

**Ermittlung geochemischer, geomikrobiologischer und
geotechnischer Grundlagen zur In-Situ-Immobilisierung
von Arsen, Uran und Radium durch eine
,Reaktive-Zonen'-Technologie**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der
Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des
akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Diana Burghardt
aus Dresden

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-J. Voigt
Prof. Dr.-Ing. habil. L. Luckner

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2006

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2002 bis 2005 am Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. (DGFZ) im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsprojektes ‚In-Situ-Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus (Altbergbau) unter Nutzung induzierter und mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien‘. Für die Anfertigung dieser Arbeit bildeten die am DGFZ e.V. und am Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden bearbeiteten, interdisziplinären Forschungsthemen sowie die kollegiale Arbeitsatmosphäre eine ausgezeichnete Grundlage. Für letztere möchte ich allen meinen Kollegen sehr danken.

An erster Stelle möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppenleiterin Frau Andrea Kassahun für die Einführung in die Geochemie sowie die Beantragung und Planung des Forschungsprojektes ganz besonders bedanken. Für die Schaffung der wissenschaftlichen, laborativen und technischen Basis zur Anfertigung dieser Arbeit sowie für Rückhalt und Unterstützung bei der Lösung von Problemen sei den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. Ludwig Luckner und Dr. rer. nat. Frank Börner ebenso besonders gedankt.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Voigt als betreuendem Hochschullehrer danke ich für die Möglichkeit zur Einreichung dieser Arbeit am Lehrstuhl für Umweltgeologie der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Schenk, der mir die Möglichkeit gab diese Arbeit an der Universität Mainz zu vollenden, möchte ich hiermit ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Wesentlichen Anteil an den Ergebnissen dieser Arbeiten hatten meine beiden Diplomantinnen Anne Lieber und Elisabeth Stiebitz sowie mein Kollege Lutz Weber, die mir wertvolle Arbeitspartner waren und liebe Freunde geblieben sind. Ihnen und Herrn Martin Hoffmann, der mir bei den laborativen und praktischen Arbeiten nicht nur als studentische (Hilfs-)kraft, sondern auch als ‚rechte Hand‘ zur Seite stand, sei hiermit ganz herzlich gedankt.

Für die Durchführung der laborativen Analysen möchte ich meinen Kolleginnen Michaela Michel, Brigitte Ehrlich und Pia Helming danken. Für nützliche Anregungen und Hinweise danke ich Herrn Dr. Neumann. Nicht zuletzt sei Herr Michael Mede dankend erwähnt, da er mit ‚goldenen Händen‘ jegliches technische Problem zu lösen wusste.

Meinem lieben Reinhard möchte ich für das geduldige Zuhören, die wertvollen Hinweise und letztlich die vielen ‚geopferten‘, gemeinsamen Wochenenden danken.

Inhalt

	Kurzfassung	i
	Abstract	v
1	Einführung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Vorkommen, Verwendung und Toxizität von Uran, Arsen und Radium	3
2.1.1	Uran	3
2.1.2	Arsen	4
2.1.3	Radium	5
2.2	Eisenkorrosion und Eisenhydroxidbildung	8
2.2.1	Elektrochemische Eisenkorrosion	8
2.2.2	Sekundärmineralbildung	8
2.3	Sulfatreduktion und Eisensulfidbildung	10
2.3.1	Mikrobielle Sulfatreduktion	10
2.3.2	Bildung von Eisensulfiden	11
2.4	Möglichkeiten der Schadstoffimmobilisierung	14
2.4.1	Uran	14
2.4.2	Arsen	16
2.4.3	Radium	18
2.5	Erzeugung ‚Reaktiver Zonen‘	19
2.5.1	‚Soil Fracturing‘ (Erzeugung von Rissen in Böden)	19
2.5.2	Nutzung von ‚Fracturing‘-Verfahren zur Untergrundsanie rung	23
2.6	Kolloidrückhalt in natürlichen Böden und Sedimenten	24
3	Untersuchungsmaterialien und -methoden	26
3.1	Auswahl eines Referenzstandortes zur Grundwasser-Gewinnung	26
3.2	Materialien	28
3.2.1	Modellgrundwasser	28
3.2.2	Reaktive Materialien	29
3.3	Laborative Untersuchungen	31
3.3.1	Batchversuche	31
3.3.2	Bench-Scale-u. Technikumversuche zur Eisenpartikelinjektion	33
3.3.3	Bench-Scale-Versuche zum Eintrag reaktiver Gase	37
3.3.4	Säulenversuche zur Schadstoffimmobilisierung	39

3.4	Geochemische Modellierung	45
3.4.1	Erstellung von pH-/E _h -Diagrammen	46
3.4.2	Eindimensionale Stofftransportmodellierung für Säule 2 (bio-naFe)	47
4	Ergebnisse	51
4.1	Ermittlung optimaler Milieubedingungen zur Schadstoffimmobilisierung	51
4.2	Ermittlung der systemdominierenden Prozesse	53
4.2.1	Batchversuche zur Radium- und Uran-Immobilisierung	53
4.2.2	Batchversuche zur Arsen- und Uran-Immobilisierung	55
4.2.3	Wesentliche Erkenntnisse aus den Batchversuchen	65
4.3	Untersuchungen zum In-Situ-Eintrag reaktiver Materialien	68
4.3.1	Prüfung der Injizierbarkeit von Eisenpartikeln	68
4.3.2	Bench-Scale -Versuche zur Eisenpartikelinjektion	70
4.3.3	Technikumversuch zur Eisenpartikelinjektion	71
4.3.4	Bench-Scale- Versuche zur Einspeicherung reaktiver Gase	73
4.3.5	Wesentliche Erkenntnisse zum In-Situ-Eintrag reaktiver Materialien	75
4.4	Bench-Scale-Versuche zum Nachweis der Schadstoffimmobilisierung	76
4.4.1	Durchströmungsversuch zur Uran- und Radium-Immobilisierung	76
4.4.2	Durchströmungsversuche zur Arsen- und Uran-Immobilisierung	79
4.4.3	Modellgestützte Verifizierung des Säulenversuches 2 (bio-naFe)	89
4.4.4	Wesentliche Erkenntnisse aus den Bench-Scale-Versuchen	96
5	Diskussion und Ausblick	98
	Literaturverzeichnis	I
	Abbildungsverzeichnis	X
	Tabellenverzeichnis	XIII
	Abkürzungsverzeichnis	XIV
	Glossar	XX
	Anhang	Anhang-S. 1

Kurzfassung

In Thüringen und Sachsen wurden nach 1945 bis in die neunziger Jahre große Mengen an Uranerzen abgebaut. Die Aufbereitungsrückstände wurden in zahlreiche Halden und industriellen Absetzanlagen (IAA) verbracht. Oftmals weisen diese Anlagen eingeschränkt oder nicht wirksame Basisabdichtungen auf, so dass die Radionuklid- bzw. As- Konzentrationen der entstehenden, kleineren und dezentralen Drainage- und Oberflächenabflüsse häufig die gesetzlich festgelegten Maßnahmenschwellenwerte (300 µg U/L (StrSchV, 2001), 700 Bq ²²⁶Ra/L (SSK,1992), 20-60 µg As/L (LAWA, 2000)) überschreiten. Zur Verhinderung einer weiteren Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser ist es notwendig, die relevanten Altstandorte zu sanieren, wobei für die im Vergleich zu ‚Acid Mine Drainages‘ gering kontaminierten, kleinen Volumenströme der Grund- und Drainagewässer kostengünstige In-Situ-Sanierungstechnologien benötigt werden. Die Ermittlung geochemischer, geomikrobiologischer und geotechnischer Grundlagen für eine solche Technologie, die eine durch Injektion reaktiver (Fe-)Materialien induzierte, nachhaltige und simultane In-Situ-Immobilisierung von Arsen, Uran und Radium zum Ziel hat, war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

In der **ersten Bearbeitungsphase** galt es, die durch den Zusatz reaktiver (Eisen-)Materialien initialisierten, **geochemischen und geomikrobiologischen Prozesse zur Schadstoffimmobilisierung** zu untersuchen. Da die unter aeroben Milieubedingungen gebildeten, voluminösen Eisen(III)hydroxide den Porenraum einer reaktiven Zone verblocken können bzw. als elektrisch nicht leitende Oberflächenpräzipitate die weitere Eisenkorrosion behindern (Noubactep, 2003), wurden aerobe Schadstoffimmobilisierungsprozesse für die zu entwickelnde In-Situ-Sanierungstechnologie nicht fokussiert. Die Nutzung bzw. Stimulation des Stoffumsatzes Sulfat reduzierender Bakterien sollte dagegen einen Schwerpunkt der laborativen Untersuchungen bilden. Durch die anaerobe Eisenkorrosion wird eine Milieureduktion initialisiert und Fe²⁺ bereitgestellt, das mit dem bei der Sulfatreduktion produzierten HS⁻ als Eisen(mono)sulfid gefällt werden bzw. Arsen und Uran durch Sorption oder Mitfällung binden kann. Da mit einer direkten Injektion reaktiver Gase gegenüber flüssigen Kohlenstoffquellen eine bessere In-Situ-Raumwirkung erzielt werden kann (Giese, 2003), sollte insbesondere die Leistungsfähigkeit einer autotrophen Sulfatreduktion zur sulfidischen Schadstoffbindung untersucht werden. Radium, welches bevorzugt durch Mitfällung mit Sulfatphasen bzw. Sorption an Metallhydroxide gebunden wird, kann unter den fokussierten, sulfatreduzierenden Bedingungen nicht immobilisiert werden. Daher wurde als ein weiteres Immobilisierungsszenario eine Ergänzung des Eisen-Zusatzes durch MnO₂ als Fe²⁺-Oxidationsmittel zur anaeroben Eisen(III)hydroxid-Bildung bzw. Radium-Sorption getestet.

Für die Untersuchungen zur Schadstoffimmobilisierung wurden zwei unterschiedliche Eisenmaterialien verwendet als ein langfristig reaktives Eisenmaterial wurde ein **Graugusspulver** (Fa. Maier Metallpulver GmbH, Partikelgröße < 30 µm windgesichtet) ausgewählt, das anders als reine Fe⁰-Materialien Verunreinigungen (Carbide und Silizide) enthält. Durch die Ausbildung von Lokalelementen kann eine frühzeitige Oberflächenpassivierung durch Eisen(III)-Präzipitate vermieden und somit der Fortgang der Eisenkorrosion gesichert werden. **Nano-Eisen** (Fa. Toda Kogyo Europe GmbH, Kolloidgrößen ≈ 0,1µm), welches sich aufgrund

seiner großen Oberfläche gegenüber partikulärem Eisen durch eine wesentlich höhere Reaktivität auszeichnet (Vance, 2003), wurde als zweites Eisenmaterial getestet.

Zur Ermittlung der **Kinetik der Eisenkorrosion** wurden Batchtests mit Modellgrundwasser (Grundwasser der IAA Lengenfeld, welches mit 15 mg U/L und 5 mg As/L aufgestockt wurde) und 0,5 g/L nano-Eisen (naFe) bzw. Graugusspulver (GG) durchgeführt. Die GG-Korrosion setzte nach etwa einer Stunde ein und war nach 14 Tagen noch nicht abgeschlossen. Dagegen war die naFe-Korrosion innerhalb weniger Stunden vollständig, der Umsatz lag mit 136 mg/(g naFe*d) etwa eine Zehnerpotenz über dem GG-Umsatz (15,4 mg/(g GG*d)).

Die **As- und U- Immobilisierung** wurde in Batchtests mit Modellgrundwasser und 3 g/L GG bzw. 0,03 g/L des hoch reaktiven naFe über 105 Tage untersucht. Eine durch Sulfatreduktion induzierte FeS-Bildung bzw. Schadstoffimmobilisierung sollte durch einen Methanol- bzw. H₂/CO₂-Zusatz stimuliert werden. In einem Ansatz mit 3 g/L GG-MnO₂-Gemisch (1:1) sollte eine anaerobe Eisen(III)hydroxidbildung und damit eine anaerobe, abiotische Schadstoffimmobilisierung gefördert werden. Die durch Eisenkorrosion initialisierte **Milieureduktion** konnte im Gegensatz zu den biotischen Ansätzen in keinem abiotischen Ansatz aufrechterhalten werden. Durch den MnO₂-Zusatz konnten Eisenkorrosion und Eisenhydroxidbildung unter O₂-Abwesenheit nachweislich gesteigert werden. Im GG-Ansatz mit autotropher Sulfatreduktion konnte die Eisenkorrosion durch den CO₂-Eintrag intensiviert werden. Die autochthone Mikrobiozönose des Modellgrundwassers war sowohl zur heterotrophen als auch zur autotrophen **Sulfatreduktion** fähig. Die autotrophen Umsatzraten 0. Ordnung (max. 2 mg/(L*d)) lagen dabei unter den heterotrophen (max. 5 mg/(L*d)) und wurden durch die eingetragene H₂-Menge limitiert. In den **Grauguss**-Ansätzen ließen die relativ geringen U- und As-Gehalte der neu gebildeten Eisen-Präzipitate auf einen überwiegend sorptiven Rückhalt schließen. Hierfür standen die bereits im GG enthaltenen Eisenoxide Hämatit bzw. Magnetit oder neu gebildete, amorphe Eisenhydroxide zur Verfügung. Im GG/MnO₂-Ansatz war aufgrund des hohen pH-Wertes (pH 9,4) eine Fällung der UO₂(CO₃)₃⁴⁻-Komplexe als amorphe Ca-U-CO₃-Mischphase wahrscheinlich. Im Präzipitat des GG-Ansatzes mit autotropher Sulfatreduktion wurden durch eine XPS-Analyse Hämatit und FeS₂ indiziert. Das Präzipitat enthielt überwiegend U(VI), jedoch auch geringe Anteile U(IV), welches wahrscheinlich als U-S-Verbindung vorlag. Für Arsen wurde eine mögliche Fe-As- oder As₂S₃-Bindung ermittelt. In den **nano-Eisen**-Ansätzen indizierten die hohen U- und As-Gehalte der Präzipitate eine Fällung eigenständiger Mineralphasen. Röntgenografisch wurde im Präzipitat des abiotischen, anaeroben naFe-Ansatz Metakahlerit (Fe²⁺(UO₂)₂(AsO₄)₂* 8H₂O) nachgewiesen. Im naFe-Ansatz mit heterotropher Sulfatreduktion indizierte die mit der Sulfatabnahme korrelierende As-Abreicherung dessen Mitfällung mit dem gebildeten, röntgenamorphen FeS. Nach dem Fe(II)-Verbrauch wurde As als amorphes Arsensulfid gefällt. Im naFe-Ansatz mit aktiver, heterotropher Sulfatreduktion war der U-Rückhalt höher als in den abiotischen GG-Tests. Gegenüber den GG-Ansätzen wurde die As- und U-Immobilisierungskapazität in den naFe-Ansätzen erschöpft. Diese war jedoch im Vergleich zu den GG-Ansätzen (in mg/g Fe) wesentlich höher.

Die Eignung der (Eisen)materialien (0,5 g/L naFe, GG, MnO₂, GG-MnO₂-Gemisch (1:1)) zur **Radium-Immobilisierung** wurde in Batchversuchen mit saurem, Radium-kontaminierten

Flutungswasser untersucht. Durch die Kombination von MnO_2 -Reduktion und GG-Oxidation konnte die intensivste Milieureduktion und Eisen(III)hydroxid-Bildung sowie die höchste Radium-Anreicherung (22,8 Bq/L) erzielt werden. Die zugesetzten bzw. gebildeten Manganoxide lieferten einen wesentlichen Beitrag zur Radium-Immobilisierung.

Im **zweiten Bearbeitungsabschnitt** waren verfahrenstechnische Grundlagen zur In-Situ-Erzeugung einer ‚Reaktiven Zone‘ (RZ) zu ermitteln, bei der die Eisenpartikel in Suspensionen senkrecht zur Grundwasserströmungsrichtung in den Grundwasserleiter injiziert werden. Im Gegensatz zu permeablen, reaktiven Barrieren (PRB) ist für die RZ-Errichtung kein Aushub von Bodenmaterial erforderlich bzw. können die Eisenpartikel in größere Tiefen eingebracht werden. Der geringere Eisen-Eintrag ($\leq 1 \text{ Ma}\%$ vs. $\geq 20 \text{ Ma}\%$ in PRB's (Simpkin, 2003)) resultiert in einer geringeren Schadstoff-Immobilisierungskapazität. Aus diesen Gründen können RZ zur Sanierung kleinerer und relativ gering kontaminierter Grundwasserabströme des Uranerzbergbaus effizienter sein als PRB's. Weiterhin galt es, die Einspeicherung reaktiver Gase zur (Re-)aktivierung von RZ zu untersuchen.

Es wurden zwei Injektionsversuche im Bench-Scale-Maßstab durchgeführt, bei denen im **Vorfeld der Eisenpartikel-Injektion** ein **pneumatisches oder hydraulisches ‚Soil-Fracturing‘-Verfahren** angewendet wurde, um gut durchlässige Fließkanäle zu erzeugen und damit den Transport der Eisenpartikel in den Porenraum zu verbessern. Nach dem ‚Hydraulic Fracturing‘ (10-minütige H_2O -Spülung, Injektionsrate 50 L/h) bzw. ‚Pneumatic Fracturing‘ (zweiminütige CO_2 -Spülung, Injektionsdruck 3-4 bar) konnten bei der Eisenpartikel-Injektion (Injektionsrate 50 L/h mit 0,25 g NaFe/L bzw. 0,1 g GG ($< 30 \mu\text{m}$)/L) Wirkungsradien $> 20\text{cm}$ erzielt werden. Durch die **injizierten Eisengehalte von 1-3 g Fe/kg Sediment** wurde die hydraulische Leitfähigkeit der erzeugten RZ nicht signifikant vermindert. Das erfolgreich eingesetzte ‚Pneumatic Fracturing‘ wurde anschließend in einem Technikumversuch genutzt, bei dem 2000 L Eisenpartikel-Suspension mit einer Konzentration von 0,2 g/L Fe^0 ($< 10 \mu\text{m}$) und einer Injektionsrate von 800 L/h injiziert wurden. Die CO_2 -Injektion vor bzw. nach der Hälfte der Injektion erfolgte mit 8 bar Druck. Beim Ausbau des 5 m x 5 m –Beckens wurde das injizierte Eisen zumeist bis in 0,1 m Entfernung von der Injektionslanze nachgewiesen, ein Teil wurde jedoch durch den Porenraum des Sedimentes transportiert und dadurch aus dem Versuchsbecken ausgetragen. Der Technikumversuch zeigte, dass die **Anordnung einer Injektionssperre** unmittelbar über dem Injektionsbereich zwingend **erforderlich** ist. Deren In-Situ-Erzeugung sowie die **Optimierung von Injektionsraten und Eisenpartikelgrößen** sollte **Gegenstand eines Folgeprojektes** sein.

Zur Ermittlung **des In-Situ-Einspeicherungs- und Rücklöseverhaltens der reaktiven Gase CO_2 und H_2** wurden zwei Durchströmungsversuche im Bench-Scale-Maßstab durchgeführt. Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit ließ sich H_2 mit 3% des Porenvolumens wesentlich effektiver in den Porenraum des Sedimentes einspeichern als CO_2 (0,6% des Porenvolumens). Unter den rein abiotischen Versuchsbedingungen konnte H_2 erst nach Austausch von 2,6 Porenvolumen vollständig in das strömende Grundwasser zurückgelöst werden, die CO_2 -Rücklösung war bereits nach dem Austausch von 0,6 Porenvolumen vollständig.

Im **dritten und letzten Bearbeitungsabschnitt** galt es, die durch Injektion von Eisenpartikeln und reaktiven Gasen (CO_2 , H_2) induzierten Prozesse zur **Schadstoffimmobilisierung unter Strömungsbedingungen** nachzuweisen. In einem Säulenversuch mit ^{226}Ra -kontaminiertem Flutungswasser konnten durch den Zusatz von 0,6 Ma% GG- MnO_2 -Gemisch (1:1) innerhalb von 46 ausgetauschten Porenvolumen 25 Bq $^{226}\text{Ra}/\text{L}$ vollständig abgereichert werden. Radium wurde bevorzugt an Manganoxide, jedoch auch an Eisenhydroxide sorbiert.

Die Langzeitreaktivität von naFe bzw. GG sowie der Beitrag einer autotrophen Sulfat-reduktion zur Immobilisierung von **Uran und Arsen** wurde in drei Durchströmungsversuchen bei $T = 12^\circ\text{C}$ über 112 Tage bzw. 16 ausgetauschte Porenvolumen untersucht. Hierbei kamen injizierbare Eisenpartikelmengen (2 g GG bzw. naFe/kg Quarzsand) und effizient einspeicherbare H_2 - bzw. CO_2 -Volumina (3 % bzw. 0,6 % des Porenvolumens) zum Einsatz. Jeweils eine naFe- und eine GG-Säule wurden mit autochthonen, Sulfat reduzierenden Bakterien inoculiert, eine weitere GG-Säule wurde als abiotischer Kontrollansatz mitgeführt. Im Ergebnis der Säulenversuche musste zunächst festgestellt werden, dass der Partikel-rückhalte Mechanismus einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung einer Reaktiven Zone hat. So wurden die **< 30 μm großen GG-Partikel**, die durch **Sedimentation** im Porenraum zurückgehalten werden, in der biotischen Grauguss-Säule durch die anliegende Strömung umgelagert, was zur Ausbildung **inhomogen verteilter, Fe-angereicherter Zonen** führte. Im Säulenablauf war keine signifikante Sulfatabnahme messbar. Es konnte nachgewiesen werden, dass der größte Teil des Zulaufwassers die reduzierten, Fe-angereicherten Zonen mit aktiven, Sulfat reduzierenden Bakterien umströmt hatte. Während der Arsen-Rückhalt bis zum Versuchsende vollständig war, wurden nach dem 7. ausgetauschten Porenvolumen im Säulenablauf 4-2 mg U/L analysiert.

In der **biotischen naFe-Säule** war die Ausbildung einer **homogenen reaktiven Zone** zu beobachten, was auf den adsorptiven Rückhalt der 0,1 μm großen nano-Eisen- Kolloide an den Sedimentoberflächen zurückgeführt werden konnte. Die naFe -Korrosion war wiederum deutlich intensiver als die GG-Korrosion. Über die gesamte Versuchszeit wurde kein Fe^{2+} ausgetragen. Anhand einer PhreeqC- Stofftransportmodellierung konnte gezeigt werden, dass Siderit (FeCO_3) übersättigt war. Dessen Fällung stellte einen Fe^{2+} -Speicher dar, der zugunsten einer späteren FeS-Fällung wieder anteilig aufgelöst werden konnte. Weiterhin konnte eine autotrophe Sulfatreduktion (Raten 0. Ordnung 5,4 - 8mg/L*d) eindeutig nachgewiesen werden, wobei der Sulfatumsatz durch die eingespeicherten H_2 -Volumina limitiert wurde. Über die gesamte Versuchszeit erfolgte ein vollständiger As- und U-Rückhalt. Modellgestützt konnte die Fällung von Metakahlerit ($\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) als möglicher Immobilisierungsprozess aufgezeigt werden. In der **abiotischen Grauguss-Säule** waren Eisenkorrosion und Milieureduktion weniger intensiv als im biotischen Parallelversuch. Offenbar hatte die Eisen(III)hydroxidbildung zu einer Passivierung der Fe-Oberflächen geführt. Arsen konnte während der gesamten Versuchszeit vollständig zurückgehalten werden. Der U-Rückhalt war deutlich geringer als in der biotischen GG-Säule.

Abstract

The intensive uranium ore mining in Eastern Germany has devised many abandoned mine processing sites with hydraulic connections to aquifers. They resulted in smaller and decentralised groundwater run-offs contaminated with Arsenic (As) and radionuclides including Uranium (U) and Radium (Ra). In order to prevent an ongoing contamination of ground- and surface water, relevant sites need to be restored. Since conventional water treatment methods require high costs and the disposal of concentrated residues, cost-effective and lasting in-situ-treatment methods are needed.

Therefore, a main focus of this work should be investigations on As-, U- and Ra- immobilisation using injectible reactive (iron) materials and a stimulated sulphate reduction, respectively. Batch and column tests with grey cast iron ($\leq 30 \mu\text{m}$), nano scale iron ($\leq 1 \mu\text{m}$) as well as MnO_2 ($\leq 63 \mu\text{m}$) were used to evaluate appropriate immobilisation procedures.

The combination of injectible amounts of grey cast iron (gcFe) or nano scale iron (naFe) and a stimulated, autotrophic sulphate reduction have proven most effective for anaerobic As- und U- immobilisation. Thereby, the autotrophic sulphate reduction was limited due to available amounts of H_2 . By means of column tests with 0,2 wt% iron material, the particle retention mechanism was found to be important for a 'reactive zone' formation and their hydraulic conductivity. Due to its particle size, gcFe was deposited in the pore space by sedimentation. Thus, a particle displacement caused the formation of cluster like structures in the biotic gcFe column. Effluent- and pore water as well as sediment analyses indicated, that most influent water did not react in the iron enriched and reduced clusters. However, gcFe showed a lasting and constant corrosion. Because of its adsorptive retention on the sediment surface, the injection of naFe resulted in the formation of a homogenous reactive zone without significant permeability change as well as a temporary and intensive corrosion. Nevertheless, the produced ferrous iron could be retained in the system by siderite precipitation. In favour of an iron monosulphide precipitation, siderite could be dissolved stepwise.

The suitability of 0.5 g/L gcFe, naFe, MnO_2 or a gcFe/ MnO_2 -mixture (1:1) for an anaerobic ^{226}Ra -immobilisation was investigated in a batch test serie. The $^{226}\text{Radium}$ - retention was most effective due the gcFe/ MnO_2 -mixture. In a column test with 0.6 wt% of this mixture, Radium was mostly occluded in manganese oxides, but also in iron hydroxides. Therewith, MnO_2 could promote iron hydroxide formation under reducing environmental conditions resulting in an increased pollutant retention capacity.

On the second part of this work, the technical basics for a 'reactive zone' (RZ) method should be determined, where all reactive materials are inserted in the aquifer by injection. In contrast to Permeable, Reactive Barriers, this technology is more flexible and no excavation is required. Hence, RZ are efficient for sites with smaller, decentralised groundwater run-offs. An appropriate injection technology for particulare iron materials were worked out in injection tests in bench- and pilot plant scale. First positive results on iron particle injection were achieved with the aid of a 'pneumatic fracturing' using carbon dioxide as fracturing gas in order to create highly permeable flow paths prior to the injection. In the bench-scale tests, the injection range clearly exceeded the test-barrel radius (22 cm). About 1-3 g Fe/kg sediment could be injected without hydraulic conductivity loss of the created, 'reactive zone'. However, further test are needed for a field-scale-applicable technology.

1 Einleitung

In Thüringen und Sachsen wurden nach dem Ende des zweiten Weltkrieges bis in die neunziger Jahre große Mengen an Uranerzen abgebaut. Die Rückstände der Uranerzaufbereitung wurden in über 40 Halden und 14 industrielle Absetzanlagen (IAA) verbracht. Oftmals weisen diese Anlagen eingeschränkt oder nicht wirksame Basisabdichtungen auf, so dass eine Kontamination der abstromigen Grundwasserleiter mit Radionukliden und Arsen entstehen kann. Anorganische Arsenverbindungen sind in der Lage, den DNA- Reparaturmechanismus zu hemmen, womit die Entstehung von Haut-, Leber- Lungen- und Lymphknotenkrebs begünstigt wird. Uran wirkt stark chemotoxisch, d.h. seine Aufnahme führt zu Leber- und Nierenschäden, inneren Blutungen und genetischen Veränderungen. Mit der Ingestion von ^{226}Ra Radium kann eine strahleninduzierte Krebs- bzw. Leukämieerkrankung oder eine Erbgutschaden verursacht werden. Die Drainage- und Oberflächenabflüsse überschreiten oftmals gesetzlich festgelegte Grenzen für Gewässereinleitung von Radionukliden bzw. Maßnahmenschwelwerte für Schwermetalle und Arsen bei Grundwasserkontaminationen (Tab. 1-1).

Tab. 1-1 Grenz- und Überwachungswerte für Arsen, Uran und Radium in Grund- und Trinkwasser

Quelle	Arsen	Uran	Radium ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$)	Gesamtaktivität	Gesamtdosis
	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[mBq/L]	[mBq/L]	mSv/a

Freigrenzen und Maßnahmenschwelwerte für Grundwasserkontaminationen

(StrSchV, 2001)/(SSK 1992)	-	300	700 + 700	-	$1^1 / 20^2$
(LAWA, 2000)	20 - 60	-	-	-	-
(VOAS (DDR), 1984)	-	160	-	-	-

Trinkwassergrenzwerte bzw. vorläufige Richtwerte (WHO/ Uran)

(WHO, 2004)	10	15	-	100 ($\Sigma\alpha$ ohne ^{222}Rn)	-
(US-EPA, 2003)		$30^3/44^4$	$\Sigma 185$	-	-
(TVO (BRD), 2001)		-	60 + 80	-	0,1

1) max. zusätzliche Strahlenbelastung für Bevölkerung 2) max. zusätzliche Strahlenbelastung für beruflich strahlenexponierte Personen

3)...für Radionuklide im Trinkwasser 4)...Grundwasser-Standard für Sanierungsmaßnahmen und Altstandorte des Uranerzbergbaus

Zur Verhinderung einer fort dauernden Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser ist es notwendig, relevante Altstandorte zu sanieren. Konventionelle Techniken wie Umlagerung von kontaminiertem Material, Entwässerung und Bau von Zwischen- bzw. Endabdeckungen sind sehr kostenintensiv und z.T. von eingeschränkter Dauerhaftigkeit. Eine technische on-site Aufbereitung belasteter Grund- bzw. Drainagewässer, die neben umfangreichen bautechnischen Maßnahmen nach einer Entsorgungslösung für die hoch belasteten Rückstände verlangt, ist nur für große Volumenströme bzw. hoch kontaminierte Wässer ökonomisch sinnvoll. Vergleichsweise niedrig belastete Wässer, deren Schadstoffkonzentrationen die geltenden Richtwerte überschreiten, treten jedoch sehr zahlreich und lokal begrenzt bzw. mit zeitweilig geringen Volumenströmen auf. Insbesondere zur Behandlung dieser, relativ gering kontaminierten und dezentralen Grund- und Drainagewasserabströme werden alternative,

kostengünstige Sanierungstechnologien benötigt. Die Entwicklung einer solchen Technologie zur dauerhaften und simultanen In-Situ-Immobilisierung von Uran, Arsen und Radium in sekundären Vererzungen und an Mineralphasen war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

In einem ersten Bearbeitungsabschnitt waren zunächst die geochemischen und geomikrobiologischer Grundlagen zur Uran-, Arsen- und Radium-Immobilisierung zu ermitteln. Hierfür sollten injizierfähige, langzeitlich reaktive Materialien sowie Stoffumsätze autochthoner Mikroorganismen genutzt werden. Mit dem Zusatz partikulärer Eisenmaterialien wurde eine initiale Milieureduktion und eine Fe^{2+} -Produktion angestrebt. Zur Konservierung des reduktiven Milieus sowie zur Bereitstellung von Sorptionsplätzen für Uran, Arsen und Radium sollten Fe^{2+} -Oxidationsmittel bzw. eine biotisch induzierte Eisensulfidbildung genutzt werden. Die Stoffumsätze autochthoner, Sulfat reduzierender Bakterien waren dabei durch Zusatz geeigneter C-Quellen bzw. H- Donatoren zu stimulieren, wobei besonderes Augenmerk auf dem Einsatz reaktiver Gase zur Stimulation einer autotropher Sulfatreduktion lag. Aufgrund ihrer, gegenüber flüssigen C-Quellen besseren In-Situ-Raumwirkung erscheint die Nutzung reaktiver Gase für In-Situ-Behandlungsmethoden sehr attraktiv.

Im zweiten Bearbeitungsabschnitt waren verfahrenstechnische Grundlagen für den Eintrag partikulärer, reaktiver Materialien in den Untergrund zu ermitteln. Hierbei wurde die In-Situ-Erzeugung einer ‚Reaktiven Zone‘ (RZ) (Abb. 1-2 und 1-3) favorisiert, bei der alle reaktiven Materialien in Form von Suspensionen über Lanzen senkrecht zur Grundwasserströmungsrichtung in den Grundwasserleiter eingebracht werden. Im Gegensatz zu permeablen, reaktiven Barrieren (PRB) ist für die Errichtung von RZ kein Aushub von Bodenmaterial erforderlich bzw. kann das reaktive Material in größere Tiefen eingebracht werden. Weiterhin beträgt der Zusatz injizierfähiger, reaktiver Materialien in RZ $\leq 1 \text{ Ma}\%$ (Simpkin, 2003).

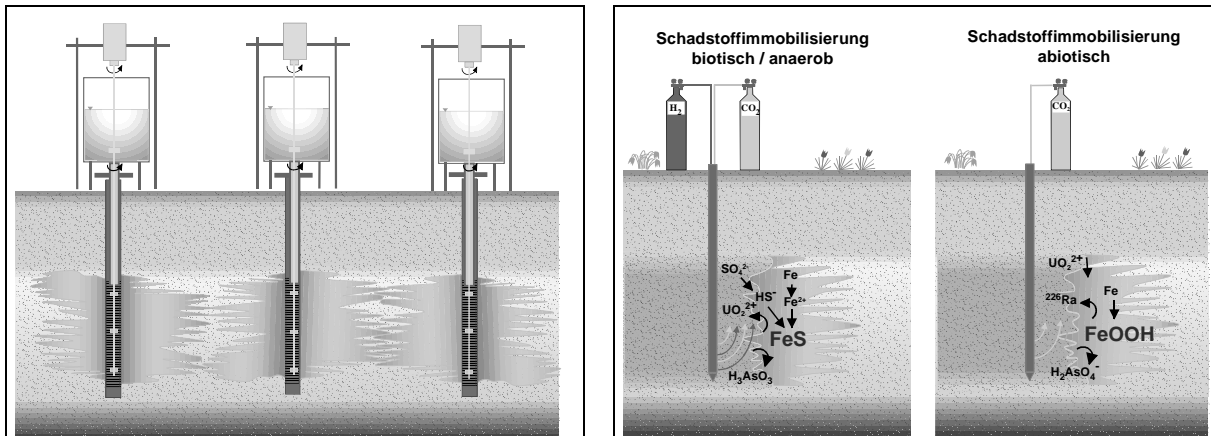


Abb. 1-2 Ausbildung einer In-Situ-Behandlungszone **Abb. 1-3** (Re)Aktivierung durch reaktive Gase

In Bench-Scale- und Technikumversuchen sollten injizierbare, d.h. die hydraulische Leitfähigkeit der reaktiven Zone nicht negativ beeinflussende Eisenmengen bzw. -partikelgrößen bestimmt werden. Außerdem waren Wirkungsradien der Eisenpartikelinjektion und effizient in den Porenraum einspeicherbare Volumina reaktiver Gase zu ermitteln. Abschließend galt es, die Wirkung der injizierbaren Eisenpartikelmengen bzw. effizient einspeicherbarer Volumina reaktiver Gase auf die Schadstoffimmobilisierung unter Strömungsbedingungen zu testen.

2 Grundlagen

2.1 Vorkommen, Verwendung und Toxizität von Uran, Arsen und Radium

2.1.1 Uran

Vorkommen Uran ist ein Schwermetall der Actinoide mit einer Atommasse von 238,03 g/mol. Die drei bekannten, natürlichen Uranisotopen ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U sind in Tab. 2.1.1-1 charakterisiert. In der Erdkruste ist Uran mit etwa 4 mg/kg relativ häufig vertreten (Falbe, 1995). Von den ca. 200 bekannten Uranmineralen haben nur sehr wenige eine wirtschaftliche Bedeutung. Dazu gehören z.B. Uraninit (UO_2^0), Coffinit (USiO_4) und Autunit ($(\text{Ca}(\text{UO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12 \text{H}_2\text{O})$). In Abhängigkeit vom Urangehalt der wasserführenden Gesteine treten im nativen Grundwasser Urankonzentrationen von < 1 bis 100 $\mu\text{g/L}$ auf (www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/uran_index.htm). Bei der Uranerzaufbereitung verbleiben signifikante Urangehalte im residualen Feinkorn, welches in Tailings und Halden verbracht wird. Bei einer nicht wirksamen Untergrundabdichtung der Halden kann es zu einer Auswaschung von Uran in das abströmende Grundwasser bzw. den Vorfluter kommen. In Ostdeutschland befinden sich Uranerzhalden im Erzgebirge (Mechelsgrün-Zobes), im Vogtland (Lengenfeld) und in Thüringen (Ronneburg).

Tab. 2.1.1-1 Charakterisierung der natürlich vorkommenden Uran-Isotope

Isotop	Strahlung	Halbwertszeit	Relative Häufigkeit %	Entstehung
^{234}U	α	$2,446 \cdot 10^5$ Jahre	0,005	Uran- Zerfallsreihe
^{235}U		$7,038 \cdot 10^8$ Jahre	0,720	Actinium- Zerfallsreihe
^{238}U		$4,468 \cdot 10^9$ Jahre	99,275	Mutternuklid U- Zerfallsreihe

Speziation im Grundwasser Im wässrigen System kommt Uran überwiegend als vier- und sechswertige Spezies vor. Die Oxidationsstufe bestimmt Mobilität und Toxizität der Uran-spezies wesentlich. Während das Uran unter stark reduzierenden Bedingungen als schlecht lösliches, vierwertiges UO_2^0 aus der aquatischen Phase abgereichert wird, liegt es unter leicht reduzierenden sowie oxidierenden Bedingungen in gut wasserlöslichen und damit besonders toxischen Uran(VI)-Verbindungen vor. In karbonatreichen Wässern werden bevorzugt gut wasserlösliche Uranylcarbonat-Komplexe gebildet. Besonders im alkalischen pH-Bereich wird durch diese Carbonatkomplexierung die Uran-Immobilisierung beeinträchtigt.

Verwendung Uran wird vorwiegend zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken genutzt. Hier wird angereichertes Uran (3 % ^{235}U , 97 % ^{238}U) eingesetzt, um eine Kettenreaktion aufrechterhalten zu können. Uran wurde auch in jüngster Vergangenheit oftmals zur Herstellung von Munition eingesetzt, welche durch die hohe Dichte des Urans seine zerstörerische Wirkung erhält. Zur Herstellung dieser Munition wird angereichertes Uran (0,2 % ^{235}U , 99,8 % ^{238}U) verwendet, ein Abfallprodukt aus der Herstellung von Kernbrennstoff für Atomkraftwerke (www.physik.uni-oldenburg.de/Docs/puma/radio/Uran_Munition.html). Aufgrund seiner hohen Dichte wird das um seinen ^{235}U -Anteil angereicherte Uran auch als Werkstoff in der Luft- und Raumfahrt, als Katalysator-Zusatz und als Farbstoff eingesetzt (Falbe, 1995).

Toxizität des Urans Uran wirkt stark chemotoxisch, d.h. es führt bei Ingestion oder Inhalation von Stäuben zu Nieren- und Leberschäden, inneren Blutungen sowie genetischen Veränderungen. Dabei sind die Uran(VI)-Verbindungen aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit gegenüber den schwerlöslichen U(IV)-Oxiden wesentlich toxischer (Falbe, 1995).

Beim Einsatz von Uran in Munition entstehen durch dessen Schmelzen, Zerstäubung und Entzündung Uranpartikel und Uranoxide, welche wiederholt durch Aufwirbelung als Aerosole und Stäube in die Umgebungsluft gelangen, wodurch Menschen, die sich am Ort der Einschläge aufhalten, radioaktiver Strahlung ausgesetzt werden (www.physik.uni-oldenburg.de/Docs/puma/radio/Uran_Munition.html)

Die natürlichen Uranverbindungen weisen als α -Strahler bzw. aufgrund der extrem langen Halbwertszeiten eine geringere radiotoxische Wirkung auf als ihre zum Teil deutlich kurzlebigeren Tochternuklide. Die wichtigsten Tochternuklide des ^{238}U sind ^{234}Th orium, ^{226}Ra dium und ^{222}Rn radon. Letzteres ist besonders aufgrund seiner an Aerosol-Partikeln gebundenen, stark strahlenden und kurzlebigen Zerfallsprodukte (Po, Pb- und Bi-Isotope) gefährlich. Bei Inhalation von gasförmigem Radon, welches eine Halbwertszeit von nur 3,8 Tagen besitzt, besteht ein bis zu 45fach höheres Lungenkrebsrisiko (Falbe, 1995).

2.1.2 Arsen

Vorkommen Arsen ist ein Halbmetall mit einer Atommasse von 74,92 g/mol. Natürliches Arsen besteht ausschließlich aus dem stabilen Isotop 75 (Falbe, 1995) In der Erdkruste liegt der durchschnittliche Arsengehalt zwischen 1,5 und 2 mg/kg, deutlich höhere Gehalte treten in Kohlen (bis zu 2000 mg/kg) und Eisenerzen (bis zu 400 mg/kg) auf. Es sind etwa 245 Arsen-führende Minerale bekannt. Die Arsenminerale mit der größten Bedeutung sind Arsenopyrit ($\text{FeAs}_{0,9}\text{S}_{1,1} - \text{FeAs}_{1,1}\text{S}_{0,9}$), Realgar (AsS), Auripigment (As_2S_3), Löllingit (FeAs_2) und Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Als elementares, sogenanntes ‚graues Arsen‘ kommt es sehr selten vor. Mikroorganismen sind in der Lage, anorganische Arsenverbindungen durch Bioalkylierung in organische Verbindungen einzubauen. Monomethylarsenat (MMAA, $\text{CH}_3\text{As(V)O}_3^{2-}$) und Dimethylarsinat (DMAA, $(\text{CH}_3)_2\text{As(V)O}_2^-$) werden dabei am Häufigsten gebildet.

Im Bergbau wird Arsen in den Rückständen akkumuliert, welche in Halden und Tailings verbracht werden. Bei Kohleverfeuerung und Erzverhüttung (insbesondere Kupferverhüttung) wird Arsen insbesondere im Rauchgas, aber auch in den festen Rückständen angereichert. Das als As_4O_6 volatilisierte Arsen kondensiert anschließend an Staub- und Flugaschepartikeln und kann in dieser Form über sehr große Distanzen transportiert werden. (Rüde, 1996).

Speziation im Grundwasser In seinen Verbindungen tritt Arsen in den Oxidationsstufen +5, +3 und -3 auf. In Grundwässern treten zumeist Arsenat- (As(V) -) und Arsenit (As(III) -) Verbindungen auf. Dabei sind, anders als beim Uran, die reduzierten anorganischen Arsenverbindungen (H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}) mobiler und damit toxischer als die oxidierten anorg. Arsenverbindungen (H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) (Rüde, 1996)

Verwendung Arsentrioxid (As_2O_3), welches bei der Kupfer- und Bleierzverhüttung gewonnen wird, ist der Rohstoff für die meisten Arsen-Erzeugnisse. Arsen kam bei der Herstellung von Holzschutzmitteln und Pestiziden zum Einsatz, in der Bundesrepublik

Deutschland ist die Anwendung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel jedoch seit 1974 verboten. Wichtig sind heute Herbizide auf Arsenbasis, v. A. Monomethylarsen- und Dimethyl-Arsinsäure. Arsenverbindungen kommen weiterhin in der Glasindustrie zur Entfärbung, als Härter in Blei- und Kupferlegierungen sowie in der Halbleitertechnik zum Einsatz (Rüde, 1996).

Toxizität Während metallisches Arsen und schwerlösliche Arsensulfide kaum schädlich sind, sind leicht resorbierbare Verbindungen, insbesondere des Arsenits (As(III)) sehr toxisch. Eine Ingestion von Arsen kann blutige Brechdurchfälle, Kreislaufzusammenbruch und Atemlähmung zur Folge haben, eine Inhalation von Arsendämpfen verursacht Schleimhautreizungen bzw. in schweren Fällen Lungenödeme. Die größte akute Toxizität besitzt gasförmiger Arsenwasserstoff, er verursacht beim Menschen Blutzerfall (Hämolyse) und schwere Störungen von Leber- und Nierenfunktion (Falbe, 1995)

Generell sind anorganische Spezies, welche als Co-Karzinogene gelten, wesentlich toxischer als die organischen Spezies. Offenbar sind anorganische Arsenverbindungen in der Lage, den DNA-Reparaturmechanismus zu hemmen, womit die Entstehung von Haut-, Leber- Lungen- und Lymphknotenkrebs begünstigt wird. Der größte Teil des resorbierten Arsens wird durch den menschlichen Organismus innerhalb weniger Tage wieder ausgeschieden, ein kleinerer Teil wird jedoch in Knochen, Haut, Nägeln und Haaren akkumuliert (Rüde, 1996).

2.1.3 Radium

Vorkommen Das Element Radium kommt in der Erdkruste als Spurenelement vor (ca. $7 \cdot 10^{-12}\%$) und gelang bevorzugt durch den α -Zerfall uranhaltiger Minerale in die aquatische Phase. Es ist das schwerste Element der Erdalkaliengruppe, steht dem Barium am nächsten und tritt in vier natürlich vorkommenden Isotopen ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra und ^{228}Ra auf. Dem beim ^{238}U -Zerfall entstehenden ^{226}Ra kommt aufgrund seiner langen Halbwertszeit und der Häufigkeit seines Mutternuklids ^{238}U die größte Bedeutung zu. In der Fachliteratur steht ‚Radium‘ daher für das ^{226}Ra -Isotop. In Tab. 2.1.3-1 sind die vier natürlich vorkommenden Radium-Isotope näher charakterisiert.

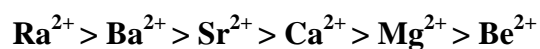
Tab. 2.1.3-1 Charakterisierung der natürlich vorkommenden Radium-Isotope

Isotop	Strahlung	Halbwertszeit	Entstehung
^{223}Ra	α	11,2 Tage	Actinium-Zerfallsreihe
^{224}Ra	α	3,64 Tage	Thorium-Zerfallsreihe
^{226}Ra	α	1600 Jahre	Uran-Zerfallsreihe
^{228}Ra	β	6,7 Jahre	Thorium-Zerfallsreihe

Bei der schwefelsauren Laugung von Uranerz-Mineralen verbleibt aufgrund der hohen Sulfatgehalte der H_2SO_4 -Lauge und der sehr geringen Löslichkeiten von Radium-Sulfat-Mischphasen der überwiegende Anteil des ursprünglichen Radium-Gehaltes in den feinkörnigen Erzurückständen. Anhand von X-Ray-Spektroskopie-Aufnahmen konnten am refraktären Feinkorn aus einem Laugungs- bzw. dem nachfolgenden Neutralisationstank

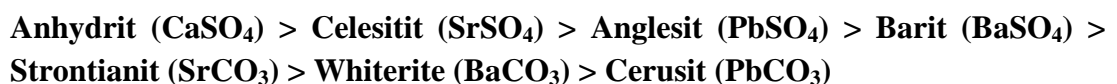
Oberflächenpräzipitate nachgewiesen werden, welche entweder resorbiertes Radium abdecken oder Radium als Mitfällungsprodukt enthielten. Dabei war Calciumsulfat das dominierende Fällungsprodukt (IAEA, 1990). Die Erzurückstände werden in Tailings verbracht, in denen es in Abhängigkeit von mikrobiologischer Aktivität, pH-Wert, Sauerstoff und -Sulfatgleichgewichtskonzentration der Porenwässer zu einer Auflösung der radiumhaltigen Sulfatphasen kommen kann (Knappik, 1996).

Die Radium-Konzentrationen in natürlichen Oberflächen- und Grundwässern werden durch Kationenaustausch sowie Fällungs- und Sorptionsprozesse kontrolliert (IAEA, 1990). Von der Gruppe der Erdalkali-Kationen hat das Radium den größten Ionen- bzw. den kleinsten Hydratradius. Wenn Ionen-Hydrat-Effekte im System dominieren, tendieren bei Adsorption oder Ionenaustausch am **Kationenaustauscher** (Boden oder Sediment) Ionen mit kleinerem Hydratradius zur Verdrängung von Ionen mit größerem Hydratradius:



Dominieren Coulombsche Wechselwirkungen zwischen Kationen und Austauschplätzen, ist die Selektivität umgekehrt.

Die **Fällung** von Radium als reines Radiumsalz ist selbst bei hohen Sulfatkonzentrationen unwahrscheinlich, es wird bevorzugt in den Kationen-Sulfat-Mischkristallen eingebaut. Dabei ist die Anreicherung von Radium in den verschiedenen Kationensalzen abhängig vom Kationenradius. Je größer dieser ist ($\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$), desto stärker ist die Kation-Sulfat-Bindung und entsprechend niedriger die Wahrscheinlichkeit des Radium-Einbaus. So wird Radium eher in Celesite (SrSO_4) und Anglesite (PbSO_4) angereichert als in Barite (BaSO_4). Für Salze, welche hydratisierte Kationen enthalten (Gips) sowie Carbonatminerale ist der Einbau von Radium unwahrscheinlich (IAEA, 1990). Diese Angaben decken sich mit denen von (Langmuir, 1985), der die Affinität des Radiums in Abhängigkeit der festen Phase in folgender Reihenfolge angibt:



In sulfatreichen Grundwässern wird demnach die Radiumkonzentration durch Fällung und Auflösung von Calcium-, Strontium-, Blei- und Bariumsulfaten kontrolliert. Reduzierte, infolge biologischer Sulfatreduktion sulfatarme Grundwässer enthalten entsprechend höhere Radium- und Bariumkonzentrationen (IAEA, 1990).

Die **Sorptionskapazität** von Silikat, Kalkstein, Dolomit, Kaolinit, Biotit und Bentonit gegenüber Radium wird durch steigende Ionenstärke nachteilig beeinflusst. Die höchste Radium-Rückhaltekapazität wurde für Kaolinit und Bentonit nachgewiesen (IAEA, 1990). Durch (Knappik, 1990) konnte bei Untersuchungen von Tailingsporenwässern festgestellt werden, dass Radium unter aeroben Bedingungen zumeist vollständig immobil (an Eisenhydroxide sorbiert oder in Sulfatphasen eingebaut) vorliegt. Dagegen gehen im anaeroben Milieu Sorptionsplätze durch die Auflösung der Eisen(III)-hydroxide verloren bzw. werden radiumhaltige Sulfatphasen durch biologische Sulfatreduktion zum Teil aufgelöst.

Speziation im Grundwasser Radium kommt in gering salzhaltigen Wässern überwiegend als unkomplexiertes Kation Ra^{2+} vor. Steigt der Sulfatgehalt des Grundwassers über

20 mg/L, liegen bereits etwa 10 % des Radiums als $\text{RaSO}_4^{(0)}$ -Komplex vor. Mit steigendem Salzgehalt bzw. Sulfatgehalten steigt der Anteil des $\text{RaSO}_4^{(0)}$ -Komplexes entsprechend. Bei einem Chloridgehalt von etwa 5 g/L liegen ca. 10 % des Radiums als RaCl^+ -Komplex vor. Der $\text{RaCO}_3^{(0)}$ -Komplex ist nur bei sehr hohen pH-Werten (> 10.25) und Carbonatkonzentrationen > 60 mg/L bedeutsam. Gelöste bzw. kolloidale organische Substanz (Humin- und Fulvinsäuren) sind bevorzugt in der Lage Radium zu komplexieren, womit Kolloide potentielle Transportmedien für Radium sind (IAEA, 1990).

Radioaktivität Alle Radium-Isotope sind radioaktiv, d.h. sie können sich ohne äußere Einwirkung spontan in einen anderen Atomkern umwandeln und dabei stark ionisierende Strahlung aussenden. Bei natürlichen Radionukliden werden α -, β - und γ - Strahlung unterschieden. Die Reichweite der α -Strahlung beträgt in der Luft etwa 9 cm und kann z.B. schon mit Hilfe einer 0,1 mm starken Aluminium-Folie vollständig zurückgehalten werden. Ein wesentlich höheres Durchdringungsvermögen besitzen die β -Strahlen, ihre Reichweite liegt im Meter-Bereich. Während α - und β - Strahlen vom Atomkern des radioaktiven Elementes ausgehen, entsteht die γ -Strahlung aus Photonen und ist weder elektrisch noch magnetisch ablenkbar (Falbe, 1995).

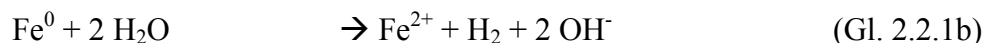
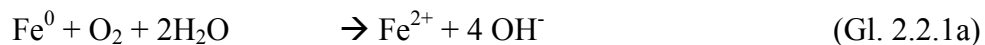
Verwendung Radium wird aufgrund seiner starken Radioaktivität heute nicht mehr eingesetzt. Früher wurde es in der Strahlentherapie sowie zur Herstellung nachleuchtender Leuchtmassen in Weckern und Uhren eingesetzt (www.seilnacht.com).

Radio-toxische Wirkung Radioaktive Strahlung ist eine ionisierte Strahlung, d.h. sie entreißt Atomen und Molekülen im Körper elektrische Ladung. Auf dieser Ionisation sowie der Bildung von Radikalen (Zerlegung von Wasser in die chemisch besonders aggressiven Bestandteile H und OH) beruht die schädigende Wirkung radioaktiver Strahlung, die sich im Endeffekt in Zellveränderungen äußert. Die radio-toxische Wirkung von ^{238}U und ^{226}Ra , die vor allen auf deren α -Strahlung beruht, verursacht für den Menschen insbesondere eine interne Strahlenbelastung durch Inhalation oder Ingestion radioaktiver Substanzen. Da α -Strahlung leicht abgeschirmt werden kann und deshalb selbst in der Luft nur eine Reichweite von einigen Zentimetern hat, spielt eine externe Strahlenbelastung durch ^{238}U und ^{226}Ra nur eine untergeordnete Rolle. Die Aufnahme radioaktiver Substanzen erfolgt vor allem mit der Atemluft (über Bronchien und Lunge ins Blut) und der Nahrung (über Magen-Darm-Trakt ins Blut). Da α -Strahlen eine hohe Energie und gleichzeitig im Gewebe eine kleine Reichweite (einige μm) haben, wird viel Energie in kleinen Gewebereichen (Lunge, Leber, Niere, Knochen) absorbiert und damit die interne Strahlendosis hoch. Dabei nimmt das Risiko einer strahleninduzierten Krebs- oder Leukämieerkrankung oder eines Erbgutschadens mit der Dauer der Strahleneinwirkung zu. Die Dosisfaktoren für die strahlenbiologisch bedeutsamen α -Strahler liegen alle in der gleichen Größenordnung und sind für die Inhalation etwa einhundertmal größer als für die Ingestion, d.h. die relevanten Isotope sind für den Menschen besonders gefährlich, wenn sie eingeatmet werden (www.physik.uni-oldenburg.de/Docs/puma/radio/Uran_Munition.html).

2.2 Eisenkorrosion und Eisenhydroxidbildung

2.2.1 Elektrochemische Eisenkorrosion

Unter Korrosion versteht man eine, von der Oberfläche ausgehende chemische Zerstörung fester Stoffe durch äußere Einflüsse. Bei dieser Phasengrenzflächenreaktion bilden sich durch elektrisch leitende Einschlüsse oder Fremdatome Korrosions- bzw. Lokalelemente mit jeweils benachbarten, anodischen und kathodischen Arealen aus. Eisen wird dabei im **aeroben Milieu** als Anode oxidiert und Sauerstoff als Kathode reduziert (Gl. 2.2.1a). Im **anaeroben Milieu** wird unter Wasserstoffkorrosion, d.h. der kathodischen Reduktion von Wasser, Eisen anodisch oxidiert (Gl. 2.2.1b) (Friedrich, 2001). Die Wasserstoffkorrosion von Eisen läuft nur bei $\text{pH} < 7$ spontan ab, oberhalb dieses pH-Wertes ist sie kinetisch gehemmt. Die aerobe Eisenkorrosion ist dagegen erst bei $\text{pH} > 14$ thermodynamisch ungünstig. Infolge der Freisetzung von Hydroxylionen und Elektronen resultieren aerobe und anaerobe Eisenkorrosion in einem **pH-Wert-Anstieg** sowie einer **Senkung des Redoxpotentials**.

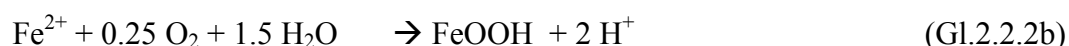
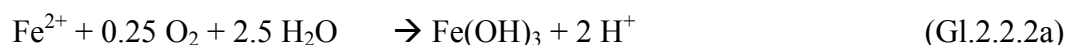


Einflussfaktoren Einen bedeutenden Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens hat die Ausbildung **passivierender Deckschichten** auf der Metalloberfläche, die durch Ausfällung von Korrosionsprodukten verursacht wird. Damit wird das Eisen vor einem weiteren korrosiven Angriff geschützt. Um bei In-Situ-Sanierungstechnologien die langzeitliche Reaktivität des eingesetzten Eisens zu erhalten, sollte das Eisenmaterial daher nicht in chemisch reiner, zur Passivierung neigender Form eingesetzt werden. Durch Verunreinigungen (Carbide, Silizide oder Sulfide) in Gusseisen, Stählen und Eisenlegierungen wird die Ausbildung von Lokalelementen begünstigt, was einer frühzeitigen Passivierung der Metalloberfläche entgegenwirkt (Friedrich, 2001).

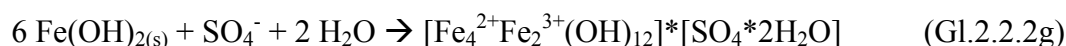
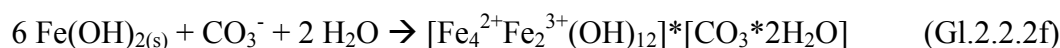
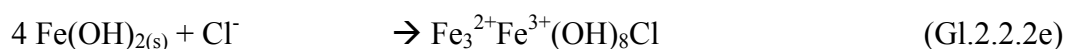
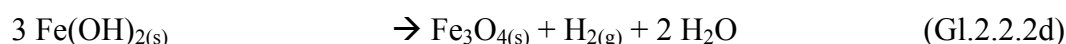
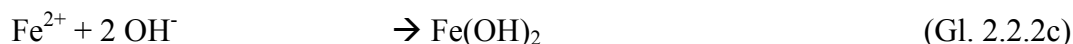
Nach (Gu, 1999) sind **gelöste HCO_3^- -Ionen** in der Lage, passivierende (Hydr)-oxidschichten zu durchbrechen und damit eine weitere Eisenkorrosion zu fördern. Auch der bei der anaeroben Eisenkorrosion entstehende Wasserstoff, welcher sich als Film um die Eisenpartikel legt, schützt diese vor einem weiteren, abiotischen korrosiven Angriff. Die Eisenkorrosion wird zudem durch **gelöste Salze** beschleunigt, da diese die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung erhöhen und damit einen Ladungstransport über größere Entfernungen möglich machen (Briehl, 1995).

2.2.2 Sekundärmineralbildung

Aerobes Milieu Der Sauerstoffgehalt des umgebenden Wassers beeinflusst nach (Klas, 1974) den Ort der Eisen(III)-Phasen-Fällung und damit ebenfalls die langzeitliche Reaktivität der Eisenoberflächen. Im aeroben Milieu, d.h. bei hohem Sauerstoffgehalt bilden sich direkt an der Eisenoberfläche elektrisch nicht leitende Eisenhydroxide (z.B. FeOOH , Fe_2O_3), von denen die Anodenfläche abgedeckt wird:



Anaerobes Milieu Die Eisenkorrosion resultiert im anaeroben Milieu und bei niedrigen Temperaturen in einer Übersättigung und Fällung von Eisen(II)-Hydroxiden (Gl. 2.2.2c). Diese neigen thermodynamisch zur Umwandlung in Magnetit (Gl. 2.2.2d) oder Green Rust (Gl. 2.2.2e bis 2.2.2g) (Roh, 2000). Green Rust und Magnetit enthalten im Gegensatz zu Eisen(III)-Hydroxiden Fe^{2+} und Fe^{3+} . Sie werden durch Reaktion frisch gefällter Eisen(III)hydroxide mit überschüssigem, gelösten Fe^{2+} gebildet. In Abhängigkeit von Oxidations- und Dehydrationsrate wird Green Rust zu Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), Lepidocrocit ($\gamma\text{-FeOOH}$), Maghemit (Fe_2O_3) oder Magnetit (Fe_3O_4) umgewandelt:

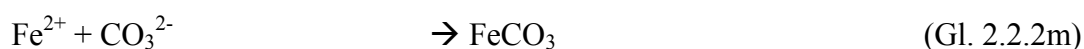
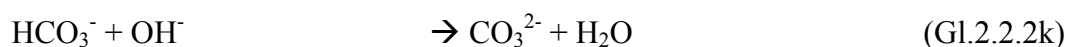
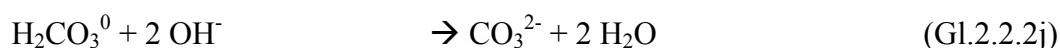


Bei geringeren oder fehlenden O_2 -Konzentrationen findet die Fällung von elektrisch leitenden, Eisen(III)/Eisen(II)-Mischphasen (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in einiger Entfernung von der Eisenoberfläche statt, so dass keine Passivierung der Eisenoberfläche auftritt.

Von (Noubactep, 2001) wird zur Etablierung einer langfristig aktiven In-Situ-Reaktionswand die Mischung des Fe^0 -Materials mit MnO_2 als Oxidationsmittel zur Fe^{2+} -Oxidation (Gl. 2.2.2h und Gl. 2.2.2i) vorgeschlagen. Da diese rein chemische Oxidation an der Oberfläche des Manganoxides stattfindet, wird die Bildung von Eisen(III)-Phasen direkt an den Fe^0 -Oberflächen vermieden. Zudem sind die durch MnO_2 -Reduktion gebildeten Eisen(III)-Hydroxide weniger voluminös als aerob gebildeter Eisen(III)-Phasen.



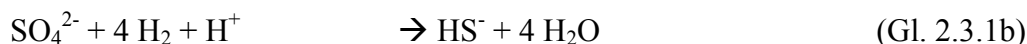
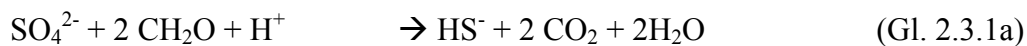
Die bei der Eisenkorrosion freigesetzten Hydroxylionen können in carbonatreichen Wässern unter Pufferung des pH-Wertes mit gelöser Kohlensäure (Gl. 2.2.2j) bzw. Hydrogencarbonationen (Gl. 2.2.2k) reagieren. Die entstehenden Carbonat-Ionen fallen in Abhängigkeit des pH-Wertes mit im Wasser gelösten Kationen als Carbonatphasen (z.B. Siderit, Calcit, Aragonit) aus (Gl. 2.2.2l und 2.2.2m):



2.3 Sulfatreduktion und Eisensulfidbildung

2.3.1 Mikrobielle Sulfatreduktion

Sulfat kann je nach O₂-Angebot assimilatorisch oder dissimilatorisch zu Sulfid reduziert werden. Beim assimilatorischen Umsatz, welcher unter aeroben und anaeroben Bedingungen stattfinden kann (Chapelle, 1993), werden die reduzierten Schwefelverbindungen zum Aufbau zelleigener Substanz (Proteine) genutzt. Bei der dissimilatorischen, obligat anaeroben Sulfatreduktion, welche erst nach dem Verbrauch energiereicherer Elektronenakzeptoren (O₂, NO₃, MnO₂, Fe(III)-Oxide) einsetzt, wird Sulfat durch Bakterien, Pilze und grüne Pflanzen unter Energiegewinn als terminaler Elektronenakzeptor verwendet. Neben Sulfat können Sulfit (SO₃), Trithionat (S₃O₆²⁻), Thiosulfat (S₂O₃²⁻) oder elementarem Schwefel als Elektronenakzeptor genutzt werden. Für die Desulfurikanten ist sowohl eine organoheterotrophe als auch eine autolithotrophe Ernährungsform möglich. Organoheterotrophe Mikroorganismen nutzen als Kohlenstoffquelle und Wasserstoffdonator organische Substanzen wie z.B. Lactat, Pyruvat, Succinat, Ethanol, Fettsäuren und Acetat (Gl. 2.3.1a). Bei den heterotrophen Desulfurikanten werden zwei Gruppen unterschieden. Während durch ‚unvollständige Oxidierer‘ wie z.B. *Desulfovibrio Desulfuricans* organische Substrate unvollständig zu Acetat abgebaut werden, erfolgt durch die ‚vollständigen Oxidierer‘ ein vollständiger Umsatz der organischen Substrate zu CO₂. Dabei kann das von den unvollständigen Oxidierern gebildete Acetat von den vollständigen Oxidierern zu CO₂ und Wasser abgebaut werden. Die autolithotrophen Desulfurikanten verwenden als Kohlenstoffquelle CO₂ bzw. als Wasserstoffdonator H₂ (Gl. 2.3.1b):



Durch (Van Houten, 1994) wurde die Etablierung einer autotrophen Sulfatreduktion in turbulenten Drei-Phasen-Reaktoren (Säulen mit l = 70 cm, d = 10 cm) bei 30 °C beschrieben. Um eine Limitation von schlecht wasserlöslichem H₂ zu vermeiden, wurden Gasauftriebs-Systeme verwendet. Diese wurden mit 350 L/h Gasmisch (80 % H₂ und 20 % CO₂) sowie einer Nährlösung (Aufenthaltszeit 4,5-3,3 h) durchströmt. Als Aufwuchsträger für die vorgezogenen Sulfatreduzierer kam u.a. Bimsstein zum Einsatz. Die autotrophen, Sulfat reduzierenden Bakterien waren unter den turbulenten Bedingungen in der Lage, auf dem schwammartigen Bimsstein stabile Biofilme auszubilden. Für deren Etablierung konnte offenbar der Porenraum des Bimssteins genutzt werden, in dem die Turbulenzen gering war. Das Wachstum der Sulfat reduzierenden Bakterien war bis zu freien H₂S-Konzentrationen von 450 mg/L effektiv, wobei der pH-Wert in den Säulen mit einer 1 M HCl- Lösung konstant bei pH 7 gehalten wurde, um die biologische Sulfidfällungsphase (FeS-Fällung ist erst bei pH > 4,5 möglich) zu verbessern. Unterhalb dieser freien H₂S-Konzentrationen konnte eine maximale Sulfatreduktionsrate von 30 g SO₄²⁻/L*d ermittelt werden. Die Kapazität der Gasauftriebs -Reaktoren für den Gas-Flüssigkeitstransfer limitierte dabei den maximalen Sulfatumsatz. Auch durch (Herrera, 1997) konnten autotrophe Sulfatreduktionsraten von 0,77-1,97 g/L*d in 1L-Batchreaktoren (T= 30°C) mit Nährlösung (Herrera, 1997), 95 % H₂ und 5 % CO₂ bzw. bei pH 7 (Kontrolle durch HCl -Dosierung) ermittelt werden.

Stimulation der Eisenkorrosion Metallisches Eisen wird im anoxischen, feuchten Milieu durch einen Wasserstoff-Film vor einer weiteren Oxidation geschützt, welcher durch die H₂-Verwertung autotropher, Sulfat reduzierender Bakterien zerstört werden kann. Damit werden die Eisenoberflächen wieder depolarisiert und der Fortgang der Eisenkorrosion gesichert. Desulfurikanten der Gattung *Desulfobacter* und *Desulfovibrio* wurden in Biofilmen von korrodierten Eisenrohren nachgewiesen (Ehrlich, 1997), (Fritsche, 2002). Durch (Friedrich, 2001) wird zudem beschrieben, dass durch Sulfatreduktion im Fe⁰-SO₄-System gebildete Eisensulfid mit dem elementaren Eisen ein Lokalelement ausbildet, welches der Ausbildung einer passivierenden Deckschicht auf dem Eisen entgegenwirkt und damit ebenfalls eine weitere Eisenkorrosion fördert.

Einflussfaktoren Der Stoffwechsel mesophiler Desulfurikanten ist stark **temperaturabhängig**. Unter 4 °C bzw. oberhalb von 45 °C kommen Stoffwechsel und Wachstum dieser Bakterien zum Erliegen. Zwischen 4 und 45 °C wird nach dem van't Hoff'schen Gesetz (RGT-Regel) bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis verdreifacht. (Postgate, 1984). Das **pH-Optimum** für Wachstum und Stoffwechsel der Sulfat reduzierenden Bakterien liegt zwischen pH 6,5 und 8,5, jedoch wird in einigen Studien auch die Existenz säuretoleranter, Sulfat reduzierender Bakterien dokumentiert. So konnte durch (Konopka, 1985) bei Untersuchungen von Hypolimnion- Sediment eines sauren Bergbaurestsees (pH 3,2, 10-12 °C) eine autotrophe Sulfatreduktion unter Nutzung von fermentativ gebildetem Wasserstoff nachgewiesen werden. Durch (Johnson, 2004) wurde ein mikrobielles Verfahren zur Behandlung saurer Grubenwässer entwickelt, bei dem der erste Bioreaktor mit einer Bakterien-Mischpopulation aus versauerten Sedimenten inoculiert wurde. Es wurden zwei symbiotisch lebende Bakterienarten identifiziert, Sulfat reduzierende Bakterien (*Desulfosporosinus*) sowie acidophile, heterotrophe Bakterien (*Acidocella*). Letztere waren selbst nicht in der Lage, Sulfat zu reduzieren. Unter Zusatz von Glycerol als C-Quelle und der Einstellung eines pH-Wertes von 3,8 bis 4,2 wurde Sulfat reduziert und das im Zulaufwasser enthaltene Zink als Zinksulfid gefällt. Auch von (Elliot, 1998) wurde in einem Festbettreaktor ab einem pH-Wert von 3,25 und unter Zusatz von Lactat eine Sulfatreduktion nachgewiesen. Der Stoffwechsel der Desulfurikanten ist an niedrige **E_n-Werte** (+ 100 mV bis -350 mV) gebunden. Beim Stoffumsatz der Bakterien wird das Redoxpotential zudem deutlich vermindert (Postgate, 1984).

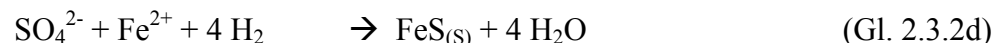
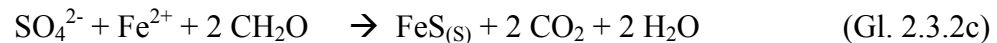
Eine **Hemmung** der Sulfatreduktion kann durch hohe Konzentrationen des produzierten Schwefelwasserstoffes auftreten. Dessen Toxizität kann durch Fällung mit im Wasser befindlichen Metallionen aufgehoben werden. Nach (Pietzsch, 2001) wirkten sich Uran(VI)-Konzentrationen über 50 mg/L wachstumshemmend auf die Desulfurikanten aus.

2.3.2 Bildung von Eisensulfiden

Das bei der Sulfatreduktion gebildete Hydrogensulfid kann im anaeroben Milieu sowohl durch Auflösung von Eisen (III)-Phasen (Gl. 2.3.2a) als auch durch Sulfidisierung von Fe²⁺ (Gl. 2.3.2b) als **Eisenmonosulfid** ausfallen (Fortin, 1997):

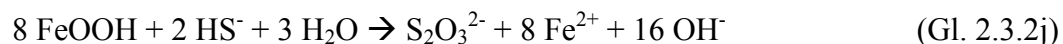
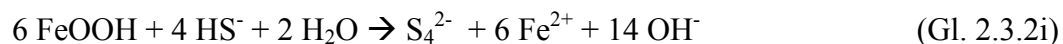
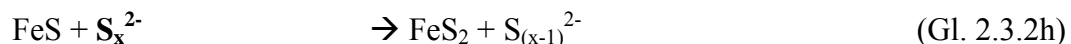
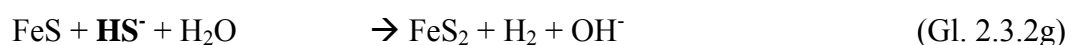
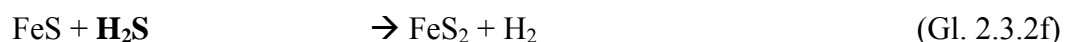


Die Bildung der zunächst amorphen Eisenmonosulfide verläuft sehr schnell. Deren vollständige Auskristallisation zu Makinawit (FeS) kann jedoch über Jahre andauern (Herbert, 1998). Bei der Summenreaktion der heterotrophen bzw. autotrophen Sulfatreduktion und der Fällung des gebildeten HS^- mit Fe^{2+} (Gl. 2.3.2c bzw. Gl. 2.3.2d) werden keine Protonen verbraucht. Eine durch Sulfatreduktion induzierte pH-Wert-Erhöhung kann damit nur stattfinden, wenn mehr Hydrogensulfid gebildet als Eisenmonosulfid gefällt wird. Bei der Eisenmonosulfid-Fällung werden jedoch mit der Abreicherung des Fe^{2+} aus der Lösung effektiv 2 mol Metallacidität entfernt, d.h. das Puffervermögen des Wassers gegenüber Basen (k_B -Wert) wird vermindert (Bilek, 2004).



Für die weitere Sulfidisierung der metastabilen Eisenmonosulfide zu **Eisendisulfiden** stellen elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff, Hydrogensulfid oder teiloxidierte Schwefelverbindungen wie Polysulfat (S_x^{2-}), Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), oder Polythionat ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$) mögliche Reaktionspartner dar (Appelo, 1999), (Fortin, 1997), (Herbert, 1998), (Schoonen, 1991) (Gl. 2.3.2e – Gl. 2.3.2h).

Teiloxidierte Schwefelspezies werden durch Reaktion von H_2S mit Eisen (III)- oder Manganoxiden unmittelbar an den Oxidoberflächen gebildet (Wilkin, 1996) (Gl. 2.3.2i bzw. Gl. 2.3.2j) oder entstehen bei O_2 -Anwesenheit durch mikrobielle Sulfidoxidation (Peiffer, 1997). Sie sind nur im neutralen bis alkalischen pH-Bereich stabil (Schoonen, 1991). Die Autoren beschreiben weiterhin, dass eine direkte Pyritbildung im Vergleich zu derjenigen über den FeS-Vorläufer vernachlässigbar ist. Die Eisendisulfide werden zunächst über die Reaktion von teilreduzierten Schwefelphasen mit Eisenmonosulfiden gebildet und bilden damit Kristallisationskeime, auf denen weitere Eisendisulfide direkt aus der aquatischen Phase aufwachsen können.



Von (Rickard, 1997) wird beschrieben, dass die Pyritbildung über den H_2S - bzw. HS^- -Weg ablaufen kann, wenn aufgrund von sehr niedrigen Redoxpotentialen die Bildung von teilreduziertem Schwefel nicht möglich ist. Der Reaktionsweg, bei dem S(-2) zu S(-1) oxidiert wird, ist in Bereichen anthropogener Redoxpotential-Erniedrigung bzw. stimulierter H_2S -Produktion wie z.B. in reaktiven Wänden möglich (Herbert, 1998). Durch (Wang, 1995) wurde der Einfluss von pH-Wert und Sulfidkonzentration auf die Eisendisulfidbildung untersucht. In Versuchen mit Eisenmonosulfid und $\text{S}_{(\text{s})}^0$ bzw. $\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$ stieg die Pyritbildungsrate mit steigenden Sulfidkonzentrationen und sinkenden pH-Werten. Auch in den Versuchen mit Goethit und $\text{S}_{(\text{aq})}^{2-}$ formte sich Pyrit bei $\text{pH} < 6$ aufgrund der erhöhten $\text{S}_{(\text{aq})}^0$ -Konzentrationen

und der schnelleren Goethit-Auflösung rasch. Dagegen war die FeS_2 -Bildung bei $\text{pH} > 7$ aufgrund des begrenzt verfügbaren, gelösten elementaren Schwefels ($\text{S}^0_{(\text{aq})}$) deutlich langsamer.

Neben dem dokumentierten Reaktionsweg der **Sulfid-Aufnahme** von Eisenmonosulfiden wird in der Literatur auch eine Pyritbildung durch **Fe^{2+} -Abgabe** des Eisenmonosulfids diskutiert. So wird von (Herbert, 1998) beschrieben, dass das Pyritwachstum (Gl. 2.6) durch Diffusion von Fe^{2+} aus dem Kristallgitter begleitet wird und bevorzugt unter Fe^{2+} -Limitation stattfindet. Dagegen wird bei Fe^{2+} -Überschuss bevorzugt Eisenmonosulfid gebildet (Gl. 2.2). Auch durch (Schoonen, 1991) sowie mit Analysen von (Wilkin, 1996) wurde nachgewiesen, dass die Umwandlung von Eisenmonosulfid zu Pyrit nicht durch die Aufnahme eines Schwefel-Atoms durch das Eisenmonosulfid, sondern über dessen Abgabe eines Fe^{2+} -Ions stattfand (Gl. 2.3.2k) Im Ergebnis ihrer Untersuchungen schreiben die Autoren dem oberflächennahen Oxidationszustand der Eisenmonosulfide eine Schlüsselrolle für ihre Reaktivität bzw. Umsatzrate zu Pyrit zu. Innerhalb von etwa 9 Tagen konnten Eisenmonosulfide, welche kurzzeitig einem Sauerstoffkontakt ausgesetzt waren, in Anwesenheit von H_2S und HS^- bzw. Thiosulfat vollständig zu Pyrit umgesetzt werden. Durch Oberflächenanalysen (REM-Aufnahmen) konnte festgestellt werden, dass Fe^{2+} nach der Diffusion aus dem FeS-Kristallgitter oberflächennah oxidiert wird. Anschließend werden die gebildeten, an den FeS-Oberflächen gebundenen Eisenhydroxide durch H_2S bzw. HS^- reduziert und damit Fe^{2+} in die Lösung freigesetzt. Die Oberflächenoxidation von Eisenmonosulfid mit nachfolgender Bildung von Eisendisulfid wird von (Wilkin, 1996) mit (Gl. 2.3.2l) angegeben. Im Grundwassersystem können neben O_2 auch Fe(III) , Mn(IV) , Mn(III) , Nitrat und organischer Kohlenstoff wichtige Oxidanten für die Umwandlung von Eisenmonosulfid zu Pyrit sein.



Durch (Butler, 2000) wurden anaerobe Batchversuche bei $\text{pH} 6-6,5$ und $T = 40^\circ\text{C}$ durchgeführt, in deren Ergebnis eine schnelle und intensive Pyritbildung stattfand. Dabei bildete ein zugegebener Pyrit-Block einen Kristallisationskeim bzw. eine Aufwuchs-Fläche für die Pyritisierung des in der Lösung enthaltenen, unoxidierten FeS und H_2S . Dagegen war FeS in Batchversuchen mit H_2S unter Abwesenheit von O_2 bzw. oxidierten Polysulfid-Spezies über den Versuchszeitraum von 2-3 Wochen stabil.

Dagegen wird von (Schoonen, 1991) angegeben, dass die Eisendisulfid-Bildung im Gegensatz zur Bildung amorpher Eisenmonosulfide sehr langsam verläuft und über Jahre andauern kann. Sie findet jedoch langfristig immer statt, da Eisenmonosulfide unter Grundwasserbedingungen nicht stabil sind. Auch bei (Rickard, 1995) wird die Seltenheit von Eisenmonosulfiden in geologischen Formationen dokumentiert.

Nach (van der Veen, 2003) bildet sich Pyrit insbesondere an der Grenze zwischen oxischer und anoxischer Zone, wo Fe^{2+} - und S^{2-} -Ionen über das reduzierte Sediment und Oxidantien wie O_2 und S^0 aus der oxischen Zone zugeführt werden. Bei der Alterung von FeS zu FeS_2 werden mit der Einlagerung eines zweiten Schwefelatomes 2 mol Mineralazidität aus dem Wasser abgereichert (Bilek, 2004)

2.4 Möglichkeiten der Schadstoffimmobilisierung

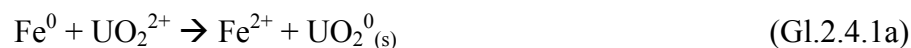
2.4.1 Uran

Uran wird unter aeroben Milieubedingungen aus dem Wasser vorwiegend durch **Sorption**, aber auch chemische **Fällung** eigenständiger Uran(VI)-Phasen bzw. **Mitfällung** abgereichert. Im anaeroben Milieu ist auch eine **reduktive Fällung** möglich. Dabei wird durch die chemische Oxidation eines Reduktionsmittels (z.B. Fe^0 , Fe^{2+} -Minerale oder organisches Material) das gut wasserlösliche Uran(VI) zu schwerlöslichem Uran(IV) reduziert und anschließend bevorzugt als UO_2^0 (Uraninit) gefällt.

