 mg/kg im Erz. Im Yellow Cake ist das Verhältnis stark in Richtung Uran verschoben (Messwerte für Coschütz/Gittersee: U-238 ca. 3–9 kBq/g, Ra-226 < 1 Bq/g, rein bis zu 70 % Uran). In den Laugungsrückständen (Tailings) dominiert das Ra-226 (Messwerte für Coschütz/Gittersee: U-238 ca. 3 Bq/g, Ra-226 ca. 28 Bq/g). Das Ra-226 verbleibt in den Tailings, weil es bei der Laugung in die im Verhältnis zum Uranylkomplex wesentlich schwerer löslichen Sulfat- und Karbonatsalze überführt wird (Nirdosh et al. 1984).

Die Infiltration der Prozesslösungen aus der sauren Laugung führte in der Umgebung der oben offenen, hölzernen Laugungsbottiche überwiegend zur Bildung von gelben, gelbbraunen bis dunkelbraunen Verfärbungen und Krusten sowie zur Zersetzung von Mauerwerk und Beton (Abb. 4), die partiell mit einer massiven Ettringitbildung ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}/(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$) einherging.

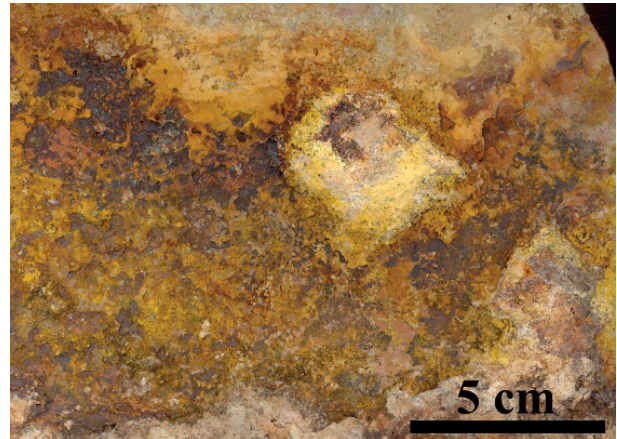


Abb. 4. Gelbe, gelbbraune bis dunkelbraune Verfärbungen des Mauerwerkes durch die Einwirkung saurer Prozesslösungen.

Fig. 4. Yellow and yellow-brown discolorations of the building material by the action of acidic process water.

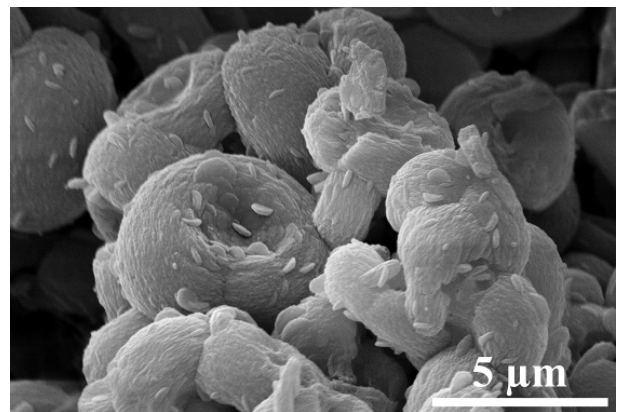


Abb. 5. Jarositaggregate.

Fig. 5. Aggregates of jarosite.

Infolge der Reaktion der Schwefelsäure mit dem Calcit oder auch den C-S-H-Phasen der Bindemittel entstand hauptsächlich Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Als weitere kristalline Phase wurde in den gelben bis gelbbraunen Anteilen Jarosit ($\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) gefunden (Abb. 5, Tab. 1, Spalte 1). Uran war in den kristallinen Phasen nicht nachweisbar. Die dunkelbraunen Krusten bestehen im Wesentlichen aus röntgenamorphen, phosphorhaltigen Eisenoxiden/-hydroxiden, in denen auch Uran enthalten ist (Abb. 6, Tab. 1, Spalte 2). Kristalline Eisenoxide oder -hydroxide, Eisenphosphate und Uranminerale waren nicht vorhanden. Bruno et al. (1995) haben die Kinetik und Thermodynamik der Beziehung von Uran(VI) und Eisen(III)oxiden/-hydroxiden untersucht und festgestellt, dass die Bindung des Urans(VI) im oxidierenden Milieu über Adsorption durch Oberflächenkomplexierung oder Mitfällung an die Eisenoxide/-hydroxide erfolgt.

Untergeordnet wurden außerdem auf der sauer alterierten Bausubstanz punktuell Krusten mit einem kombinierten breiten Farbspektrum von weiß, grau über gelb bis grün zusammen mit schon makroskopisch erkennbaren, klaren Gipskristallen gefunden. Folgende Minerale

Tabelle 1. Ergebnisse von ESMA-Analysen der Sekundärmineralbildungen (Masse-%, wasserfrei, n.n. – nicht nachweisbar).**Table 1.** Results of EDS-analytics of secondary minerals (mass-%, anhydrous, n.n. – not evident).

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| F | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 2,27 | n.n. | n.n. |
| Na ₂ O | 0,52 | n.n. | 8,00 | n.n. | n.n. | 7,78 | 6,59 | 6,32 | 4,90 | 2,72 | 6,10 | n.n. | 4,50 | 0,26 | 0,62 |
| MgO | 0,61 | 0,07 | 1,28 | n.n. | 0,23 | n.n. | 3,48 | 5,86 | 4,29 | 1,61 | 13,47 | 3,63 | n.n. | 2,20 | 4,69 |
| Al ₂ O ₃ | 2,05 | 1,54 | 1,00 | n.n. | 3,11 | 4,10 | 1,68 | 2,72 | 3,69 | 0,36 | 6,07 | 0,72 | n.n. | 30,93 | 14,84 |
| SiO ₂ | 1,09 | 0,57 | 0,92 | n.n. | 23,27 | 19,38 | 5,92 | 4,06 | 4,12 | 0,71 | 10,22 | 1,03 | n.n. | 51,55 | 54,35 |
| P ₂ O ₅ | 5,14 | 21,06 | 1,87 | 14,76 | n.n. | n.n. | 4,22 | 7,69 | 3,04 | 2,24 | 4,34 | 21,03 | n.n. | 0,06 | 0,23 |
| SO ₃ | 32,95 | 3,09 | 33,77 | 0,85 | n.n. | n.n. | 0,52 | 0,57 | 1,33 | 24,61 | 5,10 | 4,20 | 11,89 | 0,22 | 0,23 |
| Cl | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,66 | 0,77 | 0,42 | n.n. | 1,43 | 1,25 | n.n. | n.n. | n.n. |
| K ₂ O | 9,65 | 1,39 | 1,28 | n.n. | n.n. | 1,72 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 10,48 | 7,25 |
| CaO | 0,85 | 5,18 | n.n. | n.n. | 12,45 | n.n. | 1,88 | 4,51 | 3,57 | 14,19 | 1,28 | 3,91 | 28,22 | 0,11 | 0,44 |
| TiO ₂ | 0,34 | 0,72 | 0,42 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,18 | 0,17 |
| V ₂ O ₅ | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| MnO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Fe ₂ O ₃ | 46,81 | 62,60 | 51,46 | 0,82 | 0,63 | n.n. | 4,49 | 7,55 | 19,13 | 0,53 | 10,55 | 0,43 | n.n. | 3,02 | 17,19 |
| CuO | n.n. | n.n. | n.n. | 7,04 | 0,72 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,62 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| CoO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| NiO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| ZnO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,04 | 23,84 | n.n. | n.n. | n.n. |
| As ₂ O ₃ | n.n. | n.n. | n.n. | 2,00 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,98 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| SrO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| BaO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,80 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| UO ₂ | n.n. | 3,78 | n.n. | 74,53 | 57,79 | 67,03 | 70,55 | 59,95 | 55,49 | 53,03 | 38,81 | 39,95 | 53,12 | n.n. | n.n. |

| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| F | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Na ₂ O | 0,38 | 2,86 | n.n. | 0,27 | 0,05 | n.n. | 0,42 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| MgO | 0,37 | 1,42 | 1,16 | 2,03 | 2,15 | 1,18 | 1,78 | 1,97 | 89,09 | 2,20 | 69,23 | 7,78 | 96,16 | 11,69 | 50,60 |
| Al ₂ O ₃ | 2,91 | 8,23 | 15,98 | 2,82 | 1,08 | 0,71 | 0,60 | 4,18 | 0,47 | 0,13 | 0,01 | 0,18 | n.n. | 0,27 | n.n. |
| SiO ₂ | 93,36 | 42,49 | 9,81 | 7,20 | 1,86 | 3,70 | 0,74 | 11,38 | 4,00 | 0,58 | 24,74 | 18,71 | 1,09 | n.n. | n.n. |
| P ₂ O ₅ | 0,20 | 0,61 | 6,64 | 9,43 | 2,06 | 5,01 | 0,90 | 11,07 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| SO ₃ | 0,14 | 12,84 | 4,98 | 3,86 | 2,20 | 2,67 | 0,47 | 4,63 | 1,40 | 0,92 | 1,28 | n.n. | 1,06 | n.n. | n.n. |
| Cl | n.n. | n.n. | n.n. | 0,08 | n.n. | 0,01 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| K ₂ O | 0,46 | 1,77 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,35 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| CaO | 0,14 | 0,35 | 5,01 | 3,79 | 6,14 | 4,34 | 4,51 | 4,03 | 1,14 | 89,17 | 0,74 | n.n. | 0,87 | n.n. | n.n. |
| TiO ₂ | 0,18 | 0,61 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| V ₂ O ₅ | n.n. | n.n. | n.n. | 0,11 | n.n. | 0,12 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| MnO | n.n. | n.n. | n.n. | 10,10 | 60,56 | 39,64 | 75,47 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Fe ₂ O ₃ | 1,85 | 28,83 | 51,64 | 58,92 | 18,86 | 40,46 | 9,95 | 58,93 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| CuO | n.n. | n.n. | n.n. | 0,20 | n.n. | n.n. | 2,77 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| CoO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 2,30 | n.n. | 1,34 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| NiO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,84 | 0,81 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| ZnO | n.n. | n.n. | n.n. | 0,07 | 0,83 | 0,10 | 0,69 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| As ₂ O ₃ | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| SrO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 2,15 | 1,93 |
| BaO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 5,84 | 2,39 |
| UO ₂ | n.n. | n.n. | 4,79 | 1,14 | 1,08 | 1,25 | n.n. | 3,81 | 3,90 | 7,00 | 4,00 | 73,32 | 0,82 | 80,04 | 45,08 |

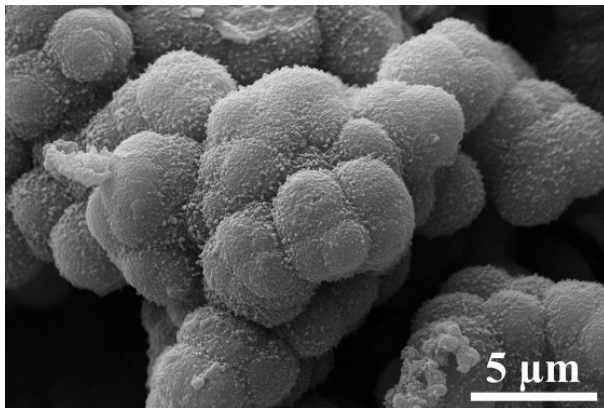
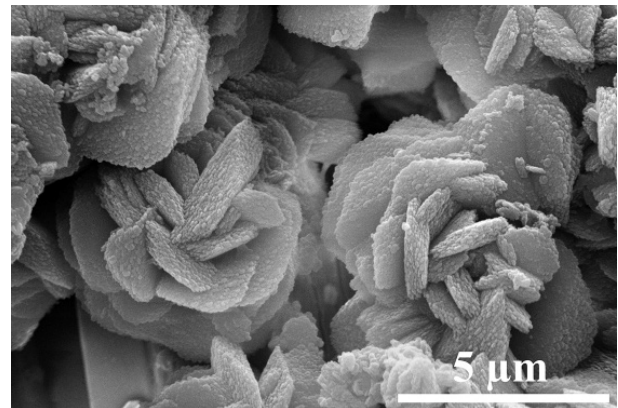
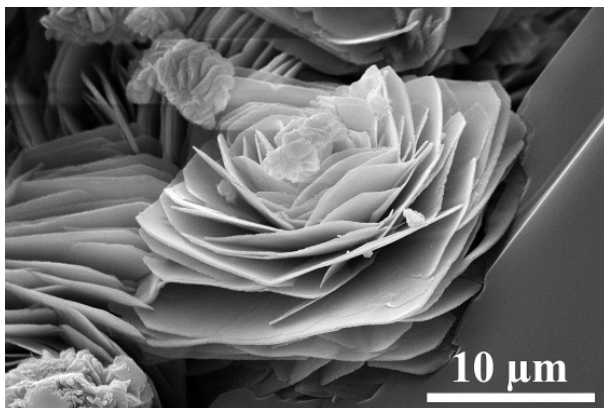
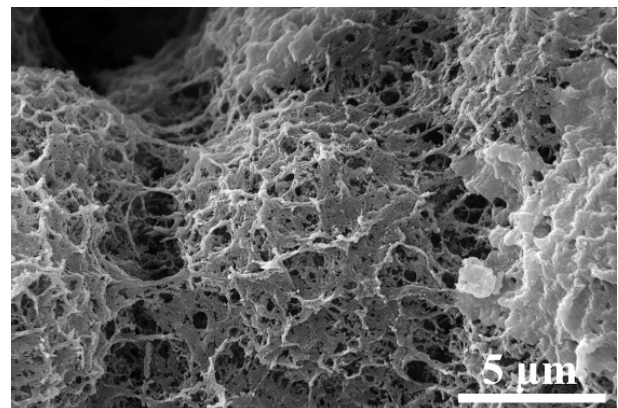
konnten eindeutig identifiziert werden: Gips, Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), Jarosit (analog Tab. 1, Spalte 1) und Natrojarosit ($\text{NaFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$, Tab. 1, Spalte 3). Außerdem ist in den grünen Anteilen eine Cu-U-Phosphat-Phase (Tab. 1, Spalte 4) enthalten. Da diese röntgenographisch nicht nachweisbar war, kann nur vermutet werden, dass es sich hierbei um Torbernit ($\text{Cu}[\text{UO}_2/\text{PO}_4]_2 \cdot 10\text{--}12\text{H}_2\text{O}$) handelt. Die Jarositminerale und die Cu-U-Phosphat-Phase sind in der Regel auf den Oberflächen der Gipskristalle aufgewachsen (Abb. 7 und 8).

Die Betonfundamente der Laugungsbottiche und Gebäude, in denen die sodaalkalische Laugung stattfand,

wiesen deutliche Mobilisierungen von Kieselsäure in Form röntgenamorpher, nierz-traubiger, chalcedonartiger Krusten auf. Diese Kieselsäureausfällungen sind aus zelligen Sphäroiden aufgebaut (Abb. 9) und partiell mit Vaterit- ($\mu\text{-Ca}[\text{CO}_3]$) und Calciumsilikatneubildungen vergesellschaftet. Lokal waren sowohl in Lösungshohlräumen im Beton als auch auf den Fundamentoberflächen der Laugungsbottiche in unmittelbarer Nachbarschaft der Kieselsäuremobilisierungen gelblich-grünliche Beläge zu beobachten. Neben Vaterit und Calcit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) als dominierende Phasen, die bei der Karbonatisierung des Betons entstanden, konnten hier die Minerale Ar-

Tabelle 1. Fortsetzung.**Table 1.** Continuation.

| | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| F | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| Na ₂ O | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,60 | n.n. | 0,37 | 0,78 | 0,31 | n.n. | n.n. | n.n. | 1,23 |
| MgO | 0,72 | n.n. | n.n. | n.n. | 1,32 | n.n. | n.n. | n.n. | 3,00 | 3,87 | 2,41 | 4,58 | 1,61 | n.n. | 9,46 |
| Al ₂ O ₃ | 3,35 | 3,04 | 12,46 | 28,81 | 39,90 | 68,34 | 51,82 | 62,12 | 22,38 | 26,13 | 20,40 | 1,69 | 1,11 | n.n. | 14,13 |
| SiO ₂ | 1,83 | 4,83 | 1,91 | 4,56 | 5,81 | 1,27 | 6,33 | 21,84 | 46,93 | 47,16 | 37,94 | 1,96 | 4,18 | 2,53 | n.n. |
| P ₂ O ₅ | 2,26 | n.n. | n.n. | 0,14 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,38 | 0,92 | 1,70 | 0,64 | n.n. | 0,78 | n.n. |
| SO ₃ | 6,26 | 2,59 | 5,20 | 9,20 | 4,73 | 27,70 | 17,68 | 10,73 | 0,28 | 0,82 | 1,39 | 1,42 | n.n. | 0,18 | 47,73 |
| Cl | n.n. | n.n. | n.n. | 0,10 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,18 | 0,27 | 0,12 | n.n. | n.n. | 1,43 |
| K ₂ O | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 2,31 | 2,52 | 2,05 | n.n. | 0,30 | n.n. | n.n. |
| CaO | 3,86 | 0,80 | 0,10 | 0,98 | 2,00 | 0,28 | 0,14 | 0,20 | 2,89 | 1,08 | 2,56 | 3,79 | 4,89 | 0,53 | n.n. |
| TiO ₂ | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,56 | 0,72 | 1,24 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| V ₂ O ₅ | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,44 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| MnO | 0,23 | 0,98 | n.n. | n.n. | 0,58 | n.n. | n.n. | n.n. | 0,72 | 0,19 | 0,42 | 78,92 | 60,09 | 1,09 | 20,96 |
| Fe ₂ O ₃ | 79,60 | 82,63 | 77,25 | 52,92 | 39,88 | 0,77 | 19,75 | 3,19 | 19,50 | 14,73 | 28,46 | n.n. | 26,44 | 88,84 | n.n. |
| CuO | 0,11 | 0,87 | 0,40 | 0,66 | 0,68 | n.n. | 0,49 | n.n. | 0,68 | 0,88 | 0,86 | n.n. | n.n. | 1,12 | n.n. |
| CoO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,47 | n.n. | n.n. | n.n. |
| NiO | n.n. | 0,13 | n.n. | 0,10 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 4,24 | 1,39 | n.n. | n.n. |
| ZnO | n.n. | 0,94 | 0,32 | 0,39 | 0,77 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 0,97 | n.n. |
| As ₂ O ₃ | n.n. | n.n. | 0,90 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1,26 | n.n. |
| SrO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| BaO | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| UO ₂ | 1,79 | 3,19 | 1,53 | 2,2 | 3,89 | 1,64 | 2,19 | 1,92 | n.n. | n.n. | n.n. | 2,16 | n.n. | 2,61 | 5,07 |

**Abb. 6.** Phosphorhaltige Eisenoxid-/hydroxidkruste.**Fig. 6.** Phosphoric iron oxide/ hydroxide crust.**Abb. 7.** Natrojarositaggregate auf Gips.**Fig. 7.** Aggregates of natrojarosite on gypsum.**Abb. 8.** Kupfer-Uran-Phosphat-Phase auf Gips.**Fig. 8.** Copper-uranium-phosphorus phase on gypsum.**Abb. 9.** Sphäroide von Kieselsäureausfällungen.**Fig. 9.** Spheroids of silicic acid.

