

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadefachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

**Kapitel 1: Einleitung**

**Kapitel 2: Freisetzungsrelevante geochemische und physikalische  
Prozesse**

**Kapitel 3: Geochemische Modelle und Rechencodes**

**Kapitel 4: Untersuchungsmethodik zur radiologischen Bewertung  
des Sickerwasserpfades**

**Kapitel 5: Methoden zur Datenermittlung**

**Kapitel 6: Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an  
Fallbeispielen**

**Kapitel 7: Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus:  
Überblick und standortspezifische Besonderheiten**

Stand: Januar 2001

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadefachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

**Kapitel 1: Einleitung**

**Kapitel 2: Freisetzungsrelevante geochemische und  
physikalische Prozesse**

**Kapitel 3: Geochemische Modelle und Rechencodes**

Stand: Januar 2001

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Freisetzungsrelevante geochemische und physikalische Prozesse ...</b>	<b>9</b>
2.1	Löslichkeit fester Stoffe.....	9
2.1.1	Phasen und Spezies.....	9
2.1.2	Thermodynamische Grundlagen.....	10
2.1.3	Löslichkeit und chemische Aktivität.....	14
2.1.4	Löslichkeitsbeeinflussende Faktoren .....	20
2.1.4.1	Hydrostatischer Druck .....	20
2.1.4.2	Temperatur.....	20
2.1.4.3	Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik).....	21
2.1.4.4	Kontaktintensität Wasser-Feststoff .....	24
2.1.5	Redoxreaktionen .....	25
2.1.5.1	Stabilitätsfelddiagramme.....	29
2.2	Löslichkeitsrelevante Verwitterungsprozesse.....	33
2.2.1	Physikalische Verwitterung .....	33
2.2.2	Chemische Verwitterung.....	34
2.2.2.1	Lösungsverwitterung.....	34
2.2.2.2	Hydrolyse.....	35
2.2.2.3	Oxidationsverwitterung .....	39
2.3	Pufferreaktionen, Gleichgewichte .....	42
2.3.1	Karbonat-Pufferung .....	44
2.3.1.1	CO <sub>2</sub> -Partialdruck.....	44
2.3.1.2	pH-Wert .....	46
2.3.1.3	Temperatur.....	47
2.3.1.4	Druck .....	47
2.3.2	Silikatpufferung.....	47

Kapitel 1: Einleitung

2.3.3	Pufferung durch variable Ladungen an Austauschplätzen .....	48
2.3.4	Pufferung durch Hydroxide .....	49
2.4	Sorptionsprozesse .....	49
2.4.1	Kationenaustausch .....	52
2.4.2	Oberflächenkomplexierung .....	53
2.4.3	Sorptionsisothermen .....	57
2.5	Kolloidtransport .....	61
2.6	Einfluss organischer Substanz und mikrobiologischer Prozesse .....	66
2.7	Geochemisches Verhalten von langlebigen Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen .....	67
2.7.1	Uran .....	69
2.7.2	Radium .....	75
2.7.3	Thorium .....	77
2.7.4	Sonstige Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen .....	79
2.8	Geochemische und hydraulische Prozesse in Bergehalden .....	84
2.8.1	Wasser- und Gaswegsamkeiten des Haldenmaterials .....	84
2.8.2	Geochemische Prozesse in Bergehalden .....	85
<b>3</b>	<b>Geochemische Modelle und Rechencodes .....</b>	<b>91</b>
3.1	Historischer Abriss der Entwicklung geochemischer Rechencodes .....	91
3.2	Einsatzbereiche geochemischer Modellrechnungen .....	92
3.3	Gliederung von Rechencodes nach den zugrundeliegenden geochemischen Modellen .....	94
3.3.1	Massenbilanzmodelle .....	94
3.3.1.1	Funktionsweise .....	94
3.3.1.2	Beispiele für Massenbilanzierungs-Programme .....	96
3.3.2	Thermodynamische Modelle .....	98
3.3.2.1	Funktionsweise .....	98
3.3.2.2	Geochemische Basis .....	101
3.3.2.3	Beispiele für thermodynamische Programme .....	102
3.3.3	Kinetische Modelle .....	119
3.3.3.1	Funktionsweise .....	119