Sorption Durch (Bargar, 2000) wird Eisenhydroxiden aufgrund ihrer hohen Sorptionskapazität gegenüber Uranylionen sowie ihrer großen Oberfläche und ihres häufigen Vorkommens eine große Bedeutung bei der Uran-Immobilisierung beigemessen. Die Sorptionskapazität der Eisenhydroxide ist von ihrem isoelektrischen Punkt (pzc: point of zero charge) abhängig. Bei diesem pH-Wert ist die Anzahl der positiven und negativen Ladungen ausgeglichen, womit eine Sorption positiv und negativ geladener Uranylspezies möglich ist. Anhand von EXAFS-Analysen wurde zudem nachgewiesen, dass Uranylmono- und Uranylbi-carbonatkomplexe an der Oberfläche von Hämatit sorbieren. Uranyltricarbonatkomplexe konnten dagegen nicht analysiert werden. Von (Fiedor, 1998) wird für eisenhaltige Minerale ein isoelektrischer Punkt zwischen pH 6-8 angegeben. Durch (Hsi, 1985) wurde die höchste Adsorptionskapazität für Eisenhydroxide zwischen pH 5-8 analysiert. Die Autoren weisen auf die Reversibilität der Uranyl-Sorption bei steigender Alkalinität des Wassers hin. Durch Alterung amorpher und schwach kristalliner Phasen kann Uran(VI) ebenfalls von den Eisenhydroxidoberflächen desorbiert werden. Durch (Moyes, 2000) wurden unter anderem XAS (X-Ray absorption spectroscopy)-Messungen an Goethit, Lepidocrocit und Muskowit durchgeführt, um die Bindungsformen des Urans zu identifizieren. An den beiden Eisenhydroxiden erfolgte der Uranrückhalt durch Oberflächenkomplexierung und erschöpfte sich, wenn die Hydroxidoberfläche gesättigt war. Dagegen ging die Uran-Aufnahme an der Muskowit-Oberfläche keiner Sättigung entgegen und konnte auf einen durch Silikat-Gruppen oberflächenkatalysierten Fällungsprozess zurückgeführt werden. In carbonatreichen Wässern wird Uran(VI) durch Carbonationen komplexiert, wodurch nach (Hsi, 1985) dessen Sorption an Goethit, Ferrihydrit und Hämatit bei $\text{pH} > 6$ gehemmt wird. Die Hemmung verstärkte sich hierbei mit steigendem Carbonatgehalt. Von (Waite, 1994) konnte jedoch modellgestützt nachgewiesen werden, dass auch die carbonatkomplexierten Uranspezies UO_2CO_3^0 und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ einen Beitrag zur Oberflächenkomplexierung leisten.

Fällung Nach (Noubactep, 2003) ist eine Fällung eigenständiger Uranphasen nur bei sehr hohen Urankonzentrationen möglich, so dass dieser Prozess nur in Wässern mit hohen Uran-kontaminationen stattfindet. In eigenen Batchversuchen mit Eisenmaterialien wurde das Uran vorwiegend mit Korrosionsprodukten des Eisens mitgefällt, nur ein geringer Teil sorbierte an der blanken Eisenoberfläche. Durch (Abdelouas, 1998) wird eine U(VI)-Mitfällung mit Aragonit bzw. Calcit beschrieben. Von (Reeder, 2001) wird dem U(VI)-Einbau in Aragonit eine größere Bedeutung beigemessen als in Calcit, da das Uranylion hierfür nicht umgebaut werden muss. Für die Aufnahme des im carbonatreichen Wasser am Häufigsten auftretenden Uranylspezies $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in Calcit muss dagegen eine Umkoordinierung erfolgen.

Eine **reduktive Uranfällung** konnte durch (Gu, 1998) in anaeroben Batchversuchen mit jeweils 5 g Eisenmaterialien und 50 mg Uran(VI) nachgewiesen werden (Gleichung 2.4.1a). Dabei wurde an den Präzipitaten (Magnetit) nur ein sehr geringer UO_2^{2+} -Teil sorbiert. Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte der überwiegende Teil direkt auf der Fe^0 -Oberfläche als U(IV) analysiert werden. Während bei Atmosphärenkontakt eine Remobilisierung des reduktiv gefällten Urans festgestellt wurde, konnte bei Beaufschlagung mit carbonatreicher Lösung nur der geringere Anteil der sorbierten Uran(VI)-Spezies remobilisiert werden. In Versuchen von (Fiedor, 1998) konnte unter reduzierenden Bedingungen ($E_h = -35 \text{ mV}$) ebenfalls eine Uranreduktion festgestellt werden. Sie findet jedoch erst nach Ausbildung einer Magnetit- bzw. Hämatit-Schicht auf der Eisenoberflächen bzw. der darauf folgenden Uran(VI)-Sorption an diesen Präzipitaten statt und ist damit ein **oberflächenkatalysierter Prozess**. Dagegen schließt (Noubactep, 2003) aus seinen Experimenten, das auch nach dem Beginn der anaeroben Korrosion des metallischen Eisens keine signifikanten Uran-Mengen durch reduktive Fällung immobilisiert werden können.



Die Reduktion von Uran(VI) durch Fe^{2+} zu Fe^{3+} ist thermodynamisch ungünstig. Nach (Liger, 1999) kann die Uranreduktion durch gelöstes Fe^{2+} jedoch an Oberflächen von Mineralen (z.B. Ferrihydrit und Hämatit) ablaufen, welche den Elektronentransport katalysieren. Von (Roh, 2000) wird die Bedeutung von Green Rust als mögliches Reduktionsmittel für Uran(VI) und weitere Schwermetalle beschrieben. Auch durch (O'Loughlin, 2003) konnte anhand von EXAFS-Messungen nachgewiesen werden, das Uran(VI) durch Green Rust zu U(IV) reduziert werden kann und damit relativ unlösliche UO_2^0 -Nanopartikel bildet.

Biotisch katalysierte Uranreduktion Eine **indirekte Urananreicherung** durch biotisch induzierte Sulfidfällung wird von (Wersin, 1994) und (Moyes, 2000) beschrieben. Durch eigene Versuche und anschließende AES- (Auger-Elektronenspektroskopie), XPS- (X-Ray-Photoelektronenspektroskopie) und FTIR- (Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie) Analysen wurde eine Sorption und anschließende Reduktion von Uran an Sulfidoberflächen nachgewiesen. Zumeist erfolgte keine vollständige Reduktion, es bildeten sich metastabile U(VI)-U(IV)-Mischoxide. In den Versuchen mit Pyrit erhöhte sich ab pH 6 mit steigender Oxidation von Schwefel und Eisen der relative Anteil des nicht reduzierten, oberflächengebundenen Urans. In der Studie von (Livens, 2004) konnte durch XANES- (X-Ray absorption near edge spectroscopy) Analysen an Mackinawit nachgewiesen werden, dass niedrige Urankonzentrationen auf oxidierten Bereichen des Mackinawits Uranyl-Oberflächenkomplexe bilden. Dagegen treiben höhere Urankonzentrationen die Oberflächenoxidation des Mackinawits voran und bilden U(VI)/U(IV)-Mischoxide wie U_3O_8 oder U_4O_9 .

Nach (Ganesh, 1999) können Stämme der sulfatreduzierenden Gattung *Desulfovibrio* neben der indirekten Urananreicherung durch Sulfidfällung Uran auch durch **direkte enzymatische Uranreduktion** immobilisieren. In der Arbeit von (Pietzsch, 2001) wird die Isolation eines sulfatreduzierenden Bakteriums aus einer Uranhalde in Johanngeorgenstadt (Sachsen) beschrieben, das bei Oxidation von Lactat als Kohlenstoffquelle zur U(VI)-Reduktion befähigt ist. Für die Reduktion ist das Enzym Cytochrom C_3 verantwortlich, welches z.B. die *Desulfovibrio*-Arten *D. desulfuricans* und *D. vulgaris* enthalten.

Auch durch Untersuchungen von (Lovley, 1992) konnte gezeigt werden, dass unter Zusatz von Lactat oder H_2 eine enzymatische U(VI)-Reduktion durch *D. desulfuricans* für die Uran-Immobilisierung im sulfidischen Milieu verantwortlich war. Dabei wurden Sulfat und U(VI) gleichzeitig reduziert. In der Studie (Lovley, 1993) konnte durch Untersuchungen an marinen Sedimenten festgestellt werden, dass *Desulfovibrio Desulfuricans* unter Verwendung von Fe(III) oder U(VI) als Elektronenakzeptor in der Lage ist, H_2 besser zu metabolisieren als mit Sulfat als Elektronenakzeptor. Von (Abdelouas, 2000) wurde ermittelt, dass durch sulfat-reduzierende Bakterien, die zu einer biotisch katalysierten Uranreduktion in der Lage sind, vergleichsweise wesentlich mehr Sulfat reduziert wird. Das gebildete Eisensulfid schützt das biotisch reduzierte bzw. als Uraninit gefällte Uran vor einem oxidativen Angriff.

In der Studie von (Fredrickson, 2000) wird auch die Fähigkeit dissimilatorischer, metall-reduzierender Bakterien (z.B. *Shewanella putrefaciens*) nachgewiesen, durch Kombination direkter, enzymatischer und indirekter Mechanismen U(VI) in Gegenwart von Eisenoxiden (z.B. Goethit) zu unlöslichem U(IV) zu reduzieren. Nach (Liu, 2002) kann jedoch Uraninit, welches bei der U(VI)-Reduktion von dissimilatorischen, metallreduzierenden Bakterien gebildet wurde, durch eine abiotische Reduktion von $\beta\text{-MnO}_{2(s)}$ reoxidiert werden. Durch (Brooks, 2003) konnte anhand von XAFS- Messungen festgestellt werden, dass die Ausbildung von Ca-UO₂-CO₃-Komplexen die Rate der biologisch katalysierten Uran(VI)-Reduktion signifikant vermindert.

Biosorption Durch (Merroun, 2000) konnte mittels EXAFS-Messungen nachgewiesen werden, dass Mikroorganismen wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Bacillus* strain unter Nutzung von Fe^{2+} und reduzierten Schwefelverbindungen als Energiequellen in der Lage sind, Uran als Uranylphosphatkomplex an den Zelloberflächen zu akkumulieren.

2.4.2 Arsen

Arsen wird zumeist durch **Sorption** immobilisiert, aber auch **Fällungs- und Mitfällungsreaktionen** sind möglich. Im anaeroben Milieu kann sowohl eine abiotische als auch eine biotische Reduktion des Arsen(V) zu Arsen(III) stattfinden, jedoch ist die reduzierte Spezies besser wasserlöslich als die oxidierte Spezies. Die Arsenatreduktion stellt damit keinen Immobilisierungsprozess dar und wird daher in dieser Arbeit nicht behandelt.

Sorption an Eisenhydroxiden Für den sorptiven Rückhalt von Arsen weist (Rüde, 1996) Eisenhydroxiden eine wesentliche Bedeutung zu, da diese im natürlichen Grundwasserleitesystem häufig vorkommen und eine hohe Sorptionskapazität gegenüber Arsen besitzen. In Untersuchungen von (Fuller, 1993) wurde für frisch gebildetes $Fe(OH)_3$ nachgewiesen, dass bis zu 0,7 mol Arsen(V) pro mol Eisen durch Sorption oder Mitfällung gebunden werden können. Von (Randall, 2001) wird beschrieben, dass in 24-stündigen Batchversuchen mit Green Rust ein sehr guter, sorptiver Arsen-Rückhalt erzielt werden konnte. Innerhalb der Versuchszeit wurde keine Reduktion von As (V) zu As(III) beobachtet. Während der vollständigen Oxidation des Green Rust zu Lepidocrocit wurde das bereits gebundene Arsen nicht desorbiert. Von (Schwertmann, 1999) wurde auch für die Minerale Jarosit und Schwertmannit eine sehr gute Sorptionskapazität gegenüber Arsen beschrieben. Jarosit entsteht bei einem pH-Wert von 2,5, oberhalb dieses pH-Wertes bis pH 4 wird Schwertmannit gebildet. Durch (Su, 2001) wurde anhand von Sorptionsexperimenten mit verschiedenen Fe^0 -

Materialien festgestellt, das Arsen mit steigender Zeitdauer stärkere Oberflächenkomplexe bildet bzw. tiefer in das Sorbenz eindringt. Ein geringer Anteil der gelösten Arsenspezies wurde vermutlich durch Oberflächenfällung und Adsorption an den Fe^0 -Oberflächen immobilisiert, der Sorption an Eisenhydroxiden wird jedoch eine wesentlich größere Bedeutung zugeschrieben. Bei pH 7 konnten etwa gleiche Mengen As(III) und As(V) aus der Lösung abgereichert werden. Für Arsen(III) lag das Sorptionsmaximum bei pH 9, für Arsen(V) wurde zwischen pH 3 und 10 mit steigendem pH-Wert eine abnehmende Sorption analysiert. Von (Raven, 1998) wird die mit steigendem pH-Wert abnehmende A(V)- Sorption an den Eisenhydroxiden mit der zunehmenden negativen Ladung der As(V)-Spezies begründet, wodurch eine Abstoßung an den zunehmend negativ geladenen Eisenhydroxidoberflächen erfolgt. Durch (Jain, 1999) wurde ebenso eine bessere As(III)-Sorption bei pH 9,2 bzw. eine bessere As(V)-Sorption bei pH 4,6 festgestellt.

Sorption an Eisensulfiden Durch (Morse, 1993) wurde die Sorption von Metallen an Mackinawit (FeS) als bedeutender Prozess im anaeroben Milieu beschrieben. Es wurde zudem postuliert, dass die sorbierten Spurenelemente bei der Kristallisation des metastabilen Mackinawits zu stabilem Pyrit in Letzteres eingebaut wird. Von (Bostick, 2003) wird eine pH-Abhängigkeit der Adsorption von Arsenit an Troilit (FeS) und Pyrit (FeS_2) beschrieben. Oberhalb pH 7 wurde Arsenit sowohl an Troilit als auch an Pyrit deutlich besser sorbiert als bei pH 4. Daraus wurde geschlossen, dass im Gegensatz zur Sorption an den meisten Eisenhydroxiden die Arsenit-Sorption bei niedrigen pH-Werten minimal ist. Mittels XANES- (X-Ray Adsorption Near Edge Spectroscopy) Analysen konnte nachgewiesen werden, dass die As(III)- Sorption an Troilit und Pyrit unter Oxidation von oberflächennahen Fe^{2+} und S und anschließender Ausbildung eines stabilen FeAsS - ähnlichen Oberflächenniederschlag auf den Eisensulfidmineralen stattfindet (Gl. 2.4.2a und Gl. 2.4.2b). Die Arsen-Sorption an Eisenhydroxiden und Metallsulfiden folgt zwei unterschiedlichen Mechanismen. Die Anionen-Sorption an Hydroxiden erfolgt durch einen Ligantenaustausch von oberflächennahen Hydroxylgruppen mit Anionen der Lösung. Dabei werden mehrzahnige Oberflächenkomplexe ausgebildet. Eisensulfidminerale sind oberhalb pH 2-3 negativ geladen, daher können elektrostatische (außersphärische) Sorptionsmechanismen vernachlässigt werden. Da in den Versuchen mit Eisensulfiden keine Arsen-Desorption beobachtet wurde, wird von einem langsamen Prozess mit der Bildung starker, innersphärischer Komplexe ausgegangen. Durch (Farquhar, 2002) werden Sorptionstests mit Arsen, Goethit, Lepidocrocit, Mackinawit und Pyrit beschrieben. Während die Eisenoxide 49 – 74 % des Arsens aus der Lösung aufnahmen, konnte das gelöste Arsen mit Mackinawit nahezu vollständig immobilisiert werden.



Fällung Nach (Langmuir, 1999) ist unter aeroben Bedingungen bei hohen As-Konzentrationen eine Fällung von Arsenaten möglich, unter reduzierenden Bedingungen können schwerlösliche Arsensulfide gefällt werden. (King, 2002) beschreibt, dass bei der Eisensulfid-Bildung Arsen mitgefällt werden kann. Das dabei entstehende Arsenosulfid ($\text{FeAs}_x\text{S}_{1-x}$) kann durch weitere Reaktion mit Hydrogensulfid oder Polysulfiden Arsenopyrit bilden. Bei diesem können die eingebauten Arsenanteile schwanken ($\text{FeAs}_{0,9}\text{S}_{1,1}$ bis $\text{FeAs}_{1,1}\text{S}_{0,9}$).

2.4.3 Radium

Radium kann aus dem Wasser durch Mitfällung mit Sulfatphasen, Kationenaustausch (Tonmineralen, organisches Material und Metallhydroxide) und Sorption an Metallhydroxiden entfernt werden. Da insbesondere die Mitfällung mit Sulfatphasen nicht durch den Zusatz reaktiver Eisenmaterialien initialisiert werden kann, soll an dieser Stelle nur die **Sorption an Eisen- und Mangan(hydr)oxiden** eingehender behandelt werden. Die Sorptionskapazität von hydratisierten Manganoxiden (HMO) ist aufgrund deren großer Oberfläche und dem niedrigen isoelektrischen Punkt (pH 2,8 – 4,5) größer als die Sorptionskapazität von Eisenoxiden (Posselt, 1968). Durch (Valentine, 1992) wurde zum Radium-Rückhalt bei der Trinkwasseraufbereitung ein erfolgreicher Einsatz von Manganoxiden (HMO) beschrieben. Diese wurden durch den Zusatz von Kaliumpermanganat mit Mangansulfat gebildet und gemeinsam mit dem sorbierten Radium durch Sandfiltration aus dem Wasser abgereichert. Die Sorption von Radium an hydratisierten Manganoxiden (HMO) folgt einer linearen Sorptionsisotherme und ist im pH-Bereich zwischen pH 6,7 – 8,3 unabhängig vom pH-Wert. Aus diesem Grund ist der Anteil des Radium-Rückhaltes nicht von der Radium-Konzentration, sondern nur vom HMO-Gehalt abhängig. Durch eine HMO-Dosierung von 1-2 mg Mangan /L konnte der überwiegende Teil von 0,1-0,2 ²²⁶Bq Ra/L aus dem Wasser entfernt werden. Die Eliminationsleistung für Radium nahm mit steigenden Konzentrationen von Calcium, Magnesium und Barium ab, da es zu einer Konkurrenz um die durch HMO bereitgestellten Sorptionsplätze kam. Die Radium-Sorption wurde signifikant vermindert, wenn Fe²⁺ in Gegenwart der HMO oxidiert wurde. Die Ursache hierfür wird einer Passivierung der HMO-Oberfläche mit Eisenhydroxid-Präzipitaten zugeschrieben. Dabei war die Verringerung der Sorptionskapazität gegenüber Radium abhängig vom Verhältnis Eisen-HMO. Während Eisenkonzentrationen bis 10 mg/L einen geringen Einfluss hatten, wurde die Radium-Sorption bei höheren Eisenkonzentrationen deutlich beeinflusst. Im Bericht (IAEA, 1990) werden Laborversuche beschrieben, in denen mit Eisenhydroxiden bzw. Mangan(di)oxiden beschichtete Acrylfasern zur Radium-Elimination eingesetzt wurden. Mit der gleichen Menge Manganoxid-Fasern konnte etwa 40fach mehr Radium als mit Eisenhydroxid-Fasern zurückgehalten werden. Auch bei einem Pilotversuch in einem Wasserwerk konnte MnO₂-haltiger Sand (gebrauchter und anschließend belüfteter Filtersand aus der Entmanganung) als effektives Radium-Sorbens eingesetzt werden. Dabei stieg der Radium-Rückhalt, je höher der MnO₂-Gehalt des Sandes war. Durch (Qureshi, 2003) werden Pilotversuche zur Behandlung Radium-haltiger Wässer zusammengestellt, bei denen der eingesetzte Mangan-Grünsand Eliminationsleistungen zwischen 20 und 80 % aufwies. Einige Studien zeigten, dass die Effizienz der Radium-Sorption bei hohen Eisengehalten aufgrund konkurrierender Fe²⁺-Sorption oder Passivierung der HMO-Oberflächen durch Eisenhydroxide deutlich vermindert wurde.

In der Studie (IAEA, 1990) wird auf die Gefahr einer **mikrobiell induzierten Radium-Remobilisierung** hingewiesen. Werden Radium-haltige Schlämme aus der Uranerzaufbereitung oder einer oberirdischen Radium-Dekontamination auf Deponien oder in Tailings verbracht, sind intakte Untergrundabdichtungen oder oxidierende Milieubedingungen sowie die Vermeidung der Einbringung von organischem, biologisch verwertbarem Kohlenstoff notwendig. Aus Ba(Ra)SO₄, welches unter reduzierenden Bedingungen nicht mehr stabil ist, kann durch sulfatreduzierende Bakterien Radium freigesetzt werden. Durch (Fedorak, 1986),

(Baldi et al., 1996), (Landa, 1986), (McCready, 1980) konnte eine Nutzung von BaSO_4 -Präzipitaten als Sulfatquelle für *Desulfovibrio Desulfuricans*, *Desulfovibrio vulgaris* sowie für die autochthone Mikrobiozönose von Uranbergbau-Tailings nachgewiesen werden. In Batchversuchen mit $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ -haltigem Schlamm aus kanadischen Bergbauhalden wurde bei Zusatz von verwertbarem Kohlenstoff eine biologisch induzierte Freisetzung von 400 Bq Ra/L festgestellt (Fedorak, 1986). Auch in Batchversuchen von (Landa, 1986) wurden über 119 Tage unter Zusatz von Lactat etwa 20 % (61 Bq/L) des Radiums freigesetzt, das mit den Sulfatphasen der eingesetzten Tailings assoziiert war. Von (Baldi, 1996) wird dagegen beschrieben, dass bei der Barit- Auflösung freigesetzte Barium als BaCO_3 oder BaS_2 gefällt. Auch Untersuchungen von (Phillips, 2000) an Rückständen der Erdölgewinnung (Schlämme und Kesselstein mit etwa 72 Ma% Barit) zeigten, dass autochthone Sulfat-reduzierer in der Lage sind, Sulfat aus dem Barit zu reduzieren, Barium und Radium jedoch zu 99 % am Feststoff zurückgehalten wurde. Hierfür kann die Fällung von BaCO_3 oder BaS_2 bzw. die Adsorption an Bakterienzellen verantwortlich gewesen sein, der tatsächliche Rück-haltmechanismus konnte noch nicht nachgewiesen werden. Die gegenüber Uranerz-rückständen geringere Freisetzung von Radium aus Erdöl-Rückständen wurde vermutlich durch die größeren und damit schlechter löslichen Barit-Partikel der Erdölrückstände bedingt.

2.5 Erzeugung ‚Reaktiver Zonen‘

2.5.1 Soil Fracturing (Erzeugung von Rissen in Böden)

Das ‚Fracturing‘ wird seit mehr als 50 Jahren in der Erdölindustrie zur Verbesserung der Produktivität von Öl- und Gasförderbrunnen erforscht und angewendet. Seit Anfang der 90er Jahre wird die Eignung von hydraulischer und pneumatischer Fraktur-Erzeugung für Um-weltanwendungen untersucht. An der Entwicklung und Modifikation der ‚Hydraulic Fracturing‘-Technik für Umweltanwendungen wirkte die Clemson-Universität in South Carolina (L.Murdoch) und die Firma FRX (W. Slack) mit, am ‚Pneumatic Fracturing‘-Verfahren die Firma ARS (J. Liskowitz) und das New Jersey Institute for Technology (J. Schuring). Das ‚Pneumatic Fracturing‘ bei Untergrund-Schadensfällen wurde 1991 von der Firma ARS patentiert (US Patent 5,032,042). Neben einer Verbesserung der Permeabilität des Untergrundes, der Kontaktfläche mit kontaminiertem Gesteinsmaterial sowie der Ausbeute bei der Förderung kontaminierter Wässer können über die erzeugten Frakturen reaktive Materialien wie Nährstoffe, O_2 -freisetzende Stoffe, oxidierende oder reduzierende Chemi-kalien und Eisenpartikel injiziert werden. Gegenüber der üblichen ‚Trench & Fill‘- Technik können mit der Injektion reaktiver Materialien in deutlich tieferen Bereichen reaktive Zonen ohne aufwendigen und kostenintensiven Bodenaushub errichtet werden (EM, 1998).

Horizontales Hydraulic Fracturing Bei der ‚hydraulischen Rissbildung‘ wird die Permea-bilität geringdurchlässiger geologischer Formationen (Ton, Schiefer und dichter Sandstein) erhöht, in dem mit unter Druck stehendem Wasser horizontale Risse erzeugt bzw. bestehende Frakturen erweitert werden. Für eine Rissbildung muss der Injektionsdruck den hydro-statischen Druck des zu behandelnden Untergrundes übersteigen. Unterhalb von ca. 22 m uGOK müssen mit dem Wasser 1,2 – 1,8 kg Stützpartikel/L (poröse Materialien wie Sand oder Sägespäne) injiziert werden, um das Zusammenfallen der erzeugten Risse durch

das auflastende Gesteinsgewicht zu verhindern. Um die Stützpartikel während der Injektion in Suspension zu halten und im Untergrund zu transportieren, wird üblicherweise ein hoch viskoses Scherfluid (Guar Gum Gel) verwendet. Der Zusatz eines Enzymbrechers zum Trägerfluid bewirkt innerhalb von 1-2 h dessen Aufspaltung zu bioabbaubaren, einfachen Kohlehydraten. Erst nach vollständigem Abbau bzw. Ausspülen des Scherfluides können die erzeugten und mit porösen Partikeln gefüllten Frakturen die angestrebte Erhöhung der Permeabilität gewähren. Beim Verfahren wird ein Brunnen bis in die Tiefe gebohrt und verrohrt, in der die Frakturen erzeugt werden sollen. Im Lockergestein wird zusätzlich ein Quetschpacker verwendet, um den Einbruch von Sediment in das Bohrloch zu vermeiden. Nach dem Einsetzen der Injektionslanze mit verllorener Spitze wird über eine schmale Düse ein Hochdruck-Wasserstrahl erzeugt (240 bar). Mit dem Rotieren des Wasserstrahles im Bohrloch entstehen in den perforierten Zonen 10-15 cm tiefe, horizontale Einschnitte, von denen Frakturen bis zu 6 m Ausdehnung erzeugt werden. In diese werden anschließend unter relativ geringem Druck (4 bar) die im Scherfluid suspendierten Stützpartikel injiziert. Die Ausdehnung der Frakturen wird wesentlich über das „Leakoff“ (Abfließen von Injektionsfluid über die Wandungen der erzeugten Risse in den Untergrund) bestimmt (Murdoch, 1991), (EPA 1994).

Vertikales Hydraulic Fracturing Bei dieser Technologie können über eine Reihe von Bohrbrunnen bis in Tiefen von 20 bis 40 m uGOK permeable, reaktive Wände errichtet werden. Die Methode ist für gut durchlässige, sandig-kiesige Böden anwendbar. Nachdem in jedem Brunnen eine vertikale Fraktur erzeugt wurde, werden die Eisenpartikel (ca. 1,2 kg/L) in einem Heg-Gel (natürliches, bioabbaubares Polymer) injiziert, welches im vernetzten Zustand stark viskos ist. Zur Prüfung der Ausbreitung von Frakturen und Eisenpartikeln kann die Gel-Eisen-Mischung während der Injektion mit einer 100-Hz-Spannungsquelle energetisiert und die Veränderung der induzierten Spannung mittels Widerstands-Aufnehmer im Bohrloch überwacht werden. Nach der Injektion kann die Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit mittels Puls-Interferenz-Test (zyklische Fluid-Injektion in den Injektionsbrunnen und Überwachung des Druckimpulses in den benachbarten Brunnen) ermittelt werden. (Hocking & Ospina, 1999), (www.geosierra.com). Im Anhang A1 sind aktuelle Anwendungen der Fracturing-Verfahren im Feldmaßstab zusammengestellt.

Pneumatic Fracturing Eine weitere Methode zur Erzeugung von bevorzugten Fließwegen im Untergrund ist das „Pneumatic Fracturing“ (pneumatische Rissbildung), welche ursprünglich zur Verbesserung der Permeabilität gering durchlässiger Böden und Sedimente in der ungesättigten bzw. gesättigten Zone entwickelt wurde. Mittlerweile wird die Gasinjektionsmethode auch in grobkörnigeren Sedimenten zur Aeration oder Verminderung der geologischen Heterogenität angewandt. Gegenüber der hydraulischen Frakturierung hat das „Pneumatic Fracturing“ einige Vorteile. Bei ersterem Verfahren werden große Mengen Wasser verwendet, um Risse zu erzeugen und granuläre Stoffe in das erzeugte Riss-Netzwerk zu befördern bzw. das injizierte Trägerfluid wieder auszuspülen. Durch diese großen Flüssigkeitsvolumina können an der Bodenmatrix sorbierte Kontaminanten remobilisiert werden. Da die Fließviskosität eines Gases wesentlich geringer ist als die des Wassers, sind bei der pneumatischen Injektion höhere Fließraten und damit Wirkungsradien möglich als bei den hydraulischen Methoden. Die Frakturen werden mit verdichtetem Gas erzeugt, wodurch

der In-Situ-Druck bzw. die natürliche Permeabilität deutlich überstiegen wird. Im Festgestein und feinkörnigem Lockersediment ist für die pneumatische Rissbildung lediglich ein offenes Bohrloch erforderlich. Unter Anwendung von speziellen Doppel- oder Dreifach-Packer-Systemen kann die Injektion in 0,5 – 1 m Intervallen durchgeführt werden. Im Lockersediment wird für die ‚Pneumatic Fracturing‘-Injektion eine temporäre Verrohrung verwendet, in die nach dem Vortrieb der Injektor (bestehend aus Packer und Düsen) eingefahren wird. Mit dem Aufblasen des Packers wird das Bohrloch vor der Injektion des Gases abgedichtet. Über eine geeignete Düse wird für maximal 30 s unter hohem Druck (5-20 bar) bzw. mit Injektionsraten (25-50 m³/min) Luft oder Stickstoff injiziert. Je größer die Injektionsrate, desto weiter breiten sich die resultierenden Frakturen im Untergrund aus, vorausgesetzt der initiale Druck kann über einen größeren Bodenbereich erhalten werden. Nach der Injektion wird die äußere Verrohrung tiefer gefahren und das Packer-Düsen-System für die nächste Fraktur -Erzeugung in Position gebracht. Im Festgestein können sich die Risse 9-18 m ausbreiten, in tonig-lehmigen Material 6-12 m. Gut durchlässige, sandig-kiesige Grundwasserleitermaterialien werden oftmals mit dem injizierten Material gemischt, der erforderliche Druck liegt zwischen 7 und 8 bar. Dagegen ist in schlecht durchlässigen Böden, in denen echte Risse ausgebildet werden, ein Initialdruck von 30-35 bar zur Öffnung der Risse erforderlich. Der Druck zur Erweiterung bzw. Erhaltung der Risse liegt bei 7-8 bar (www.arstechnologies.com), (Schuring, 1995) (US-Patent 5,032,042). Nach der Gasinjektion setzt sich der gedehnte Untergrund und das Riss-Netzwerk wird verengt. Sind die kohäsiven Bindungen der geologischen Matrix gebrochen, können sich die erzeugten Frakturen durch die Schroffheit von Rissflächen und Gesteinsverlagerungen in geringen Bodentiefen (bis ca. 23 m uGOK) selbst abstützen (EPA, 1994). Dieses ‚**Self Propping**‘ ist besonders in brüchigen Gesteinen zu beobachten. Durch die selbstabstützenden, ungefüllten Frakturen können große Flüssigkeitsmengen strömen, da hier die Volumenstromrate der Öffnungsweite der Frakturen proportional ist (analog Rohrhydraulik). Aufgrund dessen kann mit einem relativ feinen Netzwerk ungefüllter Frakturen eine effektivere Permeabilitätserhöhung erzielt werden als durch einige große, sandgefüllte Frakturen in denen die erzeugte Strömung dem Darcy-Gesetz folgt. Im Lockergestein werden die erzeugten, feinen Frakturen in Tiefen über 23 m uGOK durch den auflastenden Druck geschlossen. Die ‚Selbstabstützungskraft‘ eines Bodens nimmt mit zunehmendem Wassergehalt bzw. abnehmender Bodenverdichtung ab, eine langzeitliche Öffnung der Frakturen wird also in trockenen bzw. ungesättigten Böden begünstigt. Ist die Stützkraft des Sedimentes gering (sandig-kiesige Böden), der zu behandelnde Sedimentbereich sehr tief bzw. die Sättigung hoch, sollten die erzeugten Frakturen durch die Injektion von porösen Stützpartikeln ausgesteift werden (www.arstechnologies.com). Die Ausbreitung der Frakturen kann über den Auftrieb der Geländeoberkante mittels hochauflösenden Kippwinkel-Messgeräten (vor und nach der Injektion) oder den Druck- Einfluss in den umliegenden Beobachtungsbrunnen erfasst werden (EPA, 1994). In der Tab. 2.5.1-1 sind die Verfahren und die Anwendbarkeit der hydraulischen und pneumatischen Fraktur-Erzeugung gegenübergestellt.

Tab. 2.5.1-1 Vergleich von Hydraulic- und Pneumatic Fracturing, nach (Keffer, 1996)

Charakterisierung	Hydraulic Fracturing	Pneumatic Fracturing
Anwendbarkeit	feinkörnige Sedimente	feinkörnige Sedimente/ Festgestein , in sandig-kiesige Sedimente zur schnellen Aeration/ Verteilung reaktiver Materialien
für Verfahren maximal mögliche Teufe	deutlich tiefer als 22 m u GOK da Stützpartikel die Permeabilität der erzeugten Frakturen gewähren	bis 22 m u GOK Selbstabstützung (Self Propping) der Frakturen, unterhalb 22 m uGOK müssen ebenfalls poröse Stützpartikel injiziert werden
Fluid zur Erzeugung der Frakturen	Wasser kann kontaminiertes Fluid-Volumen erhöhen, Rückdruck kann gefährliche Abfallstoffe an Oberfläche ausstoßen, in ungesättigte Zone eingeführtes Wasser muss nach Rissbildung entfernt werden	Luft, N₂ sauberere Handhabung, kontaminiertes Fluid-Volumen wird nicht erhöht, bessere Kontrolle der Fraktur-Ausbreitung, reduziert Rückdruck von gefährlichen Abfallstoffen im Bohrloch, Luft ist preiswert
Injektionsdruck	Fraktur-Initialisierungsdruck: ≈ 5 bar Injektionsdruck für Stützpartikel-Scherfluid-Suspension steigt um 0,2 bar / m Tiefe	Fraktur-Initialisierungsdruck: 30-35 bar (in gering permeablem Gestein) Erhaltungsdruck: 5-10 bar
Injektionsraten	75 l/min (2 m uGOK, bei 0,5-0,8 bar Druck)	20 – 30 m³/min (bei 5-10 bar Druck)
Weite der Frakturen	1 – 2 cm Stützpartikel-Injektion bewirkt signifikante, kumulative Bodenhebung, Beeinflussung benachbarter Strukturen kann Permeabilität zusätzlich verbessern	0,5 – 1,0 mm geringere kumulative Bodenhebung kann langfristige Bodenstruktur-Weitung mindern
Richtung der Fraktur-Erzeugung	horizontale + vertikale Komponente oftmals schräge Fraktur, welche die Geländeoberfläche schneidet	überwiegend horizontal geringes Aufsteigen an den äußeren Ecken von Frakturen in geringen Teufen
Ausbreitung der Frakturen	4,5 – 15 m im Lockersediment durch „Leakoff“, in lehmigen Böden in geringen Tiefen durch Schneiden der Geländeoberfläche limitiert	Festgestein: 9 – 18 m (max. 21 m) tonige Gesteine: 6 – 12 m Lockergestein: Verwirblung des Bodens durch Injektionsrate und „Leakoff“ bestimmt
Häufigkeit d. Frakturen / Injektionsintervall	1 – 2 Hauptfrakturen vertikale Injektionsintervalle variieren zwischen 0,15-1,5 m	einige Hauptfrakturen sowie dichtes Netzwerk von Mikro-Frakturen in kleinem Bereich um Injektionspunkt, Injektionsintervalle zw. 0,6-0,9 m
Aussteifung der Frakturen	Zusatz poröse Materialien (1,2 – 1,8 kg Sand/Scherfluid)	selbstabstützend bis ca. 22 m uGOK , darunter Zusatz poröser Partikel erforderlich
Durchfluss in den Frakturen	Darcy-Fluss ($Q \sim$ Fraktur-Öffnungsweite) Volumenstromrate in porösen Schichten geringer als in offenen Frakturen	$Q \sim (\text{Fraktur-Öffnungsweite})^3$ (analog Rohrhydraulik: je größer der Fließquerschnitt desto größer der Volumenstrom)
Zeitaufwand	5 – 10 min /Fraktur	ca. 20 s
Brunnen-Ausbau	Mehrfachbrunnen , je Fraktur eine Verrohrung, jede Fraktur entweder zur Förderung oder zur Injektion	ein Brunnen, durchgängig (über alle Frakturen) verfiltert → alle Frakturen entweder zur Förderung oder zur Injektion

2.5.2 Nutzung von Fracturing-Verfahren zur Untergrundsanie rung

„Pneumatic Fracturing and Dry Media Injection“ Im (US-Patent 5,908,267) wird eine Methode zur Bodenbehandlung vorgestellt, in dem die erzeugten Risse durch die kontinuierliche Injektion eines verdichteten Gases bzw. einer Mischung aus Gas und trockenem Füllstoff (z.B. Sand oder Sägespäne) erhalten werden. Bei dieser Methode werden Hochgeschwindigkeitsdüsen eingesetzt, die meist eben oder gerichtet sind und in Kombination mit der Bohrloch-Verrohrung verwendet werden können. Damit können eine Vielfalt von Rissen und Effekten zur Injektion von Füllstoffen erzielt werden. Der injizierte Stoff füllt die pneumatisch induzierten Frakturen vollständig aus und formt damit granulare, gut durchlässige Bereiche. Das Verhältnis Gas:Füllstoff sollte zwischen 100:1 und 10.000 : 1 liegen, um eine optimale Verteilung des Füllstoffes im Untergrund zu gewährleisten.

„FeroxSM“ Im (US Patent 5,975,798) der Firma ARS (Accutech Remedial Systems) wird ein pneumatisches Injektionsverfahren für Eisenpartikel-Suspensionen beschrieben. Ein inertes, unter Druck stehendes Gas (N₂) wird mit einer Suspension aus Eisenpulver (Partikeldurchmesser bis 45 µm) und Wasser vernebelt und anschließend über ein offenes Bohrloch oder die von der Firma ARS entwickelte Direktdruck-Injektor-Anordnung (Verpressung einer speziellen Düse mittels Rüttel-Bohrtechnik) in die Bodenmatrix injiziert. Durch den Einsatz eines inertes Trärgases wird eine vorzeitige Oxidation der Eisenpartikel vermieden. Die Eisenpartikel werden durch Rezirkulation gleichmäßig in der Suspension gehalten. Mit der „zerstäubenden Mehrphasen-Injektion“ (atomized multi-phase injection) können unter Einsatz relativ geringer Injektionsdrücke (ca. 10 bar) in konsolidiertem Untergrund (horizontale Beanspruchung < vertikale Beanspruchung) Reichweiten bis zu 18 m erzielt werden. In der Praxis wird die Injektion in vertikalen Intervallen von 45-60 cm durchgeführt, wobei zur Abdichtung des Bohrloches zwischen den Injektionspunkten ein Quetschpacker verwendet wird. Zu diesem Verfahren wurden etliche Feldversuche durchgeführt, deren charakteristische Daten und Ergebnisse in der A1-2 im Anhang A1 zusammengestellt sind.

„Liquid Atomizing Injection“ Mit diesem Verfahren können reaktive Flüssigkeiten in allen geologischen Formationen verteilt werden. Dabei sind die erzielten Wirkungsradien deutlich größer als beim „Hydraulic Fracturing“, da die Injektion eines kompressiblen Gases oder Aerosols wesentlich effektiver ist als die einer inkompressiblen Flüssigkeit. Als reaktive Fluida wurden von der Firma ARS in Feldtests u.a. biologische Inoculate, Nährlösungen, Reduktions- und Oxidationsmittel, H₂O₂ und Säuren verwendet. In gering durchlässigen Formationen werden die zerstäubten Fluida in Verbindung mit einem „Pneumatic Fracturing“ angewendet und in das entstehende Riss-Netzwerk effektiv dispergiert. In gut durchlässigen Böden, welche nicht rissfähig sind, wird das zerstäubte Material mit der Bodenmatrix verwirbelt (www.arstechnologies.com).

2.6 Kolloidrückhalt in natürlichen Böden und Sedimenten

Die Mobilität von injizierten Kolloiden wird durch mechanische und adsorptive Prozesse beeinflusst (Vance, 2003). Partikel, welche $> 2 \mu\text{m}$ sind, werden unter naturnahen Grundwasserströmungsbedingungen durch Sedimentation in der Bodenmatrix zurückgehalten. Bei Partikeln $< 0,1 \mu\text{m}$ sind adsorptive Prozesse wesentlich stärker ausgeprägt. Damit sind Partikel zwischen $0,1 - 2 \mu\text{m}$ im Grundwasser besonders mobil. Der Schlüsselparameter für einen **mechanischen Partikelrückhalt** ist der Porenkanaldurchmesser, welcher eine Funktion der Korngrößenverteilung des Bodens ist. In fein- bis grobkörnigem Schluff liegt er zwischen $0,7$ und $7 \mu\text{m}$, in fein- bis grobkörnigem Sand dagegen zwischen $2,4$ und $24 \mu\text{m}$. Injizierte Eisenpartikel, welche größer sind als der Poreneingangsdurchmesser, werden mechanisch ‚gesiebt‘.

Adsorptive Prozesse werden vorrangig durch elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte, Van-der-Waals-Anziehung (schwache, jedoch effektive chemische Bindung) bzw. Brown'sche Molekularbewegung (Molekül-Kollision zwischen Partikeln und umliegender flüssiger Matrix) hervorgerufen. Letzterer Prozess wird stärker, je kleiner die Eisenpartikel sind. Adsorptive Wechselbeziehungen von Kolloiden werden von der Ionenstärke und Zusammensetzung des Grundwassers, von Menge, Zusammensetzung und Größe der gelösten Kolloide, der geologischen Zusammensetzung der Bodenmatrix sowie der Grundwasserfließgeschwindigkeit beeinflusst. Allgemein gilt, dass die Bedingungen für eine Kolloid-Ablagerung bei höherem Gehalt gelöster Stoffe im Grundwasser günstiger sind. Quarz- und Feldspat-Oberflächen in Grundwasserleitersedimenten haben eine negative Ladung sowie pH 3. In diesen Sedimenten sind negativ geladene Kolloide mobiler als solche, die positiv geladen sind. Geringe Mengen anderer Minerale können jedoch einen lokalen Anstieg des Ladungsnullpunktes (PZC) von pH 3 auf pH 8 verursachen. Steigt die Ionenstärke des Grundwassers an, vermindert sich die Stärke der elektrischen Doppelschicht. Nähert sich ein negativ geladenes Kolloid nun einem negativ geladenen Sedimentkorn, steigen die gegenseitigen Abstoßungskräfte. Erreichen zwei negativ geladene Oberflächen das Abstoßungsmaximum, dominieren anziehende Van-der-Waals-Kräfte und überwinden damit die abstoßenden Kräfte, womit das Kolloid an die Bodenmatrix angelagert wird. Die hohe Geschwindigkeit von Kolloiden $< 0,1 \mu\text{m}$ durch Brown'sche Molekularbewegung unterstützt die Überwindung der elektrostatischen Abstoßung der Doppelschichten.

Die für eine Eisenkolloid-Injektion vorgesehene geologische Matrix sollte durch Ausspülen oder Stabilisieren sedimentbürtiger Kolloide vorbehandelt werden. In der Injektionslösung muss eine Kolloid-Agglomeration durch Kontrolle der Ionenstärke der Lösung bzw. Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen verhindert werden. Eine vorzeitige Absetzung der Kolloide während der Injektion muss vermieden werden. Hierfür kann das Spülen mit einer zweiwertigen Kationen- Lösung (z.B. CaCl_2) hilfreich sein (Vance, 2003).

Suffosionsberechnung Partikuläre Teilchen können in Grundwasserleitern durch die anliegende Strömung umgelagert oder transportiert werden. Dieser Prozess wird als Suffosion bezeichnet. Im Vorfeld der Errichtung einer reaktiven Eisenpartikel-Barriere kann eine Suffosionsrechnung nach (Ziems, 1969) nützlich sein (Busch et al., 1993). Mit der Berechnung des geometrisches Suffosionskriteriums, bei dem der maximale suffosionsgefährdete

Korndurchmessers d_s ermittelt wird, können die Eisenpartikel-Durchmesser bestimmt werden, welche rein geometrisch durch die Porenkanäle passen, d.h. injizierbar sind:

(a) geometrische Suffosion

$$d_s = F_s \cdot d_k = 0,27 \cdot \sqrt[6]{U} \cdot e \cdot d_{17} \quad (\text{Gleichung 2.6a})$$

d_s ... suffosiongefährdetes Korn

F_s ... Durchgangsfaktor für Suffosion

d_k ... hydraulisch äquivalenter Porenkanaldurchmesser

U ... Ungleichförmigkeitsgrad $d_{60}/d_{10} < 7$ (Quotient der Korndurchmesser 60% bzw. 10% Siebdurchgang)

e ... Porenzahl $n / (1-n)$ mit n ... Porosität

d_{17} ... Korndurchmesser bei 17 % der Siebdurchgangslinie

Für Eisenpartikel, deren Durchmesser kleiner d_s ist, ist das geometrische Suffosionskriterium nicht erfüllt, d.h. sie können die Porenkanäle des Sedimentes passieren.

(b) hydraulische Suffosion

Wird das geometrische Suffosionskriterium bei der Errichtung einer ‚Reaktiven Zone‘ unterschritten, ist der Transport der Eisenpartikel abhängig von Injektionsgradienten. Je höher dieser Gradient ist, desto weiter kann das reaktive Material vom Injektionspunkt transportiert werden. Nach Sedimentation oder Adsorption der Eisenpartikel in der Bodenmatrix darf die geogene, hydraulische Transportkraft (Gradient) des anströmenden Grundwassers jedoch nicht mehr in der Lage sein, einmal abgelagerte Partikel aus der erzeugten ‚Reaktiven Zone‘ herauszutragen, d.h. das hydraulische Suffosionskriterium $\eta_{s,H}$ muss erfüllt werden:

$$\eta_{s,H} = \frac{i_{s,krit}}{i_{vorh}} \geq 2 \quad (\text{Gleichung 2.6b})$$

$\eta_{s,H}$...Hydraulisches Suffosionskriterium

$$i_{s,krit} \dots \text{kritisches Suffosionsgefälle für die innere Suffosion} = \varphi_0 \cdot \sqrt{\frac{n \cdot d_s^2}{K}}$$

K ... $C^* \times d_{10}^2$ mit Proportionalitätsfaktor $C^* = 1,4 \cdot 10^{-3}$ für mittlere natürliche Lagerung

φ_0 ... $0,6 (\rho_{tr} / \rho_w - 1) a^* \sin(30^\circ + \alpha / 8)$ mit ρ_{tr} ... Lagerungsdichte Partikel, $\rho_w = 1$, $\alpha = 90^\circ$ (horiz. Strömung)

a^* ... $0,82 - 1,8 n + 0,0062 (U-5)$ mit n ... Porosität, U ... Ungleichförmigkeitsgrad

i_{vorh} ... vorhandener Gradient = $\Delta h / \Delta L = v_f / k_f$

3 Untersuchungsmaterialien und -methoden

3.1 Auswahl eines Referenzstandortes zur Grundwasser-Gewinnung

Im Vorfeld der laborativen Arbeiten galt es, einen typischen Altstandort des Uranerzbergbaus zur Gewinnung repräsentativer Untersuchungsmaterialien zu wählen. Hierfür waren folgende Kriterien zu erfüllen:

- Im Altstandort wird Berge- oder Rückstandsmaterial aus der Aufbereitung uranerzführender Mineralisationen mit Sulfidparagenesen gelagert.
- Die industrielle Mobilisierung erfolgte durch saure Laugung, womit in den Rückständen (Tailings) mobile Schadstoffe und mineralbildende Ionen vorhanden sind.
- Der Altstandort wirkt als Schadstoffquelle und emittiert in den abstromigen Grundwasserleiter.
- Die Strahlenemission des Untersuchungsmaterials liegt unterhalb der Grenzwerte für genehmigungsfreien Umgang mit radioaktiven Stoffen (StrSchV, 2001)
- Eine Genehmigung der Entnahme von Untersuchungsmaterial durch den Standortbetreiber bzw. -eigner liegt vor.

Eine im LfUG (Landesamt für Umwelt und Geologie) Sachsen durchgeführte Datenrecherche (C&E, 1997), (Wismut, 1992), (Wismut, 1999) ergab, dass sich die Industriellen Absetzanlagen (IAA) in Sachsen durch die Art der abgelagerten Materialien, die ursprünglichen Uran- und Begleiterzmineralisationen sowie das Schadstoff- und Gefährdungspotential unterscheiden. Die Tab. 3.1-1 enthält eine Zusammenstellung der sächsischen Altstandorte des Uranerzbergbaus.

Tab.3.1-1 Sächsische Altstandorte des Uranerzbergbaus

Kriterien	Schadstoffpotential	Geochemie/ Mineralogie	Geologie/Geografie
Mechelgrün-Zobes	Halden mit Festgestein , Schotter, Schutt, ca. 170 mg U /kg, ca. 4 mg Ra /L Radon-Belastung kein Sulfat / org. Spuren	Sekundäre Uran-Mineralisationen keine Tailings	meist Haldenmaterial abgetragen / zur Schacht-Verfüllung verwendet Gelände schottrig/ schlammig, schlecht zugänglich Altreifen/Mülldeponie
Schneckenstein	stillgelegte/rekultivierte IAA nur Uran mineralarmes Wasser	sekundäre / basisch gelaugte Uran-Mineralisationen Tailing dominiert Abstrom	gestörtes Festgestein ungesättigte Zone Bauschuttdeckung
Johann-Georgenstadt	stillgelegte/rekultiv. IAA ohne Untergrundabdichtung	sekundäre Uran-Mineralisat. Tailing nicht sauer	Hausmüll-Abdeckung
Lengenfeld	stillgelegte IAA keine Basisabdichtung bis 10 mg U /L, 0,2-1,2 g SO ₄ /L Dambruch 1954 Tailing-Austrag	primäre Uran-Mineralisat. (Uraninit) basische/saure Laugung - Tailing derzeit unter Fluß-/ Schwerspat-Rückstände.	IAA vornehmlich vom Grundwasser beeinflusst durch Lage in Bachtal
Freital	stillgelegte/ rekultiv. IAA	saures Tailing u. klassische Hausmüllabdeckung	derzeit keine GW-Gefährdung durch Sickerwasser

Im Ergebnis der Recherchen wurde die **IAA Lengsfeld (Vogtland)** als Referenzstandort gewählt. Von 1947-1961 wurden durch die SDAG (Sowjetisch deutsche Aktiengesellschaft) Wismut etwa 900.000 m³ feinsandige bis schluffige Produktionsrückstände der Uranerzaufbereitung in eine etwa 13 ha großen Industriellen Absetzanlage (IAA) verbracht. Bis 1957 wurden Aufbereitungsrückstände aus der nasschemischen bzw. soda-alkalischen Aufbereitung von erzgebirgischen und vogtländischen Gangerzen eingelagert, deren uranerzführende Mineralisation Pechblende war. Ab 1958 wurden Rückstände carbonatischer und silikatischer Erze aus Thüringen verbracht. Die Uranerz-führenden Mineralisationen dieser Erze bildeten Uranpechblende-Carbonat-Paragenesen sowie Uranpechblende-(Pb-Zn-Cu-Sulfid)-(Co-Ni-AsIII)-Paragenesen. Die chemische Aufbereitung der karbonatischen Erze (Karbonatgehalte > 5 %) erfolgte durch soda-alkalische Laugung, die der silikatischen Erze durch saure Laugung. Von 1961-1989 wurden über den Uranerz- Tailings sandige Rückstände aus der Fluss (CaF₂)- und Schwerspat(BaSO₄)-Aufbereitung abgelagert, die eine gute radiologische Abschirmung des Tailingsmaterials bewirkten. Oberhalb der Spatrückstände werden derzeit mit 50-90 µS/h Strahlendosen gemessen, die geringer als die Hintergrundbelastung (120-160 µS/h) sind.

Die IAA befindet sich in einem Seitental des Plohnbaches und verfügt nicht über eine wirksame Basisabdichtung. Der Tailingskörper wird kontinuierlich mit Grundwasser durchströmt, welches durch einen nördlich der IAA gelegenen Fischteich und Zuflüsse über die Osthänge gespeist wird. Die Absetzanlage entwässert in einen unterliegenden Grundwasserleiter, der durch eine sandig-grusig zersetzte Verwitterungs- und Auflockerungszone des anstehenden Kirchberger Granits gebildet wird. Durch einen Bruch des südlichen Sperrdammes wurden 1954 etwa 100.000 t Tailingsmaterial in die vorgelagerte Talaue des Plohnbaches verfrachtet. An der Grundwassermessstelle LeP1 am südlichen Dammfuß wurden 1999 im Durchschnitt 1,2 mg U/L, 35 mBq ²²⁶Ra/L und 0,002 mg As/L analysiert. Eine flächenhafte Messung der Ortsdosisleistungen (ODL) ergab Strahlenbelastungen von überwiegend 500 – 1000 µS/h, was etwa der 5fachen Hintergrundbelastung (120 – 160 µS/h) entsprach. Das verlagerte Tailingsmaterial wurde 2003 ausgekoffert und wieder in der IAA eingelagert. Anschließend erfolgte die Aufbringung einer flächendeckenden, etwa 30 cm starken Granitgrusschicht, die profiliert und konturiert wurde. Dadurch soll die Fassung des Niederschlagswassers in Oberflächendrainagen verbessert werden. Die GVV mbH (Gesellschaft zur Verwahrung und Verwertung von stillgelegten Bergwerksbetrieben) genehmigte als Standortbetreiber die Gewinnung von Untersuchungsmaterialien. Die Abb. 3.1-2 zeigt ein hydrogeologisches Profil durch die IAA und deren Abstrom.

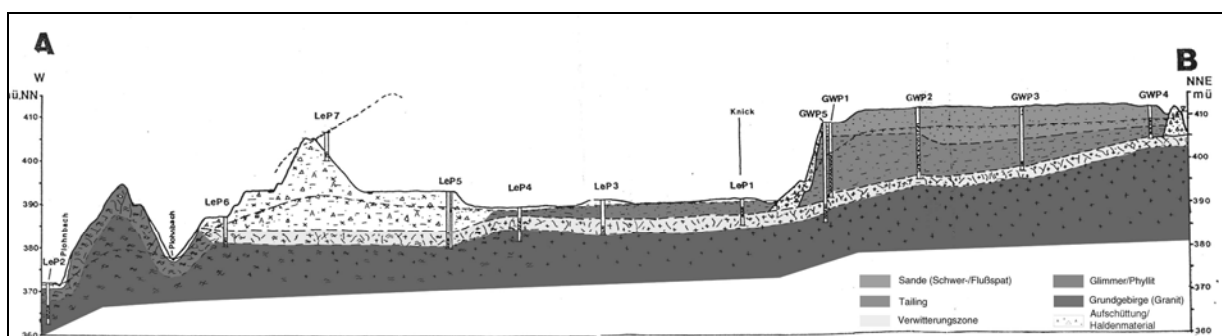


Abb. 3.1-2 Hydrogeologisches Profil durch die IAA Lengsfeld (Vogtland) und deren Abstrom (C&E,1997)

3.2 Materialien

In allen laborativen Untersuchungen zur Schadstoff- Immobilisierung kam Grundwasser aus dem Abstrom der IAA Lengenfeld zum Einsatz. In den Säulenversuchen wurde reiner Quarzsand verwendet, um den durch Zusatz reaktiver Materialien induzierten Schadstoffrückhalt besser quantifizieren zu können. Bei den Technikumversuchen zum Eintrag reaktiver Materialien diente das im Rahmen des Forschungsprojektes ‚Altbergbau‘ (DGFZ, 2005) hergestellte Modellsediment (75 % Quarzsand und 25 % Verwitterungsgrus vom Betriebsgelände der IAA Lengenfeld) als Referenzsystem, welches durch Anpassung von geogenem Tonanteil und k_f -Wert das Grundwasserleitermaterial der IAA Lengenfeld abbilden sollte.

3.2.1 Modellgrundwasser

Zur Untersuchung der **Arsen- und Uranimmobilisierung** wurde in allen entsprechenden laborativen Untersuchungen Grundwasser aus dem Abstrom der IAA Lengenfeld eingesetzt. Der genutzte Grundwasserpegel GWP5 befindet sich auf der IAA, durchstößt die Abdeckschicht aus Fluss- und Schwerspat und ist im sandig-grusigen Verwitterungshorizont des anstehenden Granits über eine Teufe von 19-22 m u GOK verfiltert. Das Grundwasser wird durch den überlagernden Tailingskörper wesentlich beeinflusst. Bei der ersten Grundwasserprobenahme im Dezember 2001 (Tab. 3.2.1-1) wurde für Arsen (GWP5: 180 $\mu\text{g/L}$) der Maßnahmenschwellenwert für Grundwasserschäden (LAWA, 2000) von 20-60 $\mu\text{g/L}$ überschritten. Der Maßnahmenschwellenwert für Uran von 300 $\mu\text{g/L}$ (SSK, 1992) wurde im Grundwasser GWP5 mit 220 $\mu\text{g/L}$ nur knapp unterschritten.

Für eine Quantifizierung der Schadstoffimmobilisierung innerhalb der relativ kurzen Versuchszeiträume wurde das Grundwasser mit 15 mg U/L und 5 mg As/L aufgestockt. Hierfür wurde $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. NaAs(III)O_2 verwendet. Letzteres wurde gewählt, um die Arsenspeziation des Grundwassers abbilden zu können. Im Abstrom der IAA liegen sowohl Arsenit als auch Arsenat vor (Seidel, 2002). Da sich das Grundwasser GWP5 im pH/ E_h -Übergangsbereich von As(III) zu As(V) befindet, wurde ein Teil des zudosierten As(III) durch die Reduktion von im Wasser gelösten Sauerstoff bzw. kolloidalem Fe(III) zu As(V) oxidiert. Das aufgestockte Grundwasser wird im Weiteren als **Modellgrundwasser GWP5a** bezeichnet. Die Tab. 3.2.1-2 enthält die für das Modellgrundwasser analysierten geomikrobiologischen Parameter. Sie liegen in einem für Grundwasser typischen Bereich.

Tab. 3.2.1-1 Charakterisierung des Grundwassers GWP5 (erste Probenahme 12/2001) mit U/As-Aufstockung

Probenahme	pH	E_h	$K_{\text{B8.2}}$	$K_{\text{S4.3}}$	^{226}Ra	O_2	Fe^{2+}	TOC	TIC	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NO_2^-
	[-]	[mV]	[mmol/L]		[Bq/L]	[mg/L]							
GWP5a	7,14	110	1,1	6,3	0,17	1,3	4,2	5,7	101	18,5	246	2,02	< 2

Probenahme	Al	As	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si	U	Zn
	[mg/L]												
GWP5a	0,05	5,0	0,07	67,3	7,36	11,4	20,3	8,22	n.a.	82	n.a.	15,0	< 0,01

n.a. nicht analysiert

Tab. 3.2.1-2 Geomikrobiologische Charakterisierung des Grundwassers GWP5 (erste Probenahme 12/2001)

Parameter	GZZ	DNA	INT	FDA
GWP5	3,2*10 ⁵ Zellen/mL	0,40 µg/mL	6,8 µg/mL	0,14 µg/mL

Zur Untersuchung der **Radium-Immobilisierung** wurde in der Batchversuchsserie C saures, stark Radium-kontaminiertes Flutungswasser aus der Kontrollstrecke k-7080 der Grube Königstein eingesetzt. Hier wurde bis 1990 konventioneller Uranerzbergbau durch schwefelsaure Laugung betrieben. Im Säulenversuch VI wurde Flutungswasser der Kontrollstrecke k-7300 verwendet. Die Wässer, die in den Tab. 3.2.1-3 und 3.2.1-4 charakterisiert sind, wurden durch die Wismut GmbH zur Verfügung gestellt.

Tab. 3.2.1-3 Charakterisierung der Flutungswässer aus den Kontrollstrecken k-7080 und k-7300

Probenahme	pH	E _h	K _{B8.2}	K _{S4.3}	²²⁶ Ra	O ₂	Fe ²⁺	TOC	TIC	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	[-]	[mV]	[mmol/L]		[Bq/L]	[mg/L]							
k-7080	3,3	740	n.a.	n.a.	42,1	1,2	2,75	0,14	2,0	4	18	< 1,0	< 0,01
k-7300	6,1	465	n.a.	n.a.	27,0	4,0	0,00	0,04	7,7	4	29	< 0,5	< 0,01

Probenahme	Al	As	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si	U	Zn
	[mg/L]												
k-7080	0,43	0,03	0,09	4,45	7,8	0,8	0,8	0,1	8,7	6,0	3,8	2,2	0,7
k-7300	0,03	<0,01	0,09	17,2	0,7	1,2	2,0	0,4	5,7	9,6	3,6	4,2	1,9

n.a. nicht analysiert

Tab. 3.2.1-4 Radiochemische Charakterisierung von GWP5, k-7080 und k-7300

Radio-nuklid	²³⁸ U	²³⁴ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²³⁵ U	²²⁷ Ac	²²⁷ Th	²²³ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²²⁴ Ra	⁴⁰ K
	[Bq/L]											
GWP5	2,70	0,330	0,170	0,263	0,124	< 0,030	< 0,020	0,029	0,015	0,004	0,007	0,309
k-7080	4,00	< 0,99	31,40	0,063	0,184	0,114	< 0,210	1,930	0,220	0,070	0,310	< 0,290
k-7300	9,89	3,700	23,70	0,280	0,455	0,268	< 0,140	3,000	0,180	< 0,070	0,280	< 0,200

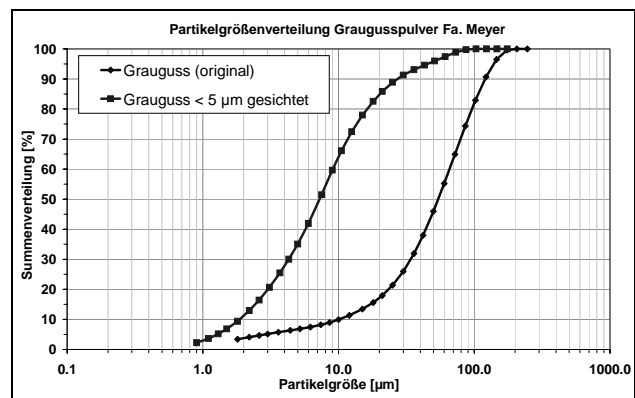
3.2.2 Reaktive Materialien

Graugusspulver Im Ergebnis von Literatur- bzw. Produktrecherchen nach einem unreinen Eisenmaterial (Friedrich, 2001), (Noubactep, 2003) mit injizierbaren Partikelgrößen wurde ein Graugusspulver ausgewählt. Verunreinigungen wie Carbide und Silizide als Grauguss-Legierungsbestandteile unterstützen die Entstehung von Lokalelementen. Dadurch kann der frühzeitigen Ausbildung einer passivierenden Präzipitatschicht auf der Eisenpartikeloberfläche entgegen gewirkt werden. Durch den Hersteller (Fa. Maier Metallpulver GmbH, Rheinfelden) wurden Partikelgröße < 80 µm angegeben. Eine Partikelgrößenanalyse mit einem

Laserbeugungsgerät (Fa. Sympatec) ergab jedoch Partikelgrößen bis 150 μm . Im Ergebnis einer Suffosionsberechnung (Abschnitt 2.6 bzw. 4.3.1) für das verwendete Quarzsand waren Partikelgrößen $< 44 \mu\text{m}$ suffosionsgefährdet, d.h. nur Eisenpartikel mit kleineren Partikelgrößen lassen sich durch dessen Porenkanäle transportieren. Aufgrund dessen wurde das Graugusspulvers einer zusätzlichen Klassierung durch Windsichtung unterzogen. Dabei erschwerte der Graphitgehalt der Grauguss-Legierung die Windsichtung erheblich. Letztendlich konnten mit einem Trennschnitt von $< 5 \mu\text{m}$ Partikelgrößen erzielt werden, die zu 90 % $< 30 \mu\text{m}$ waren. Die Tab. 3.2.2-1 enthält die chemische Analyse des Graugusspulvers sowie die Partikelgrößenverteilung des originalen und des gesichteten Graugusspulvers.

Tab. 3.2.2-1 Chemische Analyse und Partikelgrößenverteilung des Graugusspulvers der Fa.Maier

Element	Ma%
Fe	≈ 92
C	2,80 – 3,20
Si	1,80 – 2,10
P	0,04 – 0,40
Cr	0,05 – 0,40
Ni	0,05 – 0,30
Al	0,01 – 0,10



Für das Graugusspulver wurden röntgenografisch die Phasenbestandteile Eisen (etwa 70 %), Magnetit (Fe_3O_4), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Hämatit (Fe_2O_3) und Graphit (C) identifiziert. Im REM zeigt das Graugusspulver eine plattige Struktur (Abb. 3.2.2-2). Um eine mineralogische Charakterisierung der neu gebildeten Präzipitate vornehmen zu können, wurde in der Batchversuchsserie E Graugusspulver eingesetzt, welches durch eine Trockensiebung auf Partikelgrößen zwischen 20 und 63 μm eingeeengt wurde. Nach Versuchsende konnten dadurch die neu gebildeten Präzipitate durch Siebung $< 20 \mu\text{m}$ vom Ausgangsmaterial getrennt werden. In allen anderen Versuchen kam das $\leq 30 \mu\text{m}$ windgesichtete Graugusspulver zum Einsatz. Vor dem Einsatz in Batch- und Säulenversuchen wurde das Graugusspulver durch eine 1-minütige Spülung mit 0,03 M HNO_3 und drei darauf folgenden Spülungen mit destilliertem Wasser von bereits bestehenden Präzipitatschichten befreit.

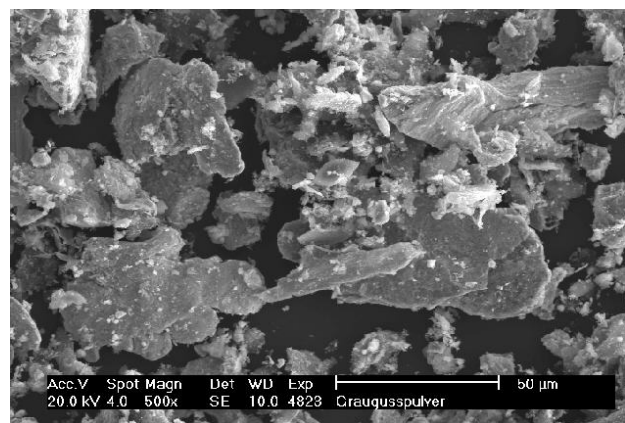


Abb. 3.2.2-2 REM-Aufnahme des Graugusspulvers

Nano-Eisen Als zweites, injizierfähiges Eisenmaterial wurde nano-Eisen (naFe) eingesetzt (Abb. 3.2.2-3). Es verfügt mit Kolloidgrößen von ca. 0,1 μm und geringen, oberflächengebundenen Palladium-Gehalten über eine extrem hohe Reaktivität. Es wurde von der TODA KOGYO EUROPE GmbH (TKE GmbH) in Form einer 25%igen Suspension (250 g naFe/L H_2O) bezogen. Hierfür wurde pH 9,7 und eine Dichte von 1,25 g/cm^3 angegeben.

An einem durch Vakuumfiltration unter N_2 und anschließender Aceton-Trocknung hergestellten Pulverpräparat wurde röntgenografisch Eisen (ca. 50 %) und Magnetit (ca. 48 %) identifiziert. Die Suspension wurde in einem Batchversuch zur Radium-Immobilisierung, der Batchserie D sowie dem Säulenversuch 2 eingesetzt. Durch (Vance, 2003) wurde die hervorragende Wirkung von nano-Eisen bei der Sanierung von LHKW-Schadensfällen beschrieben.

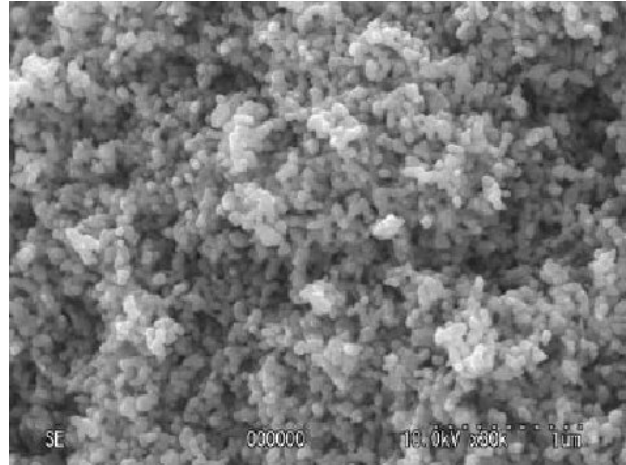


Abb. 3.2.2-3 naFe, REM-SE -Aufnahme (TKE GmbH)

MnO₂ Für eine verbesserte Radium-Immobilisierung wurde in der Batchserie C und dem Säulenversuch VI ein Zusatz von Mangan(IV)-Oxid untersucht. Hierbei handelt es sich um ein braun-schwarzes Pulver mit Partikelgrößen $< 63 \mu\text{m}$ (Sigma Aldrich No. 13242). Die Elementzusammensetzung wurde mit 90-95 % MnO₂, $\leq 3\%$ Silikat, $\leq 0,5\%$ Fe und $\leq 3,5\%$ säureunlösliche Elemente angegeben.

3.3 Laborative Untersuchungen

Im Folgenden sollen die durchgeführten, laborativen Untersuchungen dokumentiert werden. Die häufigsten, in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden sind im Anhang A2 zusammengestellt, der auch für jede Analysemethode eine ausführliche Beschreibung der Probenaufbereitung und des jeweiligen Messprinzips enthält.

3.3.1 Batchversuche

Batchtests zur Radium-Sorption Zur Ermittlung der Sorptionskapazität injizierbarer Eisenmaterialien bzw. von MnO₂ gegenüber Radium wurde eine Batchversuchsreihe mit stark Radium-kontaminiertem, sauren Flutungswasser der Kontrollstrecke k-7080 (Grube Königstein) bei 12 °C angesetzt. Vor Versuchsbeginn und nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen wurden in der aquatischen Phase die Milieuparameter (pH, E_h und O₂), der ²²⁶Ra-Gehalt sowie die Konzentrationen der Elemente Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, U und Zn ermittelt. Die Probenahme erfolgte in der Vorversuchsserie über Transfer-Verschlüsse mit PP-Spritzen. In der Tab. 3.3.1-1 ist die Zusammensetzung der Versuchsansätze zur Radium-Sorption dokumentiert. Um die Quantifizierung der durch den Zusatz reaktiver Materialien induzierten Schadstoffimmobilisierung zu ermöglichen, wurde kein Modellsediment eingesetzt.

Vorversuche mit injizierfähigen Eisenmaterialien Um einen Orientierungswert für die Kinetik der anaeroben nano-Eisen- bzw. Grauguss-Korrosion zu erhalten, wurden zunächst zwei Batchtests mit je 1 L Grundwasser GWP5 (1,8 mg U/L, 0,4 mg As/L) und 0,5 g naFe/L (**D-1**) bzw. 0,5 GG/L (**E-1**) angesetzt. Die Versuche wurden bei 12 °C über 14 Tage durchgeführt. Die Beprobung von pH- und E_h-Wert bzw. Fe²⁺, U und As erfolgte zu Beginn der Versuche in kürzeren Abständen.

Tab. 3.3.1-1 Batchtests zur Radium-Sorption

Ansatz	FW k-7080 ¹⁾	reaktives Material	Zielstellung
C-1	1100 mL	0,5 g MnO ₂ /L	Vergleich der Sorptionskapazitäten gegenüber Radium bzw. Uran
C-2		0,5 g GG /L	
C-3		0,25 g GG/L + 0,25 g MnO ₂ /L	
C-4		0,5 g naFe/L	

1) FW k-7080Flutungswasser der Grube Königstein aus der Kontrollstrecke k-7080

Batchtests mit injizierfähigen Eisenmaterialien Die Wirkung injizierfähiger Eisenmaterialien auf die As- und U-Immobilisierung wurde in Batchtests über 105 Tage (D-2: 63 Tage) untersucht. Von (Simpkin, 2003) wird die injizierbare Eisenmenge mit $\leq 1\text{Ma}\%$ bzw. 10 g/kg Sediment angegeben, was unter Annahme von $n = 0,3$ max. 3 g Fe⁰/L Porenwasser entsprechen würde. Daher kamen in der Serie E 3 g/L Graugusspulver zum Einsatz. In der Serie D wurden 0,03 g/L des hoch reaktiven nano-Eisens zudosiert (Tab. 3.3.1-2). Alle Ansätze wurden bei 12 °C bzw. unter N₂-Atmosphäre in 2-L-Schottflaschen mit Transferverschluss durchgeführt. Die biotischen Ansätze D-3, D-4, E-3 und E-4 wurden mit Sulfat reduzierenden Bakterien inoculiert, die zuvor aus dem nativen Grundwasser GWP5 angereichert wurden. Hierfür wurden jedem Ansatz 50 mL ‚bakterienhaltige‘ Nährlösung (DGFZ, 2005) zugesetzt. Mit Ausnahme des Ansatzes D-2 (häufigere Probenahme) erfolgte die Beprobung in 14-tägigem Abstand. Dabei wurden pH, E_h, Fe²⁺, Sulfat, Sulfid ($\Sigma\text{HS}^- + \text{H}_2\text{S}$), TIC und TOC sowie Haupt- und Spurenelemente gemessen. Im Anschluss an die Versuche wurden die beeinflussten Eisenmaterialien unter N₂-Atmosphäre mit Aceton getrocknet (Anhang A1-2.4) und Königswasser- Aufschlüssen bzw. mineralogischen Analysen unterzogen. In den GG-Ansätzen wurden nur die Sekundärmineralphasen (Siebung < 20 µm) untersucht. In den biotischen Ansätzen erfolgte eine Analyse der Gesamtzellzahlen.

Tab. 3.3.1-2 Batchtests mit injizierfähigen Eisenmaterialien (Serien D und E)

Ansatz	GWP5a ¹	reakt. Mat	SRB ²	C-Quelle/H-Donator ³
Versuchsreihe D mit nano-Eisen (0,1 µm)				
D-2	1,5 L	≈ 0.03 g naFe/L	-	-
D-3	2,0 L		X	200 mg CH ₃ -OH/L
D-4	2,0 L			50 mL H ₂ /200 mL CO ₂
Versuchsreihe E mit Graugusspulver (20-63 µm)				
E-2	1,5 L	3 g GG/L	-	-
E-5		1,5g GG+ 1,5g MnO ₂ /L	-	-
E-3	2,0 L	3 g GG/L	X	200 mg CH ₃ -OH/L
E-4				50 mL H ₂ / 200 mL CO ₂



1 Grundwasser GWP5a wurde mit jeweils 20-30 mg U/As aufgestockt

2 SRB...Inoculation mit Sulfat reduzierenden Bakterien, die aus Grundwasser GWP5 angezogen wurden

3 H₂-Gaseintrag nach jeder Probenahme: 50 mL H₂ * 0,089 mg H₂/mL = 4,45 mg H₂ / 2 L GWP5 entspricht etwa der H₂ - Löslichkeit bei T = 12 °C (ca. 1,7 mg/L)

3.3.2 Bench-Scale- und Technikumversuche zur Eisenpartikelinjektion

Optimierung des Injektionsverfahrens Hierfür wurden im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsprojektes (DGFZ, 2005) umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt. In deren Ergebnis erwies sich der zunächst geplante Einsatz eines Trägerfluides als ungeeignet, da es hierdurch zur Ausbildung eines Filterkuchens um die Lanze kam. Deshalb wurde das Trägerfluid durch Rezirkulation der Injektionslösung in Vorratsbehälter und Lanze ersetzt sowie die Eignung eines ‚Fracturing‘-Verfahrens (siehe Abschnitt 2.5) getestet.

Entwicklung einer Nachweismethode für die injizierten Eisenpartikel Zur Ermittlung der injizierten Eisen-Gehalte wurde eine halbquantitative Methode entwickelt. Hierfür wurde eine Kalibrierfunktion für Graugusspulver und nano-Eisen aufgenommen. Sechs unterschiedliche Grauguss- bzw. nano-Eisen- Mengen wurden in jeweils 100 mL destilliertes Wasser eingewogen und mit 300 μL konzentrierter HNO_3 auf $\text{pH} \approx 2$ angesäuert. Die Eisenkorrosion läuft im sauren pH-Bereich wesentlich schneller ab als im neutralen pH-Bereich. Zudem ist die Oxidation des gebildeten Fe(II) zu Fe(III) bei $\text{pH} < 3$ kinetisch gehemmt (Appelo, 1999). Bei der Aufnahme der Kalibrierfunktion wurden die mittels Teststäbchen bestimmten Fe^{2+} -Konzentrationen durch eine ICP- Analyse geprüft. Die Teststäbchen lieferten innerhalb der Bestimmungsgrenzen (0-500 mg Fe^{2+}/L) verlässliche Werte. Beim Einsatz von Graugusspulver konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen eingewogener Graugussmenge und analysiertem Fe(II) nachgewiesen werden.

(Abb. 3.3.2-1) Der Anstieg der Funktion wurde zur Bestimmung der in Fassversuchen injizierten Eisengehalte herangezogen und im Folgenden als Korrosionsfaktor $F_{\text{kor},6 \text{ Min}}$ bezeichnet. Innerhalb von 6 Minuten wurde jeweils etwa ein Zehntel der eingewogenen Eisenmenge korrodiert ($F_{\text{kor},6 \text{ Min}} = 10$). Die Aufnahme der Kalibrierfunktion für nano-Eisen gestaltete sich deutlich schwieriger. Da es in Form einer Suspension vorlag, ließ

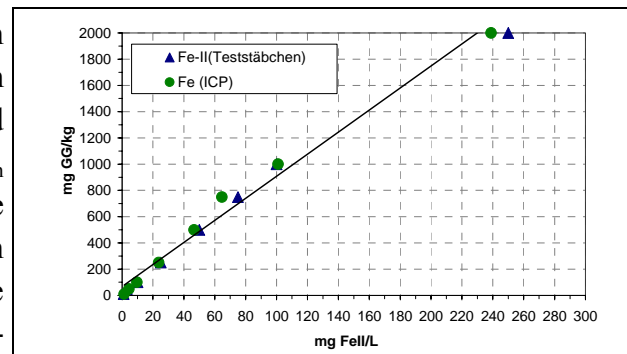


Abb.3.3.2-1 Verhältnis Grauguss (< 30 μm)-Eingewogene zu der in 6 Minuten freigesetzten Fe^{2+} -Menge

es sich schlecht dosieren bzw. wurden aufgrund der intensiven Korrosion des nano-Eisens zum Teil die Bestimmungsgrenzen der Teststäbchen überschritten. Innerhalb von 6 Minuten korrodierten 50-100 % der zugegebenen nano-Eisen- Mengen ($F_{\text{kor},6 \text{ Min}} = 1-2$).