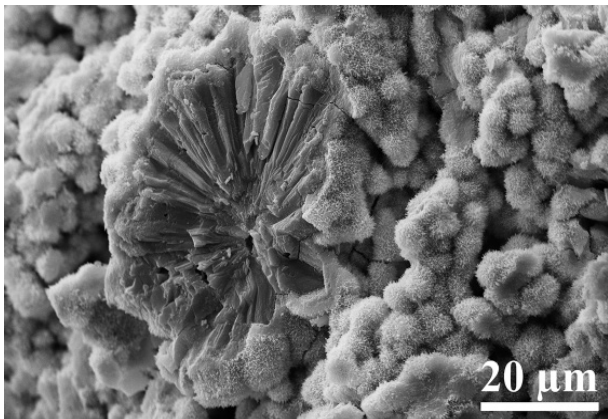


Abb. 10. Natriumboltwooditkruste auf einem Calciumkarbonataggregat.

Fig. 10. Sodium boltwoodite crust on a calcium carbonate aggregate.

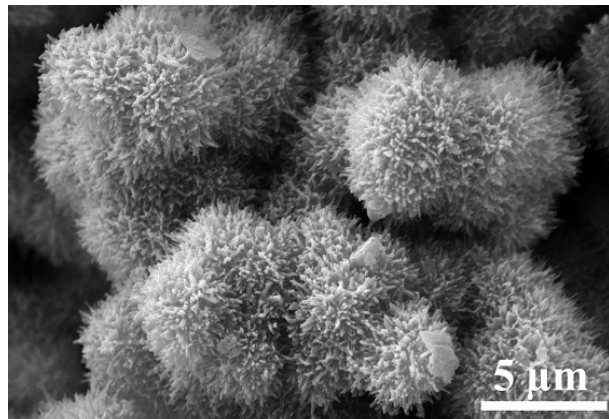


Abb. 11. Igelartige Sphäroide von Natriumboltwoodit.

Fig. 11. Hedgehog-like spheroids of sodium boltwoodite.

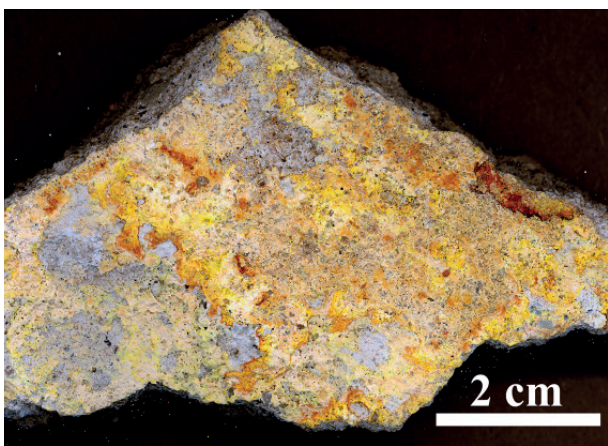


Abb. 12. Belag von Yellow Cake auf dem Estrich eines Fußbodens.

Fig. 12. Yellow cake crust on the screed of floor.

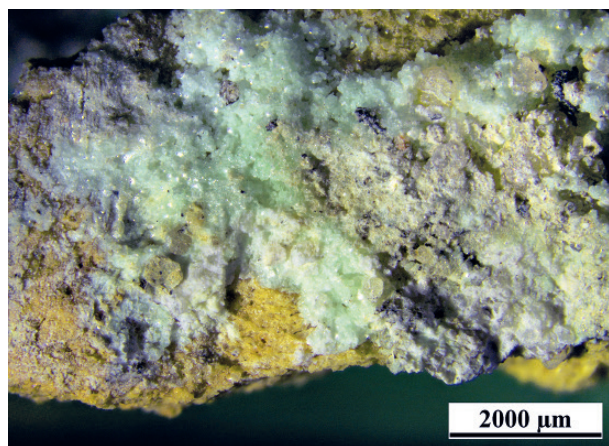


Abb. 13. Grüne Schröckingeritkruste auf Mörtel.

Fig. 13. Green crust of schrockingerite on mortar.

senolith (As_2O_3), Uranophan ($\text{Ca}[\text{UO}_2/\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Tab. 1, Spalte 5), Boltwoodit ($\text{K}[\text{UO}_2/\text{SiO}_3\text{OH}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) und Natriumboltwoodit ($(\text{Na,K})[\text{UO}_2/\text{SiO}_3\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Tab. 1, Spalte 6) identifiziert werden. Der Uranophan zeigt morphologisch vor allem dünne, gelartige, zum Teil nierig-traubige Krusten ohne erkennbare Kristalle. Die Boltwooditabscheidungen überziehen meist kugelige Karbonataggregate (Abb. 10) und bilden igelartige Sphäroide aus (Abb. 11). Die Entstehung der silikatischen Uranminerale ist eindeutig auf die Reaktion der Uranlösung mit der im sodaalkalischen Milieu aus dem Beton mobilisierten Kieselsäure zurückzuführen. Nach Glasser (1997) bildet Uran unter alkalischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit der Kieselsäure im Beton entweder Calciumuranate (CaUO_4 , CaU_2O_7) oder Calcium-Uran-Silikate. In den Prozesslösungen eventuell vorhandenes Radium kann das Calcium in den C-S-H-Phasen substituieren oder während der Karbonatisierung des Betons in den Calcit eingebaut werden (Deissmann et al. 2002).

In Gebäuden, in denen das Endprodukt Yellow Cake ausgefällt oder zum Versand abgepackt wurde, gab es

auf den Wänden und vor allem auf den Fußböden gelbe Beläge (Abb. 12). Der Yellow Cake liegt in Form von stark fehlgeordnetem, partiell hydratisiertem und zum Teil verunreinigtem Natriumdiuranat vor. Die chemische Zusammensetzung ist sehr variabel (Tab. 1, Spalten 7 bis 9). Hohe Eisengehalte führen zu einer Braunfärbung. Zum Teil sind Beimengungen von Kupfer, Zink, Chrom, Vanadium, Mangan und Arsen enthalten (Summe der Gehalte unter 5 %). Außer Natriumdiuranat wurden weitere Uranverbindungen in den Belägen bei den ESMA-Untersuchungen gefunden (Tab. 1, Spalten 10 bis 12):

- Calcium-Uran-Schwefel-Phase,
- Magnesium-Uran-Silizium-Phase,
- Zink-Uran-Phosphor-Phase.

Es konnten jedoch keine zuordenbaren Minerale röntgenographisch nachgewiesen werden.

In der Nachnutzungsphase der Wismutliegenschaften durch das Pneumant Reifenwerk Dresden gab es Abrissarbeiten, die im Zuge von Gebäudeum- und -neubauten erfolgten. Der dabei anfallende kontaminierte Bauschutt

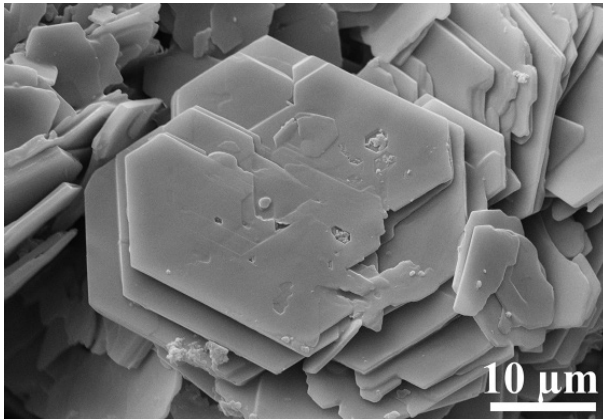


Abb. 14. Schröckingeritkristalle.

Fig. 14. Crystals of schröckingerite.

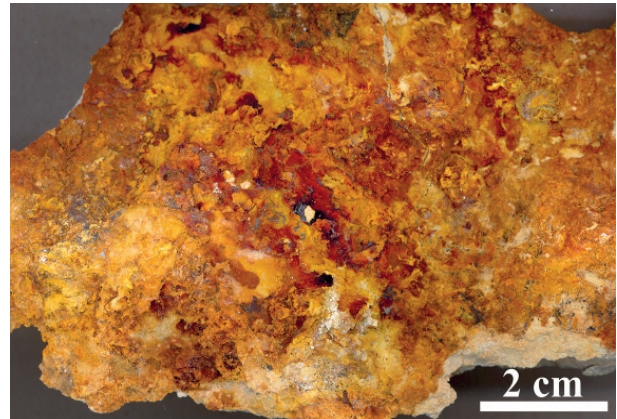


Abb. 15. Braune und gelbe Krusten auf Pennricher Sandstein unter einem Gebäude der sauren Erzlaugung.

Fig. 15. Brown and yellow crusts on Pennrich sandstone under a building of acidic ore leaching.

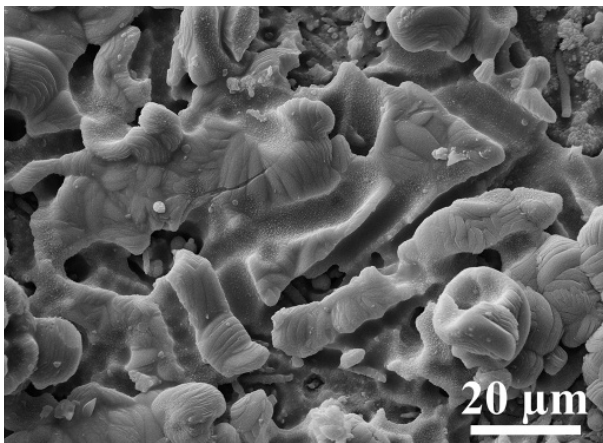


Abb. 16. Gelartiger Jarosit mit beginnender Kristallisation.

Fig. 16. Gel-like jarosite with incipient crystallization.

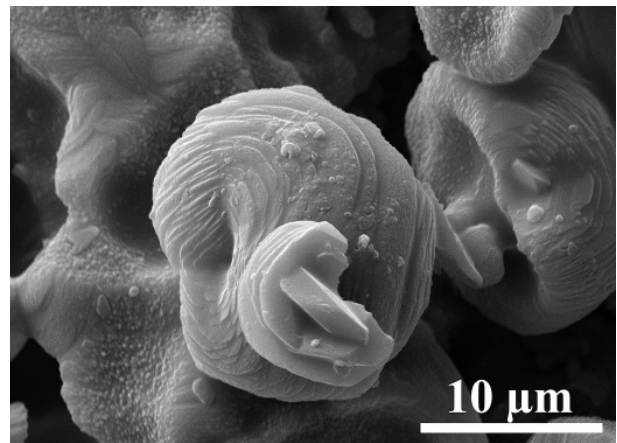


Abb. 17. Jarositkristallbildung auf der Oberfläche des Jarositgels.

Fig. 17. Crystallization of jarosite on surface of the jarosite gel.

wurde in den auf dem Betriebsgelände befindlichen Aschedeponien eingelagert und war dort über mindestens zwei Jahrzehnte der Verwitterung ausgesetzt. Durch die Verwitterung hervorgerufene zusätzliche Stoffmobilisationen, verbunden mit Mineralneubildungen in der Braunkohlenasche, waren nicht nachweisbar. Das äußere Erscheinungsbild der Abbruchmassen zeigte keine signifikanten Unterschiede zu den bisher beschriebenen Merkmalen. Es wurden im Wesentlichen die gleichen oder ähnliche Zersetzungserscheinungen, Krustenbildungen und die bereits genannten Mineralisationen festgestellt. Als ein weiteres Uranmineral konnte im Fugenmörtel von Ziegeln Schröckingerit ($\text{NaCa}_3[\text{UO}_2/\text{F}/(\text{CO}_3)_3/\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) in Form lichtgrüner Krusten identifiziert werden (Tab. 1, Spalte 13, Abb. 13 und 14). Eine eindeutige genetische Zuordnung des Schröckingerites zu einem der beiden Laugungsbereiche erwies sich als schwierig, da eine Klärung der Herkunft des Bauschuttes nicht möglich war. Aus der Tatsache, dass es sich um ein Karbonat handelt und Natrium in das Mineral eingebaut ist, kann eine Entstehung im Zusammenhang mit der sodaalkalischen Laugung vermutet werden.

4.2. Sedimente der Gebäudeaufstandsflächen

Eine deutliche Infiltration von Prozesswässern aus der Erzaufbereitung war nur unter den Gebäuden, in denen die schwefelsaure Laugung stattfand, zu beobachten. Beim Bau dieser Gebäude wurden die geringmächtigen Quartärsedimente (Gehängelehm, Gehängeschutt) abgetragen, so dass die Fundamente direkt in den Kreidesedimenten (Pennricher Sandstein) gegründet wurden. Durch die Reaktion des schwefelsauren Wassers mit dem Sandstein bildeten sich in der Hauptmenge die schon in der Bausubstanz nachgewiesenen braunen, gelbbraunen bis gelben Krusten und Imprägnationen (Abb. 15) mit Abscheidungen von röntgenamorphen, gelartigen Eisenoxiden/-hydroxiden, Jarosit, Natrojarosit und Gips. Die Kristallisation der Jarosite erfolgte entweder über eine gelartige Zwischenphase mit anschließender Alterung (Abb. 16 und 17) oder durch die Reaktion der Säure mit dem tonigen Bindemittel. Im Jarositgel (Abb. 18) und in den Eisenoxiden/-hydroxiden beobachtete Strukturen deuten an, dass vermutlich auch mikrobielle Prozesse be-

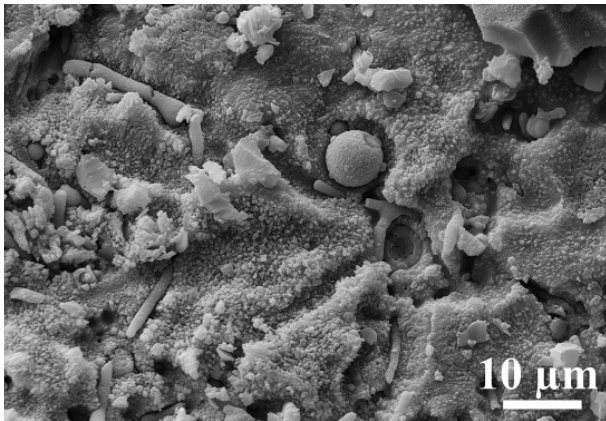


Abb. 18. Jarositgel mit Strukturen von vermutlich mikrobieller Tätigkeit.

Fig. 18. Gel-like jarosite with structures of microbial action.

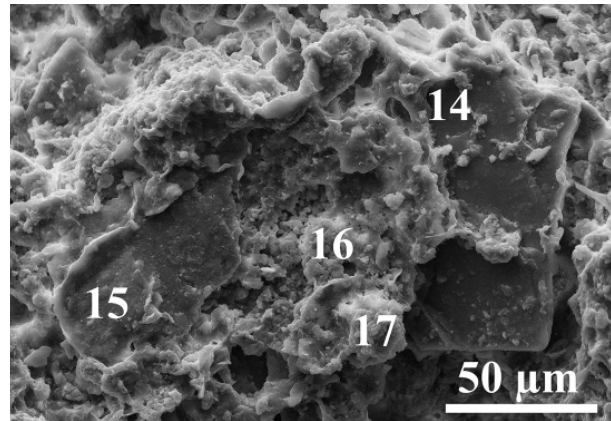


Abb. 19. Alteration eines Glimmerpaketes durch Säure (Spalten 14 bis 17 in Tab. 1).

Fig. 19. Alteration of mica by action of acid (column 14 to 17 in table 1).

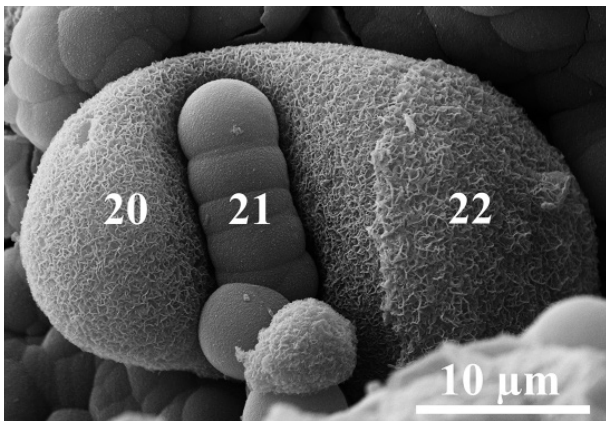


Abb. 20. Gelartige, schalig aufgebaute röntgenamorphe Mangan-Eisen-Kruste (Spalten 20 bis 22 in Tab. 1).

Fig. 20. Gel-like, shelly, X-ray amorphous manganese-iron crust (column 20 to 22 in table 1).

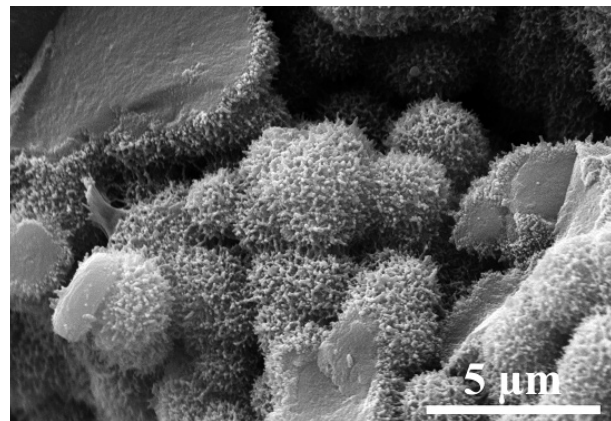


Abb. 21. Igelartige Sphäroide von Schwertmannit.

Fig. 21. Hedgehog-like spheroids of schwertmannite.

teiligt waren, so wie sie z. B. von Cheng et al. (2012), Lu & Wang (2012) und Southam (2012) im Zusammenhang mit der Alteration sulfidischer Tailings beschrieben wurden. Der Sandstein war zum Teil völlig zu einer mit der Hand lösbaren sandigen Lockermasse entfestigt. Die Schwefelsäure zersetzte das tonige Bindemittel im Porenraum, so dass der Elementbestand der Schichtsilikate für Mineralneubildungen zur Verfügung stand. Dieser Prozess lässt sich an Hand von Glimmerpaketen verfolgen, die in unterschiedlichen Stadien der Auflösung bei den SEM-Untersuchungen gefunden wurden (Abb. 19, Tab. 1, Spalten 14 bis 17). Aus den zum Teil im SEM äußerlich noch nahezu unversehrt erscheinenden Glimmerplättchen (Tab. 1, Spalte 14) werden lokal zunehmend Kalium und Aluminium entfernt (Tab. 1, Spalte 15) und dabei auch Kieselsäure freigesetzt (Tab. 1, Spalte 16), die in den zersetzten Bereichen ähnliche Sphäroide bildete, wie sie bereits in Abb. 9 dokumentiert wurden. Gleichlaufend erfolgten in den zersetzten Arealen die Abscheidung und/oder der Einbau von Eisen und sulfatischem Schwefel (Tab. 1, Spalte 17). Mit hoher Wahrscheinlich

entstanden hierbei auch Aluminiumhydroxide und -sulfate, die jedoch phasenanalytisch nicht nachgewiesen werden konnten. Nach Bush & Markos (1981) kommt es bei der Lösung von Silikaten im sauren wässrigen Milieu einerseits infolge der Hydrolyse unter Freisetzung von Protonen zur Bildung von Aluminiumhydroxid ($[Al(OH)_2]^+$) und andererseits durch Anlagerung von Sulfat zur Komplexbildung ($[Al(SO_4)_2]^-$).

