

Überarbeitetes Manuskript für Grundwasser

## **Laboruntersuchungen zur Freisetzung von $U_{\text{nat}}$ aus einem Gestein unter oxischen naturnahen Bedingungen.**

Chicgoua Noubactep, Jürgen Sonnefeld, Martin Sauter

C. Noubactep, M. Sauter

Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen; Goldschmidtstrasse 3, 37077  
Göttingen

Telefon 0551 39 3191 (7911), Telefax: 0551 399379

Email: cnoubac@gwdg.de

J. Sonnefeld

Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Lessingstrasse 10;  
07743 Jena

Telefon 03641 948341 (948347), Telefax: 03641 948302

Email: cjs@pc02.chemie.uni-jena.de

### **Abstract**

#### Investigations for the release of $U_{\text{nat}}$ from ore bearing rock under natural near oxic conditions

The effects of carbonate concentration and the presence of iron hydroxide phases on uranium release into the environment were investigated under oxic conditions and in the pH range from 6 to 9. For this purpose not-shaken batch experiments were conducted with a constant amount (8, 10 or 40 g/L) of a uranium bearing rock and different types of water (deionised, tap and mineral water). For comparison parallel experiments were conducted with 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The use of dolomite confirmed the favourable role of carbonate bearing minerals for U transport while the presence of pyrite on Uranium mobilisation was shown to be considerably more complex. This study shows that the approach of equilibrium conditions can be strongly delayed by sorption processes.

### **Zusammenfassung**

Im Labor wurden verschiedene Größen (pH-Wert,  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt, Präsenz von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) untersucht, von denen angenommen werden konnte, dass sie die umweltrelevante Freisetzung von Uran aus Gesteinen (z.B. Haufwerken, Halden, Tailings) im neutralen und schwach basischen pH-Bereich (6 bis 9) beeinflussen. Hierzu wurde der Austrag von  $U_{\text{nat}}$  aus einem schwach vererzten Urangestein (2.31 %) in Batchversuchen untersucht. Diese Versuche wurden mit 8, 10 oder 40 g/L Gestein und Leitungs- bzw. Mineralwasser durchgeführt. Zum Vergleich wurden parallele Standversuche in deionisiertem Wasser, 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine Begünstigung der Uranfreisetzung in Anwesenheit von Carbonat (gelöst oder in-situ durch Dolomitauflösung entstanden), während die Rolle des Pyrits auf die Freisetzung deutlich komplexer ist. Das Erreichen eines Gleichgewichtszustands kann unter Umständen durch sorptive Einflüsse verzögert werden.

## Einleitung

Infolge des nuklearen Wettrüstens wurden in zahlreichen Ländern Uran ohne Rücksicht auf die Umwelt und die Gesundheit von Menschen abgebaut. Uran besteht im wesentlichen aus dem Isotop  $^{238}\text{U}$ , welches nur eine geringe Strahlenwirkung hat. Jedoch stellt das Uran vor allem wegen seiner Chemotoxizität eine Gefahr für die Gesundheit des Menschen weltweit dar (US EPA 2002, MERKEL 2002). Dies betrifft gerade Regionen in denen sich Abraumhalden und Tailings in der Nähe von Städten und Gemeinden befinden, da die Urangelhalte auf diesen Abraumhalden immer noch deutlich erhöht sind. Der Wind kann radioaktive Partikel verwehen. Kontaminiertes Wasser infiltriert in den Boden bzw. ins Grundwasser oder gelangt direkt in die Flüsse. Ein Beispiel für Regionen, wo Menschen dieser Gefahr ausgesetzt sind, stellen die ehemaligen Uranabbaugebiete in Sachsen und Thüringen dar (GATZWEILER & MAGER 1995, HURST ET AL. 2002, JUNGHANS & HELING 1998).

Zur Urangewinnung für den o.g. Zweck stand bis Anfang der 80er Jahre weltweit die Erzgewinnung (d.h. Uranlaugung aus dem Gestein mit technischen Lösungen wie  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) im Zentrum der Uranchemie (CLARK ET AL. 1995). *Es ist bisher kaum untersucht worden, inwieweit natürliches Wasser zur Uranmobilisierung aus Halden und anderen Haufwerken beitragen kann. Es gibt noch deutliche Wissenslücken über die Umweltchemie des Urans (z.B. mangelnde Daten für U(V)-Spezies bzw. zur Komplexbildung von U(IV)-Spezies - BERNHARD ET AL. 1996, MEINRATH ET AL. 1999, NOUBACTEP ET AL. 2003). Die Verbesserung der Datenlage ist von großer Bedeutung für z.B. weitere Sanierungsentscheidungen, da Millionen Tonnen an Haldenmaterial in ehemaligen Uranbergbaugebieten exponiert sind (GATZWEILER & MAGER 1995, JUNGHANS & HELING 1998, HELING 1999, OHLENDORF 1999, NEITZEL ET AL. 2000, SCHNEIDER ET AL. 2000, HURST ET AL. 2002, MEINRATH ET AL. 2003). Bis zum Ende der 80er Jahre war nur wenig über das Langzeitverhalten von Radionukliden in der Umwelt bekannt. Diese Lücken wurden*

zum Teil durch Analogstudien im Rahmen von Untersuchungen zum Verständnis des Urantransports in die Umwelt behoben (z.B. CHAPMAN ET AL. 1992, IVANOVICH & HARMON 1992, READ 1992, REYNOLDS & GOLDBERGER 1978, ROMERO ET AL. 1992).

Zurzeit wird anwendungsorientierte Grundlagenforschung zur Entwicklung neuartiger Sanierungskonzepte für uranbelastete Grund- und Oberflächenwässer bzw. Boden betrieben (BAYER ET AL. 2004, CATCHPOLE & KIRCHNER 1995, MORRISON & SPRANGLER 1993, MORRISON ET AL. 2001, NEITZEL ET AL. 2000, NOUBACTEP 2003). Nach dem heutigen Wissensstand werden in-situ Sanierungsverfahren in vielen Fällen favorisiert (EDEL & VOIGT 2001, KÖRBER ET AL. 2001, NOUBACTEP 2003). Hierfür ist, unabhängig von den wirkenden Rückhalteprozessen in der reaktiven Zone, die Abschätzung der Uranfracht von besonderer Bedeutung.

Die bisherige Vorgehensweise zur Quantifizierung der Uranausbreitung in der Umwelt ähnelt der, für die Optimierung technologischer Prozesse eingesetzten. In der Regel geht es darum zu verstehen, unter welchen Bedingungen und auf welche Weise sich Uran ausbreitet, und welche Prozesse für die Fixierung und die Freisetzung von Uran relevant sind (LANGMUIR 1978, LANGMUIR 1997). Die so gewonnenen Erkenntnisse werden auf mehr oder weniger komplexe Systeme angewandt, um Modellprognosen über Jahrzehnte und Jahrhunderte machen zu können (z.B. BAIN ET AL. 2001). Basierend auf der chemischen Zusammensetzung eines Sandes und den Arbeiten von KIRCHHEIMER (1959A; 1959B) zur Uransorption an Kieselsäurebildungen wurde z.B. angenommen, dass Quarz keine bedeutende sorptive Eigenschaften gegenüber Uran besitzt. Seit READ ET AL. (1993) weiß man, dass die Annahme nicht zulässig ist. Neben der Erarbeitung eines Prozessverständnisses ist die Untersuchung der Mobilisierung von Uran durch natürliche Wässer bzw. relevante naturähnliche Wässer (BAAS-BECKING ET AL. 1960) aus Halden und Gesteinen von Bedeutung. Die vergleichende Auswertung der Ergebnisse aus den hier beschriebenen Versuchsreihen können helfen ein realitätsnäheres Bild der natürlichen Prozesse zu gewinnen.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis des Mechanismus der Uranentfreisetzung aus einem Gestein in die Wasserphase durch natürliche Wässer in neutralen pH-Bereich geleistet werden. Dabei kommt der Untersuchung der Rolle der verschiedenen Gesteinsbestandteile auf den Freisetzungsprozess eine besondere Bedeutung zu. Zur Lösung der Zielstellung wurde ein uranhaltiges Gestein (U-Gestein) gemahlen und mit Wässern unterschiedlichen Carbonatgehaltes bzw. zwei technischen Laugungslösungen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in Kontakt gebracht. Weitere Versuche dienten dazu, den Einfluss von in-situ entstandenem Eisenoxid (zur Vereinfachung als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bezeichnet) (Einsatz von Pyrit) bzw. in-situ freigesetzten Carbonationen (Einsatz von Dolomit) auf die Uranfreisetzung zu charakterisieren.