Nach den durchgeführten Bench-Scale-Versuchen zur Eisenpartikelinjektion wurden jeweils 50 g Sediment (m_f) aus den durch Eiseninjektion beeinflussten Bereichen entnommen und mit 50 mL destillierten Wasser (V_{Eluat}) eluiert, welches durch Zugabe von 150 μL konzentrierter HNO_3 auf $\text{pH} \approx 2$ angesäuert wurde. An einer separaten Teilprobe jeder Ausbau-Schicht wurde der Wassergehalt des beeinflussten Sedimentes ermittelt, um das Trockengewicht des eingewogenen Sedimentes (m_{tr}) berechnen zu können. Das bei der Oxidation des injizierten Eisens innerhalb von 6 Minuten gebildete Fe^{2+} wurde im Eluat durch Fe^{2+} -Teststäbchen erfasst. Mit Hilfe der zuvor ermittelten Korrosionsfaktoren $F_{\text{kor},6 \text{ Min}}$ konnte der in das Sediment injizierte Fe-Gehalt $m_{\text{Fe},\text{injiziert}}$ wie folgt ermittelt werden:

$$m_{\text{Fe, injiziert}} [\text{g} / \text{kg}_{\text{TS}}] = \text{Fe}_{\text{kor, 6Min}} * \frac{\text{Fe}_{\text{ox, 6Min}}^{2+} [\text{mg} / \text{L}] \cdot V_{\text{Eluat}} [\text{L}]}{m_{\text{tr}} [\text{g}]} \quad (\text{Gl. 3.3.2a})$$

Bench-Scale-Versuche zur Eisenpartikelinjektion Die Eignung einer hydraulischen („hydraulic fracturing“) bzw. pneumatischen Rissbildung („Pneumatic Fracturing“) zur Vorbehandlung des Sedimentes wurden in zwei Injektionsversuche in 60-L-PE-Fässern getestet, die etwa 100 kg Sediment fassten. Hierdurch sollte ein Netz gut durchlässiger Fließkanäle erzeugt werden, um den Abtransport der injizierten Eisenpartikel von der Lanze zu verbessern. Die Verfahren zur hydraulischen und pneumatischen Rissbildung im Untergrund wurden in der internationalen Fachliteratur recherchiert und im Abschnitt 2.5 vorgestellt. Die sedimentgefüllten Fässer wurden vor Versuchsbeginn durch Beaufschlagung von entgastem Leitungswasser vollständig wassergesättigt. Die injizierbare Grauguss-Partikelgröße ($\leq 30 \mu\text{m}$) wurde auf der Basis eine Suffosionsrechnung (Abschnitt 2.6) abgeschätzt und durch Windsichtung hergestellt. Zur Optimierung des Injektionserfolges wurde der Versuchsaufbau verbessert (DGFZ, 2005). So kam jeweils eine Injektionslanze (2“-Pegelrohr) zum Einsatz, deren relativ kleiner Injektionsbereich (5 cm) halbseitig (in abstromiger Richtung) perforiert war und zur Vermeidung eines Sedimenteintrages mit einer Kunststoffgaze umwickelt wurde. Zur Verringerung des Totvolumens in der Lanze kam ein Füllkörper zum Einsatz. Der verwendete Quarzsand wurde feucht eingebaut und durch den Fassdeckel eingespannt. Weiterhin wurde nur ein Ablaufport in Höhe des Injektionsbereiches verwendet. Um einen Aufstieg von Eisen-Injektionslösung an der Wandung der Lanze zu verhindern, wurden über dem Injektionsbereich Dichtschrzen (PP-Scheiben) eingebaut. Die Abb. 3.3.2-2 zeigt den Aufbau der Fassversuche. Die Tab. 3.3.2-3 enthält eine Zusammenstellung der Versuchsparameter der Fassversuche F-6 und F-7.

Im Anschluss an die Versuche erfolgte jeweils ein schichtweiser Ausbau. Nach einer fotografischen Dokumentation wurden in einem kreisförmigen Raster Proben in unterschiedlichen Entfernungen von der Lanze entnommen. Die injizierten Fe-Gehalte wurden anschließend mit der oben beschriebenen Nachweismethode ermittelt und flächenhaft dargestellt.

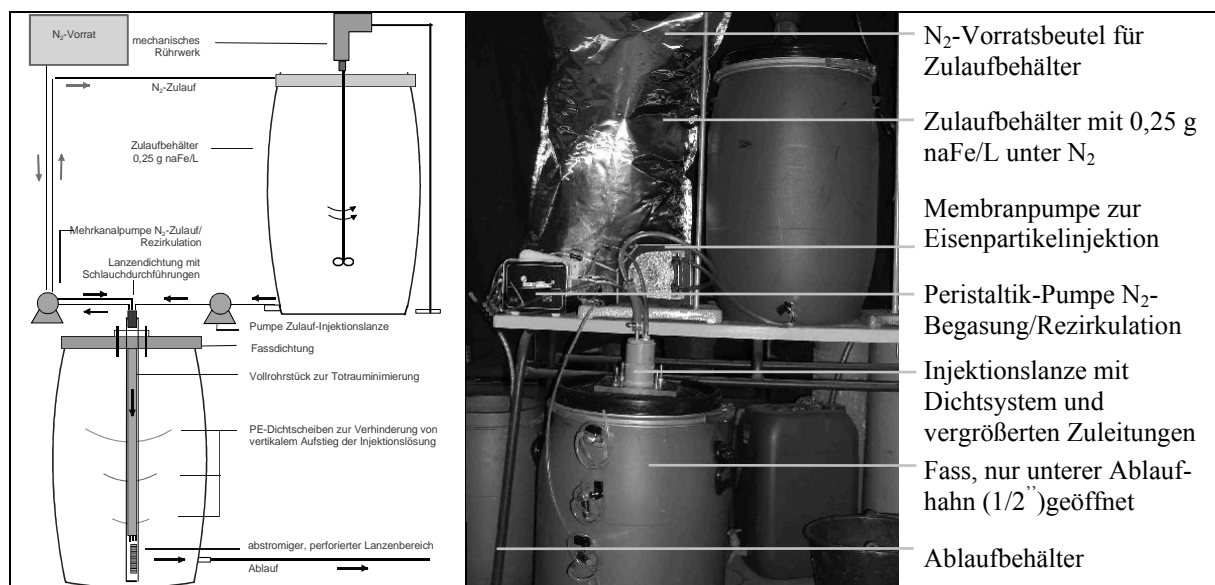


Abb. 3.3.2-2 Optimierte Versuchsanordnung für Versuch F-6 zur nano-Eisen-Injektion

Tab. 3.3.2-3 Aufbau der Injektionsversuche und verfahrenstechnische Optimierung

Versuch	Injektionslösung	Fass	Injektionslanze	Strömungsregime
F-6	90 L LW ¹ mit 0,25 g naFe/L unter N ₂	Feinsand ³ Feuchteinbau Einspannung des Fasses / Stein-Auflast Vergrößerung Zu- u. Rezirkulationsleitung	5-cm-Injektionsbereich ab 10 cm üUK Verspannung der Lanze/ Totvolumenminimierung Dichtschürzen um Lanze 20,30,40 cm üUK	ein ¼“- Ablaufport abstromig des Injektionsbereiches vor Injektion ‚Hydraulic Fracturing‘ mit 40 L LW ¹ pumpengesteuerte Injektion 50 L/h
F-7	200 L LW ¹ mit 0,1 g GG ² /L	Feinsand ³ , Feuchteinbau Einspannung des Fasses / Stein-Auflast Vergrößerung Zu- u. Rezirkulationsleitung	5 cm-Injektionsbereich ab 10cm üUK Verspannung der Lanze/ Totvolumenminimierung Dichtschürzen um Lanze 20,30,40cm üUK	ein ½“- Ablaufport abstromig des 5-cm- Injektionsbereiches vor /zwischen Injektion mit CO ₂ ‚Pneumatic Fracturing‘ pumpengesteuerte Injektion 50 L/h

- 1 LW ...entgastes Leitungswasser
2 GG ...GG-Pulver (gewaschen u. getrocknet) Siebung < 20 µm
3 Feinsand ...Quarzsand: Partikelgröße 0,1-0,3 mm

Technikumversuch zur Eisenpartikelinjektion Der Großversuch wurde im Institut für Geotechnik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Das verwendete Versuchsbecken hatte eine Fläche von 5 m x 5 m sowie eine Tiefe von 1,8 m und war mit Hohenbockaer Glassand (Partikelgröße 0,1-0,5 mm, $k_f = 4 \cdot 10^{-5}$ m/s) gefüllt. Durch mehrmalige Wasser-sättigung und Trockenlegung mit gleichzeitiger Verdichtung durch eine Rüttelplatte wurden im Versuchsbecken naturnahe, mitteldichte bis dichte Lagerungsverhältnisse eingestellt. Zur Injektion wurde ein nach unten offenes 2“-Pegelvollrohr verwendet, das zusätzlich auf den unteren 20 cm perforiert war. Dieser Bereich wurde mit einer Kunststoffgäge umwickelt. Der Einbau der Injektionslanze erfolgte im Zentrum des Versuchsbeckens, so dass sich der Injektionsbereich 85 cm unter der Sedimentoberkante befand. Zur Vermeidung eines direkten Aufstieges der Eisenpartikel-Suspension in der Kontaktfuge zwischen Injektionslanze und Sand wurde 80 cm oberhalb der Injektionsquelle eine Injektionssperre (Ø 60 cm) angeordnet. In Abb. 3.3.2-4 ist der Versuchsaufbau für den Technikumversuch dargestellt. Die Abb. 3.3.2-5 enthält fotografische Aufnahmen der Lanzen-Anschlüsse, der Injektionslanze (mit Injektionssperre), sowie die Versuchsanordnung während der Injektion.

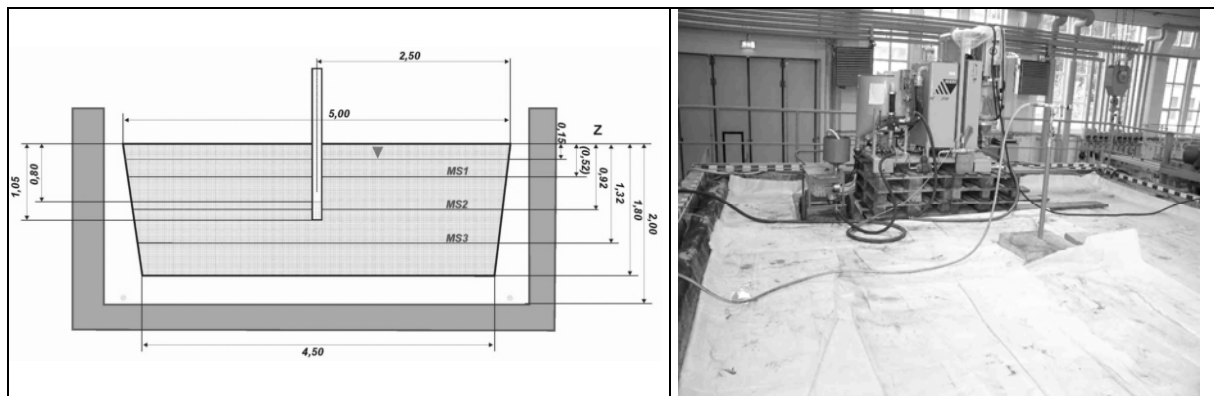


Abb. 3.3.2-4 Aufbau des Versuchsbeckens mit Injektionslanze

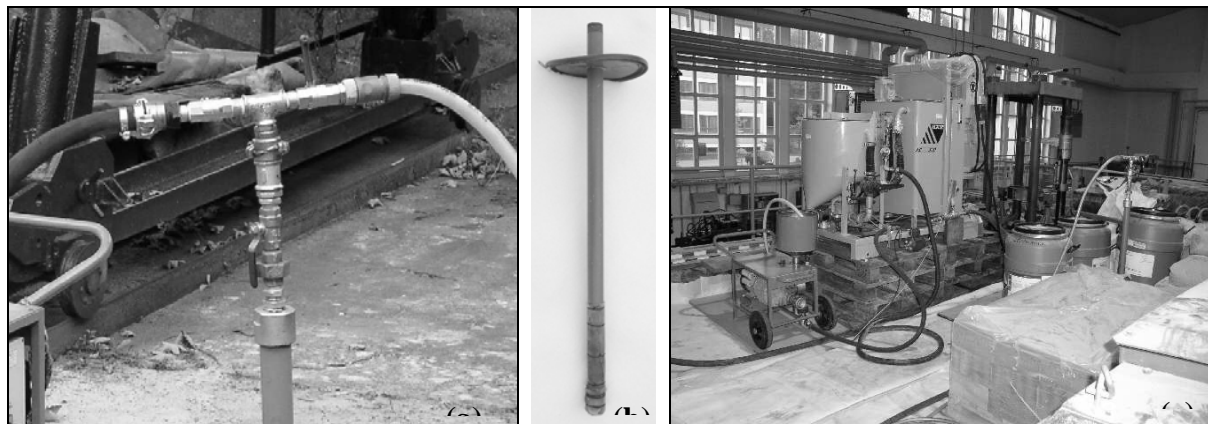


Abb. 3.3.2-5 (a) Lanzen-Anschlüsse (b) Injektionslanze (c) Auflast während der Injektion

Um die Eisenpartikel zuverlässig in Schwebelage zu halten, wurde die Suspension aus Leitungswasser und Eisenpartikeln kontinuierlich gemischt. Da es sich gezeigt hatte, dass das Graugusspulver aufgrund seines Graphit-Gehaltes nur sehr schlecht mittels Windsichtung klassiert werden kann, wurde für den Technikumversuch ein sehr feines, reduziertes Eisenpulver (Fluka, Bestellnummer 00631, p.a.) verwendet. Dieses Eisenpulver wurde $< 10 \mu\text{m}$ windsichtend, um das geometrische Suffosionskriterium (Abschnitt 2.6) für den Hohenbockaer Glassand mit $d_s < 25 \mu\text{m}$ sicher zu erfüllen. Die Windsichtung erfolgte am Institut MVT/AT der TU Bergakademie Freiberg.

Zur Erzeugung eines feinen, gut durchlässigen Porenkanalnetzes wurde im Vorfeld der Eisenpartikel-Injektion eine ‚Pneumatic Fracturing‘-Injektion durchgeführt. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit und seiner aktivierenden Wirkung auf die Eisenkorrosion wurde Kohlendioxid als Fracturing-Gas verwendet. Die ‚Pneumatic Fracturing‘-Injektion erfolgte vor und nach Injektion der ersten 1000-L-Eisenpartikel-Wasser-Suspension. Dabei wurden jeweils in 10 Minuten 15 kg CO_2 ($7,5 \text{ m}^3$ bzw. $\approx 45 \text{ m}^3/\text{h}$) mit einem Druck von 8 bar verpresst. Insgesamt wurden 2000 L der Eisen-Suspension mit einem Spezialmischer der Firma Häny hergestellt. Die Suspension mit einer Konzentration von $0,2 \text{ g Fe/L}$ wurde über eine Membranpumpe DeMb 65 der Firma COMDRILL in das Sediment injiziert. Die Eisen-Suspension wurde mit einem Durchfluss von etwa 800 L/h und einem Injektionsdruck von $0-0,5 \text{ bar}$ injiziert. Während der Injektion wurde die Sandoberfläche mit Gewichten beschwert, um ein Durchbrechen von Gas oder Eisensuspension zu vermeiden. Im Anschluss an die Injektion wurde das Becken schichtweise abgegraben. In der Tab. 3.3.2-6 sind die wichtigsten Versuchsparameter zusammengestellt.

Zur Ermittlung des Eisengehaltes wurden in sieben Ebenen Proben nach dem in Abb. 3.3.2-7 dargestellten Probenahmeraster entnommen. Zusätzlich erfolgte jeweils an einer Probe die Bestimmung des Wassergehaltes und in Messebene 4 die Entnahme von 34 Proben ($3-5 \text{ g}$) in der Diagonale des Versuchsbeckens zur Röntgenfluoreszenz-Analytik. Die Tab. 3.3.2-8 enthält die Messebenen und die Anzahl der entnommenen Proben. Da das eingesetzte Eisenpulver nicht reaktiv genug war, um es mittels Fe^{2+} -Teststäbchen im pH2-Eluat nachzuweisen, wurden an den Proben (jeweils $3-5 \text{ g}$ Feuchteinwaage) Königswasser-aufschlüsse durchgeführt. Die extrahierten Fe-Gehalte wurden durch ICP-Analytik ermittelt und auf die trockene Bodeneinwaage zurückgerechnet (Anhang A1, Königswasser-aufschluss).

Tab.3.3.2-6 Zusammenstellung der Versuchsanordnung zum Technikumversuch

Versuch	Injektionslösung	Versuchsbecken	Injektionslanze	Strömungsregime
TV	2000 L Leitungswasser, 0,2g Fe/L Fe < 10 µm windgesichtet	B x L x T : 5 m x 5 m x 1,8 m Hochenbocker Glas- sand (0,1-0,5 mm)	2"-Pegelrohr zentrisch angeordnet: 0,9 m uOK unten offen/auf unter- sten 20 cm perforiert	2 x CO ₂ -Fracturing 7,5 m ³ / 10 min, 8 bar Druck Injektion mit ca. 800 L/h, 0-0,5 bar Injektionsdruck

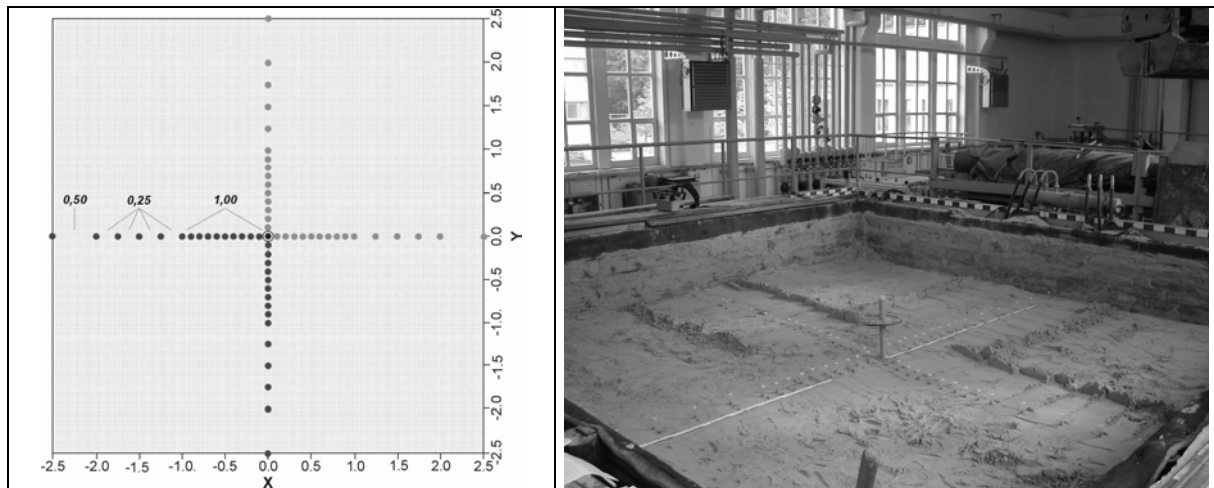


Abb. 3.3.2-7 Probenahmeraster zur Ermittlung der injizierten Eisenkonzentrationen

Tab. 3.3.2-8 Probenahme-Ebenen zum Nachweis injizierter Eisenpartikel

Messebene	1	2	3	4	5	6	7
Teufe (m uOK)	0,52	0,72	0,82	0,92	0,97	1,02	1,12
Probenanzahl	60	8	8	60+34	8	60	60

3.3.3 Bench-Scale-Versuche zum Eintrag reaktiver Gase

Um die effizient in den Porenraum des Sedimentes einspeicherbaren CO₂- bzw. H₂-Mengen zu ermitteln, wurden gesonderte Säulenversuche bei 12 °C durchgeführt. Die Erarbeitung der angewendeten Versuchsanordnung- bzw. Auswertungsmethodik erfolgte in einer Studie zu Gastransport- und Immobilisierungsprozessen im Grundwasserzentrum Dresden (Weber, 2002). Durch die Versuchsanordnung sollte ein Gaseintrag mittels Lanzentechnik an der Unterkante eines Grundwasserleiters abgebildet werden. Für jeden Versuch kam eine mit Quarzsand (Korngrößen 0,1-0,3 mm) gefüllte Glassäule (Ø 10 cm, l = 50 cm, V_{Säule} = 4,05 L, n = 0,39) zum Einsatz. Vor Versuchsbeginn wurde der Porenraum der Säulen durch Durchströmung mit entgastem Leitungswasser vollständig gesättigt. Der Zu- und Abfluss der Säulen war jeweils mit Bilanzierungsbehältern verbunden, die eine gravimetrische Erfassung von zu- und abfließenden Wasservolumina ermöglichte. Der Fluid-Volumenstrom (Grundwasser GWP5 der IAA Lengenfeld) wurde wie in den Säulenversuchen zur Schadstoff-immobilisierung durch die Einstellung der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit der IAA Lengenfeld $v_A \approx 0,1$ m/d über eine Peristaltikpumpe (Fa. Ismatec, IPC-N) vorgegeben.

Der Eintrag der Gase erfolgte an der Säulenunterkante (Zulaufbereich) über einen separaten Port. Die eingetragenen CO₂- bzw. H₂-Mengen wurden mit Hilfe eines Milligascounters (tico 731, Fa. Hengstler) überwacht. Im CO₂-Einspeicherversuch wurde zusätzlich zur Bilanzierung der Wasservolumina die pH-Wert-Änderung bzw. der TIC-Konzentrationsanstieg durch eine kontinuierliche Beprobung des Säulenablaufes erfasst. Nach der Einspeicherung der maximal möglichen Gasvolumina (indiziert durch Gasaustrag im Säulenablauf) wurde das Rücklösungsverhalten von CO₂ und H₂ bis zum Erreichen einer erneuten, vollständigen Wassersättigung aufgenommen. Die Abb. 3.3.3-1 enthält den schematischen Versuchsaufbau sowie Aufnahmen von Zulaufbehälter, Milligascounter und Versuchssäule.

Die Bestimmung der zeitvarianten Fluidvolumen-Anteile in den Säulen wurde auf eine gravimetrische Massenbestimmung der Fluide in Zu- bzw. Ablaufbehältern zurückgeführt. (Gl. 3.3.2a). Die Änderungen der Wassersättigung $\Delta S_w(t)$ bzw. adäquat der Gassättigung $S_G(t)$ ergeben sich aus dem Start-Wasservolumen in der Säule $V_{w,0}$ und der Änderung des Wasservolumens $\Delta V_{w,Säule}(t)$ unter Ansatz eines Porenvolumens $PV_{Säule} = V_{Säule} * n \approx 1,58 \text{ L}$:

$$\Delta V_{w,Säule}(t) = \frac{\Delta V_{w,IN} - \Delta V_{w,OUT}}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 3.3.3a})$$

$$\Delta S_w(t) = \frac{V_{w,0} + \Delta V_{w,Säule}(t)}{PV_{Säule}} \quad (\text{Gl.3.3.3b})$$

$$S_G(t) = 1 - S_w(t) \quad (\text{Gl. 3.3.3c})$$

$\Delta V_{w,Säule}(t)$Änderung des Wasservolumens in der Säule in Abhängigkeit der Zeit
$\Delta m_{w,IN}(t)$Massenänderung des Wassers im Zulaufbehälter
$\Delta m_{w,OUT}(t)$Massenänderung des Wasser im Ablaufbehälter
$\Delta V_{w,IN}$Volumenänderung des Wassers im Zulaufbehälter: $\Delta m_{w,IN}(t) / \rho_w$
$\Delta V_{w,OUT}$Volumenänderung des Wassers im Ablaufbehälter: $\Delta m_{w,OUT}(t) / \rho_w$
ΔtZeitschritt
ρ_wDichte des Wassers = $f(T)$

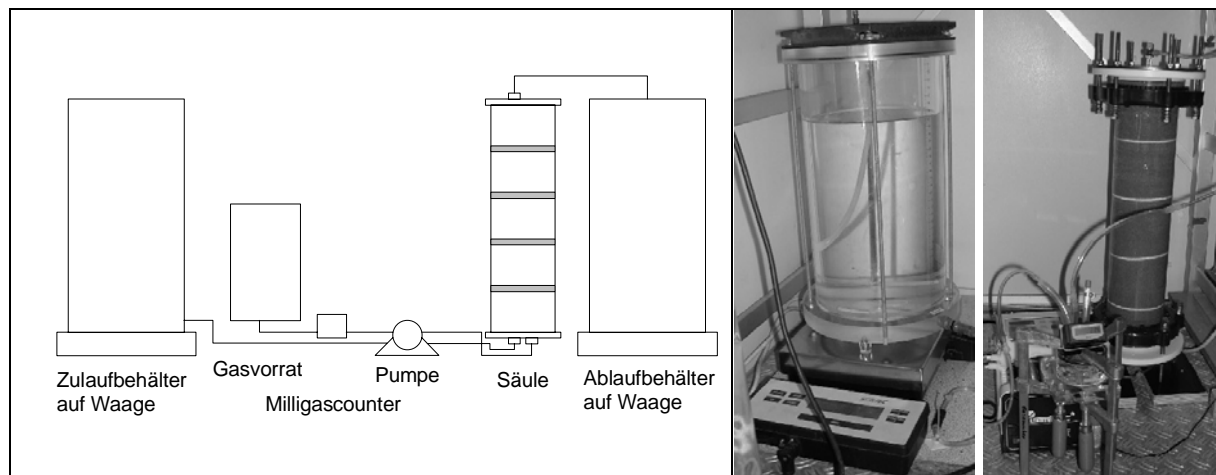


Abb. 3.3.3-1 Versuchsanordnung für die Untersuchungen zur Gaseinspeicherung

3.3.4 Säulenversuche zur Schadstoffimmobilisierung

Säulenversuch zur Radium-Immobilisierung Zur Prüfung der unter stationären Bedingungen (Batchversuchsserie C) nachgewiesenen Radium-Immobilisierung unter Strömungsbedingungen wurde ein Säulenversuch (VI) mit einem 1:1-Gemisch von Graugusspulver und MnO_2 durchgeführt. Hierfür wurde eine 20 cm lange Glassäule (\varnothing 10 cm) mit Quarzsand und jeweils 3 g GG/kg und 3 g MnO_2 (0,6 Ma%) befüllt. Das Material wurde feucht eingebaut und anschließend mit der Durchströmung von entgastem Leitungswasser gesättigt. Im Versuchsverlauf wurde die Säule (Abb. 3.3.4-1) bei 12 °C konserviert und von unten nach oben durchströmt, um die Ausbildung präferentieller Fließwege einzuschränken bzw. eine effektive Verteilung der einzutragenden, reaktiven Gase zu gewährleisten. Zum Verminderung eines Feinkornaustrags wurde jeweils vor den Teflon-Säulendeckeln eine Kunststoffgaze (Maschenweite 0,2 mm) angebracht. Der Einbau von mehreren, zur Säulenhöhle spitz zulaufenden Labyrinthringen diente einer Minimierung von Kurzschluss-Strömungen. Das eingesetzte Flutungswasser k-7300 wurde in Zulaufbehältern unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Da die Gasphase des Behälters an einen N_2 -Gassack gekoppelt war, konnte das abnehmende Wasservolumen durch N_2 ersetzt werden. Die Tab. 3.3.4-2 enthält eine Übersicht zum Säulenversuch VI.



Abb. 3.3.4-1 Kleinsäule VI

Tab. 3.3.4-2 Säulenversuch VI zum Nachweis der Radium -Immobilisierung

Säule	Länge	Immobilisierung	Sediment	GW	Fe-Zusatz	Begasung
VI	20 cm	Ra/U (abiotisch)	Quarzsand	k-7300	0,6 Ma% GG+ MnO_2	CO_2

Die verwendete Peristaltikpumpe (Fa. Ismatec, IPC-N) erhielt ein mit Stickstoff gespültes Pumpenhaus, um eine Sauerstoffdiffusion in die Tygon-Pumpenschläuche zu verhindern. Um den Sauerstoffzutritt zwischen Pumpe und Säulenzulauf zu vermeiden, wurden die verwendeten Teflonschläuche mit einem Tygonschlauch ummantelt. Über eine weitere Pumpenkassette konnte der Raum zwischen wasserführendem Teflonschlauch und Mantel kontinuierlich mit Stickstoff gespült werden.

Durch (Schall, 1995) wird für die Abstandsgeschwindigkeit v_A im Grundwasserleiter unter der IAA Lengsfeld ein Bereich von 12 – 120 cm/d angegeben. Im Säulenversuch sollte die untere Grenze dieses Bereiches eingestellt werden, um maximale Reaktionszeiten zu gewährleisten. Unter Ansatz einer effektiven Porosität $n_{\text{eff}} = 0,36$, einem Fließquerschnitt $A_{\text{Säule}} = 81 \text{ cm}^2$ und einer Abstandsgeschwindigkeit $v_A = 8 \text{ cm/d}$ ergab sich nach dem Darcy - Gesetz eine **Durchströmungsrate** von:

$$Q = v_A \cdot n_{\text{eff}} \cdot A_{\text{Säule}} \approx 8 \text{ cm/d} \cdot 0,35 \cdot 81 \text{ cm}^2 \approx 230 \text{ cm}^3/\text{d} \quad (\text{Gl. 3.3.4a})$$

Zur Ermittlung der tatsächlichen Aufenthaltszeit in der Säule VI wurde an einem mit Quarzsand gefüllten Parallelversuch ein **Tracerversuch** mit 10 g NaCl/L durchgeführt. Mit der kontinuierlichen Aufgabe des Tracers im Zulauf entspricht das Eingangssignal des Tracers

einem Einheitssprung. Da die Chloridkonzentration in einer äquivalenten Erhöhung der Leitfähigkeit im Säulenablauf resultiert, konnte der Tracerdurchbruch mit Hilfe von Leitfähigkeitstestern (Fa. Hanna-Instruments) aufgenommen werden, die zu Durchflussmesszellen umgebaut wurden. Die gemessenen, elektrischen Leitfähigkeiten wurden jeweils um die Grundleitfähigkeit des Porenwassers korrigiert und anschließend auf die maximale (Zulauf)-Leitfähigkeit normiert. Die tatsächliche Aufenthaltszeit ($t_{50\%}$) in der Säule entspricht der Zeit, in der 50 % der maximalen Leitfähigkeit im Ablauf nachgewiesen werden. Mit dieser Größe und der zugehörigen Durchströmungsrate $Q_{\text{Säule}}$ konnte das wassergefüllte Porenvolumen V_w (Gl. 3.3.4b) bzw. mit dem Säulenvolumen $V_{\text{Säule}}$ die strömungswirksame Porosität (Gl. 3.3.4c) berechnet werden. Zudem wurden zur Darstellung von pH- und Konzentrationsentwicklung gegenüber der Tracerströmung mit der tatsächlichen Aufenthaltszeit $t_{50\%}$ die pro Tag ausgetauschten Porenvolumen $PV_{\text{Austausch}}/d$ bestimmt (Gl. 3.3.4d).

$$V_w = t_{50\%} \cdot Q_{\text{Säule}} \quad (\text{Gl. 3.3.4b}) \quad n_{\text{eff}} = \frac{V_w}{V_{\text{Säule}}} \quad (\text{Gl. 3.3.4c})$$

$$PV_{\text{Austausch}} / d = \frac{1}{t_{50\%}} \quad (\text{Gl. 3.3.4d})$$

Die **Beprobung** von Zu- und Ablauf der Säule wurde einmal wöchentlich mit gasdichten, 100-mL-Glasspritzen durchgeführt, was mit der Tracer-gestützt ermittelten Aufenthaltszeit t_A bzw. $t_{50\%} \approx 2,8$ d ungefähr den Austausch von 2,5 Porenvolumen entsprach. Im Ablauf der Säule wurde die Spritze durch die angelegte Durchströmungsrate über Nacht aufgedrückt. Die Beprobung des Zulaufes erfolgte zeitversetzt etwa ein Porenvolumen vor der des Ablaufes, um eine Vergleichbarkeit von Zu- und Ablaufkonzentrationen bzw. Milieuänderungen zu gewährleisten. Es wurden jeweils pH, E_h , O_2 , Fe^{2+} sowie die Elemente As, Fe, Mn, S, U, Zn und ^{226}Ra analysiert.

Der **Eintrag von CO_2** zur Aktivierung der Eisenoberflächen wurde gemäß der Ergebnisse der Gaseinspeicherversuche (Abschnitt 3.3.3 bzw. 4.3.4) abgeschätzt. Mit einer Gassättigung S_{CO_2} von 0,6 % des wassergefüllten Porenvolumens, einer Gesamtporosität $n \approx n_{\text{eff}} \approx 0,36$ und einem Säulenvolumen $V_{\text{Säule}} \approx 1740 \text{ cm}^3$ ergibt sich eine maximale Speicherkapazität von

$$S_{O_2} = V_w \cdot 0,006 = V_{\text{Säule}} \cdot n \cdot 0,006 \approx 4 \text{ cm}^3 \quad (\text{Gl. 3.3.4e})$$

Anhand dieser Überschlagsrechnung wurden in die Säule VI dreimal wöchentlich (pro Porenvolumen) etwa 5 mL CO_2 eingetragen. Die reaktiven Gase wurden mit einer PP-Spritze dosiert, d.h. aus einem Gasbag (unter Atmosphärendruck) entnommen und über eine Fritte an der Unterkante der Säulen eingetragen.

Nach Beendung der Flutungswasser-Beaufschlagung wurde eine sequentielle Extraktion unter Strömungsbedingungen durchgeführt, da für die geplante Radium-Analytik mindestens 1 L Probenvolumen erforderlich war. Hierbei wurden aufeinander folgend jeweils drei Porenvolumen mit unkontaminiertem Königstein-Grundwasser (k-6773E) und den Extraktionslösungen II, IIIa, IIIb und Va (Anhang A2, Tab. A2-2.3-2) ausgetauscht.

Säulenversuche zur Arsen- und Uran- Immobilisierung Um den Einfluss injizierbarer Eisenmengen und effizient einspeicherbarer H_2 - und CO_2 -Volumina auf eine biologisch induzierte Immobilisierung von Uran und Arsen zu bestimmen, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (Stiebitz, 2004) drei Säulenversuche im Bench-Scale-Maßstab durchgeführt.

Insbesondere die Langzeitreaktivität von nano-Eisen und Graugusspulver und der Beitrag einer autotrophen Sulfatreduktion zur As- und U-Immobilisierung sollte ermittelt werden. Es kamen größere Säulen ($l = 50 \text{ cm}$, $\varnothing 10 \text{ cm}$) als beim Durchströmungsversuch VI zum Einsatz. Die Versuche wurden über einen Zeitraum von 112 Tagen bei $T = 12 \text{ °C}$ durchgeführt, der Versuchsaufbau war weitgehend identisch mit der Säule VI. Auch hier wurde auf den Einsatz des stark tonhaltigen Modellsedimentes verzichtet, um die durch den Eisenzusatz induzierten Schadstoff-Immobilisierungsprozesse besser quantifizieren zu können. Zudem würde der Feinkorn- bzw. Tonanteil bei einer Frac-Injektion aus den reaktiven Zonen ausgespült werden, womit vorwiegend das Skelettkorn bestehen bliebe. Letzteres sollte durch den Einsatz von reinem Quarzsand abgebildet werden.

Die Menge der injizierbaren, d.h. die hydraulische Leitfähigkeit einer reaktiven Zone nicht negativ beeinflussenden Eisenmengen wurde aus den Injektionsversuchen abgeleitet bzw. in einer Reihe von k_f -Wert-Versuchen verifiziert. Eine reaktive In-Situ-Sanierungszone sollte besser oder zumindest nicht schlechter durchlässig sein als das anstehende Grundwasserleitermaterial, um effizient durchströmt zu werden. Für den Grundwasserleiter der IAA Lengelfeld wird durch (IWS, 1995) ein k_f -Wert von 10^{-5} bis $6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ angegeben. In den Versuchen F-6 und F-7 konnten etwa $0,5 - 3 \text{ g Fe/kg}$ Quarzsand ohne signifikante k_f -Wert-Verminderung der reaktiven Zone injiziert werden. In Vorversuchen zur k_f -Wert-Bestimmung unterschiedlicher Eisen-Quarzsandgemische lag der k_f -Wert des Gemisches mit 2 g Fe/kg etwa eine 10er Potenz höher als im nativen Grundwasserleitermaterial. Daher kamen in den Säulen 1 (bio-GG) und 3 (abio-GG) jeweils $2 \text{ g Graugusspulver/kg Quarzsand}$ (Partikelgröße $\leq 30 \mu\text{m}$) bzw. in der Säule 2 (bio-naFe) $2 \text{ g nano-Eisen/kg Quarzsand}$ zum Einsatz. In der Abb. 3.3.4-4 ist der k_f -Wert in Abhängigkeit des Fe-Zusatzes dargestellt, Abb. 3.3.3-5 zeigt den Säulenaufbau. Die Säulen 1(bio-GG) und 2(bio-naFe) wurden mit autotrophen, Sulfat reduzierenden Bakterien inoculiert, die aus dem Grundwasser der IAA Lengelfeld angezogen wurden (DGFZ, 2005). Dadurch sollte die Adaptionszeit der sensiblen, autotrophen Sulfat-reduzierer herabgesetzt werden. Der Einbau der Eisen-Quarzsandgemische bzw. die Inoculation mit den vorgezogenen, Sulfat reduzierenden Bakterien erfolgte in einer Glovebox unter N_2 -Atmosphäre. Die Tab. 3.3.4-3 enthält eine Übersicht zu den Durchströmungsversuchen.

Tab. 3.3.4-3 Übersicht der Säulenversuche zur Uran-, Arsen- und Radium-Immobilisierung

Säule	Länge	Immobilisierung	SRB ¹	Sediment	Grundwasser	Fe-Zusatz	Begasung
1 (bio-GG)	50 cm	U/As (biotisch)	X	Quarzsand	GWP 5a	0,2 Ma%GG	CO_2/H_2
2 (bio-naFe)			X			0,2 Ma%naFe	
3 (abio-GG)		U/As (abiotisch)	-			0,2 Ma%GG	CO_2

1 SRB.....Inoculation mit autotrophen, Sulfat reduzierenden Bakterien

Alle Säulen wurden mit dem unter Abschnitt 3.2.1 charakterisierten Modellgrundwasser GWP5a beaufschlagt. Während der Lagerung des Grundwassers konnte jedoch ein diffusiver Sauerstoffeintrag über die Behälterwandungen nicht vermieden werden. Um die Etablierung der O_2 -sensitiven Sulfat-reduzierer zu begünstigen, wurden einmal wöchentlich $4,5 \text{ L}$ Modellgrundwasser durch Vakuumentgasung über eine Wasserstrahlpumpe entgast. Der Einsatz von Natriumdithionit als O_2 -Reduktionsmittel war aufgrund der geplanten ^{18}O -Isotopenanalytik

nicht möglich. Nach etwa 20 min Vakuumentgasung erfolgte durch das Anlegen eines leichten Stickstoff-Überdruckes der Transfer des Wassers in gasdichte PP-Säcke, welche für die Durchströmungsversuche als Zulaufbehälter verwendet wurden. Mit dieser Vorbehandlung konnte der O₂-Gehalt im Modellgrundwasser auf 1 – 2 mg/L reduziert werden.

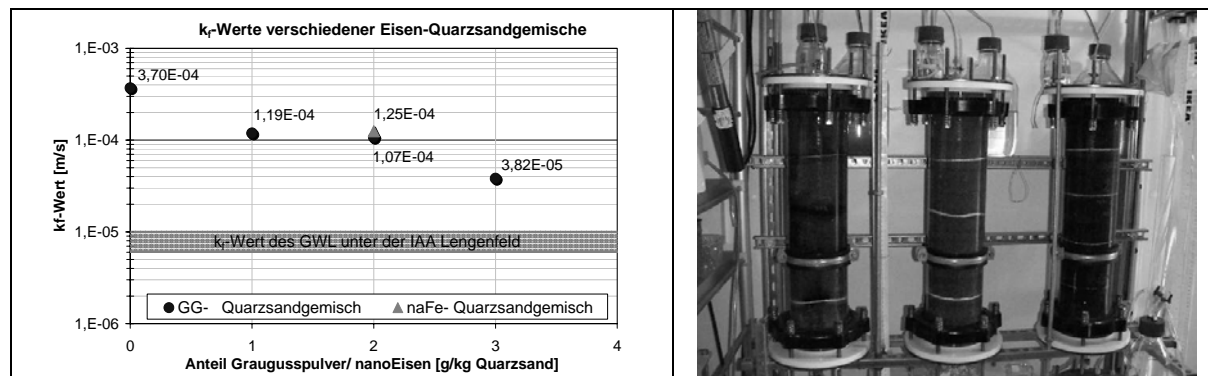


Abb. 3.3.4-4 Ermittlung des optimalen Eisenzusatzes für eine gut durchströmbare ‚Reaktive Zone‘ **Abb. 3.3.4-5** Durchströmungsversuche 1-3 im Bench-Scale-Maßstab

Während der Lagerung des Grundwassers in PE-Kanistern fand infolge des anliegenden Atmosphärendruckes nicht nur ein diffusiver Sauerstoffeintrag, sondern auch ein sukzessives Ausgasen von Kohlendioxid statt. Da der Karbonatgehalt eines Wassers die Uran-Immobilisierung durch Bildung löslicher Uranylcarbonatkomplexe wesentlich beeinflusst, war es notwendig, den ursprünglichen TIC-Gehalt des Grundwassers wieder einzustellen. Das in den Zulaufsack einzutragende CO₂-Volumen, welches zur Einstellung eines CO₂-Gleichgewichtes zwischen Gas- und Wasserphase und der Einlösung des entgasten Kohlendioxides benötigt wurde, wurde mit Hilfe des HENRY-Gesetzes berechnet:

$$C_{CO_2} = k_{H,CO_2}^0 \cdot p_i = k_{H,CO_2}^0 \cdot p_{ges} \cdot X_i \text{ bzw. } X_i = \frac{C_{CO_2}}{k_{H,CO_2}^0 \cdot p_{ges}} \quad (\text{Gl. 3.3.4f})$$

$$V_{CO_2,G} = \frac{V_{m,15^\circ C}(i) \cdot X_i}{\rho_{CO_2}} \quad (\text{Gl. 3.3.4g})$$

C _{CO2}	[mol/L]	...Konzentration des CO ₂ in der Lösung; [67 mg TIC/L bzw. 5,625*10 ⁻³ mol CO ₂ /L]
k _{H,CO2} ⁰	[mol/(L _w *bar)]	...Henry-Konstante CO ₂ /Wasser bei 15 °C; [0,045 mol/(L _w *bar)]
p _{ges}	[bar]	...Druck, welcher am Grundwasserspiegel GWP 5 anliegt ≈ 2 bar (11-12 m uGOK ≈ 10 mWS = 1 bar + 1 bar p _{Atm})
X _i	[-]	...Stoffmengenanteil des Gases (i), hier CO ₂
V _{CO2,G}	[ml/L]	...CO ₂ -Menge, um im GWP5-Grundwasser ein CO ₂ -Gleichgewicht zwischen Gas- und Wasserphase herzustellen
V _{m,15°C(i)}	[mol/L]	...ideales Gasvolumen von CO ₂ bei 15°C; [23,65 L/mol bzw. 0,04229 mol/L]
ρ _{CO2}	[mg/mL]	...Dichte von CO ₂ (1,977 mg/mL)

Für die Bildung eines Gleichgewichtes zwischen Gas- und Wasserphase mussten demnach 58,8 mL CO₂/L Gasphase bzw. etwa 30 mL CO₂/ 0,5L Gasphase (V_{CO₂,Glgw}) bereitgestellt werden. Zusätzlich zu dieser Menge war das während der Lagerung aus dem Grundwasser entgaste CO₂-Volumen (ΔV_{CO₂,w}) einzutragen. Seit der Probenahme waren 38,5 mg TIC /L bzw. 141,2 mg CO₂/L entgast. Damit musste in jeden Zulaufsack mit 4,5 L des bereits entgasten Modellgrundwassers etwa 635 mg bzw. 321 mL CO₂ eingetragen werden. Das gesamte, pro Zulaufsack einzutragende CO₂-Volumen (V_{CO₂,ges}) betrug damit:

$$V_{\text{CO}_2,\text{ges}} = V_{\text{CO}_2,\text{Glgw}} + \Delta V_{\text{CO}_2,\text{W}} = 30 \text{ mL} + 321 \text{ mL} \approx \mathbf{350 \text{ mL}} \quad (\text{Gl. 3.3.4h})$$

Um ein erneutes Ausgasen von CO_2 zu verhindern, musste der sich in die Wasserphase einlösende CO_2 -Anteil durch Stickstoff ersetzt werden ($\Delta V_{\text{CO}_2,\text{W}} = \Delta V_{\text{N}_2,\text{Gas}}$) sowie der vom Gesamtgasvolumen $V_{\text{Gas,ges}}$ verbleibende Gasraum der Zulaufsäcke ($V_{\text{Gas,ges}} - V_{\text{CO}_2,\text{ges}}$) ebenfalls mit N_2 aufgefüllt werden. Der gesamte, einzutragende Stickstoff ($V_{\text{N}_2,\text{ges}}$) betrug damit:

$$V_{\text{N}_2,\text{ges}} = (V_{\text{Gas,ges}} - V_{\text{CO}_2,\text{ges}}) + \Delta V_{\text{N}_2,\text{Gas}} = 150 \text{ mL} + 320 \text{ mL} = \mathbf{470 \text{ mL}} \quad (\text{Gl. 3.3.4i})$$

Im Ergebnis dieser Berechnungen wurde die Gasphase jedes Zulaufsackes mit 350 mL CO_2 und 470 mL N_2 aufgefüllt, um den natürlichen TIC-Gehalt des Modellgrundwassers zu gewährleisten und ein erneutes Ausgasen von CO_2 zu verhindern.

Um in den Säulen ausreichende Reaktionszeiten für eine effektive, autotrophe Sulfatreduktion zu schaffen und jedes ausgetauschte Porenvolumen beproben zu können, sollte über die **Durchflussrate** jeweils eine **Aufenthaltszeit von 7 Tagen** eingestellt werden. Hierzu wurden Tracerversuche mit entgastem Modellgrundwasser und einer NaCl-Konzentration von 1g/L durchgeführt, deren Durchführung und Auswertung ebenso wie in der Säule VI erfolgte. In allen Säulen wurden sehr steile Tracerdurchbruchkurven aufgenommen, die eine vollständig strömungswirksame Porosität des eingebauten Quarzsandes ($n = n_{\text{eff}}$) indizierten (siehe Abb. im Anhang A-5). Über die ermittelte, strömungswirksame bzw. effektive Porosität (Gl. 3.3.4b und Gl. 3.3.4c) und die bekannte Säulengeometrie ($l_{\text{Säule}} = 50 \text{ cm}$, $A_{\text{Säule}} = 81,1 \text{ cm}^2$) konnten die Durchflussraten $Q_{7\text{d}}$ ermittelt werden, die für eine Aufenthaltszeit von 7 Tagen einzustellen waren. Sie wurden mit einer Peristaltikpumpe vorgegeben, wobei die Feinregulation jeweils über die verwendeten Spannhebelkassetten erfolgte:

$$Q_{7\text{d}} = \frac{l_{\text{Säule}}}{7\text{d}} \cdot n_{\text{eff}} \cdot A_{\text{Säule}} \quad (\text{Gl.3.3.4j})$$

Das über Gl. 3.3.4b ermittelte, strömungswirksame Porenvolumen wurde zudem zur Abschätzung der in den Porenraum der Säulen einspeicherbaren Gasvolumina herangezogen. Im Gegensatz zum Kleinsäulen-Versuch IV, in dem der Ansatz der maximalen O_2 -Sättigung des Porenvolumens nach (Weber, 2002) erfolgte, wurden die maximalen H_2 - und CO_2 -Sättigungen genutzt, die in den Bench-Scale-Versuchen zur Gaseinspeicherung (Abschnitt 3.3.3 bzw. 4.3.4) bestimmt wurden. In diesen Tests betrug die CO_2 -Sättigung (S_{CO_2}) 0,6 %, die H_2 -Sättigung (S_{H_2}) 3% des Porenvolumens. Anhand der überschlägigen Berechnung wurde das CO_2 - bzw. H_2 -Begasungsregime für die Säulen festgelegt. In alle Säulen wurden zweimal wöchentlich jeweils 10 mL CO_2 , in die Säulen 1 (bio-GG) und 2 (bio-naFe) zusätzlich zweimal wöchentlich je 20 mL H_2 eingetragen. In den Gaseinspeicherungstests löste sich das eingespeicherte CO_2 innerhalb von 0,6 ausgetauschten Porenvolumen vollständig in das den Porenraum durchströmende Wasser zurück, H_2 wurde erst nach dem Austausch von etwa 2,6 Porenvolumen vollständig aus dem Porenraum entfernt. Es ist jedoch zu erwarten, dass dieses, rein abiotische Rücklösungsverhalten von CO_2 und H_2 in den Säulen 1 und 2 durch eine H_2 - bzw. CO_2 -Nutzung Sulfat reduzierender Bakterien beschleunigt wird. Nach der Hälfte der Versuchszeit wurde der H_2 -Eintrag daher dreimal wöchentlich durchgeführt, um eine mögliche H_2 -Limitation der Sulfatreduktion zu prüfen. Die Tab. 3.3.4-6 enthält die anhand der Tracerversuche ermittelten, geohydraulischen Parameter sowie die in den Porenraum einspeicherbaren CO_2 - und H_2 -Volumina $V_{\text{CO}_2,\text{einspeicherbar}}$ und $V_{\text{H}_2,\text{einspeicherbar}}$.

Tab. 3.3.4-6 Geohydraulischer Parameter und einspeicherbare CO₂- bzw. H₂-Volumina für Säulen 1-3

Parameter		Säule 1 (bio-GG)	Säule 2 (bio-naFe)	Säule 3 (abio-GG)
t _{50%}	[d]	6,08	5,63	6,02
V _W = t _{50%} • Q _{Tracer} ¹⁾	[mL]	1471	1363	1457
n _{eff} = V _W /V _{Säule} ²⁾	[-]	0,36	0,34	0,36
Q _{7d}	[mL/d]	208	194	208
V _{CO₂,einspeicherbar} = V _W • S _{CO₂}	[mL]	8,8	8,2	8,7
V _{H₂,einspeicherbar} = V _W • S _{H₂}	[mL]	44,1	40,9	-

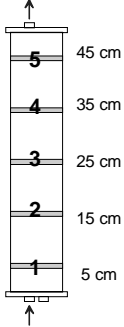
1) Q_{Tracer}Durchflussrate im Tracerversuche....242 mL/d2) V_{Säule}Gesamtvolumen der Säulen....4085 cm³

Mit der pumpengesteuerten Einstellung einer Aufenthaltszeit von 7 Tagen konnte bei der **wöchentlichen Probenahme** jedes ausgetauschte Porenvolumen beprobt und mit der Zulaufbeschaffenheit der vorangegangenen Woche verglichen werden. Für die Beprobung wurden, anders als in den Kleinsäulen, zur Atmosphäre abgeschlossene Durchlaufgefäße aus Glas verwendet, die am Vortag der Probenahme im Ablauf der Säulen angeschlossen wurden. Das Volumen der Durchlaufgefäße (100 mL) konnte damit vor der Proben-Entnahme einmal vollständig ausgetauscht werden. Vom Ablaufwasser der Säulen wurden jeweils pH- und E_h-Wert, Fe²⁺- und SO₄- Gehalte, ³²S/³⁴S -und ¹⁶O/¹⁸O-Isotope sowie die Elemente Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si, und U analysiert. Im Säulenversuch 2 wurde zusätzlich die TIC-Konzentrationsentwicklung überwacht. Über Piezometer-Röhrchen, welche über T-Stücke im Zulauf jeder Säule installiert wurden, erfolgte dreimal wöchentlich die Ermittlung des Rückdruckes der Säulen (Druckhöhe Δh). Eine mögliche Änderung der hydraulischen Durchlässigkeit durch Sekundärmineralfällungen oder Biomassewachstum konnte damit über die gesamte Versuchszeit überwacht werden.

Nach 112 Versuchstagen bzw. dem Austausch von etwa 16 Porenvolumen wurden die Durchströmungsversuche beendet und das beeinflusste Eisen-Sedimentgemisch unter **Gewinnung von Porenwasser- und Sedimentproben** ausgebaut. Der Ausbau der biotischen Säulen 1 und 2 erfolgte in einer Glovebox unter N₂-Atmosphäre. Zur Erstellung eines Reaktionsprofils über den Fließweg wurden in den Säulen 1 (bio-GG) und 2 (bio-naFe) jeweils in fünf Schichten Porenwasser und Sediment gewonnen. Für AVS- Aufschlüsse und CRS-Bestimmungen kam unfiltriertes Sediment zum Einsatz. Die Porenwässer wurden mittels N₂-Druckfiltration (500-mL –Drucktöpfe, Fa. Schleicher & Schull) über 2 – 5 µm Cellulose-Filter (zur Lebendkeimzahl-Bestimmung) bzw. 0,45 µm Cellulose-Acetat-Filter (zur ICP-, pH- und E_h-Analytik) in eine PE-Spritze gedrückt. Anschließend wurden E_h, S-, As-, U- und Fe-Gehalte bzw. Lebendkeimzahlen autotropher Sulfatreduzierer (G.E.O.S mbH Freiberg: 14 tägige Bebrütung bei T = 30°C unter CO₂/H₂ Atmosphäre, modifiziertes Postgate-Nährmedium mit NaCO₃ anstatt Natriumlactat) bestimmt. Nach dem Abdrücken des Porenwassers wurden die Sedimentproben für sequentielle Extraktionen und Isotopenfraktionierungen abgefüllt.

Der Ausbau der Säule 3 (abio-GG) erfolgte unter Beprobung von drei Schichten (5 cm, 25 cm, 45 cm), von deren Porenwässern eine ICP-, pH- und E_h-Analytik durchgeführt wurden. Die filtrierten Sedimentproben wurden ebenfalls für eine sequentielle Extraktion verwendet. Die Tab. 3.3.4-7 enthält eine Übersicht über die beprobten Schichten.

Tab. 3.3.4-7 Übersicht der beim Ausbau der Säulen 1 und 2 beprobten Schichten

Teufen	Porenwasser	Feststoff
	Eh, pH, ICP (S, As, U, Fe) Lebendkeimzahl-Bestimmung aSRB ¹	AVS, CRS/ Isotopenfraktionierung, Sequentielle Extraktion
	Eh, pH, ICP (S, As, U, Fe)	sequentielle Extraktion (Rückstellprobe)
	Eh, pH, ICP (S, As, U, Fe)	sequentielle Extraktion (Rückstellprobe)
	Eh, pH, ICP, (S, As, U, Fe) Lebendkeimzahl-Bestimmung aSRB ¹	AVS, CRS/ Isotopenfraktionierung, sequentielle Extraktion
	Eh, pH, ICP, (S, As, U, Fe) Lebendkeimzahl-Bestimmung aSRB ¹	AVS, CRS/Isotopenfraktionierung, sequentielle Extraktion

aSRB¹ autotrophe, Sulfat reduzierende Bakterien

3.4 Geochemische Modellierung

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte geochemische Gleichgewichts- bzw. Transportmodellierung wurde das Simulationsprogramm PhreeqC 2.7 genutzt. Mit PhreeqC ist die Berechnung der Speziation gelöster Spezies, der Sättigungsindizes von Mineralphasen, von Batchreaktionen sowie eindimensionaler Transportrechnungen und inverser Modellierungen in natürlichen und kontaminierten Wässern möglich. Die Abbildung der Prozesse basiert auf reversiblen (Lösungs-, Mineral- und Gasgleichgewichten, Gleichgewichtsreaktionen mit Mischphasen, Oberflächenkomplexierung, Ionenaustausch) sowie irreversiblen Reaktionen (festgesetzter Transfer von Reaktanten, kinetisch kontrollierte Raten, Mischung von Lösungen und Temperaturänderungen). Bei der Nutzung von PhreeqC sind einige Programm-limitationen zu beachten. Bei der Modellierung wässriger Lösungen basiert die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ auf der erweiterten DEBYE- HÜCKEL- Gleichung:

$$\log \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba^0\sqrt{I}} + bI \quad (\text{Gl. 3.4a})$$

A,B: temperaturabhängige Konstanten
 z Ionenladung
 I Ionenstärke des Wassers
 a,b ionenspezifische Parameter

Wird nur der erste Term verwendet, ist die Gleichung für Ionenstärken bis $I \approx 0,1$ M gültig. Durch die Erweiterung der Gleichung mit dem zweiten Term (bI) kann das Modell auch für NaCl-dominierte Wässer bis zu einer Ionenstärke von $I \approx 0,5$ M angewendet werden. Ansätze für Ionenstärken über 0,5 – 1 mol sind nicht im PhreeqC-Modell enthalten. Es besteht keine Konsistenz zwischen den existierenden Datenbanken (phreeqC.dat, wateq4f.dat, minteq.dat), da die thermodynamischen Daten aus verschiedenen Literaturquellen entnommen wurden. Das konzeptionelle Modell des Ionenaustausches setzt voraus, dass die thermodynamische Aktivität eines Austauscherspezies gleich seiner Äquivalentfraktion ist. Einfache Modelländerungen sind durch Anpassung der Parameter a und b in Gleichung 3.4a für das Ionenaustauscher-Modul sowie durch Änderungen der Datenbank möglich. Kompliziertere Austauschermodelle sind in PhreeqC nicht enthalten. PhreeqC enthält drei Modellkonzeptionen zur Oberflächenkomplexierung, ein allgemeines Zweischichtmodell nach (Dzombak, 1990), ein Zweischichtmodell zur gesonderten Berechnung diffuser Zonen sowie ein nicht-elektrostatisches Oberflächenkomplexierungsmodell.

3.4.1 Erstellung von pH-/E_h-Diagrammen

Für die Ausgrenzung von Milieubereichen, in denen eine simultane Uran- und Arsen- Immobilisierung bzw. ein sorptiver Radium-Rückhalt möglich ist, wurden Speziationberechnungen für Uran, Arsen und übersättigte Eisen- bzw. Mangan- Phasen durchgeführt. Hierzu erfolgte eine gekoppelte Python-Skript/PhreeqC-Gleichgewichtsmodellierung für das Modellgrundwasser GWP 5a bzw. die Flutungswässer k-7080 und k-7300 und Atmosphärendruck. Das Python-Skript, welches über zwei Schleifen (pH- / E_h- Variierung) ein PhreeqC-Eingabefile erzeugt, wurde in Anlehnung an (Bilek, 2004) erstellt. Der betrachtete Milieubereich (GWP5a: pH =4 – 9, E_h = -300 – 500 mV, k-7080: pH 3-7, E_h = -100 – 800 mV, k-7300: pH 5,5 - 8,0 E_h = 200 – 600 mV) wurde an die zu erwartenden Versuchsbedingungen angepasst.

```

import string
pathout='H:/Altbergbau/python/'
ph=3.75 # 7 #zweite Schleife mit zeile1: Na 4.92 charge
k=1
pHstep=0.25
step=0.25
phrange=3.25*(1/pHstep)
pe=-5.5
w=1
zeile1='Fe 0.89\n Si 0.18\n Ca 1.45\n Mg 0.74\n Na 4.92\n K 0.49\n Cl 0.535\n S(6) 7.5
charge\n C 3.17\n As 0.07\n Ba 0.000584\n Mn 0.146\n U 0.063\n S(-2) 1.0\n O(0) 0.05\n'
#GWP5a/Ra
zeile2='Selected_output\n -file H:/Altbergbau/python/UAs_spezies.xls'
zeile2a='\n -pe'
zeile3='\n -molalities H3AsO3 H2AsO3- H4AsO3+ HAsO3-2 AsO3-3 H2AsO4- HAsO4-2 H3AsO4 AsO4-3
\n'
#zeile3='\n -molalities U(OH)4 UOH+3 USO4+2 U(CO3)5-6 U+4 UCl+3 UO2+ UO2(CO3)2-2 UO2CO3
UO2(CO3)3-4 UO2OH+ UO2(OH)2 UO2SO4 UO2+2 UO2(OH)3- UO2(SO4)2-2 (UO2)2(OH)2+2 UO2Cl+
(UO2)3(OH)5+ (UO2)3(OH)7- UO2Cl2 (UO2)4(OH)7+ \n'
#zeile3='\n -saturation_indices Siderite Siderite(d)(3) Fe(OH)2.7Cl.3 Fe(OH)3(a) Fe3(OH)8
FeS(ppt) Goethite Mackinawite Greigite Hematite Maghemite Magnetite Pyrite\n'
zeile4='Print \n -headings false \n -species false \n -saturation_indices true\n -other
false\n end\n'
output = open(pathout + 'testpyrit1.in', 'w')
output.write('Solution %s\n' %w)
output.write('pH %s\n' %ph)
output.write('pe %s\n' %pe)
output.write(zeile1)
output.write(zeile2)
output.write(zeile2a)
output.write(zeile3)
output.write(zeile4)
for k in range(phrange):
    w+=1
    ph+=step
    output.write('Solution %s\n' %w)
    output.write('pH %s\n' %ph)
    output.write('pe %s\n' %pe)
    output.write(zeile1)
    output.write(zeile4)
    pe=-5.5
    while pe <= 8.75:
        w+=1
        pe+=step
        output.write('Solution %s\n' %w)
        output.write('pH %s\n' %ph)
        output.write('pe %s\n' %pe)
        output.write(zeile1)
        output.write(zeile4)
output.close()
print 'Fertig'

```

Abb. 3.4.1-1 Python-Skript zur Erzeugung eines PhreeqC-Eingabefiles zur Arsen-Speziation

Um den optimalen Milieubereich für eine simultane As- und U-Immobilisierung aus dem Modellgrundwasser GWP5a zu ermitteln, sollte ein ‚abiotisches‘ und ein ‚biotisches‘ Szenario simuliert werden. Zur Abbildung des abiotischen Szenarios wurde dem Modellgrundwasser GWP5a 1 mmol Fe/L zugesetzt, für die Simulation einer, durch Sulfatreduktion induzierten FeS-Fällung (biotisches Szenario) wurde zusätzlich 1 mmol S²⁻/L zugegeben. Durch PhreeqC wurde ein MS Excel-Ausgabefile mit den berechneten Konzentrationen der U- und As-Spezies bzw. übersättigten Eisenphasen erzeugt. Mit der Darstellung der jeweiligen Daten in Blasendiagrammen (pH/ E_h /Konzentration bzw. Sättigungsindex) konnten die Übergangsbereiche der jeweiligen Spezies bzw. die Sättigungsindizes der Fe-Phasen visualisiert werden. Zur Überlagerung der ermittelten As- und U-Speziesverteilung mit den übersättigten Eisenphasen wurden die erarbeiteten Diagramme in ein MS Designer - File importiert. Die Abb. 3.4.1-1 zeigt den Aufbau des verwendeten Python-Skripts für die Szenarien mit Modellgrundwasser GWP5a.

Die Erstellung der Diagramme für die Flutungswässer und die milieubedingt übersättigten Fe- und Mn-Phasen erfolgte nach derselben Vorgehensweise. Da Radium nachweislich in Form von Ra²⁺- bzw. RaSO₄-Spezies vorlag, für die in der Literatur keine unterschiedlichen Sorptionseigenschaften angegeben werden, entfiel der Import in MS Designer-Files zur Überlagerung aquatischer Radium-Spezies und übersättigter Fe- und Mn-Phasen.

3.4.2 Eindimensionale Stofftransportmodellierung für Säule 2 (bio-naFe)

Aufbau des Transportmodelles Der eindimensionale, advektiv-dispersive Transport wird in PhreeqC mit einem Finite-Differenzen-Algorithmus berechnet. Optional kann eine Diffusion in immobile Zellen mit dem Ansatz der ‚doppelten Porosität‘ abgebildet werden. Bei Aufbau des Transportmodells wird die Länge des Strompfades in N Zellen unterteilt. Für eine stabile Lösung der Transportgleichung ist die Erfüllung des nachstehenden Stabilitätskriteriums zu erfüllen (z.B. Parkhurst, 1999).

$$N_{cell} \geq \frac{x}{2\alpha_L} \quad (\text{Gl. 3.4.2a})$$

N_{cell} Anzahl der Zellen in der 1D-Stromröhre
 X Länge des Strompfades [m]
 α_L longitudinaler Dispersionskoeffizient [m]

Das Transportmodul von PhreeqC (Tab. 3.4.2-1) bildet die Grundlage für eine modellgestützte Abbildung des reaktiven Stofftransportes. PhreeqC berechnet den 1D-Transport numerisch mit dem Split-Operator-Schema, dem der in Gl. 3.4.2b beschriebene Zusammenhang zwischen Zellenlänge und Zeitschrittlänge zugrunde liegt. Die Anzahl der Zellen (`cells`) wird unter Berücksichtigung des Stabilitätskriteriums (Gl.3.4.2a) festgelegt. Mit geringerer Anzahl der Zellen sinkt die Rechenzeit, mit höherer Anzahl der Zellen wird eine feinere Diskretisierung bzw. bessere Charakterisierung des Transportprozesses erreicht. Über den Parameter Δt wird die Aufenthaltsdauer der Porenlösung in einer Zelle definiert. Die Anzahl der Rechenschritte (`shifts`) wird über die Länge eines Zeitschrittes und die Gesamtdauer des Versuches bestimmt. Bei Verwendung des PhreeqC-Modul `TRANSPORT` fließen Dispersion bzw. Diffusion über die Parameter `disp` und `diffc` ein. Wird dagegen nicht das Modul `TRANSPORT`, sondern das Modul `ADVECTION` zur Transportmodellierung genutzt, so wird nur ein rein advektiver Transport simuliert (Tab. 3.4.2-1).

$$\Delta x = \frac{L}{\text{cells}} \quad (\text{Gl. 3.4.2b})$$

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_A} \quad (\text{Gl. 3.4.2c})$$

$$\text{shifts} = \frac{t_{\text{gesamt}}}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 3.4.2d})$$

mit: Δx : Zellenlänge in m
 L : Länge der Säule in m
 cells : Anzahl der Zellen
 Δt : Zeitschrittlänge in s
 v_A : Abstandsgeschwindigkeit in m/s
 t_{gesamt} : gesamte Versuchsdauer in s
 shifts : Anzahl der Zeitschritte

Tab. 3.4.2-1: Beschreibung der PhreeqC-Module Transport und Advection

TRANSPORT	ADVECTION	Beschreibung
-cells 10	-cells 10	Anzahl der Zellen in der 1D-Stromröhre
-length 0.02		Δx : Länge der einzelnen Zellen [m]
-shifts 100 1	-shifts 100 1	Anzahl der Zeitschritte und Richtungsindikator (1: vorwärts)
-disp 0.01		α_L : longitudinale Dispersionskoeffizient [m]
-correct_disp true		true: $\text{disp} * (1+1/\text{cells})$ zur Modellierung Säulenende ^a
-diffc 1e-9		D_e : Diffusionskoeffizient gelöster Spezies [m ² /s]
-bcond flux flux		Randbedingung (flux: Randbedingung 3. Art)
-timest 15000	-timest 15000	Δt : Länge eines Zeitschrittes [s]
-punch 10	-punch 10	Ergebnisse der Zelle x werden ausgegeben, hier Zelle 10
-punch_frequency 1	-punch_frequency 1	Frequenz der Ausgabe aller x Zeitschritte: hier jeden Zeitschritt

*: PhreeqC berechnet alle Ergebnisse für die Mittelpunkte der Zellen

Kationenaustauschkapazität Durch sequentielle Extraktion der Sedimentproben, die nach Versuchsende aus der Säule 2 entnommen wurden, konnte die Kationenaustauschkapazität (KAK) ermittelt werden. Die entsprechende Umrechnung für die PhreeqC-Modellierung erfolgte über die Gl. 3.4.2e. Gemäß der analysierten, prozentualen Kationenaustauscherbelegung wurde der Kationenaustauscher dann im Modul EXCHANGE definiert.

$$\text{KAK} \quad [\text{mol/L}] = \frac{\text{KAK}[\text{mm}(\text{eq})/100\text{g}] \cdot \rho_{\text{tr}}[\text{g}/\text{cm}^3]}{100} \cdot \frac{1000\text{cm}^3/\text{L}}{n \cdot 1000\text{mm}(\text{eq})/\text{mol}} \quad (\text{Gl.3.4.2e})$$

mit Trockendichte ρ_s Korndichte n Porosität $n = 1 - \rho_d/\rho_s = 1 - V_{\text{Sed}}/V_{\text{Stl}}$

Einspeicherung reaktiver Gase Die Umsetzung der Einspeicherung von CO₂ bzw. H₂ erfolgte über das Modul EQUILIBRIUM_PHASES. Für Gase ist der Sättigungsindex als Logarithmus des Partialdruckes einzusetzen. Die Größe dieses Parameters wurde anhand des gemessenen TIC-Gehaltes (CO₂-Partialdruck) bzw. des Redoxpotentials (H₂-Partialdruck) angepasst (Abb. 3.4.2-3).

EQUILIBRIUM_PHASES 1-25 H2(g) -20.0 CO2(g) -2.6	PHASES Fe Fe_di + 2H2O = H2 + 2 OH- + Fe_di+2 log_k 10
---	---

Abb. 3.4.2-3 Def. Gase im Glgw. mit Porenwasser **Abb. 3.4.2-4** Definition von Fe als neue Phase

Definition neuer Phasen Mit der Umsatzgleichung der anaeroben Eisenkorrosion wurde Eisen im Modul PHASES als neue Phase ‚Fe‘ (Abb. 3.4.2-4) definiert, wobei durch einer hohe, positiven Gleichgewichtskonstante ein vollständiger Umsatz zur Fe^{2+} gesichert wurde. Ebenso wurde eine Mitfällung von Uran mit CaCO_3 bzw. Uran und Arsen als Metakahlerit unter Nutzung des Modules PHASES geprüft (Abb.3.4.2-5 und -6). Zur Definition der Phase ‚Uranocalcit‘ wurden die über die Versuchszeit in der Säule zurückgehaltenen Ca- und U-Mengen angesetzt und die Gleichgewichtskonstante von Calcit verwendet. Die Gleichgewichtskonstante für Metakahlerit wurde durch Anpassung an die gemessenen U- und As-Konzentrationen im Säulenablauf ermittelt.

PHASES Uranocalcite $\text{Ca}0.858(\text{UO}_2)0.142\text{CO}_3 = 0.858\text{Ca}+2 + 0.142\text{UO}_2(\text{CO}_3)2-2 + 0.716\text{CO}_3-2$ log_k -8.48	PHASES Metakahlerite $\text{Fe_di}(\text{UO}_2)2(\text{AsO}_4)2\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe_di}+2 + 2\text{UO}_2+2 + 2\text{AsO}_4-3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ log_k -55.0
---	---

Abb. 3.4.2-5 Definition einer Ca-U-CO₃-Mischphase **Abb. 3.4.2-6** Definition der Phase Metakahlerit

Eisenkorrosion Die Kinetik der Eisenkorrosion wurde über die Module RATES und KINETICS abgebildet (Abb. 3.4.2-7). Unter RATES wurde die Rate der Eisenkorrosion (rateFe) unter Annahme eines vollständigen Umsatzes der zugesetzten nano-Eisen-Menge innerhalb der ersten 14 Tage angesetzt. Unter KINETICS wurde die eingesetzte Eisenmenge als m_0 eingesetzt, nachdem diese unter Ansatz einer Lagerungsdichte des Quarzsandes von $\rho_{\text{tr}} = 1,79\text{g/cm}^3$ und der sich aus dem Säuleneinbau ergebenden Porosität von $n = 0,36$ umgerechnet wurde:

$$m_0[\text{mol/LPW}] = \frac{m_0[\text{gFe/kgSediment}]}{M_{\text{Fe}}[\text{g/mol}]} \cdot \frac{1000\text{cm}^3}{1\text{LPW}} \cdot \frac{\rho_{\text{tr}}[\text{g/cm}^3]}{n} \cdot \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \quad (\text{Gl. 3.4.2f})$$

RATES Fe -start 10 if (m <= 0) then goto 70 20 if (SI("Fe")>=0) then goto 70 30 if step_no<650 then rateFe=1.47e-7 40 moles=rateFe*TIME 50 if (moles > m) then moles = m 70 save moles -end KINETICS 1-250 Fe -m0 0.178 # 2g naFe/kg*1,79g/cm3/0,36/55,85 g/mol -tol 1e-8 -runge_kutta 6
--

Abb.3.4.2-7 Abbildung der Kinetik der Eisenkorrosion

Umschreibung der Datenbank Wat4f_U.dat Während für die Modellierung kinetischer Reaktionen zwischen Mineralen und der aquatischen Phase (z.B. Eisenkorrosion) keine Modifikation der PhreeqC-Datenbank notwendig ist, sind für kinetische Reaktionen aquatischer Spezies (z.B. Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}) unter SOLUTION_MASTER_SPECIES jeweils neue Elemente zu definieren (Parkhurst, 1999). Alle betreffenden SOLUTION_SPECIES, PHASES, EXCHANGE_SPECIES und SURFACE_SPECIES mussten mit diesen Elementen neu geschrieben werden.

In natürlichen Systemen tritt häufig eine Überlappung in der Redoxsequenz auf, z.B. das Einsetzen einer Sulfatreduktion, wenn noch geringe Nitratmengen nachweisbar sind. Zur Abbildung des gleichzeitigen Auftretens mehrerer Redoxspezies ist es daher zusätzlich erforderlich, die zugehörigen Gleichgewichtsreaktionen mit Elektronenübergang auszukommentieren und kinetisch (über `RATES`) zu definieren. Die Abb. 3.4.2-8 enthält die in der Datenbank `Wat4f_U_ABU.dat` zur modellgestützten Abbildung einer Sulfatreduktion neu definierten `SOLUTION_MASTER_SPECIES`. Die zugehörigen, neu definierten Phasen erhielten die Fussnote `_r` (z.B. `Barite_r`) für `Reaction`.

```
# all changes and additions are marked with <ABU>...</ABU>
SOLUTION_MASTER_SPECIES
#element species                alk                element_gfw
#<ABU>
Fe_di Fe_di+2                   0.0   55.847       55.847
Fe_tri Fe_tri+3                 0.0   55.847       55.847
Schwefel Schwefel               0.0   32.064       32.064
Sulfat   Sulfat-2               0.0   96.064       96.064
Sulfid   SulfidH-                1.0   33.072       33.072
Mn_di Mn_di+2                   0.0   54.938       54.938
Mn_tri Mn_tri+3                 0.0   54.938       54.938
#</ABU>
.....
```

Abb. 3.4.2-8 Neu definierte Elemente zur modellgestützten Abbildung der Sulfatreduktion

Sulfatreduktion Der Startwerte der Sulfatreduktionsrate 0. Ordnung wurde mit der Sulfatabnahme (in mol/(L*s)) definiert, die im Säulenversuch 2 (bio-naFe) innerhalb der ersten vier ausgetauschten Porenvolumen gemessenen wurde. Die Abbildung des infolge erhöhter H₂-Einspeicherung steigenden Sulfatumsatzes erfolgte durch Verwendung eines ‚Wachstumsfaktors‘, der die Umsatzrate in jedem Zeitschritt [s] geringfügig erhöhte. Für die modelltechnische Umsetzung wurden die Befehle ‚put‘ und ‚get‘ genutzt, mit denen ein interner Speicher belegt und überspeichert werden kann. Da es sich um eine Reaktion aquatischer Spezies handelt, wurde unter `KINETICS` mit dem Befehl `-formula` die Reaktionsgleichung der autotrophen Sulfatreduktion vorgegeben. Ein positiver Faktor bewirkt dabei eine Anreicherung, ein negativer Faktor eine Abreicherung des jeweiligen Elementes in bzw. aus der Lösung. Die Abb. 3.4.2-9 zeigt den Aufbau der Module `KINETICS` und `RATES` für die autotrophe Sulfatreduktion.

```
RATES
Sulfate-Reduction
-start
 10 Sulfat = TOT("Sulfat")
 20 if Sulfat<1e-4 then goto 100
 30 if step_no>1 then rateSR=get(2)else rateSR=4.2e-10
 40 put(rateSR,1)
 50 moles=get(1)*TIME
 60 if moles>=Sulfat then moles = 0.9*Sulfat
 100 save moles
 110 rateSR=get(1)*1.000001 # ansteigende Sulfatreduktion durch Wachstum
 120 put(rateSR,2)
-end
KINETICS 1-25
Sulfate-Reduction
-formula Sulfat -1.0 H+ -1.0 SulfidH- 1.0 H2 -4.0
-tol 1e-8
-runge_kutta 6
```

Abb. 3.4.2-9 Modellgestützte Umsetzung der autotrophen Sulfatreduktion

4 Ergebnisse

4.1 Ermittlung optimaler Milieubedingungen zur Schadstoffimmobilisierung

Für die Ermittlung des Milieubereiches, in dem eine simultane U- und As-Immobilisierung aus dem Modellgrundwasser GWP5a möglich ist, wurden mit einer gekoppelten Python-/PhreeqC-Modellierung Speziationsdiagramme für Uran, Arsen und übersättigte Eisenphasen erstellt. Die Speziationsrechnungen (Abschnitt 3.4) erfolgte jeweils für ein Szenario mit 1 mmol Fe/L (,abiotisches System', Abb. 4.1-1, -2) und ein Szenario mit 1 mmol Fe/L und 1 mmol S²⁻/L (,biotisches System', Abb. 4.1-3, -4). Da für lösungsspezifische Fe(II)/Fe(III)-Mischphasen oder Fe-U- bzw. Fe-As-Phasen keine Gleichgewichtskonstanten bekannt waren, konnte deren Einfluss auf die U- und As-Immobilisierung nicht betrachtet werden.

Im **abiotischen System** kann amorphes Eisen(III)hydroxid bei pH > 4,5 gefällt werden. Während Fe(OH)_{3(a)} vorwiegend unter oxidierenden Milieubedingungen übersättigt ist, kann das Eisenoxid Hämatit auch bei niedrigen pH- bzw. geringeren E_h-Werten gebildet werden. Im reduzierenden Milieu bzw. bei pH > 6,5 ist Siderit (FeCO₃) übersättigt, für das keine Mitfällung oder Sorption von Schadstoffen bekannt ist. Fe(II)hydroxide bzw. Magnetit (Fe₃O₄) waren im betrachteten Milieubereich nicht übersättigt.

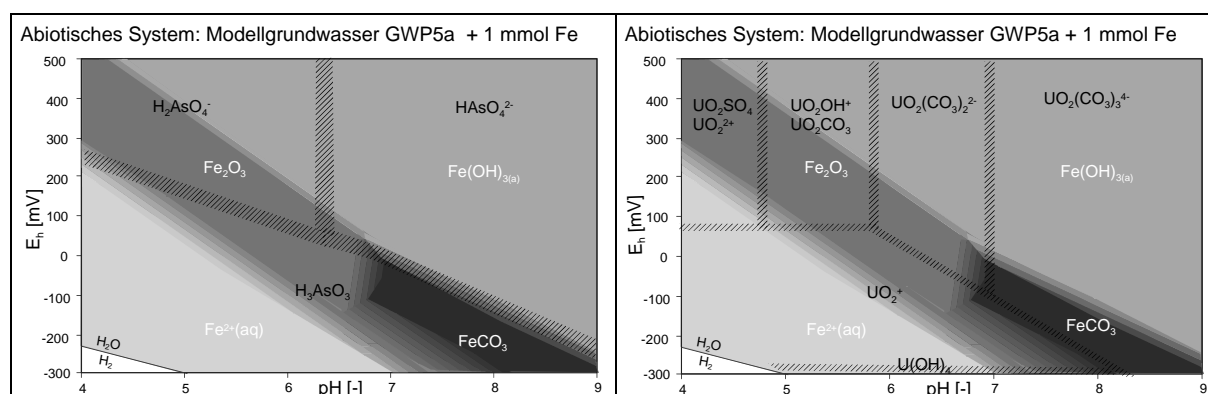


Abb. 4.1-1 As-Speziation / übersättigte Fe-Phasen

Abb. 4.1-2 U-Speziation / übersättigte Fe-Phasen

Uran kann unter stark reduzierenden Bedingungen durch reduktive Fällung aus der aquatischen Phase abgereichert werden, jedoch liegt Arsen in diesem Redoxpotentialbereich als mobiles und toxischeres Arsenit (H₃AsO₃) vor (Friedrich, 2001). Aufgrund fehlender Sorptionsplätze wird Radium im reduzierten Milieu ebenfalls nur sehr schlecht immobilisiert (Knappik, 1996). Damit ist im betrachteten, abiotischen System eine gemeinsame Schadstoff-Immobilisierung nur durch Sorption an Eisen(III)hydroxide (Hsi, 1985), (Moyes, 2000), (Su, 2001) bzw. Hämatit (Fe₂O₃) (Bargar, 2000) möglich. In karbonatreichen Wässern liegt Uran bevorzugt in Form von Uranylcarbonatkomplexen vor. Mit steigendem pH-Wert erhöht sich nicht nur deren negative Ladung, sondern auch die der Eisen(III)hydroxid-Oberflächen, womit die gegenseitige Abstoßung zunimmt (Hsi, 1985), (Farell, 1999). Die Adsorptionskapazität der Eisen(III)hydroxide gegenüber As(V) sinkt aufgrund zunehmender negativer Oberflächenladung mit steigendem pH-Wert ebenfalls (Raven, 1998), womit die simultane Schadstoffimmobilisierung im abiotischen System zwischen pH 4 – 7 optimal wäre. Radium, welches durch Mitfällung mit Sulfatphasen und Sorption an Metallhydroxiden immobilisiert werden kann, wird in diesem pH -Bereich bzw. im oxidierenden Milieu ebenfalls gut zurückgehalten (Knappik, 1996).