Die dunkelbraunen, gelartigen, röntgenamorphen Eisenoxid/-hydroxidabscheidungen weisen eine sehr differenzierte chemische Zusammensetzung auf (Tab. 1, Spalten 18 bis 22). Nachweisbar waren nahezu alle Elemente, die im Aufbereitungsprozess aus dem Erz gelöst oder infolge der Reaktion mit dem Sandstein aus dem Bindemittel mobilisiert und durch Mitfällung in diesen Krusten fixiert wurden. In der Regel liegen konzentrisch schalig aufgebaute, sphäroidische Aggregate vor, deren chemische Zusammensetzung von Schicht zu Schicht variiert (Abb. 20, Tab. 1, Spalten 20 bis 22). In einzelnen Proben konnten erste Kristallisationsprozesse mit einer lokalen Bildung von Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und Schwert-

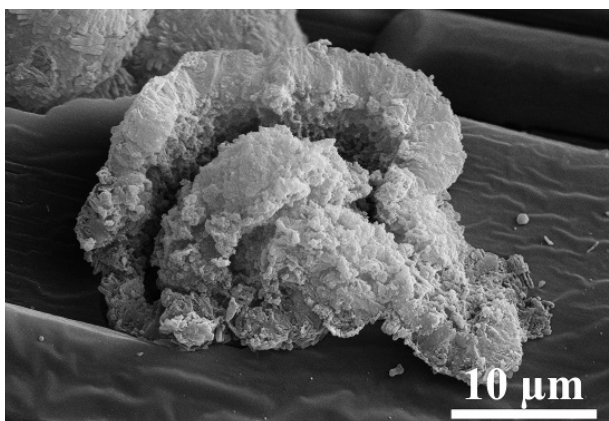


Abb. 22. Sekundäre Kieselsäurekruste auf der Oberfläche eines Gipskristalles.

Fig. 22. Secondary crust of silicic acid on surface of a gypsum crystal.

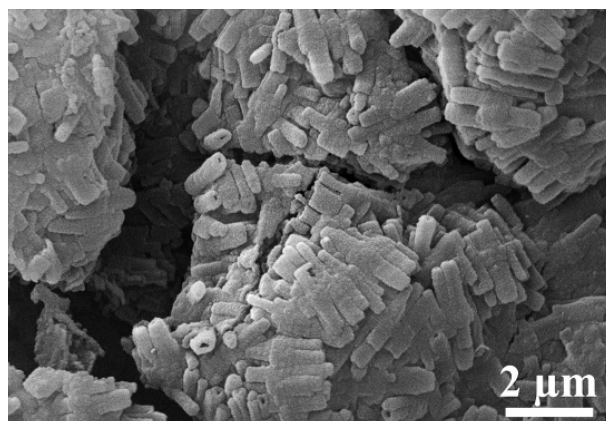


Abb. 23. Sekundäre Kieselsäurekruste – Aggregat röhrenförmiger Kristalle.

Fig. 23. Secondary crust of silicic acid – aggregate of tubiform crystals.

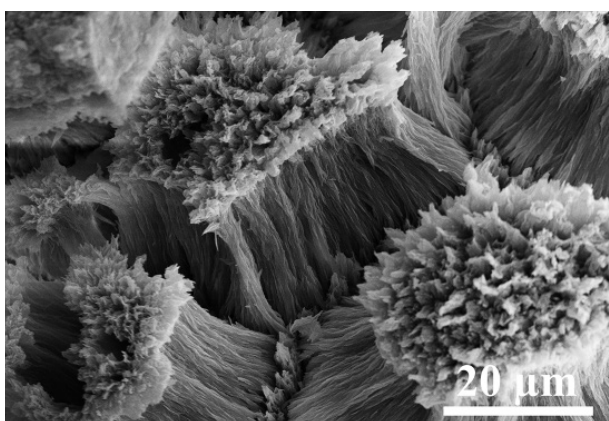


Abb. 24. Sphäroid mit einem fasrigen Brucitkern und einem Sklodowskitrand.

Fig. 24. Spheroid of fibrous brucite (centre) and sklodowskite (edge).

mannit ($\text{Fe}_{16}^{3+}[\text{O}_{16}/(\text{OH})_{10}/(\text{SO}_4)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen werden. Der Schwertmannit liegt vermutlich als Schwertmannit-(P) vor (Abb. 21, Tab. 1, Spalte 23), d. h. Sulfat wird partiell durch Phosphat ersetzt. Es war jedoch nicht möglich die Sphäroide ohne Mitaneigung der Matrix zu analysieren, so dass diese Einordnung nicht absolut sicher ist. In allen Analysen wurde stets Uran in geringen Mengen detektiert, das nach Walter et al. (2002) durch Oberflächenkomplexierung an den Schwertmannit gebunden wird.

Eine Besonderheit stellt die Bildung einer weißen bis gelblich-grünlichen Kruste auf einer Schichtfläche des Pennricher Sandsteines dar. An verschiedenen selektierten Teilproben wurden folgende Minerale röntgenographisch identifiziert: Gips, Calcit, Aragonit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), Vaterit, Ettringit, Thaumazit ($\text{Ca}_6\text{Si}_2[(\text{OH})_{12}/(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Sklodowskit ($\text{Mg}[\text{UO}_2/\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Diese Mineralassoziation wäre hinsichtlich der Karbonate sowie des Uransilikates entsprechend der in der Bausubstanz beobachteten Bildungen der sodaalkalischen Laugung zu-

zuordnen. Ettringit und Thaumazit dagegen stehen für die saure Laugung mittels Schwefelsäure. Wahrscheinlich dokumentiert sich in diesem Fall eine partielle Änderung in der Führung des Aufbereitungsprozesses im betreffenden Gebäudeteil. Gestützt wird diese Vermutung durch eine weitere weiße Kruste aus Calcit, Aragonit und Gips. Zusammen mit den Gipskristallen wurden im SEM sekundäre Ausfällungen von reiner Kieselsäure festgestellt. Herkunft und Genese konnten nicht geklärt werden. Die Kieselsäurekrusten bestehen aus Aggregaten röhrenförmiger Kristalle, was auf ein schnelles Wachstum hinweist (Abb. 22 und 23). Sie unterscheiden sich deutlich von den bei der sauren Auflösung des Sandsteinbindemittels angetroffenen Sphäroiden (analog Abb. 9), die direkt auf den Schichtsilikatoberflächen aufgewachsen sind (Abb. 19). Es ist davon auszugehen, dass die Kieselsäure vor der Ausfällung in gelöster Form transportiert wurde, was auf ein alkalisches Milieu schließen lässt.

Sowohl die Calciumkarbonate als auch der Brucit wiesen deutliche Urananteile auf (Tab. 1, Spalten 24 und 25). Die Bildung des Sklodowskites erfolgte offensichtlich auf sehr unterschiedliche Art und Weise. So kann eine uranhaltige Magnesium-Silizium-Phase als eine vermutliche Vorstufe zum Sklodowskit angesehen werden (Tab. 1, Spalten 26 und 27). Partiiell wurden aufgerissene Sphäroide mit einem Kern aus fasrigem Brucit und einem Rand aus Sklodowskit beobachtet (Abb. 24). Auch auf den Oberflächen von nadeligen Calciumkarbonataggregaten waren Sklodowskitabscheidungen vorhanden (Abb. 25). An einigen Stellen gab es Hinweise, dass Brucit und wahrscheinlich hydroxidisches Uran gleichzeitig gefällt wurden, denn es existieren Krusten auf den Oberflächen von Calciumkarbonataggregaten, in denen punktuell unmittelbar nebeneinander entweder sehr hohe Magnesium- oder nur sehr hohe Urananteile detektiert wurden (Tab. 1, Spalten 28 und 29, Abb. 26). Bei Analysen über die gesamte Fläche einer solchen Abscheidung sind beide Elemente in nahezu gleichen Anteilen vorhanden (Tab. 1, Spalte 30). Dass eventuell eine

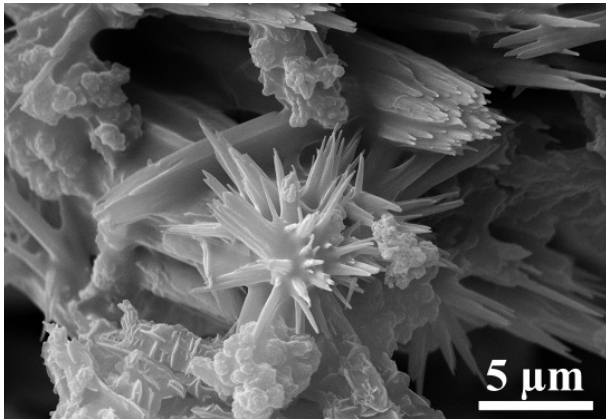


Abb. 25. Calciumkarbonatnadeln (Zentrum) mit Skłodowskitagregaten (oberhalb und unterhalb).

Fig. 25. Needles of calcium carbonate (centre) with aggregates of sklodowskite (above and below).

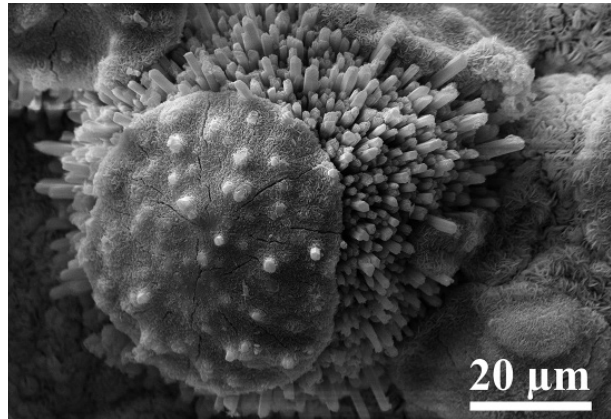


Abb. 26. Calciumkarbonataggregat mit einer Brucit-Uranhydroxidausfällung auf der Oberfläche.

Fig. 26. Aggregate of calcium carbonate with brucite and uranium hydroxide on the surface.

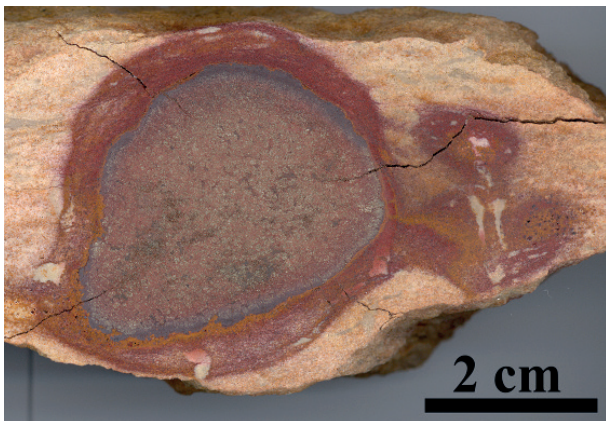


Abb. 27. Pyritkonkretion im Pennricher Sandstein mit Merkmalen der Oxidationsverwitterung.

Fig. 27. Pyrite concretion in the Pennrich sandstone with features of oxidation weathering.

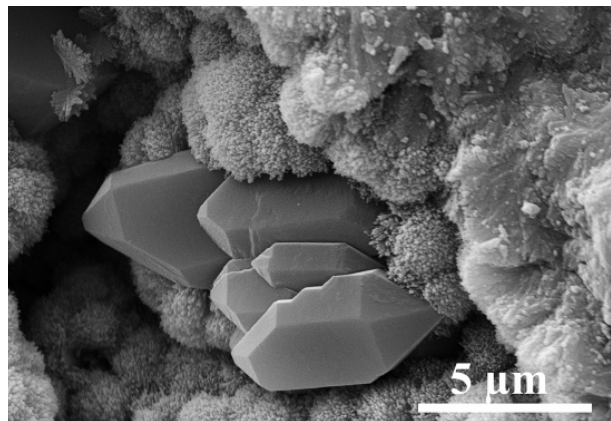


Abb. 28. Goethitaggregat mit idiomorphen Quarzkristallen im Hohlraum einer verwitterten Pyritkonkretion.

Fig. 28. Aggregate of goethite with idiomorphous quartz crystals in the cavity of an altered pyrite concretion.

gemeinsame hydroxidische Magnesium-Uran-Phase vorliegt ist wenig wahrscheinlich.

In den oberflächennahen Klüften des Pennricher Sandsteines wurden sehr häufig dunkelbraune, tonige Beläge und Füllungen gefunden. Der Schichtsilikatbestand umfasst Kaolinit, Hellglimmer/Illit, quellfähige Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale mit wechselnden Anteilen an quellfähigen Schichten und zum Teil auch Smektit. Insofern sind diese Bildungen identisch mit den tonigen Kluftfüllungen, die auch an anderen Orten im Dresdner Raum in den Kreidesandsteinen vorhanden sind und die durch Tonverlagerungsprozesse aus den quartären Deckschichten in den Sandstein entstanden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in den Tonfüllungen unter den Gebäuden der Uranerzaufbereitung auch Gips und Jarosit nachgewiesen wurden, was auf einen Einfluss der sauren Erzlaugung hinweist. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch diese Kluftfüllungen aus der natürlichen Tonverlagerung stammen und die Sulfate später aus den migrierenden Prozesslösungen dort angelagert wurden.

Im Pennricher Sandstein treten sporadisch Pyritkonkretionen auf, die unabhängig von ihrer Lokalisierung und ohne den Einfluss von Wässern aus der Aufbereitung der natürlichen Oxidationsverwitterung ausgesetzt sind (Abb. 27). Da von diesen Prozessen ähnliche Wirkungen ausgehen wie von den sauren Prozesswässern, d. h. dass auch hierbei Schwefelsäure freigesetzt wird (siehe auch Abschnitt 4.4), sollen die damit verbundenen Bildungen abschließend kurz beschrieben werden. Im Endstadium der Verwitterung bleibt an Stelle der Konkretion nur noch ein mit Goethit und Hämatit (Fe_2O_3) ausgekleideter oder gefüllter Hohlraum zurück. Der Goethit bildet dann sehr feinkörnige, kurzadelige Aggregate, in die idiomorphe Quarzkristalle eingelagert sind (Abb. 28). Der noch wenig verwitterte Kern dieser Konkretionen besteht überwiegend aus Pyrit mit Anteilen von Baryt. Als eine erste sekundäre Mineralbildung im Kern wurde Szomolnokit (früher Schmöllnitzit, $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) gefunden. Die Entstehung reiner Eisensulfate direkt auf dem Pyrit ist typisch für die Oxidationsverwitterung, solange die freigesetzte Schwefelsäure noch nicht mit

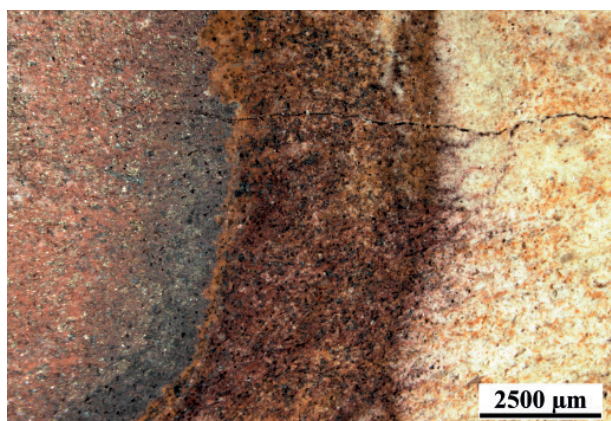


Abb. 29. Kern und oxidierter Randbereich der Pyritkonkretion aus Abb. 27.

Fig. 29. Centre and oxidized marginal area of the pyrite concretion of fig. 27.

anderen Mineralen reagiert hat. Die dann nachweisbaren Minerale, die früher unter dem Begriff der Eisenvitriole zusammengefasst wurden, unterscheiden sich nur durch die in die Struktur eingebaute Menge an Kristallwasser. Das zu erwartende Mineralspektrum reicht dann vom bereits genannten Szomolnokit über Rozenit ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Siderotil ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und Ferrohexahydrat ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bis hin zum Melanterit ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Im stärker oxidierten, braun gefärbten Randbereich (Abb. 29) kommen Hämatit und Goethit, die das Endstadium der Oxidation charakterisieren, hinzu. Reagiert die freigesetzte Schwefelsäure mit der Gesteinsmatrix, so bildet sich um die Konkretion herum ein gelber Saum von Jarosit.

4.3. Ablagerungen von Resterzen

Im Bereich des früheren Erzlagerplatzes sowie im Schotter der Anschlussgleise wurden Reste von Erzablagerungen aufgefunden. Nach dem äußeren Erscheinungsbild konnten diese Erze den Lagerstättenrevieren des Erzgebirges, dem östlichen Thüringischen Schiefergebirge und dem Döhlener Becken zugeordnet werden. Alle Erze wiesen Spuren der Oxidationsverwitterung auf. Bei den erzgebirgischen Erzen aus den hydrothermalen Ganglagerstätten entstanden hauptsächlich amorphe Eisenoxid-, -hydroxid- und Goethitkrusten. Die Steinkohlen des Döhlener Rotliegendbeckens zeigten zusätzlich gelbe Jarositabscheidungen auf den Kluftflächen. Als einzige sekundäre Uranmineralbildung wurden auf Schieferungsflächen des Erzes aus dem Culmischer Lagerstättenkomplex (Thüringisches Schiefergebirge, Bergaer Antiklinorium, festländischer Zechstein des Culmischer Halbgrabens) gut ausgebildete Kristalle von Zeunerit ($\text{Cu}[\text{UO}_2/\text{AsO}_4]_2 \cdot 10\text{--}12\text{H}_2\text{O}$) und Metazeunerit ($\text{Cu}[\text{UO}_2/\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gefunden (Abb. 30). Da in dieser Lagerstätte auch Erze der Oxidationszone abgebaut wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass beide Minerale schon dort gebildet wurden. Sie werden jedoch von Tonndorf (1994) bei

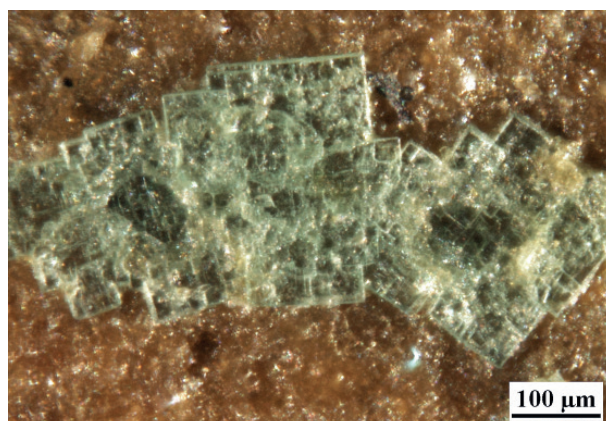


Abb. 30. Zeunerit-, Metazeunerit (Lagerstätte Culmisch, Zechstein).

Fig. 30. Zeunerite, metazeunerite (deposit Culmisch, Zechstein).

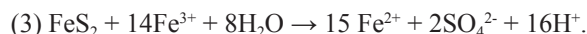
den sekundären Uranmineralen der Oxidationszone nicht erwähnt, sondern nur die Kupfer- und Calcium-Uran-Phosphate Torbernit, Metatorbernit und Autunit. Die von Tonndorf (1994) ebenfalls beschriebenen Arsensulfide Realgar und Auripigment könnten bei der Oxidationsverwitterung des Erzes das Arsen für die Bildung von Zeunerit/Metazeunerit geliefert haben.