## **Experimenteller Teil**

### ***Materialien***

Das eingesetzte U-Gestein wurde mittels eines wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer - RFA [Philips / Typ PW2400] analysiert und zeigte folgende Zusammensetzung: 2,31 % U; 81,25 %  $\text{SiO}_2$ ; 0,14%  $\text{TiO}_2$ ; 7,36 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,01%  $\text{MnO}$ ; 0,48 %  $\text{MgO}$ ; 0,67 %  $\text{CaO}$ ; 1,19 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,48 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,36 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,01%  $\text{SO}_3$ . Die Analyse wurde am Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. [Eine REM-Analyse zeigte, dass es sich um ein Uranerz handelt, welches geringe Mengen an mehreren Uranmineralen enthält \(u.a. Uraninite\).](#) [Eine XRD-Analyse zeigte keine kristalline Uranphase.](#) Aus dem gemahlene Material wurden die gewünschten Partikelgrößen durch Sieben gewonnen und ohne weitere Behandlung verwendet. Ein zweites U-Gestein mit ca. 1.2 % U wurde in einigen Versuchen eingesetzt. Die eingesetzte Partikelgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

< Tabelle 1 >

Pyrit ( $d_3$ ) mit der Zusammensetzung Fe: 40%; S: 31,4%; Si: 6,7%; Cl: 0,5%; C: 0,15% and Ca < 0.01% wurde zur Senkung des pH bzw. zur in-situ Herstellung von Eisen(hydr)oxiden (zur Vereinfachung als  $Fe(OH)_3$  in der Folge bezeichnet) eingesetzt.

Dolomit ( $CaMg(CO_3)_2 - d_4$ ) mit der Zusammensetzung  $SiO_2$ : 1,2 %;  $TiO_2$ : 0,03 %;  $Al_2O_3$ : 0,4 %;  $Fe_2O_3$  0,6 %;  $MgO$ : 20,24 %;  $CaO$ : 30,94;  $Na_2O$ : 0.04% wurde zur Erhöhung des Carbonatgehalts verwendet. Durch seinen Einsatz (Auflösung) wird eine erhöhte Kinetik der Uranfreisetzung erhofft.

Zur Nachbildung natürlicher Verhältnisse wurde mit verschiedenen Wässern unterschiedlicher Carbonatgehalte gearbeitet. Tabelle 2 fasst die Carbonatgehalte und die simulierten Bedingungen zusammen. Alle diese Wässer enthielten kaum Phosphat und die jeweilige Calciumkonzentration betrug 0, 36 und 99 mg/L für deionisiertes (DW), Leitungs- (LW:  $Cl^-$ : 15,3;  $NO_3^-$ : 10,0;  $SO_4^{2-}$ : 72,1;  $HCO_3^-$ : 268,0;  $Na^+$ : 8,7;  $K^+$ : 5,3;  $Mg^{2+}$ : 29,3;  $Ca^{2+}$ : 80,9) und Mineralwasser (MW:  $Cl^-$ : 129;  $NO_3^-$ : <0,01;  $SO_4^{2-}$ : 37,0;  $HCO_3^-$ : 1854,0;  $Na^+$ : 574;  $K^+$ : 14,5;  $Mg^{2+}$ : 60,5;  $Ca^{2+}$ : 99,0). Außerdem wurden zwei gängige technische Laugungslösungen des Uranabbaus ( $Na_2CO_3$  und  $H_2SO_4$ ) zum Vergleich eingesetzt.

< Tabelle 2 >

### ***Uranfreisetzungsexperimente***

Zur Charakterisierung des Potentials der reaktiven Materialien zur Uranfreisetzung aus dem Gestein stehen für Batchversuche prinzipiell Stand- und Rührversuche zur Auswahl. Beide Techniken ergänzen sich in der Regel, wobei das Rühren verschiedene Prozesse einleiten bzw. beschleunigen kann (NOUBACTEP 2003). Das Rühren (Rührversuche) kann insbesondere zur mechanischen Zerkleinerung der Reaktanden und somit zu einer erhöhten Reaktivität (größere Oberfläche) führen. Dieses Phänomen wird bei fast stagnierenden Grundwässern nicht vorherrschen. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wurden in dieser Arbeit zwei Typen von Experimenten durchgeführt, bei denen reaktiven Materialien mechanisch nicht beansprucht werden:

Nicht geschüttelte Batchversuche oder Standversuche: Die gewünschte Menge an reaktiven Materialien (U-Gestein und ggf. Dolomit oder Pyrit) wurde in mit 13 mL Laugungslösung (DW, LW, MW, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gefüllte Reagenzgläser gegeben. Nach der gewünschten Reaktionszeit wurden 500 µL der Lösung zur Uranbestimmung sorgfältig abpipettiert (nicht filtriert). Eine nähere Beschreibung der Vorgehensweise befindet sich in NOUBACTEP ET AL. (2004).

Luft-homogenisierte Batchversuche oder belüftete Standversuche: Bei dieser Versuchsreihe wurde Luftzutritt (Atmosphärendruck) ermöglicht. Die Experimente erfolgten in geschlossenen Glasgefäßen von ca. 100 mL Volumen, die mit Gaszu- und -ableitungen sowie zwei Schliffen versehen waren, um Lösungen entnehmen oder zugeben zu können. Die Luft wurde durch vorgeschaltete Waschflaschen geleitet und so befeuchtet bzw. von Staubpartikeln befreit (NOUBACTEP 2003). Jedes Gefäß enthielt zu Beginn des Experiments 100 mL Leitungswasser, 1,00 g U-Gestein und ggf. 0,75 g Zuschlagsstoffe (Dolomit oder Pyrit). Zu gegebenen Zeiten wurden von den Gefäßen je 1,5 mL Lösung zur Uranbestimmung abpipettiert und das gleiche Volumen an Leitungswasser zugegeben. Redoxpotential und pH-Wert wurden zu ausgewählten Zeitpunkten gemessen.

### ***Analytische Methoden***

Die Bestimmung der Urankonzentration erfolgte mittels ICP-MS [ThermoElemental Winsford, U.K./PQ3-S] am Institut für Geowissenschaften der Universität Jena. Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischem Reinheitsgrad. [Die pH-Bestimmung erfolgte mit einer SenTix 50 pH-Elektrode und einem pH-Meter WTW pH 325.](#) Zur Messung des pH-Wertes wurde das Elektrodenpotential gegen fünf Standard-Pufferlösungen (Fa. Roth) gemäß der neuen IUPAC-Empfehlungen (BUCK ET AL. 2002) kalibriert. Die Messung ist auf ± 0.02 pH-Einheiten reproduzierbar (NOUBACTEP 2003). Krypton-Adsorptions-Isothermen bei 77 K wurden mit Autosorb-1-Instrument (QUANTACHROME) gemessen und die spezifischen

Oberflächen mithilfe des BET-Mehrpunktverfahrens von BRUNAUER ET AL. (1938) abgeleitet.