Kapitel 1: Einleitung

3.3.3.2	Beispiele für kinetische Rechencodes.....	122
3.3.4	Gekoppelte Modelle (reaktiver Transport).....	123
3.3.4.1	Funktionsweise .....	123
3.3.4.2	Beispiele für gekoppelte Rechenprogramme .....	125
3.4	Datenbanken .....	128
3.4.1	Thermodynamische Datenbanken .....	128
3.4.1.1	Inhalt.....	128
3.4.1.2	Beispiele für thermodynamische Datenbanken .....	129
3.4.2	Kinetische Datenbanken .....	139
3.4.3	Qualität und Konsistenz thermodynamischer Daten.....	141
3.5	Anforderungen an geochemische Rechencodes und thermodynamische Datenbanken im Hinblick auf den Einsatz bei Sanierungsentscheidungen zu bergbaulichen Hinterlassenschaften.....	145
3.5.1	Programme.....	145
3.5.1.1	Einsatzbereich .....	146
3.5.1.2	Programmtyp .....	147
3.5.1.3	Leistungsumfang .....	148
3.5.1.4	Flexibilität .....	149
3.5.1.5	Dokumentation .....	150
3.5.1.6	Handhabung, Pre- und Postprocessing .....	151
3.5.1.7	Kosten, Verbreitung, Verifikationsstand .....	152
3.5.1.8	Installation und Betriebssystem .....	153
3.5.2	Thermodynamische Daten.....	153
3.5.2.1	Umfang.....	153
3.5.2.2	Gültigkeitsbereich .....	155
3.5.2.3	Konsistenz/Verifizierungsstand .....	156
3.5.2.4	Flexibilität .....	156
3.5.2.5	Dokumentation .....	156
3.6	Literatur .....	158

## **1 Einleitung**

Radionuklide und andere Schadstoffe liegen in bergbaulichen Altablagerungen primär in immobilierter Form vor. Ihre Mobilisation und nachfolgend ihr Transport erfolgt im wesentlichen über das Medium Wasser. Bei Abwesenheit des Lösungs- und Transportmediums Wasser kann eine Radionuklidfreisetzung hingegen allenfalls über den Luftpfad (Aerosole, Radon) erfolgen.

Treten Niederschlags- und Grundwässer in Kontakt mit der Feststoffmatrix von Altlasten, so können in Abhängigkeit von deren Stoffbestand, den hydrochemischen Inhaltsstoffen des Wassers und den physikochemischen Milieubedingungen des Standorts Radionuklide und weitere Schadstoffe mobilisiert werden.

Es muss somit ein geochemisches System betrachtet werden, welches aus

- Wasser und seinen gelösten Inhaltsstoffen,
- Gasphasen,
- den mobilisierbaren bzw. reaktiven Komponenten des lithologischen Inventars im Kontaktbereich mit der wässrigen Phase
- und dem physikochemischen Milieu, welches die Löslichkeitssteuernden und -begrenzenden Umgebungsbedingungen charakterisiert (z.B.  $E_h$  und pH-Wert)

besteht (Abb. 1.1).