4.4. Tailings der sauren reaktiven Randbereiche der Halden A und B

Die Umrandungen der beiden Absetzanlagen, das betrifft vor allem die Haldendämme aber auch die Ablagerungen der Spülstrände des Sedimentationsraumes, sind aus partiell wasserungesättigten, sauren, sandigen Tailings aufgebaut. Unmittelbar nach dem Einbau oder der Deposition bewirkte die im Prozesswasser noch vorhandene Restsäure eine weitere Laugung der Sedimente und Elementmobilisierung. Gleichzeitig dringt in die porösen Ablagerungen Luftsauerstoff ein und oxidiert die dort vorhandenen Sulfidminerale (z. B. Pyrit, FeS_2 , Markasit, FeS_2 , Chalkopyrit, CuFeS_2). Für das häufigste Sulfidmineral, den Pyrit kann dieser Vorgang mit den beiden folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden (Münze & Ullrich 1997):



Oder in zusammengefasster Form (Nordstrom 2011):



Im Ergebnis dieses Prozesses werden Protonen freigesetzt, so dass ständig Schwefelsäure nachgeliefert wird und Eisensulfate gebildet werden. Die Reaktion verläuft, wenn sie rein anorganisch chemisch erfolgt, mit einer sehr geringen Geschwindigkeit. Bei Anwesenheit von Eisen oxidierenden Mikroben jedoch (z. B. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit

bis zu drei Größenordnungen erhöhen (Münze & Ullrich 1997), da diese als Katalysator wirken. Man spricht dann auch von einer mikrobiell katalytischen Pyritoxidation oder Biooxidation von Eisen (Lu & Wang 2012, Nordstrom 2011, Southam 2012). Hinsichtlich weiterer Details zur Kinetik der Pyritoxidation und zu den in den bergbaulichen Ablagerungen von Dresden-Coschütz/Gittersee zusätzlich wirkenden Einflussfaktoren sei auf die Publikationen von Münze & Ullrich (1997) sowie Münze et al. (1995) verwiesen.

In den Tailings vorhandene oxidische und karbonatische Minerale, Resterze des Urans, Eisen- und Aluminiumoxidhydrate mit daran adsorbierten Radionukliden und Schwermetallen (Münze et al. 1995) und auch Teile der silikatischen Matrix der Ablagerung (Bush & Markos 1981) werden durch die Schwefelsäure aufgelöst. Im ungesättigten Milieu entsteht eine Vielzahl von leicht wasserlöslichen Schwermetallsulfaten, die im Porenraum akkumuliert werden und diesen in Form von hardpans (Lu & Wang 2012, Rammelmeier 2002) zementieren. Derartige Zementationshorizonte mit Gips, Jarosit, Szomolnokit, Rozenit, Magnesium-Eisen-Sulfat, Zinksulfat und Eisenoxiden/-hydroxiden wurden u. a. im Damm der Halde B festgestellt. Bei der Durchsickerung mit Niederschlagswasser werden derartige Depots zumindest teilweise aufgelöst und das stark schwermetall- und sulfathaltige Wasser versickert im Untergrund. Im Abschnitt 4.7. wird genauer auf die Zusammensetzung dieser Wässer und die Minerale, die daraus ausgefällt werden, eingegangen. Münze et al. (1995) haben diese Prozesse für den Randbereich der Halde B detailliert dargestellt und chemisch modelliert, so dass an dieser Stelle auf weitere Ausführungen hierzu verzichtet werden soll.

4.5. Quartär- und Kreidesedimente der sauren reaktiven Randbereiche

Wird das saure Sickerwasser in die Quartärsedimente – am Standort meist Gehängelehm -infiltriert, kommt es zur Reaktion mit den darin enthaltenen Karbonaten und Schichtsilikaten. Optisch erkennbar ist dieser Prozess durch gelblich-braune, ockerfarbene bis rotbraune, nest- bis linsenförmige Einlagerungen von meist amorphen Eisenoxiden/-hydroxiden zusammen mit Gips und Jarosit. Diese Ausfällungen können – analog der Tailings – den Porenraum durchgehend zementieren (hard pan-Bildung), so dass der Gehängelehm Festgesteinscharakter annimmt. Gleichzeitig bildet sich die Migrationsfront der Säure (pH-Wert) und der Radionuklide U-238 und Th-230 im Profil des Sedimentes ab (Abb. 31). Ein Transport von Ra-226 wurde nicht festgestellt. Die im Radionuklidprofil von Abb. 32 lokal von der geogenen Grundbelastung abweichenden erhöhten Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 sind durch den Zerfall des dort angereicherten Th-230 nachgebildet. Das bedeutet andererseits, dass im vorliegenden Fall die Migrationsfront bereits zum Stillstand gekommen ist, da eine solche Nachbildung nur ohne Ortsveränderung des Th-230 messbar

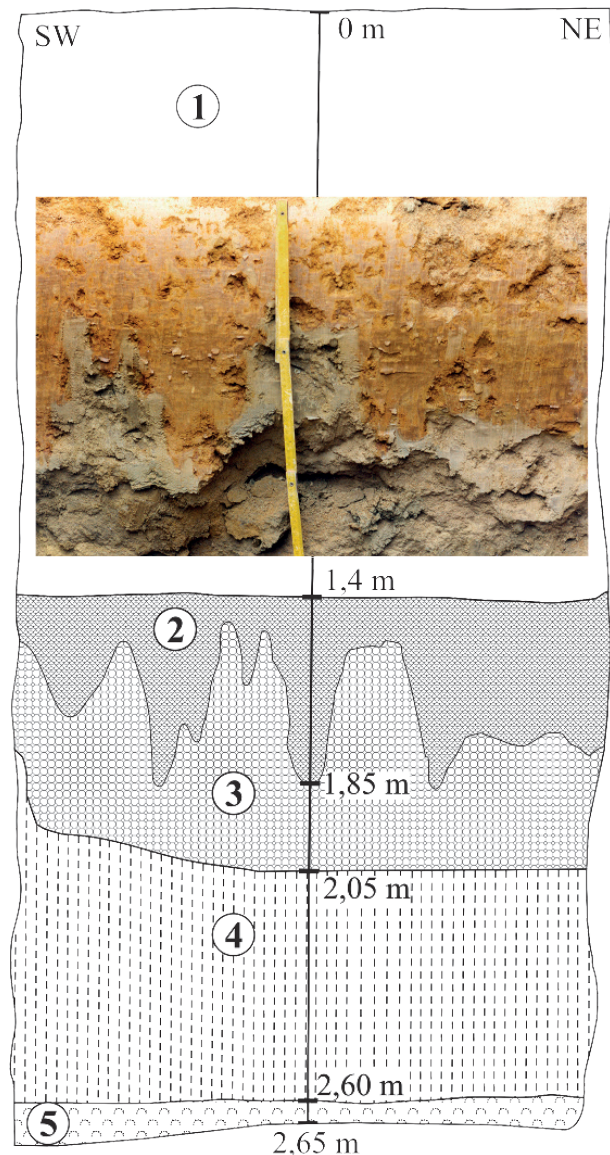


Abb. 31. Infiltrationsfront des sauren Sickerwassers in den Quartärsedimenten unter dem Damm der Halde B. 1 – Gehängelehm, braun, mit Eisenoxid/-hydroxidnestern; 2 – Gehängelehm, rotbraun, zementiert mit Eisenoxiden/-hydroxiden und Gips (siehe Foto); 3 – Gehängelehm, grau bis graubraun, zementiert mit Gips, partiell Eisenoxide/-hydroxide (siehe Foto); 4 – Gehängelehm, grau, sehr wenig Eisenoxide/-hydroxide; 5 – Gehängelehm, braun.

Fig. 31. Infiltration zone of seepage water in quaternary sediments under the dam of tailings dump B. 1 – Slope wash, brown, nodes of iron oxides/ hydroxides; 2 – Slope wash, reddish brown, cementation with iron oxides/ hydroxides and gypsum (see foto); 3 – Slope wash, gray to gray brown, cementation with gypsum, local iron oxides/ hydroxides (see foto); 4 – Slope wash, gray, very few iron oxides/ hydroxides; 5 – Slope wash, brown.

wird. Aus dem Verlauf der Radionuklidprofile ist außerdem ableitbar, dass das Th-230 im Bereich des Zementationshorizontes schon bei sauren pH-Werten nahezu quantitativ zusammen mit den Mineralneubildungen an einer relativ scharfen Grenze zur geogenen Grundbelastung gefällt wird, während die Fällung des Urans erst im Bereich der vollständigen Neutralisation der Säurefront einsetzt und keine scharfe Grenze zum geogenen Unter-

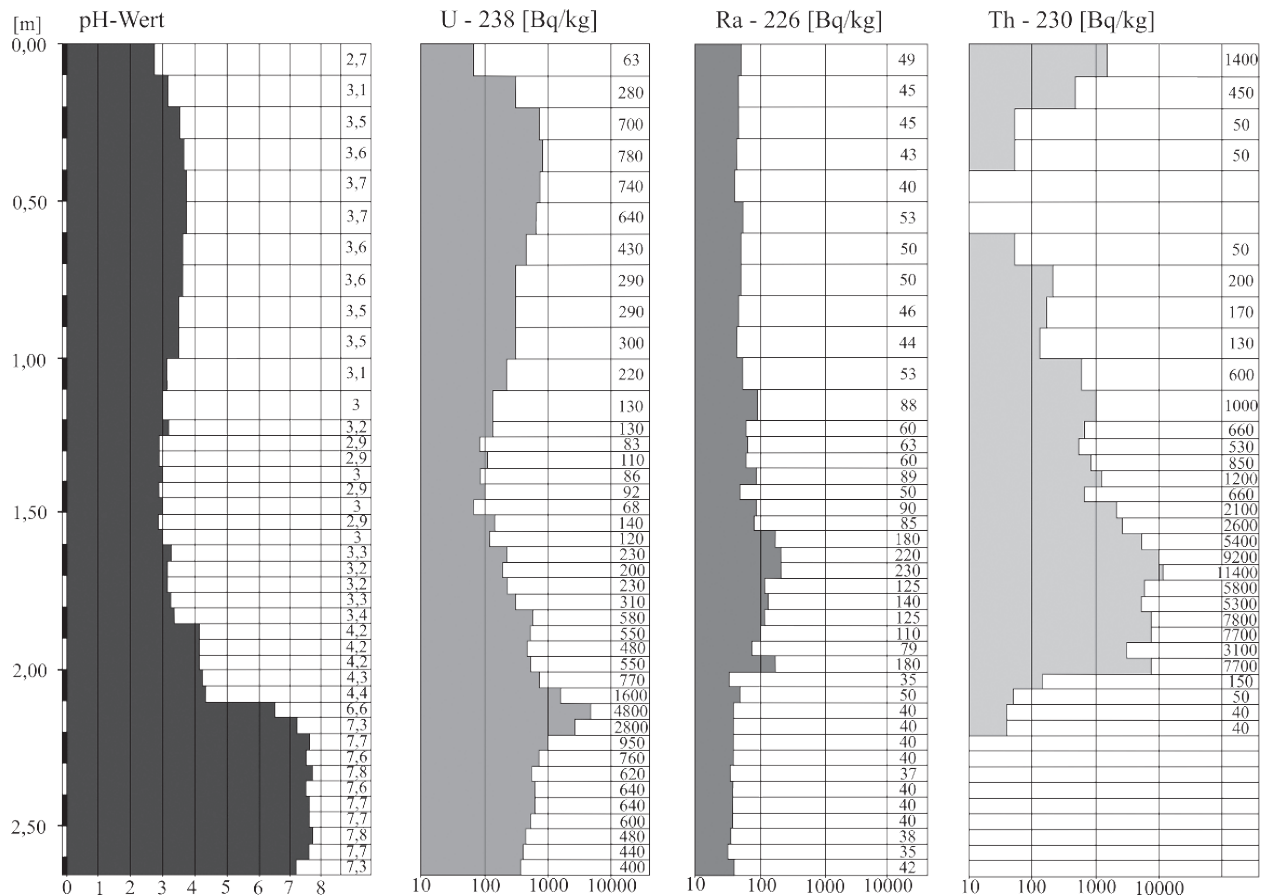


Abb. 32. Migration der Radionuklide U-238, Ra-226 und Th-230 in den Quartärsedimenten unter dem Damm der Halde B in Abhängigkeit vom pH-Wert für das Profil in Abb. 31.

Fig. 32. Migration of radionuclides U-238, Ra-226, Th-230 and the pH-value in quaternary sediments under the dam of tailings dump B (cross section in Fig. 31).

grund erkennbar ist. Die Migration der Säurefront nach der Tiefe erfolgt ungleichmäßig, was insbesondere an der „stalaktitenförmigen“ Ausbildung der Liegendfläche des Zementationshorizontes (Abb. 31, eingebundenes Foto) erkennbar ist. Die lokal größeren Vordringtiefen sind an Bereiche mit einer höheren Durchlässigkeit des Gehängelehms gebunden. Derartige hydraulische Fenster sind z. B. tiefreichende Wurzelkanäle, in denen dann die gleichen Mineralneubildungen zu verzeichnen sind wie im Zementationshorizont.

Ist die hydraulische Leitfähigkeit der Quartärsedimente relativ hoch und das verfügbare Neutralisationspotential gering, erreicht die Säurefront im Verlauf der Jahrzehnte die Oberkante der Kreidesedimente. Insbesondere die karbonathaltigen Sandsteine und Mergelsteine des Turons (Labiatus-Pläner mit bis 60 % CaCO_3) wirken dann als geochemische Barriere und fixieren das Uran meist schon an der Grenze Quartär-Kreide (Abb. 33). Die Immobilisierung erfolgt vorrangig durch die Neutralisationsreaktion der Schwefelsäure mit dem Calciumkarbonat unter Gipsbildung einschließlich der Ausfällung von anderen im Wasser enthaltenen chemischen Verbindungen. Mit der Auflösung des Calciumkarbonates sind Prozesse der Stoffumlagerung im Kluftraum einschließlich der Bildung von Lösungshohlräumen in der Matrix des

Gesteines verbunden. Anhand von Bohrkernen können grundsätzlich zwei Typen von Veränderungen unterschieden werden (Abb. 34, a bis d):

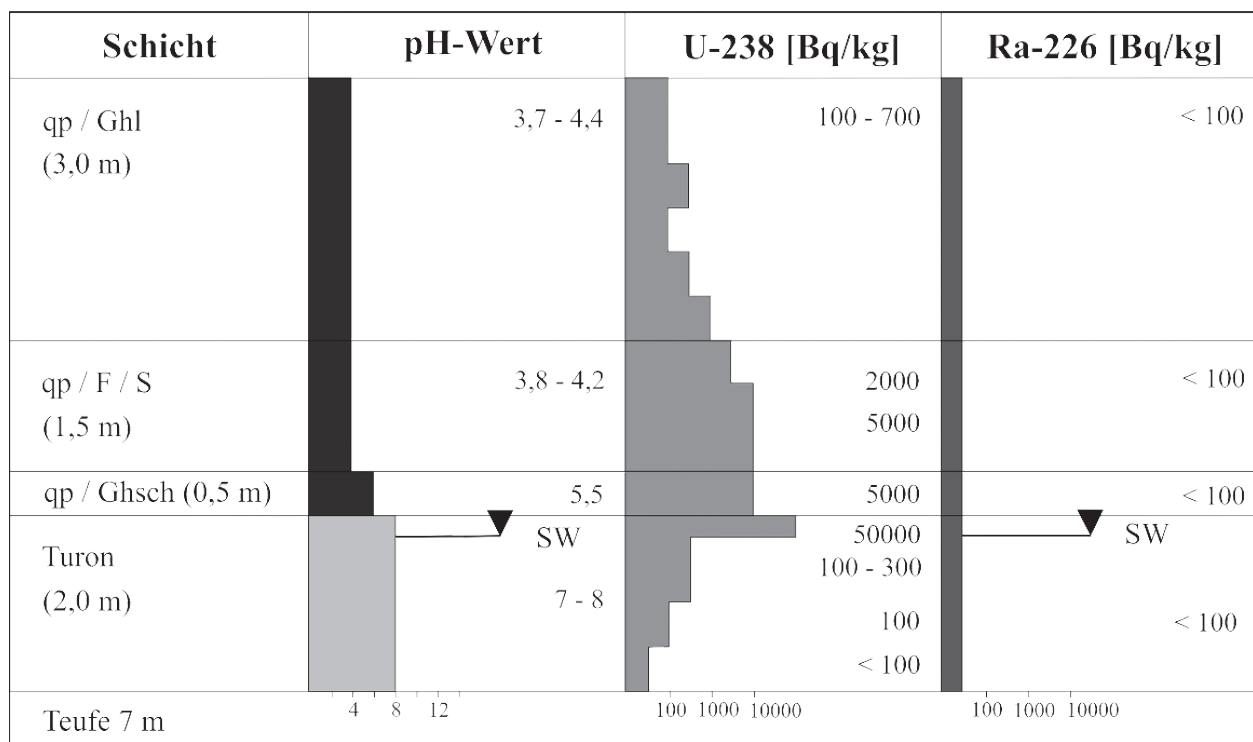
Typ 1: Lösung von Karbonatmineralen aus der Gesteinsmatrix und Kristallisation von Calcit in Lösungshohlräumen, ohne dass bei diesen Prozessen Uran ausgefällt wurde. Vorhandene Klüfte sind mit Calcit und/oder Goethit ausgeheilt (Abb. 34 a, b). Die Aktivitätskonzentrationen für das U-238 liegen überall im Bereich der geogenen Grundbelastung von rund 50 Bq/kg.

Typ 2: Unterschiedlich ausgebildete Kluftfüllungen, z. B. mit Tonmineralen, Goethit und Gipskristallen im teilweise oder völlig dekarbonatisierten Gestein. Die Kluftfüllungen und partiell auch die Gesteinsmatrix weisen erhöhte Aktivitätskonzentrationen von U-238 gegenüber der geogenen Grundbelastung auf (Tab. 2). Auf den Bohrkernoberflächen wachsen bei der Verdunstung des Porenwassers weiße, whiskerartige Ausblühungen von Gips und Thenardit ($\alpha\text{-Na}_2[\text{SO}_4]$, Abb. 34 c).

Da beim Typ 1 keine Gipsbildungen festgestellt werden konnten, besteht die Möglichkeit, dass diese Veränderungen auch diagenetisch oder postdiagenetisch durch

Tabelle 2. Ergebnisse der Radionuklidanalysen und der mineralogischen Untersuchungen an Kluftkörpern des Labiatus-Pläners.**Table 2.** Results of radionuclide analytics and of mineralogical investigations on joint bodies of the Labiatus-Pläner.

| Beschreibung der Kluftfüllungen, Kluftbeläge und Gesteinsumwandlungen, Mineralbestand | U-238 [Bq/kg], n = Probenanzahl Mittelwert und Wertebereich | pH-Wert, n = Probenanzahl Mittelwert und Wertebereich |
|---|---|--|
| 1. Quartärsedimente als Kluftfüllungen: Quarz, Kalifeldspat, Albit, Hornblende, Chlorit, Muskovit/Illit, Kaolinit, Smektit, Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale, Gips, Goethit, Thenardit | 1517 (210–12000) n = 29, davon 17 < 500 | 6,6 (3,8–7,8) n = 29, davon 4 < 6 |
| 2. Dunkelbraune bis schwarzbraune, glaskopartige, glasig glänzende, gelartige Krusten: Eisenoxide/-hydroxide (röntgenamorph), Aluminium-Eisenoxide/-hydroxide, Goethit, Lepidokrokit, Schwertmannit, Gips, Baryt | 16574 (330–73000) n = 37 | 6,4 (4,6–7,7) n = 33 |
| 3. Weiße, hellgelbe bis gelbbraune, gelartige oder pulvrige Krusten: Aluminiumhydroxide (röntgenamorph), Alumogel ?, Aluminium-Schwefel-, Aluminium-Eisen-Schwefel-, Aluminium-Silizium-Schwefel-Phasen | 45083 (8800–15500) n = 23 | nicht bestimmt, Probenmenge nicht ausreichend |
| 4. Gipskrusten in unterschiedlichen Kristallisationsformen: – Nadelige bis mehrere Millimeter große Einzelkristalle oder Schwalbenschwanzwillinge als Kluftbeläge – Kristallrasen brauner Gipse oder klarer Kristalle mit braunen Einschlüssen von Goethit als Kluftbeläge – Rosettenförmige, strahlige, kugelige Aggregate, klarer, nadeliger Kristalle auf Schichtflächen im Inneren der Kluftkörper | 857 (220–1250), n = 3 2475 (1100–5300), n = 4 204 (90–460), n = 9 | nicht bestimmt, Probenmenge nicht ausreichend |
| 5. Dunkelbraune, specksteinartig glänzende, tonige Kluftfüllungen: Quarz, Kaolinit und Illit (beide stark fehlgeordnet), Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale, Smektit ?, Gips, Goethit | 2600, n = 1 | nicht bestimmt, Probenmenge nicht ausreichend |
| 6. Schwarze, dünne Kluftbeläge: Manganoxide/-hydroxide (röntgenamorph), Gips, Goethit | 9200–10500, n = 2 | nicht bestimmt, Probenmenge nicht ausreichend |
| 7. Dunkelbraune bis gelbbraune, zonierte gefärbte Imprägnationen und Hohlraumfüllungen in der Gesteinsmatrix: Eisenoxide/-hydroxide (röntgenamorph), Jarosit, Pyrit, Goethit, Hämatit, Quarz – Zentrum (dunkelbraun) – Rand (gelbbraun) | 1676 (560–3500), n = 6 480, n = 1 | nicht bestimmt, Probenmenge nicht ausreichend |
| 8. Reaktionssaum zwischen Kluftfüllung und Gesteinsmatrix: Quarz, Calcit (zu ca. 60 % herausgelöst), Kalifeldspat, Albit, Muskovit, Gips, Goethit | 2388 (85–7400), n = 28 | 7,7 (7,2–8,4), n = 9 |
| 9. Gesteinsmatrix ohne sichtbare Veränderungen: Quarz, Calcit, Kalifeldspat, Albit, Muskovit, Kaolinit, Gips | 207 (20–1600) n = 66, davon 2 > 500 | 8,1 (6,7–8,7), n = 47 |

**Abb. 33.** Fällung von U-238 an der Grenze Quartär Kreide durch Neutralisation (Halde A; qp, Quartärsedimente; SW, Sickerwasser).**Fig. 33.** Precipitation of U-238 by neutralization on margin of Quaternary/ Cretaceous (tailings dump A; qp, quaternary sediments; SW, seepage water).