Vor den Messungen wurden die Proben eine Stunde lang bei 300 °C evakuiert.

Die Standversuche wurden in drei parallelen Versuchsreihen durchgeführt. Die Fehlerbalken in den Abbildungen zeigen die Standardabweichung der Triplikate. Alle Experimente erfolgten bei Raumtemperatur ( $20 \pm 3$  °C).

## **Ergebnisse und Diskussion**

Als Maß für die Charakterisierung der Freisetzung diente die wässrige Urankonzentration (in µg/L) oder die umgerechnete prozentuale Freisetzung (in %) bzw. die umgerechnete Masse (in mg). Sie bezieht sich entweder auf die ausgerechnete Uranmasse im eingewogenen Gestein oder auf die operationell definierte „maximale auslaugbare Uranmenge“ unter gegebenen experimentellen Bedingungen.

### ***Einfluss der Partikelgröße***

Zur Charakterisierung des Einflusses der Partikelgröße auf die Uranfreisetzung wurde eine Siebanalyse durchgeführt (Tabelle 1). Die Partikelgröße hat eine große Bedeutung für die Auflösung von Mineralien (z.B. REICHE P. 1950). Die spezifische Oberfläche von Partikeln stellt ein gebräuchliches Feinheitsmerkmal dar. Sie ist umgekehrt proportional zur Partikelgröße. Nach der gängigen Annahme gilt: Je feiner die Partikel sind, desto einfacher ist die Auflösung (chemische Verwitterung durch Wasser und/oder Luft). In dieser Arbeit wurden vier Korngrößenklassen (alle < 1 mm, Tabelle 1) in Standversuchen für zwei Wochen eingesetzt. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen.

< Tabelle 3 >

Nach der obigen Annahme sollte die Reaktivitätsreihe wie folgt abnehmen:  $d_1 > d_2 > d_3 > d_4$ .

Diese Reihenfolge gilt strenggenommen nur im Experiment mit 0.1 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Tabelle 3).

In den Systemen mit Leitungswasser und 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war die Reaktivitätsreihe:  $d_1 > d_2 \cong d_3 > d_4$  (Tabelle 3). Tabelle 1 zeigte schon eine Abnormalität in der Änderung der spezifischen Oberfläche mit der Partikelgröße für das zweite Gestein ( $S_2$ ). Dieses weist auf andere Effekte hin (z.B. mineralogischer Art), welche die Auflösung des Gesteins beeinflussen. Weitere Untersuchungen waren aufgrund der begrenzten Probenmenge nicht möglich. Es ist jedoch bekannt, dass bei abnehmender Partikelgröße, i.d.R. unterhalb von ca. 50  $\mu\text{m}$ , die durch Schwingungen übertragbaren Massenkräfte meist durch Adhäsions- bzw. Kohäsionskräfte dominiert werden. Dadurch haften die Partikel aneinander. Derartige Effekte können z.B. bedingt durch Feuchtigkeit auch bei wesentlich höheren Partikelgrößen (hier  $> 150 \mu\text{m}$ ) auftreten.

Tabelle 3 zeigt, dass in allen Fällen weniger als 50 % der ursprünglichen Uranmenge ausgelaugt werden konnte, selbst mit einem starken Laugungsmittel wie 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (43 %). Die Laugungsrate im Leitungswasser, welches natürliche Sickerwasser (Regen) simulieren sollte, variierte zwischen 8 und 13 %. **Diese Beobachtung veranschaulicht die Ineffizienz der Schadstofflaugung aus natürlichen Materialien (z.B. Erzgestein, Sediment) durch natürliche Wässer und damit auch die begrenzte Wirksamkeit der sogenannten „pump-and-treat“-Methode (BAYER ET AL. 2004, MACKAY & CHERRY 1989, MCMURTY & ELTON 1985, NYER ET AL. 1996).** Bei diesem Verfahren ist die Effizienz noch geringer als im Laborversuch, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass sämtliches Wasser im Kontakt mit uranführendem Material wegen der Heterogenität in der Durchlässigkeit quantitativ ausgetauscht wird. Ferner verringern in der Natur die Präsenz anderer Minerale und organischer Substanzen auf Grund der Sorption die Laugungsfähigkeit des Wassers. Die Wasserzusammensetzung, insbesondere der Carbonatgehalt ( $[\text{HCO}_3^-]$  oder  $P_{\text{CO}_2}$ ) wird dabei die ausschlaggebende Rolle spielen.



### *Einfluss des Carbonatgehalts*

Gezielte Prozesse, welche die Urangewinnung aus dem Erzkörper ermöglichen, sind bekannt und werden in der Urangewinnung eingesetzt (z.B. PETERS 1978, SMIRNOV & MATVEEV 2001). Um die Uranbindungsstärke an Geomaterialien zu charakterisieren, werden verschiedene technische Laugungslösungen bestimmt und eingesetzt (e.g. BRAITHWAITE ET AL. 1997, DUFF ET AL. 1997, FREDERIKSON ET AL. 2000, KAPLAN & SERKIZ 2001, LIU ET AL. 2004, POSEY-DOWTY ET AL., 1987). Alle diese operationellen Lösungen sind aggressiver als natürliches Wasser. Um die Laugungsfähigkeit verschiedener natürlicher Wässer für das eingesetzte Gestein zu charakterisieren, wurden drei Wassertypen in dieser Arbeit getestet (Tabelle 2); die Ergebnisse wurden mit den technischen Laugungen (0.1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verglichen (Tabelle 4, Abbildung 1).

< Tabelle 4 >

Die Ergebnisse in Tabelle 4 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Auflösung des Gesteins bewirkt eine geringfügige pH-Anhebung, bei  $\text{pH}_i < 7$  und eine geringfügige Senkung für  $\text{pH}_i > 7$ . Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Gesteinsauflösung keine größere Auswirkung auf den pH-Wert hat. Die chemische Zusammensetzung des Gesteins (81,3 % SiO<sub>2</sub>) unterstützt diese Aussage.

< Abbildung 1 >

- Die Laugungsrate in natürlichen Wässern variiert zwischen 0,3 und 5,0 %, während diese Rate für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,2 bzw. 24 % beträgt (Abbildung 1).

Es ist bemerkenswert, dass die Uranlaugungsrate im eingesetzten Mineralwasser (MW;  $\text{pH}_i$  6,87) größer als in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $\text{pH}_i$  11,47) ist, obwohl der Vergleich der Molarverhältnisse [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] zu [U] in beiden Systemen darauf hinweist, dass im System mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> viermal mehr Carbonationen zur Urankomplexierung zur Verfügung stehen als im Mineralwasser (MW). Dieses Ergebnis kann mit dem Trend zur Uran-Mitfällung bei höheren pH-Werten begründet werden. **Es ist anzunehmen, dass ein Teil des in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufgelösten Urans z.B. als Na-Uranat**

( $\text{Na}_2\text{UO}_4$ ) wieder ausfällt. Diese Annahme wird durch die Auflösungsrate des  $\text{SiO}_2$  in verschiedenen Lösungen bekräftigt (Tabelle 4). Demnach löst sich das Gestein ( $> 80\% \text{ SiO}_2$ ) mit zunehmendem pH-Wert besser.

Angesichts der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Mineralwasser (MW; 11 % zu 69% Standardabweichung in Abbildung 1) können ausgewählte  $\text{HCO}_3^-$ -reiche Wässer (Mineralwässer und sogenannte Heilwässer nach ZANGER 2002) als Alternative zu technischen Carbonatlösungen für Laugungsexperimente für Umweltzwecke vorgeschlagen werden. Die Laugungsrate in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist deutlich höher, hat jedoch keine Umweltrelevanz. Daher wurde diese in den jeweiligen gegebenen experimentellen Bedingungen als Bezugsgröße für die Definition der relativen prozentualen Uranfreisetzung eingesetzt (Abbildung 1).