Im **biotischen System** sollte eine durch Sulfatreduktion induzierte Eisensulfidfällung simuliert werden. Das Eisenoxid Hämatit ist im betrachteten Milieubereich ab $\text{pH} > 4$, das amorphe Eisensulfid bei $\text{pH} > 5$ bzw. vorwiegend im reduzierten Milieu übersättigt. Fe(II) -hydroxide und Magnetit waren im betrachteten Milieubereich nicht übersättigt.

An der Oberfläche der Eisensulfide können alle Uranyl- bzw. Arsenspezies durch Sorption oder Mitfällung immobilisiert werden (Morse, 1993), (Fiedor, 1998), (Wersin, 1994) Für Uran wird durch (Moyes, 2000), (Livens, 2004) eine anteilige, oberflächenkatalysierte reduktive Fällung beschrieben. Damit können oberhalb $\text{pH} 4$ sowohl Uran als auch Arsen durch eine mikrobiell induzierte Eisensulfidfällung bzw. eine Sorption an Hämatit effektiv immobilisiert werden. Im Gegensatz zu Uran und Arsen ist der Radium-Rückhalt im biotischen Modellsystem mit aktiver Sulfatreduktion nicht effektiv. Durch die Reduktion von Eisenhydroxiden gehen Sorptionsplätze verloren (Knappik, 1996). Zudem sind Sulfat reduzierende Bakterien fähig, radiumhaltige Sulfatminerale aufzulösen, (Fedorak, 1986), (Landa, 1986).

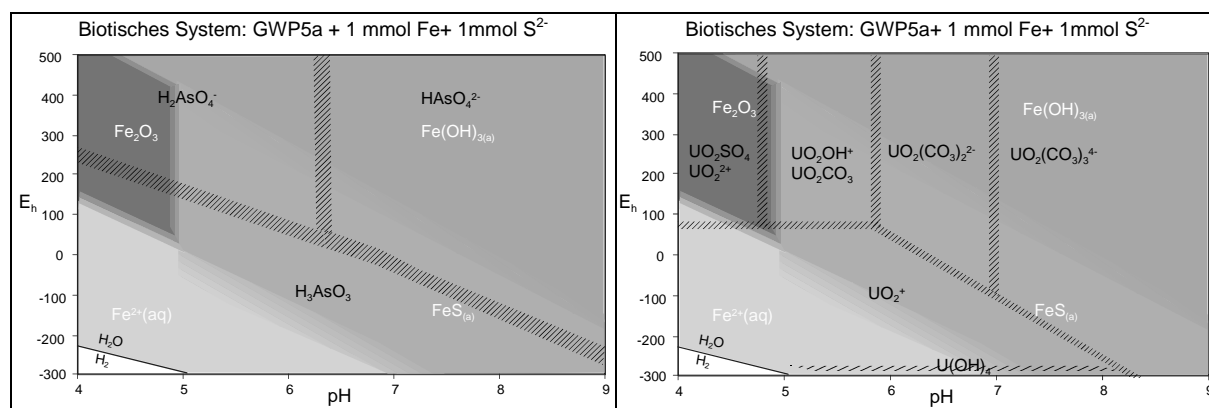


Abb. 4.1-3 As-Speziation /übersättigte Fe-S-Phasen

Abb. 4.1-4 U- Speziation/übersättigte Fe-S-Phasen

Anhand der Speziationsrechnungen sowie der recherchierten Fachliteratur kann für das Modellgrundwasser GWP5a unter **oxidierenden bis leicht reduzierenden Milieubedingungen und Eisenzusatz** zwischen $\text{pH} 4$ und 7 eine **Eisen(hydr)oxid -Fällung** bzw. eine damit verbundene Immobilisierung von Uran, Arsen und Radium prognostiziert werden. Die durch aerobe Eisenkorrosion gebildeten Eisen(III)hydroxide sind jedoch sehr voluminös und bedingen eine frühzeitige Passivierung der Eisenoberflächen. Beide Faktoren beeinträchtigen die Langzeitreaktivität von In-Situ-Behandlungszonen wesentlich. Die Ausbildung voluminöser Präzipitate kann zu einer Umströmung reaktiver Zonen führen, durch eine Oberflächenpassivierung wird die Eisenkorrosionsrate zudem signifikant vermindert bzw. ist keine weitere chemische Reaktion mit den Schadstoffen möglich. Aus diesen Gründen soll die aerobe Eisenkorrosion bzw. Eisenhydroxidbildung in den folgenden Untersuchungen zur Uran-, Arsen- und Radium-Immobilisierung nicht favorisiert werden.

Unter **reduzierenden Milieubedingungen mit aktiver Sulfatreduktion und Eisenzusatz** kann für das Modellgrundwasser GWP5a modellgestützt ein wesentlich größerer pH - Bereich ($\text{pH} > 4$) als im abiotischen System ausgegrenzt werden, in dem eine gemeinsame Uran- und Arsen-Immobilisierung möglich ist. Daher soll dieser Reaktionsweg in den folgenden laborativen Untersuchungen einen Schwerpunkt bilden.

Da unter diesen Milieubedingungen keine effektive Radium-Immobilisierung zu erwarten ist, soll hierzu die Eignung einer **Eisen(III)hydroxid-Fällung durch Zusatz von MnO_2** , (Postma, 2000), (Noubactep, 2001) (Abschnitt 2.2.2) untersucht werden. Zudem wird für die eingesetzten bzw. entstehenden Mangan(hydr)oxide ein guter Radium-Rückhalt beschrieben (Abschnitt 2.4.3).

Die Abb. 4.1-5 zeigt das Reaktionspfadmodell für das stimulierte Modellsystem, welches anhand der Speziationberechnungen und der recherchierten Fachliteratur erstellt wurde. Metallisches Eisen kann sowohl einer aeroben als auch einer anaeroben Eisenkorrosion unterliegen. Letztere kann durch den Einsatz von CO_2 aktiviert werden. Die anaerobe Eisenkorrosion (Gl. 2.2.1b) bedingt eine initiale Milieureduktion und liefert Wasserstoff, der durch autotrophe Sulfat reduzierende Bakterien verwertet werden kann. Durch deren Stoffumsatz (Gl. 2.3.1b) kann das reduzierende Milieu aufrecht erhalten sowie Hydrogensulfid produziert werden. Dieses kann mit dem bei der Eisenkorrosion gebildeten Fe(II) als Eisensulfid gefällt werden (Gl. 2.3.2b), womit eine Immobilisierung von Arsen und Uran möglich wird. Unter reduzierenden Milieubedingungen kann Fe(II) auch durch Zusatz eines Fe(II) -Oxidationsmittels wie MnO_2 zu Fe(III) oxidiert werden (Gl.2.2.2h und Gl. 2.2.2i), womit ebenfalls eine (sorptive) Schadstoffimmobilisierung gefördert werden kann.

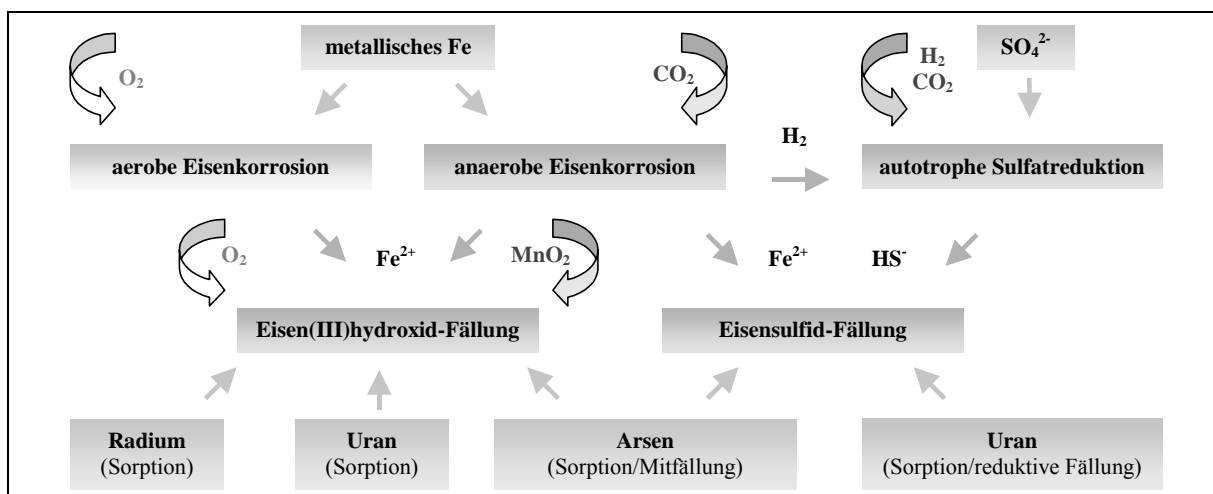


Abb. 4.1-5 Reaktionspfadmodell für das durch Eisenzusatz stimulierte Modellsystem

4.2 Ermittlung der systemdominierenden Prozesse

4.2.1 Batchversuche zur Radium- und Uran-Immobilisierung

Die Sorptionskapazität injizierbarer Eisenmaterialien bzw. von MnO_2 gegenüber Radium und Uran wurde in einer Batchversuchsreihe mit Flutungswasser k-7080 untersucht (Abschnitt 3.2.1 und 3.3.1). Um Aussagen über die in den Batchversuchen abgelaufenen Redoxprozesse zu erlangen, wurde für das verwendete Flutungswasser k-7080 und 1 mmol/L Fe bzw. Mn eine gekoppelte Python-Skript/ PhreeqC-Gleichgewichtsmodellierung (analog Abschnitt 3.4 bzw. 4.1) durchgeführt. Die in den Batchtests gemessenen pH- bzw. E_h -Werte konnten so mit den Milieubereichen übersättigter Mn- und Fe(hydr)oxid- Phasen verglichen werden (Abb. 4.2.1-1 und -2). Die Abb. 4.2.1-3 zeigt die prozentuale Uran- und Radium-Immobilisierung nach 14-tägiger Versuchszeit.

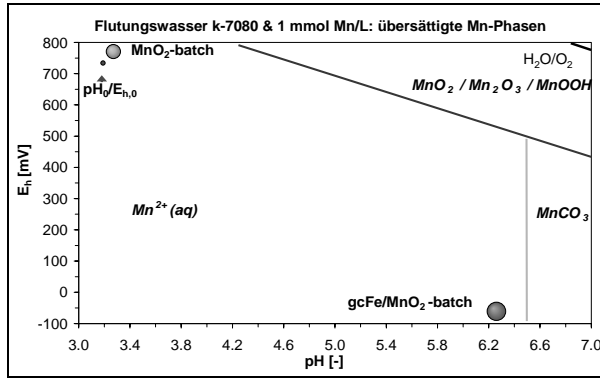


Abb. 4.2.1-1 pH/E_h-Änderungen und übersättigte Mn-Phasen in Batchtests mit MnO₂-Zugabe

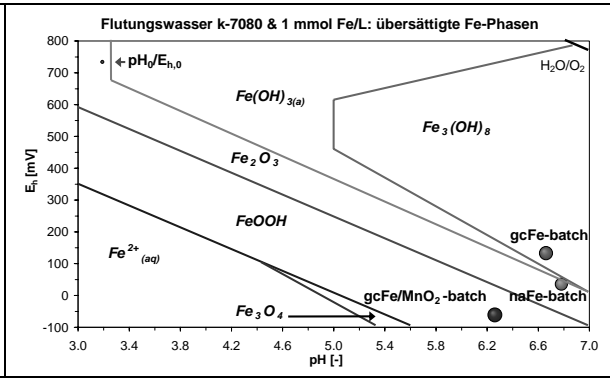


Abb. 4.2.1-2 pH/E_h-Änderungen und übersättigte Fe-Phasen in Batchtests mit Zugabe von reaktivem Eisen

Im Ansatz mit MnO₂ (C-1a) wurde nach der 14-tägigen Versuchszeit keine signifikante Milieuänderung festgestellt. Die Freisetzung von nur 2 mg Mn²⁺/L bestätigte, dass nur eine geringfügige MnO₂-Reduktion zu Mn²⁺ stattfand. Während unter den Milieubedingungen im Batchversuch keine Sorption von Uran an MnO₂ möglich war, konnten 13,5 Bq ²²⁶Ra/L aus der aquatischen Phase abgereichert werden.

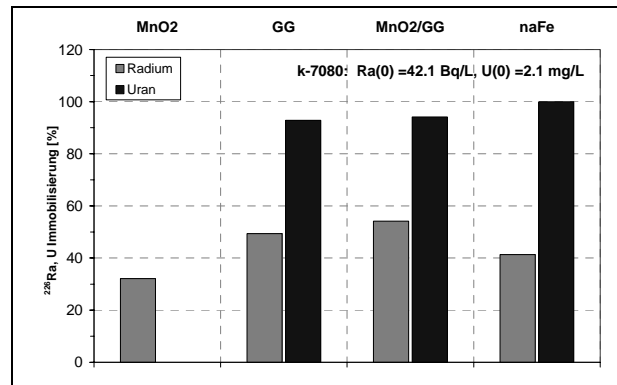
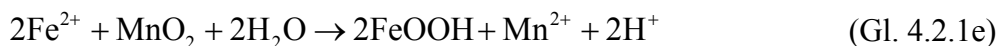
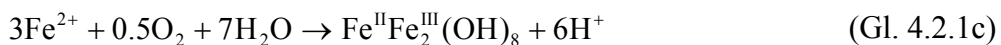
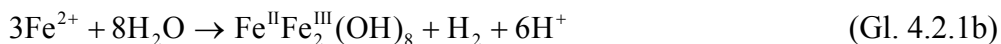


Abb. 4.2.1-3 U- und ²²⁶Ra-Immobilisierung in der Batchversuchsreihe C

In den Batchtests mit Graugusspulver (C-2a), dem Graugusspulver-MnO₂-Gemisch (C-3a) und nano-Eisen (C-4a) indizierten die intensiven Milieuwandlungen eine effektive Eisenkorrosion. Das Redoxpotential sank im Grauguss-Ansatz um 602 mV (von 735 mV auf 133 mV), im Grauguss/ MnO₂-Ansatz um 796 mV (von 735 mV auf -61 mV) und im Ansatz mit nano-Eisen um 699 mV (von 735 mV auf 36 mV). Korrelierend mit der E_h-Absenkung war in diesen Ansätzen ein pH-Anstieg festzustellen. Im Grauguss- bzw. nano-Eisen-Ansatz stieg der pH-Wert von pH 3,3 auf 6,7, im Grauguss/ MnO₂-Ansatz auf pH 6,6. Mit dem Vergleich von gemessenen pH- und E_h-Werten und den Milieubereichen übersättigter Mn- und Fe-(hydr)oxid-Phasen (Abb. 4.2.1-1 und -2) wird sichtbar, dass das bei der Eisenkorrosion (Gl. 4.2.1a) gebildete Fe²⁺ im GG- und naFe- Ansatz wahrscheinlich zu Fe₃(OH)₈ oxidiert wurde. Hiefür kann die Reduktion von Wasser (Gl.4.2.1b) oder residualem Sauerstoff (Gl.4.2.1c) verantwortlich gewesen sein. Im Grauguss/MnO₂-Ansatz wurde Fe²⁺ durch die Reduktion von MnO₂ zu Mn²⁺ offenbar zu FeOOH oxidiert (Gl. 4.2.1d und 4.2.1e).



Mit der intensiven Eisenkorrosion in den Ansätzen C-2a, C-3a und C-4a konnten sowohl Uran als auch Radium effektiv immobilisiert werden (Abb. 4.2.1-3). Im Grauguss-Ansatz wurden 20,8 Bq $^{226}\text{Ra}/\text{L}$, im nano-Eisen-Ansatz 17,4 Bq $^{226}\text{Ra}/\text{L}$ aus der aquatischen Phase abgereichert. Im Grauguss/ MnO_2 -Ansatz konnten durch das neu gebildete $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, das zugegebene MnO_2 bzw. das bereits im unbeeinflussten Graugusspulver röntgenografisch nachgewiesene Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) die meisten Sorptionsplätze für Radium bereitgestellt werden; es wurden 22,8 Bq $^{226}\text{Ra}/\text{L}$ immobilisiert. Im Grauguss-Ansatz sowie im Grauguss/ MnO_2 -Ansatz wurden etwa 2 mg/L Uran immobilisiert, wobei in letzterem Ansatz aufgrund des niedrigen Redoxpotentials auch die reduktive Uran-Fällung einen möglichen Immobilisierungsprozess darstellt. Im nano-Eisen-Ansatz konnte eine vollständige Immobilisierung des Urans (2,1 mg/L) nachgewiesen werden, wofür wie im Grauguss-Ansatz ein sorptiver U-Rückhalt an neu gebildetem $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ verantwortlich gewesen sein kann.

4.2.2 Batchversuche zur Uran- und Arsen-Immobilisierung

Vorversuche mit injizierfähigen Eisenmaterialien zur Uran- und Arsenimmobilisierung

Um die **Korrosionskinetik** der ausgewählten, injizierfähiger Eisenmaterialien (naFe und GG) aufnehmen zu können, wurden zunächst zwei 14-tägige Vorversuche durchgeführt, die zu Versuchsbeginn sehr häufig beprobt wurden (Abschnitt 3.3.2). Im Ergebnis dieser Versuche war es zudem möglich, erste Aussagen über Form und Ort der Uran- und Arsen-Immobilisierung zu treffen.

Die Korrosion des **Graugusspulvers** setzte nach etwa einer Stunde ein und war zu Versuchsende noch nicht abgeschlossen. Das Redoxpotential sank innerhalb von 14 Tagen um 385 mV, der pH-Wert stieg um etwa 0,7 pH-Einheiten (Abb. 4.2.2-1(a)) Für das Graugusspulver ergab sich eine ‚minimale‘ Korrosionsrate von 15,4 mg/(g GG*d). Da für deren Ermittlung nur das in die aquatische Phase freigesetzte Fe(II) herangezogen werden konnte, kann die tatsächliche Korrosionsrate noch höher gelegen haben.

Die Arsen- und Uran-Abreicherung begann vor dem Einsetzen der Eisenkorrosion, was auf einen sorptiven Rückhalt an den Eisenpräzipitaten des Ausgangsmaterials (Hämatit bzw. Magnetit) hindeutet (Abb. 4.2.2-1(b)). Der Uran-Rückhalt an diesen Phasen wurde bereits durch (Grambow, 1996) bzw. (Bargar, 2000) beschrieben. Nach dem Einsetzen der Eisenkorrosion kam es mit der entsprechenden Milieureduktion offenbar zu einer Auflösung dieser Phasen, wodurch Arsen und Uran desorbiert werden. Mit dem Beginn der Eisen(hydr)oxidbildung nach ca. 72 Stunden, welche durch abnehmende Fe(II)-Konzentrationen indiziert wurde, sanken auch die gelösten Arsen- und Uran-Konzentrationen wieder. Ob es sich hierbei um Fe(II)-, Fe(III)- oder Fe(II)/Fe(III)-Phase handelt, konnte aus den Messwerten nicht abgeleitet werden. Bei den Milieubedingungen zu Versuchsende (pH 7,5, $E_h \approx 50$ mV) wären auch Fe(III)-Phasen noch stabil (siehe Abb. 4.1-1 bzw.-2).

Die Korrosion des **nano-Eisens** setzte unmittelbar nach Versuchsbeginn ein und wurde von einer, gegenüber dem Graugusspulver deutlich intensiveren Milieureduktion begleitet. (Abb. 4.2.2-2(a)) Das nano-Eisen wurde innerhalb von 7,25 h offenbar vollständig korrodiert. In diesem Zeitraum sank das Redoxpotential um ca. 450 mV bzw. stieg der pH-Wert um etwa eine pH-Einheit. Falls nach diesem Zeitpunkt eine weitere Eisenkorrosion stattgefunden haben sollte, wurde sie entweder durch eine Fe-Phasenfällung bzw. eine damit verbundene

pH-/E_h-Pufferung überlagert oder durch den reaktionsbedingt erhöhten pH-Wert von 8,1 deutlich vermindert. Für den Zeitraum der messbaren Milieureduktion (7,25 h) wurde eine Korrosionsrate von 136 mg/(g naFe*d) ermittelt. Diese ist damit eine Größenordnung höher als die Korrosionsrate des Graugusspulvers.

Unmittelbar nach Beginn der Eisenkorrosion bzw. der Redoxpotential- Absenkung wurde Uran nahezu vollständig aus der Lösung abgereichert, wofür mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Fällung verantwortlich ist (Abb. 4.2.2-2(b)). Ob es sich dabei um eine reduktive Fällung oder um eine U(VI)-Phasen-Fällung handelte, kann aus den Messwerten der aquatischen Phase nicht abgeleitet werden. Anhand des modellgestützt ermittelten Uran-Speziationsdiagrammes (Abb. 4.3.1-2) würde Uran in dem nach 15 Minuten gemessenen Milieu (E_h=10 mV, pH 7,2) noch als U(VI)-Spezies vorliegen. Im Gegensatz zum Uran beginnt die Arsen- Immobilisierung erst nach 7,25 Stunden, nach denen die abnehmenden Fe(II)-Konzentrationen eine Eisenphasenfällung indizieren (Abb. 4.4.1-3(b)). Hierbei ist wiederum unklar, ob es sich um eine Fe(II)-, Fe(III)- oder Fe(II)/Fe(III)-Phase handelte. In dem nach 7,25 Stunden gemessenen Milieu (pH:8,1, E_h= -86 mV) können Fe(III)-Phasen noch stabil sein (Abb. 4.1-1 und -2).

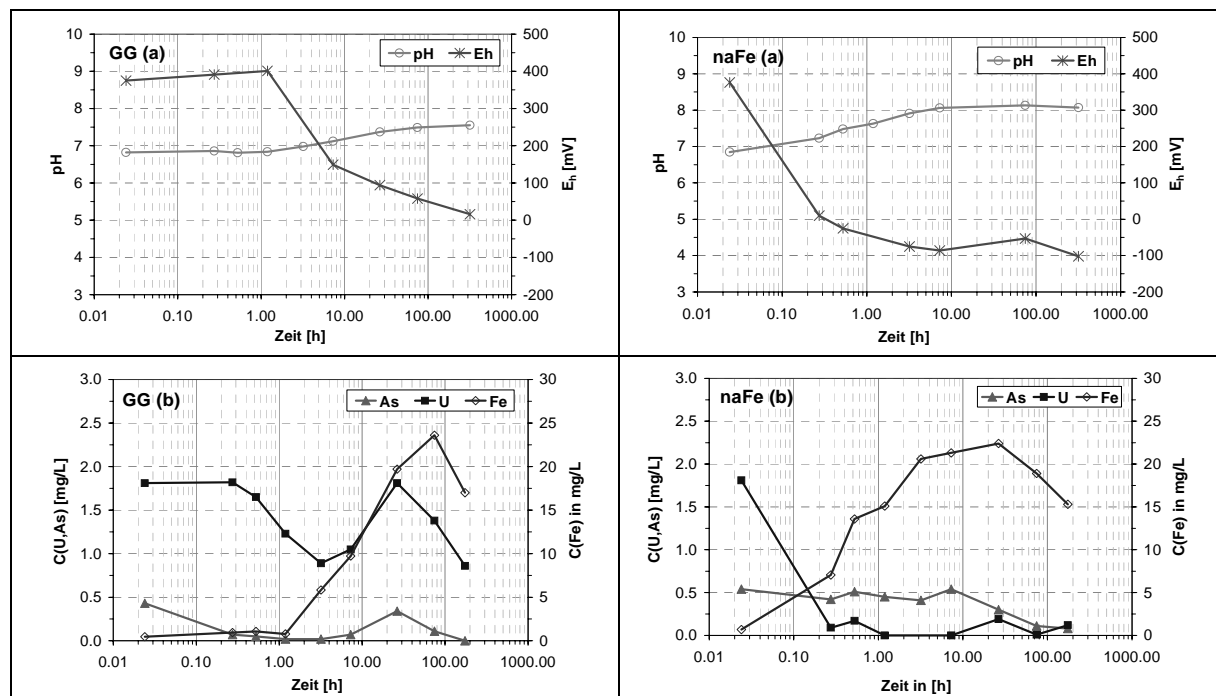


Abb. 4.2.2-1 Batchtest E-1 (GWP5 +0.5 g GG/L) + N₂: **Abb. 4.2.2-2** Batchtest D-1 (GWP5 +0.5 g naFe/L) + N₂
 (a) pH- /E_h-, (b) Fe(II)-, As-,U-Entwicklung (a) pH- /E_h-, (b) Fe(II)-, As- und U-Entwicklung

Die Prozesse der Arsen- und Uran-Immobilisierung wurden in abiotischen **und biotischen Batchversuchen mit nano-Eisen und Graugusspulver** untersucht (Abschnitt 3.3.1). In den Batchtests der Serie E kamen jeweils 3 g GG/L zum Einsatz. Dieser Gehalt wurde in Anlehnung an (Simpkin, 2003) festgelegt, der den Eisengehalt in reaktive Zonen mit $\leq 1\text{Ma}\%$ (bzw. $\leq 10\text{ g/kg}$ Sediment) angibt. Mit der Annahme einer für Grundwasserleiter üblichen Porosität von $n \approx 0,3$ würde dieser Eisen-Feststoffgehalt einem maximalen Eisen-Porenwassergehalt von etwa 3 g/L entsprechen. Um die durch Eisenzusatz bzw. Sulfatreduktion induzierte Schadstoffimmobilisierung besser quantifizieren zu können, wurde auf den Zusatz von Sediment verzichtet.

Die hohe Reaktivität des nano-Eisens konnte bereits im Vorversuch D-1 nachgewiesen werden. Im Hinblick auf die Entwicklung einer effizienten Sanierungstechnologie sollte daher in der Batchversuchsserie D die Wirkung deutlich geringerer naFe-Mengen geprüft werden. Es wurden etwa 30 mg naFe/L zugesetzt, wobei eine exakte Dosierung aufgrund der hohen Dichte des Eisens in der 25%igen Suspension nicht möglich war.

Abiotisches System Im **abiotischen naFe-Ansatz (D-2)** indizierte die Milieureduktion wie im Vorversuch D-1 in den ersten 24 Stunden eine intensive, jedoch kurzzeitige Eisenkorrosion. Der E_h -Wert sank bis zum 15. Versuchstag um etwa 150 mV (Abb.4.2.2-3(a)).

Uran und Arsen wurden bis zum 15. Versuchstag vollständig immobilisiert. Nach deren Neudotierung zu diesem Zeitpunkt stieg das Redoxpotential wieder an bzw. sanken die gelösten Fe(II)-Konzentrationen. Während As wiederum vollständig immobilisiert wurde, kam es nach dem 22. Versuchstag, korrelierend mit dem E_h -Anstieg zu einer Remobilisierung von Uran (Abb.4.2.2-3(b)). Nach Versuchsende konnte im Eisenpräzipitat dieses Ansatzes röntgenografisch eindeutig Metakahlerit ($\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) identifiziert werden. Weiterhin wurden Magnetit (Fe_3O_4), Paracoquimit ($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Rhomboklas ($\text{Fe}^{3+}\text{H}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) analysiert. Das Eisen aus dem Ausgangsmaterial war nicht mehr nachweisbar und demnach vollständig umgesetzt. Auch die durch einen Königswasser-Aufschluss ermittelten Element-Gehalte des Präzipitates (Abb. 4.2.2-14(a), Seite 65) zeigten relativ zum Eisengehalt (0,49 mol%) extrem hohe As- und U-Gehalte (0,16 mol% As, 0,06 mol% U), die nicht auf einen Sorptionsprozess, sondern die Fällung einer eigenständigen As- bzw. U-Phase hindeuteten. Uran und Arsen wurden demnach als Metakahlerit gefällt, jedoch kam es offenbar zu einer anteilige Metakahlerit-Auflösung bzw. Fe(III)-Phasenfällung. Während Uran dadurch zu einem signifikanten Anteil remobilisiert wurde, konnte Arsen an den neu gebildeten, oxidischen bzw. sulfatischen Eisenphasen sorbiert werden.

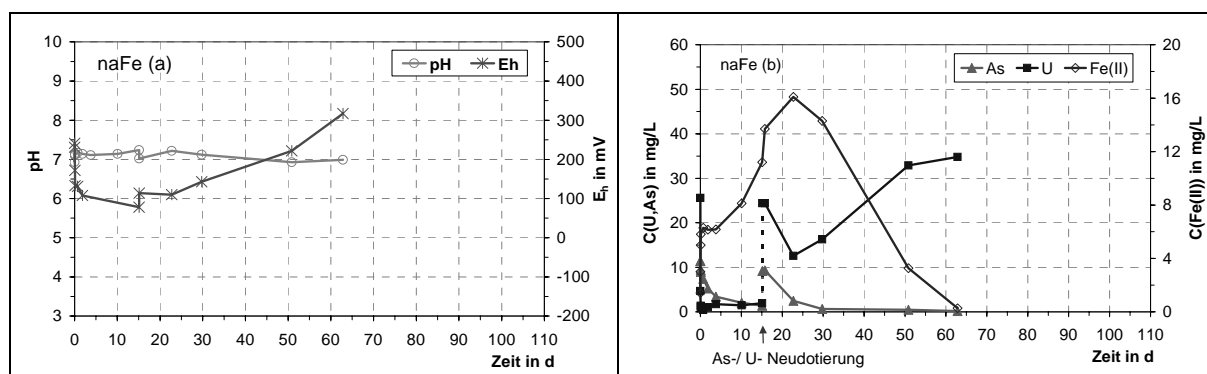


Abb. 4.2.2-3 Batch D-2: GWP5 + 0.03 g naFe/L + N_2 : pH- / E_h (a) und Fe(II)-, As-, U-Entwicklung (b)

Im **abiotischen GG-Ansatz (E-2)** wurde nach 14 Tagen eine E_h -Absenkung um 200 mV, ein pH-Wert-Anstieg um 0,9 pH-Einheiten bzw. eine Fe(II)-Konzentration von 42 mg/L analysiert (Abb. 4.2.2-4(a) und -4(b)). Damit ist die ‚minimale‘ Eisenkorrosionsrate mit 1 mg/(g GG*d) geringer als die Korrosionsrate, die im Vorversuch E-1 ermittelt wurde. Eine Eisenphasen-Fällung scheint die Eisenkorrosion deutlich zu überprägen. Bis zum Versuchsende stieg der E_h -Wert auf etwa 440 mV an, der pH-Wert wurde durch eine Eisenhydroxid-Fällung gepuffert. Diese Tatsache zeigt, dass die durch anaerobe Eisenkorrosion initialisierten, reduzierenden Milieubedingungen im abiotischen System (d.h. ohne Anwesenheit Sulfat

reduzierender Bakterien) kaum aufrecht erhalten werden können. Sowohl Arsen als auch Uran konnten nach einer Neudotierung am 49. Versuchstag vollständig immobilisiert werden (Abb. 4.2.2-4(c)). Anhand des Vorversuches E-1 konnte bereits gezeigt werden, dass Arsen und Uran an Eisenphasen des Ausgangsmaterials (Magnetit/Hämatit) bzw. an neu gebildeten Eisen(hydr)oxiden sorbiert werden können. Die Sorption von Uranylionen an ‚leicht kristalline‘ Eisenhydroxide ist folglich nach einer Alterungsphase möglich. Eine durch Eisenphasen-Umbildung bedingte Remobilisierung konnte im Versuch E-2 nicht beobachtet werden. Diese fand entweder aufgrund des höheren Materialeinsatzes nicht statt oder wurde durch die in größeren Abständen durchgeführte Beprobung nicht erfasst. Nach Versuchsende konnte röntgenografisch eindeutig neu gebildeter Goethit (α -FeOOH) nachgewiesen werden. Zudem wurden deutliche Peaks der Phasen Magnetit (Fe_3O_4) und Eisen detektiert. Das Ausgangsmaterial war also noch nicht vollständig umgesetzt, jedoch kam es infolge der Korrosion zu einer Korngrößenverkleinerung, womit die Phasen des Ausgangsmaterials (20 – 63 μm) in das Präzipitat (< 20 μm) gelangten. Durch den Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates wurden 0,011 mol% Arsen und 0,008 mol% Uran nachgewiesen (Abb.4.2.2-14(b), Seite 65).

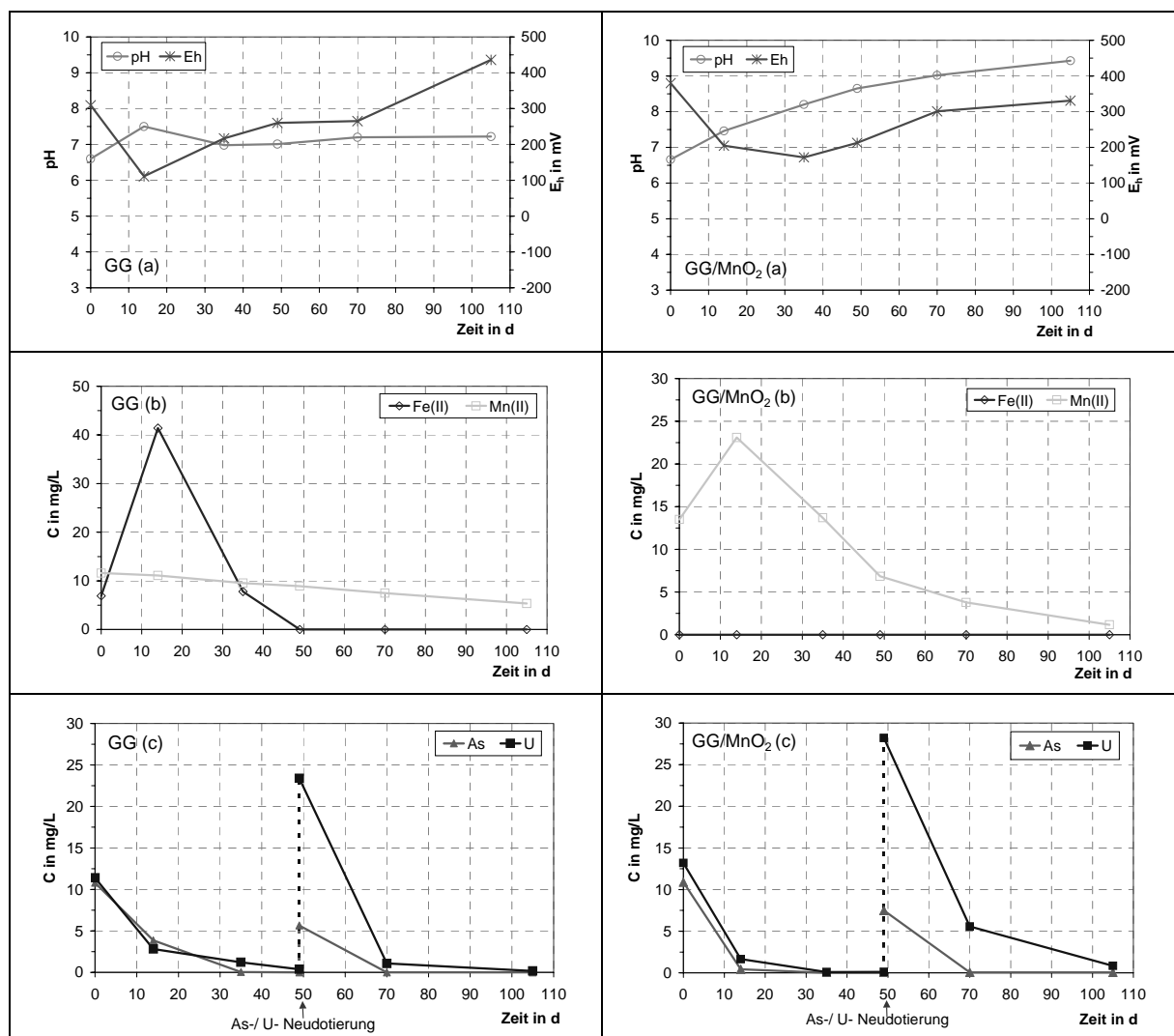


Abb. 4.2.2-4 Batchtest E-2 (GWP5 + 3 g GG/L) + N₂: (a) pH- E_h-, (b) Fe(II)-,Mn(II), (c) As,U- Entwicklung

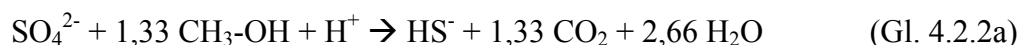
Abb. 4.2.2-5 E-5: GWP5 +(1,5 g GG/1,5 g MnO₂)/ L + N₂:(a) pH-/E_h-,(b) Fe(II)-,Mn(II), (c) As,U-Entw.

Da es sich hierbei im Verhältnis zum analysierten Eisen (1,22 mol%) um relativ geringe Mengen handelt, ist sowohl für Arsen als auch für Uran ein sorptiver Rückhalteprozess wahrscheinlich, wobei der Calcium-Gehalt des Präzipitates von 0,007 mol% Ca auch aus einer röntgenamorphen Ca-U-Mischphase stammen könnte. Über die Versuchszeit wurden 0,17 mmol Ca/L und 2,2 mmol TIC/L aus der aquatischen Phase abgereichert.

Im **abiotischen GG/MnO₂-Ansatz (E-5)**, in dem der MnO₂-Zusatz die anaerobe Eisenhydroxid-Bildung fördern sollte, sank der E_h-Wert bis zum 35. Versuchstag um ca. 200 mV auf 170 mV, im Folgenden stieg er bis auf 330 mV an (Abb. 4.2.2-5(a)). Der pH-Wert erhöhte sich bis auf pH 9,4, was eine intensivere Eisenkorrosion als in den anderen Ansätzen indiziert. Über die gesamte Versuchszeit wurde kein Fe(II) bzw. nur kurzzeitig Mn(II) freigesetzt (Abb. 4.2.2-5(b)) sowie 1 mmol Ca²⁺/L und 4,7 mmol TIC/L abgereichert. Somit ist neben einer Fällung von (röntgenamorphen) Mangan(hydr)oxiden und MnCO₃ auch eine CaCO₃-Fällung denkbar. Bei der röntgenografischen Analyse des Präzipitates (< 20 µm) war im Gegensatz zu den anderen Grauguss-Präzipitaten weder Eisen noch Magnetit nachweisbar, lediglich Pyrolusit (β-MnO₂) konnte analysiert werden. Der hohe Untergrund des Diffraktogrammes deutet auf große Mengen röntgenamorpher Fe- und Mn-Phasen hin.

Sowohl Arsen als auch Uran konnten auch nach einer Neudotierung am 49. Versuchstag vollständig immobilisiert werden (Abb. 4.2.2-5(c)). Amorphe Eisenhydroxide, die in großen Mengen bei der XRD-Analyse auffielen, bedingten höchstwahrscheinlich einen sorptiven Arsen-Rückhalt. Aufgrund des hohen pH-Wertes und der damit dominierenden UO₂(CO₃)₃⁴⁻-Spezies ist für den Uran-Rückhalt keine Sorption an den amorphen Eisenhydroxiden, sondern eine Fällung von Uran-CaCO₃-Mischphasen anzunehmen. Durch den Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates (Abb. 4.2.2-14(b), Seite 65) konnten neben 0,59 mol% Fe und 0,85 mol% Mn 0,014 mol% As, 0,007 mol% U sowie 0,027 mol% Ca nachgewiesen werden.

Biotisches System Im **naFe-Ansatz mit stimulierter, heterotropher Sulfatreduktion (D-3)** wurde nach einer lag-Phase von 14 Tagen eine deutliche Sulfatreduktion beobachtet, die von einer E_h-Absenkung um 400 mV auf -200 mV und einem pH-Anstieg um 0,4 pH-Einheiten begleitet wurden (Abb. 4.2.2-7(a)). Bei der Probenahme nach 70 Tagen war das gelöste Sulfat vollständig reduziert, womit auch die Erhöhung des Redoxpotentials auf -100 mV erklärt werden kann. Nachdem die vollständige Abreicherung des gelösten Fe(II) dessen Fällung in einer Eisensulfid-Phase indizierte, wurde eine signifikante Akkumulation von gelöstem Sulfid analysiert (Abb. 4.2.2-7(b)). Für die Reduktion des gesamten Sulfates (2,98 mmol SO₄/L) wurden 4,02 mmol CH₃-OH oxidiert, was der zur Sulfatreduktion stöchiometrisch erforderlichen Methanol-Menge entspricht (Gl. 4.2.2a).

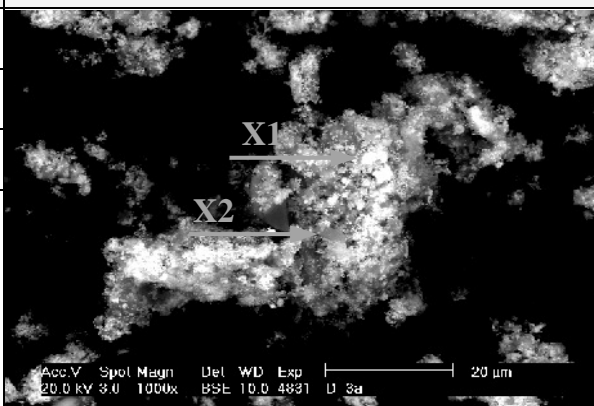


Die mittlere Sulfatreduktionsrate (0.Ordnung) betrug etwa 5,1 mg/(L*d), die Gesamtzellzahlen lagen mit 8,6*10⁶ Zellen/mL etwa eine Zehnerpotenz über denen des nativen Grundwassers GWP5 (3,2*10⁵ Zellen/mL). Die Arsen- und Uran- Immobilisierung korrelierte mit der Sulfatabnahme (Abb. 4.2.2-6(c)). Nach der Neudotierung am 70. Versuchstag wurde Arsen unmittelbar als Arsensulfid-Phase gefällt, die mit einer deutlichen

Verminderung der aquatischen Sulfidkonzentration einherging (Abb. 4.2.2-7(b)). Das neu dotierte Uran konnte nicht mehr immobilisiert werden. Beim Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates wurden 0,03 mol% Arsen und 0,09 mol% Uran analysiert. Damit übertrafen die Schadstoffgehalte diejenigen der Grauguss-Präzipitate wesentlich (Abb. 4.2.2-14(a), Seite 65). Zudem lag der Sulfidgehalt mit 0,22 mol% höher als der Eisengehalt von 0,12 mol%. Gegenüber den abiotischen Ansätzen waren hohe Phosphorgehalte (0,09 mol%) auffällig. Diese stammten aus der Nährlösung, in der die vorgezogenen, Sulfat reduzierenden Bakterien dem Ansatz D-3 zugesetzt wurden.

Aufgrund eines Systemfehlers konnte die XRD-Analyse des Präzipitates nicht vollständig ausgewertet werden. Die im Ausgangsmaterial enthaltenen Phasen Eisen und Magnetit waren jedoch nicht mehr nachweisbar, d.h. diese wurden über die Versuchszeit vollständig umgesetzt. Im REM konnten 5 – 50 µm Aggregate aus sehr feinkörnigen Teilchen (0,2 µm – 1 µm) visualisiert werden. Die EDX -Analysen der Krustenbildungen (Tab. 4.2.2-6) ergaben relativ gleichmäßig verteilte, extrem hohe Urangelhalte (16 – 25 mol%), die nicht auf eine sorptive Uran-Bindung sondern auf die Fällung einer eigenständigen Uran-Phase schließen lässt. (Bei der Bewertung der REM-EDX-Analyse ist zu beachten, dass eine molare Oberflächenzusammensetzung ermittelt wurde, bei den Königswasseraufschlüssen wurde dagegen die molare Zusammensetzung des gesamten Präzipitates bestimmt.) In Anbetracht der reduzierten Milieubedingungen ($E_h = -100$ mV, pH 7,16) könnte es sich bei der gebildeten Phase zumindest zum Teil um eine reduzierte Uran-Phase handeln.

Tab. 4.2.2-6 REM-EDX-Analyse des Präzipitates aus dem Ansatz D-3a (naFe + hSRB)

D-3a pH 7,0 → pH 7,16, E_h 199 mV → -100 mV							REM
REM-EDX	Fe	S	Ca	Mg	P	U	
X1 [mol%]	8,1	7,5	15,7	10,1	27,1	25,6	
X2 [mol%]	13,6	15,2	16,0	5,0	14,6	16,0	
XRD	Fehlfunktion bei der Messung, nicht auswertbar						

Im **GG-Ansatz mit stimulierter, heterotropher Sulfatreduktion (E-3)** fiel das Redoxpotential über die Versuchszeit um ca. 200 mV auf -42 mV, der pH-Wert stieg um 1,4 pH-Einheiten auf pH 8,3 (Abb. 4.2.2-8(a)). Die ‚minimale‘ Korrosionsrate, die aus den Fe(II)-Konzentrationen bis zum 35. Versuchstag abgeleitet wurde, war mit 0,33 mg/(g GG*d) geringer als im Ansatz E-2 und wird ebenfalls durch eine Eisenphasen-Fällung überlagert. Nach einer lag-Phase von 35 Tagen wurde der Beginn einer geringfügigen Sulfatreduktion festgestellt, mit der das reduzierende Milieu aufrecht erhalten werden konnte. Die mittlere Sulfatreduktionsrate 0. Ordnung betrug etwa 1,3 mg/(L*d). Für die Reduktion von insgesamt 0,93 mmol Sulfat/L wurden 1,22 mmol CH₃-OH/L oxidiert, was wie im Ansatz D-3 etwa der zur Sulfatreduktion stöchiometrisch erforderlichen Methanol-Menge entsprach (Gl. 4.2.2a).

Mit Beginn der Sulfatreduktion war eine Konzentrationsabnahme von gelöstem Fe(II), jedoch kein Auftreten von gelöstem Sulfid (HS^-) zu beobachten, womit eine Eisensulfid-Fällung indiziert wurde (Abb. 4.2.2-8(b)). Die ermittelte Sulfatreduktion war deutlich geringer als im Parallelansatz mit nano-Eisen (D-3). Die zu Versuchsende ermittelten Gesamtzellzahlen ($5 \cdot 10^5$ Zellen/mL) lagen ebenfalls deutlich unter der, die im D-3-Ansatz bestimmt wurde bzw. waren kaum höher als im nativen Grundwasser GWP5. Offensichtlich hatte das dem Ansatz E-3 zugegebene Inoculum nur wenige lebende Zellen enthalten.

Im E-3-Präzipitat wurden röntgenografisch Eisen und Magnetit des Ausgangsmateriales nachgewiesen. Es konnten keine weiteren, kristallinen Eisenphasen nachgewiesen werden, der hohe Untergrund deutet jedoch auf das Vorhandensein von röntgenamorphen Eisenphasen hin. Weiterhin könnte sich Huntit ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) gebildet haben, wobei die Lage der Peaks nicht eindeutig war. Die entsprechenden Mg-Gehalte können der Nährlösung entstammen, in der die Sulfat reduzierenden Bakterien dem Ansatz zugesetzt wurden. Beim Königswasser-Aufschluss (Abb. 4.4.1-14(b), Seite 65) konnte jedoch kaum Magnesium analysiert werden.

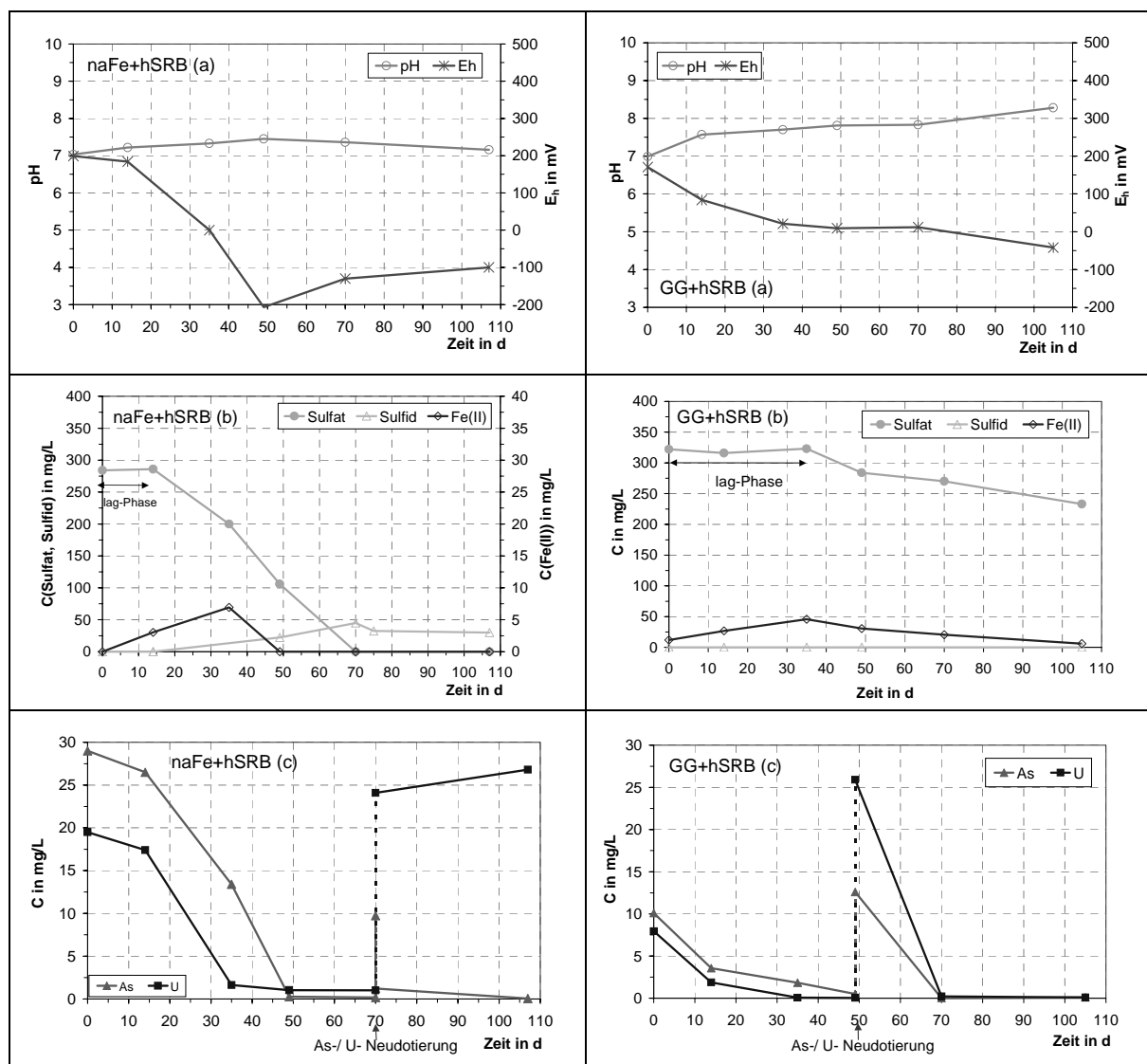


Abb. 4.2.2-7 Batchtest D-3 (GWP5 + 0,03 g naFe/L+ hSRB + N_2): (a) pH- und E_h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- sowie (c) As- und U- Entwicklung

Abb. 4.2.2-8 Batchtest E-3: GWP5 + 3 g GG/L+ hSRB + N_2 , (a) pH- und E_h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- und (c) As- und U- Entwicklung

Arsen und Uran konnten auch nach der Neudotierung am 49. Versuchstag vollständig immobilisiert werden (Abb. 4.2.2-8(c)). Wie bereits im Ergebnis des Vorversuches E-1 festgestellt werden konnte, tragen die im Ausgangsmaterial enthaltenen Eisenoxide Hämatit und Magnetit bereits zur Schadstoffimmobilisierung bei. Nach dem Beginn der Sulfatreduktion wird durch das gebildete Eisenmonosulfid ein weiterer Beitrag zur Immobilisierung von Uran und Arsen geliefert. Beim Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates wurden neben 1,53 mol% Fe 0,027 mol% S, 0,011 mol% As, 0,008 mol% U und 0,005 mol% P analysiert. Letzteres muss der Nährlösung entstammen, in der die vorgezogenen, Sulfat reduzierenden Bakterien inoculiert wurden. Da röntgenografisch jedoch keine Phosphat -haltige Mineralphase nachgewiesen wurde, kann es sich hierbei nur um eine amorphe Phase handeln.

Im **naFe-Ansatz zur autotrophen Sulfatreduktion (D-4)** blieb das Redoxpotential im ersten Versuchsdrittel konstant. Erst mit der beginnenden, geringfügigen Sulfatabnahme nach dem 70. Versuchstag war ein E_h -Abfall um etwa 240 mV auf 0 mV zu verzeichnen. Aufgrund des zyklischen CO_2 -Eintrages wurde der mit Eisenkorrosion und Sulfatreduktion einhergehende pH-Wert-Anstieg gepuffert (Abb. 4.2.2-9(a)). Die ermittelte, mittlere Sulfatreduktionsrate 0. Ordnung war mit etwa 1 mg/(L*d) sehr gering. Bis zum Versuchsende wurden 0,635 mmol SO_4/L reduziert. Das während der aktiven Sulfatreduktion zugesetzte H_2 (mit einer Dichte von 0,089 mg/mL entsprechen 2 x 25 mL H_2/L 2,225 mmol H_2/L) würde stöchiometrisch (Gl. 4.2.2b) für die Reduktion von 0,556 mmol SO_4/L (2,225 mmol $\text{H}_2/\text{L} / 4$) ausreichen.



Anhand dieser Bilanz kann geschlussfolgert werden, dass die Sulfatreduktion H_2 -limitiert war und der verbleibende H_2 -Bedarf von 0,316 mmol H_2 ((0,635 mmol - 0,556 mmol)*4) entweder durch die Korrosion des nano-Eisens bereitgestellt wurde oder auf eine ungenaue H_2 -Dosierung zurückzuführen ist. Der Wasserstoff wurde mittels PE-Spritzen aus Minigas-Dosen entnommen, wobei ein geringer Überdruck höhere H_2 -Volumina bedingt haben könnte. Die Gesamtzellzahlen lagen mit $7,2 \cdot 10^6$ Zellen/mL in der gleichen Größenordnung wie im Ansatz D-3, in dem eine aktive, heterotrophe Sulfatreduktion nachgewiesen wurde. Fall es sich hierbei um lebende Zellen handelte, ist die Existenz einer weiteren Bakterienpopulation (z.B. Fe(III)-reduzierender Bakterien) wahrscheinlich. In der aquatischen Phase wurden zunächst geringe, leicht ansteigende Fe(II)-Konzentrationen analysiert, die nach dem Beginn der Sulfatreduktion wieder absanken (Abb. 4.2.2-9(b)). Zu Versuchsende wurden ca. 1,8 mg/L gelöstes Sulfid gemessen. In Anbetracht dieser Tatsache und der hohen, gelösten HCO_3^- -Konzentrationen (ca. 140 mg/L als TIC) liegt die Vermutung nah, dass das zu diesem Zeitpunkt noch gelöste Fe(II) (4,4 mg/L) als aquatischer FeHCO_3^+ -Komplex vorlag und eine FeS-Fällung dadurch behindert wurde. Der relativ gleichmäßige Verlauf der Arsen-Immobilisierung lässt einen sorptiven Rückhalteprozess vermuten (Abb. 4.2.2-9(c)). Unter den leicht oxidierenden bis reduzierenden Milieubedingungen vor Beginn der Sulfatreduktion können sich zunächst Eisen(hydr)oxid-Phasen gebildet haben, die später zumindest anteilig zu FeS umgebildet wurden. Arsen kann sowohl an den Oberflächen der Eisen(hydr)oxide als auch an FeS sorbiert werden. Dagegen wurde Uran unmittelbar nach Versuchsbeginn nahezu vollständig immobilisiert, was die Fällung einer separaten Uran-Phase indiziert. Bei der XRD-Analyse konnte eindeutig die Phase Uramphit $((\text{NH}_4)(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ identifiziert

werden, was sowohl mit der Entwicklung der aquatischen Uran-Konzentration als auch mit dem U- und P-Gehalten (0,094 mol% U bzw. 0,098 mol% P) des Präzipitates aus diesem Ansatz korrelierte (Abb. 4.4.1-14 (a), Seite 65). Phosphat und Ammonium waren in der Nährlösung enthalten, in der die Sulfat reduzierenden Bakterien allen biotischen Ansätzen zugesetzt wurden. Anhand der XRD-Analyse konnte zudem festgestellt werden, dass das im Ausgangsmaterial enthaltene Eisen bzw. Magnetit vollständig umgesetzt wurde. Beim Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates wurden wie im Ansatz D-3 Elementgehalte nachgewiesen, die diejenigen der GG-Ansätze wesentlich überstiegen. Auffällig waren gegenüber dem geringen Fe-Gehalt (0,07 mol%) extrem hohe As- und S-Gehalte (0,24 mol% As und 0,42 mol% S), die eine eigenständige Arsensulfid-Phase indizierten.

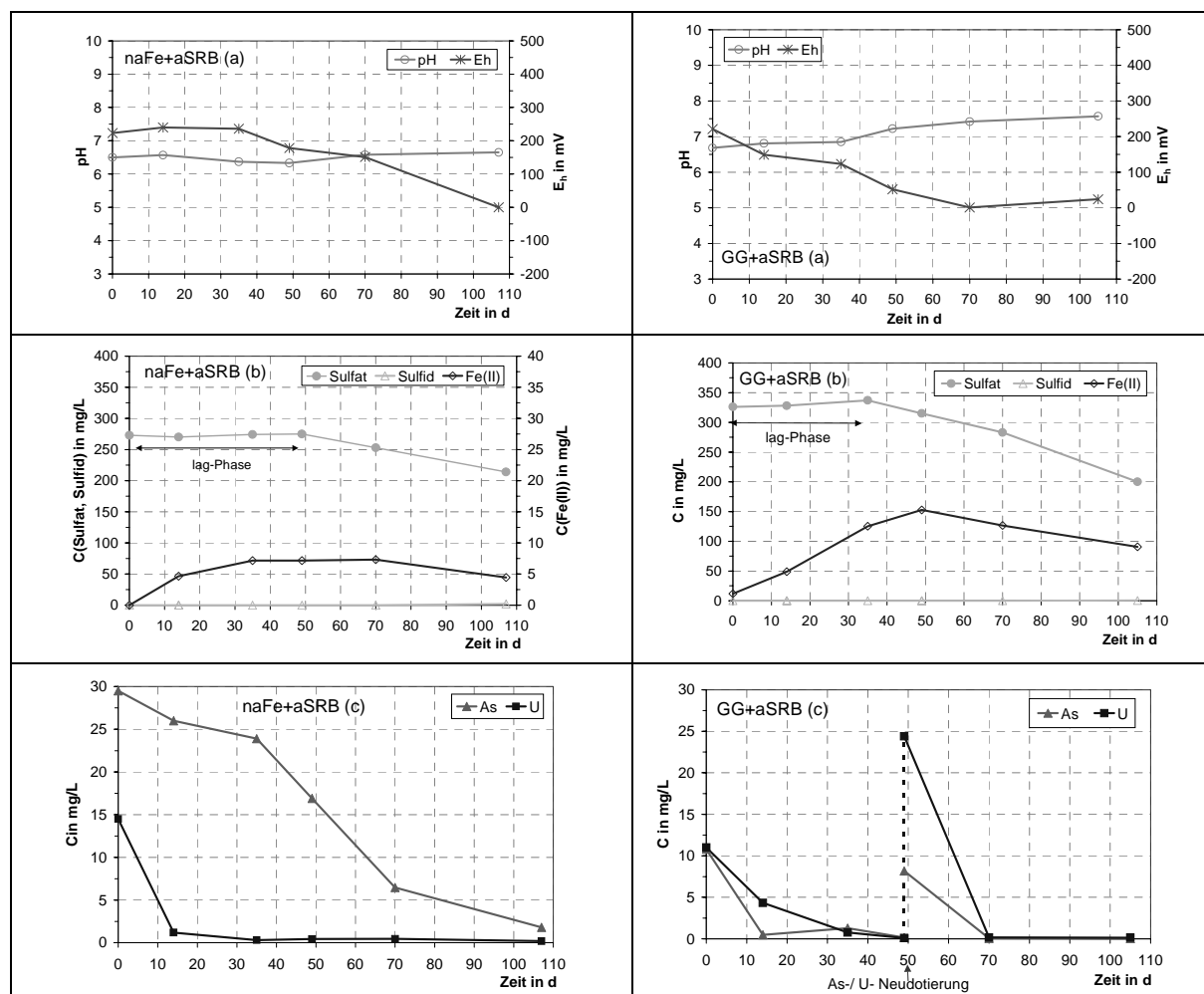


Abb. 4.2.2-9 Batchtest D-4 (GWP5 + 0,03 g naFe/L+ aSRB + N₂): (a) pH- und E_h-, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- sowie (c) As- und U- Entwicklung

Abb. 4.2.2-10 Batchtest E-4: GWP5 + 3 g GG/L+ aSRB + N₂, (a) pH- und E_h-, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- und (c) As- und U- Entwicklung

Im **GG-Ansatz zur autotrophen Sulfatreduktion (E-4)** sank das Redoxpotential bereits vor Beginn der Sulfatreduktion (nach 35 Tagen) deutlich ab, der pH-Wert stieg bis zum Versuchsende um 0,9 pH-Einheiten (Abb. 4.2.2-10(a)). Diese Tatsache kann auf die durch den CO₂-Eintrag aktivierte Eisenkorrosion zurückgeführt werden. Die Korrosionsrate, die bis zum 35. Versuchstag anhand der gelösten Fe(II)-Konzentrationen ermittelt wurde, war mit 1,2 mg/(g GG*d) fast vierfach höher als die Korrosionsrate im heterotrophen Ansatz E-3, muss jedoch ebenfalls von einer Eisenphasen-Fällung überlagert worden sein.

Die mittlere Sulfatreduktionsrate 0. Ordnung betrug etwa $2 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{d})$, die zu Versuchsende ermittelten Gesamtzellzahlen lagen mit $8,9\cdot 10^6 \text{ Zellen}/\text{mL}$ in der Größenordnung des heterotrophen Ansatzes E-3 bzw. eine Zehnerpotenz höher als im nativen Grundwasser GWP 5. Bis zum Versuchsende wurden $1,427 \text{ mmol SO}_4/\text{L}$ reduziert. Das während der aktiven Sulfatreduktion zugesetzte H_2 ($3 \times 25 \text{ mL H}_2/\text{L}$ entsprechen $3,338 \text{ mmol H}_2/\text{L}$) würde stöchiometrisch (Gl. 4.2.2b) für die Reduktion von $0,834 \text{ mmol SO}_4/\text{L}$ ausreichen. Wie im autotrophen nano-Eisen Ansatz (D-4) war die Sulfatreduktion damit H_2 -limitiert. Der verbleibende H_2 -Bedarf ($0,587 \text{ mmol SO}_4 \cdot 4 = 2,348 \text{ mmol H}_2$) wurde durch die kontinuierliche GG-Korrosion bereitgestellt. Mit dem Beginn der Sulfatreduktion war eine Abnahme der gelösten Fe(II)-Konzentrationen, jedoch keine Freisetzung von HS^- festzustellen, womit letzteres vollständig als FeS gefällt werden konnte (Abb. 4.2.2-10(b)).

Die röntgenografische Analyse des Präzipitates entsprach im Wesentlichen der des E-3-Präzipitates. Eisen und Magnetit des Ausgangsmateriales waren noch nachweisbar, zudem indizierten die Peaklagen Huntit ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$). Die Mg- und Ca-Spurenelement-Gehalte einer Teilprobe des Präzipitates, die durch einen Königswasser-Aufschluss ermittelt wurden, waren jedoch sehr gering (Abb. 4.2.2-14(b), Seite 65). Der hohe Untergrund der Diffraktogramme deutet auf das Vorhandensein von röntgenamorphen Eisenphasen hin. Am Präzipitat des Ansatzes wurde durch das Institut Fresenius eine IR-Spektroskopie und eine XPS-Analyse durchgeführt, wobei jeweils eindeutig Hämatit nachgewiesen werden konnte. Die Präsenz von Goethit wurde anhand entsprechender Spektren vermutet. Bei der XPS-Analyse deutete ein weiterer Peak auf FeS_2 hin. Das IR-Spektrum zeigte deutliche Carbonat-Absorptionen. Ausgehend von der Wellenzahl der Absorptionsbanden könnte es sich hierbei um Siderit gehandelt haben. Dagegen deutet der intensitätsarme Calcium-Peak bei der XPS-Analyse auf das Vorhandensein von CaCO_3 hin. Uran war an den Oberflächen des Präzipitates vorrangig als sechswertige Spezies (UO_3) gebunden. Mit geringem Anteil konnte vierwertiges Uran (UO_2) bestätigt werden, wobei auch eine Bindung zwischen Uran und Schwefel (-US) in Frage kam. Die Tab. 4.2.2-11 enthält die durch XPS-Analyse ermittelte Oberflächensammensetzung des E-4 -Präzipitates, die Abb. 4.2.2-12 zeigt das XPS -Multiplexspektrum für Uran. Für Arsen wurde durch die Peaklage der schlecht aufgelösten Teilpeaks eine Bindung von FeAs indiziert. Ein weiterer Peak wies auf das Vorhandensein von NaAsO_2 , As_2S_3 oder CH_xAsS hin. Die Abb. 4.2.2-13 zeigt das XPS -Multiplexspektrum für Arsen.

Arsen und Uran konnten auch nach der Neudotierung am 49. Versuchstag vollständig immobilisiert werden (Abb. 4.2.2-10(c)) Vor Beginn der Sulfatreduktion fand höchstwahrscheinlich eine Sorption am Hämatit des Ausgangsmateriales statt. Mit dem Beginn der Sulfatreduktion konnten durch die Eisensulfid-Fällung weitere Sorptionsplätze bereitgestellt werden. Durch den Königswasser-Aufschluss einer Teilprobe des Präzipitates konnte festgestellt werden, das mit dem Eisen (1,58 mol%) insbesondere Schwefel (0,038 mol%), Arsen (0,014 mol%), Uran (0,011 mol%) und Phosphat (0,007 mol%) assoziiert wurden, deren prozentuale Anteile gegenüber den naFe -Präzipitaten aus den Ansätzen D-3 und D-4 jedoch wesentlich geringer waren (Abb. 4.2.2-14(b), Seite 65).

Tab. 4.2.2-11 Quantitative Zusammensetzung der Oberfläche des E-4-Präzipitates (XPS-Oberflächenanalyse)

Atom	C	O	S	Ca	Fe	U	As	N
Konzentration [At.-%]	39,1	37,8	4,4	0,1	15,3	0,6	1,2	1,5

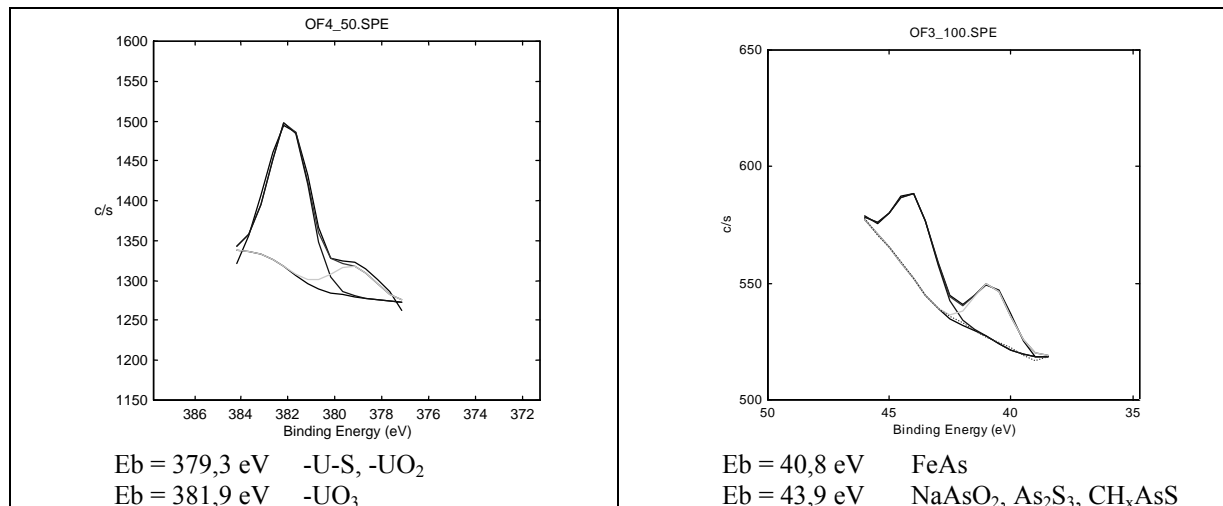


Abb. 4.2.2-12 XPS-Multiplexspektren am E-4-Präzipitat: **U4f7/2-Peak**, Passenergie 50 eV (MgKa-Doppelanoden-Anregung, nichtmonochromatisch)

Abb. 4.2.2-13 XPS-Multiplexspektren am E-4-Präzipitat: **As3d-Peak**, Passenergie 50 eV (MgKa-Doppelanoden-Anregung, nichtmonochromatisch)

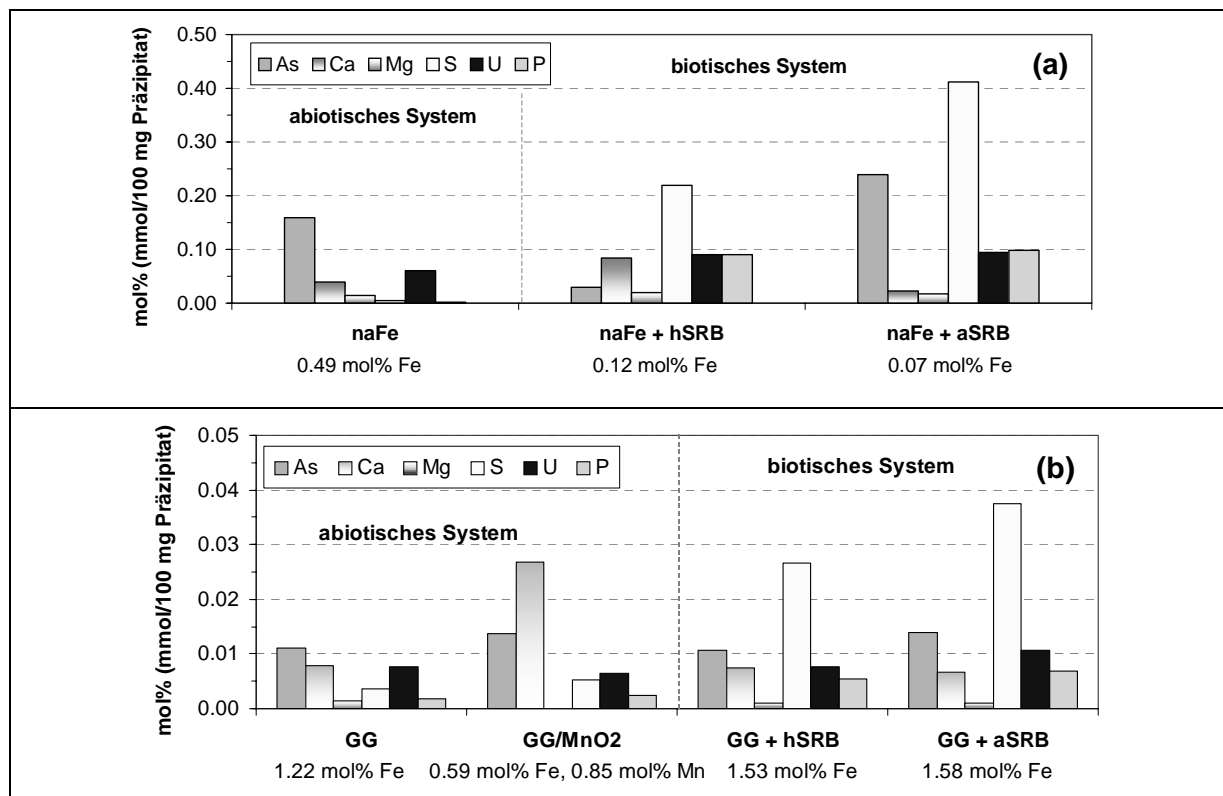


Abb. 4.2.2-14 durch Königswasseraufschlüsse bestimmte Element-Gehalte: (a) naFe- (b) GG-Präzipitate

4.2.3 Wesentliche Erkenntnisse aus den Batchversuchen

In Batchtests mit saurem, Radium-kontaminiertem Flutungswasser wurde die Wirkung von 0,5 g/L nano-Eisen, Graugusspulver, MnO_2 bzw. einer 1:1-Mischung von Graugusspulver (GG) und MnO_2 auf die Radium-Immobilisierung untersucht. Durch die Kombination von MnO_2 -Reduktion und GG-Oxidation konnte die intensivste Milieureduktion und Eisen(III)hydroxid-Bildung sowie die höchste ^{226}Ra -Abreicherung (22,8 Bq/L) erzielt werden. Die zugesetzten Manganoxide lieferten einen dabei wesentlichen Beitrag.

Zur Ermittlung der **Kinetik der Eisenkorrosion** wurden zwei Vorversuche mit Modellgrundwasser und 0,5 g/L nano-Eisen bzw. Graugusspulver durchgeführt. Die Korrosion des Graugusspulvers setzte nach etwa einer Stunde ein und war zu Versuchsende noch nicht abgeschlossen. Dagegen wurde das nano-Eisen innerhalb weniger Stunden vollständig oxidiert, die Korrosionsrate war mit 15,4 mg/(g GG*d) etwa eine Zehnerpotenz höher die des Graugusspulvers (136 mg/(g naFe*d)). Dementsprechend bewirkte das nano-Eisen eine intensivere E_h -Absenkung als das Graugusspulver, womit eine Uran-Fällung initialisiert wurde. Eine Abnahme der gelösten As-Konzentrationen konnte dagegen erst mit der beginnenden Eisenphasen-Fällung festgestellt werden. Im Vorversuch mit Graugusspulver indizierte die As- und U-Abreicherung vor Beginn der Eisenkorrosion einen sorptiven Rückhalt an den Fe-Phasen Hämatit oder Magnetit, die bereits röntgenografisch an der Oberfläche des unbeeinflussten Graugusspulvers nachgewiesen wurden.

Um die Prozesse der **Uran- und Arsen-Immobilisierung im abiotischen System** einzugrenzen, wurden Batchversuche mit Modellgrundwasser, 0,03-g/L-nano-Eisen bzw. 3g/L Graugusspulver sowie einer Mischung von 1,5-g/L-Graugusspulver und 1,5-g/L-MnO₂ durchgeführt. Die durch Eisenkorrosion initialisierte Milieureduktion konnte in keinem der abiotischen Versuche langfristig aufrecht erhalten werden. Durch den MnO₂-Zusatz gelang es, die Eisenhydroxidbildung unter anaeroben Bedingungen deutlich zu steigern. Arsen wurde zumeist an Hämatit oder Magnetit des Graugusspulvers sowie neu gebildete, amorphe Eisenhydroxide sorbiert. In den Tests zur anaeroben nano-Eisen-Korrosion wurde röntgenografisch eine Fällung von Metakahlerit ($\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen. Uran konnte ebenfalls an Hämatit oder Magnetit des Graugusspulvers sorbiert werden, die Bildung einer amorphen Uran-CaCO₃- Mischphase stellte einen weiteren, möglichen Rückhalteprozess dar.

Um die Prozesse der **Uran- und Arsen- Immobilisierung im biotischen System** einzugrenzen, wurde jeweils ein Batchversuch mit Modellgrundwasser und 0,03 g/L nano-Eisen bzw. 3-g-Graugusspulver/L zur heterotrophen und autotrophen Sulfatreduktion durchgeführt. Die durch Eisenkorrosion initialisierte Milieureduktion konnte in allen biotischen Versuchen aufrecht erhalten werden. Die autochthone Mikrobiozönose des Modellgrundwassers war nach kurzer Zeit sowohl zur heterotrophen als auch zur autotrophen Sulfatreduktion fähig. Die autotrophen Umsatzraten waren H₂-limitiert und lagen unter den heterotrophen Raten. Vor Beginn der Sulfatreduktion wurden Uran und Arsen an Hämatit oder Magnetit des Graugusspulvers sorbiert. Mit der aktiven Sulfatreduktion konnte Arsen als As₂S₃ oder mit den gebildeten, röntgenamorphen Eisensulfiden gefällt werden bzw. an Letzteren sorbiert werden. Mittels XPS-Analyse wurden im Präzipitat des Grauguss-Ansatzes mit autotropher Sulfatreduktion Hämatit und FeS₂ indiziert. Das Präzipitat enthielt überwiegend U(VI), jedoch auch geringe Anteile U(IV). In den Tab. 4.2.3-1 (a) und (b) sind die Ergebnisse der Batchserien D und E zusammengestellt. Obwohl die Kapazität des Graugusspulvers in den Versuchen nicht erschöpft werden konnte, wird deutlich, dass die Immobilisierungsleistung des nano-Eisens die des Graugusspulvers um drei Größenordnungen übersteigt. Durch nano-Eisen konnten im biotischen System höhere U-Mengen abgereichert werden als im abiotischen System. In allen anderen Ansätzen sind die U- und As-Sorptionskapazitäten nicht vergleichbar, da sie zu Versuchsende noch nicht erschöpft waren.