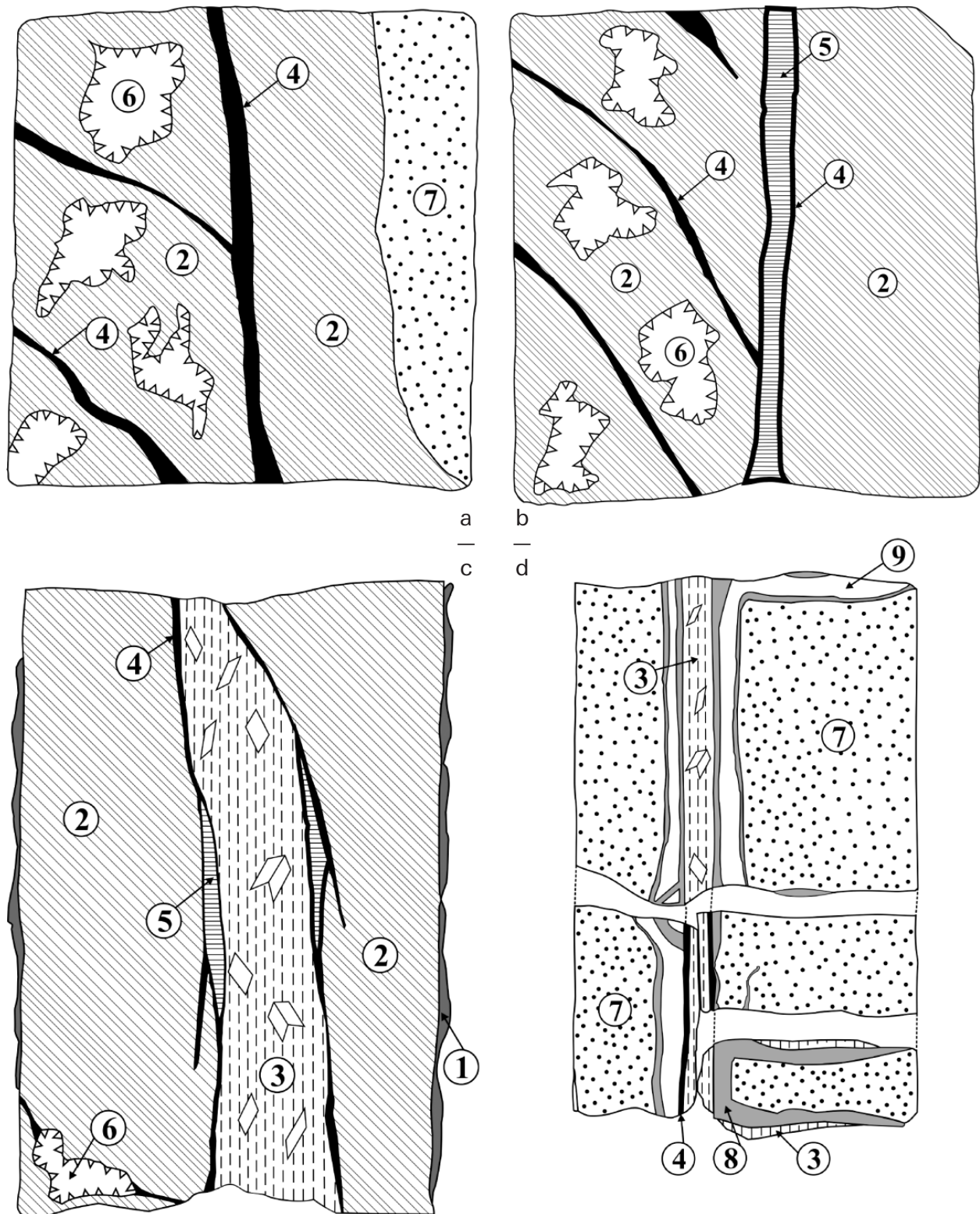


Abb. 34 a–d. Stoffmobilisationen im Turon-Sandstein bis -Mergelstein infolge der Einwirkung von saurem Sickerwasser (a–d von links oben nach rechts unten; a/b: Typ 1; c: Typ 2; d: Ausbreitung der Säurefront; Durchmesser der Bohrkern 10 cm). 1: Ausblühungen von Sulfatmineralen auf der Bohrkernoberfläche; 2: Sandstein bis Mergelstein, Karbonat herausgelöst, mürbe; 3: Kluftfüllung, dunkelbraun, mit Schichtsilikaten und Gipskristallen; 4: Goethit; 5: Calcit; 6: Lösungshohlräume mit Calcitkristallen; 7: Sandstein bis Mergelstein, unverändert, stark karbonathaltig; 8: Rotbraun gefärbte, kluftparallele Streifen im Sandstein bis Mergelstein, Karbonat herausgelöst; 9: Bleichungszone, karbonathaltig.

Fig. 34 a–d. Mobilization of material in Turonian sandstone or marlstone by action of acidic seepage water (a–d from top left to bottom right; a/b: Type 1; c: Type 2; d: Migration of acidic zone; Diameter of drill core 10 cm). 1: Efflorescence of sulphate minerals on surface of drill core; 2: Sandstone or marlstone, without carbonate, friable; 3: Filling of a joint, dark brown, clay minerals and crystals of gypsum; 4: Goethite; 5: Calcite; 6: Solution cavities with crystals of calcite; 7: Sandstone or marlstone, unaltered, high carbonate content; 8: Reddish brown zones on joints in the sandstone or marlstone, without carbonate; 9: Bleaching zone with low carbonate content.



Abb. 35. Schurf für die Untersuchung der Fällungsprodukte im Labiatus-Pläner (Profil: Hangendes ca. 2 m Gehängelehm bis Oberkante des Labiatus-Pläners, ca. 0,3 m Reaktionsbereich des sauren Sickerwassers im Labiatus-Pläner mit Eisenoxiden/-hydroxiden, Liegendes Mergelstein des Labiatus-Pläners, grau).

Fig. 35. Exploratory excavation for the study of precipitation products in the Labiatus-Pläner (profile: hanging layer – around 2 meters of slope wash to the surface of Labiatus-Pläner, around 0,3 meter reaction zone of acidic seepage water in the Labiatus-Pläner with iron oxides/hydroxides, underlying bed – marlstone of Labiatus-Pläner, gray).

die Lösungswirkung natürlicher zirkulierender Wässer entstanden sein könnten. Der Typ 2 dagegen ist eindeutig auf die Einwirkung der sauren Sickerwässer aus den Tailings zurückzuführen. Hier dokumentiert sich das typische Retardations-Retentions-Verhalten eines Kluftwasserleiters. Dominierend ist die longitudinale Komponente der Stoffmigration entsprechend der Fließrichtung des Sickerwassers nach der Tiefe in den Klüften. Dabei kommt es infolge der Reaktion mit dem Calciumkarbonat auf den Kluftflächen oder in den tonigen Kluftfüllungen zu Fällungsreaktionen. Die damit verbundenen Stofffixierungen führen zu einer Verzögerung des Radionuklidtransportes. Ist die Verweildauer der sauren Lösung in der Kluft ausreichend lang kommt es zur Dispersion, d. h. aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundieren z. B. Sulfat und Uran in den Matrixporenraum und werden dort einerseits in gelöster Form gespeichert, andererseits aber auch gefällt. Der Radionuklidtransport in die Gesteinsmatrix erscheint hierbei gegenüber der Migration des Sulfates verzögert, da auch im nicht mit



Abb. 36. Reaktionsbereich des sauren Sickerwassers im Labiatus-Pläner mit Eisenoxiden/-hydroxiden.

Fig. 36. Reaction zone of acidic seepage water in the Labiatus-Pläner with iron oxides/hydroxides.

Uran kontaminierten Porenraum des Typs 2 im Wasser Sulfat vorhanden ist. Letzteres zeigen die Sulfatausblühungen auf jenen Bohrkernoberflächen an, bei denen im Gestein keine erhöhten Aktivitätskonzentrationen von U-238 gemessen wurden.

Ist das Neutralisationspotential verbraucht oder für das saure Sickerwasser durch Überkrustungen mit den Fällungsprodukten nicht mehr zugänglich, kann es zu einer Rücklösung der fixierten Elemente kommen. Eisen und Uran werden wieder mobilisiert und mit dem Sickerwasser im Kluftraum des Gesteines weiter transportiert. Es ergibt sich eine nach der Tiefe fortschreitende Migrationsfront, deren Migrationsweite und -geschwindigkeit, abgesehen von der hydraulischen Leitfähigkeit des Gesteines und mitwirkenden Adsorptionsreaktionen, vor allem von der Verfügbarkeit des Neutralisationspotentials abhängig sind. Das bedeutet, eine erneute Immobilisierung wird erst dann möglich, wenn an anderer Stelle wieder Calciumkarbonat für die Neutralisationsreaktion zur Verfügung steht.

Der Bohrkern des Typs 2 in Abb. 34 c dürfte für das Endstadium der chemischen Reaktionen zwischen dem Sickerwasser und dem Labiatus-Pläner charakteristisch sein. Der Bohrkernabschnitt in Abb. 34 d zeigt, wie sich die Säurefront von der Klüftung und Schichtung ausgehend chromatogrammartig in der Gesteinsmatrix ausbreitet. Dabei war auch zu beobachten, dass sich vor allem schichtparallel orientiert Gipskristalle abscheiden, durch deren Wachstum das Gestein – ebenfalls parallel zur Schichtung – aufgespaltet wird und damit neue Fließwege entstehen.

Zur genaueren Beprobung und Untersuchung der Fällungsprodukte in den Klüften und auf den Schichtflächen (Typ 2 der Bohrkern) wurde im sauren reaktiven Randbereich der Halde A ein Schurf geteuft (Abb. 35). Das Profil erfasste den Übergangsbereich der Quartärseimente zum Labiatus-Pläner, insbesondere die ca. 0,3 m mächtige Reaktionszone mit deutlichen Abscheidungen von Eisenoxiden/-hydroxiden zusammen mit Gips (Abb. 36). Die Stoffmobilisationen in der Reaktionszone

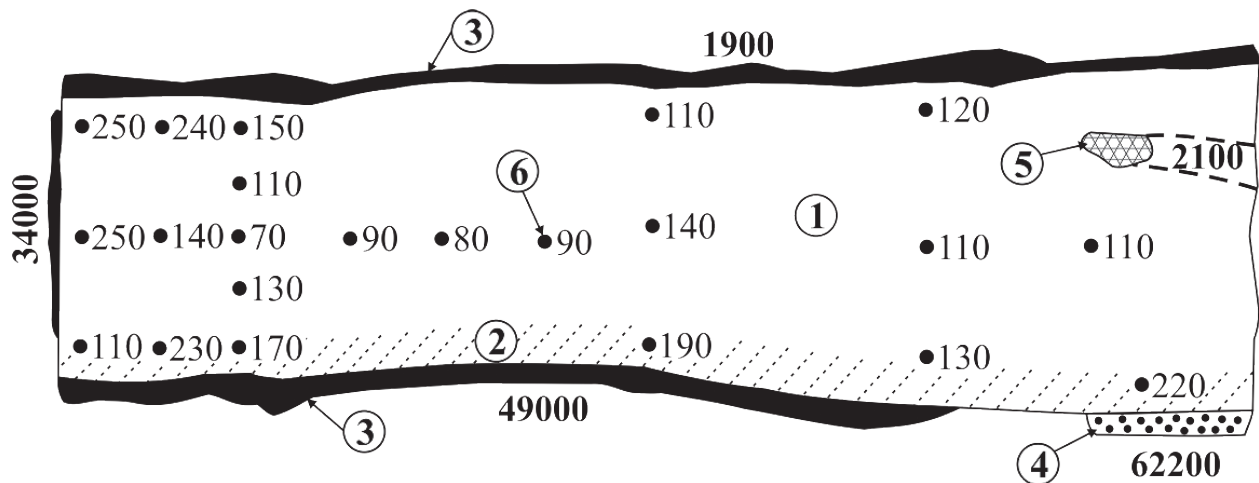


Abb. 37. Schnitt durch einen plattigen Klufkörper des Labiatus-Pläners (Größe ca. 60 × 7 cm, senkrecht zur Schichtung). 1: Kalkstein bis Mergelstein, dunkelgrau, äußerlich unverändert; 2: Kalkstein bis Mergelstein, leicht braun verfärbt; 3: Kluftbelag, dunkelbraun bis schwarzbraun, gelartig erstarrt; 4: Kluftbelag, weiß, gelartig erstarrt; 5: röhrenförmiger Hohlraum, gefüllt mit dunkelbraunen bis gelbbraunen Eisenoxiden/-hydroxiden; 6: Probe, Aktivitätskonzentration für U-238 [Bq/kg].

Fig. 37. Cross section of a joint-bordered rock body of Labiatus-Pläner (size around 60 × 7 cm, vertical on bedding). 1: Limestone or marlstone, dark gray, unaltered; 2: Limestone or marlstone, slightly brown discoloured; 3: Filling of a joint, dark brown to black brown, gel-like solidified; 4: Filling of a joint, white, gel-like solidified; 5: Tubiform cavity, filled with dark brown and yellow brown iron oxides/hydroxides; 6: sample, value of activity concentration for U-238 [Bq/kg].

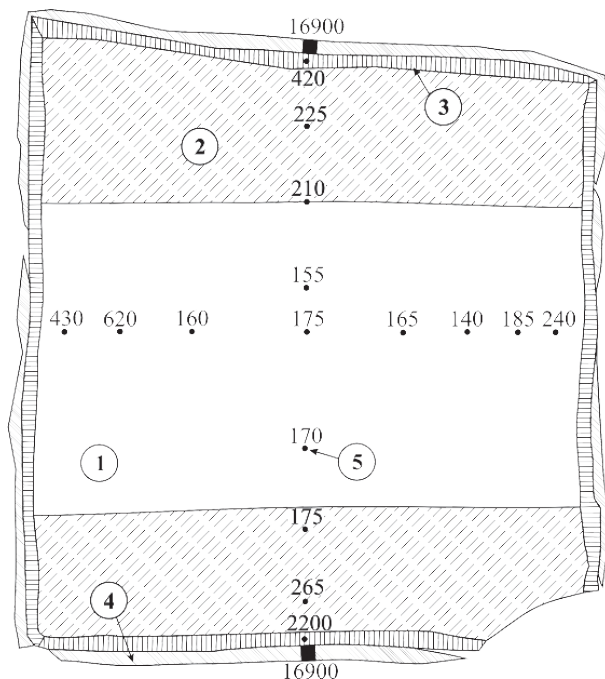


Abb. 38. Schnitt durch einen Klufkörper des Labiatus-Pläners (Größe ca. 5 × 5 cm, senkrecht zur Schichtung). 1, Kalkstein bis Mergelstein, grau, äußerlich unverändert; 2, Kalkstein bis Mergelstein, hellgrau-braun verfärbt; 3, Reaktionssaum des Gesteins an den Kluftflächen, braun bis dunkelbraun; 4, Kluftbelag, dunkelbraun bis schwarzbraun, partiell gelbbraun, gelartig erstarrt; 5, Probe, Aktivitätskonzentration für U-238 [Bq/kg].

Fig. 38. Cross section of a joint-bordered rock body of Labiatus-Pläner (size around 5 × 5 cm, vertical on bedding). 1, limestone or marlstone, gray, unaltered; 2, Limestone or marlstone, slightly gray brown discoloured; 3, Reaction zone of rock on the joint plane, brown to dark brown; 4, Filling of a joint, dark brown to black brown, local yellow brown, gel-like solidified; 6, Sample, value of activity concentration for U-238 [Bq/kg].

entsprechen den bereits für die Bohrkern beschriebenen (Abb. 34 a-d). Hinsichtlich der Radionuklidmigration und der Entwicklung der pH-Werte ergeben sich in den verschiedenen Schichten die bereits anhand von Abb. 33 diskutierten Verhältnisse. Es wurden insgesamt 16 im Wesentlichen plattig ausgebildete Klufkörper des Mergelsteins aus der Reaktionszone orientiert entnommen. Zur Veranschaulichung der Bindung von U-238 in den verschiedenen Fällungsprodukten und der Gesteinsmatrix sind in den Abbildungen 37 und 38 exemplarisch Schnitte von zwei Klufkörpern dargestellt. Die Ergebnisse der Radionuklidanalysen für das U-238 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (Tab. 2):

1. In den Aluminiumhydroxidkrusten (Abb. 39, weiße Kruste im Zentrum) wurden die höchsten Aktivitätskonzentrationen von U-238 gemessen. Diese Krusten sind jedoch im Verhältnis zu den Eisenoxiden/-hydroxiden nur in relativ geringen Mengen vorhanden.

2. Nach den Aluminiumhydroxiden folgen im Bindevermögen von U-238 die Eisenoxide/-hydroxide (Abb. 39, schwarzbraune Kruste), die bei den Mineralneubildungen dominieren und demgemäß im Kluftbereich auch die Hauptmenge U-238 fixieren.

3. Für beide Abscheidungen ist davon auszugehen, dass die Immobilisierung des Urans über Mitfällung und/oder Adsorption durch Oberflächenkomplexierung bei der Neutralisation des sauren Sickerwassers erfolgte (Bruno et al. 1995, 1997). Bei erneutem Säureangriff besteht die Möglichkeit der Remobilisierung und einer weiteren Verlagerung in die Tiefe.