### ***Einfluss des Sauerstoffs***

Zur Abschätzung des Sauerstoffeinflusses wurden zwei Experimente durchgeführt. Das erste bestand in einem Standversuch im Leitungswasser mit einer frischen Gesteinsprobe und einer Probe, die ein Jahr unter Laborbedingungen aufbewahrt worden war. Es wurde angenommen, dass unter letzteren Bedingungen der Luftsauerstoff vorhandenes Uran (IV) teilweise oxidiert und dessen Auflösung begünstigt (LANGMUIR 1978). Die Ergebnisse zeigen eine ca. achtmal größere Laugungsrate für die „gealterte Probe“ ( $P_U = 2,2\%$  gegen  $0,3\%$  für die „frische Probe“). Es wird jedoch ausdrücklich betont, dass diese Beobachtung keinen klaren Nachweis für U(IV)-Oxidation darstellt; vielmehr handelt es sich hierbei um **Komplexprozesse der Verwitterung** an der Luft.

Der zweite Versuch bestand in parallelen belüfteten Experimenten ( $P_{\text{O}_2} = 20\%$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 0,035\%$ ) und in einer Glove-Box ( $P_{\text{O}_2} = 2\%$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 0,0035\%$ ). Der  $\text{CO}_2$ -Druck in der Glove-Box wurde nicht gemessen. Da der  $P_{\text{O}_2}$  jedoch durch Spülen der Box mit  $\text{N}_2$  eingestellt wurde, reduzierte sich der  $\text{CO}_2$ -Druck im gleichen Verhältnis wie der  $\text{O}_2$ -Druck. Der Versuch

wurde mit einer frisch gemahlene Gesteinsprobe 2 ( $S_2$  in Tabelle 1) im Jenaer Leitungswasser ( $[HCO_3^-] = 270 \text{ mg/L}$ ) durchgeführt. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse.

< Abbildung 2 >

Aus Abbildung 2 ist zu entnehmen, dass die Laugungsrate bei 20 %  $O_2$  (an der Luft) deutlich höher ist als bei 2 %. Nach ca. zwei Wochen (300 Stunden) erreicht die Lösung in der Glove-Box einen stationären Zustand (Plateau; Abb. 2), während die Urankonzentration im Experiment an der Luft weiter zunimmt. Allerdings muss auch in diesem Fall berücksichtigt werden, dass das Experiment in der Glove-Box praktisch unter Ausschluss von Kohlendioxid ( $CO_2$ ) stattfindet, so dass ebenfalls von keiner klaren U(IV)-Oxidation durch Luftsauerstoff gesprochen werden kann. Mit dieser Versuchsreihe sollten wichtige Aspekte der Uranfreisetzung unter oxidischen Bedingungen charakterisiert werden.

Diese beiden Experimente zeigen jedoch, wie wichtig es ist, die Einflüsse von  $O_2$  und  $CO_2$  getrennt zu betrachten. In der gängigen Literatur sind diese Effekte nicht immer eindeutig unterschieden, zumal, wie oben erwähnt, Erkenntnisse aus der Uranchemie zum Uranabbau direkt auf die Sanierung von urankontaminierten Standorten übertragen werden. Beim Uranabbau (z.B. Untertage) wird dem Grundwasser eine chemische Lösung beigegeben, welche das Uranerz aus dem Nebengestein löst. Bei der Sanierung durch Reaktionswände geht es darum, durch Sickerwasser mobilisiertes Uran in den reaktiven Materialien der Wand zu immobilisieren.

### ***Einfluss der eingesetzten Zusatzstoffe (Dolomit und Pyrit)***

Eine weitere Methode zur Charakterisierung des Einflusses der relevanten Größen auf die Uranfreisetzung besteht darin, das U-Gestein und den jeweiligen reaktiven Zusatzstoff (Dolomit und Pyrit) in belüfteten Batchversuchen ins Gleichgewicht zu setzen. Unter solchen Bedingungen entstehen allmählich gelöstes Uran und reaktive Spezies, die miteinander reagieren. Abbildung 3 stellt die Ergebnisse dar, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

< Abbildung 3 >

- Die Änderungen des pH- bzw.  $E_H$ -Wertes wurden an anderer Stelle diskutiert (NOUBACTEP ET AL. 2004) und zeigten, dass im Referenzsystem (U-Gestein allein) und im System mit Dolomit der pH-Wert während des ganzen Experiments mehr oder weniger konstant und gleich dem des Lösungsmittels (LW; ca. pH 8,3) blieb. Im System mit Pyrit dagegen betrug den Anfangs-pH 6,3<sub>8</sub> und stieg nach 70 Tagen auf 8,0<sub>0</sub> an. Das Redoxpotential zeigte denselben Trend mit einem Endwert von 430 mV (auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen) in sämtlichen Experimenten.
- Die pH-Abnahme im System mit Pyrit ist eine Folge der Pyritoxidation (z.B. WILLIAMSON & RIMSTIDT 1994). Dieser Vorgang bewirkt in der Natur wegen der Versauerung eine Zunahme der Uranlöslichkeit (NOUBACTEP ET AL. 2002). Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen jedoch (begrenzte Pyritmenge, praktisch neutraler pH-Wert) werden aufgelöste  $Fe^{2+}$ -Ionen durch Luftsauerstoff zu  $Fe^{3+}$  aufoxidiert, welches sich in verschiedene Hydroxide ( $Fe(OH)_{3(am)}$ ) mit bekannten Sorptionseigenschaften für Uran (HO & MILLER 1986) umwandelt. Dies erklärt die geringe Urankonzentration im System während der ersten fünf Tage des Experiments. Nach dieser Phase lässt die  $Fe(OH)_3$ -Produktion nach und das freigesetzte Uran geht in Lösung (stationärer Zustand bei der Pyritoxidation und progressive U-Gesteinsauflösung). **Die Urankonzentration steigt folglich kontinuierlich an und gleicht dem Wert des Referenzsystems am Ende des Versuchs.**
- Während der ersten 14 Tage des Experiments ändert sich die Urankonzentration gleichmäßig im Referenzsystem und im System mit Dolomit; danach steigt die Urankonzentration im letztgenannten System kontinuierlich bis zum Ende des Versuchs (70 Tage) an, während das Referenzsystem einen Gleichgewichtszustand nach ca. 50 Tagen erreicht. Diese Beobachtung deutet auf eine langsame Kinetik der Dolomitauflösung hin. Die Erhöhung der Urankonzentration ist eindeutig eine Folge der Dolomitauflösung. Diese bewirkt bekanntlich die Bildung von  $UO_2^{2+}$ -( $CO_3^{2-}$ )-Spezies. Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen (pH 8,1) konnten BERNHARD ET AL. (1996) das Vorhandensein

von ungeladenen löslichen Calcium-Uranyl-Komplexen der Formel  $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \times 10\text{H}_2\text{O}$  nachweisen.

- Die Tatsache, dass nach 70 Tagen das System mit Pyrit eine Urankonzentration aufweist, welche sich im Referenzsystem seit zwei Wochen eingestellt hatte, zeigt, dass beide einen Gleichgewichtszustand erreicht haben. Somit ist  $[\text{U}]_{\text{eq}} = 8300 \mu\text{g/L}$  (8,3 mg/L) die Gleichgewichtskonzentration des Referenzsystems unter diesen experimentellen Bedingungen, welche durch sorptive Eigenschaften des in-situ entstandenen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  erst verzögert im System mit Pyrit erreicht werden könnte.
- Im System mit Dolomit beträgt Urankonzentration nach 70 Tagen  $11700 \mu\text{g/L}$  (11,7 mg/L) und steigt weiter an.