Tab. 4.2.3-1 (a) Ergebnisse der abiotischen Batchversuche D (0,03 g naFe/L) und E (3 g GG/L)

Ansatz		D-1 (0,5 g/L naFe)	E-1 (0,5 g/L GG)	D-2 (naFe)	E-2 (GG)	E-5 (GG+MnO ₂)
r_{Fe-Ox,min} ¹⁾	[mg/(gFe*d)]	15,4	136	n.b.	> 1	n.b.
Reaktive Phasen (XRD)		amorphe Eisen(hydr)oxide	Magnetit/ Hämatit amorphe Eisen(hydr)oxide	Metakahlerit Magnetit Paracocquimibit Rhomoklas Paracoquimibit	Magnetit Goethit	Pyrolisit amorphe Eisen- bzw. Mangan- (hydr)oxide
immob.As ⁴⁾	[mg/g RM]	0,92 ⁵⁾	0,86 ⁵⁾	634	5,5 ⁵⁾	6,1 ⁵⁾
	möglicher Prozess	As- Sorption an Fe(OH) _{3(a)}	As-Sorption an Hämatit/ Magnetit, an Fe(OH) _{3(a)}	Metakahlerit -Fällung As-Sorption an Fe-Sulfaten/ Fe ₃ O ₄	As-Sorption an Hämatit/Magnetit, an Goethit	As-Sorption an Fe(OH) _{3(a)}
immob.U ⁴⁾	[mg/g RM]	3,38 ⁵⁾	1,90 ⁵⁾	442	11,4 ⁵⁾	13,5 ⁵⁾
	möglicher Prozess	U(VI)-Fällung (ev. Metakahlerit) U(IV)-Fällung	U-Sorption an Hämatit/ Magnetit, an Fe(OH) _{3(a)}	Metakahlerit -Fällung (XRD)	U-Sorption an Hämatit/Magnetit, an Goethit ev. CaCO ₃ + U	ev. CaCO ₃ + U

Tab. 4.2.3-1 (b) Ergebnisse der biotischen Batchversuche D (0,03 g naFe/L) und E (3 g GG/L)

Ansatz		D-3 (naFe+hSRB)	E-3 (GG+hSRB)	D-4 (naFe+aSRB)	E-4 (GG+ aSRB)
r_{Fe-Ox,min} ¹⁾	[mg/(gFe*d)]	n.b.	> 0,33	n.b.	> 1,2
r_{SR} ²⁾	[mg/(L*d)]	5,11	1,29	1,05	1,96
GZZ ³⁾	[Zellen/mL]	8,6*10 ⁶	5,0*10 ⁵	7,2*10 ⁶	8,9*10 ⁶
Reaktive Phasen (XRD)		XRD-Messung fehlerhaft As ₂ S ₃ FeS	Magnetit (Huntit) FeS	Uramphit amorphe Eisen(hydr)oxide FeS	Magnetit/(Huntit) Hämatit/FeS ₂ (XPS) Calcit (XPS) Siderite (IR-Sp.)
immob.As ⁴⁾	[mg/g RM]	1283	7,4 ⁵⁾	923	6,3 ⁵⁾
	möglicher Prozess	As ₂ S ₃ -Fällung As-Sorption an FeS _(a)	As-Sorption an Hämatit/ Magnetit, an Fe(OH) _{3(a)}	As-Sorption an Fe(OH) _{3(a)} an FeS _(a)	As-Sorption an Hämatit an FeS _(a) As ₂ S ₃ -Fällung (XPS)
immob.U ⁴⁾	[mg/g RM]	527	11,2 ⁵⁾	477	11,7 ⁵⁾
	möglicher Prozess	U(VI)-oder U(IV)-Fällung (ev. Uramphit)	U-Sorption an Hämatit/Magnetit U(VI)-oder U(IV)-Fällung	Uramphit-Fällung (XRD)	XPS : U(VI)-Sorption an Hämatit, z.T. U(IV) U(VI)-bzw. U(IV)-Fällung

1 r_{Fe-Ox,min}... 'minimale' Eisenkorrosionsrate, gemessen an max. freigesetzten Fe(II)-Mengen, wird durch Eisenphasen-Fällung überlagert

2 r_{SR}... mittlere Sulfatreduktionsrate 0. Ordnung

3 GZZ...Gesamtzellzahlen, Zählung nach Versuchsende

4 As- / U- Immobilisierung in mg/g zugesetztes, reaktives Material (d.h. 0,03 g/L naFe bzw. 3 g GG/L)

5 Sorptionskapazität gegenüber Arsen und Uran wurde in allen GG-Ansätzen bzw. D-1 Ansatz nicht erschöpft

n.b. nicht bestimmbar

grau...Reaktive Phasen/ Prozesse, welche infolge der Konzentrationsentwicklung im Batchversuch wahrscheinlich sind

4.3 Untersuchungen zum In-Situ -Eintrag reaktiver Materialien

4.3.1 Prüfung der Injizierbarkeit von Eisenpartikeln

Im Vorfeld der Versuche zur Eisenpartikel-Injektion erfolgte eine **Suffosionsrechnung** (Ziems, 1969) zur Ermittlung des suffosionsgefährdeten Korndurchmessers d_s (Abschnitt 2.6, Gl.2.6a). Dieser entspricht auch dem maximal injizierbaren Eisenpartikeldurchmesser. Im Rahmen des Forschungsprojektes ‚Altbergbau‘ (DGFZ, 2005) wurden Voruntersuchungen bzw. erste Injektionsversuche mit Modellsediment (Abschnitt 3.2) durchgeführt, in deren Ergebnis die Eisenpartikelinjektion nur in Kombination mit einem ‚Soil-Fracturing-Verfahren‘ möglich schien. Bei der Testung dieser Verfahrenskombination, die Gegenstand dieser Arbeit war, kam reiner Quarzsand zum Einsatz, da dieser auch als Skelettkorn des mittels ‚Fracturing‘ behandelten Modellsedimentes in der reaktiven Zone verbleiben würde. Die Tab. 4.3.1-1 enthält die entsprechenden Parameter, die aus der Kornsummenlinie des Quarzsandes ermittelt wurden. Im Ergebnis der Berechnung sind **(Eisen)-Partikel < 44 μm suffosionsgefährdet**, d.h. sie können rein geometrisch die Porenkanäle des Quarzsandes passieren.

Tab. 4.3.1-1 Parameter zur Berechnung des suffosionsgefährdeten Korndurchmessers

n	e	d_{60}	d_{10}	U	d_{17}	d_s
[-]	[-]	[mm]	[mm]	[-]	[mm]	[μm]
0,36	0,56	0,43	0,20	2,15	0,25	44

Eine Partikelverlagerung der suffosionsgefährdeten (Eisen)partikel tritt jedoch erst ein, wenn das hydraulische Suffosionskriterium nicht erfüllt ist (Gleichung 2.6b) Durch dessen Umstellung können folgende Kriterien für die Eisenpartikelinjektion abgeleitet werden:

- während der Injektion findet eine **Fe-Partikelverlagerung** statt, wenn $2 * I_{s, \text{Injektion}} \geq I_{s, \text{krit}}$
- ein **Fe-Partikelrückhalt/** Ausbildung einer reaktiven Zone erfolgt, wenn $2 * I_{s, \text{vorh}} \leq I_{s, \text{krit}}$

Folglich muss der Injektionsgradient $I_{s, \text{Injektion}}$ für eine effektive Verteilung der Eisenpartikel im Porenraum des Grundwasserleitermaterials mehr als halb so groß sein wie der kritische Suffosionsgradient $I_{s, \text{krit}}$. Dagegen darf der geogene Gradient des anströmenden Grundwassers $I_{s, \text{vorh}}$ anschließend nicht mehr in der Lage sein, einmal sedimentierte (Eisen)-Partikel aus der reaktiven Zone auszutragen, d.h. $I_{s, \text{vorh}}$ sollte deutlich weniger als die Hälfte von $I_{s, \text{krit}}$ betragen. Die Tab. 4.3.1-2 enthält die Parameter, die zur Prüfung der Suffosion des suffosionsgefährdeten Partikeldurchmessers $d_s = 44 \mu\text{m}$ berechnet wurden. Für den mittleren Gradienten $I_{\text{vorh, IAA}}$, der für die IAA Lengenfeld modellgestützt (Modflow) ermittelt wurde (IBeWa, 2005), ist das hydraulische Suffosionskriterium erfüllt. Demnach würde kein Austrag von Partikeln mit $d_s = 44 \mu\text{m}$ aus einer einmal etablierten, reaktiven Zone erfolgen.

Tab. 4.3.1-2 Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für $d_s = 44 \mu\text{m}$

a^*	φ_0	d_{10}	K	d_s	$I_{s, \text{krit}}$	$I_{\text{vorh, IAA}}$	$\eta_{s, \text{H, IAA}}$
[-]	[-]	[mm]	[mm^2]	[mm]	[-]		[-]
0,154	0,11	0,20	$5 * 10^{-5}$	0,044	0,415	0,068	6,10

Da für die Injektionstests das $< 30 \mu\text{m}$ windgesichtete Graugusspulver eingesetzt werden sollte und der Partikeldurchmesser in den kritischen Suffosionsgradienten $I_{s,krit}$ eingeht, wurde das hydraulische Suffosionskriterium auch für Partikeldurchmesser $\leq 30 \mu\text{m}$ geprüft. Die Tab. 4.3.1-3 enthält die entsprechenden, minimal erforderlichen Injektionsgradienten $I_{s,Injektion}$.

Tab. 4.3.1-3 Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für versuchsrelevante Grauguss-Partikelgrößen

d_s	$I_{s,krit}$ [-]	$I_{s,Injektion}$ [-], der Partikelverlagerung bedingt	$I_{s,vorh}$ [-]
30 μm	0,331	$I_{s,Injektion} \geq 0,166$	
12 μm	0,132	$I_{s,Injektion} \geq 0,066$	0,068 (GWL der IAA Lengenfeld ¹)
3 μm	0,029	$I_{s,Injektion} \geq 0,015$	0,014 (reaktive Zone n. Fracturing ²)

1) nach (IBEWA, 2005) 2) mittels ‚Soil-Fracturing‘ erzeugte, reaktive Zone mit $v_{A,IAA,max} = 1,2 \text{ m/d}$, $n_{eff,RZ} = 0,36$, $k_{f,RZ} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$

Dabei wird ersichtlich, dass der für den Grundwasserleiter der IAA Lengenfeld angegebene Gradient in der Lage wäre, Partikel $< 12 \mu\text{m}$ aus einer reaktiven Zone auszutragen. Aus der mittels Lasergranulometrie erstellten Partikelgrößenverteilung (Abschnitt 3.2.2, Tab. 3.2.2-1) geht hervor, dass etwa 70 % des $< 30 \mu\text{m}$ windgesichteten Graugusspulvers kleiner $12 \mu\text{m}$ sind. Zur Ausbildung einer reaktiven Zone im Grundwasserabstrom der IAA Lengenfeld wären demnach nur Eisenpartikel mit Durchmessern zwischen 12 und $44 \mu\text{m}$ geeignet.

Der Gradient $I_{s,vorh,RZ}$, der sich in der mittels ‚Soil-Fracturing‘ erzeugten, reaktiven Zone ergeben würde, wäre dagegen nicht in der Lage, Partikel $> 3 \mu\text{m}$ auszutragen. Dieser Berechnung wurde die maximale Abstandsgeschwindigkeit der IAA Lengenfeld $v_A = 1,2 \text{ m/d}$ sowie Porosität und k_f -Wert des Quarzsandes (der das Skelettkorn der erzeugten, reaktiven Zone bildet) mit $n_{eff} = 0,36$ und $k_f = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ zugrunde gelegt:

$$I_{s,vorh,RZ} = \frac{v_{A,max,IAA} * n_{eff,RZ}}{k_{f,RZ}}$$

Damit wären in den Porenraum der reaktiven Zone Partikelgrößen zwischen 3 und $30 \mu\text{m}$, die in dem $< 30 \mu\text{m}$ windgesichteten Graugusspulver einen Anteil von etwa 70 % ausmachen, injizierbar und könnten durch den entsprechenden Gradienten $I_{s,vorh,RZ}$ nicht mehr ausgetragen werden.

Weiterhin kann anhand des hydraulischen Suffosionskriteriums der zur Injektion von $30 \mu\text{m}$ -Partikeln minimal erforderliche Injektionsgradient (Tab. 4.3.1-3) ermittelt werden. Dieser würde gemäß dem Darcy'schen Gesetz für das ‚Modellsediment-System‘ (Abschnitt 3.2) der minimalen Fließgeschwindigkeit v_F bzw. unter Ansatz des Injektionsquerschnittes der vorgesehenen Fässer $A_{Fass} = 0,16 \text{ m}^2$ (Durchmesser 40 cm) der minimalen Injektionsrate $Q_{injekt,min}$ entsprechen:

$$v_{F,min} = k_f * I_{s,Injektion} = 1,55 \text{ m/d} * 0,166 = 0,257 \text{ m/d}$$

$$Q_{injekt,min} = v_{F,min} * A_{Fass} = 0,257 \text{ m/d} * 0,159 \text{ m}^2 = 0,0409 \text{ m}^3/\text{d} = 1,35 \text{ L/h}$$

4.3.2 Bench-Scale-Versuche zur Eisenpartikelinjektion

Die Eignung von ‚Soil- Fracturing‘ -Verfahren zur effektiven Eisenpartikelinjektion wurde in zwei halbtechnischen Injektionsversuchen in 60 L-Fässern untersucht (Abschnitt 3.3.2). Im Ergebnis der Versuche zur ‚drucklosen‘ Eisenpartikelinjektion, die im Rahmen des Forschungsprojektes ‚Altbergbau‘ (DGFZ, 2005) durchgeführt wurden, war im untersuchten Modellsediment-System weder ein Transport von Graugusspartikeln noch von nano-Eisen-Kolloiden möglich ist. Durch die Ausbildung eines ‚Filterkuchens‘ um die Injektionslanze wurde jedes weitere Vordringen der Eisenpartikel-Suspension verhindert, die Injektionslösung stieg im Folgenden unmittelbar an der Lanze auf. Eine weitere Ursache für das beobachtete, schlechte Transportverhalten der Eisenpartikel -Suspensionen könnte die gegenüber Wasser höhere Viskosität der verwendeten Trägerfluid-Lösung (Dehydril HT) gebildet haben. Auf der Basis einer Recherche der aktuellen Fachliteratur bzw. von US-amerikanischen Patentschriften (Abschnitt 2.5) sollte daher der Trägerfluid-Einsatz durch stetiges Mischen/Rezirkulieren ersetzt sowie die Eignung eines ‚Hydraulic-‘ bzw. ‚Pneumatic Fracturing‘-Verfahrens getestet werden. Hierbei wird das Sediment vor der Eisenpartikel-Injektion mit hohen Gas- („Pneumatic Fracturing“) oder Wasser-Volumenströmen („Hydraulic Fracturing“) beaufschlagt, um gut durchlässige Fließkanäle zu erzeugen und damit einen optimalen Abtransport der injizierten Eisenpartikel zu gewährleisten. Durch das ‚Fracturing‘ wird der Feinkornanteil aus der reaktiven Zone ausgespült, so dass dort lediglich das Skelettkorn verbleibt. Der perforierte Bereich der Injektionslanze (10 cm üUK) wurde auf 5 cm beschränkt. Zur Verhinderung eines vertikalen Aufstiegs von Eisenpartikel-Suspension wurden zudem unmittelbar über dem Injektionsbereich um die Lanze vertikale Dichtschürzen angebracht. Zur Vermeidung von Eisenpartikel-Ablagerungen in Lanze und Zuleitungen wurden Schlauchdurchmesser- und Anschlüsse vergrößert und das Totvolumen im Innenraum der Lanze mit einem Füllkörper minimiert. Die deutlich geringer konzentrierten Eisensuspensionen wurde mit hohen Injektionsraten ($50 \text{ L/h} > Q_{\text{injekt,min}}$) injiziert. Ein Abströmen des Injektionsgutes wurde nur in der Höhe des Injektionsbereiches zugelassen.

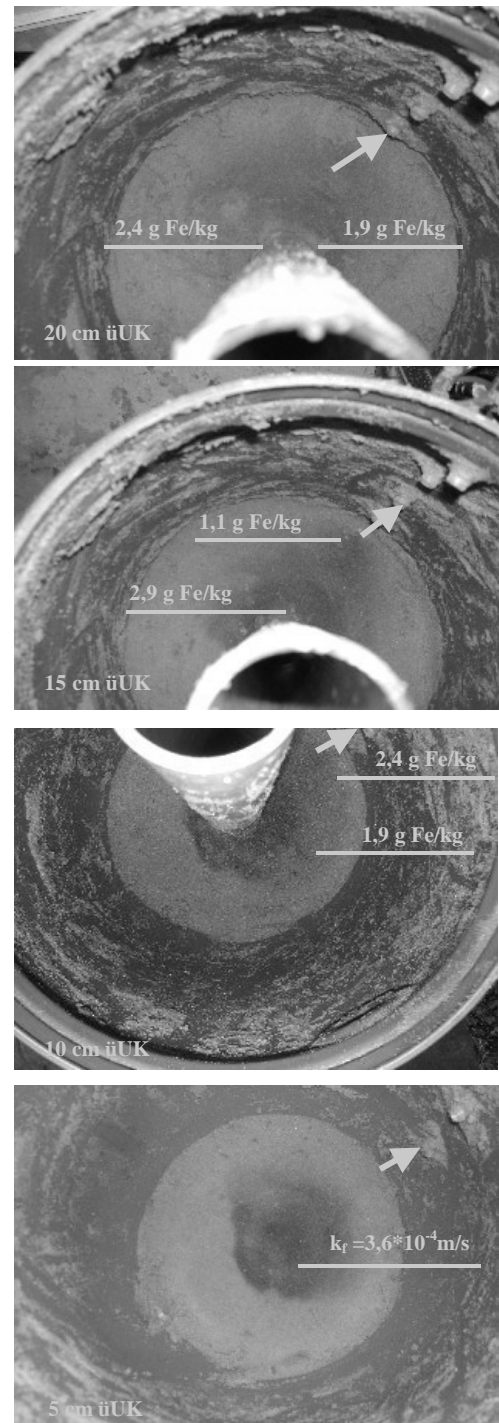


Abb. 4.3.2-1 Versuch F-6: Ausbreitung injizierter nano-Eisenpartikel im Boden

Im **Injektionsversuch F-6**, in dem nach einer ‚hydraulic Fracturing‘-Phase (10 minütige Injektion von Leitungswasser, Injektionsrate ca. 50 L/h) 90 L Suspension mit 0,25 g naFe/L Leitungswasser (Injektionsrate 50 L/h) injiziert wurde, konnte erstmals eine deutliche Schwarzfärbung des Ablaufwassers beobachtet werden, d.h. der Wirkungsradius der Eisenpartikelinjektion überstieg den Radius des Fasses (20 cm). Bei dessen Ausbau wurden im Injektionsbereich in Abstromrichtung (Lanze war nur halbseitig perforiert) mit 1 – 3 g Fe/kg Sediment relativ gleichmäßig verteilte Eisengehalte ermittelt (Abb. 4.3.2-1). Ein k_f -Test an einer Mischprobe des eisenhaltigen Materiales ergab einen k_f -Wert von $3,6 \cdot 10^{-4}$ m/s, der etwa dem k_f -Wert des unbehandelten Quarzsandes entsprach. Demnach würden die injizierbaren Eisenpartikel-Gehalte den k_f -Wert der erzeugten, reaktiven Zone nicht nachteilig beeinflussen.

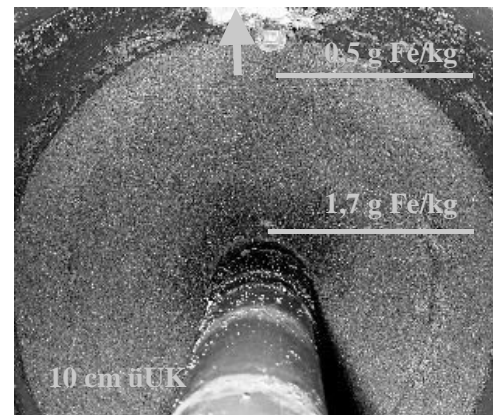


Abb. 4.3.2-2 Versuch F-7: Ausbreitung injizierter GG-Partikel im Boden

In **Injektionsversuch F-7** sollte ein ‚pneumatic Fracturing‘ mit CO_2 getestet werden. Neben einer nachweislichen Verbesserung der Eisen-Reaktivität (Abschnitt 4.2.2) kann sich CO_2 schnell und vollständig in das strömende Grundwasser zurücklösen, womit im Gegensatz zum üblichen Einsatz von N_2 als ‚Pneumatic Fracturing‘- Gas der Porenraum nicht verblockt wird. Vor und nach der Hälfte der Injektion erfolgte jeweils eine zweiminütige CO_2 -Injektion über die Injektionslanze (Injektionsdruck 3 – 4 bar), der die Injektion von 200 L Eisenpartikel -Suspension (0,1g GG/L Leitungswasser) folgte. Auch in diesem Versuch indizierte ein Eisenpartikel-Austrag im Ablauf Wirkungsradien, die den Radius des Fasses überstiegen. Im Injektionsbereich (10 cm ü UK, Abb. 4.3.2-2) wurde in 3 – 5 cm Entfernung 1,7 g Fe/kg Sediment bzw. nach 20 cm 0,5 g Fe/kg Sediment ermittelt. Die Intensität der Schwarzfärbung war geringer als im Test F-6, jedoch erschien die Verteilung der Eisenpartikel homogener. Diese Tatsache könnte auf die gegenüber dem hydraulischen Verfahren beim ‚pneumatic Fracturing‘ entstehenden, feineren Fließkanäle zurückzuführen sein.

4.3.3 Technikumversuch zur Eisenpartikelinjektion

Im Anschluss an die Injektionsversuche F-6 und F-7, bei denen die Eisenpartikelinjektion durch das vorangehende ‚Fracturing‘ und den optimierten Versuchsaufbau erfolgreich war, sollte die Kombination von ‚Pneumatic Fracturing‘ und Eisenpartikelinjektion im Technikummaßstab getestet werden. Der Versuchsaufbau wurde im Abschnitt 3.3.2 detailliert beschrieben. Aus der Berechnung des geometrischen bzw. hydraulischen Suffosionskriteriums für den verwendeten Hohenbockaer Glassand (Abschnitt 2.6 und Tab. 4.3.3-1 und -2) kann abgeleitet werden, dass Partikel $< 35 \mu\text{m}$ suffosionsgefährdet sind und mit dem angelegten Gradienten $I_{s, \text{Injektion}}$ sicher durch den Porenraum transportiert werden, d.h. einer Suffosion unterliegen. Beim Ausbau des Versuchsbeckens (Abb. 4.3.3-3) wurden jedoch nur in unmittelbarer Nähe der Injektionslanze signifikante Eisen-Feststoffgehalte ermittelt. Durch die fehlerhafte Anordnung der Injektionssperre (15 cm unter Oberkante Sediment) konnte ein vertikaler Aufstieg von Eisenpartikel nicht verhindert werden. In Höhe von 10 cm über dem Injektionsbereich

(85 – 105 cm uOK) wurden in 7 cm Entfernung die höchsten Fe-Gehalte (bis 44 g/kg Sediment) analysiert. Durch RFA-Analysen von Proben aus dem mittleren Injektionsbereich (92 cm uOK) konnten lediglich in 4 cm Entfernung von der Lanze signifikante Eisengehalte (5,2 bzw. 5,7 g Fe/kg) nachgewiesen werden. Im unteren Injektionsbereich (97 cm uOK) wurden bis zu 4 cm entfernt von der Lanze Maximalwerte von 35 g Fe/kg Sediment ermittelt.

Tab. 4.3.3-1 Berechnung von d_s für den Technikumversuch

N	e	d_{60}	d_{10}	U	d_{17}	d_s
[-]	[-]	[mm]	[mm]	[-]	[mm]	[μm]
0,433	0,762	0,195	0,147	1,327	0,160	35

Tab. 4.3.3-2 Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für $d_s = 35\mu\text{m}$

a^*	φ_0	d_{10}	K	d_s	$I_{S,krit}$	$I_{S, Injektion}$	$\eta_{s,H, VGS}$
[-]	[-]	[mm]	[mm^2]	[mm]	[-]		[-]
0,019	0,013	0,195	$3e-5$	0,035	0,06	0,21	0,28

1 mit $I_{S, Injektion} = Q_{Injektion} / (A_{Versuchsbecken} \cdot k_{f, \text{Hohenbocker Sand}} = 0,8 \text{ m}^3/\text{h} / (25 \text{ m}^2 \cdot 0,1512 \text{ m/h}) = 0,21$ ($k_{f, \text{Hohenbocker Sand}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, aus Sieblinie)

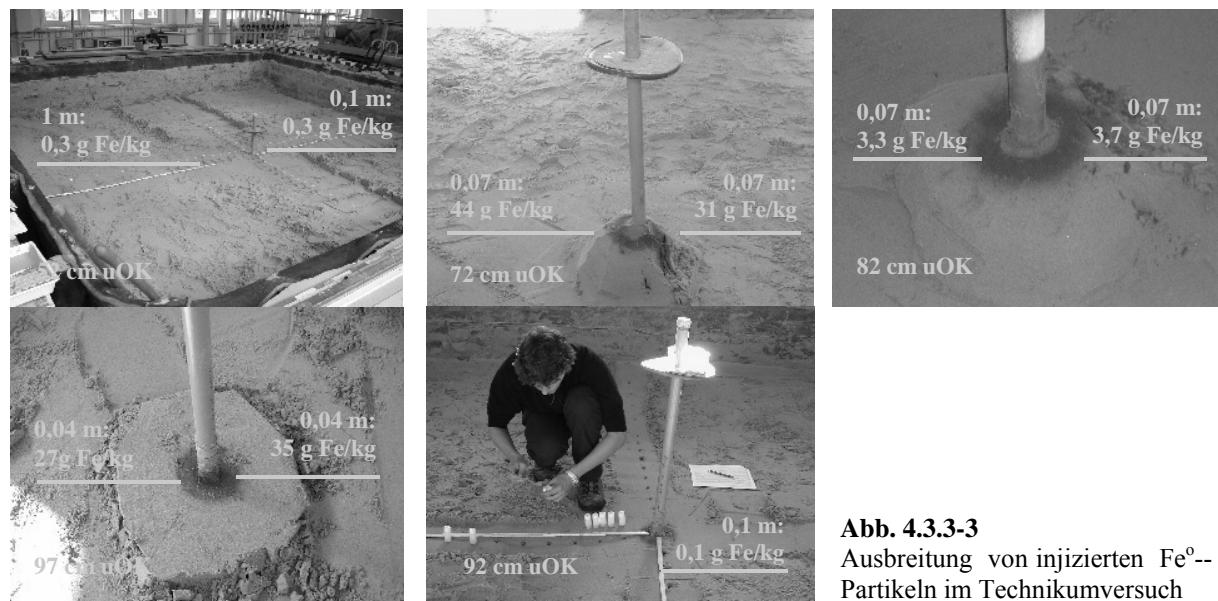


Abb. 4.3.3-3
Ausbreitung von injizierten Fe^0 -Partikeln im Technikumversuch

Die Abb. 4.3.3-4 zeigt ein schematisches, vertikales Profil der analysierten Eisengehalte für den Nahbereich (20-cm-Radius) der Injektionslanze. Dabei sind die RFA-Analysen hellgrau dargestellt, alle ICP-Analysen dunkelgrau. Ebenfalls eingezeichnet ist die Position der nachweislich nicht wirksamen Injektionsschürze, der Injektionslanze mit dem perforierten Injektionsbereich (grau schraffiert) sowie die postulierten Injektionspfade.

Im Technikumversuch wurden 2000 L Leitungswasser mit $0,2 \text{ g Fe}^0/\text{L}$ bzw. damit eine Gesamtmenge von 400 g Fe^0 injiziert. Um den Verbleib dieser Eisenmenge zu klären, wurde eine einfache Überschlagsrechnung unter der Annahme durchgeführt, das sich ein Filterkuchen mit Form eines Kugelabschnittes (KA) jeweils oberhalb (V_{KA-O}) und unterhalb (V_{KA-U}) des Injektionsbereiches ausgebildet hat:

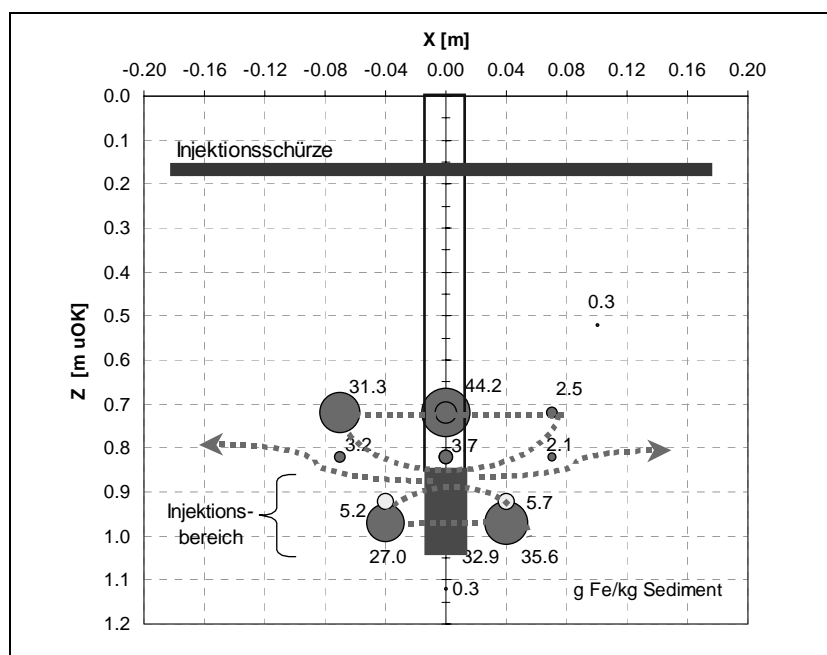


Abb. 4.3.3-4

Schematisches, vertikales Profil der im Technikumversuch injizierten Fe-Gehalte [g Fe/kg Sediment], Größe der Blasen stellt den relativen Eisengehalt dar

$$V_{KA-O} = \pi \cdot h_{KA-O} / 6 \cdot (3 \cdot r_{KA-O}^2 + h_{KA-O}^2) = \pi \cdot 15 \text{ cm} / 6 \cdot (3 \cdot (7 \text{ cm})^2 + (15 \text{ cm})^2) \approx 2920 \text{ cm}^3$$

$$V_{KA-U} = \pi \cdot h_{KA-U} / 6 \cdot (3 \cdot r_{KA-U}^2 + h_{KA-U}^2) = \pi \cdot 15 \text{ cm} / 6 \cdot (3 \cdot (4 \text{ cm})^2 + (15 \text{ cm})^2) \approx 2140 \text{ cm}^3$$

Dabei entsprechen r_{KA-O} und r_{KA-U} jeweils dem maximalen Wirkungsradius (7 bzw. 4 cm) und h_{KA-O} und h_{KA-U} der visualisierten, vertikalen Ausdehnung der beiden Filterkuchen von jeweils 15 cm. Unter Ansatz einer Quarzsand-Reinstdichte von $2,64 \text{ g/cm}^3$ würde sich eine ‚Filterkuchen-Gesamtmasse‘ von etwa 13,4 kg ergeben, die bei einem mittleren Eisengehalt im Filterkuchen von $20 \text{ g Fe/kg Sediment}$ etwa 267 g Fe^0 und damit $2/3$ der injizierten Eisenmenge beinhalten könnte. Folglich müsste das ‚fehlende‘ Drittel den Porenraum des Sedimentes passiert haben, was gemäß des nicht erfüllten, hydraulischen Suffosionskriteriums (Tab. 4.3.3-2) durchaus möglich wäre. Bei den aufgrund dieser Hypothese durchgeführten RFA-Analysen von zwei Proben aus dem Schlammfang des Versuchsbeckens, den das gesamte Ablaufwasser passiert hatte, wurden tatsächlich Gehalte von $0,34$ und $1,35 \text{ g Fe/kg}$ Trockenmasse analysiert. Aufgrund der unbekanntenen Gesamtmasse des Schlammes im Absetzbecken ist jedoch eine weitere Quantifizierung nicht möglich.

4.3.4 Bench-Scale-Versuche zur Einspeicherung reaktiver Gase

Zur Ermittlung der H_2 - bzw. CO_2 -Volumina, die sich effizient in den Porenraum eines Grundwasserleiters einspeichern lassen, wurden Gaseinspeicherversuche unter Strömungsbedingungen durchgeführt (Abschnitt 3.3.3). Im Ergebnis der Vorversuche zur Eisenpartikelinjektion muss für die erfolgreiche Etablierung einer reaktiven Zone ein Verfahren zur hydraulischen oder pneumatischen Rissbildung (Hydraulic/Pneumatic Fracturing) angewendet werden. Durch die Ausspülung der Feinkornfraktion würde in der reaktiven Zone vorwiegend das Skelettkorn verbleiben, was im Modellsediment (75 % Quarzsand und 25 % Verwitterungsgrus aus Lengfeld, siehe Abschnitt 3.2) durch den Quarzsand gebildet wird. Daher wurde für die Untersuchungen zum Gaseintrag wie bei den Versuchen zur Eisenpartikelinjektion (Abschnitt 4.3.3) reiner Quarzsand verwendet. Die Säulenversuche wurden mit Grundwasser GWP5 der IAA Lengfeld durchströmt. Wasserstoff und Kohlendioxid

verhielten sich bezüglich ihrer Einspeicherbarkeit in den Porenraum und ihres Rücklöseverhaltens in das strömende Grundwasser grundsätzlich verschieden.

Wasserstoff, von dem bei $T=10^{\circ}\text{C}$ und Atmosphärendruck nur ca. 1,8 mg/L Wasser gelöst werden können, ließ sich deutlich besser in den Porenraum der Quarzsand-Säule einspeichern als CO_2 . Die maximale H_2 -Sättigung von 4,3 % beinhaltet einen ‚mobilen‘ Gasanteil, welcher rasch gasförmig aus der Säule ausgetragen wird (steiler Abfall der Kurve). Die verbleibenden **3 % H_2 wurden ‚echt gespeichert‘**, d.h. sie können nur durch Einlösung in das vorbeiströmende Grundwasser aus dem Porenraum ausgetragen werden.

Die rein abiotische Rücklösung erfolgte relativ langsam, erst nach dem Austausch von etwa 2,6 Porenvolumen war das echt gespeicherte H_2 vollständig aus dem Porenraum entfernt. Unter biotischen, H_2 -zehrenden Bedingungen kann der Zeitraum bis zum Erreichen einer vollständigen Wassersättigung jedoch wesentlich kürzer sein. Die Abb. 4.3.4-1 zeigten das Einspeicherungs- und Rücklöseverhalten von Wasserstoff in der Quarzsand-Säule.

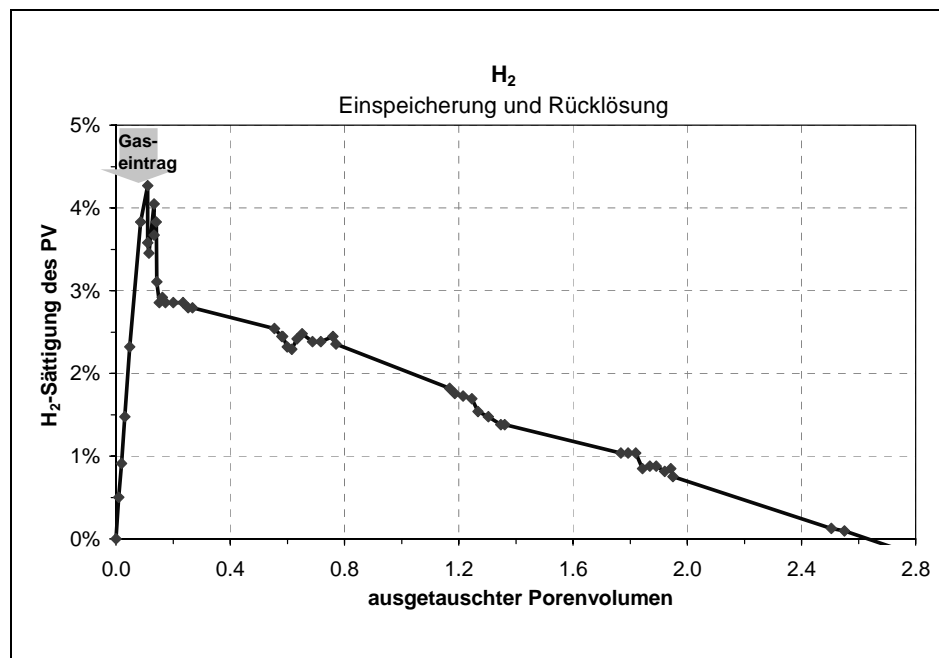


Abb. 4.3.4-1
Einspeicherung und Rücklöseverhalten von H_2 , Durchströmungsversuch mit Quarzsand (0,1 – 0,3 mm)

Kohlendioxid kann aufgrund seiner extrem hohen Wasserlöslichkeit (bei $T = 10^{\circ}\text{C}$ und Atmosphärendruck 2,36 g/L) nur zu sehr geringen Anteilen in den Porenraum eingespeichert werden. Von der maximalen CO_2 -Sättigung (0,9 %) verblieben nach dem Austrag des ‚mobilen‘ Anteiles (0,3 %, steiler Abfall der Kurve) nur **0,6 % echt gespeichert**.

Durch den Austausch von ca. 0,6 Porenvolumen wird dieser ‚echt‘ gespeicherte CO_2 -Anteil in das vorbeiströmende Grundwasser zurückgelöst. Die Entwicklung von pH-Wert und TIC-Konzentrationen im Abstrom der CO_2 -Säule (Abb. 4.3.4-2) zeigt, dass das eingespeicherte CO_2 einen Einfluss auf den Chemismus in der Säule hat. Unmittelbar nach der CO_2 -Einspeicherung wurde eine pH-Wert-Absenkung um etwa eine pH-Einheit und eine TIC-Konzentrationserhöhung um etwa 40 mg/L analysiert.

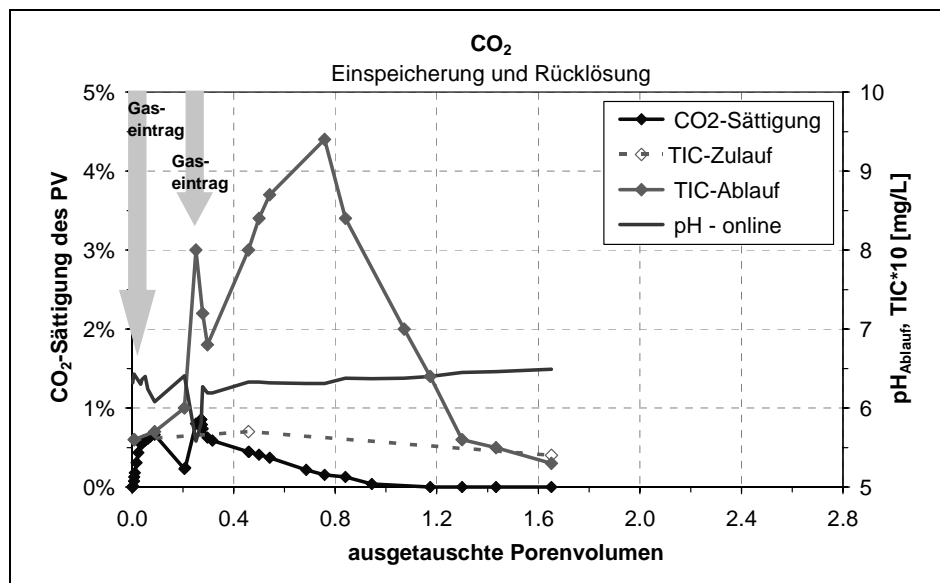


Abb. 4.3.4-2
Einspeicherung und Rücklöseverhalten von CO_2 , Durchströmungsversuch mit Quarzsand (0,1 – 0,3mm)

4.3.5 Wesentliche Erkenntnisse zum In-Situ-Eintrag reaktiver Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Eignung eines ‚Soil-Fracturing‘-Verfahrens zur Effektivierung der Eisenpartikelinjektion untersucht werden, da in den vorangegangenen Versuchen zur ‚drucklosen‘ Eisenpartikelinjektion auf Trägerfluid-Basis (DGFZ, 2005) keine praxistauglichen Wirkungsradien erzielt werden konnte. Der Trägerfluid (Dehydril HT)-Zusatz in der Eisenpartikel-Suspension wurde durch eine stetige Mischung im Zulaufbehälter bzw. Rezirkulation der Zuleitungen ersetzt. Weiterhin sollte die Anwendung eines pneumatischen oder hydraulischen ‚Soil-Fracturing‘-Verfahren im Vorfeld der Eisenpartikelinjektion dazu dienen, gut durchlässige Fließkanäle zu erzeugen und damit den Transport der Eisenpartikel in den Porenraum des Sedimentes zu verbessern.

In den Injektionsversuchen F-6 und F-7 konnten nach einem ‚Hydraulic Fracturing‘ (F-6: 10-minütige Spülung mit Leitungswasser, Injektionsrate 50 L/h) bzw. einem ‚Pneumatic Fracturing‘ (F-7: 2 x zweiminütige CO_2 -Spülung, Injektionsdruck 3-4 bar) durch die Eisenpartikelinjektion Wirkungsradien erzielt werden, die den Radius der Versuchsfässer (20 cm) überstiegen. Dabei wurden Injektionsraten von 50 L/h und Eisenkonzentration von 0,25g nano-Eisen/L (F-6) bzw. 0,1 g Grauguss ($< 30 \mu\text{m}$)/L (F-7) eingesetzt. Durch einen k_f -Test konnte nachgewiesen werden, dass die injizierten Eisengehalte von 1 – 3 g Fe/kg Sediment die hydraulische Leitfähigkeit der ‚Reaktiven Zone‘ nicht signifikant verminderten.

Das im Bench-Scale-Maßstab erfolgreich eingesetzte ‚Pneumatic Fracturing‘ wurde auch in einem abschließenden Technikumversuch genutzt, bei dem 2000-L-Eisenpartikelsuspension mit einer Konzentration von 0,2 g/L Fe^0 ($< 10 \mu\text{m}$) und einer Injektionsrate von 800 L/h injiziert wurden. Die CO_2 -Injektion vor bzw. nach der Hälfte der Injektion erfolgte mit 8 bar Druck. Beim Ausbau des 5 m x 5 m-Beckens konnte injiziertes Eisen nur bis in 0,1-m-Entfernung von der Injektionslanze nachgewiesen werden. Oberhalb und im unteren Injektionsbereich hatte sich jeweils ein ‚Filterkuchen‘ mit Gehalten zwischen 3 und 44 g Fe^0 /kg Sediment ausgebildet. Mit Hilfe einer einfachen Überschlagsrechnung können diese beiden ‚Filterkuchen‘ maximal zwei Drittel des injizierten Eisens enthalten haben, womit das ‚fehlende‘ Drittel offenbar durch den Porenraum des Sedimentes transportiert und aus dem

Versuchsbecken ausgetragen wurde. Der Technikumversuch zur Eisenpartikelinjektion zeigte, dass die Anordnung einer Dichtschürze (bzw. Injektionssperre) unmittelbar über dem Injektionsbereich zwingend erforderlich ist. Deren In-Situ-Erzeugung (z.B. durch Verpressung von Bentonit- oder Tonmehl-Zement-Suspensionen) sollte ebenso wie die notwendige, praxisorientierte Optimierung von Injektionsraten und Eisenpartikeldurchmessern Gegenstand vertiefender Untersuchungen sein.

Zur Ermittlung des In-Situ-Einspeicherungs- und Rücklöseverhaltens von CO₂ und H₂ wurden Durchströmungsversuche im Bench-Scale- Maßstab durchgeführt. Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit ließ sich Wasserstoff deutlich effektiver in den Porenraum des Sedimentes einspeichern (3 % des Porenvolumens) als Kohlendioxid (0,6 % des Porenvolumens). Auch die Rücklösung der untersuchten Gase unterschied sich wesentlich. Während H₂ unter den rein abiotischen Versuchsbedingungen erst nach Austausch von 2,6 Porenvolumen vollständig in das strömende Grundwasser zurückgelöst wurde, war die CO₂-Rücklösung bereits nach dem Austausch von 0,6 Porenvolumen vollständig.

4.4 Bench-Scale-Versuche zum Nachweis der Schadstoffimmobilisierung

Die in den Batchversuchen ermittelten, systemdominierenden Prozesse zur Schadstoffimmobilisierung (Abschnitt 4.2) galt es nach der Ermittlung von injizierbaren Fe-Mengen bzw. H₂- und CO₂-Volumina (Abschnitt 4.3) unter Strömungsbedingungen und ‚praxisnahen‘ Verhältnissen zu verifizieren. Hierzu wurde parallel zu den Injektionsversuchen ein erster Säulenversuch zum Nachweis der abiotischen Uran- und Radium- Immobilisierung durchgeführt. Unter Nutzung der Versuchsergebnisse zum Eintrag reaktiver Materialien wurde anschließend die Möglichkeit einer biotisch induzierten Uran- und Arsen- Immobilisierung in drei größeren Säulenversuchen untersucht.

4.4.1 Durchströmungsversuch zur Uran- und Radium- Immobilisierung

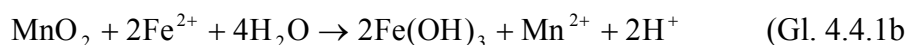
Zur Radium- Immobilisierung wurde im Säulenversuch VI eine 1:1-Mischung aus Graugusspulver und MnO₂ (GG/MnO₂) eingesetzt, da hiermit in der Batchserie C (Abschnitt 4.2.1) die beste Radium-Abreicherung erzielt werden konnte. Die Säule VI enthielt einen Zusatz von 6 g GG/MnO₂ pro kg Quarzsand und wurde über 122 Tage mit Flutungswasser k-7300 beaufschlagt (Abschnitt 3.3.4). Der Zusatz von 0,6 Ma% injizierfähigen, reaktiven Materialien liegt damit unter dem für ‚Reaktive Zonen‘ angegebenen Maximalwert von 1 Ma% (Simpkin, 2003).

Um Aussagen über die im Säulenversuch abgelaufenen Redoxprozesse zu erlangen, wurde für das verwendete Flutungswasser k-7300 und 1 mmol/L Fe bzw. Mn eine gekoppelte Python-Skript/ PhreeqC-Gleichgewichtsmodellierung (analog Abschnitt 3.4 bzw. 4.2) durchgeführt. Die im Säulenablauf gemessenen pH- bzw. E_h-Werte konnten so mit den Milieubereichen übersättigter Mn- und Fe(hydr)oxid- Phasen verglichen werden (Abb. 4.4.1-2a und b). In den Diagrammen wurden die gemessenen pH-/E_h- Wertepaare als Blasen dargestellt, wobei die Größe der Blasen jeweils der gemessenen Mn²⁺- bzw. Fe²⁺-Konzentration entspricht. Der Reaktionsfortschritt über die Versuchszeit wurde mit Pfeilen markiert. Die pH-, E_h- und

Mn^{2+} -Entwicklung über die Versuchszeit bzw. die ausgetauschten Porenvolumen ist in der Abb. 4.4.1-1 dargestellt, die Abb. 4.4.1-3 zeigt die U- und ^{226}Ra -Konzentrationsentwicklung. Innerhalb der ersten 8 ausgetauschten Porenvolumen indizierte eine pH-Wert- Erhöhung um etwa 1,2 pH-Einheiten auf pH 7,2 und eine E_h -Absenkung von 480 mV auf etwa 280 mV die Korrosion des zugesetzten Graugusspulvers.

Aufgrund des O_2 -Gehaltes (4 – 6 mg/L) des aufgegebenen, oxidierten Flutungswassers k-7300 kann es sich hierbei auch um eine anteilige, aerobe Korrosion gehandelt haben. Die initiale Milieureduktion wurde von einem leichten Anstieg der Mn^{2+} -Konzentrationen im Säulenablauf begleitet und kann auf eine dementsprechende Instabilität von MnO_2 bzw. $MnCO_3$ zurückgeführt werden (Abb. 4.4.1-2(a)).

Nach dem 8. Porenvolumen erreichen pH- und E_h -Werte im Säulenablauf das Zulaufniveau. In diesem Milieubereich, der in den Abb. 4.4.1-2a und -b durch die hinteren Wertepaare dargestellt wird, wurde das zugegebene MnO_2 offenbar vollständig zu Mn^{2+} reduziert. Durch diese Reduktion kann die weitere Oxidation des bei der Graugusspulver-Korrosion gebildeten Fe^{2+} zu $Fe(OH)_3$ gefördert werden (Abb. 4.4.1-2b, Gl. 4.4.1a und -b). Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass über die gesamte Versuchszeit kein Fe^{2+} aus der Säule ausgetragen wurde.



Da bei der Fe^{2+} -Oxidation durch MnO_2 -Reduktion zu Mn^{2+} (Gl.4.4.1b) nur 2 der 4 Hydroxylionen verbraucht werden, die bei der Eisenkorrosion (Gl. 4.4.1a) produziert werden, müsste der pH-Wert in der Summe dieser Reaktionen steigen. Nach dem 8. ausgetauschten Porenvolumen wurde jedoch im Säulenablauf keine pH-Wert- Erhöhung mehr gemessen. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass auf dem Fließweg der Säule weitere, H^+ -produzierenden Redoxreaktionen abliefen. Hierzu wäre eine aerobe Fe^{2+} -Oxidation durch den im Flutungswasser gelösten Sauerstoff (Gl. 4.4.1c), eine Fe^{2+} -Oxidation durch MnO_2 -Reduktion zu Mn_2O_3 (Gl.4.4.1d) bzw. eine (geringfügige) Mn^{2+} -Fällung mit dem Hydrogenkarbonat des aufgegebenen Flutungswassers (Gl. 4.4.1e) denkbar:

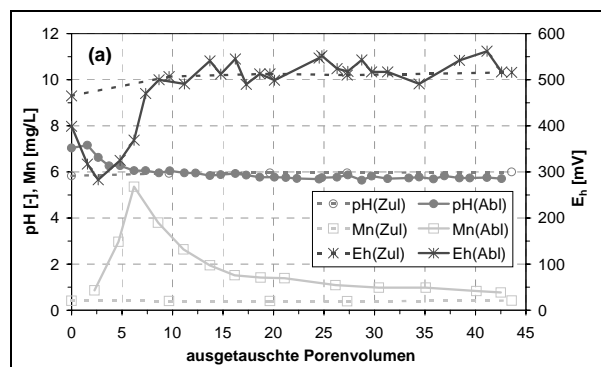
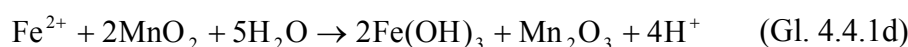
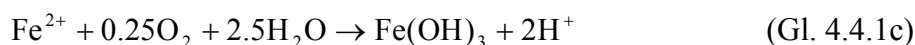


Abb. 4.4.1-1 Säule VI: pH-, E_h - und Mn-Entwicklung über die Versuchszeit

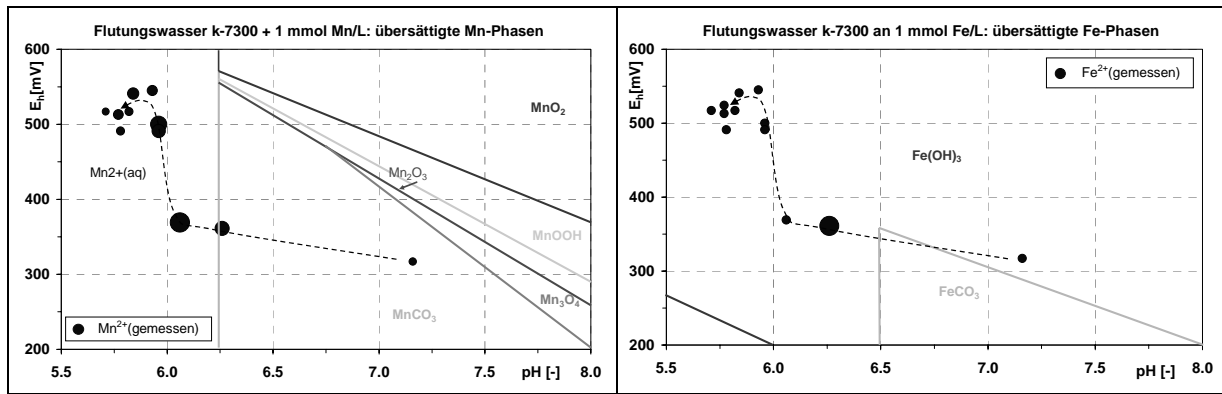


Abb. 4.4.1-2 pH/E_h-Änderungen und übersättigte Mn- Phasen (a) bzw. Fe-Phasen (b) im Säulenversuch VI

Sowohl Radium als auch Uran konnten über die gesamte Versuchszeit vollständig zurückgehalten werden (Abb. 4.4.1-3). Insbesondere die neu gebildeten Eisenhydroxide, jedoch auch das zugesetzte MnO₂ und im unbeeinflussten Graugusspulver nachgewiesene Hämatit könnten als Sorbenz für Uran und Radium gewirkt haben. Die hohe Sorptionskapazität von Manganoxiden gegenüber Radium wird z.B. von (Posselt, 1968) und (Valentine, 1992) beschrieben. Die Bindungsformen der immobilisierten Schadstoffe sollten nach Versuchsende durch eine sequentielle Extraktion erstmals unter Strömungsbedingungen geprüft werden, da für die Radium-Analytik große Proben-Volumina notwendig waren.

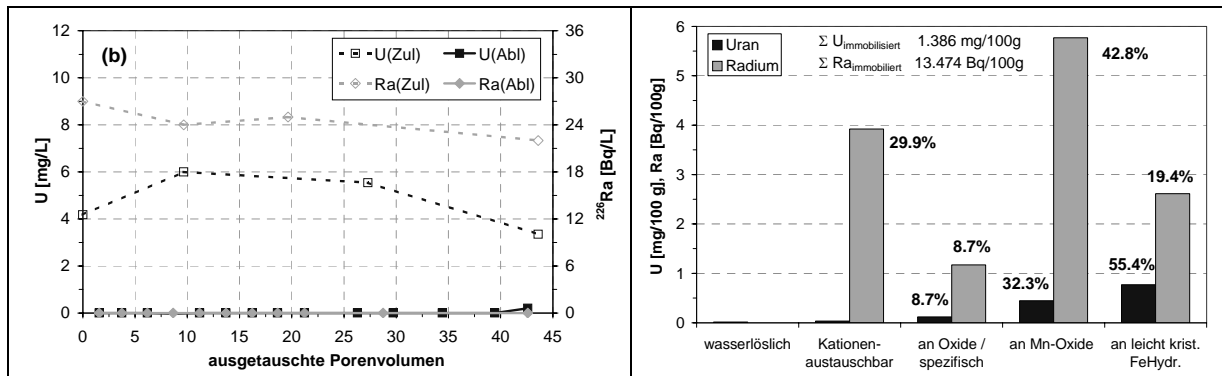


Abb. 4.4.1-3 Säule VI: U- und ²²⁶Ra-Konzentrationsentwicklung über die Versuchszeit

Abb. 4.4.1-4 U- und ²²⁶Ra-Gehalte in Säule VI, Seq. Extr. (Zeien, 1995) unter Strömungsbedingungen

Die Größenordnung der Grauguss-Korrosion wurde anhand der Gehalte leicht kristalliner Eisenhydroxide abgeschätzt, die durch Ammoniumoxalat-Extraktion ermittelt wurden. Dabei wurden mit dem Austausch von drei Porenvolumen 0,985 g Fe extrahiert, was bei 121 Versuchstagen einer Korrosionsrate von 8,1 mg/d bzw. bezogen auf 9 g Graugusspulver 0,9 mg/(g GG*d) entsprechen würde. Diese Korrosionsrate würde in der Größenordnung derjenigen liegen, die in den Batchversuchen (Abschnitt 4.2 bzw. Tab. 4.2.3-1) ermittelt wurde. Möglicherweise war jedoch die Anzahl der ausgetauschten Porenvolumen zu gering, was in einer Unterbestimmung des Eisenhydroxidgehaltes resultieren würde. Diese Vermutung kann nur durch umfangreiche methodische Untersuchungen bestätigt oder widerlegt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich waren. Aussagen über die tatsächliche Intensität der MnO₂-Reduktion können durch die sequentielle Extraktion nicht getroffen werden, da bei der Ammoniumoxalat/ Hypochlorid-Extraktionsschritt (IIIb) nicht zwischen MnO₂ und neu gebildetem Mn(III)oxiden unterschieden werden konnte.

In der Abb. 4.4.1-4 sind die durch sequentielle Extraktion ermittelten Bindungsverteilungen von Uran und ^{226}Ra veranschaulicht. Radium wurde bevorzugt an Manganoxide (5,8 Bq/100g) bzw. Kationen- austauschbar gebunden (3,9 Bq/100g). Ein geringerer Radium-Gehalt war an leicht kristallinen Eisenhydroxiden (2,6 Bq/100g) und an Eisenoxiden adsorbiert bzw. spezifisch gebunden (1,2 Bq/100g). Dagegen war Uran zum größten Teil mit den leicht kristallinen Eisenhydroxiden assoziiert (0,77 mg/100g), jedoch konnte auch ein signifikanter Anteil durch die Manganoxide zurückgehalten werden (0,45 mg/100g). Durch die Eisenoxide Hämatit bzw. Magnetit, die bereits im unbeeinflussten Graugusspulver enthalten waren, wurden ebenfalls geringe Uran-Mengen adsorbiert (0,12 mg/100g).

Über die Versuchszeit wurden etwa 120 mg Uran und 580 Bq ^{226}Ra immobilisiert. Durch die sequentielle Extraktion wurden insgesamt ca. 42 mg Uran (35 %) und 404 Bq ^{226}Ra (70 %) wiedergefunden. Die Diskrepanz zwischen immobilisierten und extrahierten Schadstoffmengen kann durch unzureichende Extraktionsmittel-Volumina (bzw. damit ausgetauschte Porenvolumen) oder den fehlenden Extraktionsschritt zur Auflösung kristalliner Eisenhydroxide (Vb) entstanden sein. Der Anhang A-3 enthält eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion der Säule VI unter Strömungsbedingungen.

4.4.2 Durchströmungsversuche zur Arsen- und Uran-Immobilisierung

Um die Wirkung injizierbarer Eisenmengen und Eisenpartikelgrößen sowie einer stimulierten, autotrophen Sulfatreduktion auf die Immobilisierung von Uran und Arsen zu ermitteln, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (Stiebitz, 2004) drei Säulenversuche im Bench-Scale-Maßstab durchgeführt. Wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, wurden zwei Säulen mit der injizierbaren Menge von 0,2 Ma% nano-Eisen bzw. Graugusspulver ($< 30 \mu\text{m}$) und vorgezogenen, Sulfat reduzierenden Bakterien vom Referenzstandort Lengenfeld versetzt. Die dritte Säule erhielt nur einen Zusatz von 0,2 Ma% Graugusspulver und wurde somit als abiotischer Kontrollansatz mitgeführt.

Entwicklung der hydraulischen Leitfähigkeit In der Säule 1 (bio-GG) wurde nach dem Austausch des vierten Porenvolumens eine deutlich sichtbare Verlagerung von Grauguss-Partikeln beobachtet (Abb. 4.4.2-2), die von einer Erhöhung der hydraulischen Leitfähigkeit um etwa eine halbe Zehnerpotenz begleitet wurde (Abb. 4.4.2-1).

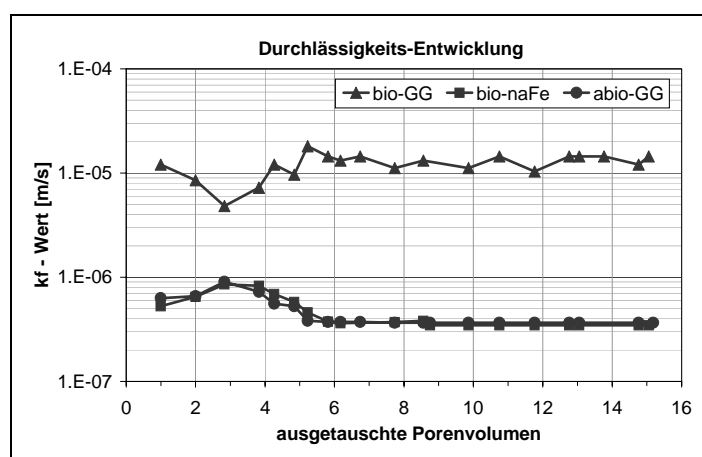


Abb. 4.4.2-1 k_f -Wert-Entwicklung in den Säulen über 112 d

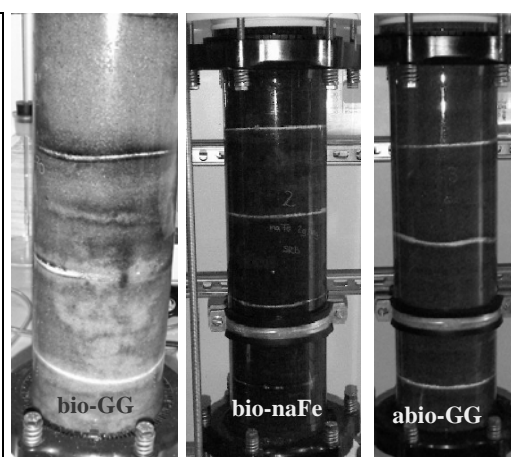


Abb. 4.4.2-2 Großsäulen nach Versuchsende

Dagegen sanken die hydraulischen Leitfähigkeiten in den Säulen 2 (bio-naFe) und 3 (abio-GG) nach dem Austausch von etwa 5 Porenvolumen geringfügig ab. Die homogene Schwarzfärbung der Säule 2 (bio-naFe) und die schwarz-bräunliche Färbung der Säule 3 (abio-GG) blieben über die gesamte Versuchszeit erhalten.

Das geohydraulische Verhalten der in den Großsäulen eingesetzten Eisenmaterialien kann durch deren unterschiedliche Partikelgröße auf verschiedene Rückhalte Mechanismen im Sediment zurückgeführt werden (Vance, 2003). Nano-Eisen, dessen Kolloidgröße etwa $0,1 \mu\text{m}$ beträgt, wird vorwiegend adsorptiv an den Kornoberflächen des Sedimentes zurückgehalten, womit die Gefahr einer nachträglichen Partikelverlagerung in der **Säule 2 (bio-naFe)** gering war. Dagegen wird das $< 30 \mu\text{m}$ windgesichtete Graugusspulver im Korngerüst rein mechanisch zurückgehalten, womit es in Abhängigkeit von Partikelgrößen und anliegendem Gradienten suffosionsgefährdet ist. Bei der Berechnung des geometrischen Suffosionskriteriums (analog Abschnitt 2.6 bzw. 4.3.1) wurde für den verwendeten Quarzsand ein suffosionsgefährdeter Korndurchmesser von $44 \mu\text{m}$ ermittelt. Für die **Säule 1 (bio-GG)** ergab sich unter Ansatz einer Durchflussrate von $200 \text{ cm}^3/\text{d}$, einem Fließquerschnitt A_{Sle} von $81,1 \text{ cm}^2$ und dem minimalen k_f -Wert ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$, 4. Porenvolumen) ein maximaler Gradient $I_{\text{Sle1,max}}$ von 0,057. Mit diesem ist das hydraulische Suffosionskriterium nur für Partikelgrößen zwischen 12 und $44 \mu\text{m}$ erfüllt, d.h. Partikel $< 12 \mu\text{m}$ würden einer Suffosion (Partikelverlagerung) unterliegen. Anhand der Partikelgrößenverteilung des $< 30 \mu\text{m}$ windgesichteten Graugusspulvers (Tab. 3.2.2-1) wird ersichtlich, dass etwa 70% der Partikel $< 12 \mu\text{m}$ sind. Damit ist eine anteilige Suffosion der Graugusspartikel nachweislich für die in der Säule 1 (bio-GG) ermittelte k_f -Wert-Erhöhung verantwortlich. Dass in der **Säule 3 (abio-GG)** weder eine Verlagerung der Graugusspartikel sichtbar war noch eine k_f -Wert-Erhöhung stattfand, kann nicht eindeutig begründet werden. Möglicherweise kam es hier zur Überlagerung der anteiligen Suffosion von Graugusspartikeln und einer, die hydraulische Leitfähigkeit vermindernden Eisenhydroxidbildung.

Milieuentwicklung In den Abb. 4.4.2-3 und -4 ist für alle Großsäulen die pH- bzw. E_h -Entwicklung gegenüber der Tracerströmung bzw. den jeweils ausgetauschten Porenvolumen dargestellt. In diesen und allen folgenden Diagrammen wurden die Messwerte in Säulenablauf gegenüber den Zulauf-Messwerten jeweils um ein Porenvolumen nach hinten verschoben, so dass jeder Zulauf-Messwert unmittelbar über bzw. unter dem zugehörigen Ablauf-Messwert dargestellt wird.

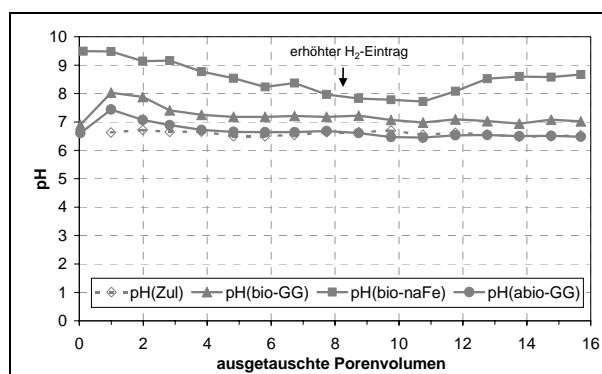
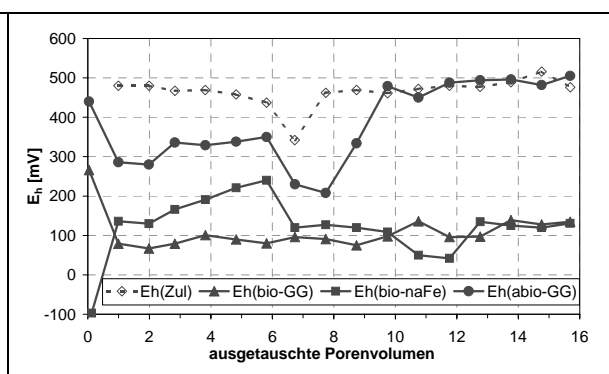


Abb.4.4.2-3 pH-Entwicklung in den Großsäulen

Abb. 4.4.2-4 E_h -Entwicklung in den Großsäulen

In allen Säulen indizierte der signifikante pH-Wert- Anstieg bzw. E_h -Wert- Abfall zu Versuchsbeginn eine aktive Eisenkorrosion. Die pH-Anhebung im Ablauf der **Säule 1 (bio-GG)** war um etwa 0,5 pH-Einheiten höher als in der **Säule 3 (abio-GG)**, wofür entweder eine weniger intensive Eisenkorrosion (durch frühzeitige Oberflächenpassivierung infolge einer Eisen(III)hydroxid-Ablagerung) oder die Fällung größerer Eisen(III)hydroxid-Mengen in der Säule 3 (abio-GG) verantwortlich sein kann. Die gegenüber der Säule 3 (abio-GG) deutlich größere E_h -Absenkung in der Säule 1 (bio-GG) ist ein weiteres Indiz für eine intensivere Eisenkorrosion. Auch mikrobiologische Aktivitäten können durch Wasserstoff-Verbrauch bzw. entsprechende Depolarisierung der Eisenoberflächen zu einer verbesserten Eisenkorrosion beigetragen haben (Ehrlich, 1997). Das geringere Redoxpotential des Zulaufwassers in der 7. Versuchswoche bedingte einen kurzzeitigen E_h -Wert-Einbruch in der Säule 3 (abio-GG). Das im Folgenden bis auf das Zulaufniveau steigende Redoxpotential indiziert eine nachlassende Eisenkorrosion in der abiotischen Säule 3.

Wie bereits in der Batchversuchsserie D (Abschnitt 4.4.1) ermittelt, ist die Reaktivität des nano-Eisens deutlich höher als die des Graugusspulvers, was in der **Säule 2 (bio-naFe)** in einem initialen pH-Anstieg um ca. 3 pH-Einheiten resultierte. Nach dem 6. ausgetauschten Porenvolumen war der pH-Wert im Säulenablauf mit $\text{pH} \approx 8,0$ noch ca. 2 pH-Einheiten höher als im Zulaufwasser. Nach dem 11. ausgetauschten Porenvolumen wurden im Säulenablauf wieder höhere pH-Werte ($\geq 8,5$) gemessen, was mit dem gesteigerten H_2 -Eintrag ab dem 8. Porenvolumen bzw. einer damit erhöhten biologischen Aktivität in Verbindung gebracht werden kann. Für die im Ablauf der Säule 2 (bio-naFe) gemessenen, schwankenden Redoxpotentiale (+ 50 bis +200 mV) können unterschiedliche Probenahme -Bedingungen verantwortlich gewesen sein. Testmessungen ergaben, dass das Redoxpotential einer Probe mit nano-Eisen-Kolloiden deutlich niedriger ist als in einer Kolloid-freien (filtrierten) Vergleichsprobe. Somit könnten unterschiedliche Mengen ausgetragener Kolloide das analysierte Redoxpotential beeinflusst haben. Begleitend zu der intensiven pH-Wert-Erhöhung wurde in der Säule 2 (bio-naFe) eine deutliche TIC-Konzentrationsabnahme analysiert. Die bei $\text{pH} > 8$ überwiegend vorliegenden Carbonationen können mit Calcium oder dem bei der Eisenkorrosion produzierten Fe(II) als Calcit bzw. Siderit gefällt worden sein. Anhand Abb. 4.4.2-5 wird ersichtlich, dass die Ca-Abreicherung (ca. 0,5 mmol/L) nur bei $\text{pH} \geq 8,5$, also vom 1. – 4. bzw. 12. – 16. Porenvolumen signifikant war und eine Calcitfällung nur für einen geringen Anteil der TIC-Abnahme (ca. 1,5 mmol/L) verantwortlich sein konnte.

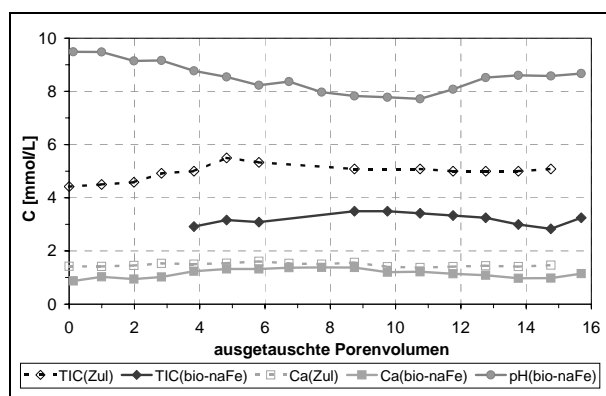


Abb. 4.4.2-5 TIC- und Ca-Konzentrationsentwicklung in der Großsäule 2 (bio-naFe)

Sulfatreduktion und Eisenkorrosion In der Abb. 4.4.2-6 ist für alle Großsäulen die Fe(II)- bzw. SO_4 -Konzentrationsentwicklung gegenüber der Tracerströmung bzw. den jeweils ausgetauschten Porenvolumen dargestellt. In der Säule 1 (bio-GG) wurde das im Säulenablauf gemessene, leicht reduzierte Milieu von einem kontinuierlichen Fe(II)-Austrag begleitet. Im

letzten Versuchsdrittel sanken die aquatischen Fe(II)-Konzentrationen von ca. 50 mg/L auf 30 – 40 mg/L ab, was entweder auf eine gesteigerte Eisenphasen-Fällung oder eine nachlassende Eisenkorrosion zurückzuführen ist. Im Ablauf der Säule 1(bio-GG) war über die gesamte Versuchszeit keine eindeutige Sulfatabnahme feststellbar, so dass zunächst nicht von einer Fällung des Fe(II) als Eisenmonosulfid ausgegangen werden kann.

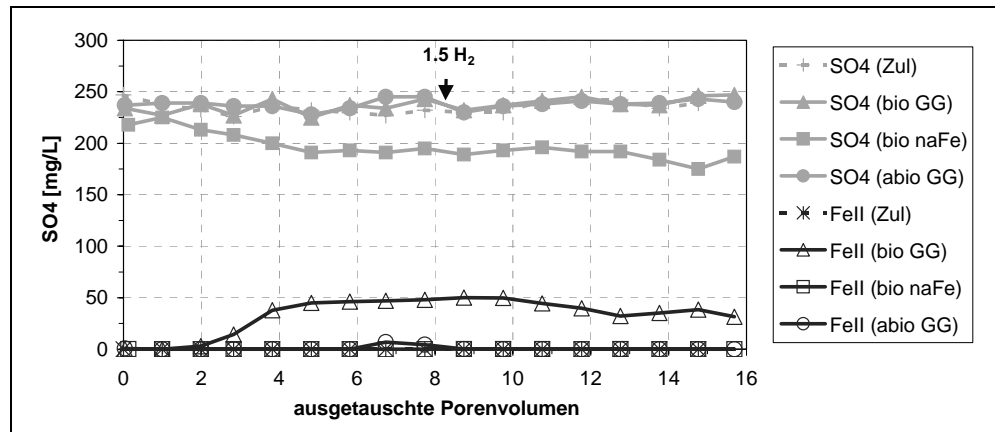


Abb. 4.4.2-6
SO₄- und Fe(II)-
Konzentrations-
entwicklung in
den Großsäulen

Im Ablauf der **Säule 3 (abio-GG)** wurde bei Redoxpotentialen > 300 mV kein Fe(II) analysiert, womit in der Säule wahrscheinlich eine Eisen(III)hydroxid-Fällung stattfand. Das geringere Redoxpotential des Zulaufwassers in der 7. Versuchswoche bewirkte im Säulenablauf neben der E_h -Absenkung auf 230 mV einen geringfügigen Fe(II)-Austrag (7 mg/L). Erwartungsgemäß wurde im Säulenablauf keine signifikante Sulfatabnahme festgestellt.

Im Ablauf der **Säule 2 (bio-naFe)** konnte trotz der reduzierenden Milieubedingungen bzw. einer damit indizierten, intensiven Eisenkorrosion über die gesamte Versuchszeit kein Fe(II) analysiert werden. Aufgrund des hohen pH-Wertes ($\text{pH} > 8$) wird eine vollständige Fällung des produzierten Fe(II) als Fe(II)-Phase vermutet. Diese Hypothese wird durch die analysierte TIC-Konzentrationsabnahme (Abb. 4.4.2-5) gestützt. Zudem indizierte eine deutliche Sulfatabnahme, die unmittelbar nach Versuchsbeginn einsetzte, eine aktive autotrophe Sulfatreduktion. Damit stellt die Eisenmonosulfid-Fällung einen weiteren Fe(II)-zehrenden Prozess dar. Nach einer Wachstumsphase von ca. 35 Tagen erreichte die autotrophe Sulfatreduktion eine mittlere Reduktionsrate (0. Ordnung) von 5,4 mg/(L*d). Durch den ab der 8. Versuchswoche gesteigerten H₂-Eintrag konnte die Sulfatreduktionsrate im letzten Versuchsdrittel (d.h. nach einer weiteren Wachstumsphase von ca. 21 Tagen) auf etwa 8 mg/(L*d) erhöht werden. Die Tab. 4.4.2-7 enthält neben den Sulfatreduktionsraten eine überschlägige H₂-Bilanz für den gemessenen Sulfatumsatz, woraus ersichtlich wird, dass dieser H₂-limitiert war. Die geringe Differenz zwischen erforderlichem und injiziertem H₂ muss entweder durch die Korrosion des nano-Eisens oder eine ungenaue H₂-Dosierung entstanden sein. Das H₂ wurde zur Dosierung direkt aus einer Minigas-Dose in eine PE-Spritze gedrückt, wobei sich in dieser möglicherweise ein geringer Überdruck (und damit ein größeres H₂-Volumen) einstellte.

³⁴S-Isotopenanalyse Obwohl im Ablauf der **Säule 1 (bio-GG)** keine eindeutige Sulfatabnahme analysiert werden konnte, wurde eine sehr geringe negative Korrelation zwischen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten und der relativen Sulfatabnahme (-5 ‰) ermittelt (Abb. 4.4.2-8). Offenbar kam es zu einer starken Überlagerung der reduktiv beeinflussten Isotopenwerte durch ständige Nach-

lieferung von unreduziertem Sulfat. Diese Tatsache könnte mit der beobachteten Partikelverlagerung bzw. der damit einhergehenden k_F -Wert-Erhöhung (Abb. 4.4.2-1 und -2) in Verbindung gebracht werden.

Tab. 4.4.2-7 Säule 2: mittlere Sulfatreduktionsraten 0. Ordnung und H_2 -Bilanzen

Versuchsphase		I (PV 1-8)				II (PV 8-16)		
PV _{Austausch}		5	6	7	8	14	15	16
ΔSO_4	[mg/L]	41	37	36	37	50	64	53
$\bar{\varnothing} r_{SR}$ mit $t_A=7$ d	[mg/(L*d)]	5,4				8,0		
$H_{2,erforderlich}$ ¹⁾	[mmol/L]	1,71	1,54	1,50	1,54	2,10	2,67	2,21
$H_{2,injiziert}$ ²⁾	[mL/d]	≈ 6				≈ 9		
$\bar{\varnothing} H_{2,injiziert}$ ³⁾	[mmol/L]	≈ 1,34				≈ 2,00		

1) $H_{2,erforderlich}$	stöchiometrisch erforderlicher H_2 -Bedarf (Gl. 4.4.1b): 4 mmol H_2 pro mmol ΔSO_4
2) $H_{2,injiziert}$	Phase I (PV 1-8): ca. 2x 20 ml pro Woche, Phase II (PV 8-16): ca. 3 x 20 ml pro Woche
3) $H_{2,injiziert}$	[mmol/L] = $H_{2,injiziert}$ [mL/d] * $\rho_{H_2} / Q_{Siv} / M_{H_2} = 6$ mL/d * 0,089 mg/mL / 0,200 L/d / 2 mmol/mg

Mit der Analyse der $\delta^{34}S$ -Werte konnte die in der **Säule 2 (bio-naFe)** durch sinkende Sulfatkonzentrationen indizierte, autotrophe Sulfatreduktion bestätigt werden. Da das leichtere ^{32}S -Isotop biologisch besser verwertbar ist, enthielt das im Säulenablauf analysierte, residuale Sulfat im Vergleich zum Zulaufwasser höhere $\delta^{34}S$ -Werte. Der negative Anstieg der eingezeichneten, logarithmischen Trendlinie verdeutlicht in der Abb. 4.4.2-9 den Fraktionierungsfaktor (-30 ‰) zwischen residualem Sulfat und gebildetem bzw. in der Säule gefälltem Sulfid. Dieser Wert liegt im mittleren Bereich der Fraktionierungsfaktoren, die für heterotrophe Sulfatreduktionen in natürlichen Systemen ermittelt wurden (Knöller, 2003). Für den autotrophen Sulfatumsatz sind bislang jedoch keine Werte bekannt. Das biologisch bevorzugt verwertbare ^{32}S -Isotop wird im entstehenden Sulfid angereichert, d.h. dessen $\delta^{34}S$ -Werte sind im Vergleich zum residualen Sulfat deutlich niedriger.

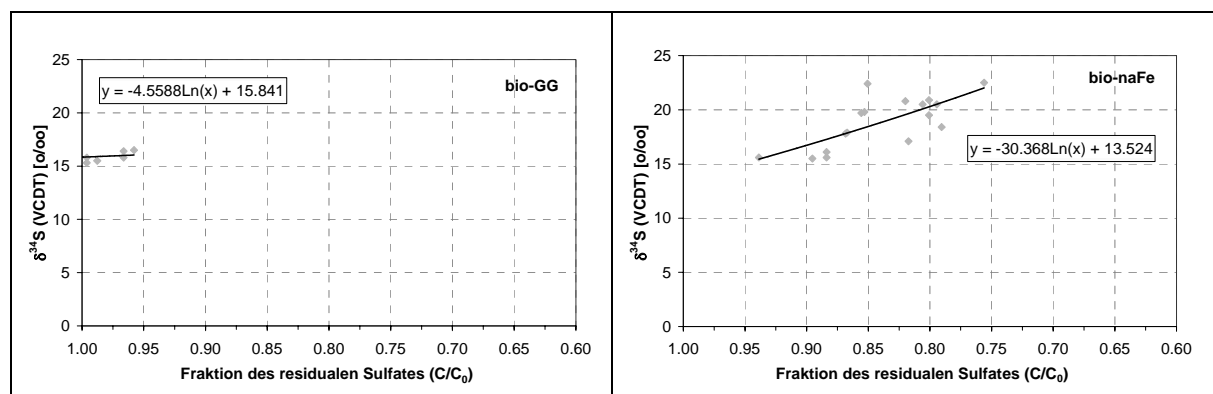


Abb.4.4.2-8 ^{34}S -Korrelation mit residualem SO_4 in der Säule 1 (bio-GG) **Abb. 4.4.2-9** ^{34}S -Korrelation mit residualem SO_4 , in der Säule 2 (bio-naFe)

Uran- und Arsenimmobilisierung In der Abb. 4.4.2-10 ist für alle Großsäulen die Uran- bzw. Arsen-Konzentrationsentwicklung gegenüber der Tracerströmung bzw. den jeweils ausgetauschten Porenvolumen dargestellt. Arsen konnte sowohl in der abiotischen Grauguss-Säule 3 als auch in den biotischen Säulen 1 und 2 über die gesamte Versuchszeit vollständig immobilisiert werden. Dagegen war der Uran-Rückhalt nur in der **Säule 2 (bio-naFe)** vollständig. Im Ablauf der **Säule 1 (bio-GG)** wurden nach dem 7. ausgetauschten Porenvolumen steigende Urankonzentrationen analysiert. Diese erreichten nach dem 9. ausgetauschten Porenvolumen einen Maximalwert von 4,4 mg U/L und sanken – korrelierend mit den abnehmenden Fe(II)-Konzentrationen – bis zum Versuchsende auf 2 mg U/L ab. Damit könnte eine gesteigerte Eisenphasenfällung den Uranrückhalt positiv beeinflusst haben.