4. Die Gipsneubildungen weisen nur geringe Aktivitätskonzentrationen von U-238 auf. Gipskristalle mit höhe-

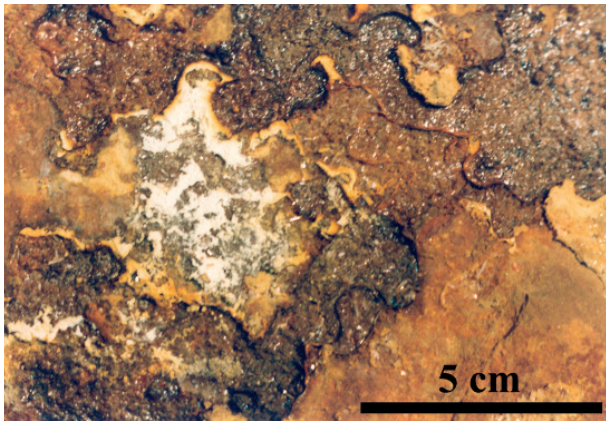


Abb. 39. Dunkelbrauner bis schwarzbrauner und weißer Kluftbelag auf einem Kluftkörper des Labiatus-Pläners.

Fig. 39. Filling of a joint – dark brown to black brown and white – in Labiatus-Pläner.

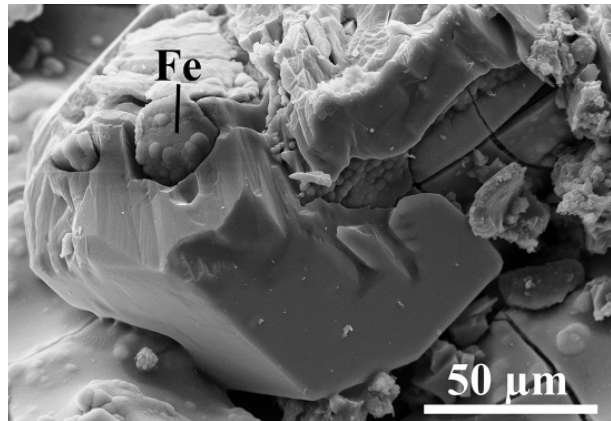


Abb. 40. Uranhaltiger Eisenhydroxid/-oxideinschluss (Fe) in einem Gipskristall (Tab. 1, Spalte 31).

Fig. 40. Inclusion of iron oxide/hydroxide (Fe) with uranium content in gypsum (column 31 in table 1).

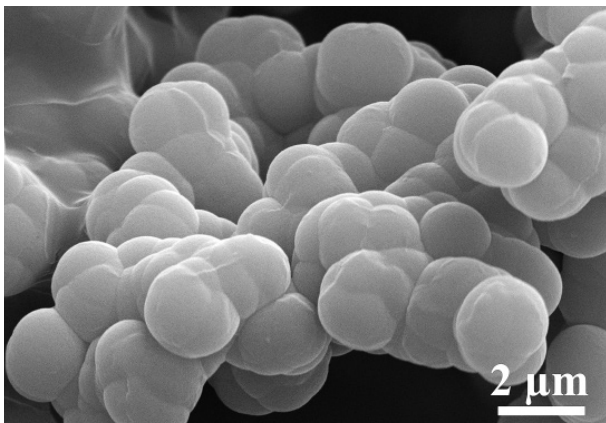


Abb. 41. Beispiel für die sphäroidische Ausbildung einer gelartigen Kruste auf einer Kluftfläche im Turon-Pläner.

Fig. 41. Spheroids of a gel-like crust on a joint plane in Turonian-Pläner.

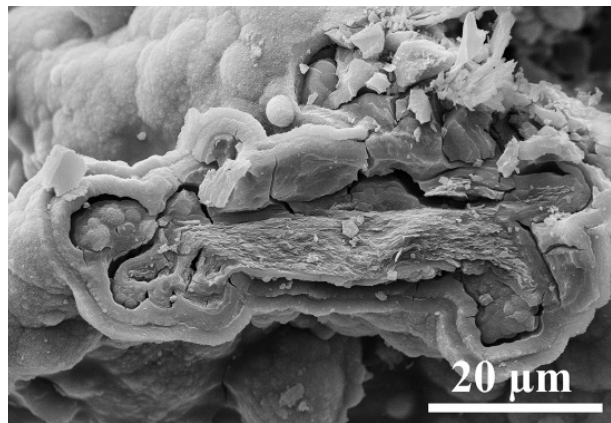


Abb. 42. Beispiel für den lagenförmigen Aufbau einer gelartigen Kruste auf einer Kluftfläche im Turon-Pläner.

Fig. 42. Layered structure of a gel-like crust on a joint plane in Turonian-Pläner.

ren Aktivitätskonzentrationen beinhalten in der Regel Einschlüsse von Eisenoxiden/-hydroxiden (Abb. 40), in denen die Aktivität gebunden ist (Tab. 1, Spalte 31).

5. Die Aktivitätskonzentrationen von U-238 in der Gesteinsmatrix zeigen zumeist eine irreguläre Verteilung über die Kluftkörper. Ein Konzentrationsgefälle vom Rand zum Inneren ist meist nur angedeutet. Deutliche Zonierungen waren nicht zu beobachten (Abb. 37 und 38). Lediglich an die Kluftfüllungen direkt angrenzende, braun bis dunkelbraun verfärbte Reaktionssäume weisen lokal signifikant höhere Werte auf (Abb. 38, 2200 Bq/kg).

6. Das Verhältnis der Aktivitätskonzentrationen zwischen der dominierenden Kluftfüllung der Eisenoxide/-hydroxide und der Gesteinsmatrix beträgt ca. 80 zu 1 (Basis Mittelwerte in Tab. 2). Das Verhältnis der absoluten Uranmengen beträgt jedoch nur 2 zu 1 (5 % Kluftfüllung mit 13000 Bq/kg U-238, 95 % Gesteinsmatrix mit 400 Bq/g U-238). Damit ist die in der Gesteinsmatrix fixierte Menge Uran für die Wirksamkeit der geochemischen Barriere als sehr bedeutsam anzusehen.

Weder röntgendiffraktometrisch noch bei den REM-ESMA-Untersuchungen der verschiedenen Kluftbeläge konnten Uranminerale nachgewiesen werden. Sowohl die Aluminiumhydroxid- als auch die Eisenhydroxidkrusten bestehen einheitlich aus sphäroidischen, nierzugtraubigen Aggregaten (Abb. 41) mit einem mitunter lagenförmigen Aufbau (Abb. 42). In allen den beiden Krustentypen zuzuordnenden Fällungsprodukten (Tab. 2, Nr. 2 und 3) wurde Uran detektiert (Tab. 1, Spalten 32 bis 38). Es wurden jedoch keine „hot spots“ beobachtet, die auf eigenständige Uranminerale hinweisen. Lokal kristallisierter Goethit liegt in Form von extrem feinen Nadeln (Abb. 43, Länge ca. 200 bis 500 nm) vor und ist meist stark fehlgeordnet. Die chemische Zusammensetzung des Goethites unterscheidet sich nicht signifikant von den röntgenamorphen Eisenoxiden und -hydroxiden (Tab. 1, Spalten 32 und 33). Beide Merkmale weisen darauf hin, dass es sich um ein Alterungsprodukt der Eisenhydroxidgele handelt.

Der Elementbestand der Aluminium- und Eisenhydroxidkrusten (Tab. 2, Nr. 2 und 3) ist sehr variabel und dokumentiert damit die im Mikrobereich vorliegenden

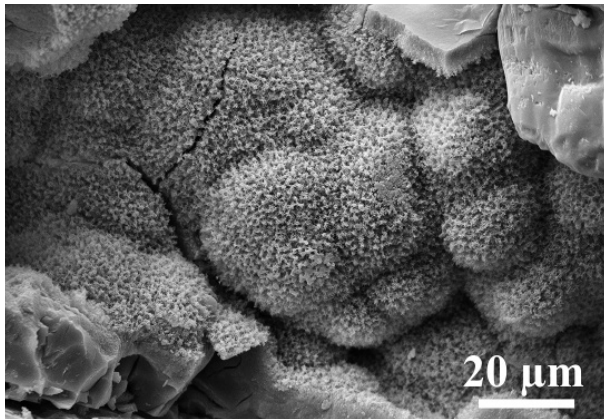


Abb. 43. Feinnadeliger Goethit in einer Eisenoxid-/hydroxidkruste.

Fig. 43. Acicular goethite in a crust of iron oxide/hydroxide.

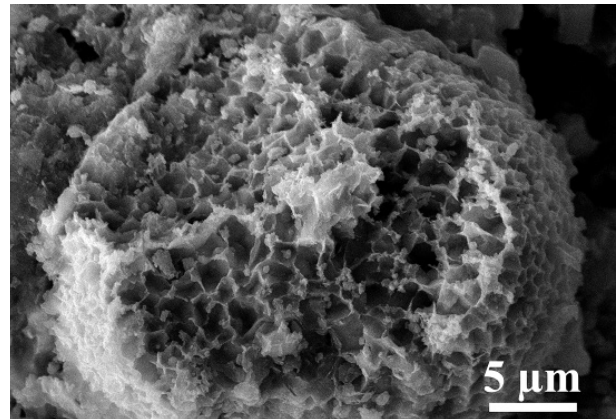


Abb. 44. Schichtsilikatbildung in einer Eisenoxid-/hydroxidkruste.

Fig. 44. Formation of clay minerals in a crust of iron oxide/hydroxide.

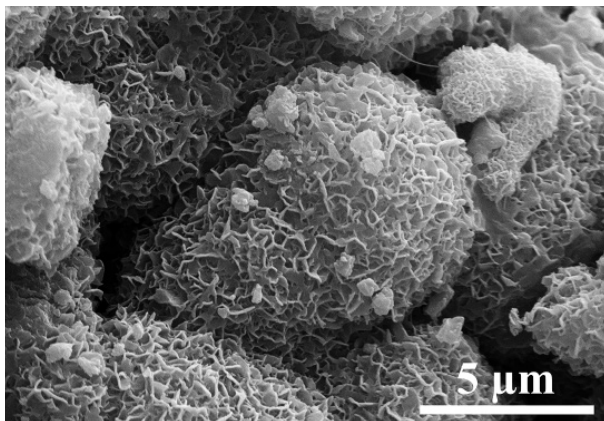


Abb. 45. Nickel- und Uranhaltige Manganabscheidung.

Fig. 45. Crust of manganese with nickel and uranium content.

engen Verwachsungen beider Krustentypen. Die in Tab. 1 (Spalten 32 bis 38) enthaltenen Analysendaten sind beispielhaft und können nur einen Teil der angetroffenen Breite wiedergeben. Punktuell sind die Fällungsprodukte außerdem mit Schichtsilikaten (Abb. 44, Tab. 1, Spalte 39) vergesellschaftet. Die Schichtsilikate der tonigen Kluftfüllungen (Tab. 2, Nr. 5) weisen eine ähnliche chemische Zusammensetzung auf (Tab. 1, Spalten 40 und 41). Ob es sich hierbei um Neubildungen oder nur um Tonverlagerungen aus den quartären Sedimenten handelt konnte nicht geklärt werden. Auffällig ist, dass bei den ESMA-Analysen der Tonmineralpartikel kein Uran detektiert wurde. Vermutlich ist das bei der alphaspektrometrischen Untersuchung in einer tonigen Kluftfüllung gemessene Uran-238 an den dort enthaltenen Goethit gebunden.

Die röntgenamorphen Abscheidungen von Manganoxiden/-hydroxiden (Tab. 2, Nr. 6) bestehen aus zelligen Aggregaten (Abb. 45) und sind offensichtlich in der Lage nicht nur Uran, sondern auch andere Schwermetalle zu fixieren (Tab. 1, Spalten 42 und 43). Ähnliche Bildun-

gen wurden auch in den Fällungsprodukten der Sickerwasserproben festgestellt (siehe Abschnitt 4.7., Abb. 53, Tab. 1, Spalte 45).

Bei den in der Gesteinsmatrix punktuell beobachteten dunkelbraunen bis gelbbraunen Hohlraumfüllungen und Imprägnationen (Tab. 2, Nr. 7, Abb. 37, Nr. 5) handelt es sich eindeutig um durch das saure Sickerwasser alterierte Pyritkonkretionen. Noch vorhandene Pyritkristalle zeigen unterschiedliche Zersetzungsgrade bis hin zu ausgezeichnet ausgebildeten Pseudomorphosen von Goethit nach Pyrit (Abb. 46 bis 48). Auch in diesen Zersetzungsprodukten sind – analog der Eisenoxid-/hydroxidkrusten – Uran, weitere Schwermetalle sowie Arsen nachweisbar (Tab. 1, Spalte 44).

4.6. Tailings im Becken der Halde A

Im Beckenraum der Halde A sind wassergesättigte, schluffige bis feinsandige Tailings deponiert, in deren Porenwasser nur relativ geringe Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide gemessen wurden (Tab. 3). Obwohl auch in diesen Tailings bis zu 3 % Pyrit (Ullrich & Adolphi 1995) enthalten sind, gibt es keine Anzeichen einer Versauerung wie in den bereits beschriebenen reaktiven Randbereichen. Der pH-Wert liegt im Mittel im schwach alkalischen Bereich (Tab. 3). Die Analysendaten für das Porenwasser der Aufbereitungsabgänge in Tab. 3 dokumentieren insgesamt eine moderate Stoffmobilisation, wobei auffällt, dass sich die Wertebereiche für eine Reihe von Elementen und chemischen Verbindungen über mehrere Größenordnungen erstrecken.

In Abb. 49 sind die im Becken der Halde A ablaufenden chemischen Prozesse schematisch dargestellt. Auch in den wassergesättigten Tailings kann eine oxidative Zersetzung vorhandener sulfidischer Resterze erfolgen, die jedoch durch den verringerten Antransport des Sauerstoffes, der durch dessen Löslichkeit im Porenwasser limitiert wird, mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit abläuft. Außerdem wurden Karbonatanteile nach-

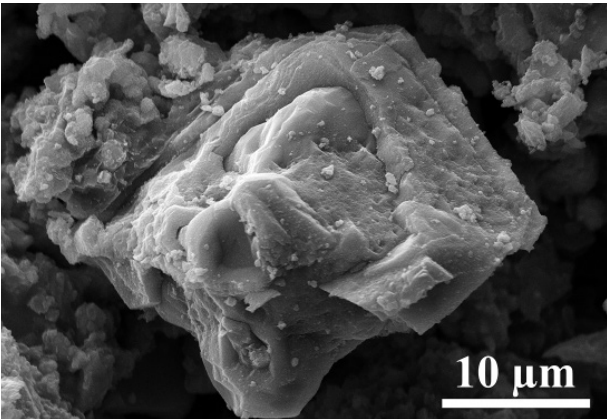


Abb. 46. Korrodiertes Pyritkristall in einer Pyritkoncretion im Turon-Pläner.

Fig. 46. Altered pyrite crystal in a pyrite concretion in Turonian-Pläner.

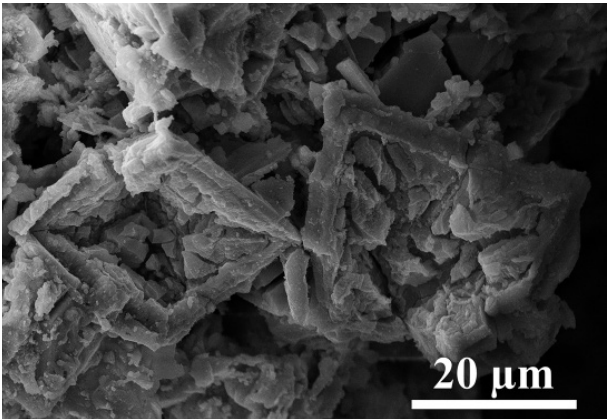


Abb. 47. In Goethit umgewandelter Pyrit in einer alterierten Pyritkoncretion im Turon-Pläner.

Fig. 47. Pyrite transformed to goethite in an altered pyrite concretion in Turonian-Pläner.

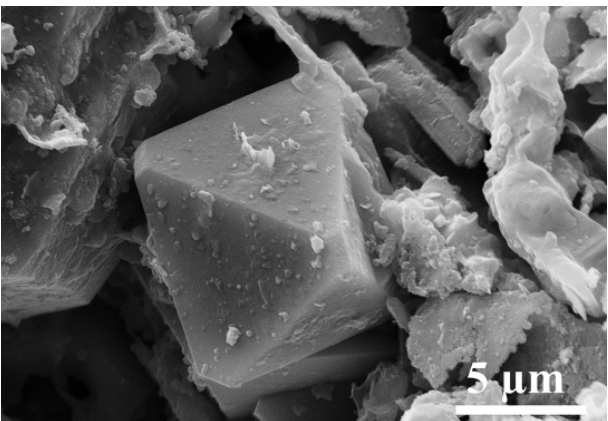


Abb. 48. Pseudomorphose von Goethit nach Pyrit in einer alterierten Pyritkoncretion im Turon-Pläner.

Fig. 48. Goethite pseudomorphic to pyrite in an altered pyrite concretion in Turonian-Pläner.

gewiesen (Ullrich & Adolphi 1995), die als Säurepuffer wirken. Zusätzlich wird aus der im Hangenden befindlichen Müll-Asche-Schicht (Abb. 2) mit dem Sickerwasser Pufferkapazität in Form von Hydrogenkarbonat zugeführt (Tab. 3). Der im Wasser der Müllschicht gelöste Sauerstoff wird dort fast vollständig bei der Oxidation der organischen Substanz verbraucht, so dass sich zumindest zeitweise reduzierende Bedingungen einstellen, was durch die Messwerte der Redoxspannung (Tab. 3) belegt wird. Da dieses Wasser in die Tailings infiltriert wird, ergibt sich ein weiterer limitierender Faktor für die Verfügbarkeit des Sauerstoffs und damit für den Ablauf der Oxidation sulfidischer Erze. Im Porenraum der Tailings laufen Fällungsreaktionen ab, die zur Bildung schwerer löslicher Mineralisationen und damit auch zu einer Fixierung freigesetzter Schwermetalle und Radionuklide führen. An Resterzmineralen konnte nur Pyrit sicher nachgewiesen werden (Ullrich & Adolphi 1995). Die Oberflächen der Kristalle sind stets so korrodiert, wie bereits in Abb. 46 für die Pyritkoncretionen dargestellt. Auflösungserscheinungen, die das Endstadium der oxidativen Zersetzung

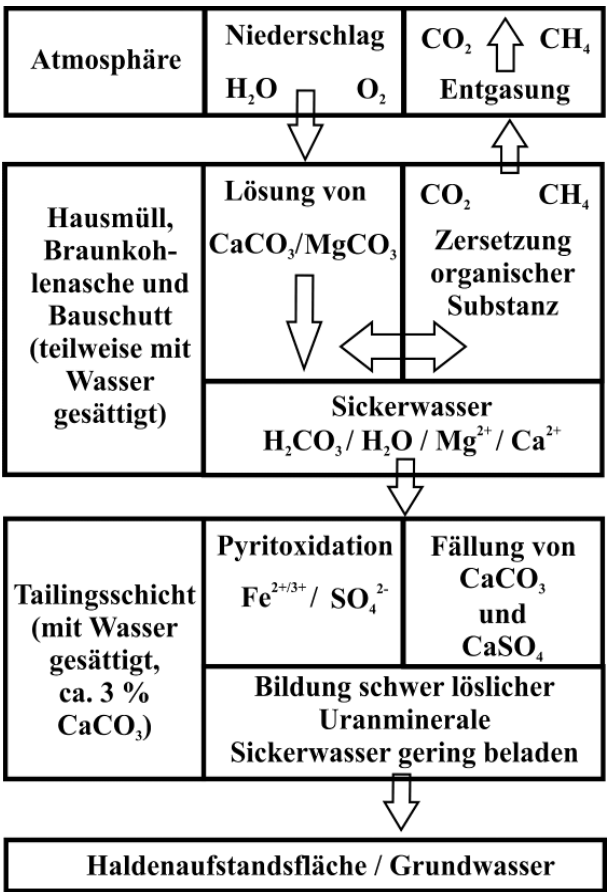


Abb. 49. Schematisches Modell der chemischen Prozesse in der Halde A.