### ***Einfluss der Stilllegung***

Gängige Strategien bei der Risikoabschätzung und Grundwassersanierung bestehen u. a. darin, natürliche Prozesse mit einzubeziehen (natural attenuation) ggf. durch gezielte Unterstützung (enhanced natural attenuation) zu verstärken. Dabei spielen insbesondere mikrobiologische Prozesse beim Abbau organischen Materials und Lösungs-/Fällungsprozessen eine bedeutende Rolle. Zur Nachbildung solcher Verhältnisse wurden die oben beschriebenen Lösungen vier Monate lang nach Abschluss der Experimente (Abschaltung der Homogenisierung nach 70 Tagen) stehen gelassen. Tabelle 5 stellt die Ergebnisse ausgewählter Elemente einer ICP-MS-Analyse zusammen und vergleicht die Urankonzentration mit den Werten am Ende des belüfteten Versuchs (70 Tage).

< Tabelle 5 >

Es zeigt sich, dass die Urankonzentration in allen Fällen um mehr als 65 % gesenkt wurde, jedoch noch deutlich über dem Grenzwert der US EPA bleibt ( $30 \mu\text{g/L}$ ). Im Referenzsystem (Tabelle 5) sind die Pb und Ba Konzentrationen höher als in den Systemen mit Dolomit und Pyrit. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass Sorption und Mitfällung sich senkend auf die Blei- und Bariumkonzentration ausgewirkt haben. Die Tatsache, dass die

Konzentrationen mehrerer Elemente in den Lösungen am Ende der vier monatigen Stilllegung größer als die des Leitungswassers ist, deutet darauf hin, dass die Durchführung solcher Versuche unter Berücksichtigung mehrerer Zielschadstoffe von besonderer Bedeutung für die Untersuchung von geochemischen Prozessen im Labormaßstab sein kann. Der Einfluss der Gesteinsbestandteile auf einzelne Zielschadstoffe kann bei der Auswertung derartiger Versuche besser diskutiert werden. Tabelle 5 zeigt z.B., dass Elemente wie Co, Zn, Rb und Sr einer höheren Konzentration im System mit Dolomit aufweisen als im System mit Pyrit und im Referenzsystem. Für das Element Barium ist die Konzentration im Referenzsystem höher.

### ***Bedeutung für die Umweltforschung***

Diese Arbeit hat gezeigt, dass der Einsatz von natürlichen bzw. naturnahen Wässern Vorteile bei der Untersuchung des Einflusses von  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen auf die Uranfreisetzung aus natürlichen Materialien haben kann. Bei allen eingesetzten Wassertypen wurden vom Hersteller eine Voreisenung vorgenommen, deshalb wäre es viel sinnvoller zusätzlich natürliche Wässer unterschiedlichen Zusammensetzungen (Fe, Ca,  $\text{PO}_4$ ...) einzusetzen, um unter naturnahen Bedingungen deren Einfluß zu charakterisieren. Der Einsatz von Zusatzstoffen (z.B. Apatit), die in der Lage sind, in-situ reaktive Spezies zu produzieren, ist ebenfalls ein weiterzuführendes Experiment. Die parallele Charakterisierung solchen komplexen Systemen auf die Konzentrationsänderung von mehreren Elementen kann zum besseren Verständnis mancher geochemischen Prozesse verhelfen.

### **Schlussfolgerung**

Die erzielten Ergebnisse ergänzen bisherige Erkenntnisse, wonach Uranfreisetzung bzw. -transport im Untergrund und in uranhaltigem Haufwerk hauptsächlich durch Sorption von Uran an Fe/Mn/Ti-Oxiden, Tonmineralen und kohlenstoffhaltigen Verbindungen inhibiert wird. Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Uranmobilisierung aus einem natürlichen Gesteinsmaterial im pH-Bereich 7 bis 9 hängt stark vom Carbonatgehalt ab. Bei einer pH-Erhöhung auf Werte über 10 spielt die Uranmitfällung (z.B. als Uranat) eine größere Rolle. Die Folge ist eine geringere Mobilisierung in 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als im CO<sub>2</sub>-reichen Mineralwasser (MW).
- Die Präsenz von Zusätzen (Carbonatminerale und Pyrit) verzögert die Uranfreisetzung. Während die Verzögerung in Versuchen mit Dolomit sich auf die Anfangsphase beschränkt, bewirkt die Pyritzugabe eine Freisetzungsverzögerung über Wochen hinaus. Diese Beobachtung ist auf die Entstehung einer begrenzten Menge hoch sorptiver Fe(III)-Species bzw. auf die Mitfällung von Uran zurückzuführen.
- Als Mobilisierungsmittel für die Untersuchung der Stärke der Festlegung von Uran in natürlichen Proben können definierte Mineralwassersorten anstelle technischer Lösungen wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingesetzt werden, da erhöhte Carbonatkonzentrationen im natürlichen pH-Bereich erzielt werden. Somit werden natürliche Verhältnisse besser nachgebildet und die Uranmitfällung als Na-Uranate deutlich verhindert.
- Für die belüfteten Standversuche im Leitungswasser wurde unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nach 70 Tagen eine Gleichgewichtsurankonzentration von 8 mg/L erzielt, die ermittelte kinetische Konstante der Uranauflösung betrug  $0,78 \pm 0,11 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  (NOUBACTEP ET AL. 2004).
- Der gleichzeitige Einsatz von U-Gestein und Zusatzstoffen ist für die Charakterisierung geochemischer Prozesse im Labormassstab von besonderer Bedeutung.

### **Danksagung**

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben: DFG-Sa 501/15-1) finanziert. Die Autoren danken Herrn Dipl.-Min. Holger Dienemann vom Institut für Allgemeine Ökologie und Umweltschutz der Technischen Universität Dresden für die

sorgfältige Durchsicht des Manuskripts. Das Manuskript profitierte deutlich von wertvollen Hinweisen zweier anonymer Gutachter. Die ICP-MS Analyse in Tabelle 5 wurden freundlichst von Herrn Dr. Klaus Simon von der Abteilung Geochemie im Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen durchgeführt.

## Literaturverzeichnis

- Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R., Moore, D. (1960): Limits of the natural environments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. – *J. Geol.*, 68: 243–284.
- Bain, J.G., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E. O., Molson, J.W.H., Kahnt, R., Jenk, U. (2001): Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *J. Cont. Hydrol.*, 52: 109-135.
- Bayer, P., Finkel, M., Teutsch, G. (2004): Kombinierte „Pump-and-treat“-Barrieren-Systeme, Teil I: Minimierung der Grundwasserentnahmerate durch hydraulische Zusatzmaßnahmen. – *Grundwasser* 9: 173–180.
- Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., Nitsche, H. (1996): Speciation of uranium in seepage waters from a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). – *Radiochim. Acta*, 74: 87–91.
- Braithwaite, A., Livens, F.R., Richardson, S., Howe, M.T., Goulding, K.W.T. (1997): Kinetically controlled release of uranium from soils. – *Eur. J. Soil Sci.*, 48: 661–673.
- Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. – *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309–319.
- Buck, R.P., Rondinini, S., Covington, A.K., Baucke, F.G.K., Brett, C.M.A., Camoes, M.F., Milton, M.J.T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K.W., Spitzer, P., Wilson, G.S. (2002): Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). – *Pure Appl. Chem.*, 74: 2169–2200.