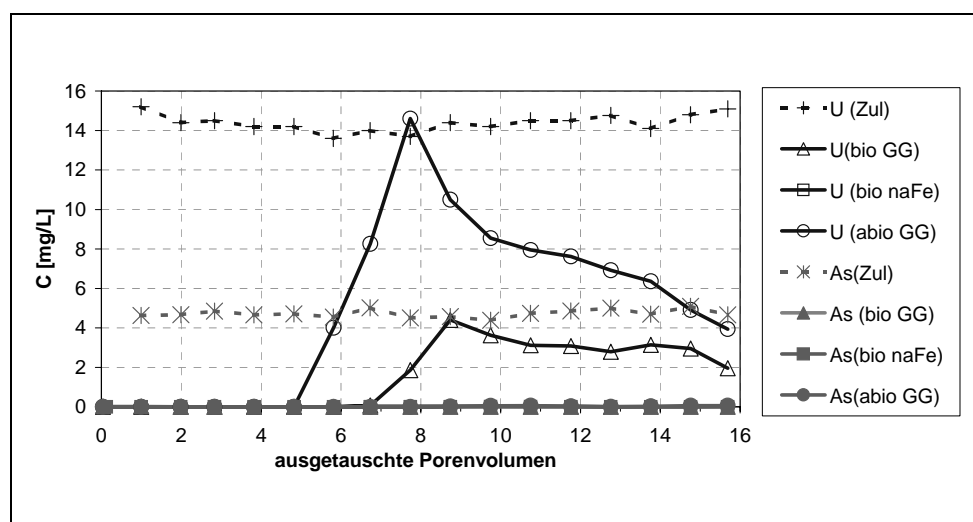


Abb.4.4.2-10

As- und U- Konzentrationsentwicklung in den Großsäulen

In der **Säule 3 (abio-GG)** waren bereits nach dem 5. ausgetauschten Porenvolumen steigende Urankonzentrationen im Säulenablauf zu beobachten. Der Urandurchbruch erreicht nach dem 8. ausgetauschten Porenvolumen, nach dem auch das geringste Redoxpotential (208 mV) gemessen wurde, mit 14,6 mg U/L das Zulaufniveau. In diesem, kurzzeitig leicht reduzierten Milieu (E_h ca. 200 mV, pH 6,6) war die Eisenhydroxid-Bildung offenbar nicht effektiv bzw. standen damit keine Sorptionsplätze für Uran zur Verfügung. Nachdem das Redoxpotential im weiteren Versuchsverlauf das Zulaufniveau (480 mV) erreichte, sanken die Uran-Ablaufkonzentrationen bis auf 4 mg/L ab. Anhand der Speziationsdiagramme für die im Modellsystem übersättigten Eisen-Phasen und Uran (Abb. 4.3.1-4) wird ersichtlich, dass bei diesem Redoxpotential Eisen(III)hydroxide übersättigt sind und damit für die Immobilisierung der überwiegend vorliegenden $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ -Spezies zur Verfügung stehen.

Porenwasser- und Sedimentanalysen Nach dem Versuchsende wurden die Säulen unter Gewinnung von Porenwässern und Sedimentproben schichtweise ausgebaut (Abschnitt 3.3.3). Die gewonnenen Daten wurden über den Fließweg aufgetragen, wobei jeweils der erste und letzte dargestellte Wert dem Messwert in Zu- bzw. Ablauf der Säulen entspricht und von den Porenwasseranalysen durch gestrichelte Linien unterschieden wird.

In der **Säule 1 (bio-GG)** fand bereits auf den ersten 5 cm des Fließweges eine signifikante Milieureduktion (von 480 mV auf 190 mV) statt, die sich auf dem weiteren Fließweg bis auf 35 mV verminderte und auf die Korrosion des Graugusspulvers oder eine signifikante biolo-

gische Aktivität zurückzuführen ist (Abb. 4.4.2-11). Überraschenderweise wurde im Zulaufbereich auch eine Sulfatabnahme um 20 mg/L (von 240 mg/L auf etwa 220 mg/L) analysiert, die über den weiteren Fließweg um weitere 15 mg/L zunahm. Die Existenz einer aktiven, autotrophen Sulfatreduktion kann sowohl durch den Nachweis von Eisenmonosulfid (AVS-Sediment-Aufschlüsse) als auch von relativ hohen Lebendkeimzahlen autotropher, Sulfat reduzierender Bakterien (MPN aSRB) bestätigt werden. Lebendkeimzahlen, FeS-Gehalte bzw. E_h -Absenkung und Sulfatabnahme erreichten nach 15 cm Fließweg ein Maximum. In diesem Bereich war bereits im Versuchsverlauf die Ausbildung eisenreicher Zonen sichtbar. Das Ausbleiben einer messbaren Sulfatabnahme und die schwankenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Säulenablauf deuteten jedoch darauf hin, dass der überwiegende Anteil des Zulaufwassers diese eisenreichen, reduzierten Zonen mit aktiver Sulfatreduktion umströmt haben muss. Im Zulaufbereich fand eine fast vollständige Arsen-Immobilisierung und eine ca. 75%ige Uran-Immobilisierung (11 mg/L) statt. Auf dem weiteren Fließweg wurden noch etwa 15 % der Zulaufkonzentration (ca. 2 mg U/L) reduziert. Zudem stiegen die Fe(II)-Konzentrationen an, was auf eine aktive Eisenkorrosion bzw. eine limitierte Eisenphasen-Fällung hinweist.

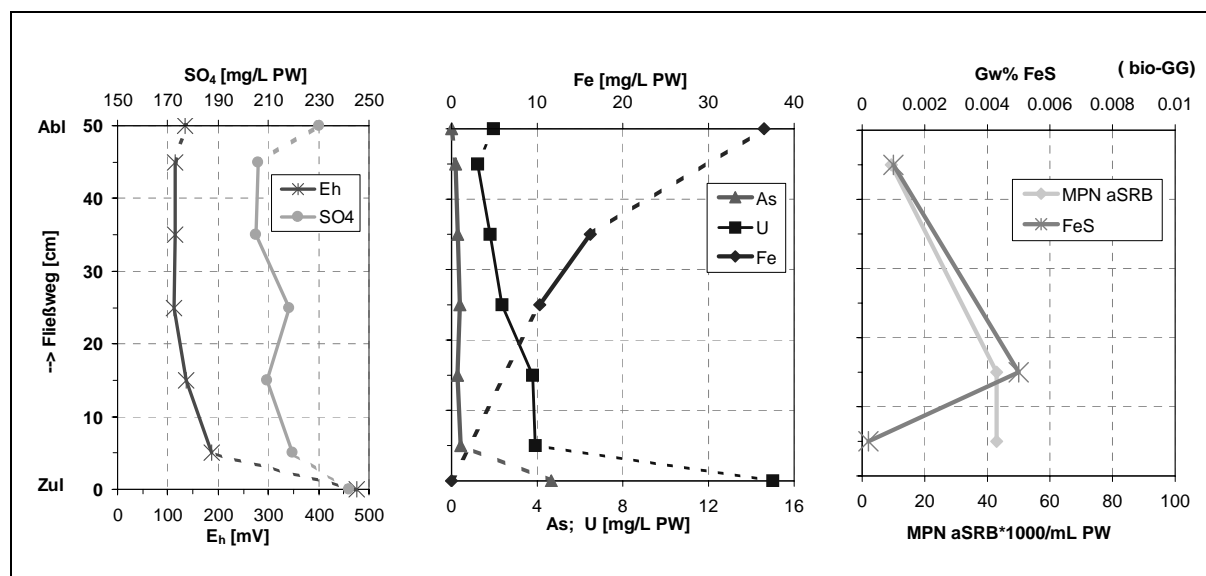


Abb. 4.4.2-11 Ergebnisse von Porenwasser- und FeS-Analysen über den Fließweg der Säule 1 (bio-GG)

Durch die sequentielle Extraktion von Sedimentproben aus dem Zulaufbereich (5 und 15 cm des Fließweges) bzw. dem Ablaufbereich (45 cm Fließweg) sollten abschließend Aussagen über die Bindungsformen von immobilisiertem Uran und Arsen getroffen werden. In der Abb. 4.4.2-12 ist die Arsen- und Uran-Bindungsverteilung über den Fließweg dargestellt. Wie bereits durch die Uran- und Arsenkonzentrationen der Porenwässern ermittelt, wurde der überwiegende Anteil der Schadstoffe bereits auf dem ersten Drittel des Fließweges zurückgehalten. Nach 5 cm Fließweg waren etwa 57 % des **Urans** (2,6 mg/100 g) mit leicht kristallinen Eisenhydroxiden assoziiert (Fraktion Va) und 38 % (1,7 mg/100g) wahrscheinlich wie in den Batchversuchen der Serie E spezifisch gebunden oder in oberflächennahen Bindungspositionen von Eisenoxiden okkludiert (Fraktion IIIa). Nach 15 cm Fließweg waren 37 % (0,8 mg/100g) an leicht kristalline Eisenhydroxide und 57 % (1,3 mg/100g) spezifisch bzw. an Eisenoxide gebunden. Die geringen Urangelhalte im Sediment des Säulenablaufes (45 cm)

waren vorwiegend spezifisch oder an Eisenoxide gebunden (71 % bzw. 0,7 mg/100 g). Die Veränderung der Uran-Bindung korreliert mit dem über den Fließweg sinkenden O₂-Angebot. Eisenoxide wie z.B. Hämatit waren bereits im unbeeinflussten Graugusspulver enthalten. **Arsen** wurde nach 5 cm Fließweg zu etwa 75 % (1,4 mg/100g) an leicht kristalline Eisenhydroxide sorbiert und zu 19 % (0,34 mg/100g) an amorphe Eisenhydroxide (Fraktion IV). Nach 15 cm wurde eine ähnliche Arsen-Bindungsverteilung ermittelt. Nach 45 cm waren 93 % (0,2 mg/100g) des Arsens mit den leicht kristallinen Eisenhydroxiden assoziiert. Bei keiner Extraktion konnte eine sulfidische Bindung von Arsen und Uran nachgewiesen werden. Das gebildete Eisenmonosulfid wurde höchstwahrscheinlich schon in der Fraktion Va (zur Extraktion leicht kristalliner Eisenhydroxide) aufgelöst. Zudem waren die mittels AVS analysierten FeS-Gehalte (max. 0,005 Ma% FeS) gegenüber den extrahierten Eisenhydroxiden (0,1-0,13 Ma% als FeOOH) sehr gering, so dass deren Beitrag zur Schadstoffimmobilisierung nur minimal sein könnte. Weiterhin ist, wie im Anhang A1-2.3 dokumentiert, insbesondere die Selektivität der NH₄OAc-Lösung (Fraktion IIIa) nur eingeschränkt gegeben ist. So konnte in einem versuchsbegleitenden Test gezeigt werden, dass NH₄OAc u.a. in der Lage ist, reduziertes Uran zum Teil wieder aufzulösen.

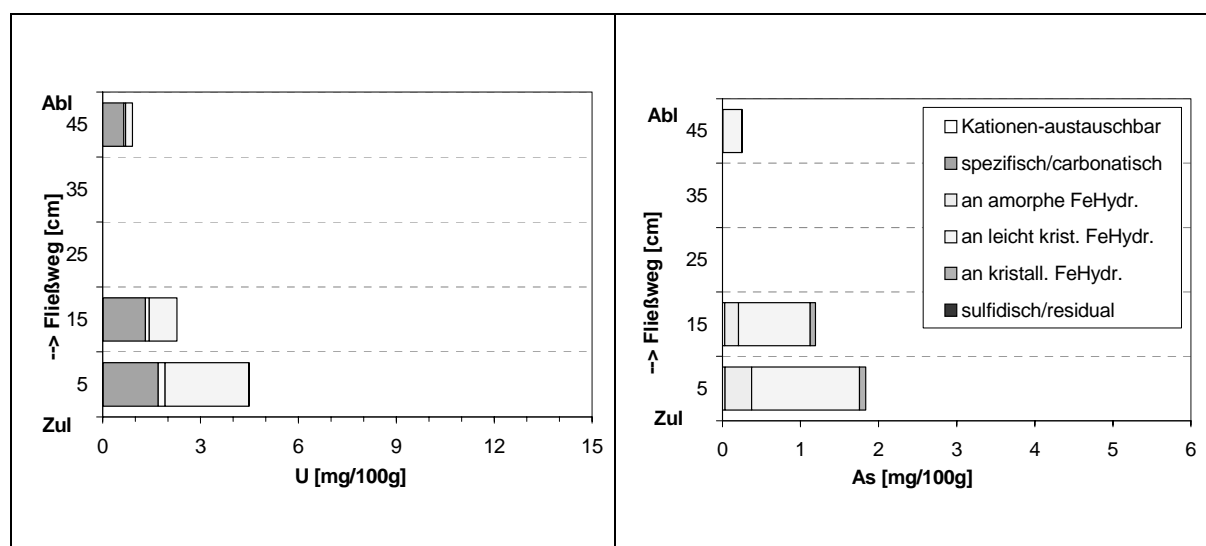


Abb. 4.4.2-12 Säule 1 (bio-GG), seq. Extraktionen: U-Bindungsformen (links), As-Bindungsformen (rechts)

In der **Säule 2 (bio-naFe)** fand die intensivste Milieureduktion (von 480 mV auf 120 mV) bereits auf den ersten 5 cm Fließweg statt (Abb. 4.4.2-13). Über den gesamten Fließweg wurden im Porenwasser abnehmende Sulfatkonzentrationen analysiert. Die nachgewiesenen FeS-Gehalte und sowie die Lebendkeimzahlen autotropher Sulfat reduzierender Bakterien (MPN aSRB) waren im Zulaufbereich am höchsten. Diese Werten indizieren wie die abnehmenden Sulfatkonzentrationen und zunehmenden $\delta^{34}\text{S}$ -Gehalte im Säulenablauf eindeutig eine aktive autotrophe Sulfatreduktion. Im Säulenablaufbereich (45 cm) wurde eine verminderte biologische Aktivität (MPN aSRB) ermittelt, die von einem höheren E_h -Wert (ca. 300 mV) begleitet wurde. Möglicherweise kam es hier über den Säulenablauf zu einem diffusiven O₂-Eintrag und damit zu einer anteiligen FeS-Rückoxidation. Bei Säulenausbau fielen nur im unmittelbaren Ablaufbereich rostrote Präzipitate auf.

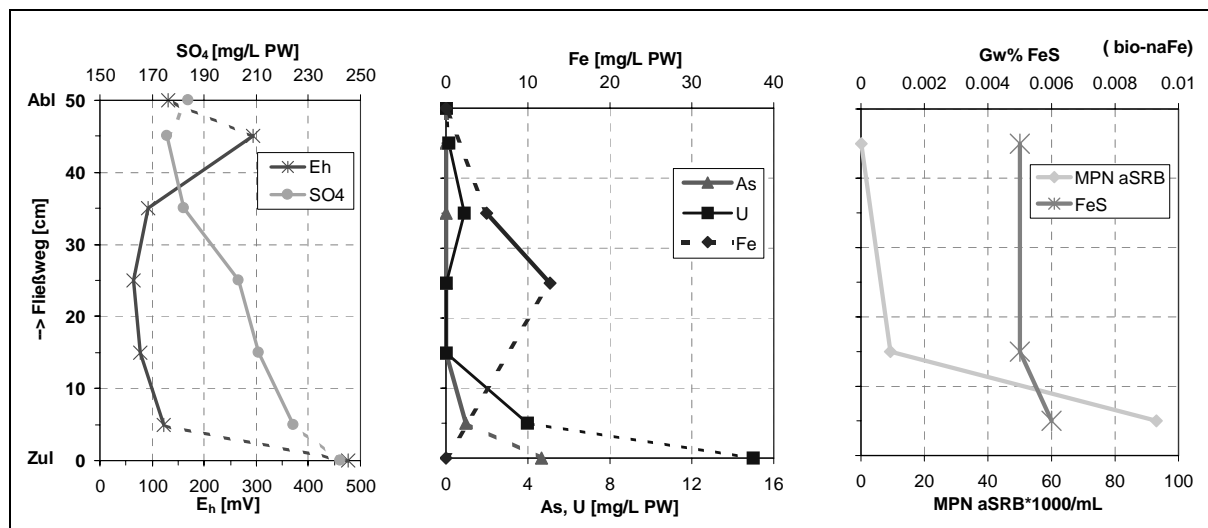


Abb. 4.4.2-13 Porenwasseranalysen und FeS-Gehalte über den Fließweg der Säule 2 (bio-naFe)

Über die gesamte Versuchszeit wurden etwa 900 mg SO₄ reduziert, womit unter Annahme einer, in der Säule 2 (6,17 g Quarzsand) gleichmäßig verteilten Eisenmonosulfid-Fällung etwa 0,0134 Ma% FeS entstanden sein müssten. Die tatsächlich analysierten FeS-Gehalte (0,005 – 0,006 Ma%) lagen unter diesem Wert, wofür eine inhomogene FeS-Verteilung in der Säule oder eine anteilige Rückoxidation vor der Analyse verantwortlich sein könnte. Von den Sedimentproben nach 5, 15 und 45 cm Fließweg wurden zusätzlich die ³⁴S/³²S-Verhältnisse im chromreduzierbaren Schwefel (FeS₂ und S⁰) bestimmt (Anhang A-1 2.3). Da eine FeS₂-Bildung innerhalb der Versuchszeit von 112 Tagen relativ unwahrscheinlich ist, müssen die nach 5 und 15 cm analysierten δ³⁴S-Werte dem elementaren Schwefel zugeschrieben werden. Dieser war ³⁴S-abgereichert, womit er aus einer unvollständigen Rückoxidation des bei der Sulfatreduktion gebildeten Eisenmonosulfids stammen muss. Die δ³⁴S-Werte des analysierten S⁰ (-6,35 ‰ bzw. -6,78 ‰) entsprachen etwa dem Wert, der sich aus dem Fraktionierungsfaktor (-30 ‰; Abb.4.4.2-9) und dem δ³⁴S-Wert des im Ablauf der Säule 2 analysierten, residualen Sulfates (22,4 ‰) ergab. Anhand der isotopischen Zusammensetzung des Sulfat-Schwefels im Sediment kann eine vollständige Rückoxidation des gebildeten FeS bzw. S⁰ zu Sulfat ausgeschlossen werden, da der δ³⁴S-Wert dem aquatischen Ausgangssulfat entspricht.

Die Arsen- und Uran-Gehalte des Zulaufwassers wurden, korrelierend mit der intensiven Milieureduktion und der nachgewiesenen, hohen biologischen Aktivität, auf dem ersten Drittel des Fließweges (bis 15 cm) vollständig immobilisiert. Mittels sequentieller Extraktion von Sedimentproben des Fließweges kann die bereits durch Porenwasseranalysen indizierte Arsen- und Uranverteilung in der Säule 2 (bio-naFe) bestätigt werden, die Schadstoffe wurden nahezu vollständig auf den ersten 5 cm Fließweg zurückgehalten. In der Abb. 4.4.2-14 ist die Arsen- und Uran-Bindungsverteilung über den Fließweg dargestellt. **Uran** wurde zu 49 % (5,2 mg/100g) carbonatisch bzw. spezifisch gebunden (Fraktion IIIa) und zu 41 % (4,4 mg/100g) in der Fraktion Va (zur Auflösung leicht kristalliner Eisenhydroxide) extrahiert. Aufgrund der gemessenen pH-Werte (pH ≥ 8) und der Ca- und TIC-Abreicherung aus der aquatischen Phase (Abb. 4.6.1-5) kann in der Säule 2 (bio-naFe) eine geringfügige Fällung von Calcit stattgefunden haben. Mit den in den NH₄OAc-Fractionen (IIIa) extrahierten Uran- und CaCO₃-Gehalten (0,005 – 0,012 Ma% U bzw. 0,012 – 0,022 Ma%

CaCO₃) würden etwa 420 – 545 g U/kg CaCO₃ zurückgehalten werden. Von (Abdelouas, 1998) wird ein Maximalgehalt von 0,4 g U/kg CaCO₃ angegeben, womit eine Sorption oder Mitfällung mit Calcit keinesfalls der dominierende Uran- Rückhalteprozess sein kann. Denkbar wäre eine Sorption oder Mitfällung von Uran mit Fe(II)/Fe(III)-Phasen, da die Fraktion IIIa neben Uran lediglich signifikante Eisengehalte (0,095 mmol Fe(II)/100g Sediment bzw. 0,065 mmol Fe(III)/100g Sediment) enthielt.

Arsen war zu 41 % (1,5 mg/100g) an amorphe Eisenhydroxide (Fraktion IV) und zu 54 % (1,92 mg/100g) an leicht kristalline Eisenhydroxide gebunden. Wie bei den sequentiellen Extraktionen von Sedimentproben der Säule 1 (bio-GG), in der sich ebenfalls ein leicht reduziertes Milieu und damit reduzierte Phasen gebildet hatten, ist die Belastbarkeit der ermittelten Schadstoff -Bindungsverteilung nur eingeschränkt gegeben, da das Verfahren nach (Zeien, 1995) für oxidierte Proben entwickelt wurde. Das bei der Sulfatreduktion gebildete Eisenmonosulfid und die damit assoziierten Arsen- bzw. Urangelhalte werden voraussichtlich schon in der Fraktion Va (zur Auflösung leicht kristalliner Eisenhydroxide) extrahiert. Zudem sind die analysierten Eisensulfidgehalte (0,005 – 0,006 Ma%) gegenüber den ermittelten Eisenhydroxid-Gehalten (0,14 – 0,4 Ma% als FeOOH) vernachlässigbar gering.

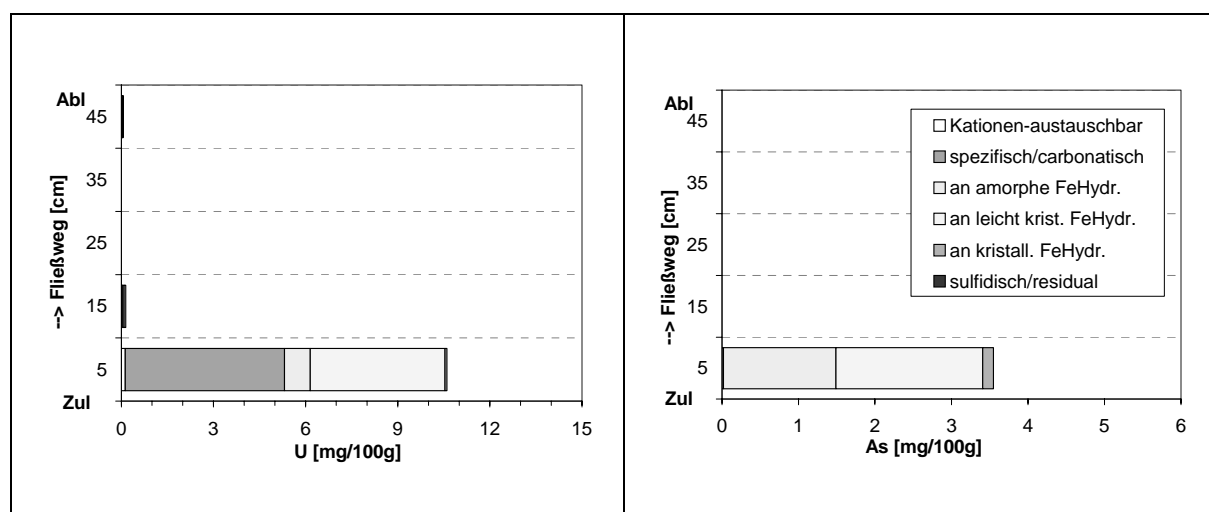


Abb. 4.4.2-14 Säule 2 (bio-naFe), seq. Extraktionen: Uran- (links) und Arsen-Bindungsformen (rechts)

In der **Säule 3 (abio-GG)** wurde bei der Analyse von Porenwässern und Sedimentproben eine maximale Redoxpotential-Absenkung von 480 mV auf 190 mV analysiert (Abb. 4.4.2-15). Die maximale Sulfatabnahme von 240 mg/L auf 223 mg/L liegt knapp unterhalb der Fehlergrenze der ICP-Messung ($\pm 5\%$ bzw. 12 mg/L), womit nicht von einer signifikanten Sulfatreduktion ausgegangen werden kann. Arsen wurde auf den ersten 5 cm des Fließweges bereits vollständig immobilisiert, Uran zu etwa 85 %. Die Uran- Konzentration stieg auf dem weiteren Fließweg von 2,4 auf 3,6 mg/L an, was z.B. auf eine Uran-Freisetzung infolge der Reduktion des Eisenoxides Hämatit (das bereits im unbeeinflussten Graugusspulver enthalten war) zurückgeführt werden könnte. Durch die sequentielle Extraktion der Sedimentproben aus der Säule 3 (abio-GG) konnte nachgewiesen werden, dass Uran und Arsen wie in den Säulen 1 und 2 überwiegend im Zulaufbereich zurückgehalten wurden. Die Abb. 4.6.1-16 enthält eine Darstellung der Uran- und Arsen- Bindungsformen über den Fließweg.

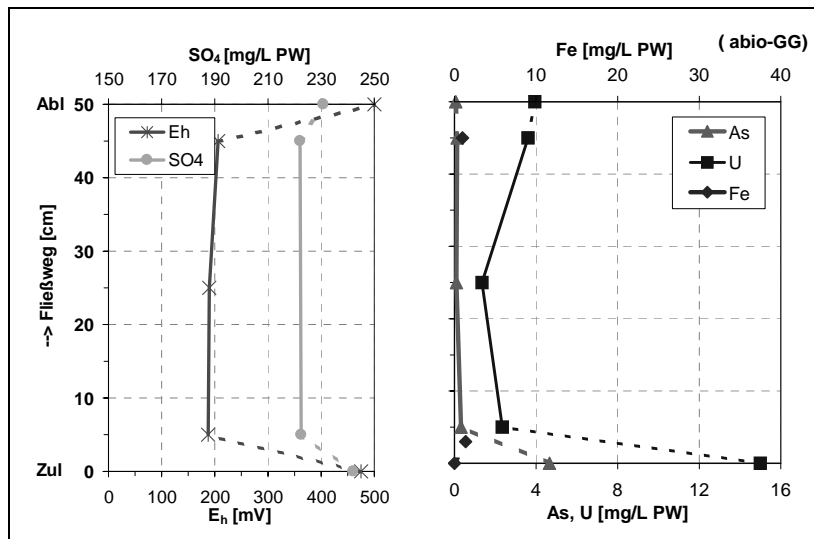


Abb. 4.4.2-15

Porenwasseranalysen über den Fließweg der Säule 3 (abio-GG)

Uran wurde zu 80 % (11,2 mg/100g) an leicht kristalline Eisenhydroxide und zu 15,4 % (2,2 mg/100g) spezifisch bzw. an Eisenoxide sorbiert. Auf dem weiteren Fließweg war das zurückgehaltene Uran fast ausschließlich spezifisch bzw. an Eisenoxide gebunden. **Arsen** war nach 5 cm Fließweg zu 84,2 % (4,2 mg/100g) an leicht kristalline Eisenhydroxide und zu 12,3 % (0,6 mg/100g) an amorphe Eisenhydroxide gebunden. Das auf dem weiteren Fließweg immobilisierte Arsen wurde nahezu vollständig an leicht kristalline Eisenhydroxide sorbiert. Das Ergebnis der Extraktion zeigt, das Arsen gegenüber Uran bevorzugt an den Eisenhydroxiden sorbiert wird, wenn deren Gehalt limitiert ist. Der Anhang A3 enthält für alle sequentiellen Extraktionen, die an Sedimentproben der Säulen 1 bis 3 durchgeführt wurden, eine detaillierte Auswertung.

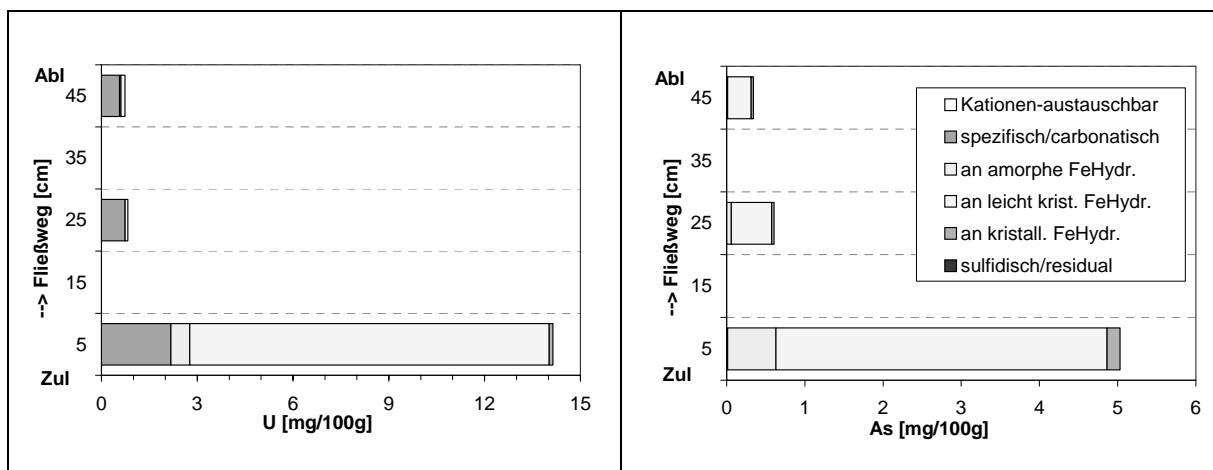


Abb. 4.4.2-16 Säule 3 (bio-GG), seq. Extraktionen: U-Bindungsformen (links), As-Bindungsformen (rechts)

4.4.3 Modellgestützte Verifikation des Säulenversuches 2 (bio-naFe)

Aufbau des Transportmodells Um die durch Eisenpartikel-Injektion und autotrophe Sulfatreduktion induzierten Prozesse am Beispiel der Säule 2 (bio-naFe) modellgestützt abbilden zu können, musste zunächst ein geohydraulisches Transportmodell aufgebaut werden. Hierfür wurde der im Vorfeld des Durchströmungsversuches aufgenommene Tracer-

durchbruch genutzt (Anhang A-5). Der steile Tracerdurchbruch indizierte für den eingebauten Quarzsand eine vollständig strömungswirksame Porosität ($n = n_{\text{eff}}$).

Die beste Übereinstimmung der Simulation mit den Messwerten konnte unter Ansatz eines longitudinalen Dispersionskoeffizienten α_L von 0,1 cm erzielt werden. Das Transportmodell konnte somit zur Abbildung der Prozesse im Durchströmungsversuch verwendet werden, wobei die Anzahl der Zeitschritte noch entsprechend zu erhöhen war. Die Abb. 4.4.3-1 enthält das für die Säule 2 (bio-naFe) aufgebaute, geohydraulische Transportmodell und den damit simulierten Tracerdurchbruch, im Abschnitt 3.4 wurde u.a. der Aufbau des Transportmodells beschrieben.

Da für eine stabile Lösung der Transportgleichung (Abschnitt 3.4.2, Gl. 3.4.2a) mit dem geringen Dispersionskoeffizienten $\alpha_L = 0,1$ cm eine sehr feine Diskretisierung bzw. die Unterteilung der 50-cm-Versuchssäule in 250 Zellen notwendig war, ergaben sich sehr lange Simulationszeiten. Um diese zu verkürzen, wurde die Parameteranpassung im Stofftransportmodell nicht mit dem Modul TRANSPORT, sondern mit dem Modul ADVECTION durchgeführt. Während mit dem Modul TRANSPORT advektiver und dispersiver Transport simuliert wird, erfolgt mit dem Modul ADVECTION nur die Berechnung eines advektiven Transports. Die Abb. 4.4.3-1 enthält neben dem Ergebnis der Transportmodellierung mit dem TRANSPORT-Modul auch die mit dem Modul ADVECTION simulierte Tracerdurchbruchkurve. Beim Vergleich der beiden Simulationsergebnisse wird ersichtlich, dass sich ohne Ansatz der Dispersion (ADVECTION-Modul) kein wesentlich anderes Ergebnis als unter Berücksichtigung der geringfügigen Dispersion (TRANSPORT-Modul) ergibt.

Nach der Parameteranpassung im Stofftransportmodell wurde eine abschließende Simulation mit dem Modul TRANSPORT, d.h. unter Berücksichtigung der Dispersion durchgeführt. Die Simulationsergebnisse konnten damit jeweils vergleichend zu der rein advektiven Stofftransportmodellierung dargestellt werden.

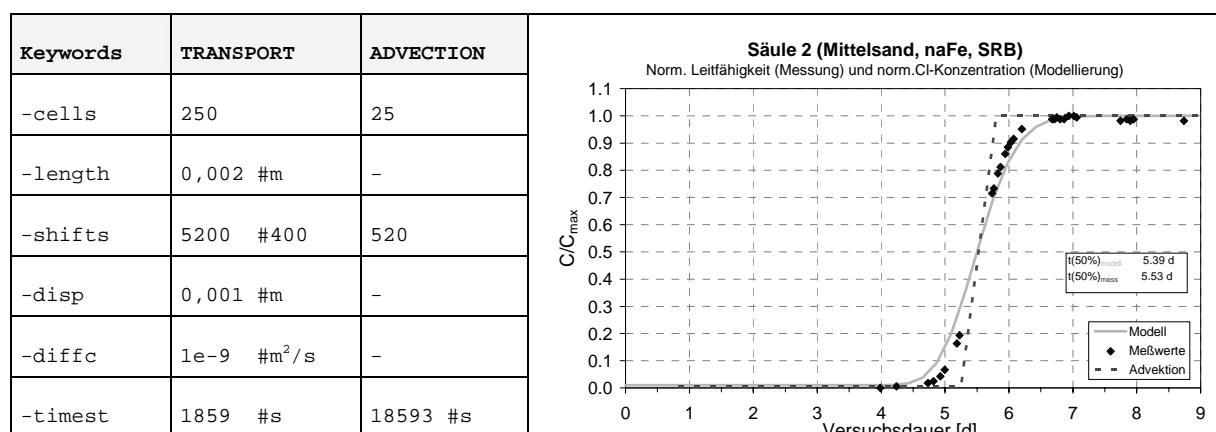


Abb. 4.4.3-1 Säule 2: Anpassung von Transport- bzw. Advektions-Modul, Abbildung des Tracerdurchbruchs

Aufbau des Stofftransportmodells Bei der Abbildung des Stofftransportes in der Säule 2 galt es, die Kinetik der systemdominierenden Reaktionen (Eisenkorrosion und autotrophe Sulfatreduktion) zu beschreiben und die daraus resultierenden Sekundärmineral- Fällungen einzugrenzen. Der verwendete Quarzsand wurde dabei über das Modul EXCHANGE mit der mittleren Kationenaustauschkapazität und -Belegung beschrieben, die durch sequentielle Ex-

traktion von Teilproben nach Versuchsende ermittelt wurde. Der Aufbau der verwendeten Module sowie die Ermittlung der erforderlichen Parameter ist im Abschnitt 3.4.2 beschrieben.

Für das in die Säule 2 eingebaute Quarzsand-nano-Eisen-Gemisch wurde eine **Kationenaustauschkapazität** von 0,52 mmol(eq)/100g angesetzt. Gemäß Gl. 3.4.2e (Abschnitt 3.4.2) ergab sich mit einer Lagerungsdichte von $\rho_{tr} = 1,79 \text{ g/cm}^3$ und einer Porosität von $n = 0,36$ eine Kationenaustauschkapazität von 0,0258 mol/L, die im PhreeqC-Modul EXCHANGE angesetzt werden konnte. Die Belegung des Kationenaustauschers wurde mit den experimentell bestimmten Gehalten definiert. Die Tab. 4.4.3-2 enthält die für das PhreeqC-Modul umgerechneten Gehalte.

Tab. 4.4.3-2 Ermittlung der Kationenaustauscher-Belegung für das Modul EXCHANGE

Austauscherspezies	Größe [mol/L Porenwasser]
CaX2 = $0,5506 \cdot 0,0258 / 2 =$	$7,10 \cdot 10^{-3}$
MgX2 = $0,2009 \cdot 0,0258 / 2 =$	$2,59 \cdot 10^{-3}$
FeX2 = $0,0976 \cdot 0,0258 / 2 =$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
MnX2 = $0,0449 \cdot 0,0258 / 2 =$	$5,79 \cdot 10^{-4}$
NaX = $0,0706 \cdot 0,0258 / 1 =$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
KX = $0,0355 \cdot 0,0258 / 1 =$	$9,16 \cdot 10^{-4}$

Die kurzzeitige und intensive **Korrosion des nano-Eisens** wurde bereits in der Batchversuchsserie D nachgewiesen. Innerhalb der ersten zwei Versuchswochen wurde im Ablauf der Säule 2 ein signifikanter Gasaustritt visualisiert, der mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die H₂-Bildung bei der Korrosion des nano-Eisens verursacht wurde. Zudem wurden in dieser Zeit im Säulenablauf pH-Werte > 9 analysiert. Aufgrund dieser Tatsachen und der in den Batchtests nachgewiesenen hohen Korrosionsgeschwindigkeit wurde für die Säule 2 die Annahme getroffen, dass das gesamte zugesetzte nano-Eisen innerhalb der ersten 14 Tage ($t_{\text{Korrosion}} = 14\text{d} = 1.209.600 \text{ s}$) vollständig korrodiert wurde. Gemäß Gl. 3.4.2f (Abschnitt 3.4.2) ergab sich damit eine Korrosionsrate (in mol/(L Porenwasser*s)) von:

$$m_{0,Fe} = \frac{2 \text{ gnaFe} / \text{kg}}{55,85 \text{ g} / \text{mol}} * \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} * \frac{1,79 \text{ g} / \text{cm}^3}{0,36} * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,178 \text{ mol} / \text{L} \quad (\text{Gl. 4.4.3a})$$

$$\text{rateFe} = \frac{m_{0,Fe}}{t_{\text{Korrosion}}} = \frac{0,178 \text{ mol} / \text{L}}{1.209.600 \text{ s}} = 1,47 * 10^{-7} \text{ mol} / (\text{L} * \text{s}) \quad (\text{Gl.4.4.3b})$$

Zur Abbildung der **H₂- und CO₂-Direktgaseinspeicherung** wurden die Gasphasen H₂ und CO₂ im Modul PHASES als Gleichgewichtsphase angesetzt. Dabei wurde die Abbildung der im Säulenablauf gemessenen Redoxpotentiale zur **Anpassung des H₂-Partialdruckes** im Gleichgewicht mit dem Porenwasser genutzt. Ohne die Möglichkeit einer H₂-Entfernung aus dem Porenwasser wurden infolge der intensiven Eisenkorrosion zu Versuchsbeginn (und der damit verbundenen, intensiven H₂-Produktion) für den Säulenablauf Redoxpotentiale von

etwa -200 mV simuliert. Die im Ablauf analysierten Redoxpotentiale von etwa +100mV konnten nur mit einem sehr geringen H_2 -Partialdruck ($\log(p_{H_2}) = -20$) abgebildet werden. Der modellgestützt ermittelte, niedrige H_2 -Partialdruck (bzw. damit das gemessene höhere Redoxpotential) muss durch die Entgasung bzw. eine mikrobielle Verwertung des Wasserstoffes entstanden sein, der bei der nano-Eisen-Korrosion produziert wurde. Demnach wurde auch das in die Säule eingespeicherte H_2 sofort durch autotrophe Bakterien verwertet.

Zur **Anpassung des CO_2 -Partialdruckes** im Gleichgewicht mit dem Porenwasser wurde die Abbildung der im Säulenablauf analysierten TIC- und Calcium-Konzentrationen genutzt. Hierbei konnte jeweils mit einem gegenüber Atmosphärendruck geringfügig erhöhten CO_2 -Partialdruck ($\log(CO_2) = -2,6$) eine zufrieden stellende Anpassung der Messwerte erzielt werden. Der modellgestützt ermittelte CO_2 -Partialdruck würde einem CO_2 -Gehalt von 0,25 % des Porenraumes entsprechen, welcher in der Größenordnung der experimentell ermittelten CO_2 -Sättigung des Porenraumes von 0,6 % lag (Abschnitt 3.3.3 und 4.3.4). Bei der Stofftransportmodellierung wurde der pH-Wert durch den modellgestützt ermittelten, erhöhten CO_2 -Partialdruck auf etwa pH 7,8 gesenkt. Das entsprach im ersten und letzten Versuchsdrittel nicht den im Säulenablauf gemessenen pH-Werten. Vermutlich war in diesen Versuchsphasen der CO_2 -Partialdruck niedriger, womit der höhere pH-Wert bzw. die höhere Ca- und TIC-Abreicherung aus der aquatischen Phase möglich wurde. Als Ursache für den niedrigeren CO_2 -Partialdruck bzw. die höheren pH-Wert im Säulenablauf kommen die intensive Eisenkorrosion bzw. H_2 -Produktion in der ersten Versuchsphase bzw. die erhöhte H_2 -Einspeicherung bzw. entsprechend gesteigerte, mikrobiologische Aktivität in der letzten Versuchsphase in Frage.

Da es im Modell nicht möglich war, den CO_2 -Partialdruck über die Versuchszeit zu variieren, konnte mit der resultierenden, ungenauen pH-Wert-Anpassung auch die entsprechende Ca- und TIC-Abreicherung durch $FeCO_3$ - bzw. $CaCO_3$ -Fällung im ersten und letzten Versuchsdrittel nicht exakt simuliert werden. Die Abb. 4.4.3-3 bis -6 zeigen die Simulationsergebnisse des Stofftransportmodells vergleichend zu den im Säulenablauf der Säule 2 (bio-naFe) analysierten pH-, E_h -, TIC- und Ca-Messwerten. Neben der rein advektiven Stofftransportmodellierung (durchgezogene Linien) werden mit gebrochenen Linien die Simulationsergebnisse bei Berücksichtigung eines geringfügigen, dispersiven Stofftransportes dargestellt.

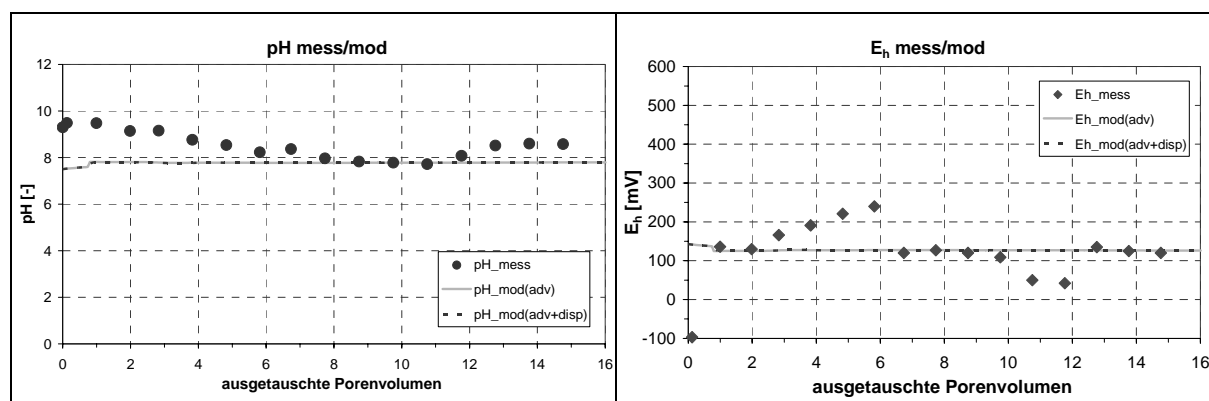


Abb.4.4.3-3 Modellgestützte pH-Wert Anpassung für den Ablauf der Säule 2 (bio-naFe)

Abb.4.4.3-4 Modellgestützte E_h -Wert Anpassung für den Ablauf der Säule 2 (bio-naFe)

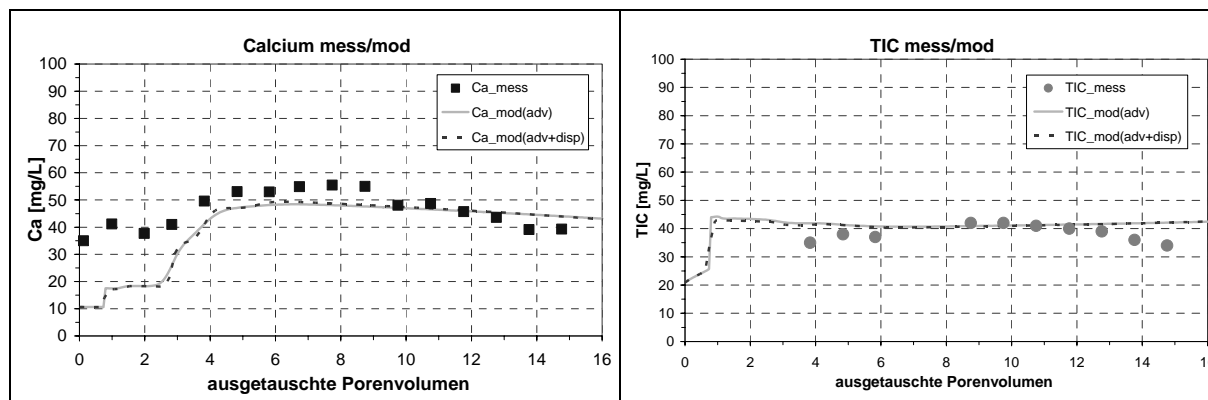


Abb.4.4.3-5 Modellgestützte Anpassung der Ca-Konzentrationen für den Ablauf der Säule 2 (bio-naFe) **Abb.4.4.3-6** Modellgestützte Anpassung der TIC-Konzentrationen für den Ablauf der Säule 2 (bio-naFe)

Infolge von Eisenkorrosion und Sulfatreduktion waren die Mineralphasen **Siderit**, **Calcit** und **Eisenmonosulfid** übersättigt. Mit der Zulassung einer **Fällung** dieser Mineralphasen im Modul EQUILIBRIUM_PHASES konnte korrelierend mit den entsprechenden Messwerten ein vollständiger Rückhalt der im Versuch produzierten Fe^{2+} - und HS^- -Ionen simuliert werden. Zudem ließ sich mit Hilfe der Stofftransportmodellierung zeigen, dass das bei der intensiven naFe-Korrosion zu Versuchsbeginn produzierte Fe^{2+} durch Siderit-Fällung vollständig in der Säule zurückgehalten wurde. Siderit wirkte demnach als Fe^{2+} -Speicher, der zugunsten einer späteren Eisenmonosulfid-Fällung wieder anteilig aufgelöst werden konnte. Der modellgestützt ermittelte maximale FeS-Gehalt von 0,011 g/100g stimmte relativ gut mit der FeS-Menge überein, die nach Versuchsende durch AVS-Aufschlüsse analysiert wurde (0,006 g/100g).

Die Calcium-Konzentrationen im Säulenablauf konnten mit der Simulation der Calcit-Fällung nach dem vierten ausgetauschten Porenvolumen zufriedenstellend angepasst werden (Abb. 4.4.3-5). Zu Versuchsbeginn wurden dagegen niedrigere Calcium-Konzentrationen simuliert als gemessen, was mit einer ungenauen Beschreibung des Kationenaustauschers erklärt werden kann. Die Abb. 4.4.3-7 veranschaulicht die simulierte Fällung bzw. Lösung der Mineralphasen Siderit, Calcit und Eisenmonosulfid über die Versuchszeit.

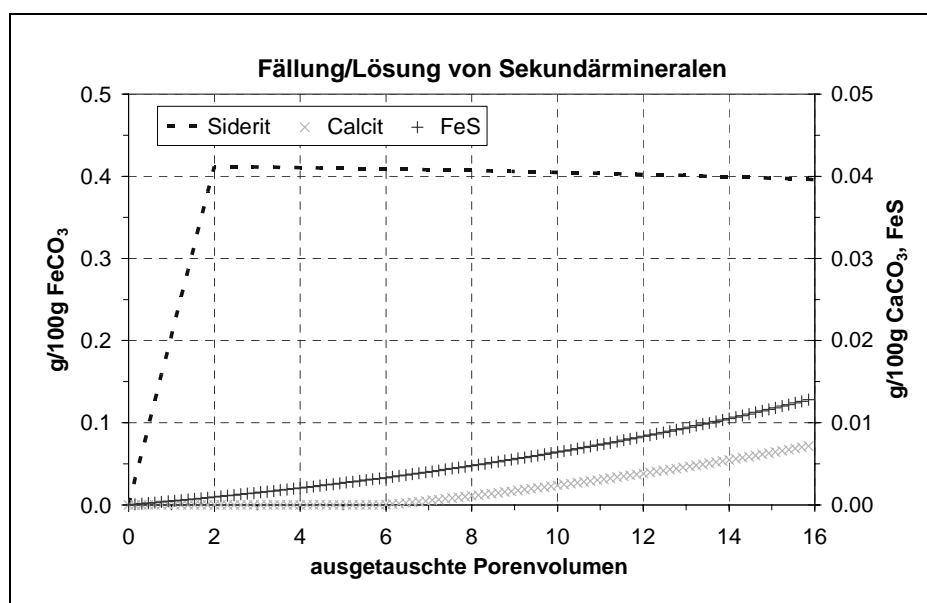


Abb. 4.4.3-7

Simulation der Fällung bzw. Lösung von Siderit, Calcit und Eisenmonosulfid, die in der Säule 2 durch naFe-Korrosion und Sulfatreduktion induziert wurde

Die autotrophe Sulfatreduktion, die im Versuchsverlauf aufgrund von mikrobiellem Wachstum und erhöhtem H_2 -Angebot geringfügig zunahm, wurde im Modell mit einer **Rate 0. Ordnung** und der Einführung eines ‚Wachstumsfaktors‘ abgebildet. Hierfür wurde mit Hilfe der Keywords `put` und `get` eine Schleife erzeugt, in der die Sulfatreduktionsrate in jedem Simulationsschritt mit dem Wachstumsfaktor $F_{\text{Advection}} = 1,00001$ multipliziert wurde. Bei der abschließenden Stofftransportmodellierung unter Nutzung des Transport-Moduls (mit der 10fach größeren Anzahl der Zellen bzw. der 10fach geringeren Anzahl der Zeitschritte) war ein entsprechend geringerer Wachstumsfaktor ($F_{\text{Transport}} = 1,00000003$) erforderlich, um die gemessenen Sulfatkonzentrationen abzubilden. Als Startwert wurde die Sulfatreduktionsrate verwendet, die zu Versuchsbeginn (bis zum vierten ausgetauschten Porenvolumen) im Säulenablauf ermittelt wurde:

$$\text{rateSR} = \frac{\text{Rate}[\text{mg}/(\text{L} * \text{d})]}{M_{\text{SO}_4}[\text{g}/\text{mol}] * 1000\text{mg}/\text{g} * 86400\text{s}/\text{d}} = \frac{3,46\text{mg}/(\text{L} * \text{d})}{96\text{g}/\text{mol} * 1000\text{mg}/\text{g} * 86400\text{s}/\text{d}}$$

$$\text{rateSR} = 4,17 * 10^{-10} \text{ mol}(\text{L Porenwasser} * \text{s}) \quad (\text{Gl.4.4.3c})$$

In der Abb. 4.4.3-8 ist die Simulation der über die Versuchszeit leicht zunehmenden, autotrophen Sulfatreduktion dargestellt. Dabei wurde die Simulation unter Berücksichtigung eines geringfügigen, dispersiven Transports wiederum mit einer gebrochenen Linie gekennzeichnet.

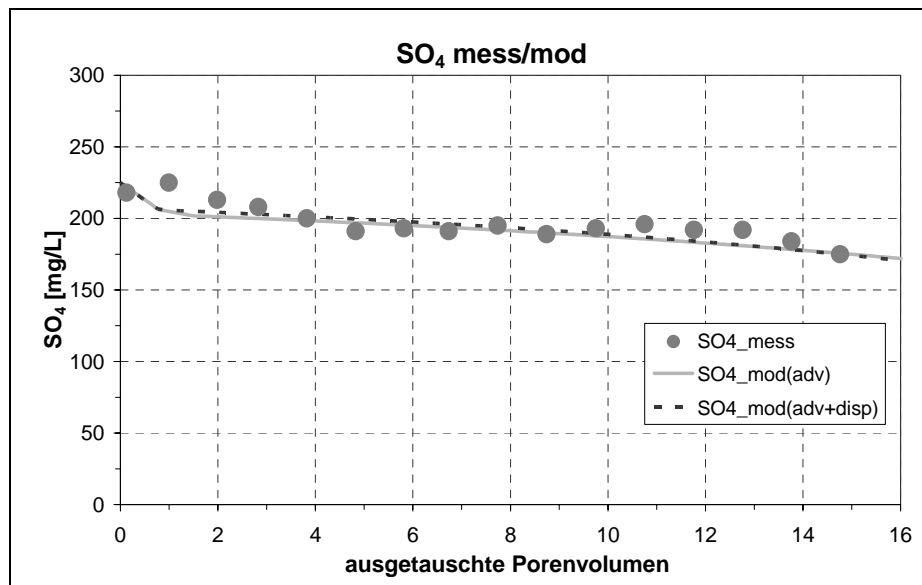


Abb. 4.4.3-8

Simulation der über die Versuchszeit geringfügig zunehmenden, autotrophen Sulfatreduktion in Säule 2

Arsenimmobilisierung Zur Eingrenzung möglicher Immobilisierungsprozesse für Uran und Arsen wurden nach dem Aufbau des Stofftransportmodells Szenarienrechnungen durchgeführt. Eine Arsen-Sorption an den amorphen, im Versuchsverlauf gebildeten Eisenmonosulfiden konnte im Modell nicht abgebildet werden, da in der verwendeten Datenbank nur Oberflächenkomplexierungs-Reaktionen für Eisenhydroxiden vorgesehen sind. Auch die Definition einer $FeAsS$ -Phase konnte nicht realisiert werden, da in der umgeschriebenen Datenbank keine Reaktionen mit Elektronenübergängen zugelassen wurden. Eine kinetische $FeAsS$ -Phasenfällung konnte ebenfalls nicht programmiert werden, das diese durch Kopplung mit der kinetischen Sulfatreduktion zu einem Simulationsfehler führte.

Eine Arsen-Fällung als Metakahlerit ($\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), wie sie im anaeroben Batchversuch mit nano-Eisen (D-2) röntgenografisch nachgewiesen werden konnte, könnte auch in den Säulenversuchen eine fast vollständige Arsen-Immobilisierung bewirkt haben. Da Metakahlerit nicht in der verwendeten Datenbank enthalten war, wurde es als neue Phase definiert, deren Gleichgewichtskonstante an die gemessenen Uran- und Arsen-Konzentrationen angepasst wurde (Abb. 4.4.3-9, modellierte Arsen-Ablauf-Konzentration $\approx 0,2 \text{ mg/L}$). Dieser Immobilisierungsprozess kann jedoch nur postuliert werden, da weder Literaturwerte oder experimentell ermittelte Sorptionsdaten für Metakahlerit vorlagen noch mineralogische Untersuchungen durchgeführt wurden, die dessen Bildung bestätigen konnten.

Uran-Immobilisierung Für die Immobilisierung von Uran wurde zunächst die Fällung einer Uran-haltigen Calcitphase geprüft. Hierfür wurde diese anhand der im Versuchsverlauf in der Säule 2 zurückgehaltenen Calcium- und Uran-Konzentrationen ($7,2 \text{ mmol Ca} + 1,4 \text{ mmol U} = 8,6 \text{ mmol}$ mit $84 \% \text{ Ca}$ und $16 \% \text{ U}$: $\text{Ca}_{0,84}(\text{UO}_2)_{0,16}\text{CO}_3$) im Modul PHASES neu definiert (Abschnitt 3.4.2, Abb. 3.4.2-6). Auch durch die Fällung dieser Phase konnte ein vollständiger Uranrückhalt auf den ersten 5 cm Fließweg simuliert werden (Abb. 4.4.3-10). Durch die Uranocalcit-Fällung würden etwa 13 mg Ca/L aus der Modellgrundwasser GWP5a abgereichert werden, was deutlich über dem analysierten Calcium- Rückhalt von etwa 4 mg/L lag. Zudem ist der Einbau von Uran in Aragonit oder Calcit zwar bekannt (Abdelouas, 1998), (Reeder, 2001), jedoch wurde ein maximaler U-Gehalt von $0,4 \text{ g/kg}$ dokumentiert. Der ermittelte Gehalt ($m_{\text{UO}_2}/m_{\text{ges}} = 43,2\text{g}/136,8\text{g} \approx 316\text{g/kg}$) liegt zwei Zehnerpotenzen über diesem Wert und ist damit kaum plausibel.

Mit einer Uran- Fällung als Metakahlerit konnte neben einem vollständigen Arsen-Rückhalt auch eine vollständige Uran- Immobilisierung simuliert werden (Abb. 4.4.3-9). Da diese Phase bereits im Batchversuch D-2 unter ähnlichen Milieubedingungen nachgewiesen werden konnte, war deren Bildung wahrscheinlich, konnte jedoch aufgrund fehlender mineralogischer Nachweise nicht nachgewiesen werden.

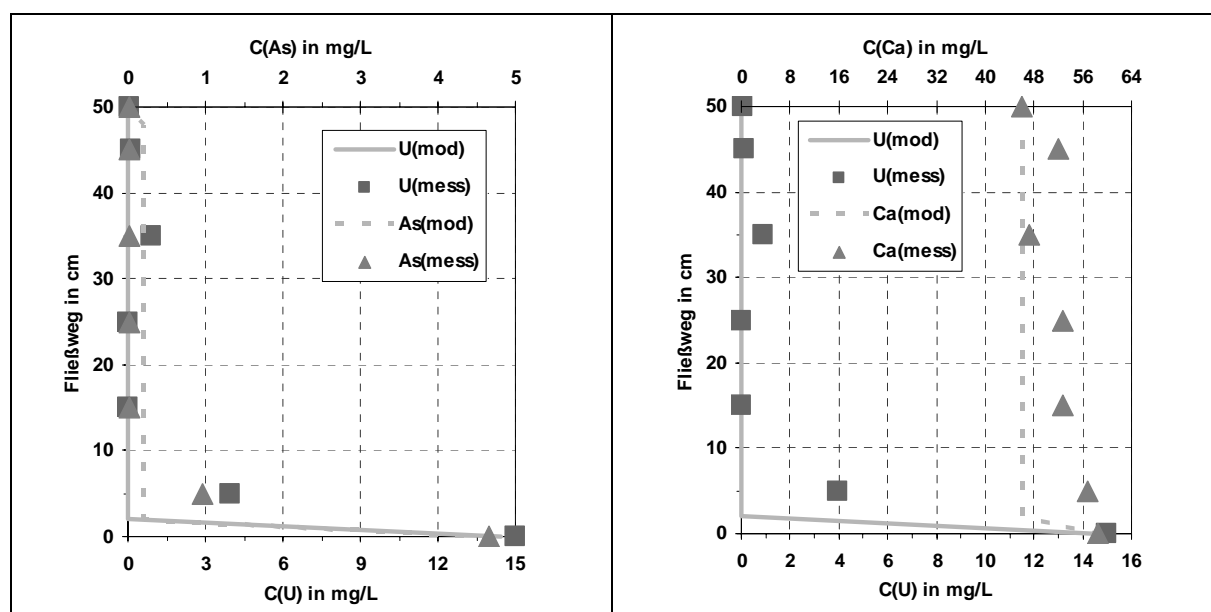


Abb. 4.4.3-9 Beispielhafte, modellgestützte Anpassung der U/As-Immobilisierung durch Metakahlerit-Fällung **Abb.4.4.3-10** Beispielhafte, modellgestützte Anpassung der U-Immobilisierung durch Uranocalcit-Fällung

4.4.4 Wesentliche Erkenntnisse aus den Bench-Scale-Versuchen

Durch den Zusatz von 0,6 Ma% eines 1:1 Gemisch von Graugusspulver und MnO_2 konnten im Säulenversuch VI innerhalb von 45 ausgetauschten Porenvolumen etwa 120 mg U und 580 Bq ^{226}Ra immobilisiert werden. Dabei war die Sorptionskapazität der Eisen- und Mangan(hydr)oxid-Phasen zu Versuchsende noch nicht erschöpft. Uran und Radium wurden an Eisenoxid-Phasen des Graugusspulvers (Hämatit bzw. Magnetit), neu gebildeten amorphen bzw. leicht kristallinen Eisenhydroxiden sowie Manganoxiden sorbiert.

Um die Wirkung der Korrosion injizierbarer Eisenmengen und einer autotrophen Sulfat-reduktion auf die As- und U-Immobilisierung zu prüfen, wurden drei Säulenversuche im Bench-Scale-Maßstab durchgeführt. In den Säulen 1 und 3 kamen 2 g Graugusspulver/kg Quarzsand, in der Säule 2 2 g nano-Eisen/kg Quarzsand zum Einsatz, da dieser Eisenmenge in den Injektionsversuchen injiziert werden konnte und den k_f -Wert der reaktiven Zone nicht wesentlich verminderte. Die Säulen 1 (bio-GG) und 2 (bio-naFe) wurden mit Sulfat reduzierenden Bakterien inokuliert, die aus dem Grundwasser des Referenzstandortes (IAA Lengendorf) angezogen wurden. Die Säule 3 (abio-GG) wurde als abiotischer Kontrollansatz geführt.

In der **Säule 1 (bio-GG)** kam es nach dem Austausch von vier Porenvolumen zu einer sichtbaren Verlagerung (Suffosion) von Graugusspartikeln und damit zur Ausbildung inhomogen verteilter, Fe-angereicherter Zonen. Der Prozess wurde von einer Erhöhung der hydraulischen Leitfähigkeit um eine halbe Zehnerpotenz begleitet. Über die Versuchszeit wurde durch erhöhte pH-Werte (1,4 – 0,5 pH-Einheiten), deutliche E_h -Absenkungen (von 480 auf 140 mV) und einen kontinuierlichen Fe(II)-Ausstrag (50 – 40 mg/L) im Ablauf der Säule eine relativ konstante Korrosion des Graugusspulvers indiziert. Es wurde keine signifikante Sulfatabnahme analysiert. Durch Porenwasseranalysen konnte jedoch gezeigt werden, dass die Fe-angereicherten Zonen Eisensulfid und aktive, autotrophe Sulfat reduzierende Bakterien enthielten. Offenbar hatte der größte Teil des Zulaufwassers diese reaktiven Zonen umströmt. Arsen wurde bis zum Versuchsende vollständig in der Säule zurückgehalten. Dagegen brachen nach dem 7. ausgetauschten Porenvolumen 4 – 2 mg U/L im Säulenablauf durch. Durch sequentielle Extraktion von Sedimentproben wurde ermittelt, dass die Schadstoffe vorwiegend auf den ersten 5 cm des Fließweges immobilisiert wurden. Arsen wurde größtenteils in der Fraktion zur Auflösung leicht kristalliner Eisenhydroxide (Va) nachgewiesen. Uran wurde in der Fraktion IIIa (zur Auflösung von spezifischen Bindungen und Eisenoxiden wie Hämatit des unbeeinflussten Graugusspulvers) oder ebenfalls in der Fraktion Va analysiert. Da das angewandte Extraktionsverfahren für oxidierte Bodenproben entwickelt wurde, erscheinen die Ergebnisse in Hinblick auf das leicht reduzierte Milieu in der Säule 1 nur eingeschränkt belastbar. Die neu gebildeten und damit hoch reaktiven, reduzierten Phasen wurden wahrscheinlich bereits mit den leicht kristallinen Eisenhydroxiden (Fraktion Va) extrahiert.

In der **Säule 2 (bio-naFe)** war die Ausbildung einer homogenen reaktiven Zone bzw. keine signifikante k_f -Wert-Abnahme zu beobachten. Diese Tatsachen sind auf den adsorptiven Rückhalt der 0,1 μm großen nano-Eisen-Kolloide an den Sedimentoberflächen zurückzuführen. Der zu Versuchsbeginn analysierte, intensive pH-Wert-Anstieg (um 3 – 2 pH-Einheiten auf $\text{pH} \geq 9$) und die deutliche Redoxpotential -Absenkung (von 480 auf ca. 120 mV) im Säulenablauf ließen auf eine intensive nano-Eisen-Korrosion schließen. Über die gesamte Versuchszeit wurde jedoch kein Fe(II) aus der Säule ausgetragen. Anhand einer PhreeqC-

Stofftransportmodellierung konnte gezeigt werden, dass infolge der intensiven Milieureduktion das Fe(II)-Mineral Siderit (FeCO_3) übersättigt war. Mit dessen Fällung wurde ein Fe(II)-Speicher gebildet, der zugunsten einer späteren Eisensulfid-Fällung anteilig aufgelöst werden konnte. In der Säule 2 (bio-naFe) konnten 40 – 50 mg SO_4/L reduziert werden, was einer Sulfatreduktionsrate (0. Ordnung) von 5 – 8 mg/(L*d) entsprach. Durch die begleitende ^{34}S -Isotopenanalyse wurde eine aktive, autotrophe Sulfatreduktion nachgewiesen. Anhand einer überschlägigen Bilanzierung des eingespeicherten und des zur Sulfatreduktion erforderlichen H_2 musste jedoch festgestellt werden, dass die Sulfatreduktion durch das eingespeicherte H_2 -Volumen limitiert wurde. Sowohl Arsen als auch Uran wurden in der Säule 2 (bio-naFe) vollständig zurückgehalten. Durch sequentielle Extraktion von Sedimentproben wurde ermittelt, dass die Schadstoffe nahezu vollständig auf den ersten 5 cm des Fließweges immobilisiert wurden. Arsen wurde überwiegend in der Fraktion Va, Uran in den Fraktionen IIIa und Va nachgewiesen. Der eindeutige Nachweis einer sulfidischen Schadstoffbindung war mit dem angewandten Extraktionsverfahren nach (Zeien, 1995) nicht möglich. Einerseits wurden die neu gebildeten und damit hoch reaktiven Eisenmonosulfide wahrscheinlich bereits der Fraktion Va aufgelöst, andererseits waren die gebildeten Mengen (0,005 – 0,006 Ma% FeS) sehr gering. Mit dem für die Säule 2 aufgebauten Stofftransportmodell wurde abschließend eine Szenarienrechnung zur Uran- und Arsen-Immobilisierung durchgeführt, in deren Ergebnis die Fällung von Metakahlerit ($\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) als möglicher Immobilisierungsprozess aufgezeigt werden konnte.

In der **Säule 3 (abio-GG)** war keine Partikelverlagerung sichtbar. Möglicherweise wurde diese durch die Sorption der gebildeten Eisenhydroxide an den Sedimentoberflächen überlagert. Die hydraulische Leitfähigkeit wurde über die gesamte Versuchszeit nicht wesentlich vermindert. Im Säulenablauf war anfänglich eine pH-Wert-Erhöhung um 0,5 pH-Einheiten sowie eine Redoxpotential- Absenkung von 480 mV auf 340 mV messbar. Im weiteren Versuchsverlauf erreichten pH- und E_h -Werte im Säulenablauf das Zulaufniveau. Die nachlassende Milieureduktion und der Rückhalt des bei der Eisenkorrosion produzierten Fe(II) sind wahrscheinlich auf eine Verminderung der Korrosion des Graugusspulvers zurückzuführen, da dessen Oberflächen durch die Fällung von Eisen-(III)-hydroxiden passiviert wurden. Erwartungsgemäß war in der abiotischen Säule 3 keine signifikante Sulfatabnahme festzustellen. Arsen konnte vollständig zurückgehalten werden, wobei es überwiegend an leicht kristalline Eisenhydroxide sorbiert wurde. Nach dem 5. ausgetauschten Porenvolumen wurde im Säulenablauf ein beginnender Urandurchbruch verzeichnet, der korrelierend mit einer E_h -Wert-Erniedrigung im Zulaufwasser (auf ca. 230 mV) nach dem 8. ausgetauschten Porenvolumen das Zulaufniveau erreichte. Bei diesem Redoxpotential war die Eisenhydroxid-Bildung offenbar nicht mehr effektiv, womit keine Sorptionsplätze für Uran bereitgestellt werden konnten. Ein Zusammenhang zwischen Eisenhydroxid -Bildung und Uranrückhalt konnte auch im weiteren Versuchsverlauf festgestellt werden. Nachdem das Redoxpotential im Säulenablauf das Zulaufniveau erreichte, sanken die Uran-Konzentrationen auf ca. 4 mg/L ab. Durch die sequentiellen Extraktionen wurde ermittelt, dass ein sorptiver Uran-Rückhalt an Eisenhydroxiden nur im Zulaufbereich möglich war, wo die residualen O_2 -Konzentrationen eine effektive Eisenhydroxid-Bildung zuließen. Auf dem weiteren Fließweg wurde Uran fast ausschließlich spezifisch bzw. an Eisenoxide gebunden.

5 Diskussion und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsprojektes waren geochemische, geomikrobiologische und geotechnische Grundlagen für eine nachhaltige In-Situ-Immobilisierung von Arsen, Uran und Radium aus kleineren und dezentralen Grundwasserabströmen von Altablagerungen des Uranerzbergbaus zu ermitteln. Für die Schadstoffimmobilisierung sollte die Errichtung einer ‚Reaktiven Zone‘ favorisiert werden, bei der reaktive (Eisen-)Materialien in den Grundwasserleiter injiziert werden.

In Batch- und Säulenversuchen wurden die Eisenmaterialien **Graugusspulver** und **nano-Eisen** auf ihre Eignung zur Schadstoffimmobilisierung untersucht. Die beiden Materialien unterschieden sich hinsichtlich Korrosionsgeschwindigkeit und Schadstoff-Immobilisierungskapazität wesentlich. Während sich nano-Eisen durch eine sehr hohe Schadstoff-Immobilisierungskapazität und eine kurzzeitige, intensive Reaktivität auszeichnete, wies das Graugusspulver eine langzeitige Reaktivität sowie im Vergleich zum nano-Eisen geringere Sorptionskapazitäten auf. Für einen In-Situ-Einsatz wären damit **verschiedene Injektionsregime erforderlich**. Das hoch reaktive nano-Eisen müsste in wesentlich kleineren Mengen, jedoch in kürzeren Intervallen injiziert werden. Die **Dauer** einer durch nano-Eisen-Injektion bewirkten **Arsen- und Uran- Immobilisierung** ist unter anderem von der **Schadstoff-Fracht** des Grundwasser abhängig. Die Bildung von **Fe(II)-Phasen** kann zu einer nachhaltigen Schadstoffimmobilisierung beitragen. So konnte die Schadstoff-Immobilisierungskapazität in einem Säulenversuch mit injizierbaren nano-Eisen-Mengen (0,2 Ma%) und Modellgrundwasser (15 mg U/L und 5 mg As/L) innerhalb der Versuchszeit von 4 Monaten nicht erschöpft werden. Das bei der Eisenkorrosion gebildete Fe^{2+} wurde im System durch eine Fällung von Siderit gespeichert, welches zugunsten einer späteren Eisensulfid-Fällung wieder aufgelöst werden konnte.

Der **Preis der Eisenmaterialien** stellt ein weiteres Entscheidungskriterium für den Praxis-einsatz dar. Das Graugusspulver (original vom Hersteller: $< 80 \mu\text{m}$, windgesichtet $< 30 \mu\text{m}$) wird von der Maier Metallpulver GmbH für 2 €/kg (Stand 03/2005) angeboten, der Preis für das hoch reaktive nano-Eisen liegt aufgrund der hohen Sicherheitsauflagen für den Import aus Japan bei 20 €/kg (Toda Kogyo Europe GmbH, Stand 05/2005).

Durch die **Kombination von anaerober Eisenkorrosion und Sulfatreduktion** wurden Arsen und Uran effektiv immobilisiert. Im Vergleich zum abiotischen Kontrollsystem konnte in den Versuchen mit Sulfatreduktion bzw. Eisensulfid- Bildung ein besserer Uran-Rückhalt nachgewiesen werden. Aufgrund der gegenüber flüssigen Kohlenstoffquellen **effizienteren In-Situ-Raumwirkung reaktiver Gase** wurde die Stimulation einer **autotrophen Sulfatreduktion** durch einen H_2/CO_2 -Direktgaseintrag fokussiert. Die autochthone Mikrobiozönose des Grundwasserleiters der IAA Lengfeld war zu einer autotrophen Sulfatreduktion fähig, jedoch wurden die Umsatzraten durch die eingetragenen H_2 -Menge limitiert. Zur Intensivierung der Eisensulfid-Bildung muss daher besonderes Augenmerk auf die **Optimierung des H_2 -Begasungsregimes** gelegt werden. Durch den CO_2 -Direktgaseintrag konnte nicht nur die autotrophe Sulfatreduktion, sondern auch die Eisenkorrosion nachweislich stimuliert werden.

Die durch die anaerobe Eisenkorrosion initialisierte **Milieureduktion** konnte, anders als im abiotischen Kontrollsystem, in den Versuchen mit aktiver Sulfatreduktion aufrecht erhalten werden. Die **Nachhaltigkeit** der damit bewirkten, reduktiven Schadstofffestlegung bei Unterbrechung oder Beendigung der Substrat (H_2)-Zufuhr ist jedoch vor Überführung der entwickelten Sanierungstechnologie in die Praxis zu untersuchen. Hierbei sollte auch der Einfluss jahreszeitlich bedingter **Temperaturschwankungen** auf den Stoffumsatz der autotrophen, Sulfat reduzierenden Bakterien und damit auf die Schadstoffimmobilisierung geprüft werden.

Der **Rückhalt von Arsen und Uran** wurde von einer durch die Eisenkorrosion induzierte Eisenhydroxidbildung dominiert. Dabei wurde bei einem Mangel an Sorptionsplätzen bevorzugt Arsen sorbiert. Die Sorption der Uranylcarbonatkomplexe an den **neu gebildeten Eisenhydroxiden** war zudem erst nach einer gewissen Alterungsphase signifikant, da mit steigendem Alter der **Eisenhydroxide** deren Hydratwasseranteil sinkt. Durch die Eisenoxide Hämatit bzw. Magnetit, die bereits im unbeeinflussten Graugusspulver röntgenografisch analysiert wurden, konnte nachweislich ein wesentlicher Beitrag zur Uran-Immobilisierung geleistet werden. Weiterhin wurde eine Korrelation von Uran-Abreicherung und Calcit-Fällung ermittelt. Da die in der Literatur angegeben Uran-Gehalte in Calciumcarbonaten jedoch um zwei bis drei Zehnerpotenzen überschritten wurden, muss hierbei von der Fällung einer (amorphen) **Uran-Calciumcarbonat-Mischphase** ausgegangen werden.

Der Nachweis einer **Assoziation von Arsen und Uran** mit den durch Sulfatreduktion gebildeten **Eisensulfiden** erwies sich als kompliziert, da die Eisensulfide amorph bzw. die gebildeten Mengen gegenüber dem zugesetzten Graugusspulver vernachlässigbar gering waren. Durch eine XPS-Analyse von sekundären Grauguss-Präzipitaten aus einem Batchansatz mit autotropher Sulfatreduktion konnten jedoch geringe U(IV)-Anteile indiziert werden, die wahrscheinlich als U-S-Verbindung vorlagen. Für Arsen wurde u.a. eine As_2S_3 -Bindung ermittelt.

Mit dem Zusatz von MnO_2 als Fe^{2+} -Oxidationsmittel konnte die anaerobe Eisenkorrosion bzw. Eisen(III)hydroxidbildung nachweislich intensiviert werden. Die **Mischung von MnO_2 und Graugusspulver** stellt damit eine **attraktive Prozesskombination** zur anaeroben, abiotischen Schadstoffimmobilisierung dar, die insbesondere für einen **sorptiven Radium-Rückhalt** erfolgreich getestet werden konnte. In einem Säulenversuch mit 0,6 Ma% des MnO_2 -Graugusspulver- Gemisches konnte dessen Reaktivität innerhalb der Versuchszeit von vier Monaten nicht erschöpft werden.

Zur Identifikation der Schadstoff-Bindungsformen wurden Sedimentproben aus den Säulenversuchen einer **Sequentiellen Extraktion** unterzogen. Das angewendete Verfahren (Zeien, 1995), das ursprünglich für oxidierte Bodenproben entwickelt wurde, schien jedoch für die reduzierten und Fe^0 -haltigen Sedimentproben, die frisch gebildete und damit O_2 -sensitive Phasen enthielten, nur eingeschränkt geeignet. Das in parallel durchgeführten AVS-Aufschlüssen nachgewiesene Eisenmonosulfid wurde vermutlich bereits in der Ammoniumoxalat-Fraktion (zur Auflösung leicht kristalliner Eisenhydroxide) extrahiert, womit auch die eventuell mit dem FeS assoziierten Schadstoffgehalte bereits in dieser Fraktion gelöst wurden. Weiterhin störten die residualen Gehalte an elementarem Eisen die Quantifizierung der gebildeten Eisenhydroxide. Da letztere zu einem großen Teil als Krusten auf dem elementaren Eisen vorlagen, konnte auch keine Magnetoseparation vor Beginn der Extraktion eingesetzt

werden. Für eine Adaption des Extraktionsverfahrens an die bestehende Probenmatrix wären umfangreiche methodische Voruntersuchungen sowie ein vollständiger Extraktionsablauf unter O₂-Abschluss und die Verwendung O₂-freier Extraktionslösungen notwendig gewesen.

Mit Hilfe von **PhreeqC-Gleichgewichts- und Stofftransportmodellierungen** konnten **mögliche Schadstoff-Immobilisierungsprozesse aufgezeigt** werden. Eine eindeutige, modellgestützte Identifikation der Schadstoff-Bindungsformen war aufgrund des amorphen Charakters der gebildeten Phasen sowie fehlender thermodynamischer Daten nicht möglich. Hierfür wären vertiefende geochemische und mineralogische Untersuchungen (EXAFS, XANES, XPS) notwendig. Auch konnte eine Sorption von Uran und Arsen an der Oberflächen des gebildeten Eisensulfides nicht simuliert werden, da in der verwendeten Datenbank (Wat4f_U.dat) nur Oberflächen-Komplexierungsreaktionen mit Hydroxiden vorgesehen sind. Eine mögliche Arsen-Mitfällung mit dem bei der Sulfatreduktion gebildeten Eisensulfid konnte durch Verwendung einer modifizierten Datenbank (in der keine Gleichgewichtsreaktionen mit Elektronenübergang zugelassen wurden) ebenfalls nicht simuliert werden. Weiterhin war es bei der PhreeqC-Modellierung oftmals problematisch, das gemessene **Redoxpotential** abzubilden. Als mögliche Ursache könnten fehlerhafte Messwerte bzw. die Ausbildung von stark reduzierten Mikromilieus in Frage kommen. Da das Redoxpotential die Eisenphasen-Fällung und damit den tatsächlichen Immobilisierungsprozess wesentlich beeinflusst, musste die Plausibilität der Modellierungsergebnisse anhand der tatsächlichen Versuchsbedingungen kritisch geprüft werden.

Für die **Eisenpartikelinjektion** war im Rahmen des Forschungsprojektes (DGFZ, 2005) die **Nutzung eines Trägerfluides** vorgesehen. Aufgrund der gegenüber Wasser höherer Viskosität der eingesetzten, anorganischen Trägerfluid-Suspension kam es jedoch bei der Injektion zur Ausbildung eines Filterkuchens, womit jeder weitere Transport der Eisenpartikel verhindert wurde. Aus diesem Grund ist der Einsatz anorganischer Trägerfluida **nicht für die In-Situ-Errichtung einer Reaktiven Zone geeignet**. Hingegen erwies sich die Anwendung eines **„Pneumatic Fracturing“-Verfahrens** (kurzzeitige Spülung mit CO₂ unter 3 – 8 bar Druck) vor der eigentlichen Injektion als **geeignet, um gut durchlässige Fließkanäle** zu erzeugen und damit den Abtransport des injizierten Eisens von der Injektionslanze zu verbessern. Vor der Überführung der Verfahrenskombination von ‚Pneumatic Fracturing‘ und nachfolgender Eisenpartikelinjektion in die Praxis sind jedoch wesentliche technische Optimierungen erforderlich. Dabei kommt der Ausbildung einer **homogenen, strömungswirksamen ‚Reaktiven Zone‘** zentrale Bedeutung zu. In Durchströmungsversuchen konnte gezeigt werden, dass der **Partikel-Rückhaltmechanismus** hierfür von großer Bedeutung ist. Nano-Eisen-Kolloide werden an den Sedimentoberflächen adsorptiv zurückgehalten und unterliegen daher kaum einer Partikelverlagerung (Suffosion). Die weitaus größeren Graugusspartikel werden dagegen rein mechanisch im Korngerüst zurückgehalten, womit sie in Abhängigkeit ihrer tatsächlichen Partikelgröße und dem anliegenden Gradienten suffosionsgefährdet sind. Daher sind Injektionsversuche im Technikum-Maßstab erforderlich, die der **Optimierung von Injektionsraten bzw. Grauguss-Partikelgrößen** dienen. Desweiteren ist die **In-Situ-Errichtung einer Injektionssperre** unmittelbar über dem Injektionsbereich bzw. die Torkredierung des Filterbereiches bestehender Pegel zu testen, um einen vertikalen Aufstieg der Eisenpartikel-Suspension zu vermeiden.