Fig. 49. Schematic model of the chemical processes in tailings dump A.

charakterisieren (vgl. hierzu Abb. 47), wurden an den untersuchten Proben nicht beobachtet. Partiiell waren Verkrustungen vorhanden, die als Fällungsprodukte interpretiert werden können. Die Hauptmenge der Fällungsprodukte im Porenraum der Tailings bis in die Tonfraktion hinein besteht aus Gips in dem Uran detektiert wurde, der

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung der Porenwässer der schluffigen Tailings und der Müllschicht aus dem Beckenbereich der Halde A (Ullrich et al. 1999).

Table 3. Chemical composition of pore waters of silty tailings and of the municipal waste layer in the basin of tailings dump A (Ullrich et al. 1999).

| | Porenwasser Halde A | | | Porenwasser Müllschicht | | |
|-------------------------|---------------------|---------|------|-------------------------|--------|-------|
| | Mittelwert | Min. | Max. | Mittelwert | Min. | Max. |
| pH- Wert | 7,08 | 6 | 8,2 | 7,41 | 6,75 | 7,89 |
| Sauerstoff [mg/l] | 1,08 | 0,0 | 4,1 | 0,64 | 0,0 | 1,7 |
| Redoxspannung [mV] | 43 | -231 | 489 | -128 | -295 | 130 |
| Chlorid [mg/l] | 2152 | 838 | 4538 | 2683 | 2206 | 3545 |
| Sulfat [mg/l] | 4334 | 681 | 8600 | 631 | 97 | 1220 |
| Hydrogenkarbonat [mg/l] | 613 | 85 | 2345 | 1614 | 1379 | 1775 |
| Na [mg/l] | 1149 | 405 | 2070 | 1011 | 757 | 1325 |
| K [mg/l] | 399 | 34 | 946 | 430 | 236 | 571 |
| Ca [mg/l] | 595 | 285 | 879 | 149 | 94 | 209 |
| Mg [mg/l] | 812 | 55 | 1465 | 363 | 205 | 612 |
| Fe [mg/l] | 81,2 | 0,05 | 764 | 0,52 | 0,10 | 2,08 |
| U-238 [Bq/l] | 7,9 | 0,05 | 39,3 | 0,14 | 0,03 | 0,35 |
| Ra-226 [Bq/l] | 1,0 | 0,05 | 2,9 | 0,1 | 0,05 | 0,13 |
| Th-230 [Bq/l] | < 0,4 | 0,02 | < 1 | < 0,24 | < 01 | < 0,4 |
| As [mg/l] | 0,16 | 0,0003 | 3,81 | 0,008 | 0,0006 | 0,035 |
| Pb [mg/l] | 0,12 | 0,001 | 0,73 | 0,1 | 0,0001 | 0,22 |
| Cd [mg/l] | 0,01 | < 0,001 | 0,07 | 0,008 | 0,002 | 0,013 |
| Co [mg/l] | 0,13 | 0,02 | 0,22 | 0,08 | 0,02 | 0,13 |
| Cu [mg/l] | 0,06 | 0,02 | 0,23 | 0,018 | 0,014 | 0,02 |
| Ni [mg/l] | 0,05 | < 0,001 | 0,48 | 0,078 | 0,002 | 0,22 |
| Zn [mg/l] | 0,26 | < 0,001 | 2,00 | 0,077 | 0,028 | 0,14 |

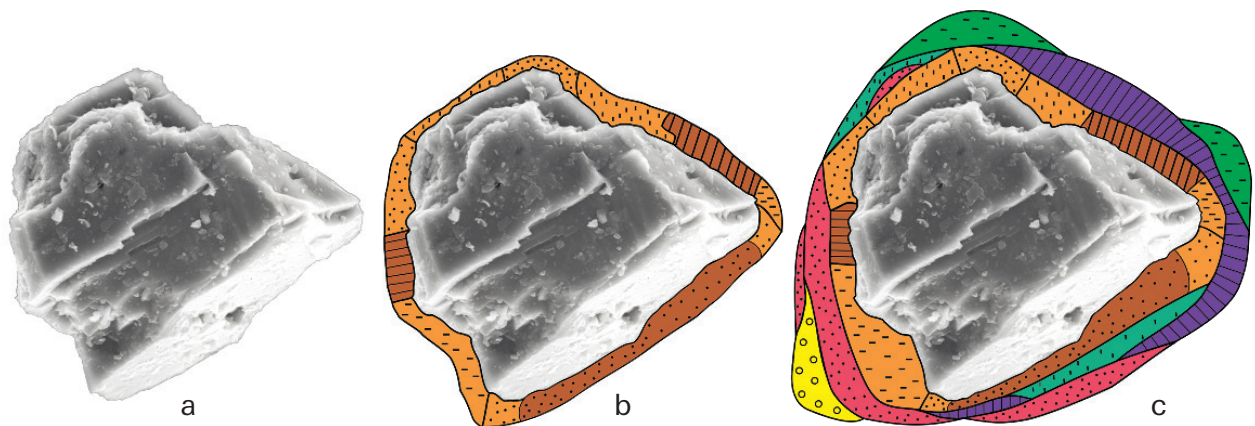


Abb. 50. Schematische Darstellung der Bildungsphasen eines Adsorptionsmischkristalles in den Tailings der Halde A. **a:** Feldspat kern; **b:** Fällung und Anlagerung der ersten Schicht an den Kern; **c:** Anlagerung weiterer Schichten.

Fig. 50. Schematic illustration of formation of an adsorption solid solution crystal in the tailings of tailings dump A. **a:** Core of feldspar; **b:** Precipitation and deposition of the first layer to the core; **c:** Addition of further layers.

sich vor allem im Ergebnis der Neutralisation der Schwefelsäure durch das Karbonat bildet. Es wird vermutet, dass auch andere schwerer lösliche Sulfate, wie z. B. Baryt (jedoch nicht nachgewiesen) entstehen, an die z. B. Ra-226 gebunden werden kann.

In den feinsten Kornfraktionen aller untersuchter Tailingsproben wurden Agglomerate festgestellt, die einen sehr variablen Elementbestand aufweisen (Abb. 50). Es sind unregelmäßig geformte Aggregate, die aus unterschiedlichen extrem feinkörnigen Fällungsprodukten in engster Verwachsung bestehen. Untersuchungen mittels ESMA ergaben, dass an den verschiedenen möglichen

Analysenpunkten des gleichen Aggregates unterschiedliche Elementspektren vorhanden sind, die folgende Elemente umfassen: Magnesium, Aluminium, Silizium, Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Calcium, Vanadium, Titan, Mangan, Eisen und Zink. Ausgangspunkt oder Kristallisationskerne sind Kalium-Aluminium-Silikate (Kalifeldspäte), die im Aufmahlprozess des Erzes freigesetzt wurden (Abb. 50 a). Das weitere Wachstum der Agglomerate läuft in einer Art Sammelkristallisation ab, wobei bereits vorhandene Abscheidungen als Ausgangspunkt für neue Aufwachsungen mit einer anderen chemischen Charakteristik dienen (Abb. 50 b, c). Die

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung der Sickerwasserproben aus den reaktiven Randbereichen der Halden A und B (Ullrich et al. 1999).**Table 4.** Chemical composition of seepage water samples from the reactive marginal areas of the tailings dumps A and B (Ullrich et al. 1999).

| | Sickerwasser Halde A | | | Sickerwasser Halde B | | |
|----------------|----------------------|--------|-------|----------------------|---------|-------|
| | Mittelwert | Min. | Max. | Mittelwert | Min. | Max. |
| pH- Wert | 3,27 | 3,00 | 3,50 | 2,24 | 1,30 | 2,98 |
| Chlorid [mg/l] | 234 | 150 | 318 | 63,96 | 20,10 | 179 |
| Sulfat [mg/l] | 16056 | 11884 | 27300 | 19223 | 11500 | 28800 |
| Na [mg/l] | 78,02 | 59,20 | 99,60 | 56,96 | 28,90 | 159 |
| K [mg/l] | 12,75 | 4,94 | 59,50 | 12,13 | 0,36 | 30,00 |
| Ca [mg/l] | 414 | 367 | 455 | 454 | 375 | 486 |
| Mg [mg/l] | 1562 | 805 | 1830 | 802 | 535 | 977 |
| Fe [mg/l] | 67,80 | 8,80 | 462 | 5373 | 2697 | 8065 |
| Al [mg/l] | 1504 | 1390 | 1618 | 265 | 241 | 290 |
| U-238 [Bq/l] | 986 | 860 | 1100 | 159 | 81,00 | 510 |
| Ra-226 [Bq/l] | 0,06 | < 0,03 | 0,10 | 0,02 | 0,015 | 0,03 |
| Th-230 [Bq/l] | 6,14 | < 2,70 | < 15 | 86,00 | 3,00 | 180 |
| As [mg/l] | 0,03 | 0,005 | 0,16 | 5,40 | 0,58 | 14,30 |
| Pb [mg/l] | 0,23 | 0,02 | 0,66 | 0,16 | < 0,001 | 0,64 |
| Cd [mg/l] | 0,56 | 0,44 | 0,67 | 0,33 | 0,13 | 0,60 |
| Ni [mg/l] | 58,94 | 40,60 | 96,00 | 21,91 | 11,80 | 34,50 |

verschiedenen Verbindungen können während der ablaufenden chemischen Prozesse miteinander reagieren, so dass es zu Phasenumbildungen bereits abgeschiedener Substanzen kommt. Dabei entstehen bei Vorhandensein gegenseitig substituierbarer Ionen, ebenso wie bei einer direkten Fällung aus der Lösung, echte Mischkristalle. Elemente, die keine eigenständigen Minerale bilden, wie z. B. das Radium, können auf diese Art und Weise fixiert werden. Der wahrscheinlich dominierende Vorgang aber ist die Bildung von Adsorptionsmischkristallen. Dabei werden Kristalle einer Gastkomponente orientiert an einen kristallchemisch völlig verschiedenartigen Wirtkristall angelagert und dann von ihm umschlossen. Dieser Prozess ist vor allem für die Immobilisierung von Radionukliden und Schwermetallen, die eigenständige Bodenkörper bilden von außerordentlicher Bedeutung. Nach Kleber (1979) kann dies auch bei Untersättigung der Gastkomponente in der Lösung erfolgen, wobei sich – thermodynamisch bedingt – jeweils eine Schicht, die nur wenige Atomlagen umfasst auf dem Wirtkristall abscheidet. Es wird abwechselnd eine extrem dünne Gastschicht und dann Material des Wirtkristalles angelagert. Die Mobilität der Gastkomponente wird dadurch stets von der Wirtkomponente bestimmt. Die verschiedenen Elementspektren lassen die Schlussfolgerung zu, dass als Verbindungen Sulfate, Chloride und Phosphate vorliegen, die unterschiedliche Kationen binden. An Einzelverbindungen konnten in den Überkrustungen Vanadium-, Eisen- und Zinksulfat sowie Natriumchlorid und Calciumsulfat identifiziert werden. Die Existenz der sehr inhomogen aufgebauten Metall-Sulfat-Chlorid-Phosphat-Aggregate erklärt die großen Wertebereiche der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers in den Tailings (Tab. 3). Je nach der räumlichen Anordnung der verschiedenen löslichen Fällungsprodukte und ihrer gegenseitigen Überlappung variiert auch die Mobilisierbarkeit der Elemente

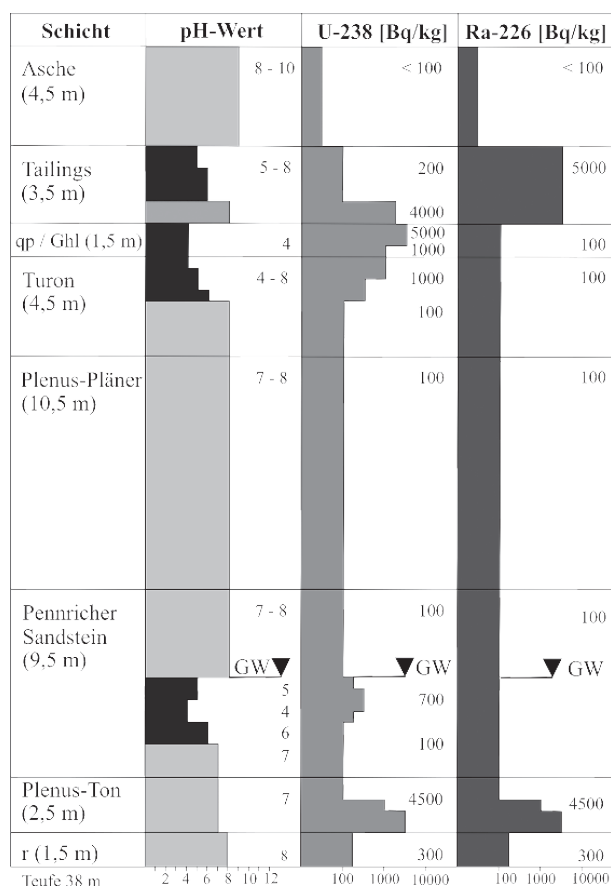
in wässriger Lösung. So kann es bei der Überwachung leichter löslicher Verbindungen durch schwerer lösliche zu einer Blockierung und damit zu einer Immobilisierung kommen.

4.7. Sickerwasserfällungsprodukte

In den Randbereichen beider Absetzanlagen konnten jeweils in einer Messstelle stark saure, sehr sulfatreiche Sickerwässer gefasst (Halde B in den Quartärsedimenten, Halde A im Pennricher Sandstein) und beprobt werden. Die in Tab. 4 dokumentierte Auswahl von Analysendaten zeigt vor allem hinsichtlich der Elemente Eisen, Aluminium, Magnesium und Uran eine sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Während das Wasser der Halde B sehr eisenreich ist, weist die Probe der Halde A hohe Aluminium- und Magnesiumgehalte auf. Bei der Halde B kann die Herkunft und Bildung dieses Wassers eindeutig der mikrobiellen Oxidationsverwitterung der Sulfide in Verbindung mit der Durchsickerung der sauren sandigen Tailings des Damms zugeordnet werden. Das Wasser wird aus dem Damm in die quartären und kretazischen Sedimente infiltriert und führt zu den bereits im Abschnitt 4.4. beschriebenen Neutralisationsreaktionen und Mineralbildungen. Bei der Halde A ist eine solche Zuordnung nicht möglich. Es ist kein nachvollziehbarer Sickerweg von den Tailings über die quartären Sedimente bis zum Kreidegrundwasserleiter vorhanden. Das aus den sauren Tailings freigesetzte Sickerwasser wird – wie bereits ausgeführt – schon an der Hangendgrenze der karbonatreichen Turonsedimente des Labiatus-Pläners neutralisiert und das Uran gefällt (Abb. 51). Im Ergebnis geologischer Untersuchungen (Ullrich et al. 1998) und chemischer Modellierungen (Münze 1997) konnte nachgewiesen werden, dass im Laufe der Betriebszeit

Tabelle 5. Mineralbestand der Fällungsprodukte der Sickerwasserproben aus den reaktiven Randbereichen der Halden A und B.**Table 5.** Mineral composition of precipitation products of seepage water samples from the reactive marginal areas of the tailings dumps A and B.

| Sickerwasser Halde A | Sickerwasser Halde B |
|---|---|
| Alunogen ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) | Rozenit ($\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) |
| Pickeringit ($\text{MgAl}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) | Butlerit ($\text{Fe}^{3+}[\text{OH}/\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) |
| Hexahydrat ($\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | Jarosit ($\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) |
| Epsomit ($\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) | Natrojarosit ($\text{NaFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$) |
| Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | Copiapit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{SO}_4)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) |
| Uran-Mangan-Phase | Magnesiumcopiapit ($\text{MgFe}_4^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{SO}_4)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) |
| | Aluminiumcopiapit ($\text{Al}_2\text{Fe}_3^{3+}[(\text{OH})_2/(\text{SO}_4)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) |
| | Botryogen ($\text{MgFe}^{3+}[\text{OH}/(\text{SO}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) |
| | Hexahydrat ($\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) |
| | Kalinit ($\text{KAl}[\text{SO}_4]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) |
| | Gips ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) |

**Abb. 51.** Schematisches Profil im reaktiven Randbereich der Halde A mit Lokalisierung des sauren Wassers im Pennricher Sandstein (qp, Quartärsedimente; r, Rotliegendesedimente; GW, Grundwasser).**Fig. 51.** Schematic cross section of the reactive marginal area of tailings dump A and location of acidic water in the Pennrich Sandstone (qp, quaternary sediments; r, Rotliegend sediments; GW, groundwater).

saure Prozesswässer an der westlichen Talflanke in den Pennricher Sandstein infiltriert wurden, deren Relikte in verdünnter Form noch nachweisbar sind. Der Sandstein selbst weist im Infiltrationsbereich neben sauren pH-Werten (min. 4) eine deutliche Urankontamination (U-238 max. 700 Bq/kg) auf, während das Ra-226 die geo-

gene Grundbelastung von 100 Bq/kg nicht überschreitet. Die im darunter liegenden Plenus-Ton festgestellten hohen Radionuklidgehalte dagegen sind auf eine primäre Vererzung des Sedimentes zurückzuführen, denn die Aktivitätskonzentrationen von U-238 und Ra-226 befinden sich im Gleichgewicht (Abb. 51).

Entsprechend der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung variiert auch der Mineralbestand der Fällungsprodukte (Tab. 5). Aus dem Wasser der Halde B bilden sich überwiegend Eisensulfate und in Einzelfällen magnesiumhaltige Phasen. Die Kristallisation verläuft über einen gelartigen Zustand. Auch nach einer Alterung von ca. 5 Jahren waren noch hochviskose, amorphe, wahrscheinlich oxidische/hydroxidische Eisenphasen vorhanden, die nicht näher analysiert werden konnten. In den kristallinen Phasen wurde in keiner der mittels SEM/ESMA untersuchten Proben Uran detektiert. Es konnten keine Uranminerale nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass das Uran – analog der Krustenbildungen auf den Kluftflächen der Turonmergel – in den amorphen Eisenphasen durch Oberflächenkomplexierung/Mitfällung gebunden wird (Bruno et al. 1995).

In den Fällungsprodukten des aluminium- und magnesiumreichen Wassers der Halde A dominieren Aluminium-, Aluminium-Magnesium- und Magnesiumsulfate, die schon während der Ausfällung kristallisieren (Abb. 52). Gelartige, amorphe Zwischenphasen wurden nicht beobachtet. Ein Einbau von Uran in diese Minerale war ebenfalls nicht nachweisbar. Auf der Oberfläche der Sulfatkrusten wurden lokal Bildungen einer Uran-Mangan-Phase gefunden (Abb. 53), die röntgenographisch jedoch nicht identifiziert werden konnte (Tab. 1, Spalte 45). Als Uran-Mangan-Minerale sind nur Phosphate bekannt, Phosphor wurde jedoch nicht detektiert. Es wird vermutet, dass das Mangan in oxidischer oder hydroxidischer Form vorliegt und – ähnlich der amorphen oxidischen/hydroxidischen Eisenphasen in den Klüften der Turonsedimente – bei der Fällung Uran bindet.

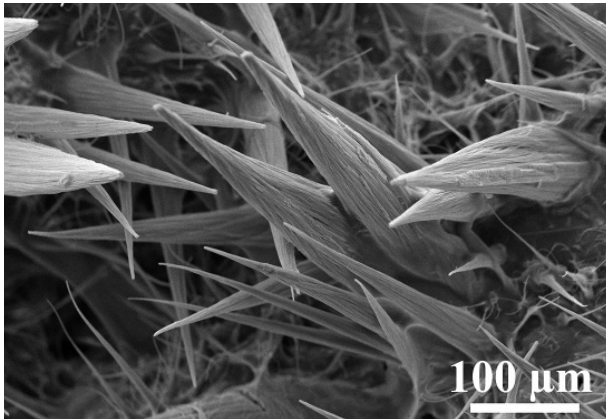


Abb. 52. Pickeringitnadeln.