- Catchpole, G., Kirchner, G. (1995): Restoration of groundwater contaminated by alkaline in-situ leach uranium mining. in: Uranium Mining and Hydrogeology (B Merkel, S. Hurst, E.P. Löhnert & W. Struckmeier eds) GeoCongress I Verlag Sven von Loga Köln/FRG 1: 81–89.
- Chapman, A.N., McKinley, I.G., Franca, P.E., Shea, E.M., Smellie, A.T. (1992): The Poços de Caldas project: an introduction and summary of its implications for radioactive waste disposal. – J. Geochem. Explor., 45: 1–24.
- Clark, D.L., Hobart, D.E., Neu, M.P. (1995): Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. – Chem. Rev., 95: 25–48.
- Duff, M.C., Amrhein, C., Bertsch, P., Hunter, B.D (1997): The chemistry of uranium in evaporation pond sediment in the San Joaquin Valley, California, USA, using X-ray fluorescence and XANES techniques. – Geochim. Cosmochim. Acta, 61: 73–81.
- Edel, H.-G., Voigt, T. (2001): Aktive und Passive Grundwassersanierung - ein Verfahrens- und Kostenvergleich. TerraTech, 1: 40–44.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Liu, C. Duff, M.C., Gorby, A.Y., Li, W.S.-M, Krupkas S.-M. (2000): Reduction of U(VI) in Goethite (α-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. – Geochim. Cosmochim. Acta, 64: 3085–3098.
- Gatzweiler, R., Mager, D. (1995): Altlasten des Uranbergbaus. Der Sanierungsfall WISMUT. – Geowissenschaften 11: 164–172.
- Helling, C. (1999): Hydrochemische Untersuchungen an Müllüberlagerten Urantailings unter dem Aspekt einer effektiven Langzeitüberwachung. Wiss. Mitt. Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, Band 9, 124 S. ISSN 1433–1284.
- Ho, C.H., Miller, N.H. (1986): Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. – J. Colloid Interf. Sci., 110: 165–171.
- Hurst, S., Schneider, P., Meinrath, G. (2002): Remediating 700 years of Mining in Saxony: A Heritage from Ore Mining. – Mine Water and the Environment, 21: 3–6.

- Ivanovich, M., Harmon, R.S. (1992): Uranium Series Disequilibrium. Applications To Earth, Marine And Environmental Sciences. 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford. 910 S.
- Junghans, M., Helling, C. (1998): Historical Mining, uranium tailings and waste disposal at one site: Can it be managed? A hydrogeological analysis. In Tailings and Mine Waste '98, Balkema, Rotterdam:, 117–126.
- Kaplan, D.I., Serkiz, S.M. (2001): Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments. – J. Radioanal. Nucl. Chem., 248: 529–535.
- Kirchheimer, F. (1959a): Über radioaktive und uranhaltige Thermalsedimente, insbesondere von Baden-Baden. – Abh. Geol. Landesamt Baden-Württ., 3: 67 S.
- Kirchheimer, F. (1959b): Die Radioaktivität der Phonolite des Hegaus und das Vorkommen der Uran-Opale. – Hegau, 8: 207–218.
- Köber, R., Ebert, M., Schäfer, D., Dahmke, A. (2001): Kombination von Fe<sup>0</sup> und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser. – Altlasten Spektrum, 2: 91–95.
- Langmuir, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. – Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 547–569.
- Langmuir, D. (1997): Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, 600 S.
- Liu, C, Zachara, J.M., Qafoku, O., McKinley, J.P., Heald, S.M. and Wang, Z. (2004): Dissolution of uranyl microprecipitates in subsurface sediments at Hanford Site, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, 68: 4519–4537.
- Mackay, M.D., Cherry, J.A. (1989): Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. – Environ. Sci. Technol., 23: 630–636.
- McMurty, D.C, Elton, R.O. (1985): New approach to in-situ treatment of contaminated groundwaters. – Environ. Progr., 4/3: 168–170.

- Meinrath, A., Schneider, P., Meinrath, G. (2003): Uranium ores and depleted uranium in the environment - with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany. – *J. Environ. Radioact.*, 64: 175–193.
- Meinrath, G., Volke, P., Helling, C., Dudel, E.G., Merkel, B.J. (1999): Determination and Interpretation of environmental water samples contaminated by uranium mining activities. – *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364: 1191–1202.
- Merkel, B. (2002): Kinetics of Uranium Removal from Water. In “Advanced groundwater remediation” Simon, Meggyes & McDonald (Eds), Thomas Telford, ISBN 0 7277 3121 1; 195–209.
- Morrison, J.S, Metzler, R.D., Carpenter, E.C. (2001): Uranium precipitation in a permeable reactive barrier by progressive irreversible dissolution of zerovalent iron. – *Environ. Sci. Technol.*, 35: 385–390.
- Morrison, J.S., Sprangler, R.R. (1993): Chemical barriers for controlling groundwater contamination. – *Environ. Progr.*, 12: 175–181.
- Neitzel, P.L.; Schneider, P., Hurst, S. (2000): Feldversuche zur In-situ Entfernung von  $\text{Uran}_{(\text{NAT.})}$  und Ra-226 aus Berge- und Flutungswässern. Freiburger Forschungshefte C482 Geoingenieurwesen (TU Bergakademie Freiberg), 196–206.
- Noubactep, C. (2003): Untersuchungen zur passiven in-situ-Immobilisierung von U(VI) aus Wasser. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Wiss. Mitt. Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, Band 21, 140 pp, ISSN1433-1284.
- Noubactep, C. Meinrath, G., Volke, P., Peter, H.-J., Dietrich, P., Merkel, B. (2002): Mechanism of uranium fixation by zero valent iron: the importance of co-precipitation. In *Uranium in the Aquatic Environment*. Merkel, Planer-Friedrich & Wolkersdorfer (Eds); Springer Verlag, Berlin: 577–586.
- Noubactep, C., Meinrath, G., Dietrich, P., Merkel, B. (2003) Mitigating Uranium in Ground Water: Prospects and Limitations. – *Environ. Sci. Technol.* 37: 4304–4308.

- Noubactep, C., Sonnefeld, J., Sauter, M. (2004): Investigation of some Aspects the Uranium Release from a Natural Rock under oxic Natural near Conditions. – Submitted to Environ. Sci. Technol.
- Nyer, E.K., Kidd, D.F., Palmer, P.L., Crossman, T.L., Fam, S., Johns, II F.J., Boettcher, G. S., Suthersan, S.S. (1996): In Situ Treatment Technology. CRC Press, Boca Raton, 329 pp.
- Ohlendorf, F. (1999): Entstehung der radiologischen Altlasten des Bergbaus. In Bundesamt für Strahlenschutz & Sächsisches Staatministerium für Umwelt und Landwirtschaft (Hrsg.): Leitfaden Uranbergbau Sanierung Anlage 2.
- Peters, C. W. (1978): Exploration and Mining Geology. John Wiley & Sons, New York, 696 pp.
- Posey-Dowty, J., Axtmann, E., Crerar, D., Borcsik, M., Ronk, A., Woods, W. (1987): Dissolution rate of uraninite and uranium roll-front ores. – Econ. Geol., 82: 184–194.
- Read, D. (1992): Geochemical modelling of uranium redistribution in the Osamu Utsumi mine, Pocos de Caldas. – J. Geochem. Explor., 45: 503–520.
- Read, D., Lawless, R.J., Sims, R.J., Butter, K.R. (1993): The migration of uranium into peat rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K. – J. Cont. Hydrol., 14: 277–289.
- Reiche, P. (1950): A survey of weathering processes and products. University of New Mexico Press; Albuquerque, 95 pp.
- Reynolds, R.L., Goldhaber, M.B. (1978). Origin of a south Texas roll-type uranium deposit: I. Alteration of iron-titanium oxide minerals. Econ. Geol., 73: 1677–1689.
- Romero, L., Neretnieks, I., Moreno, L. (1992): Movement of the redox front at the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas, Brazil. – J. Geochem. Explor., 45: 471–501.
- Schneider, P., Neitzel, P.L, Osenbrück, K., Hurst, S. (2000): Methoden zur Behandlung von Flutungswässer im Bergbau. Wasser und Abfall, 12: 20–24.