Literaturverzeichnis

- ABDELOUAS, A.; LUTZE, W.; NUTTALL, H.E. (1998): Chemical reactions of uranium in groundwater at a mill tailings site. *Journal of Contaminant Hydrology* 34, p. 343 – 361
- ABDELOUAS, A.; LUTZE, W.; GONG, W.; NUTTALL, E.H.; STRIETELMEIER, B.A.; TRAVIS, B.J. (2000): Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *The Science of the Total Environment* 250, p. 21 – 35
- APPELO, C.A.J.; POSTMA, D.(1999): *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, Niederlande
- BARGAR, J.R.; Reitmeyer, R.; Davis, J.A. (2000): Characterisation of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64 p. 2737 – 2749
- BBODSCHV,1999 Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung- BBodSchV. Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil 1 Nr. 36, ausgegeben zu Bonn am 16. Juli 1999, S. 1533 – 1582
- BILEK, F. (2004): Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser- Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten. Dissertation, DGFZ-Proceeding Heft 26, ISSN 1430-0176
- BOSTICK, B.C.; FENDORF, S.; (2003): Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, p. 909 – 921
- BRIEHL, H.:(1995): *Chemie der Werkstoffe*. B.G. Teubner Stuttgart, 334 S.
- BROOKS, S.C.; FREDRICKSON, J.K.; CARROLL, S.L.; KENNEDY, D.W.; ZACHARA, J.M.; PLYMALE, A.E.; KELLY, S.D.; KEMNER, K.M.; FENDORF, S. (2003): Inhibition of Bacterial U(VI)-Reduction by Calcium. *Eviron. Sci. Technol*, 37, p. 1850 – 1858
- BUSCH, K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): *Lehrbuch der Hydrogeologie. Band 3 ,Geohydraulik'*, Gebrüder Borntraeger Berlin, Stuttgart, 1993
- BUTLER, I.; GRIMES, S.; RICKARD, D. (2000): Pyrite Formation in an Anoxic Chemostatic Reaktion System. *Journal of Conference Abstracts*, Vol 5(2), pp. 274, Goldschmidt, 2000, Oxford, UK
- C&E,1997 Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster), UG 09/2 Lengenfeld. Abschlussbericht C&E Consulting und Engineering GmbH Chemnitz, 1997
- CHAPELLE, F. (1993) *Ground-water microbiology and geochemistry*. John Wiley, New York
- DIN 19683-2 (1997): *Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Physikalische Laboruntersuchungen, Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat*.
- DIN EN 1484 (1997): *Wasseranalytik — Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Deutsche Fassung EN 1484 - 1997 Ausgabe:1997-08

- DIN EN ISO 10304 (1995): Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie, Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer.
- DIN 4093: Baugrund, Einpressen in den Untergrund, Planung, Ausführung, Prüfung. Beuth Verlags GmbH, Wien, Berlin, Zürich, 245 S.
- DGFZ 2005 In-Situ-Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus (Altbergbau) unter Nutzung induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien. BMBF-Forschungsprojekt 01.07.2001-31.12.2004, FKZ: 02 WB0221
- DZOMBAK, D.A.; MORELL, F.M.M. (1990): Surface complexation modelling - Hydrous ferric oxide. John Wiley, New York
- EHRlich, H.L (1997): Microbes and metals. Appl. Microbiol. Biotechnol. 48, pp.687, 1997
- ELLIOT, P.; RAGUSA, S.; CATCHESIDE, S. (1998): Growth of sulphate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. Wat. Res. Vol. 32, No.12, pp.3724 – 3730,
- EPA (1994): Alternative Methods for fluid recovery and delivery. Environmental Protection Agency Manual EPA/625/R-94/003, Office of Research and Development, Washington, DC
- EPA (1995): In-Situ Remediation Technology status Report: Treatment Walls. US. Environmental Protection Agency
- FALBE, J.; REGITZ, M. (1995): Römpp, Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage
- FARELL, J. ; BOSTICK, W.D. ; JARABEK, R.J. ; FIEDOR, J.N. (1999) : Uranium Removal from Groundwater Using Zero Valent Iron Media. Ground Water, Vol. 37(4), p. 618 – 624
- FEDORAK, P.M. ET AL. (1986): Microbial Release of $^{226}\text{Ra}^{2+}$ from (Ba,Ra) SO_4 Sludges from Uranium Mine Wastes. Applied and Environmental Microbiology, 1986 p.262-268
- FIEDOR, J.N.; BOSTICK, W.D.; JARABEK, R.J.; FARRELL, J. (1998): Understanding the mechanism of uranium removal from Groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. Environ. Sci. Technol. 32, p. 1466 – 1473
- FORTIN, J.N.; BEVERIDGE, T.J. (1997): Microbial sulphate reduction within sulfidic mine tailings: Formation of diagenetic Fe sulfides. Geomicrobiology Journal, 14, p. 1 – 21
- FREDRICKSON, J.K.; ZACHARA, J.M.; KENNEDY, D.W.; DUFF, M.C.; GORBY, Y.A.; LI, S.-M.W.; KRUPKA, K.M. (2000): Reduction of U(VI) in goethite (FeOOH) suspension by a dissimilatory metal-reducing bacterium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, p. 3085 – 3098
- FRIEDRICH, H.J.; KNAPPIK, R. (2001): Entwicklung pH-redoxaktiver Sicherungssysteme zur Sanierung von Uran- und Arsenkontaminationen im Bereich von Grundwasserleitern. VKTA Rossendorf e.V., unveröffentlichter Bericht
- FRITSCH, W.; LAPLACE, F. (2002): Mikrobiologie. 3. überarbeitete Auflage 2002, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin

- FULLER, C.C.; DAVIS, J.A.; WAYCHUNAS, G.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite- Part 2, kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, p. 2271 – 2282
- GANESH, R.; ROBINSON, K.G.; CHU, L.; KUCCSMAS, D.; REED, G.D. (1999): Reductive precipitation of uranium by *Desulfovibrio Desulfuricans*: evaluation of cocontaminant effects and selective removal. *Wat. Res. Vol. 33, No.16*, p. 3447 – 3458, 1999
- GIESE, R., WEBER, L., GLÖCKNER, M., ENGELMANN, F., ROSCHER, C. (2003): In-Situ-Reinigung kontaminierter Grundwasserkörper durch Injektion reaktiver Gase, in: *Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V.*, 24, S. 87 – 100.
- GRAMBOW, B.; SMAILOS, E.; GECKIS, H.; MUELLER, R.; HENTSCHEL, H. (1998): Sorption and Reduction of Uranium(VI) on Iron Corrosion Products under reducing Saline Conditions. *Radiochimica Acta* 1996, Vol. 74 pp. 149
- GU, B.; LIANG, L.; DICKEY, M.J.; YIN, X.; DAI, S. (1998): Reductive Precipitation of Uranium(VI) by Zero-Valent-Iron. *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 3366 – 3373
- GU, B. ; PHELPS, T.J. ; LIANG, L. ; DICKEY, M.J. ; ROH, Y. ; KINSALL, B.L. ; PALUMBO, A.V. ; JACOBS, G.K. (1999) : Biochemical dynamics in Zero-valent iron columns : implications for permeable reactive barriers, *Env. Sci. Technol.* 33, pp. 2170, 1999
- GWTRAC (2001): Permeable Reactive Barriers: Case Study Review. Technology Evaluation Report Te-01-01, Radisav, D.V.; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, <http://www.gwtac.org> (03/2005)
- HERBERT, R.B.JR.; BENNER, S.G.; PRATT,A.R.; BLOWES, D.W. (1998): Surface chemistry and morphology of poorly crystalline iron sulfides precipitated in media containing sulphate reducing bacteria. *Chemical Geology* 144, p. 87 – 97
- HERRERA, L.; HERNÁNDEZ, J.; BRAVO, L.; ROMO, L.; VERA, L. (1997): Biological Process for Sulfate and Metals Abatement from Mine Effluents. *Environmental toxicology and waste quality*, 1997 (12), p. 101 – 107
- HOCKING, G.; OSPINA, R.I. (1999): Construction and Performance Monitoring of In-Situ Reactive Barriers. *Subsurface Barrier Technologies, IBC's 2nd Annual Environmental Technology Symposium*, Scottsdale, AZ
- HIS, C-K.D.; LANGMUIR, D. (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, p. 1931 – 1941
- IAEA (1990): International Atomic Energy Agency: 'Technical Reports Series No. 310: The Environmental Behaviour of Radium Vol. 1 and Vol. 2, Vienna, Austria
- IBEWA (2003): Entwicklung eines Trägerfluides zur Injektion von reaktiven Eisenkolloiden mit dem Ziel des Aufbaus von Reaktiven Barrieren. Endbericht zur Teilleistung 1 der FuE-Leistung im Rahmen des vom BMBF geförderten DGFZ-Forschungsprojektes 'In-Situ Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung und induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien', unveröffentlicher Bericht im Rahmen des BMBF-Projektes FKZ 02WB0221

- IBEWA (2004): Durchführung und Auswertung eines Injektionsversuches im Technikumsmaßstab. Endbericht zur Teilleistung 2 der FuE-Leistung im Rahmen des vom BMBF geförderten DGFZ-Forschungsprojektes ‚In-Situ Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung und induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien‘, unveröffentlichter Bericht im Rahmen des BMBF-Projektes FKZ 02WB0221
- IBEWA (2005): Entwicklung von Verfahren zur langfristigen und nachhaltigen naturnahen Immobilisierung von Radionukliden, Schwermetallen und Arsen aus Bergbau-Hinterlassenschaften. Endbericht im Auftrag der Sächsischen Aufbaubank GmbH, Förderkennzeichen P-Nr. 5604, IBeWa Wilsnack & Partner
- IGT (2003): Mineralogische Untersuchungen zur Entwicklung einer alternativen Sanierungstechnologie von Altablagerungen des Uranerzbergbaus. 1. Bericht zur FuE-Leistung im Rahmen des BMBF-geförderten Forschungsprojektes ‚In-Situ- Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung und induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien‘, unveröffentlichter Bericht im Rahmen des BMBF-Projektes FKZ 02WB0221
- IGT (2004): Mineralogische Untersuchungen zur Entwicklung einer alternativen Sanierungstechnologie von Altablagerungen des Uranerzbergbaus‘, 2. Bericht zur FuE-Leistung im Rahmen des BMBF-geförderten Forschungsprojektes ‚In-Situ- Verwahrung von Altablagerungen des Uranerzbergbaus unter Nutzung und induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver Materialien‘, unveröffentlichter Bericht im Rahmen des BMBF-Projektes FKZ 02WB0221
- IWS (1995): Ermittlung von Daten zur Ausbreitung von Radionukliden über den Wasserpfad. Projekt-Nr. ARW-9450, Institut für wassergefährdende Stoffe an der Technischen Universität Berlin (IWS)
- JAIN, A.; RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. (1999): Arsenite and Arsenate Adsorption of Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and net OH⁻-Release Stoichiometry. Environ. Sci. Technol. 33, p. 1179 – 1184
- JOHNSON, D.B.; ROWE, O.; KIMURA, S.; HALLBERG, K.B.(2004): Development of an integrated microbiological approach for remediation of acid mine drainage and recovery of heavy metals. Proceedings of the symposium ‘Mine Water 2004-Process, Policy and Progress’ Volume 2
- KEFFER E.B. ET AL. (1996): The Effect of Pneumatic Fracturing When Applied to Ground Water Aquifers. Presented at the Sixth West Coast Conference on Contaminated Soil and Ground Water
- KING, R.J. (2002): Minerals explained 35 Arsenopyrite. Geology Today 18/2, p. 72-75
- KNAPPIK, R.; MOCKER, D.; FRIEDRICH, H.-J. (1996): Migrationsverhalten von Radionukliden in Tailings unter besonderer Berücksichtigung des Oxidationspotentials in alten Tailingsablagerungen. VKTA Rossendorf, Abschlussbericht 1996

- KNÖLLER, K.; TRETTIN, R. (2003): Isotopenanalytische Bewertung des Sulfathaushaltes in landwirtschaftlich genutzten Wassergewinnungsgebieten. Abschlussbericht zum Teilprojekt 4 des BMBF-Verbundvorhabens ‚Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen‘ FKZ 02WT9931/0 UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Department Isotopenhydrologie
- KNÖLLER (2004): Mündliche Mitteilungen
- KONOPKA, A.; GYURE, R.A.; DOEMEL, W.; BROOKS, A.(1985): Microbial Sulfate Reduction in Extremely Acid Lakes. Water Resources Research Center, Purdue University, West Lafayette, Technical Report Number 173, 50 p.
- LANDA, E.R.; MILLER, C.L.; UPDEGRAFF, D.M. (1986): Leaching of ^{226}Ra from U Mill Tailings by Sulfate-Reducing Bacteria. Health Physics 1986 Vol. 51(4), p. 509 – 518
- LANGMUIR, D.; RIESE, R.A. (1985): The Thermodynamic properties of radium. Geochim. et Cosm. Acta 49, 7, p. 1593 – 1601
- LANGMUIR, D.; MAHONEY, J.; MACDONALD, A.; ROWSON, J. (1999): Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 63, p. 3379 – 3394
- LAWA (2000): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser Abwasser: Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründungen. LAWA Ad-hoc-Arbeitskreis Prüfwerte, 21.12.98, in Verbindung mit Beschluss der 114. LAWA-Sitzung zu Top 4.1 vom 17./18.02.2000
- LIGER, E. ; CHARLET, L. ; CAPELLEN, P. (1999): Surface catalysis of uranium(VI) reduction by Fe(II). Geochim. Cosmochim. Acta 63, p. 2939 – 2955
- LIU, C.; ZACHARA, J.M.; FREDRICKSON, J.K.; KENNEDY, D.W.; DOHNALKOWA, A. (2002): Modeling the Inhibition of the Bacteria Reduction of U(VI) by $\gamma\text{-MnO}_{2(s)}$. Environ. Sic. Technol. 36 p. 1452 – 1459
- LIVENS, R.F.; JONES, M.J.; HYNES, A.J.; CHARNOCK, J.M.; MOSSELMANS, J.; HENNIG, CH.; STEELE, H.; COLLISON, D.; VAUGHAN, D.J.; PATTRICK, R.; REED, W.A.; MOYES, L. (2004): X-ray absorption spectroscopy studies of reactions of technitium, uranium and neptunium with mackinawite. Journal of Environmental Radioactivity 74, p. 211 – 219
- LOVLEY, D.R.; PHILLIPS, E.J.P. (1992): Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*, Applied and Environmental Microbiology. Vol 58 , No. 3, p. 850-856
- LOVLEY, D.R.; RODEN, E.E.; PHILLIPS, E.J.P.; WOODWARD, J.C. (1993): Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria. Marine Geology, 113, p. 41 – 53
- MERKEL, B. (1999): Modifizierte Datenbank für PhreeqC2.0 nach WATEQ4F mit Daten für URAN nach Langmuir sowie Thorium und Radium aus MINTEQ, 10/1999: www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/Wat4f_U.dat, 03/2005
- MERROUN, M., HENNIG, C., REICH, T., GEIPEL, G., SELENSKA-POBELL, S. (2000): EXAFS investigation of uranium(VI) complexes formed at *Acidithiobacillus ferrooxidans* types’ 2nd Euroconference Bacterial-Metal/Radionuklid-Interactions: Basic Research and Bioremediation. Forschungszentrum Rossendorf, poster presentation

- MCCREADY, R.G.L.; BLAND, C.J.; GONZALES, D.E. (1980): Preliminary Studies on the Chemical, Physical and Biological Stability of Ba/RaSO₄ Precipitates. *Hydrometallurgy* 5, p. 109 – 116
- MORSE, J.W.; ARAKAKI, T. (1993): Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, p. 3635 – 3640
- MOYES, L.N.; PARKMAN, R.H.; CHARNOCK, J.M.; VAUGHAN, D.J.; LIVENS F.R.; HUGHES, C.R.; BRAITHWAITE, A. (2000): Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite and mackinawite: an X-ray Adsorption Spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* 34 p. 1062 – 1068
- MURDOCH L.C. ET AL. (1991): Feasibility of Hydraulic Fracturing of Soil to Improve Remedial Actions. Project Summary EPA/600/S2-91/012
- NIESE, S.; KOEHLER, M.; GLEISBERG, B. (1998): Low-level counting techniques in the underground laboratory „Felsenkeller“ in Dresden. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 233, No. 1-2, p. 167 – 172.
- NOUBACTEP, C. (2001): In-situ Immobilisation of uranium in groundwater. *Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg*, Band 16, pp. 149-164, ISSN 1433-1284
- NOUBACTEP, C. (2003): Untersuchungen zur passiven in-situ-Immobilisierung von U(VI) aus Wasser. Dissertation, TU BA Freiberg, 140 pp., *Wissenschaftliche Mitteilungen des Instituts für Geologie der TU Bergakademie Freiberg*, Band 21, ISSN1433-1284
- OBST, U.; SCHMITZ, W. (1983): Biochemische Methoden zur Untersuchung von Stoffwechselaktivitäten in Sediment und Schlamm. *Vom Wasser* 61
- O’LOUGHLIN, E.J.; KELLY, S.D.; COOK, R.E.; CSENSITS, R.; KEMNER, K.M. (2003): Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 37, p. 721 – 727
- PARKHURST, D.L.; APPELO, C.A.J. (1999): User’s Guide to PhreeqC- A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, Denver, Colorado
- PHILLIPS, D.H.; GU, B.; WATSON, Y.; LIANG, L.; LEE, S.Y. (2000): Performance Evaluation of Zerovalent Iron Reactive Barrier: Mineralogical Characterisation. *Environmental Science of Technology*, Vol. 34, p. 4169 – 4176
- PHILLIPS, D.H.; GU, B.; WATSON, D.B.; ROH, Y. (2003): Impact of sample preparation on mineralogical analysis of zero-valent iron reactive barrier materials. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 32/4, p. 1299 – 1305
- PIETZSCH, K. (2001): Eliminierung von U(VI) aus wässrigen Medien durch Bioreduktion zu schwerlöslichem U(VI (Uraninit)). Dissertation UFZ Leipzig, 2001
- PEIFFER, S. (1997): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten. *Bayreuther Forum Ökologie* Nr. 47, Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung
- POSSELT, H.S.; ANDRSON, F.J.; WEBER. W.J. (1968) : Cation Adsorption on Colloidal Hydrous Manganese Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 2(12), p. 1087 – 1093

- POSTGATE, J.R.(1984): The sulphate-reducing bacteria. Cambridge University Press
- POSTMA, D.; APPELO, C.A.J. (2000): Reducing of Mn-Oxides by ferrous iron in a flow system: Column experiments and reactive transport modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64 (7), p. 1237 – 1247
- RANDALL, S.R.; SHERMAN, D.M.; RAGNARSDOTTIR, K.V. (2001): Sorption of As(V) on green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmoch. A.* 65/7, p. 1015 – 1023
- RAVEN, K.P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R.H.; (1998): Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium and Adsorption Envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 32 p. 344 – 349
- REEDER, R.J.; NUGENT, M.; LAMBLE, G. M.; TAIT, C.D MORRIS, D.E. (2000): Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies. *Environmental Science and Technology* 34, p. 638 – 644
- REEDER, R.J.; NUGENT, M.; TAIT, C.D.; MORRIS, D.E.; HEALD, S.D.; BECK, K.M.; HESS, W.P.; LANZIROTTI, A. (2001): Coprecipitation of uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS and luminescence characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, p. 3491 – 3503
- RICKARD. D.T. (1997): Kinetics of Pyrit formation at low temperatures. *American Journal Science* (275), p. 636 – 652
- ROH, Y.; LEE, S.Y.; ELLESS, M.P.(2000): Characterisation of corrosion products in the permeable reactive barriers. *Environmental Geology* 40 (1 – 2), p. 184-194
- RÜDE, T.R. (1996): Beiträge zur Geochemie des Arsens. Dissertation, Karlsruher Geochemische Hefte 10
- SCHALL, I. (1995): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Bereich der ehemaligen Uranerzaufbereitungsanlage Lengsfeld (Vogtland). Diplomarbeit, Aachen
- SCHOONEN, M.A.A.; BARNES, H.L. (1991): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS_2 below 100 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.55, p. 1495 – 1504
- SCHURING, J.R. (1995): Using Pneumatic Fracturing for In-situ Remediation of Contaminated Sites, *Remediation*, p. 77 – 89
- SCHWERTMANN, U. (1999): Neues Mineral: Schwermannit – Giftfänger im Bergbauabraum. *Mitteilungen TU München*, Ausgabe 4 unter www.tu-muenchen.de/infocenter/presse/tum_mit/tum4_9899/forschung06.html
- SEIDEL, M.; MANNIGEL, S.; PLANER-FRIEDRICH, B.; MERKEL, B. (2002): Hydrogeochemical characterisation of surface water, sorption of metal(loid)s on sediments and exchange processes within the wetland Lengsfeld/Germany’ in Merkel, B.J. et al.: ‘Uranium in the aquatic environment’, *Proceedings of the International Conference Uranium Mining and Hydrogeology III and the IMWA Symposium Freiberg, Germany*
- SIMPKIN (2003): Comparison of ZVI Treatment Zones and Standard PRBs as Groundwater Containment Barriers. AFCEE Technology Transfer Workshop, Texas, USA

- SOP AB 24: Bestimmung der Reinstdichte mit automatischem Pyknometer', BGD GmbH Standardarbeitsanweisung
- SOP AW 26 (1997): Bestimmung der Gesamtzellzahlen im Wasser' BGD GmbH Standardarbeitsanweisung
- SOP AW 43 (2004): DNA-Bestimmung in Boden- und Wasserproben (Bisbenzimid)' BGD GmbH Standardarbeitsanweisung
- SOP AW 44 (2004): Bestimmung der Esterasen-Aktivität (FDA) in Boden- und Wasserproben, BGD GmbH Standardarbeitsanweisung
- SOP AW 45 (2004): Bestimmung der Dehydrogenasen- Aktivität (INT) in Boden- und Wasserproben, BGD GmbH Standardarbeitsanweisung
- SSK (1992): Strahlenschutzgrundsätze für die Verwahrung, Nutzung oder Freigabe von kontaminierten Materialien, Gebäuden, Flächen oder Halden aus dem Uranerzbergbau' Empfehlungen der Strahlenschutzkommission mit Erläuterungen, Veröffentlichung der Strahlenschutzkommission, B. 23, G. Fischer Verlag Stuttgart
- STIEBITZ, E. (2004): Quantifizierung der in-situ-Immobilisierung von Uran und Arsen durch stimulierte, autotrophe Sulfatreduktion und Eisenkorrosion. Diplomarbeit am DGFZ e.V. im Rahmen des BMBF-Forschungsprojektes 02WB0221, TU Dresden
- STRSCHV (2001): Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierte Strahlung – Strahlenschutzverordnung 1989, Novellierung 2001
- SU,C.; PULS, R.W. (2001): Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation and implications for in-situ groundwater remediation. Environmental Science and Technology, Vol. 35 p. 1487 – 1497
- TVO(BRD) (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21.05.2001, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001 Teil I Nr. 24
- US-EPA (2003): List of contaminants and MCL's. US Environmental Protection Agency
- US PATENT 5,032,042 (1991): Method and apparatus for eliminating non-naturally occurring subsurface, liquid toxic contaminants from soil., US-Patent www.uspto.gov (04/2006)
- US PATENT 5,908,267 (1999): Treating non-naturally occurring subsurface soil contaminants with pneumatic injection of dry media., US-Patent, www.uspto.gov (04/2006)
- VALENTINE, R.L. (1992): Radium Removal Using Preformed Hydrous Manganese Oxides., American Water Works Association/ Research Foundation
- VANCE, D.B. (2003): Treatment of Chlorinated Hydrocarbon Contaminated Groundwater with injectible Nano Scale Reactive Particles. white paper, <http://www.2the4.net>
- VAN HOUTEN, R.T.; LOOK, W.; HULSHOFF, P., LETTINGA, G. (1994): Biological Sulphate Reduction using Gas-Lift Reactors Fed with Hydrogen and Carbon Dioxide as Energy and Carbon Sources. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 44 p. 586 - 594
- VOAS (1984): Verordnung über die Gewährleistung von Atomsicherheit und Strahlenschutz vom 11.10.1984, Gesetzblatt der DDR, Teil 1, Nr. 30, S. 341
- WAITE, T.D.; PAYNE, T. E. (1993): Uranium transport in the subsurface environment

- Koongarra – a case study. in Allen, Perdue, Brown (Eds.): Metals in groundwater. Lewis Publisher
- WAITE, T.D.; DAVIS, J.A.; PAYNE, T.E.; WAYCHUNAS, G.A.; XU, N. (1994): Uranium(VI) adsorption to ferrihydrit: Application of a surface complexation model' *Geochimica Cosmochimica Acta* 58, p. 5465 – 5478
- WANG, Q.; MORSE, W.J. (1995): Laboratory Simulation of Pyrite Formation in Anoxic Sediments. in American Chemical Society Symposium Series 612 : Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur, Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A., 1995
- WEBER, L.; GIESE, R. (2002): Untersuchungen des vertikalen und horizontalen Gastransports im Grundwasserleiter im Bench-Scale. GFI GmbH, Abschlussbericht zum SAFIRA-Teilprojekt C 1.1 des UFZ Leipzig-Halle
- WERSIN, P.; HOCELLA, M.F.J.R.; PERSSON, P.; REDDEN, G.; LECKIE, J.O.; HARRIS, D.W. (1994): 'Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction' *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, p. 2829 – 2843
- WHO (2004): World Health Organisation : guidelines for drinking water quality
- WILKIN, R.T.; BARNES, H.L.(1996): Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species' *Geochimica et Cosmochimica Acta* , Vol. 60, No. 21, p. 4167 – 4179
- WISMUT (1992): Untersuchungen zur Ermittlung des Radioaktivitäts- und Schadstoffinventars auf der Verdachtsfläche 9 (Lengenfeld/Vogtland). Pilotprojekt im Rahmen des Altlastenkatasters Südregion (TP2-Phase 2), Abschlussbericht des Umwelt-Engineering der Wismut GmbH i.A., Chemnitz
- WISMUT (1999): Chronik der Wismut, Kapitel 2.2.6 Der Uranerzbergbau der SAG/SDAG Wismut im Vogtland in den Objekten 25/06/118//Grubenverwaltung Zobes. Chemnitz
- VAN DER VEEN, A. (2003): Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten Dissertation TU Braunschweig
- ZEIEN, H. (1995): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden Inaugural-Dissertation der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Institut für Bodenkunde
- ZIEMS, J. (1969): Beitrag zur Kontakterosion nichtbindiger Erdstoffe. TU Dresden, Fakultät für Bau-, Wasser- und Forstwesen, Dissertation

Internetquellen:

- | | | |
|---|-----------|--|
| www.arstechnologies.com | (04/2006) | www.unibas.ch/zmb/rem.html.....(04/2006) |
| www.team-strahlenschutz.de | (03/2005) | www.chemie.uni-oldenburg.de (03/2005) |
| www.jet-grouting.com | (04/2006) | www.physik.uni-oldenburg.de/ Docs/puma/radio/ Uran_Munition.html (04/2006) |
| www.geosierra.com | (04/2006) | www.amt-gmbh.com (04/2006) |
| www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/uran_index.htm | (04/2006) | www.seilnacht.com/Lexikon (04/2006) |
| | | www.uspto.gov (04/2006) |

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-2	Ausbildung einer in-situ Behandlungszone	2
Abb. 1-3	(Re)Aktivierung durch reaktive Gase	2
Abb. 3.1 -2	Hydrogeologisches Profil der IAA Lengsfeld und deren Abstrom	27
Abb. 3.2.2-2	Graugusspulvers unterm REM	30
Abb. 3.2.2-3	naFe, REM-SE-Aufnahme (TKE GmbH)	31
Abb. 3.3.2-1	Verhältnis GG-Einwaage : freigesetzte Fe(II)-Menge in 6 Minuten	33
Abb. 3.3.2-2	Optimierter Versuchsanordnung für Versuch F-6 zur naFe-Injektion	34
Abb. 3.3.2-4	Aufbau des Versuchsbeckens mit Injektionslanze	35
Abb. 3.3.2-5	(a) Lanzen-Anschlüsse(b Injektionslanze (c) Auflast während der Injektion	36
Abb. 3.3.2-7	Probenahmeraster zur Ermittlung der injizierten Fe-Konzentrationen	37
Abb. 3.3.3-1	Versuchsanordnung für die Untersuchungen zur Gaseinspeicherung	38
Abb. 3.3.4-1	Kleinsäule VI	39
Abb. 3.3.4-4	Ermittlung des optimalen Eisenzusatzes für eine gut durchströmbare ‚Reaktive Zone‘	42
Abb. 3.3.4-5	Durchströmungsversuche 1-3 im Bench-Scale-Maßstab	42
Abb. 3.4.1-1	Python-Skriptes zur Erstellung von Speziationdigrammen	46
Abb. 3.4.2-3	Definition der Gase im Gleichgewicht mit dem Porenwasser	48
Abb. 3.4.2-4	Definition von Eisen als neue Phase	48
Abb. 3.4.2-5	Definition einer Ca-U-CO ₃ -Mischphase	49
Abb. 3.4.2-6	Definition der Phase Metakahlerit	49
Abb. 3.4.2-7	Abbildung der Kinetik der Eisenkorrosion im Modell	49
Abb. 3.4.2-8	Neu definierte Elemente zur modellgestützten Abbildung der Sulfatreduktion	50
Abb. 3.4.2-9	Modellgestützte Umsetzung der autotrophen Sulfatreduktion	50
Abb. 4.1-1	As-Speziation und übersättigte Fe-Phasen	51
Abb. 4.1-2	U- Speziation und übersättigte Fe-Phasen	51
Abb. 4.1-3	As-Speziation und übersättigte Fe-S-Phasen	52
Abb. 4.1-4	U- Speziation und übersättigte Fe-S-Phasen	52
Abb. 4.1-5	Reaktionspfadmodell für das durch Eisenzusatz stimulierte Modellsystem	53
Abb. 4.2.1-1	pH/E _h -Änderungen und übersättigte Mn-Phasen in Batchtests mit MnO ₂ -Zugabe	54

Abb. 4.2.1-2	pH/E _h -Änderungen und übersättigte Fe-Phasen in Batchtests mit Zugabe von reaktivem Eisen	54
Abb. 4.2.1-3	U- und ²²⁶ Ra-Immobilisierung in der Batchversuchsreihe C	54
Abb. 4.2.2-1	Batchtest E-1 (GWP5 +0.5 g GG/L) + N ₂ :(a) pH- /E _h -, (b) Fe(II)-, As-,U-Entwicklung	56
Abb. 4.2.2-2	Batchtest D-1 (GWP5 +0.5 g naFe/L) + N ₂ (a) pH- /E _h -, (b) Fe(II)-, As- und U-Entwicklung	56
Abb. 4.2.2-3	Batch D-2: GWP5 + 0.03g naFe/L + N ₂ : pH- /E _h (a) und Fe(II)- , As-, U-Entwicklung (b)	57
Abb. 4.2.2-4	Batchtest E-2 (GWP5 + 3 g GG/L) + N ₂ : (a) pH- und E _h -, (b) Fe(II)- und Mn(II), (c) As- und U- Entwicklung	58
Abb. 4.2.2-5	Batch E-5: GWP5 + 1,5 g GG & 1,5 g MnO ₂ / L + N ₂ : (a) pH-/E _h -, (b) Fe(II)- ,Mn(II), (c) As-,U-Entwicklung	58
Abb. 4.2.2-7	Batchtest D-3 (GWP5 + 0,03 g naFe/L+ hSRB + N ₂ : (a) pH- und E _h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- sowie (c) As- und U-Entwicklung	61
Abb. 4.2.2-8	Batchtest E-3: GWP5 + 3 g GG/L+ hSRB + N ₂ , (a) pH- und E _h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- und (c) As- und U-Entwicklung	61
Abb. 4.2.2-9	Batchtest D-4 (GWP5 + 0,03 g naFe/L+ aSRB + N ₂ : (a) pH- und E _h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- sowie (c) As- und U-Entwicklung	63
Abb. 4.2.2-10	Batchtest E-4: GWP5 + 3 g GG/L+ aSRB + N ₂ , (a) pH- und E _h -, (b) Sulfat-, Sulfid-, Fe(II)- und (c) As- und U-Entwicklung	63
Abb. 4.2.2-12	XPS-Multiplexspektren am E-4 Präzipitat: U4f7/2-Peak, Passenergie 50 eV (MgKa-Doppelanoden-Anregung, nichtmonochromatisch	65
Abb. 4.2.2-13	XPS-Multiplexspektren am E-4-Präzipitat: As3d-Peak, Passenergie 50 eV (MgKa-Doppelanoden-Anregung, nichtmonochromatisch	65
Abb. 4.2.2-14	durch Königswasseraufschlüsse bestimmte Element-Gehalte: (a) naFe- (b) GG-Präzipitate	65
Abb. 4.3.2-1	Versuch F-6: Ausbreitung injizierter nano-Eisenpartikel im Boden	70
Abb. 4.3.2-2	Versuch F-7: Ausbreitung injizierter GG-Partikel im Boden	71
Abb. 4.3.3-3	Ausbreitung von injizierten Fe ⁰ -Partikeln im Technikumversuch	72
Abb. 4.3.3-4	Schematische Darstellung der im Technikumversuch injizierten Fe-Gehalte vertikales Profil entlang der Injektionslanze	74
Abb. 4.3.4-1	Einspeicherung und Rücklöseverhalten von H ₂ , Durchströmungsversuch mit Quarzsand (0,1-0,3 mm)	74
Abb. 4.3.4-2	Einspeicherung und Rücklöseverhalten von CO ₂ , Durchströmungsversuch mit Quarzsand (0,1-0,3 mm)	75
Abb. 4.4.1-1	Säule VI: pH-, Eh- und Mn-Entwicklung über die Versuchszeit	77
Abb. 4.4.1-2	pH/E _h - Änderungen und übersättigte Mn-Phasen (a) bzw. Fe-Phasen (b) im Säulenversuch VI	78
Abb. 4.4.1-3	Säule VI: U- und ²²⁶ Ra-Entwicklung über die Versuchszeit	78

Abb. 4.4.1-4	Uran- und Radium-Gehalte in Säule VI, Seq. Extr. (Zeien, 1995) unter Strömungsbedingungen	78
Abb. 4.4.2-1	k_f -Wert-Entwicklung in den Säulen über 112 d	79
Abb. 4.4.2-2	Säulen 1-3 nach Versuchsende	79
Abb. 4.4.2-3	pH-Entwicklung in den Großsäulen	80
Abb. 4.4.2-4	E_h -Entwicklung im den Großsäulen	80
Abb. 4.4.2-5	TIC- und Ca-Konzentrationsentwicklung in der Säule 2 (bio-naFe)	81
Abb. 4.4.2-6	SO_4 - und Fe(II)-Konzentrationsentwicklung in den Großsäulen	82
Abb. 4.4.2-8	^{34}S -Korrelation mit residualem SO_4 in der Säule 1 (bio-GG)	83
Abb. 4.4.2-9	^{34}S -Korrelation mit residualem SO_4 , in der Säule2 (bio-naFe)	83
Abb. 4.4.2-10	As- und U-Konzentrationsentwicklung in den Großsäulen	84
Abb. 4.4.2-11	Ergebnisse von Porenwasser- und FeS-Analysen über den Fließweg der Säule 1 (bio-GG)	85
Abb. 4.4.2-12	Säule 1 (bio-GG), seq. Extraktion: U-Bindungsformen (links), As-Bindungsformen (rechts)	86
Abb. 4.4.2-13	Porenwasseranalysen und FeS-Gehalte über den Fließweg der Säule 2 (bio-naFe)	86
Abb. 4.4.2-14	Säule 2 (bio-naFe), seq. Extraktionen: Uran- (links) und Arsen-Bindungsformen (rechts)	88
Abb. 4.4.2-15	Porenwasseranalysen über den Fließweg der Säule 3 (abio-GG)	88
Abb. 4.4.2-16	Säule 3 (bio-GG), seq. Extraktionen: U-Bindungsformen (links), As-Bindungsformen (rechts)	89
Abb. 4.4.3-1	Säule 2: Transportmoduls; modellierter und gemessener Tracer-durchbruch	90
Abb. 4.4.3-3	Modellgestützte pH-Anpassung für den Ablauf der Sle. 2 (bio-naFe)	92
Abb. 4.4.3-4	Modellgestützte E_h -Anpassung für den Ablauf der Sle. 2 (bio-naFe)	92
Abb. 4.4.3-5	Modellgestützte Anpassung der Ca- Konzentrationen für Sle2	92
Abb. 4.4.3-6	Modellgestützte Anpassung der TIC- Konzentrationen für Sle. 2	92
Abb. 4.4.3-7	Simulation der Fällung bzw. Lösung von Siderit, Calcit und FeS, die in Säule 2 durch naFe- Korrosion und Sulfatreduktion induziert wurde	93
Abb. 4.4.3-8	Simulation der über die Versuchszeit geringfügig zunehmenden, autotrophen Sulfatreduktion in Säule 1	94
Abb. 4.4.3-9	Beispielhafte, modellgestützte Anpassung der U/As-Immobilisierung durch Metakahlerit-Fällung	95
Abb. 4.4.3-10	Beispielhafte, modellgestützte Anpassung der U-Immobilisierung durch Uranocalcit-Fällung	95

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1	Grenz- und Überwachungswerte für As, U, Ra in Grund- /Trinkwasser	1
Tab. 2.1.1-1	Charakterisierung der natürlich vorkommenden Uran-Isotope	3
Tab. 2.1.3-1	Charakterisierung der natürlich vorkommenden Radium-Isotope	5
Tab. 2.5.1-1	Hydraulic and Pneumatic Fracturing im Vergleich	22
Tab. 3.1 -1	Sächsische und thüringische Altstandorte des Uranerzbergbaus	26
Tab. 3.2.1-1	Charakterisierung des Grundwassers GWP5 mit U/As-Aufstockung	28
Tab. 3.2.1-2	Geomikrobiologische Charakterisierung des Grundwassers GWP5	29
Tab. 3.2.1-3	Charakterisierung der Flutungswässer k-7080 und k-7300	29
Tab. 3.2.1-4	Radiochemische Charakterisierung von GWP5, k-7080 und k-7300	29
Tab. 3.2.2-1	Chemische Analyse und Partikelgrößenverteilung des Graugusspulvers	30
Tab. 3.3.1-1	Batchtests zur Radium-Sorption	32
Tab. 3.3.1-2	Batchtests mit injizierfähigen Eisenmaterialien (Serie D und E)	32
Tab. 3.3.2-3	Aufbau der Fassversuche und verfahrenstechnische Optimierung	35
Tab. 3.3.2-6	Zusammenstellung der Versuchsanordnung zum Technikumversuch	37
Tab. 3.3.2-8	Probenahme- Ebenen zum Nachweis injizierter Eisenpartikel	37
Tab. 3.3.4-2	Säulenversuch VI zum Nachweis der Radium-Immobilisierung	39
Tab. 3.3.4-3	Übersicht der Säulenversuche zur U-, As- und Ra- Immobilisierung	41
Tab. 3.3.4-6	Geohydraulischer Parameter und einspeicherbare CO ₂ - bzw. H ₂ - Volumina für Säulen 1-3	44
Tab. 3.3.4-7	Übersicht der beim Ausbau der Säulen 1 und 2 beprobten Schichten	45
Tab. 3.4.2-1	Beschreibung der PhreeqC-Module 'Transport' und 'Advection'	48
Tab. 4.2.2-6	REM-EDX-Analyse des Präzipitates aus Ansatz D-3a (naFe + hSRB)	60
Tab. 4.2.2-11	Quantitative Zusammensetzung der Oberfläche des E-4-Präzipitates (XPS-Oberflächenanalyse)	64
Tab. 4.2.3-1	Ergebnisse der Batchversuche D (0,03 g naFe/L) und E (3 g GG/L)	67
Tab. 4.3.1-1	Parameter zur Berechnung des suffosionsgefährdeten Korndurch- messers	68
Tab. 4.3.1-2	Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für $d_s = 66\mu\text{m}$	68
Tab. 4.3.1-3	Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für versuchsrelevante Grauguss-Partikelgrößen	69
Tab. 4.3.3-1	Berechnung von d_s für den Technikumversuch	72
Tab. 4.3.3-2	Prüfung des hydraulischen Suffosionskriteriums für $d_s = 35\mu\text{m}$	72
Tab. 4.4.2-7	Säule 2: mittlere Sulfatreduktionsraten 0. Ordnung und H ₂ -Bilanzen	83
Tab. 4.4.3-2	Ermittlung der Kationenaustauscher-Belegung für das Modul EXCHANGE	90

Abkürzungsverzeichnis

A	[-]	temperaturabhängige Konstante in der Debye-Hückel-Gleichung
a	[-]	Ionenspezifischer Parameter in der Debye-Hückel-Gleichung
Abl		Ablauf
AES		Auger Electron Spectroscopy, Auger-Elektronen-Spektroskopie
A_i	[mmeq/100g]	Kationen-Äquivalentgehalt (zur Auswertung der SE)
$A_{i,rel}$	[%]	relativer Kationen-Äquivalentgehalt
α_L	[m]	longitudinaler Dispersionskoeffizient
As(III)		Arsenit-Ion
As(V)		Arsenat-Ion
A_{Fass}	[m ²]	(Fließ)Querschnitt der Fässer zur Eisenpartikelinjektion
$A_{Versuchsbeck.}$	[m ²]	(Fließ)Querschnitt Versuchsbecken zur Eisenpartikelinjektion
$A_{Säule}$	[cm ²]	Fließquerschnitt bzw. durchströmte Fläche einer Versuchssäule
A_{Probe}	[cm ²]	Fließquerschnitt einer Probe (in der k_f -Zelle)
AVS		Aid Volantil Sulfur / Eisenmonosulfid (-Aufschlüsse)
α_L	[m]	Longitudinaler Dispersionskoeffizient
B	[m]	Breite
B	[-]	temperaturabhängige Konstante in der Debye-Hückel-Gleichung
b	[-]	Ionenspezifischer Parameter in der Debye-Hückel-Gleichung
BSE		Bodensättigungsextrakt nach (BBodSchV, 1999)
CA		Celluloseacetat
C_{CO_2}	[mol/L]	Kohlendioxid-Konzentration (im Wasser)
C_{FeII}	[mg/L]	Eisen(II)-Konzentration (im Wasser)
C_i	[mg/L]	Konzentration eines Elementes i
$C_{i,BW}$	[mg/L]	Kationen/ Spurenelement-Konzentration in reinen SE-Lösungen
$C_{i,Ex}$	[mg/L]	Kationen/ Spurenelement-Konzentration der Extrakte der SE
C-Quelle		Kohlenstoffquelle
d_k	[μ m]	hydraulisch äquivalenter Porenkanaldurchmesser
DMAA		Dimethylarsinat
DNA	[μ g/mL]	Desoxyribonukleinsäure (-Gehalt)
d_s	[μ m]	suffosionsgefährdeter Korndurchmesser
d_{10}	[mm]	Korndurchmesser bei 10 % der Siebdurchgangslinie

d ₁₇	[mm]	Korndurchmesser bei 17 % der Siebdurchgangslinie
d ₆₀	[mm]	Korndurchmesser bei 60 % der Siebdurchgangslinie
e	[-]	Porenzahl
EXAFS		Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Ext.	[nm]	Extinktion bei der photometrischen Fe ²⁺ -Messung
F _i	[Ma%]	Anteil eines Elementes (i) in einem Feststoff bzw. Präzipitat
FDA	[µg/mL*h]	Esterase-Enzymaktiv., Bestimmung: Fluoresceindiacetat-Umsatz
F _{FeII}	[-]	Verdünnungsfaktor der Eisen(II)-Probe mit Ammoniumacetat
Fe _{korrr,6min}	[-]	Korrosionsfaktor, zur Ermittlung injizierter Fe-Gehalte
Fe ²⁺ _{ox,6min}	[mg/L]	in 6 Min. in H ₂ O(dest) mit pH 2 gebildetes Fe ²⁺
F _S		Durchgangsfaktor für Suffosion
F _{Sites_s}		Anzahl Hfo_s: 0,005 mol/mol FeOOH
F _{Sites_w}		Anzahl Hfo_w: 0,2 mol/mol FeOOH
FTIR		Fourier-Transform Infrarot- Spektroskopie
GG		Grauguss, Graugusspulver
GOK		Geländeoberkante
GWL		Grundwasserleiter
GWP		Grundwasserpegel
GWP 5		Grundwasser des Grundwasserpegels 5 der IAA Lengenfeld
GWP 5a		Modellgrundwasser: GWP 5 + 15 mg U/L + 5 mg As /L
Ma%		Gewichtsprozent, entspricht g/100g TS (Trockensubstanz)
GZZ	[Zellen/mL]	Gesamtzellzahl
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
H, h	[m]	Höhe, (Druckhöhe bei der k _f -Wert-Bestimmung)
H-Donator		Wasserstoff-Donator
H ₂ O _{dest}		destilliertes Wasser, Deionisat
HCl _c		konzentrierte Salzsäure
Hfo		<u>H</u> ydrous <u>f</u> errous <u>o</u> xides, Def. nach (Dzombak, 1990) (PhreeqC)
Hfo_s	[mol/L]	Hfo_starke Bindungsplätze (PhreeqC)
Hfo_w	[mol/L]	Hfo_schwache Bindungsplätze (PhreeqC)
h _{KA-O}	[cm]	max., vertikale Ausdehnung des injizierten Fe im TV nach oben
h _{KA-U}	[cm]	max., vertikale Ausdehnung des injizierten Fe im TV nach unten

HMO		hydratisierte Manganoxide
HNO _{3c}		konzentrierte Salpetersäure
Δh	[m], [cm]	Höhenänderung
I	[-]	Ionenstärke
IAA		Industrielle Absetzanlage
IC		Ionenchromatograph / Ionenchromatographie
ICP-MS		Induktiv gekoppelte Plasmaanregung-Massenspektrometrie
ICP-OES		ICP mit optischer Emmissionsspektrometrie
INT	[μg/mL*h]	Dehydrogenase- Enzymaktiv., Ionitrotetrazoliumchlorid-Umsatz
I _{s,krit}	[-]	kritisches Suffosionsgefälle für die innere Suffosion
I _{s,Injektion}	[-]	(minimaler) Injektionsgradient zur Eisenpartikel-Injektion
I _{S,vorh,RZ}	[-]	Gradient der mittels Fracturing erzeugten, reaktiven Zone
IRMS		Isotop Ration Mass Spectrometry
i _{vorh}	[-]	vorhandener Gradient bei Bestimmung des Suffosionskriterums
KA		Kugelabschnitt, Verwendung zur TV-Auswertung
K _{FeII}		Kalibrierungsfaktor zur Eisen(II)-Bestimmung am Photometer
KAK	[mmeq/100g]	Kationenaustauschkapazität eines Feststoffes
k _{B8.2}	[mmol/L]	Azidizität, Basenneutralisationskapazität
k _f -Wert	[m/s]	hydraulische Leitfähigkeit /bzw. Durchlässigkeitskoeffizient
k ⁰ _{H,CO2}	[mol/(L*bar)]	Henry-Konstante CO ₂ bei 15 °C
k _{S4.3}	[mmol/L]	Alkalinität, Säureneutralisationskapazität
L	[m], [cm]	Länge
l _{Probe}	[cm]	Länge einer Probe (in der k _f -Zelle)
LW		Leitungswasser
ΔL	[m], [cm]	Längenänderung
M _i	[mg/mmol]	Molare Masse des Kation/Spurenelementes i
m _f	[g], [mg]	Feuchtgewicht
m _{Fe,injiziert}	[mg]	injizierter Eisengehalt
m _{FeOOH}	[mol/L]	Menge der Eisenhydroxide , PhreeqC
MMAA		Monomethylarsenat
MPN		Most Probable Numbers, Einheit in der Mikrobiologie
m _{tr}	[g], [mg]	Trockengewicht
m _{tr,Präzipitat}	[mg]	Trockengewicht eines Niederschlages bzw. Präzipitates

$\Delta m_{W,IN}(t)$	[g]	Massenänderung des Wassers im Zulaufbehälter
$\Delta m_{W,OUT}(t)$	[g]	Massenänderung des Wassers im Ablaufbehälter
$\eta_{s,H}$	[-]	hydraulisches Suffosionskriterium
naFe		nano Eisen, kolloidales, hoch reaktives Eisenmaterial
n	[-]	Porosität eines Sedimentes /Gesteines $n = 1 - \rho_d / \rho_s = 1 - V_s / V$
N_{cell}		Zellanzahl in einer 1-D-Stromröhre (PhreeqC-Transportmodell)
n_{eff}	[-]	effektive bzw. strömungswirksame Porosität eines Sedimentes
NWG		Nachweisgrenze
ODL	[$\mu S/h$]	Ortsdosisleistung
p_{ges}	[bar]	Gesamtdruck bzw. Druck, der am Grundwasserspiegel anliegt
p_i	[bar]	Druck des Gases i, welches am Grundwasserspiegel anliegt
PP		Polypropylen
$PV_{Austausch}/d$		pro Tag ausgetauschte Porenvolumen
$PV_{S\ddot{a}ule}$	[mL]	Porenvolumen einer Säule
PW		Porenwasser
PZC		Point of Zero Charge, Ladungsnullpunkt
Q	[L/d]	Durchflussrate
$Q_{injek,min}$	[L/d]	minimale Durchflussrate zur Eisenpartikel-Injektion
$Q_{S\ddot{a}ule}$	[L/d]	Durchflussrate für eine Versuchssäule
Q_{Tracer}	[L/d]	Durchflussrate während des Tracerversuches
Q_{7d}	[L/d]	Durchflussrate für Aufenthaltszeit von 7 Tage (in den Säulen 1-3)
REM		Rasterelektronenmikroskopie
REM-SE		REM in Sekundärelektronenmodus
REM-BSE		REM in Rückstreumodus
REM-EDX		REM mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzsonde
r_{KA-O}	[cm]	maximaler Radius oberhalb des Fe- Injektionsbereichs im TV
r_{KA-U}	[cm]	maximaler Radius unterhalb des Fe-Injektionsbereichs im TV
r_{SR}	[mg/(L*d)]	Sulfatreduktionsrate (0. Ordnung)
ρ_{CO_2}	[g/cm ³]	Dichte von Kohlendioxid
ρ_w	[g/cm ³]	Dichte des Wassers
ρ_s	[g/cm ³]	Korndichte eines Sedimentes $\rho_s = m_d / V$ mit m_d ...Trockenmasse
ρ_d	[g/cm ³]	Trockendichte eines Sedimentes $\rho_d = m_d / V_s$ mit V_s ...V(Sediment)

SE		Sequentielle Extraktion
S _{CO2}	[%]	Gassättigung eines Porenraumes für Kohlendioxid
S _{H2}	[%]	Gassättigung eines Porenraumes für Wasserstoff
SI	[-]	Sättigungsindex von Mineralphasen
S _{le}		Säule
ΔS _w (t)	[-]	Änderung der Wassersättigung in Abhängigkeit der Zeit
ΔS _G (t)	[-]	Änderung der Gassättigung in Abhängigkeit der Zeit
SRB		Sulfat reduzierende Bakterien
aSRB		autotrophe SRB
hSRB		heterotrophe SRB
t	[d]	Zeit
T	[m]	Tiefe
t _A	[d]	Aufenthaltszeit
t _{50%}	[d]	Zeit, in der 50 % eines Tracers im Ablauf nachgewiesen werden
t _{ges}	[d]	gesamte Versuchszeit
TIC	[mg/L]	Total Inorganic Carbon / gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	[mg/L]	Total Organic Carbon / gesamter organischer Kohlenstoff
TS		Trockensubstanz bzw. Trockeneinwaage Boden/Sediment
TV		Technikumversuch
Δt	[s]	Zeitschritt
U	[-]	Ungleichförmigkeitsgrad
uOK	[m]	unter Oberkante (Verwendung im Technikumversuch)
üUK	[m]	über Unterkante (Verwendung in den Fassversuchen)
V	[ml], [cm ³]	Volumen
v _A	[m/d]	Abstandsgeschwindigkeit (v _F /n _{eff})
VCDT		Internat. Referenzstandard S (Vienna Canyon Diabolo Troylit)
V _{CO2,W}	[mL]	CO ₂ -Volumen für Glgw. zw. Gas- und Wasserphase im GWP5
V _{CO2,ges}	[mL]	gesamtes, einzutragendes CO ₂ -Volumen
V _{CO2,Glgw}	[mL]	CO ₂ -Volumen, für Gleichgewicht Gas/Wasserphase in Gasphase
V _{Eluat}	[mL]	Volumen des Eluates
V _{Extraktion}	[mL]	Volumen der Extraktionslösung (bei der sequentiellen Extraktion)
v _F	[m/d]	Filtergeschwindigkeit (Q/A)
v _{F,min}	[m/d]	minimale Filtergeschwindigkeit bei der Eisenpartikelinjektion

V_{FeII}		Verdünnungsfaktor der FeII-Probe mit Wasser
V_{KA-O}	[cm ³]	Kugelabschnitt-Volumen unterhalb Fe-Injektionsbereiches im TV
V_{KA-U}	[cm ³]	Kugelabschnitt-Volumen oberhalb Fe-Injektionsbereiches im TV
ΔV	[mL]	Volumenänderung (bei der k_f -Wert-Bestimmung)
$\Delta V_{CO_2,W}$	[mL]	aus der Wasserphase entgastes CO ₂ -Volumen
$V_{CO_2,einspeicherbar}$	[mL]	in den Porenraum einer Säule einspeicherbares CO ₂ -Volumen
$V_{Gas,ges}$	[mL]	Gesamt-Gasvolumen (in den Zulaufsäcken der Säulen 1-3)
$V_{H_2,einspeich.}$	[mL]	in den Porenraum einer Säule einspeicherbares H ₂ -Volumen
$V_{m,15^\circ C(i)}$	[mol/L]	ideales Gasvolumen des Gases (i) bei 15 °C
$V_{N_2,ges}$	[mL]	gesamtes, einzutragendes N ₂ -Volumen
$\Delta V_{N_2,Gas}$	[mL]	N ₂ -Vol. zur Ersetzung des sich in Wasserphase einlösenden CO ₂
VSMOW		Internat. Ref.-Standard O ₂ (Vienna Standard Mean Ocean Water)
$V_{Säule}$	[mL]	Volumen einer Versuchssäule
V_S	[cm ³]	Volumen des Sedimentes
V_W	[mL]	wassergefülltes Volumen (einer Versuchssäule)
V_Z	[mL]	Volumen des Stechzylinders (zur Rohdichtebestimmung)
$\Delta V_{W,Säule(t)}$	[mL]	Änderung des Wasser-Vol.in der Säule in Abhängigkeit der Zeit
$\Delta V_{W,IN}$	[mL]	Volumenänderung des Wassers im Zulaufbehälter: $\Delta m_{W,IN(t)}/\rho_W$
$\Delta V_{W,OUT}$	[mL]	Volumenänderung des Wassers im Ablaufbehälter: $\Delta m_{W,OUT(t)}/\rho_W$
WG	[-],[%]	Wassergehalt
X	[m]	Länge des Strompfades bei der PhreeqC-Transportmodellierung
XANES		X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy
X_i	[-]	Stoffmengenanteil des Gases i
XPS		X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD		X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie
Zul		Zulauf
z_i	[-]	Ladung des Ions (i)

Glossar

Aktivität Das Maß für die Intensität einer radioaktiven Quelle ist ihre Aktivität, d.h. die Anzahl der radioaktiven Zerfälle pro Zeiteinheit. Die Einheit der Aktivität, das Becquerel (Bq), entspricht einem radioaktiven Zerfall pro Sekunde. Die spezifische Aktivität in Bq/g gibt an, wie viele radioaktive Zerfälle pro Sekunde in einer Stoffmenge von 1 g stattfinden. Weiterhin wird die Aktivitätskonzentration Bq/L verwendet. Die effektive Dosis wird in Sievert (Sv) angegeben und ergibt sich aus der Summe der durch ionisierte Strahlung an die Materie (pro kg) abgegebenen Energie.

Azidität Die extensive Größe der Azidität bzw. der Baseverbrauch (k_B) quantifiziert die Stoffmenge einer starken Base (meist NaOH), die ein Wasser unter atmosphärischen Bedingungen bis zu einem definierten Referenz-Zustand bzw. Ziel-pH-Wert puffern kann. Das Puffervermögen von Metallionen (insbesondere Fe(II) und Aluminium) bzw. Sulfid-Spezies gegenüber einer zugegebenen Base wird als Metall- bzw. Mineralazidität bezeichnet.

Tailings Als Tailings bezeichnet man sowohl die staubfeinen Rückstände aus der Erzaufbereitung durch Laugung, die den Betrieb im Allgemeinen in Form einer Suspension verlassen, als auch die Absetzbecken (Teiche), in denen sich die Rückstände dann als Schlamm absetzen. Mit einer Wasserbedeckung der Tailings kann der Radonaustritt reduziert, die Staubentwicklung vermindert sowie eine Sulfidoxidation und Radium-Löslichkeit unterdrückt werden.

Uranerzaufbereitung Nach der Förderung des gebrochenen Erzes aus dem Bergwerk wird es in einer Aufbereitungsanlage zunächst zerkleinert und $< 300 \mu\text{m}$ gemahlen, um die Effektivität der darauf folgenden Uranextraktion zu erhöhen. Zum überwiegenden Teil wird hierfür Schwefelsäure bei $35 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter oxidierenden Bedingungen eingesetzt, nur carbonatreiche Erze werden alkalisch (mit Natriumhydrogencarbonat) bei bis zu $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gelaugt. Anschließend erfolgt eine Fluid-Feststoff-Trennung bzw. Waschung. Während die gelaugten Feststoffe auf Tailings verbracht werden, wird das Uran aus der angereicherten Lösung durch Lösemittelextraktion oder Ionenaustausch gewonnen. (IAEA, 1990)

Anhang

A1	Feldanwendung von ‘Fracturing’-Verfahren	2
A2	Analysemethoden	4
A2-1	Fluidanalytik	5
A2-1.1	Chemische Parameter	5
A2-1.2	Mikrobiologische Parameter	8
A2-2	Feststoffanalytik	10
A2-2.1	Geophysikalische Parameter	10
A2-2.2	Geochemische Untersuchungen	10
A2-2.3	Mineralogische Untersuchungen	12
A3	Ergebnisse der Sequentiellen Extraktionen der Feststoffproben	15
A4	Tracerversuche zu den Durchströmungsversuchen 1 – 3	25

Abbildungsverzeichnis

Abb. A2-2.3-1	Wechselwirkungen des Elektronenstrahles mit der Probe	Anhang-S. 14
Abb. A3-1-10	Sequentielle Extraktion Säule VI und Säulen 1-3	Anhang-S. 15
Abb. A4-1-3	Tracerdurchbruchskurven der Säulen 1-3	Anhang-S. 25

Tabellenverzeichnis

Tab. A1-1	Feldversuche zum ‘Hydraulic Fracturing’	Anhang-S. 2
Tab. A1-2	ARS-Field Studies Pneumatic Fracturing & Ferox SM -Injection	Anhang-S. 3
Tab. A2-1	Analysemethoden	Anhang-S. 4
Tab. A2-2.2-1	Verfahrensschema der sequentiellen Extraktion	Anhang-S. 12

A1 Feldanwendungen von ‚Fracturing-Verfahren‘

Tab. A1-1 Feldversuche zum ‚Hydraulic Fracturing‘ bzw. Jet-Grouting und Injektion von Eisenpartikel-Trägerfluid-Suspensionen (GWRTAC, 2001), (Hocking, 1999)

Standort	Datum	Schaden	Fe-Suspension	reaktive Zone			Beschreibung	Ergebnisse
				k_f	Fläche	Tiefe		
CA, Oakley DuPont-Site	k.A.	LHKW	k.A.	fein- mittel- körniger Sand	33,5 m x 0,15 m	20-36 m uGOK	vertikale, hydraulische Rissbildung Trägerfluid Guar Gum Gel	1-jähriges Monitoring-Programm gerade begonnen (Vidumsky, J., DuPont Specialty Chemicals),
Manhattan , Massachusetts Militärreservat	1998	TCE	44 t / 5 t	$7 \cdot 10^{-4}$ m/s	14,6 m x 0,084 m;	24-36 m uGOK	zwei PRB's durch vertikale, hydraulische Rissbildung über Bohrlöcher im 5 m-Abstand Trägerfluid Guar Gum Gel, eine Wand: Mischung aus 5 t Eisenpartikeln und 5 t Sand zur Permeabilitätssteigerung,	TCE-/PCE-Monitoring im Abstrom der PRB's gerade begonnen (Gillham, W., University of Waterloo)
New Jersey , Caldwell Superfund Site	1997/ 1998	TCE	250 t	Lockergestein über klüftigem Basalt- Festgestein	46 m x 0,076 m 27,4 m x 0,076 m	15,2 m uGOK	zwei Barrieren: Behandlung des Lockersedimentes mit vertikaler, hydraulischer Rissbildung über 15 Injektionspunkte (in 4,5 m Abstand), Eisengel-Injektion in darunterliegendes, klüftiges Festgestein Trägerfluid Guar Gum Gel	Umströmung der mit Fe gefüllten und damit schlechter durchlässigen Festgesteinsfrakturen, daher TCE-Reduktion von nur 60 % erzielt TCE-Reduktion jedoch erst nach enzymatischem Abbau des Trägerfluides (Hocking, G., Geosierra, Atlanta)
NC, Kinston ehem. Industrieanlage	1999	TCE PCE	100 t	sandiger GWL (10^{-4} m/s)	Abstrom -PRB: 114 m x 0,1 m	4,6 m uGOK	Abstrom: PRB mittels Hochdruck-Fe-Verdüsung , Trägerfluid Guar Gum Gel <u>Quelle</u> : Verdüsung von Ton-Fe-Schlamm, \varnothing Fe: 275 μ m,	bei Quellbehandlung 95 % der TCE- Masse reduziert, TCE- Reduktion im Abstrom war im Monitoring, erste Bohrkemanalysen zeigten keine TCE –Gehalte mehr (Vidumsky, J., DuPont Specialty Chemicals)

k.A.keine Angaben

Tab. A1-2 ARS-Field Studies Pneumatic Fracturing & FerroXSM-Injection (www.arstechnologies.com)

Standort	Datum	Schaden	Fe-Suspension	reaktive Zone			Beschreibung	Ergebnisse
				k _f	Fläche	Tiefe		
New Jersey , Totawa ehemalige Produktionsanlage	k.A.	TCE	1,2 t	gut durchlässige Zone	6 x 50 m	k.A.	1,5 und 6 m uGOK injiziert mit 5,5 – 17,2 bar, Injektionsdüse m. Rüttelbohrtechnik vorgesetzt	Eisen in 20 m Entfernung indiziert Fe mit Boden verwirbelt, 1. Analyse zeigt TCE-Reduktion
New Jersey , Newark Industrieanlage	k.A.	PCE, TCE	k.A.	ungesättigte Zone, Fein-Grobsand	1,8 m r = 2,7 m	k.A.		86 % PCE- und 98 % TCE-Reduktion, Reduktionsschema korreliert mit Fe-Verteilung
New Jersey , Morris Country	k.A.	Vinylchloride	4,5 t	sandig/lehmig	7,5 x 15 m	6 m	12 Injektionspunkte, Injektion 3 Wochen	Druckeinfluss in 40 m Entfernung nachgewiesen, nach 4 Wochen beginnende CVOC Reduktion
New Jersey , ehemalige Industrieanlage	05/2001 - 08/2002	TCE	2,3 t	k.A.	r = 12–13 m	3,7–8,3 m uGOK	3 offene Festgesteinsbrunnen, bestehende Frakturen mit minimalem Druck geweitet	99 % TCE-Abbau, Einflussbereich der ZVI-Injektion 12 – 13 m
Northern California Militärplatz	k.A.	TCE	19,0 t	k.A.	21 x 52 m	tief.	9 Injektionspunkte mit Wirkungsradien von ca. 8 m	Druckeinfluss in über 30 m Entfernung nachgewiesen, 57- 82 % TCE-Reduktion in 4 Monaten
San Francisco , Hunters Point, Militär- Standort	01/2002 - 07/2003	TCE	7,25 t	verwittertes Festgestein, s. inhomogen	r = 4,5–6 m	k.A.	4 Injektionspunkte Ø Fe-Partikel bis 40 µm, 10–15 s N ₂ -Frakturierung, Wirkungsradius ca. 6 m	pH-Anstieg/ E _h -Abfall indizieren effektive Fe-Verteilung, korrelierend damit 99% TCE-Reduktion
South Carolina , Charleston, Regierungseinrichtung	2001/2002	Cr ⁶⁺	17,2 t	k.A.	1200 m ²	4,5–9,5 m uGOK	15 Injektionspunkte, Injektionsdruck 4,1–10,3 bar	Druckeinfluss in ca. 15 m Entfernung detektiert, Cr ⁶⁺ -Konzentrationen um 71 % vermindert
Southwest Georgia Regierungseinrichtung	06/2002	TCE	2,7 t	Sediment, sehr locker, sandig	k.A.	18–24 m uGOK	Injektionsdruck 1,4 – 17,5 bar, Initialdruck 5 – 10 bar	99 % TCE-Reduktion innerhalb von 6 Monaten, Einbruch Formation / Sediment ins Bohrloch
Southern Alabama Abfallagergrube	k.A.	TCE	5,0 t	Bruchstein-Zone	18 x 140 m	24 m uGOK	Abstromzone + Schadstoffquelle (280 m ²): 29 Bohrlöcher, p(Injektion) = 7 – 8 bar	Druckeinfluss + Fe in 24 m Entfernung nachgewiesen, 1. Ergebnisse zeigen effekt. TCE- Reduktion
Tennessee, Memphis ehemalige Militär-einrichtung	k.A.	TCE PCA	11,3 t	k.A.	k.A.	tief	1. Feldtest: Tiefbrunnenbohrung +Injektion → in größeren Tiefen/ für fast alle Böden geeignet	Druckeinfluss in 8 m Entfernung nachgewiesen, 90 – 93 % PCA-Reduktion in 3 Monaten

k.A.keine Angaben

A2 Analysemethoden

Die häufigsten, in dieser Arbeit angewendeten Analysemethoden sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Darauf folgt für jede Analysemethode eine ausführliche Beschreibung der Probenaufbereitung und des jeweiligen Messprinzips.

Tab. A2-1 Analysemethoden

Parameter	Analytik	Vorschrift	NWG
-----------	----------	------------	-----

Fluidanalytik

pH / E _h / O ₂	Multi 340i /WTW	-	-
Fe ²⁺	Spekol 11/C.Z.Jena	-	0,01 mg/L
Haupt- / Spurenelemente	ICP-OES Ciros ^{CCD} /Spektr	-	15 µg/L
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	IC DX 500 / Dionex	DIN EN ISO 10304	0,2 mg/L
SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	IC DX 500 / Dionex	DIN EN ISO 10304	0,5 mg/L
TIC/TOC	TOC 5000 / Shimadzu	DIN EN 1484	0,5 mg/L
H ₂ S /HS ⁻	H ₂ S-Mikrosensor /AMT	-	0,001 mg/L
³² S/ ³⁴ S, ¹⁸ O/ ¹⁶ O	IR-MS	-	
hohe Radionuklidgehalte	γ-Spektrometrie	-	0,4 Bq/L
niedrige Radionuklidgehalte	Radiochem. Trennung + γ -Spektrometrie	-	0,04 Bq/L
Lebendkeimzahlen aSRB ¹	MPN-Reihen / Geos mbH Freiberg,	-	-
GZZ	BGD GmbH	-	-
DNA	BGD GmbH	-	-
INT- Enzymaktivität	BGD GmbH	-	-
FDA -Enzymaktivität	BGD GmbH	-	-

Feststoffanalytik

Rohdichte	Hausverfahren	DIN 19683	-
Reinstdichte	AccuPyc 1330 / Micromeritics	-	-
AVS (säureflüchtige Sulfide)	Hausverfahren	DIN 51724-2	0,05 Ma%
CRS (chromreduz. Sulfide)	Hausverfahren / UFZ Leipzig-Halle	-	0,05 Ma%
Sequentielle Extraktion	Hausverfahren nach (Zeien, 1995)	-	-
XRD	D 5000/Siemens	-	1 Ma%
REM /-EDX	ESEM XL 30 /Philips	-	-

1 aSRBautotrophe Sulfat reduzierende Bakterien

A2-1 Fluidanalytik

A2-1.1 Chemische Parameter

Milieuparameter Für die Messung des **pH**-Wertes, des Redoxpotentials (E_h)- und des Sauerstoffgehaltes (O_2)-Messung wurden Messgeräte der Firma WTW (Multi 340i oder pH330 und Oxi 330) sowie eine pH-Sonde SenTix 81, eine E_h -Sonde InLab 501 und eine O_2 -Sonde OxiCal-SL verwendet. Der **Eisen(II)**-Gehalt wurde photometrisch (Spekol 11, Fa. Carl Zeiss Jena) bestimmt. Die Wasserprobe (50 oder 100 mL) wurde hierfür unmittelbar nach der Probenahme durch Zugabe von 1,1 Phenanthrolin (in Form eines Stabilisierungskissens der Firma HACH) und 5 mL Ammoniumacetat stabilisiert und musste entsprechend dem Messbereich am Spekol 11 (0 – 3 mg/L) verdünnt werden. Die Messung war jeweils innerhalb einer Woche nach der Probenahme durchzuführen. Das 1,1 Phenanthrolin bewirkt die Ausbildung einer rot gefärbten Ferroin-Lösung, deren Extinktion photometrisch erfasst wird. Die in der Probe enthaltene Fe(II)-Konzentration berechnete sich dann wie folgt:

$$C_{FeII} [mg/L] = Ext. * F_{FeII} * K_{FeII} * VF_{Probe} \quad (Gl. A2-1.1a)$$

Ext.	Mittelwert der gemessenen Extinktionen (3fach-Messung)
F_{FeII}	Verdünnungsfaktor (Probenverdünnung durch 5 mL Ammoniumacetat) $F = 1,05$ für 100 mL Probe $F = 1,10$ für 50 mL Probe
K_{FeII}	Kalibrierungsfaktor des Photometers (um 5)
VF_{Probe}	Verdünnungsfaktor der Probe

Haupt- und Spurenelemente Die Analyse erfolgte an einer ICP-OES Ciros^{CCD} (induktiv gekoppelte Plasmaanregung mit optischer Emissionsspektrometrie (Fa. Spektro). Für eine Doppelbestimmung waren 10-20 mL Probevolumen erforderlich, welches durch Zugabe von 1 % HNO_3 stabilisiert wurden. Zur Ermittlung echt gelöster Elemente musste die Probe vor Säurezugabe und Messung über 0,45 μm Celluloseacetat filtriert werden. Die Bestimmungsgrenze des genutzten ICP liegt für die verschiedenen Elemente zwischen 1 – 15 $\mu g/L$. Bei der Zerstäubung in einem induktiv gekoppelten Plasma (Argonplasma, Temperaturen zwischen 6000 und 8000 K) werden die in der Probenlösung enthaltenen Elemente ionisiert und zur Aussendung von Strahlung angeregt. Die Strahlung wird in elementspezifische Wellenlängen aufgetrennt und kann somit computergestützt ausgewertet werden. Für eine quantitative Bestimmung der Elemente ist eine Kalibrierung mit Standardlösungen erforderlich, welche je nach Lösungszusammensetzung zu Multielementenlösungen gemischt werden.

Anionen Die Analyse von Nitrat, Nitrit, Chlorid und Sulfat erfolgte nach der Vorschrift EN ISO 10304 an einem Ionenchromatograph DX 500 (Fa. Dionex). Es waren 10 mL Probevolumen erforderlich, welches über 0,45 μm Celluloseacetat filtriert werden musste. Zudem waren Eisen(II)-Gehalte $> 3 mg/L$ durch die Behandlung mit einem Kationenaustauscher-Granulat zu entfernen und die Proben entsprechend ihrer Leitfähigkeit zu verdünnen. Bei der Messung wird die flüssige Probe in einem Eluenten (wässrige $NaHCO_3/Na_2CO_3$ -Lösung) über eine Anionenaustauscher-Säule gepumpt. Um die Grundleitfähigkeit des Mediums zu verringern und damit die Nachweisempfindlichkeit zu steigern, wird es vor dem Eintritt in die Leitfähigkeitsmesszelle durch einen Kationenaustauscher

geleitet, der alle Kationen durch H^+ ersetzt. Auf der Basis ihrer unterschiedlichen Retentionszeit werden die Anionen in der Anionenaustauscher-Säule getrennt. Die Quantifizierung der Anionengehalte erfolgt durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Je höher diese ist, desto höher ist die Konzentration des Anions. Die Bestimmungsgrenze des genutzten IC liegt für unverdünnte Proben für Nitrat und Nitrit bei 0,2 mg/L bzw. für Sulfat und Chlorid bei 0,5 mg/L.

Anorganischer Kohlenstoff Für die Bestimmung des gesamten, anorganischen Kohlenstoffes (TIC) waren 5 – 10 mL Probevolumen randvoll in dicht verschließbare Vials abzufüllen. Die Messung erfolgte innerhalb von 1 – 2 Tagen nach der Probenahme. Der anorganische Kohlenstoff (TIC) wird nach (DIN EN 1484) im TIC-Reaktor des TOC 5000 (Fa. Shimadzu) nach Zugabe von 1 % H_3PO_4 (25%ig) aus der Wasserprobe ausgeblasen. Das dabei entstehende Kohlendioxid passiert Entfeuchter und Halogenadsorber und wird anschließend durch NDIR- Messung (Non-Dispersive Infrared) erfasst. Aus der Peakfläche wird im Vergleich zu einem Standard die Menge des anorganischen Kohlenstoffes in der Wasserphase berechnet. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,5 mg/L.

Organischer Kohlenstoff Zur Bestimmung des gesamten, organischen Kohlenstoffes waren 30 – 50 mL Probevolumen abzufüllen. Durch Zusatz von 1 % H_3PO_4 (25%ige) wurde die Probe auf $pH < 4$ angesäuert, um den in der Probe enthaltenen anorganischen Kohlenstoff als CO_2 zu entfernen. Die Messung erfolgte am TOC 5000 (Fa. Shimadzu) mittels Autosampler ASI 5000 nach (DIN EN 1484). Durch Verbrennung bei 680 °C werden hier die organischen Inhaltstoffe zu CO_2 oxidiert, welches einen Entfeuchter und einen Halogenadsorber passiert und anschließend durch NDIR-Messung erfasst wird. Aus der sich ergebende Peakfläche kann durch Vergleich zu einem Standard der ursprüngliche, organische Kohlenstoffgehalt berechnet werden. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,5 mg/L.

Gesamtsulfid Die Messung des Gesamtsulfidgehaltes wurde mit einem amperometrischen H_2S -Mikrosensor und einem Multisensormessgerät (Fa. AMT) durchgeführt. Die Probenahme (20 mL) erfolgte mit einer PP-Einmalspritze. Entsprechend dem Messbereich des Sensors (0,01 – 3 mg/L) war eine Verdünnung mit O_2 -freiem, zweifach destilliertem Wasser (30 Minuten Ultraschallbehandlung mit gleichzeitigem N_2 -Eintrag) notwendig. Unmittelbar danach wurde die Probe mit Hilfe einer Peristaltikpumpe (in N_2 -gespültem Pumpenhaus) in eine Durchflussmesszelle geleitet. Um eine pH-unabhängige Messung des Gesamtsulfidgehaltes als H_2S zu gewährleisten, erfolgte über einen Bypass im Verhältnis 1:1 eine Säure-Zudosierung (0,005 M H_2SO_4).

Das gelöste H_2S gelangt über eine nur für Gase durchlässige Membran in das Innere des Sensors, in dem sich eine Pufferlösung mit einem Redoxvermittler sowie drei Sensorelektroden befinden. An diesen wird durch eine vorgegebene Polarisationsspannung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der oxidierten und reduzierten Form des Redoxvermittlers eingestellt. Das Konzentrationsverhältnis wird über das in den Sensor gelangende H_2S gestört. Das System ist nun bestrebt, den alten Zustand wieder herzustellen, was in einem Stromfluss resultiert, der den H_2S -Konzentrationen direkt proportional ist (www.amt-gmbh.com).

Isotopenuntersuchungen Biotische und abiotische Schwefelumsetzungsprozesse können anhand der Isotopenfraktionierungen $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ bzw. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ charakterisiert werden. Natürlicher Schwefel besteht zu 95 % aus ^{32}S , zu etwa 4,2 % aus ^{34}S und zu sehr geringen Anteilen aus ^{33}S und ^{36}S . Da Sulfat reduzierende Bakterien bevorzugt den isotopisch leichteren ^{32}S -Schwefel verwerten, enthält das gebildete Sulfid einen höheren ^{32}S -Anteil als das Ausgangsulfat. Letzteres wird entsprechend mit isotopisch schwererem ^{34}S angereichert.

Vor der Messung der Schwefel- und Sauerstoff-Isotopenfraktionierung mittels IRMS (Isotop Ration Mass Spectrometer) war eine umfangreiche Probenpräparation erforderlich. Etwa 40 ml Probevolumen wurden mit bakterizid wirkendem Chloroform ($1\mu\text{L}/\text{mL}$) versetzt. In der Probe enthaltenes Sulfid wurde durch Zugabe von 2 Tropfen 3%iger Zinkacetatlösung gefällt und durch eine nachfolgende Filtration über $0,45\mu\text{m}$ CA vom Sulfat getrennt. Nach der Einstellung von pH 3 – 3,5 mit HCl wurde die Probe gekocht, um eine Karbonatfällung zu verhindern und gelöstes CO_2 zu entfernen. Anschließend wurde das Sulfat der Probe durch Zugabe von 0,5 M Bariumchlorid gefällt. Der Bariumsulfat-Niederschlag wurde nach 12-stündiger Alterung abfiltriert. Das Filterblatt mit dem Niederschlag wurde bei $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ vorgetrocknet und danach bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Muffelofen verascht. Etwa $300\mu\text{g}$ des zurückbleibenden, reinen Bariumsulfates wurden mit Vanadiumpentoxid (als Verbrennungskatalysator) in Zinnkapseln eingewickelt und im Elementaranalysator bei $1020\text{ }^\circ\text{C}$ verbrannt. Bei der Messung wird durch das Einleiten eines Sauerstoffimpulses im Reaktionsofen eine Flash-Verbrennung des Zinntiegels initialisiert, womit kurzzeitig eine Verbrennungstemperatur von $1800\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Das bei der Verbrennung entstehende, gasförmige SO_2 wird in einem Heliumstrom der Ionenquelle des Massenspektrometers zugeführt, wo die Ionisation der Gasteilchen und die Beschleunigung ins Magnetfeld erfolgt. In diesem werden die einzelnen Massen getrennt und in sogenannten Faraday-Auffängern detektiert. Das Massenverhältnis $^{32}\text{S} : ^{34}\text{S}$ kann dann mit Hilfe eines Standardgases berechnet werden.