Fig. 52. Needles of pickeringite.

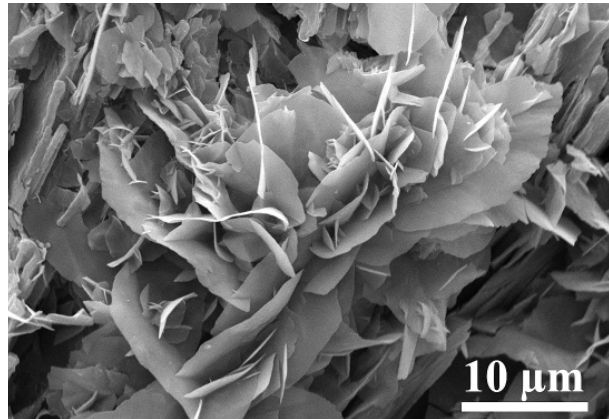


Abb. 53. Uran-Mangan-Phase auf einer Aluminium-Magnesium-Sulfat-Kruste.

Fig. 53. Uranium-manganese phase on an aluminium-magnesium-sulphate crust.

5. Zusammenfassung

Die Einwirkung von Prozess- und Sickerwässern führt zu umfangreichen und vielfältigen Alterationsprozessen in der Bausubstanz, den Tailingsdeponien sowie in den quartären und kretazischen Sedimenten im Bereich der Aufstandsflächen mit folgenden Sekundärmineralbildungen:

1. In den Gebäuden mit saurer Erzlaugung dominieren Sulfatminerale wie Ettringit, Gips, Jarosit und Natrojarosit. Uranminerale waren nicht nachweisbar. Die Bindung des Urans in den Alterationsprodukten erfolgt im Wesentlichen durch Oberflächenkomplexierung und/oder Mitfällung an Eisenoxide/-hydroxide.
2. In den Gebäuden mit sodaalkalischer Erzlaugung ist eine deutliche Mobilisierung von Kieselsäure zu verzeichnen. Es entstanden vor allem silikatische Uranminerale wie Uranophan, Boltwoodit, Natriumboltwoodit und Sklodowskit.
3. Die Sedimente der Gebäudeaufstandsflächen weisen ähnliche Mineralisationen wie in der alterierten Bausubstanz auf. Den Hauptanteil bilden Eisenoxide/-hydroxide, die zum Teil röntgenamorph oder als Schwertmannit und Goethit vorliegen. In den Eisenoxiden/-hydroxiden waren nahezu alle Elemente, die im Aufbereitungsprozess aus dem Erz gelöst wurden, nachweisbar.
4. Die Ablagerungen von Resterzen zeigten deutliche Wirkungen der Oxidationsverwitterung. Die dabei entstehenden Sekundärminerale sind vom jeweiligen Erztyp abhängig.
5. In den sauren Tailings der reaktiven Randbereiche beider Deponien erfolgt die Alteration durch die intensiv ablaufende mikrobiell katalytische Sulfidoxidation. Die freigesetzte Schwefelsäure löst die in den Tailings vorhandenen Minerale einschließlich der silikatischen Matrix. Es entstehen leicht wasserlösliche Schwermetallsulfate, die vor allem in niederschlagsarmen Zeiten parti-

ell den Porenraum zementieren. Bei der Durchsickerung werden diese akkumulierten Sulfate gelöst und es wird ein stark schwermetall- und sulfathaltiges Sickerwasser freigesetzt.

6. Bei Infiltration des sauren Sickerwassers der reaktiven Randbereiche in die unterlagernden Sedimente wird eine ungleichmäßige Migrationsfront der Säure ausgebildet, die mit einem Transport von U-238 und Th-230 verbunden ist. Es kommt in den quartären Sedimenten zur Zementation des Porenraumes und in den Kreidegesteinen zur Mineralisation auf den Klüften und Schichtflächen. In dem dabei entstehenden Zementationshorizont werden U-238 und Th-230 gefällt. Die Tiefenreichweite ist abhängig vom verfügbaren Neutralisationspotential und der hydraulischen Leitfähigkeit.

7. Die Fällungsprodukte in der Reaktionszone des Turonmergels (Labiatus-Pläner) umfassen Aluminiumhydroxide, Eisenoxide/-hydroxide und Gipsneubildungen. Die höchsten Aktivitätskonzentrationen für U-238 wurden in den Aluminiumhydroxidkrusten gemessen. Die Fixierung erfolgt über Mitfällung und/ oder Adsorption durch Oberflächenkomplexierung. Uranminerale wurden nicht nachgewiesen.

8. In den wassergesättigten schluffigen Tailings im Beckenbereich der Halde A ist ausreichend Neutralisationspotential vorhanden, um die bei der Oxidationsverwitterung frei werdende Schwefelsäure zu puffern. Die Fixierung der Schwermetalle und Radionuklide erfolgt durch eine Adsorptionsmischkristallbildung. Vorherrschende chemische Verbindungen sind Sulfate, Chloride und Phosphate.

9. Aus dem Sickerwasser, das der mikrobiellen Sulfidoxidation in den reaktiven Randbereichen entstammt, werden unter Laborbedingungen überwiegend Eisensulfate über eine gelartige Metaphase gefällt. Uranminerale wurden nicht gefunden.

10. Aus den reliktsch vorhandenen sauren Prozesswässern der Aufbereitung, die während der Betriebsphase

in den Pennricher Sandstein infiltriert wurden, kristallisieren unter Laborbedingungen vorrangig Aluminium-, Aluminium-Magnesium- und Magnesiumsulfate ohne eine gelartige Metaphase. In diesen Abscheidungen wurde lokal eine Uran-Mangan-Phase beobachtet.

6. Literatur

- Abdelouas, A., Lutze, W. & Nuttall, H.E. (1999): Uranium contamination in the subsurface: characterization and remediation. – *Reviews in Mineralogy*, **38**: 433–473, Washington.
- Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C. & Calas, G. (1999): Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. – *Chemical Geology*, **158**: 81–103, Amsterdam.
- Alt, T.A., Blowes, D.W. & Martin, G.J. (1997): Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(12): 2353–2366, London.
- Bigham, J.M. (2000): Linkages between the mineralogy and geochemistry of acid sulfate waters. – In: Rammlmair, D.; Mederer, J.; Oberthür, Th.; Heimann, R.B.; Pentinghaus, H. (Eds.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*, Volume 1. – 17–19, Rotterdam (Balkema).
- Berner, U.R. (1992): Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. – *Waste Management*, **12**: 201–219, Oxford.
- Brady, P.V. & Kozak, M.W. (1995): Geochemical engineering of low level radioactive waste in cementitious environments. – *Waste Management*, **15**: 293–301, Oxford.
- Brugger, J., Burns, P.C. & Meisser, N. (2003): Contribution to the mineralogy of acid drainage of Uranium minerals: Marcottite and the zippeite-group. – *American Mineralogist*, **88**: 676–685, Menasha.
- Bruno, J., Cera, E. & Duro, L. (1997): Solubility limits for U and Th. Lessons from natural system studies. – *Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität*, **2**: 41–51, Radebeul (Proc. Workshop des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, „Sanierung von Mischaltlasten“, Dresden 27.01.1994).
- Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L. & Figuerola, E. (1995): Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(20): 4113–4123, Amsterdam.
- Bush, K.J. & Makros, G. (1981): Evidence for the instability of silicate minerals in acid leach uranium mill tailings. – In: Proc. of the 4th Symposium on Uranium Mill Tailings Management. – 473–486, Fort Collins, Colorado.
- Cheng, Y., Holman, H.Y. & Lin, Z. (2012): Remediation of Chromium and Uranium Contamination by Microbial Activity. – *Elements*, **8**(2): 107–112.
- Constable, T.W. & Snodgrass, W.J. (1987): Leachability of radioactive constituents from uranium mine tailings – final report. – *Environmental Protection Series Reports*, EPS 3/MM/2: 1–151, Ottawa.
- Deissmann, G., Thierfeld, S., Bath, A. & Jeffris, S. (2002): Release behaviour of radionuclides from contaminated concrete materials. – In: Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B., Wolkersdorfer, C. (Eds.): *Uranium in the Aquatic Environment*. – 193–200, Berlin, Heidelberg (Springer).
- Fernandes, H.M., Franklin, M.R., Veiga, L.H.S., Freitas, P. & Gormiero, L.A. (1996): Management of uranium mill tailings: Geochemical processes and radiological risk assessment. – *Journal of Environmental Radioactivity*, **30**(1): 69–95, Amsterdam.
- Glasser, F.P. (1997): Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. – *J. Hazardous Materials*, **52**: 151–170, Amsterdam.
- Hantsch, K.U.; Ullrich, B. & Ullrich, B. (2005): Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung reaktiver Materialien zur Uran- und Arsenimmobilisierung. Mineralogische Charakteristik von Fällungsprodukten aus Batch- und Säulenversuchen. – *Altlasten Spektrum*, **14**(2): 87–97, Berlin.
- Helling, C., Nitzsche, D., Ullrich, B. & Merkel, B. (1998): The Influence of Municipal Waste on Uranium Mill Tailings. A hydrogeochemical Study on a mixed Tailing Site. – *Mine Water and the Environment, Journal of International Mine Water Association (IMWA)*, **17**(1): 41–51, Lakewood.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W. & Ptacek, C.J. (2000): Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. – *EMU Notes in Mineralogy*, **2**: 255–290, Wien.
- Jamieson, H.E. (2011): Geochemistry and Mineralogy of Solid Mine Waste: Essential Knowledge for Predicting Environmental Impact. – *Elements*, **7**(6): 381–386.
- Kleber, W. (1979): Einführung in die Kristallographie. – 217–218, Berlin (Verlag Technik).
- Krause, W., Bernhardt, H.-J., Effenberger, H. & Witzke, T. (2002): Schneebergite and nickelschneebergite from Schneeberg, Saxony, Germany: the first Bi-bearing members of the tsumcorite group. – *European Journal of Mineralogy*, **14**: 115–126, Stuttgart.
- Landa, E.R. (2004): Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations. – *Journal of Environmental Radioactivity*, **77**(1): 1–27, Amsterdam.
- Lottermoser, B.G. (2010): *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*: 1–400, Berlin, Heidelberg (Springer).
- Lu, X. & Wang, H. (2012): Microbial Oxidation of Sulfide Tailings and the Environmental Consequences. – *Elements*, **8**(2): 119–124.
- Makros, G. & Bush, K.F. (1982a): Thermodynamic calculations and phase diagrams in evaluating tailings-soil-water interactions. – *Proc. of the 5th Symposium of Uranium Mill Tailings Management*. – 259–274, Fort Collins/Colorado.
- Makros, G. & Bush, K.F. (1982b): Geochemical processes in uranium mill tailings and their relationship to contamination. – *Proc. Series of International Atomic Energy Agency*, **622**: 231–246, Vienna.
- Molson, J.W., Fala, O., Aubertin, M. & Bussiere, B. (2005): Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. – *Journal of Contaminant Hydrology*, **78**(4): 343–371, Amsterdam.
- Moroni, L.P. & Glasser, F.P. (1995): Reactions between cement components and U(VI) oxide. – *Waste Management*, **15**: 243–254, Oxford.

- Morrison, J.S. & Cahn, L.S. (1991): Mineralogical residence of alpha-emitting contamination and implications for mobilization from uranium mill tailings. – *Journal of Contaminant Hydrology*, **8**: 1–21, Amsterdam.
- Münze, R. (1997): Chemische Modellrechnungen zum reaktiven Randbereich der Halde A Dresden-Coschütz/Gittersee. – Unveröff. Bericht: 1–49, Königstein (Archiv des Umweltamtes der Stadt Dresden).
- Münze, R. & Ullrich, B. (1997): Beschreibung und Bewertung geochemischer Zustände, die eine Verringerung der Niederschlagsinfiltration in Halden erfordern. – *Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität*, **5**: VI/1–VI/8, Radebeul.
- Münze, R., Ullrich, B., Roßbander, W. & Ohlendorf, F. (1994): Geochemische Immobilisierung der industriellen Absetzanlagen von Dresden-Coschütz/Gittersee. – *Proc. des Dresdner Grundwasserforschungszentrums*, **5**: 197–202, Dresden.
- Münze, R., Ullrich, B., Roßbander, W. & Ohlendorf, F. (1995): Radioelement- und Schwermetallemission aus reaktiven Randbereichen von Tailingsablagerungen der Uranerzaufbereitung. – *GeoCongress*, **1**: 397–406, Köln.
- Nirdosh, I., Muthuswami, S. V. & Baird, M.H.I. (1984): Radium in uranium mill tailings – some observations on retention and removal. – *Hydrometallurgy*, **12**: 151–176, Amsterdam.
- Nordstrom, D.K. (2011): Mine Waters: Acidic to Circumneutral. – *Elements*, **7**(6): 393–398.
- Paktunc, A.D. & Dave, N.K. (2000): Mineralogy of pyritic waste rock leached by column experiments and prediction of acid mine drainage. – In: Rammlmair, D.; Mederer, J.; Oberthür, Th.; Heimann, R.B.; Pentinghaus, H. (Eds.): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*, Volume 2. – 621–623, Rotterdam (Balkema).
- Paktunc, A.D. & Dave, N.K. (2002): Formation of secondary pyrite and carbonate minerals in the Lower Williams tailings basin, Elliot Lake, Ontario, Canada. – *American Mineralogist*, **87**(5/6): 593–602, Menasha.
- Pietzsch, K. (1913): Verwitterungserscheinungen der Auflagerungsfläche des sächsischen Cenomans. – *Z. deutsch. geol. Ges.*, **B. Monatsberichte** **65**(11): 594–602, Stuttgart.
- Rammlmair, D. (2002): Hard pan formation on mining residuals. – In: Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B., Wolkersdorfer, C. (Eds.): *Uranium in the Aquatic Environment*. – 177–186, Berlin, Heidelberg (Springer).
- Rammlmair, D., Mederer, J., Oberthür, T., Heimann, R.B. & Pentinghaus, H. (2000): *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture* (Proc. of the Sixth International Congress on Applied Mineralogy, ICAM 2000, 17–19 July 2000, Vol. 1 and 2). – 1–1048, Rotterdam, Brookfield (A.A. Balkema).
- Read, D. & Falck, W.E. (1998): Characterising source terms for uranium series elements in waste-related and natural geological settings. – *GeoCongress*, **5**: 87–94, Köln.
- Rüger, F. & Witzke, T. (1998): Häufige Begleiterscheinung des Ronneburger Uranerzbergbaus: Brände durch Selbstentzündung. – *Lapis*, **23**(7/8): 19–23, München.
- Schlegel, F., Schumann, K. & Siemroth, J. (1991): Seltene Phosphatminerale von Schneeberg im Erzgebirge. – *Lapis*, **16**(6): 40–43, München.
- Schlegel, F., Schumann, K. & Siemroth, J. (1992): Haldenfunde sekundärer Wismutminerale von Schneeberg im Erzgebirge. – *Lapis*, **17**(11): 29–36, München.
- Schröder, B. & Lipp, U. (1990): Der Uranerzbergbau der SDAG-Wismut im Raum Schneeberg-Aue-Schlema und seine Mineralien (II). – *Mineralien-Welt*, **1**(3): 21–44, Haltern.
- Snodgrass, W.J., Lush, D.L. & Capobianco, J. (1982): Implications of alternative geochemical controls on the temporal behaviour of Elliot Lake tailings. – *Proc. Series of International Atomic Energy Agency*, **622**: 285–308, Vienna.
- Southam, C. (2012): Minerals as Substrates for Life: The Prokaryotic View. – *Elements*, **8**(2): 101–106.
- Stockwell, J., Smith, L., Jambor, J.L. & Beckie, R. (2006): The relationship between fluid flow and mineral weathering in heterogeneous unsaturated porous media: A physical and geochemical characterization of a waste rock pile. – *Applied Geochemistry*, **21**(8): 1347–1361, Amsterdam.
- Störr, M. (1983): Die Kaolinlagerstätten der Deutschen Demokratischen Republik. – *Schriftenreihe für Geologische Wissenschaften*, **18**: 1–226, Berlin.
- Thalheim, K., Reichel, W. & Witzke, T. (1991): Die Minerale des Döhlener Beckens. – *Schriften des Staatlichen Museums für Mineralogie und Geologie zu Dresden*, **3**: 92–116, Dresden.
- Tonndorf, H. (1994): Metallogenie des Urans im ostdeutschen Zechstein. – *Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*, **58**(3): 1–132, Berlin.
- Ullrich, B. & Adolphi, P. (1995): Zur stofflichen Charakteristik der Uranerzaufbereitungsabgänge der Industriellen Absetzanlagen in Dresden-Coschütz/Gittersee. – *Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität*, **2**: 109–131, Radebeul (Proc. Workshop des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, „Sanierung von Mischaltlasten“, Dresden 27.01.1994).
- Ullrich, B., Ohlendorf, F. & Roßbander, W. (1994): Das Sanierungskonzept des Großprojektes Dresden-Coschütz/Gittersee – Uranfabrik 95 und industrielle Absetzanlagen. – *Proc. des Dresdner Grundwasserforschungszentrums*, **5**: 177–196, Dresden.
- Ullrich, B., Ohlendorf, F. & Roßbander, W. (1998): Ergebnisse der Erkundung des reaktiven Randbereiches der industriellen Absetzanlage Halde A Dresden-Coschütz/Gittersee. – Unveröff. Bericht: 1–53, Dresden (Baugrund Dresden IGmbH, Archiv des Umweltamtes der Stadt Dresden).
- Ullrich, B., Ohlendorf, F. & Roßbander, W. (1999): Umgebungsüberwachung Großprojekt Dresden-Coschütz/Gittersee. Jahresberichte – Datendokumentation. – Unveröff. Bericht: Anlage 11, Dresden (Baugrund Dresden IGmbH, Archiv des Umweltamtes der Stadt Dresden).
- Walter, M., Arnold, T., Funke, H., Reich, T. & Bernhard, G. (2002): Sorption of Uranium(VI) onto Schwertmannite – EXAFS investigations. – In: Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B., Wolkersdorfer, C. (Eds.): *Uranium in the Aquatic Environment*. – 399–402, Berlin, Heidelberg (Springer).
- Watanabe, K., Yokozeki, K., Ashizawa, R., Sakata, N., Morioka, M., Sakai, E. & Daimon, M. (2006): High durability cementitious material with mineral admixtures and carbonation curing. – *Waste Management*, **26**: 752–757, Amsterdam.

- Witzke, T. & Rüger, F. (1998): Die Minerale der Ronneburger und Culmitzer Lagerstätten in Thüringen. – *Lapis*, **23**(7/8): 26–64, München.
- Witzke, T., Zhen, S., Seff, K., Doering, T., Nasdala, L. & Kolitsch, U. (2001): Ronneburgite, $K_2MnV_4O_{12}$, a new mineral from Ronneburg, Thuringia, Germany. Description and crystal structure. – *American Mineralogist*, **86**: 1081–1086, Menasha.
- Wolff, J., Ullrich, B., Fischer, T. & Müller, B. (1997): Das Gewerbegebiet Dresden-Coschütz/Gittersee – Beispiel für die Revitalisierung einer Industriebrache. – *Zeitschrift des Vereins der Straßenbau- und Verkehrsingenieure im Freistaat Sachsen e. V. (VSVI)*: 35–40, Dresden.