- Smirnov, I.P., Matveev, A.A. (2001): Scientific Principles, Technology, and Equipment for Hydrometallurgical Processing of Uranium and Complex Ores. *Atomic Energy*, 91: 815–823.
- U.S. EPA (2002): Field applications of in situ remediation technologies: permeable reactive barriers. Report prepared by Environment Management Support, Inc. under contract 68-W-00-084, Work Assignment 006 with the U.S. EPA; available at: <http://www.rtdf.org/>.
- Williamson, M.A., J.D. Rimstidt, J.D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5443–5454.
- Zanger, H. (2002): Heilwasser ... das natürlichste aller Naturheilmittel. Ralser & Heller, Erlangen. 307 S.

**Tab 1:** Eingesetzte Partikelgrößen der beiden uranhaltigen Gesteine (U-Gesteine) und deren spezifischen Oberfläche ( $S_i$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ).  $S_2$  stellt die Oberfläche des zweiten U-Gesteins mit ca. 1.2 % U dar; (n.b. = nicht bestimmt).

Korngröße (mm)	0.063 - 0.125	0.250 - 0.315	0.315 - 0.630	0.630 - 1.0
$S_1$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4.66	3.53	n.b.	n.b.
$S_2$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2.03	0.64	2.06	1.81
Code	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$

**Tab. 2:** HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalt und simulierte Bedingungen der eingesetzten Wässer (n.b. = nicht bestimmt). MW ist ein kommerzielles Mineralwasser mit 99 mg/L Ca.

<b>Wasser (Reagent)</b>	<b>Code</b>	<b>[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] (mg/L)</b>	<b>Sim. Bedingungen</b>	<b>Beispiel</b>
<b>Deionisat</b>	DW	n.b.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -armes Wasser	Regenwasser
<b>Leitung</b>	LW	89	gängiges Grundwasser	Sickerndes RegenW.
<b>Mineral</b>	MW	1854	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -reiches Wasser	Moorgrundwasser

**Tab. 3:** Absolute ( $P_U$ ) und relative ( $P_{rel}$ ) prozentuale Änderung der Uranfreisetzung in verschiedenen Lösungen als Funktion der Gesteinspartikelgröße. Die maximale Laugungsrate (100%) wurde in jedem Fall der kleinsten Partikelgröße ( $d_1$ ) zugewiesen. Diese Versuche wurden mit 40 g/L U-Gestein in Standversuchen für zwei Wochen durchgeführt.

	<b>Lösung und prozentuale Laugungsrate (%)</b>					
	<b>LW</b>		<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>		<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
	<b>P<sub>rel</sub></b>	<b>P<sub>U</sub></b>	<b>P<sub>rel</sub></b>	<b>P<sub>U</sub></b>	<b>P<sub>rel</sub></b>	<b>P<sub>U</sub></b>
<b>d<sub>1</sub></b>	100	13	100	17	100	43
<b>d<sub>2</sub></b>	81	10	53	9	68	29
<b>d<sub>3</sub></b>	78	10	40	7	70	30
<b>d<sub>4</sub></b>	61	8	28	5	47	20

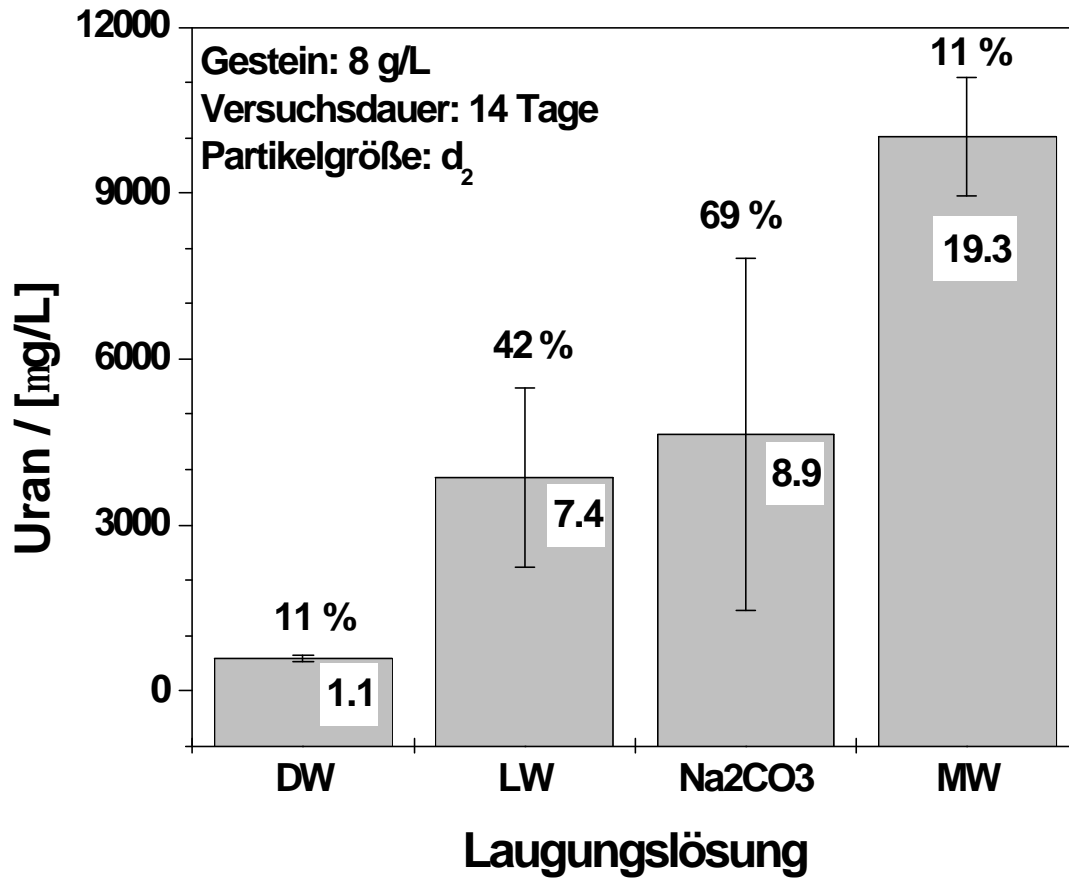


**Tab. 4:** Änderung des pH-Wertes und der Uranlaugungsrate als Funktion der Laugungslösung für zwei Wochen.  $\text{pH}_i$  = Anfangs-pH;  $\text{pH}_f$  = End-pH und  $P_U$  = prozentuale Uranlaugungsrate (%). [Si] ist die Siliziumlaugungsrate von einer reinen  $\text{SiO}_2$ -Phase für 72 Stunden in der jeweiligen Lösung.