Eine mögliche Rückoxidation von bereits reduziertem Sulfat kann durch eine ^{18}O -Bestimmung am Sulfat-Sauerstoff des gewonnenen Bariumsulfates geprüft werden. Etwa $350\mu\text{g}$ Bariumsulfat sowie Nickelkohlenstoff werden in einen Silbertiegel gegeben. Dieser wird in einem Pyrolyseofen (Glaskohlenstoffrohr mit Glaskohlenstoffsplittern) bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ unter stark reduzierenden Bedingungen zu CO umgesetzt. Nickeloxid dient hierbei als Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion, Kohlenstoff zur Bindung des Sulfat-Sauerstoffes. Vor der Analyse muss das gebildete Gas zur Abtrennung von residualem Luft-Stickstoff eine Gaschromatographie-Säule passieren. Aufgrund gleicher, molarer Massen von N_2 und CO (28 bzw. 29 g/mol) würde das Messergebnis verfälscht werden (Knöller, 2003), (Knöller, 2004). Die Ergebnisse werden wie folgt berechnet:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Probe}} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Probe}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Standard}}} - 1 \right] * 1000\text{ }^\circ\text{‰} \quad \text{bezogen auf VCDT} \quad (\text{Gl. A2-1.1b})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Probe}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Standard}}} - 1 \right] * 1000\text{ }^\circ\text{‰} \quad \text{bezogen auf VSMOW} \quad (\text{Gl. A2-1.1c})$$

VCDT Internationaler Referenzstandard Schwefel (Vienna Canyon Diabolo Troylite)
VSMOW Internationaler Referenzstandard Sauerstoff (Vienna Standard Mean Ocean Water)

²²⁶Ra (γ -Spektrometrie) Bei der γ -Spektrometrie können radioaktive Nuklide durch ihre γ -Strahlung energieauflösend nachgewiesen werden. Die bevorzugt eingesetzten Halbleiterdetektoren bestehen im Prinzip aus Halbleiterdioden, die in Sperrichtung betrieben werden. Dringt ein Gammaquant in die Sperrschicht ein, wird ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Die Ladungstrennung führt zum Aufbau einer elektrischen Spannung, bei dem das γ -Quant im Idealfall aufgezehrt und die gesamte Energie auf das Elektron übertragen wird. Die Amplitude des Spannungsimpulses ist der übertragenen Energie proportional und wird elektronisch nach ihrer Amplitude sortiert und gezählt (www.team-strahlenschutz.de).

Die wässrigen Proben wurden im Rahmen eines FuE- Vertrages mit dem VKTA Rossendorf e.V. im Niederniveaumesslabor Felsenkeller (Niese, 1998) bezüglich ²²⁶Ra γ -spektrometrisch analysiert. Für die Gammaskopie wurden n-type HPGe-Detektoren der Firmen eurisys und EG&G ORTEC mit einer relativen Effektivität von 20 – 40% eingesetzt. Es fanden verschiedene Elektronikmodule im Standard-NIM-Format Verwendung. Die Spektrenauswertung erfolgte im Programmsystem Gamma Vision 6.01. Das notwendige Probenvolumen von 0,5 – 1 L wurde durch Zugabe von 2,5 mL HNO₃/L stabilisiert und in dicht verschließbare Glasflaschen abgefüllt. In Abhängigkeit des zu erwartenden Konzentrationsniveaus kamen sowohl eine direkte Bestimmungsmethode als auch ein Verfahren nach radiochemischer Trennung der Radium-Nuklide zum Einsatz. Bei Konzentrationen von einigen 10 Bq/L erfolgte die Bestimmung des ²²⁶Ra unter Nutzung des einzigen Überganges bei 186 keV. Diese Linie interferiert mit einer Linie des ²³⁵U, deshalb musste dieser Anteil korrigiert werden. Die Bestimmung des ²³⁵U erfolgte entweder durch Gammaskopie selbst oder, bei kleinen ²³⁵U-Konzentrationen durch eine unabhängige Messung mittels Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Mit dieser Methode können ²²⁶Ra-Aktivitätskonzentrationen größer als 0,4 Bq/L nachgewiesen werden.

Wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen für ²²⁶Ra wurden nach BaSO₄-Fällung (durch Zugabe von 40 mg BaNO₃/L) und anschließender γ -spektrometrischen Messung der Tochternuklide ²¹⁴Bi und ²¹⁴Pb im radioaktiven Gleichgewicht mit ²²⁶Ra erreicht. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes (ca. 15 d) konnten bei 1 L Probenvolumen ²²⁶Ra-Aktivitätskonzentrationen größer als 0,04 Bq/L nachgewiesen werden. Zur Bestimmung des echt gelösten ²²⁶Ra-Gehaltes wurden die Proben, welche nach radiochemischer Trennung durch BaSO₄-Mitfällung analysiert werden sollten, zusätzlich über 0,45 μ m Celluloseacetat filtriert.

A2-1.2 Mikrobiologische Parameter

Lebendkeimzahlen autotropher Sulfatreduzierer Die Ermittlung der Lebendkeimzahlen erfolgte an Porenwässern aus den biotischen Säulenversuchen 1 (bio-GG) und 2 (bio-naFe) durch die GEOSmbH Freiberg. Bei der Herstellung der MPN- Verdünnungsreihen wurde ein modifiziertes Postgate's Nährmedium eingesetzt, bei dem als C-Quelle Na₂CO₃ anstatt Natriumlactat verwendet wurde. Die autotrophen Sulfatreduzierer wurden bei 30 °C und unter H₂/CO₂-Atmosphäre angezogen. Das Ergebnis wurde in Zellzahl/mL angegeben.

Gesamtzellzahlen (GZZ) Die Gesamtzellzahl erfasst sowohl die stoffwechselaktiven als auch stoffwechsellaktiven Zellen des Untersuchungsmediums. Zur Bestimmung wurden 2 Parallelansätze mit mindestens 2 mL der ggf. verdünnten Probe filtriert mit 1 mL 0,1%iger Acredinorange-Lösung für 3 Minuten gefärbt und anschließend über einen Membranfilter

(NUCLEOPORE, 0,2 µm schwarz) filtriert. Der gefärbte und getrocknete Filter wurde an einem Epifluoreszenzmikroskop (Fa. Jenalumar) in 20 zufällig ausgewählten Sehfeldern ausgezählt. Das Ergebnis wurde in Zellen/mL angegeben (SOP AW 26).

DNA Durch die Ermittlung des Desoxyribonucleinsäure-Gehalts (DNA) können Aussagen über die stoffwechselaktiven Zellen des Untersuchungsmediums getroffen werden, da die DNA nach dem Absterben der Zellen sehr schnell abgebaut wird. Etwa 200 mL der Probe wurden über einen 0,45 µm Membranfilter (Schleicher&Schull, OE 67) filtriert und mit 18 mL Citratpuffer versetzt. Die Probe wurde für 3 Minuten mit einer Ultraschallsonde beschallt und anschließend 1 h bei 10000 U/min und 6 °C zentrifugiert. Der Überstand wurde über einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Zu 2 mL der Probe wurde 1 mL Fluoreszenz-Farbstofflösung (Bisbenzimidin) gegeben. Unmittelbar danach erfolgte die Messung am Fluoreszenzspektralphotometer F-4500 (Fa. Hitachi) bei einer Anregung von 345 nm, einer Emission von 450 nm und einer Spaltbreite von 2,5/20 nm. Der DNA-Gehalt wird in µg/mL angegeben. Huminstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder hohe Eisengehalte stören die fluorimetrische Bestimmung des DNA-Gehaltes (Obst, 1983), (SOP AW 43).

Esterasen-Enzymaktivität (FDA) Die Bestimmung der Esteraseaktivität dient als Summenparameter für die potentielle Stoffwechselaktivität organoheterotropher Mikroorganismen. Das wasserunlösliche Substrat Fluoresceindiacetat (FDA) kann von Bakterien enzymatisch zu Acetat und dem Farbstoff Fluorescein umgesetzt werden. Da die Hydrolyseaktivität weitestgehend unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Lösung ist, kann die Umsatzaktivität sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen gemessen werden. Die Probe (9 mL) wurde mit 60 µL FDA-Substrat versetzt und für 1 h im Überkopfschüttler bei Raumtemperatur inkubiert. Anschließend wurde sie mit 10000 U/min bei 6 °C 30 Minuten zentrifugiert. Zu 3 mL des Überstandes wurden 0,5 mL HEPES-Puffer gegeben. Unmittelbar danach erfolgte die Messung der Extinktion mit dem Fluoreszenzspektralphotometer F-4500 (Fa. Hitachi) bei einer Anregung von 480 nm und einer Emission von 505 nm. Der Substratumsatz wird in µg FDA/mL*h angegeben. (SOP AW 44)

Dehydrogenase-Enzymaktivität (INT) Die Bestimmung der Aktivität der Dehydrogenasen erfasst die potentielle Atmungsaktivität chemolithotropher und heterotropher Mikroorganismen. Durch den Zusatz von Iodnitrotetrazoliumchlorid (INT) bilden die in der Probe enthaltenen Dehydrogenasen einen roten Formazanfarbstoff, der photometrisch nachgewiesen werden kann. Da Sauerstoff mit dem INT als Elektronenakzeptor konkurriert, ist die Dehydrogenaseaktivität in aeroben Bereichen niedriger als in anaeroben Bereichen. Etwa 50 mL Probevolumen wurden über einen Membranfilter (Millipore, 0,2 µm) filtriert. Der Filter wurde mit 5 mL 0,2 M Phosphatpuffer in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, für 3 Minuten mit einer Ultraschallsonde behandelt und anschließend für 25 Minuten bei 10000 U/min zentrifugiert. Vom Überstand wurde zweimal 1 mL abgenommen und mit jeweils 3 mL Phosphatpuffer und 1 mL 2%iger INT-Substratlösung versetzt. Die Proben wurden für 1 h im Wasserbad bei 30 °C im Dunklen inkubiert. Nach der Zugabe von jeweils 1 mL Quench-Lösung (Formaldehyd / 1M Phosphorsäure) zur Beendigung der enzymatischen Reaktion erfolgte die photometrische Messung bei 495 nm. Der Substratumsatz wird in µg INTF/mL*h angegeben (SOP AW 45).

A2-2 Feststoffanalytik

A2-2.1 Geophysikalische Parameter

Durchlässigkeitsbeiwert (k_f -Wert) Der k_f -Wert des verwendeten Modellsedimentes wurde mit einem Verfahren mit konstanter Druckhöhe (H) gemessen. Zur Minimierung von Lufteinschlüssen wurden die Proben unter Wasser in die k_f -Säule eingebaut. Vor Beginn der Messung wurden 2-3 Porenvolumen des eingebauten Sedimentes mit entgastem Leitungswasser ausgetauscht, um eine Vollsättigung zu erreichen. Für die Messung wurde eine Boyle-Mariottesche Flasche als Vorlagebehälter verwendet, um eine konstanten Druckhöhe (H) zu gewährleisten. Die Säule wurde von unten nach oben durchströmt und das Abflussvolumen (ΔV) pro Zeiteinheit (Δt) erfasst. Nach dem Darcy-Gesetz berechnet sich der k_f –Wert der Probe nach Gleichung A2-2.1a und wird üblicherweise m/s angeben. Dabei entspricht l_{Probe} der Länge der eingebauten Sedimentproben und A_{Probe} dem Fließquerschnitt der Probe (Busch, 1993).

$$k_f = \frac{\Delta V * l_{\text{Probe}}}{\Delta t * A_{\text{Probe}} * H} \quad (\text{Gleichung A2-2.1a})$$

Rohdichtebestimmung Die Trockenrohdsichte bzw. Lagerungsdichte wird als Quotient zwischen Gewicht und Volumen eines ungestört gelagerten Bodens definiert. Nach DIN 19683 ist die Probe (100 – 200 g) mit einem Stechzylinder bekannten Volumens (V_Z) aus ungestörter Lagerung des Bodens zu entnehmen. Der im Stechzylinder enthaltene Boden wird nach der Wägung zur Bestimmung der Trockenmasse (m_{tr}) bei 105 °C getrocknet. Die Trockenrohdsichte (ρ_{tr}) entspricht dem Quotienten m_{tr}/V_Z (SOP AB 24).

Reinstdichtebestimmung Die Korn- bzw. Reinstdichte der Sedimente wurde am Gasverdrängungspyknometer AccuPyc 1330 (Fa. Micromeritics) bestimmt. Etwa 40 g einer getrockneten und gewogene Probe wurden in einem speziellen Probenbecher in die Probenkammer eingesetzt. Dichte und Volumen der Proben wurden aus der Volumenänderung des Gases (Helium) beim Expandieren vom Probenraum in den Expansionsraum ermittelt (SOP AB 24).

A2-2.2 Geochemische Untersuchungen

AVS-Aufschluss Der Eisenmonosulfid-Gehalt wurde in Anlehnung an DIN 51724-2 bestimmt. Etwa 3 g feldfeuchtes Sediment wurden in einen stickstoffgespülten Dreihalskolben eingewogen. Anschließend erfolgt die Zugabe von ethanolhaltiger Salzsäure (0,05 L : 0,95 L). Nach 5 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde die Temperatur für 30 Minuten auf 100 °C erhöht. Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wurde mit einem Stickstoffstrom über eine Waschflasche mit destilliertem Wasser in zwei nachgeschaltete Flaschen mit vorgelegter 0,1 M Zinkacetatlösung geleitet. Das dadurch ausgefällte Zinksulfid wurde in 0,05 M Jodlösung durch Schütteln vollständig gelöst. Das unverbrauchte Jod wurde nach Zugabe von Stärkelösung (Indikator) mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Volumen der Jodlösung kann der Eisenmonosulfidgehalt der Probe berechnet werden. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Ma% bzw. g/100g. Hierzu ist die Trockenmasse des Sedimentes an einer Teilprobe zu ermitteln.

Chrom-reduzierbare Schwefelverbindungen Diese Analyse erfolgte durch das UFZ Leipzig-Halle (Department Isotopenhydrologie) an Sediment der biotischen Säule 2. Dabei wurden die Monosulfid-freien Proben (1 – 3g) in einem Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre mit CrCl₂-Lösung unter Wärmezufuhr 2 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Überführung des entstehenden H₂S in eine mit 3%iger Zinkacetat-Lösung gefüllte Vorlageflasche erfolgte im Stickstoffstrom. Anschließend wurde das gebildete ZnS zu Ag₂S umgefällt, an dem dann direkt das ³⁴S/³²S-Verhältnis am Massenspektrometer (IRMS) gemessen werden konnte.

Königswasseraufschlüsse Zur Ermittlung der Elementzusammensetzung der in den Versuchen gebildeten Eisenpräzipitate wurden Säureaufschlüsse durchgeführt. Die getrockneten Präzipitate wurden ausgewogen und durch Zugabe von 12 mL HCl_c und 4 mL HNO_{3c} aufgelöst. Nach der vollständigen Abreaktion wurden die Elementgehalte der Extrakte mittels ICP-OES analysiert. Die Konzentrationen C_i (mg/L) wurden über das Extraktionsmittelvolumen V_{Extraktion} (L) und die eingewogene, getrocknete Präzipitat-Menge m_{tr,Präzipitat} (mg) in Feststoff-Gehalte umgerechnet und in Gewichtsprozent (mg/100mg) der getrockneten Präzipitat-Einwaage angegeben:

$$F_i = \frac{C_i * V_{\text{Extraktion}} * 100}{m_{\text{tr,Präzipitat}}} \quad (\text{Gl. A1-2.2a})$$

Sequentielle Extraktion Die sequentielle, pH-abgestufte Extraktion einer Bodenprobe mit Salzlösungen, komplexierenden Lösungen bzw. Reduktions- und Oxidationsmitteln dient der Ermittlung der Gehalte reaktiver Phasen und der Bindungsformen von Schwermetallen und Spurenelementen. Die in dieser Arbeit verwendete Extraktionsmethode lehnt sich an das Verfahren von (Zeien, 1995) an, welches zur Extraktion aerober Bodenproben entwickelt wurde. Zur Konservierung von Mineralphasen und assoziierten Haupt- und Spurenelementen aus den durchgeführten anaeroben Versuchen wurde bei der modifizierten Extraktionsmethode weitgehend unter Stickstoffatmosphäre extrahiert (Extraktionsschritte I – IV) bzw. im fortgeschrittenen Versuchsstadium O₂-freie Extraktionslösung eingesetzt. Die Tab. A2-2.3-1 enthält die detaillierte Extraktionsvorschrift. Für die Extraktionsschritte II – Vb wurden 10 g feldfeuchtes Sediment bzw. jeweils 75 Extraktionslösung verwendet. Die Ermittlung der Trockenmasse eines Sedimentes erfolgte jeweils an separaten Teilproben. Beim letzten Extraktionsschritt (VI) wurden etwa 0,3 g des residualen, feuchten Sedimentes mit 8 mL Königswasser in einer Mikrowelle (Fa. Mars5) aufgeschlossen. Das Extrakt wurde anschließend auf 50 mL aufgefüllt. Die Element- Konzentrationen der Extrakte C_{i,Ex} (mg/L) wurden jeweils um ihre Konzentration in einem mitgeführten Blindwert C_{i,BW} (mg/L) (Extraktionsröhrchen mit der jeweiligen Extraktionslösung) korrigiert. Anschließend erfolgte die Umrechnung über das Volumen der Extraktionslösung V_{Extraktion} (L) und die Trockenmasse des extrahierten Sedimentes m_{tr} (g) zum Kationen-Äquivalentgehalt A_i (mmeq/100g) bzw. zum relativen Kationen- Äquivalentgehalt in der extrahierten Fraktion A_{i,rel} (%).

$$A_i [\text{mmeq}/100\text{g}] = \frac{(C_{i,\text{Ex}} - C_{i,\text{BW}}) * z_i * V_{\text{Extraktion}} * 100\text{g}}{M_i * m_{\text{tr}}} \quad (\text{Gl. A1-2.2b})$$

$$A_{i,rel}[\%] = \frac{A_i}{\Sigma A_i} * 100\% \quad (\text{Gl.A1-2.2c})$$

Dabei entspricht M_i der molaren Masse der Kationen (mg/mmol) und z_i der Ladung der Kationen. Die Elemente As, P, S und Si gehen nicht in den Kationengehalt der Fraktion ein. Sie wurden in $\mu\text{mol} / 100 \text{ g}$ bzw. $\text{mmol} / 100 \text{ g}$ angegeben. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss beachtet werden, dass die verwendeten Extraktionslösungen mit den eingestellten pH-Werten nicht ausschließlich spezielle Mineralphasen bzw. Bindungen angreifen. So ist Ammoniumacetat (IIIa) in der Lage, neben carbonatischen auch spezifische Bindungen aufzulösen. In einem Standversuch zeigte es sich, dass durch die starke Uranylacetat-Komplexierung sogar reduzierte Uranphasen anteilig gelöst werden können.

Tab. A2-2.2-1 Verfahrensschema der sequentiellen Extraktion, nach (Zeien, 1995)

Schritt	Extraktionslösung	pH	Extraktion
II	1M NH_4NO_3 ¹⁾	7,00	Bestimmung der Kationenaustauschkapazität bzw. kationenaustauschbar geb.Kationen / Spurenelemente
IIIa	1M NH_4Oac ¹⁾	6,00	Auflösung der Karbonatphasen und Ermittlung der karbonatisch/ spezifisch gebundenen bzw. in oberflächennahen Bindungspositionen von Tonmineralen/Oxiden okkludierte Kationen / Spurenelement
IIIb	1M NH_4OAc + 0,1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ¹⁾	6,00	Ermittlung der an leicht reduzierbare Phasen (besonders MnO_2) gebundenen Kationen / Spurenelemente
IV	0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ ¹⁾	4,60	Auflösung von organischen Phasen sowie amorphen Eisenhydroxiden und der daran gebundenen Kationen/ Spurenelemente
Va	0,2 M Di- NH_4 -Oxalat-Monohydrat 0,2 M Oxalsäure-Dihydrat (im Dunklen)	3,25	Auflösung leicht kristalliner Eisenhydroxide und der daran gebundene Kationen / Spurenelemente
Vb	Lösung Va + 0,1 M Ascorbinsäure (im Wasserbad bei 96°C)	3,25	Auflösung kristalliner Eisenhydroxide und der daran gebundenen Kationen / Spurenelemente
VI	KöWa ($\text{HNO}_3(\text{c})$ + $\text{HCl}(\text{c})$)	-	Auflösung von reduzierten Phasen (aber auch von Tonmineralen und residualen Carbonaten) und der assoziierten Kationen / Spurenelemente

1) Proben aus anaeroben Versuchen wurden unter Stickstoffatmosphäre extrahiert

A2-2.3 Mineralogische Untersuchungen

Alle mineralogischen Analysen wurden im Rahmen eines FuE-Vertrages am Institut für Geotechnik der TU Dresden durchgeführt (IGT, 2003), (IGT, 2004).

Röntgendiffraktometrie Bei der Pulverdiffraktometrie (XRD X-Ray-Diffraction) bzw. Röntgenbeugung können kristalline Mineralphasen ab ca. 1 Ma% (Nachweisgrenze abhängig von der Phase) identifiziert werden. Über Rechenprogramme ist eine Quantifizierung der Mineralphasen möglich. Die Präzipitate aus allen anaeroben Versuchen wurden in Anlehnung an (Phillips, 2003) unter Stickstoffatmosphäre durch Vakuumfiltration und anschließender Aceton-Trocknung präpariert. Die gewonnenen GG-Pulverproben aus der Batchserie E

wurden noch in der Glovebox durch ein 20 µm-Sieb gestrichen und anschließend in mit Stickstoff oder Argon gespülten Vials mit 3 – 4 Perlen Silicagel gefüllt. Die Optimierung der Konservierung reduzierter Proben während der etwa zweistündigen XRD-Messung bildete einen wesentlichen Bestandteil der Forschungsarbeiten am Institut für Geotechnik. Dabei wurden verschiedene Folien auf ihre Eignung zum Einschweißen der Probe geprüft. Das gesuchte Folienmaterial sollte eine geringe Absorption der Röntgenstrahlung bzw. keine eigenen Reflexe oder Banden aufweisen sowie luftundurchlässig und thermisch verschweißbar sein. Durch das Einschweißen mit der ausgewählten Polypropylen-Folie zeigte ein 14 Tage altes Präzipitat, welches für die Testung der Folien aus Fe(II)SO₄ und Na₂S hergestellt wurde und damit Eisenmonosulfid enthielt, noch nach über 24 Stunden eine unveränderte Schwarzfärbung. Da jedoch röntgenografisch kein Eisenmonosulfid nachweisbar war, muss es sich hierbei um eine röntgenamorphe Phase gehandelt haben. Nach der erfolgreichen Testung des Einschweißens konnte die Methode für die Präzipitate aus den Batchversuchen mit Graugusspulver bzw. nano-Eisen angewendet werden.

Die röntgenographischen Analysen wurden an einem SIEMENS-Diffraktometer D5000 (CoK_α, 40kV, 30 mA) durchgeführt. Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von 5 – 80° (2 θ), einer Schrittabfrage von 6 bis 2 s und einer Schrittweite von 0,02° aufgenommen. Aufgrund der geringen Probenmengen konnten keine herkömmlichen Pulverpräparat-Träger verwendet werden. Nach einigen Vorversuchen wurde ein spezieller Siliziumträger ausgewählt, der im Diffraktogramm keine konkreten Peaks oder Banden, sondern nur einen erhöhten Untergrund erzeugte, der subtrahiert werden konnte. Um auch kleinste Mengen kristalliner Substanz zu registrieren, wurde zudem die Messzeit auf 6 s pro Messschritt erhöht. Um die Aufnahmebedingungen für eisenreiche Phasen zu verbessern bzw. die in den Proben erzeugte, unerwünschte Röntgenfluoreszenzstrahlung zu minimieren, wurde die üblicherweise verwendete Cu-Röhre gegen eine Co-Röhre getauscht. Ein erhöhter Untergrund und das daraus resultierende, schlechte Peak-Untergrund-Verhältnis konnte jedoch trotz dieser Maßnahme nicht vermieden werden und erschwerte den Nachweis gering konzentrierter kristalliner Phasen.

Rasterelektronenmikroskopie Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verfügt bei einer sehr hohen Tiefenschärfe über ein wesentlich größeres Auflösungsvermögen als die Lichtmikroskopie (Lichtmikroskop: bis zu 2000facher Vergrößerung, REM: bis zu 300.000facher Vergrößerung). Der in die Probe eindringende, gebündelte Elektronenstrahl erzeugt in der Probe verschiedenartige Signale.

Diese verlassen zum Teil die Probe und werden in entsprechenden Detektoren gesammelt. Ihrer Eigenschaft nach geben sie Informationen über Oberfläche, Struktur und chemische Zusammensetzung der Probe. Sekundärelektronen (**SE**, bis 50 eV) informieren über die Oberflächenstruktur der Probe, Rückstreuielektronen (**RE**, bis 40.000 eV) geben Aufschluss über Chemie (Materialkontrast: Elemente mit hoher Ordnungszahl erscheinen heller als Elemente mit niedriger Ordnungszahl) der Probe. (www.unibas.ch/zmb/rem.html)

Durch die Kopplung mit einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzsonde (EDX) lassen sich die am Aufbau der visualisierten Phasen beteiligten chemischen Elemente punktgenau oder flächenhaft bestimmen. An den Eisenkörner, welche in der ersten Batchversuchsserie ein-

gesetzt wurden, erfolgten Punktmessungen. Von den losen Krustenbildungen wurde eine Fläche mit etwa 600 μm Kantenlänge analysiert. Die mittels Aceton getrockneten Proben wurden ohne weitere Aufbereitung auf den Probenträger aufgebracht und anschließend mit Kohlenstoff bedampft. Die Analysen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop PHILIPS ESEM XL 30 durchgeführt. Neben den Aufnahmebedingungen (20 kV, SE, BSE, Hochvakuum) ist eine Messzeit für das Röntgenspektrum von 200 s zu nennen. Da standardlos gearbeitet wurde, lieferten die EDX-Analysen nur halbquantitative Ergebnisse. Zudem sind der Genauigkeit der Analysen durch die Rauigkeit der Proben Grenzen gesetzt. Bei den sehr feinkörnigen Krustenbildungen ist bei der Messung der Elementverteilung zu beachten, dass Nachbarkörner ebenfalls mit angeregt werden und das entstehende Spektrum eine Mischung verschiedener Mineralphasen repräsentiert.

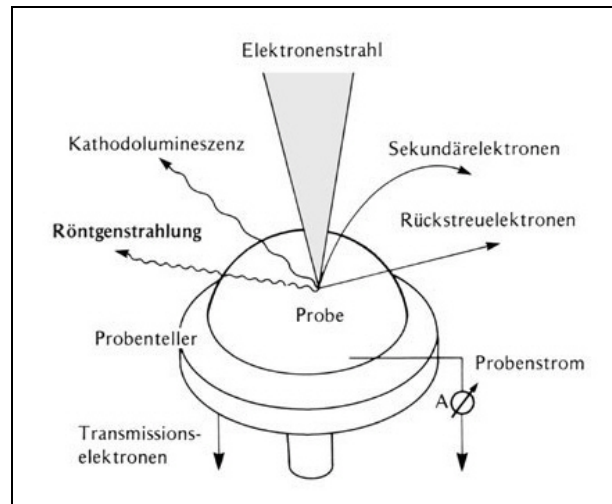


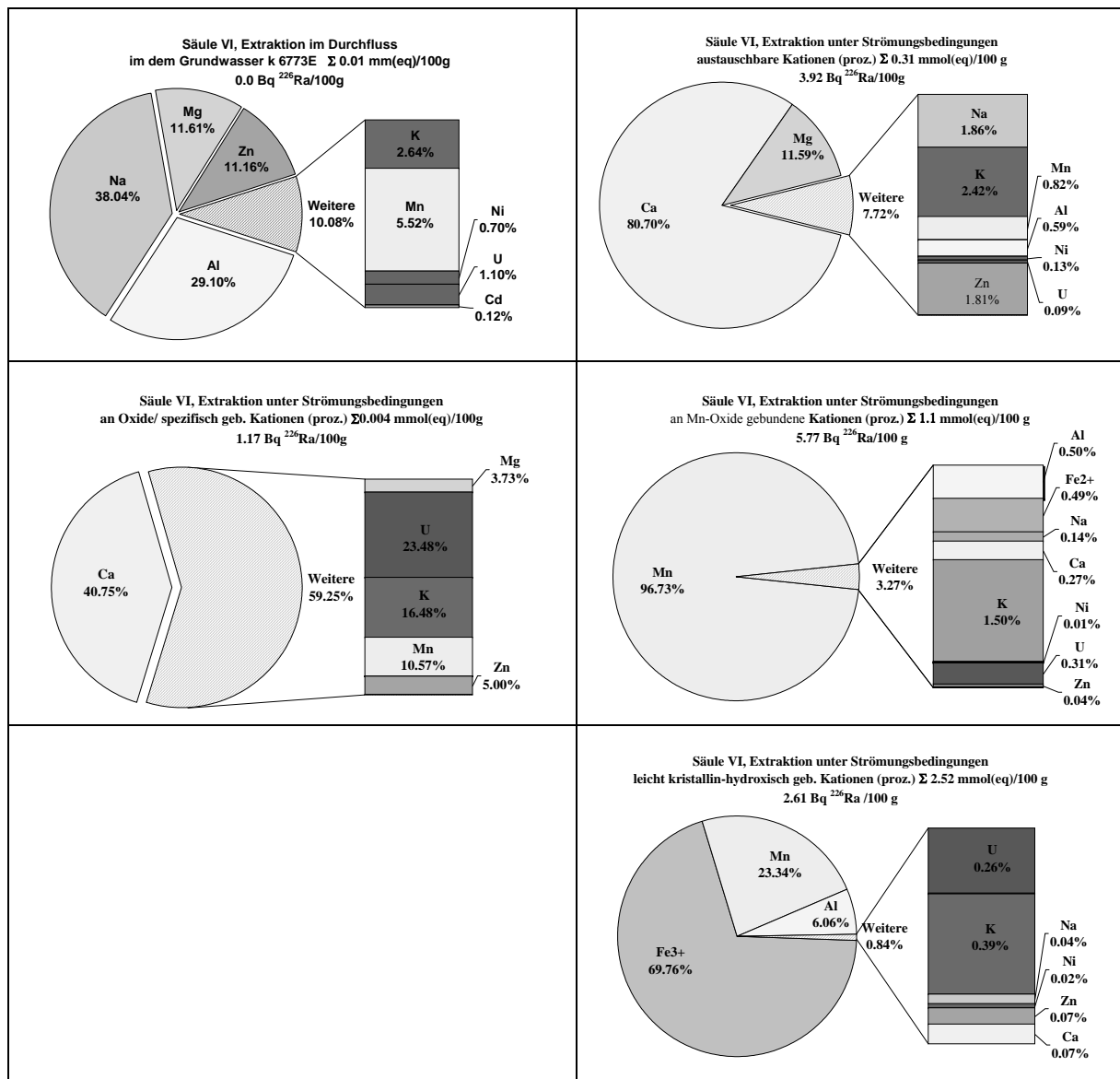
Abb. A2-2.3-1 Wechselwirkungen des Elektronenstrahles mit der Probe

Photoelektronenspektroskopie Die Analysen wurden durch das Institut Fresenius mit einem Multianalysesystem PHI 595 durchgeführt. Die Photoelektronenspektroskopie (XPS) stellt eine weitere Methode zur Oberflächenanalyse dar. Sie liefert Informationen über die Elementzusammensetzung der Oberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente. Ein Nachteil der Methode besteht in der mangelnden lateralen Auflösung aller gängigen Spektrometer, so dass jeweils nur eine mittlere Zusammensetzung der Probenoberfläche von minimal 1 mm^2 zu ermitteln ist. Durch Anregung mit Photonen werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen herausgelöst, deren kinetische Energie bestimmt wird. Die Anregung erfolgt bei der XPS-Analyse mit Röntgenstrahlung (www.chemie.uni-oldenburg.de).

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie stellt die XPS eine ‚wirkliche‘ Oberflächenanalysemethode dar. Bei der EDX am REM wird die Probe bis in ca. 10000 bis 30000 Angström Tiefe angeregt und analysiert. Bei der XPS beträgt die Informationstiefe 30 bis 50 Angström. Für die Analytik sind vakuumstabile, jedoch unbedampfte Proben (Fraktion < 20 μm) erforderlich, die eine Messfläche von ca. 500 μm Kantenlänge aufweisen sollten. Ein Beschuss der Probe mit z.B. Argon-Ionen zum Abtrag von unerwünschten Oberflächenkontaminationen kann zur Veränderung der Bindungsform von chemischen Elementen führen. Da die Kontaminationen der Proben schon beim Kontakt mit der Umgebungsluft auftreten können, sollte die Probenvorbereitung möglichst unter Luftabschluss durchgeführt werden. Oxische Bindungsformen erschweren die Ableitung der durch die Bestrahlung entstehenden Ladungen. Durch die Aufladungen kommt es zur Verlagerung des Energieniveaus austretender Photoelektronen, was wiederum zu Fehlinterpretationen führen kann. Die Rauigkeit der Probe kann zudem den Austrittswinkel der Photoelektronen beeinflussen. Die Proben werden mittels Leitkleber und Aufpressen auf einem vorbehandelten Aluminiumblech fixiert.

A3 Ergebnisse der Sequentielle Extraktionen der Feststoffproben

Abb. A3-1: Sequentielle Extraktion SleVI (Extraktion unter Strömungsbedingungen)



neu gebildete, reaktive Phasen:

Phase	Gehalt
KAK	0,309 [mmol(eq)/100 g]
FeOOH	0,052 [g/100 g] ¹⁾
MnOx	0,051 [g/100 g]
MnOOH	0,026 [g/100 g]

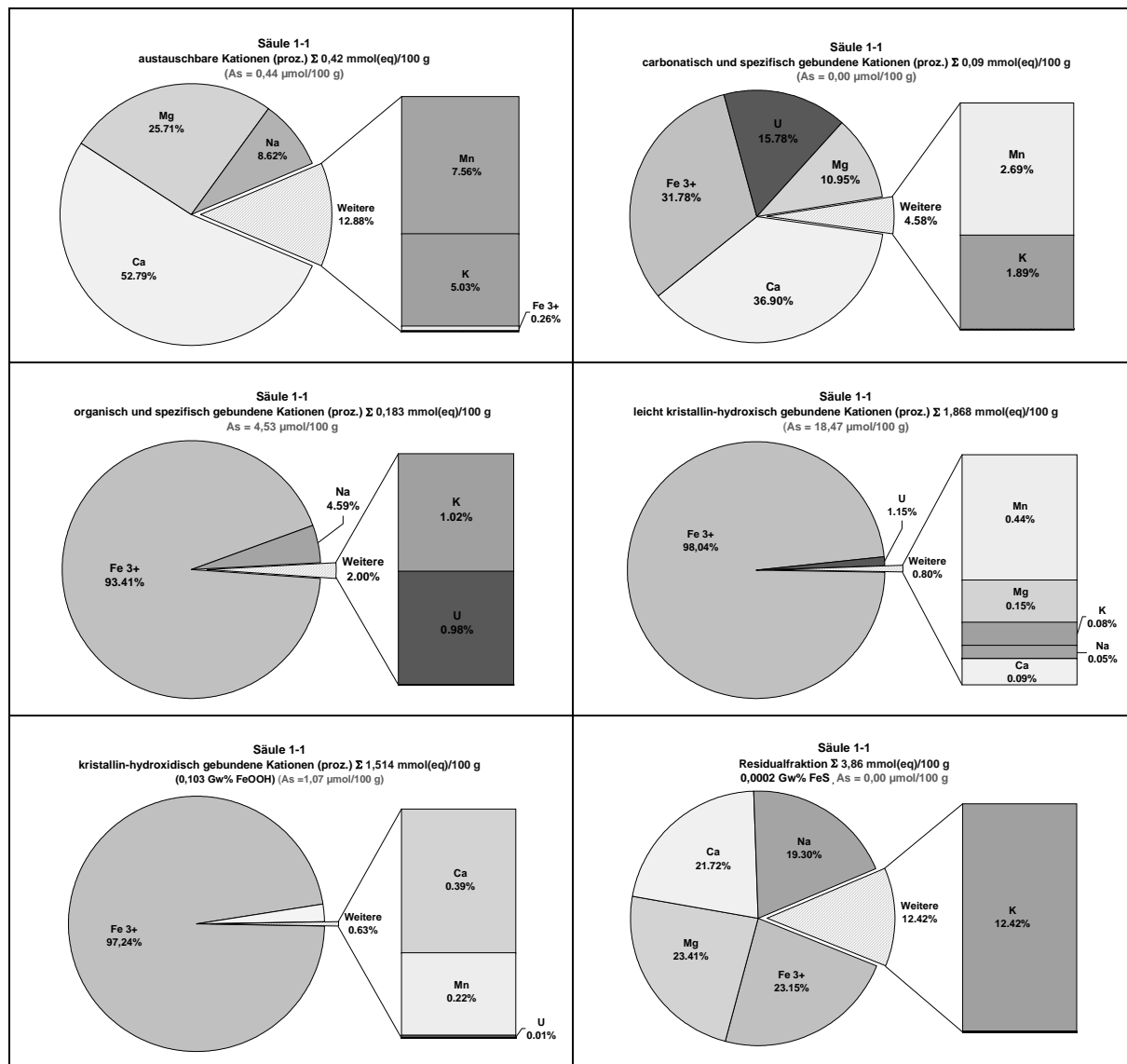
neu gebundene As-, U- und Fe-Mengen:

Schadstoff/	I ²⁾	II	IIIa	IIIb	Va	
Σ mg/100 g	[%]					
U	1,386	1,1	2,5	8,7	32,3	55,4
Zn	0,304	14,3	59,9	2,3	5,8	17,6
²²⁶Ra	13,474	0,0	29,1	8,7	42,8	19,4

1) leicht kristalline Eisenhydroxide (FeOOH)

2) Grundwasser aus der Kontrollstrecke k6773E der Grube Königstein

Abb. A.3-2 SE-Ende: Säule 1-1 (5 cm nach Zulauf)



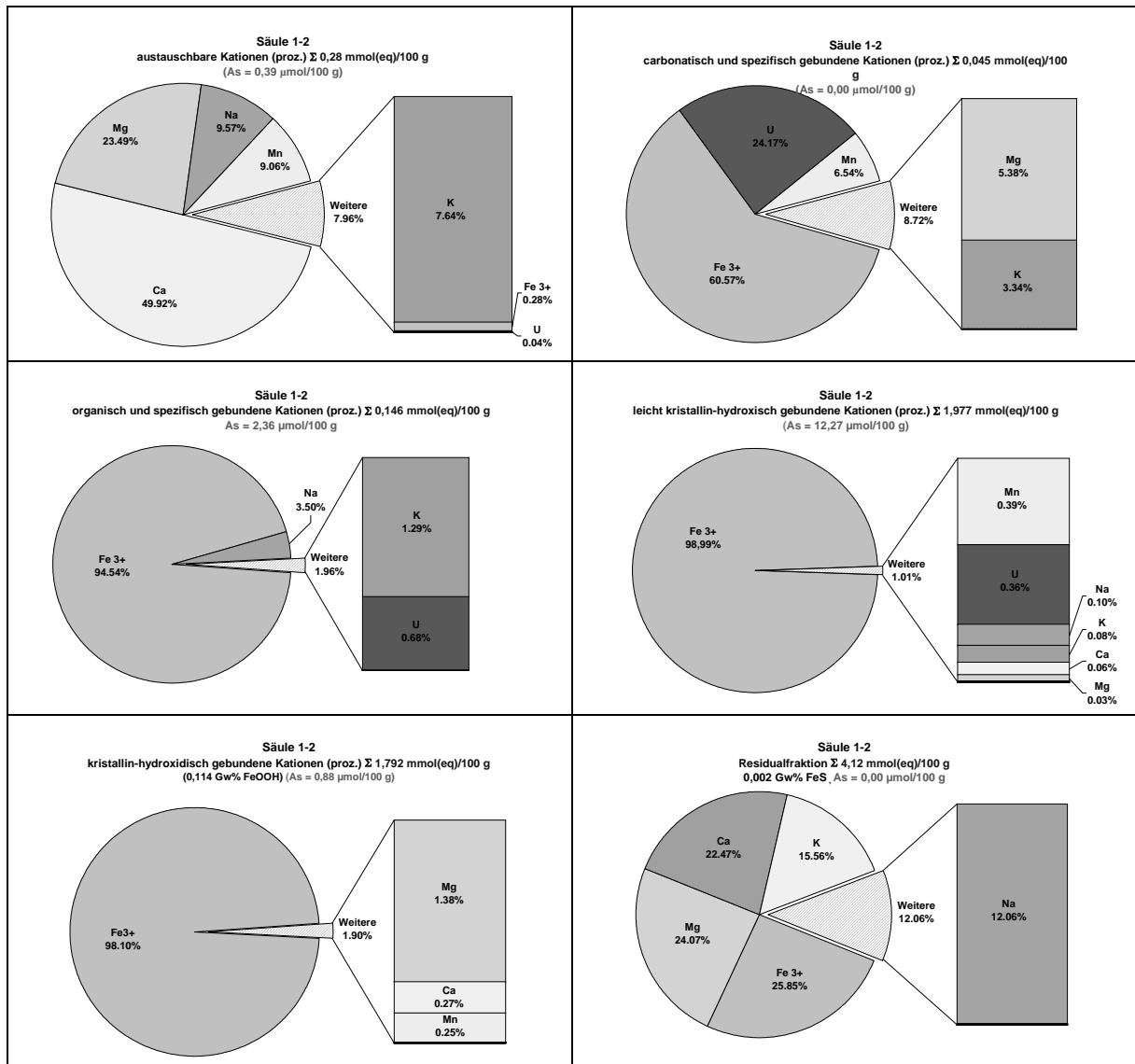
Reaktive Phasen

KAK	0,42 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,103 g/100 g (0,005 Ma% amorphe FeOOH; 0,054 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,044 Ma% krist. FeOOH)
FeS	0,0002 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt	II	IIIa	IV	Va	Vb	VI	
As	1,82 mg/100g	1,83 %	0,00 %	18,63 %	75,16 %	4,38 %	0,00 %
U	4,49 mg/100g	0,30 %	37,63 %	4,74 %	57,04 %	0,30 %	0,00 %

Abb. A.3-3 SE-Ende: Säule 1-2 (15 cm nach Zulauf)



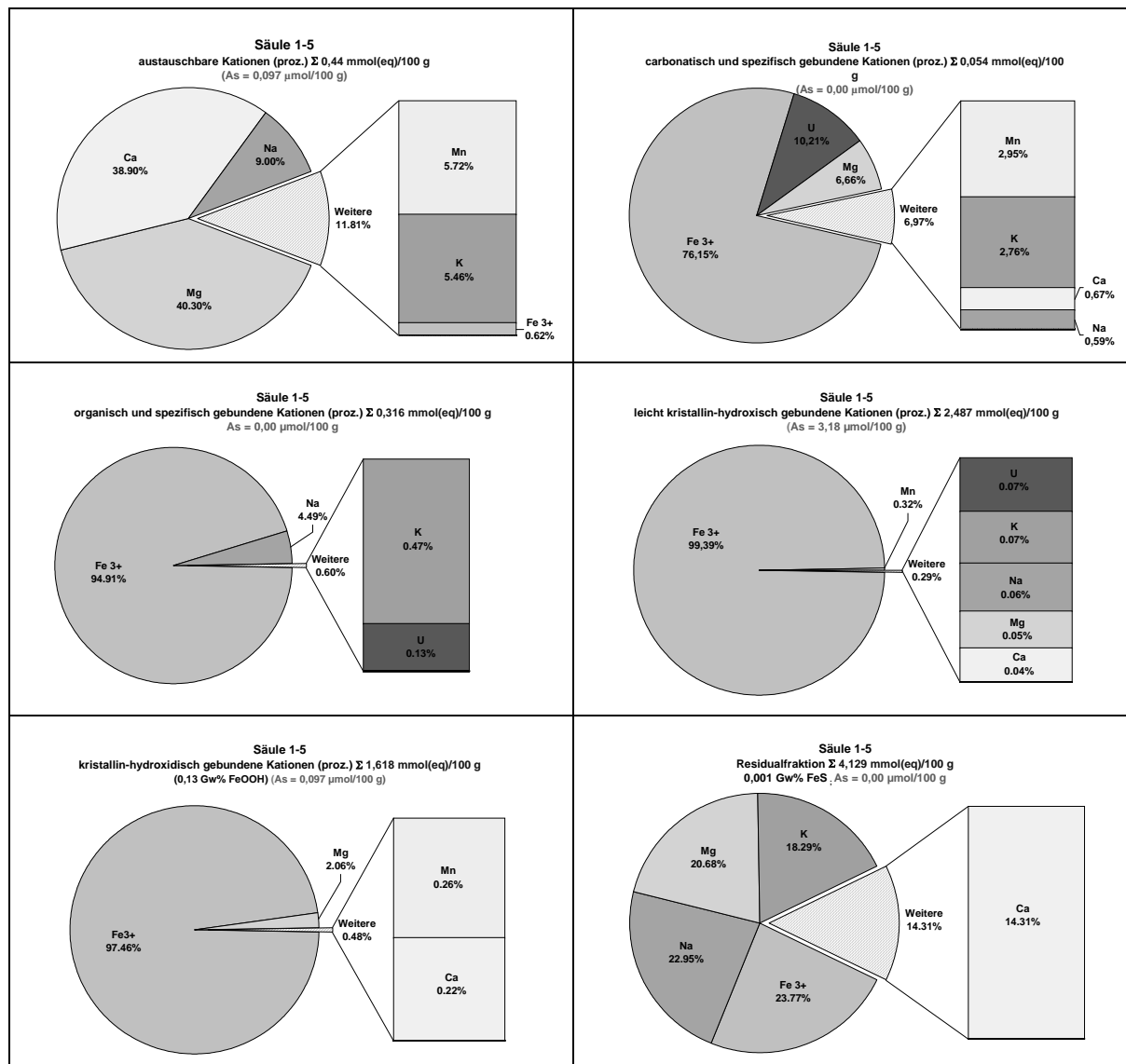
Reaktive Phasen

KAK	0,28 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,114 g/100g (0,004 Ma% amorphe FeOOH; 0,058 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,052 Ma% krist. FeOOH)
FeS	0,005 g/100g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt		II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As	1,18 mg/100g	2,50 %	0,00 %	15,00 %	76,87 %	5,63 %	0,00 %
U	2,27 mg/100g	0,65 %	56,96 %	5,18 %	37,22 %	0,00 %	0,00 %

Abb. A.3-4 SE-Ende: Säule 1-5 (45 cm nach Zulauf → Ablaufbereich)



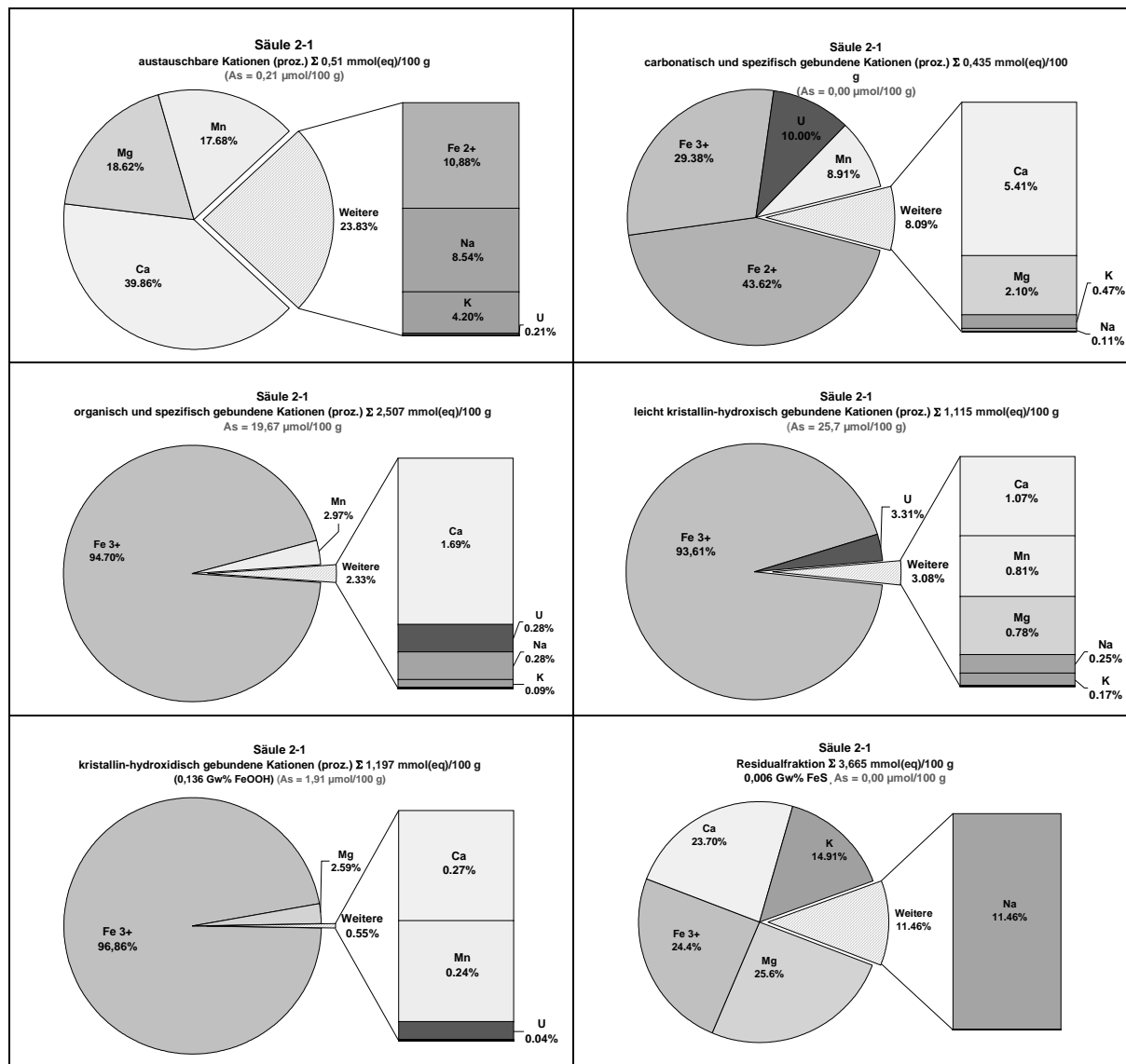
Reaktive Phasen

KAK	0,44 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,129 g/100 g (0,009 Ma% amorphe FeOOH; 0,073 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,047 Ma% krist. FeOOH)
FeS	0,001 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt		II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As	0,24 mg/100g	3,04 %	0,00 %	0,00 %	93,93 %	3,04 %	0,00 %
U	0,91 mg/100g	0,00 %	71,43 %	5,56 %	23,02 %	0,00 %	0,00 %

Abb. A.3-5 SE-Ende: Säule 2-1 (5 cm nach Zulauf)



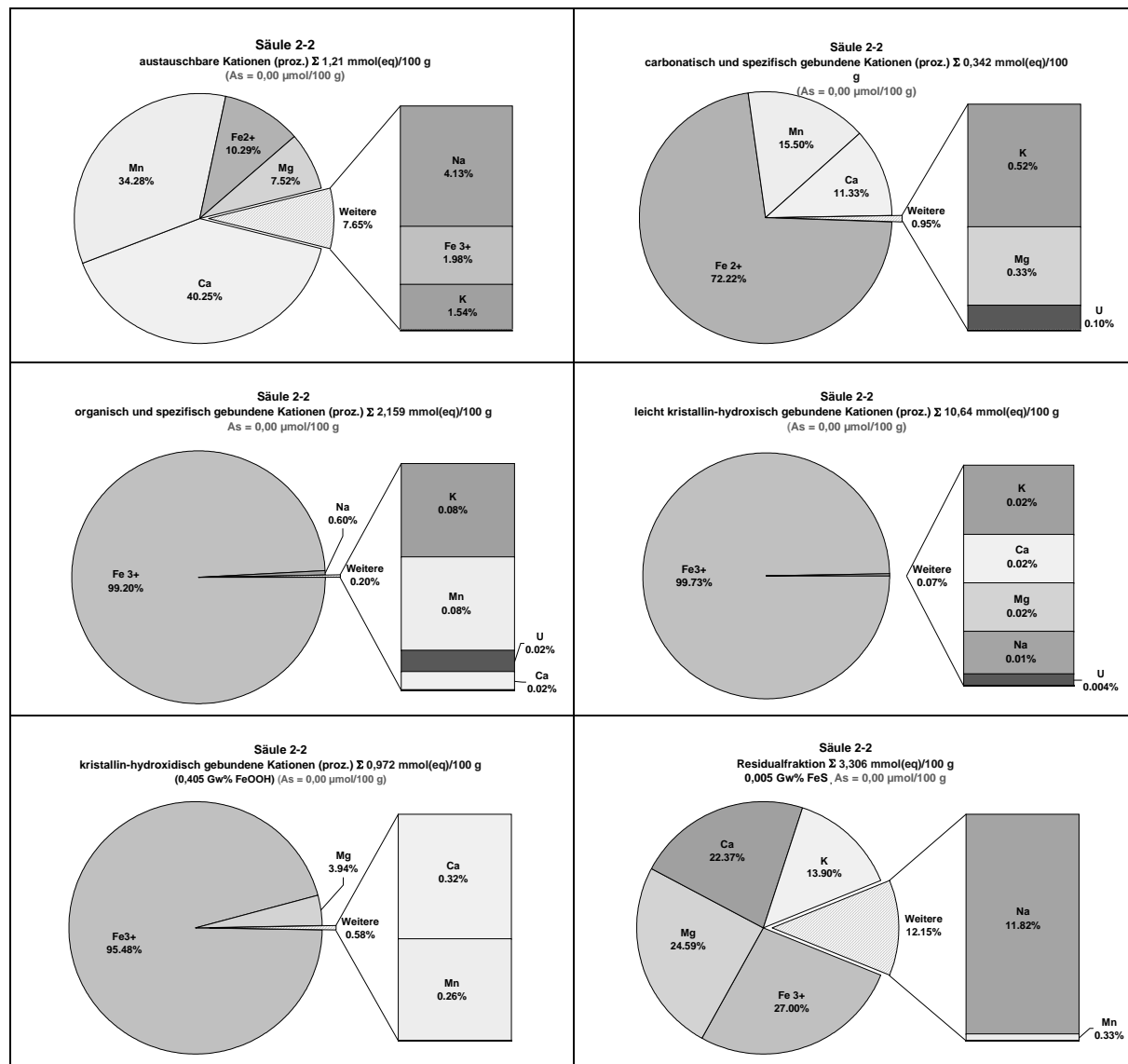
Reaktive Phasen

KAK	0,51 mmol(eq)/100g
FeCO₃	0,014 g/100g (0,070 Ma% amorphe FeOOH; 0,031 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,034 Ma% krist. FeOOH)
FeOOH	0,136 g/100g
FeS	0,006 g/100g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt	II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As 3,56 mg/100g	0,45 %	0,00 %	41,43 %	54,10 %	4,02 %	0,00 %
U 10,6 mg/100g	1,20 %	48,92 %	7,92 %	41,35 %	0,60 %	0,00 %

Abb. A.3-6 SE-Ende: Säule 2-2 (15 cm nach Zulauf)



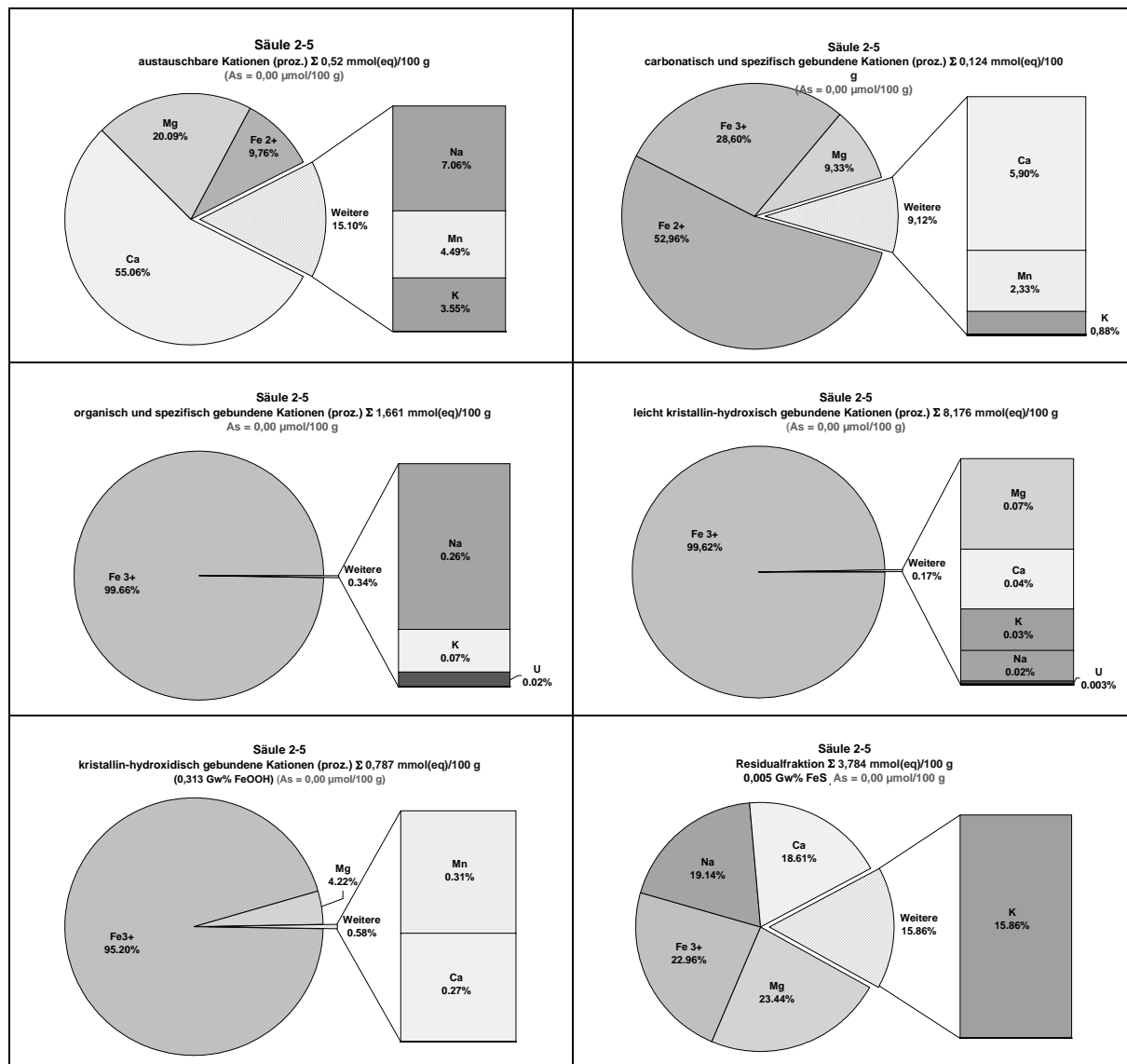
Reaktive Phasen

KAK	1,21 mmol(eq)/100g
FeCO₃	0,026 g/100g (0,063 Ma% amorphe FeOOH; 0,314 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,028 Ma% krist. FeOOH)
FeOOH	0,405 g/100g
FeS	0,005 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/gehalt	II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As	0,00 mg/100g	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
U	0,11 mg/100g	0,00 %	31,52 %	44,86 %	23,61 %	0,00 %

Abb. A.3-7 SE-Ende: Säule 2-5 (45 cm nach Zulauf → Ablaufbereich)



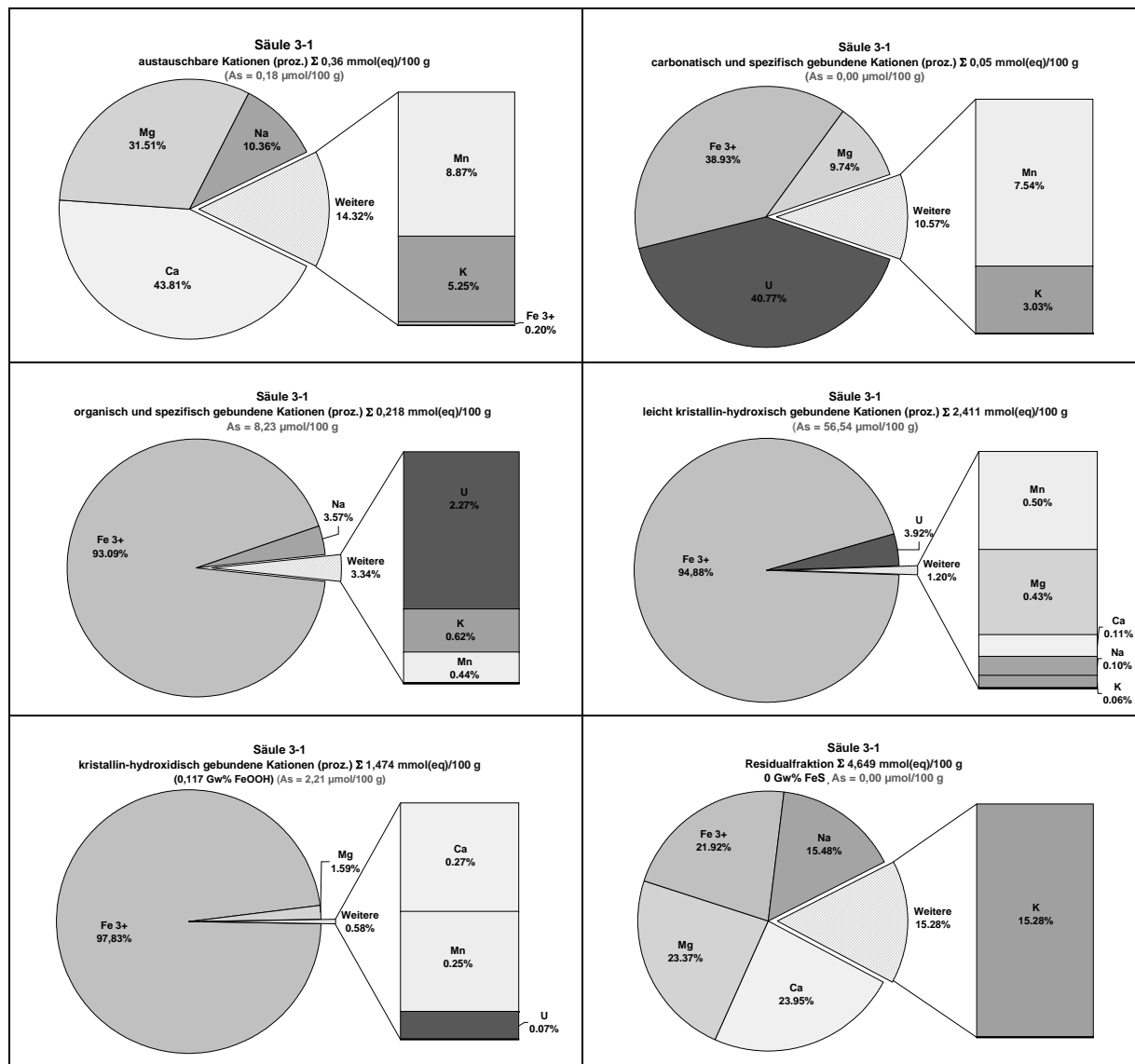
Reaktive Phasen

KAK	0,52 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,313 g/100 g (0,049 Ma% amorphe FeOOH; 0,241 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,022 Ma% krist. FeOOH)
FeS	0,005 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt		II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As	0,00 mg/100g	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
U	0,07 mg/100g	0,00 %	0,00 %	64,60 %	35,4 %	0,00 %	0,00 %

Abb. A.3-8 SE-Ende: Säule 3-1 (5 cm nach Zulauf)



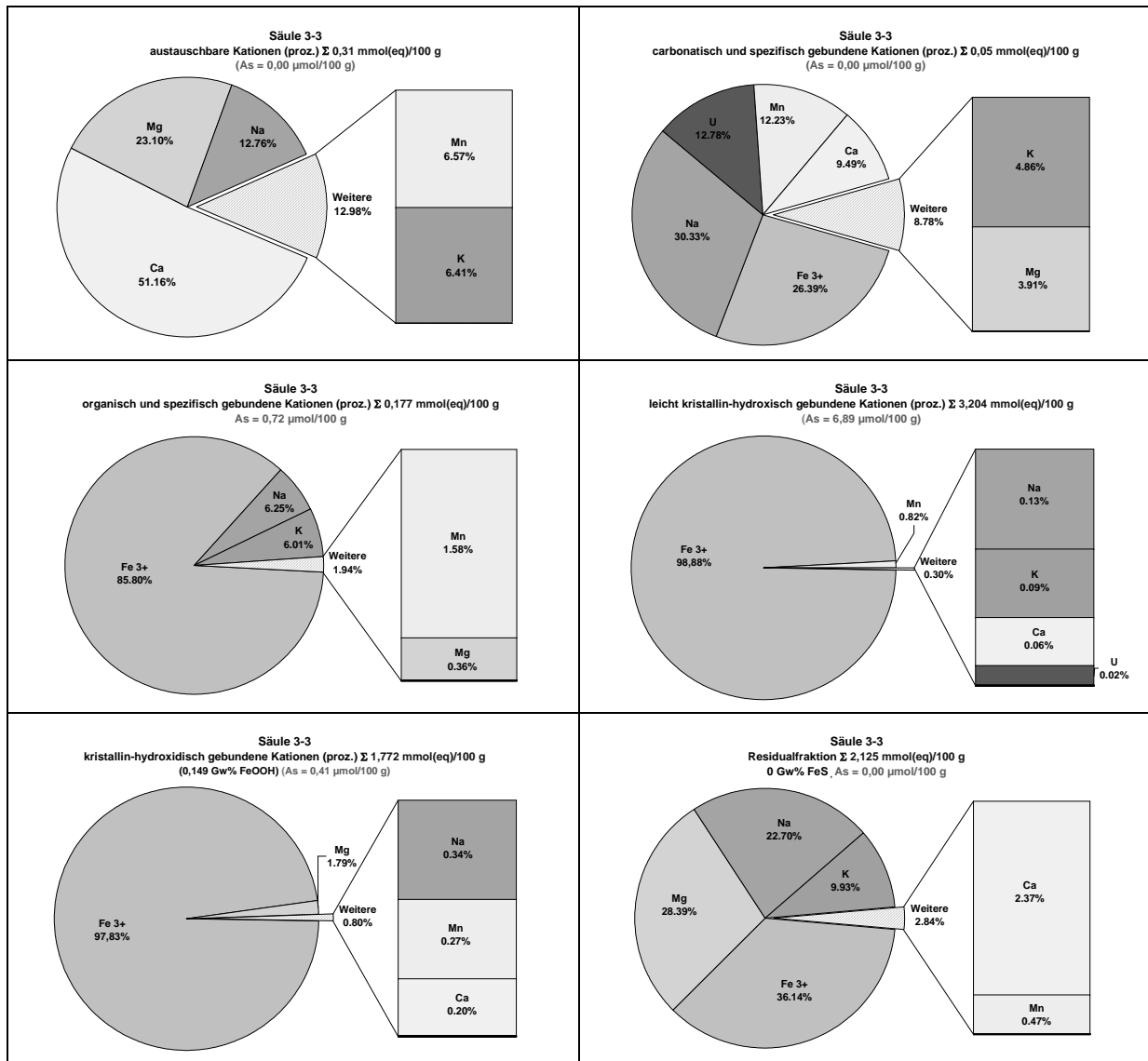
Reaktive Phasen

KAK	0,36 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,117 g/100 g (0,006 Ma% amorphe FeOOH; 0,068 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,043 Ma% krist. FeOOH=
FeS	0,00 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt		II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As	5,03 mg/100g	0,26 %	0,00 %	12,27 %	84,17 %	3,30 %	0,00 %
U	14,13 mg/100g	0,00 %	15,38 %	4,17 %	79,60 %	0,84 %	0,00 %

Abb. A3-9 SE-Ende: Säule 3-3 (25 cm nach Zulauf)



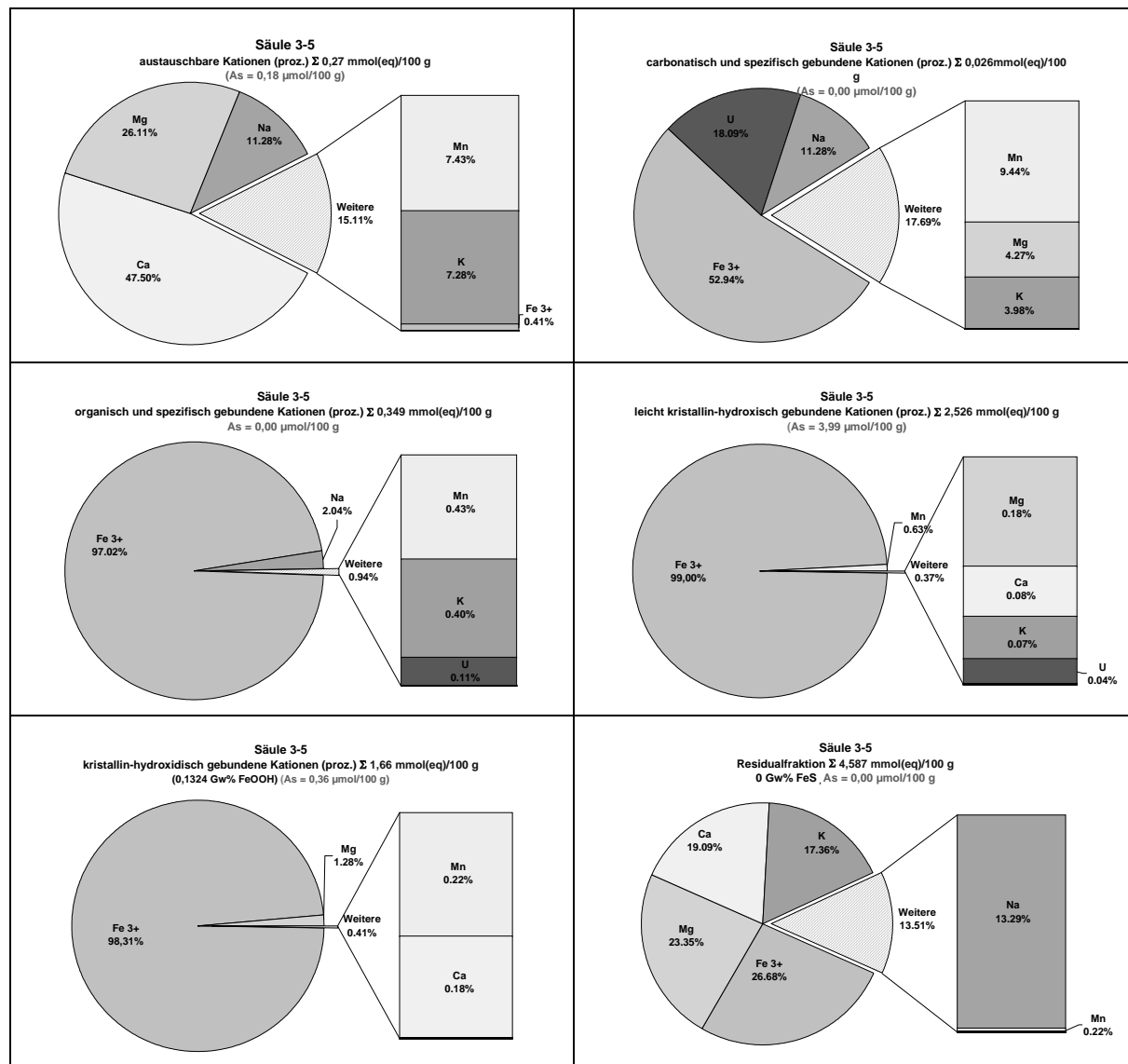
Reaktive Phasen

KAK	0,31 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,194 g/100 g (0,005 Ma% amorphe FeOOH; 0,094 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,051 Ma% krist. FeOOH)
FeS	0,00 g/100 g

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt	II	IIIa	IV	Va	Vb	VI
As 0,60 mg/100g	0,26 %	0,00 %	9,08 %	85,7 %	5,20 %	0,00 %
U 0,83 mg/100g	0,00 %	89,6 %	4,17 %	10,40 %	0,84 %	0,00 %

Abb. A.3-10 SE-Ende: Säule 3-5 (45 cm nach Zulauf → Ablaufbereich)



Reaktive Phasen

KAK	0,27 mmol(eq)/100g
FeOOH	0,1323 g/100 g 0,04 Ma% amorphe FeOOH; 0,074 Ma% leicht krist. FeOOH; 0,048 Ma% krist. FeOOH
FeS	0,00

gebundene As- und U-Mengen

Schadstoff/Gehalt	II	IIIa	IV	Va	Vb	VI	
As	0,33 mg/100g	4,08 %	0,00 %	0,00 %	87,76 %	8,16 %	0,00 %
U	0,73 mg/100g	0,00 %	77,57 %	6,54 %	15,89 %	0,00 %	0,00 %

A4 Ergebnisse der Tracerversuche an den Großsäulen 1-3

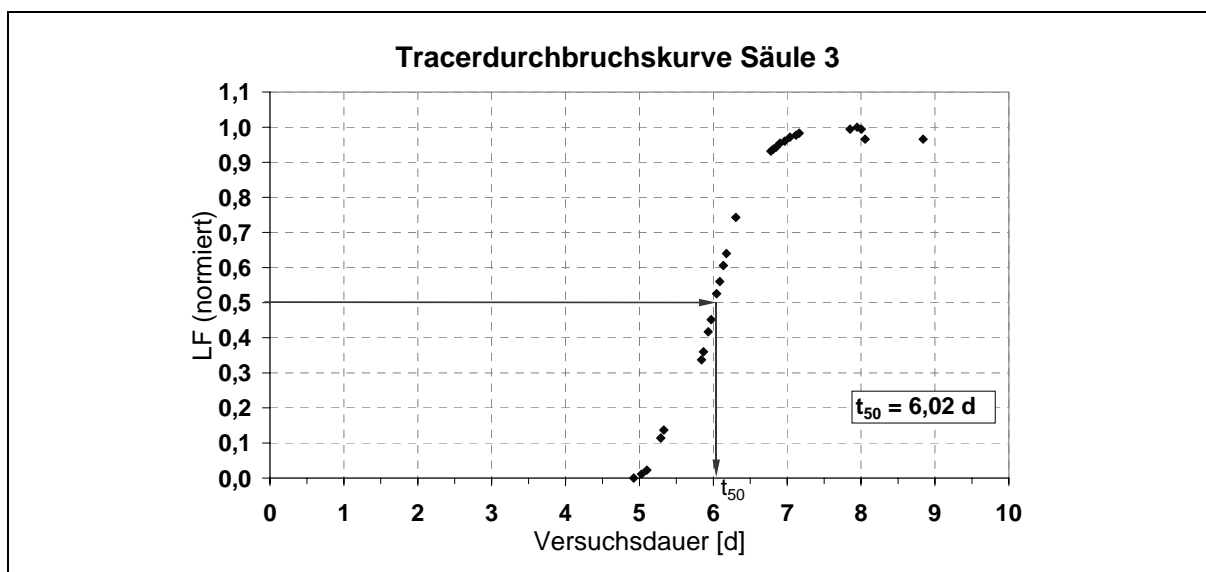
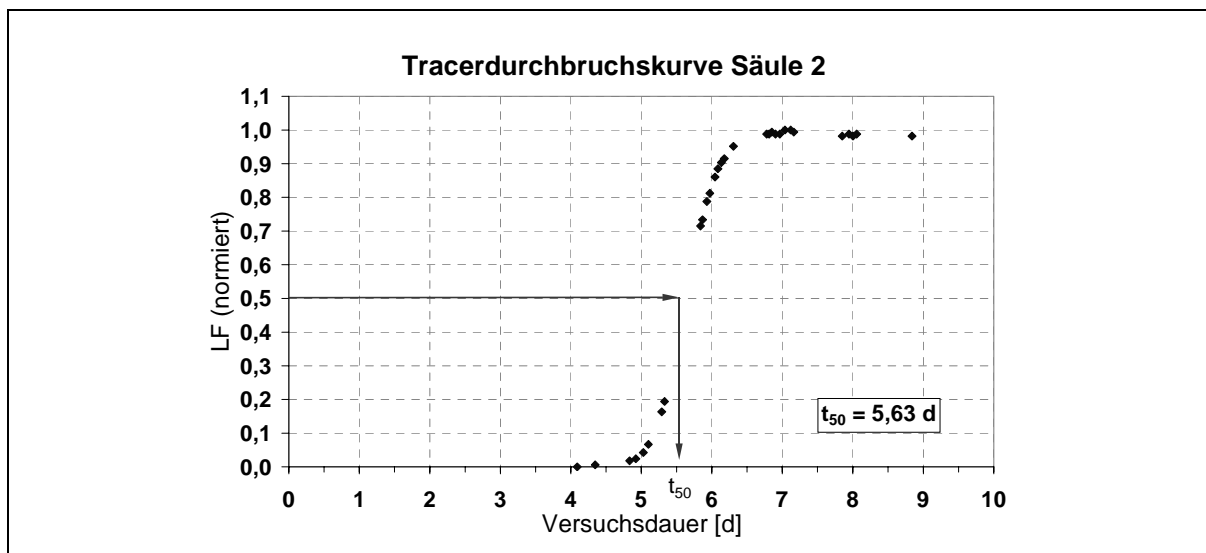
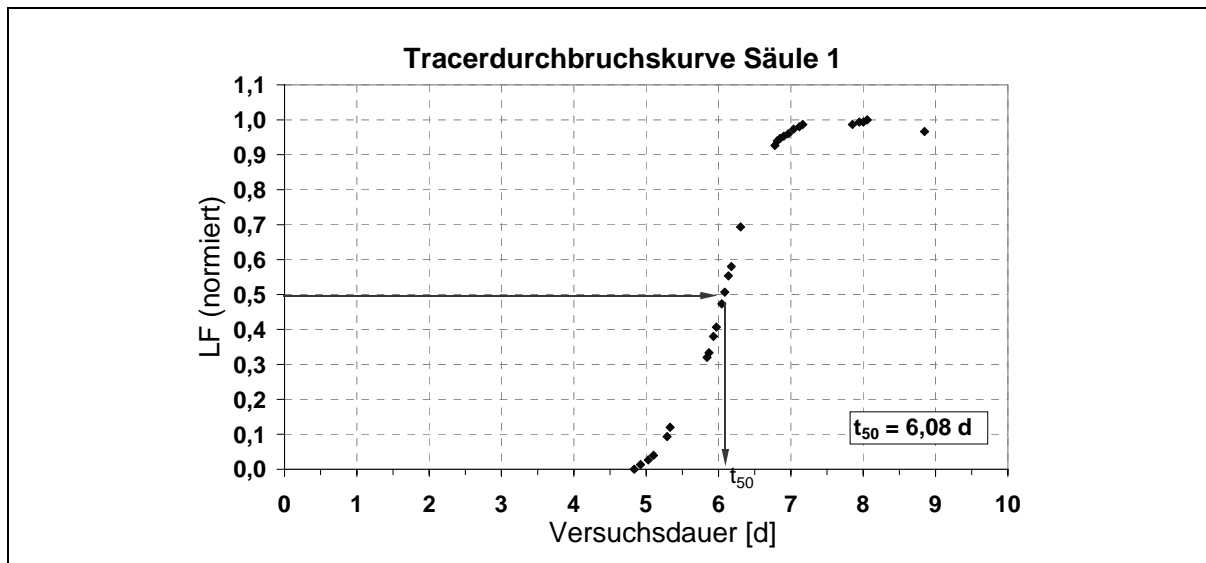


Abb. A4- 1 bis -3 an den Großsäulen 1-3 aufgenommene Tracerdurchbruchskurven

Lebenslauf

Diana Burghardt

Geburtsdatum und -ort 25.05.1976 in Dresden

Familienstand ledig

Schulbildung

09/1982 - 07/1992 92. Grund- und Mittelschule Dresden - Kleinzschachwitz, Real-
schulabschluss

09/1992 - 06/1994 13. Gymnasium Dresden - Großschachwitz, Abschluss mit der
Abiturprüfung, Durchschnittsnote 2,0

Studium

10/1994 - 05/2000 Studium der Wasserwirtschaft an der TU Dresden, Vertiefungs-
richtung Grundwasserbewirtschaftung

10/1998 - 01/1999 Fachpraktikum/ Studium an der Universität Louis Pasteur in
Straßburg, Frankreich

05/2000 Diplomprüfung. Gesamtprädikat: gut (1,8) Diplomarbeit am
Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden

Berufspraxis

06/2000 – 06/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der GFI Grundwasserforsch-
ungsinstitut GmbH Dresden, Arbeitsgruppe Geochemie, siehe
auch „Projektarbeiten im GFI Dresden“

07/2001 – 03/2005 Promotionsarbeit im Dresdner Grundwasserforschungszentrum
(DGFZ e.V.) im BMBF-Projekt: „In-Situ-Verwahrung von
Altablagerungen des Uranerzbergbaus (Altbergbau) unter
Nutzung induzierter mikrobieller Stoffumsätze und reaktiver
Materialien“ FKZ: 02WB0221

seit 07/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin (Assistentin) im Institut für
Geowissenschaften der Universität Mainz, Arbeitsgruppe Ange-
wandte Geologie Mitarbeit in der Lehre (Vorlesung
Ingenieurgeologie, Hydrochemie, PhreeqC-Modellierung)