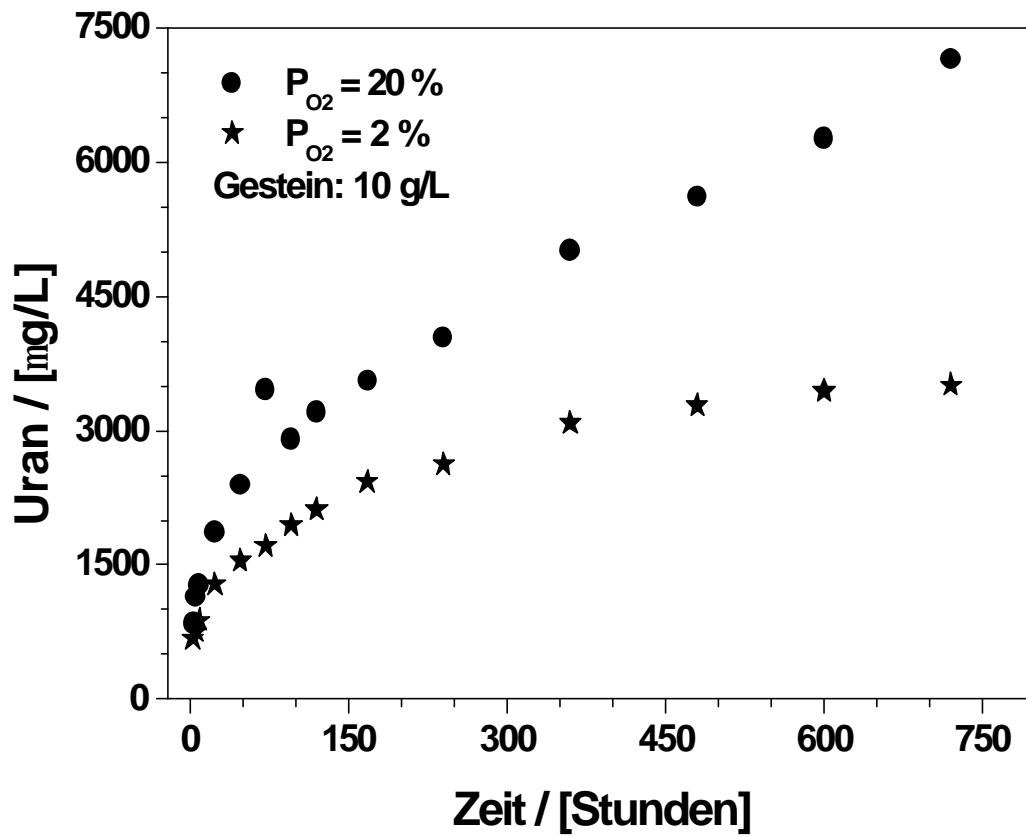
Reagent	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	$\Delta\text{pH}$	[U] (mg/L)	$P_U$ (%)	[Si] (mM/L)
DW	5,8 <sub>6</sub>	7,8 <sub>2</sub>	1,9 <sub>6</sub>	583	0,3	0,12
TW	8,4 <sub>3</sub>	7,7 <sub>7</sub>	-0,6 <sub>6</sub>	3854	2,0	2,09
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	11,4 <sub>7</sub>	11,2 <sub>0</sub>	-0,2 <sub>7</sub>	4634	2,2	10,15
MW	6,8 <sub>7</sub>	6,9 <sub>2</sub>	0,0 <sub>5</sub>	10028	5,0	-
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,0 <sub>9</sub>	1,2 <sub>4</sub>	0,1 <sub>5</sub>	51843	23,9	-

**Tab. 5:** Ergebnisse der ICP-MS Analyse der Proben nach vier Monaten Standzeit nach Ende des belüfteten Experiments (70 Tagen).  $P_U$  (%) ist die prozentuale wässrige Urankonzentration nach der Standzeit bezogen auf die Konzentration nach 70 Tagen. Alle Angaben in  $\mu\text{g/L}$ , n.n. = nicht nachweisbar. Die Zahlen im Klammern (Spalte Element) geben das verwendete Isotop der Messung an. Die Konzentrationen sind aufgrund der Isotopenhäufigkeit errechnet worden.

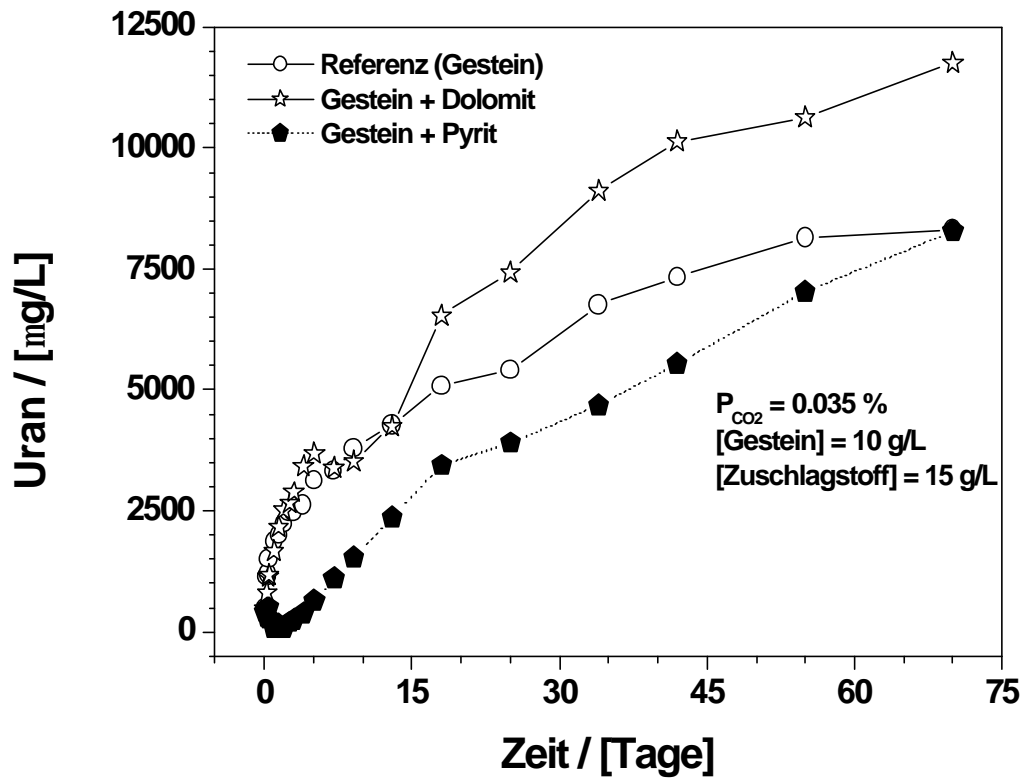
<b>Element</b>	<b>LW</b>	<b>Referenz</b>	<b>Dolomit</b>	<b>Pyrit</b>
<b>Co (59)</b>	0,76	6,92	6,72	7,46
<b>Ni (60)</b>	6,19	39	n.n.	n.n.
<b>Cu (63)</b>	2,12	n.n.	n.n.	n.n.
<b>Zn (66)</b>	21	61	48,3	78
<b>Rb (85)</b>	1,94	29	n.n.	33
<b>Sr (88)</b>	-	960	932	1123
<b>Sb (121)</b>	0,17	6,54	6,61	7,05
<b>Ba (137)</b>	46	90	80	71,57
<b>Pb (208)</b>	0,46	14,5	8,28	n.n.
<b>U (238)</b>	0,97	2918	3624	2765
<b>U<sub>Ende</sub></b>	0,97	8316	11770	8280
<b>P<sub>U</sub> (%)</b>	100	35,1	30,8	33,4



**Abb. 1:** Urankonzentration als Funktion der Laugungslösung für eine Gesteinpartikelgröße von 0.250 - 0.315 mm ( $d_2$ ) und eine Versuchsdauer von 14 Tagen. Das Experiment wurde dreifach durchgeführt, Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen (%) an. Die Werte in den Balken geben die prozentualen relativen Laugungsrate an, bezogen auf die Laugungsrate in  $H_2SO_4$  (0.1 M).



**Abb. 2:** Vergleich der zeitlichen Änderung der Urankonzentration an der Luft ( $P_{O_2} = 20\%$ ;  $P_{CO_2} = 0,035\%$ ) und in einer Glove-Box ( $P_{O_2} = 2\%$ ).



**Abb. 3:** Zeitlicher Verlauf der Urankonzentrationsänderung als Funktion der Zusatzstoffe in belüfteten Batchversuchen für 70 Tage.  $P_{\text{CO}_2}$  ist der Partialdruck von  $\text{CO}_2$ .