Kapitel 1: Einleitung

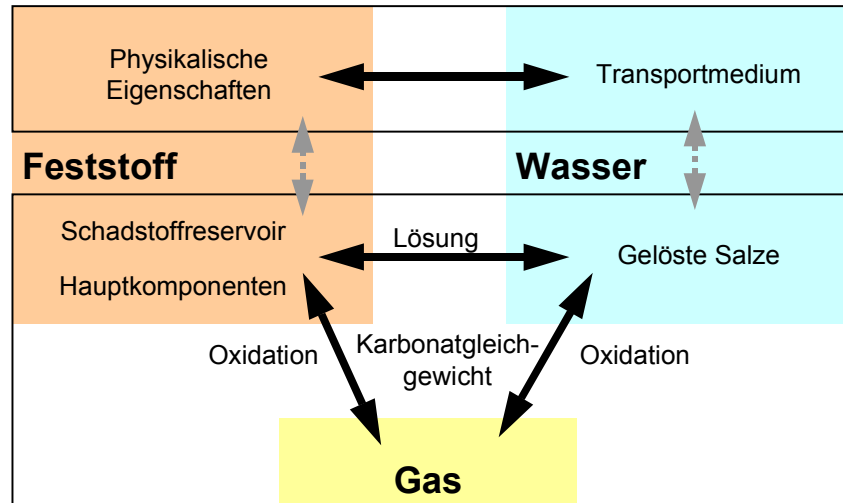


Abb. 1.1: Wechselwirkungen im Reaktionssystem Feststoff-Wasser-Gas.

Ein Grundproblem ist, dass zur zuverlässigen und vollständigen Quantifizierung des Stoffaustrages aus einer bergbaulichen Hinterlassenschaft eine Vielzahl von sich z.T. überlagernden Prozessen und Parameterzusammenhängen berücksichtigt werden muss. Diese entziehen sich im Regelfall der direkten Beobachtung.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der oft heterogenen Materialzusammensetzung einer bergbaulichen Altablagerung. So können Bergehalden in Abhängigkeit von der Art der Lagerstätte und des Gewinnungsbetriebes eine sehr heterogene Zusammensetzung, bestehend aus einer Vielzahl von Substraten, aufweisen.

Insofern ist die Bedeutung geochemischer Untersuchungen bei Sanierungsentscheidungen nicht zu unterschätzen. Da das Elutionsverhalten einer bergbaulichen Hinterlassenschaft die Basis für die Abschätzung des Radionuklid- und Schadstoffinputs in das aquatische Transportsystem (Grund- und Oberflächenwasser) bildet, ist die Bewertung der radiologischen Relevanz einer Halde ohne ausreichende Berücksichtigung geochemischer Prozesse nicht aussagesicher.

Die Aufgabe geochemischer Untersuchungen zur Bewertung der radiologischen Relevanz von Halden besteht somit in der qualitativen und quantitativen Erfassung der gegenseitigen Wechselwirkungen in dem oben genannten System mit dem Ziel der Abschätzung der unter den jeweiligen Standortgegebenheiten maximal möglichen Schadstofffreisetzung. Bei der hierbei erforderlichen Prognose des langfristigen

Kapitel 1: Einleitung

Freisetzungsverhaltens einer Halde ist es unerlässlich, die dort ablaufenden freisetzungsrelevanten geochemischen Prozesse näher zu untersuchen.

Die geochemischen Untersuchungen zur radiologischen Bewertung einer Halde bestehen im wesentlichen aus folgenden Untersuchungsteilschritten:

- die Prognose des **langfristigen Freisetzungsverhaltens** unter Einbeziehung des Säurebildungspotentials und der Kapazität verschiedener Puffersubstanzen und hierauf aufbauend entweder
- die Messung der **aktuellen Radionuklidkonzentration** im Haldensickerwasser oder
- die Abschätzung der unter ungünstigen Umständen **maximal möglichen zukünftigen Radionuklidfreisetzung** in Grund- oder Oberflächenwasser.

Es ist somit die Frage zu beantworten, ob aus geochemischer Sicht in Zukunft aufgrund veränderter Milieubedingungen eine Erhöhung des Schadstoffaustrages aus der Hinterlassenschaft gegenüber dem aktuellen Istzustand zu erwarten ist. Nur wenn dies auszuschließen ist, kann die Bewertung des Wasserpfades auf der Basis der (heutzutage) gemessenen Radionuklidgehalte (und evtl. auch der chemotoxischer Schadstoffe) im Haldensickerwasser (und evtl. auch im Grundwasser) erfolgen.

Ziel des vorliegenden Leitfadenfachbandes „*Sickerwasserpfad bei Halden des Uran- und Altbergbaus*“ ist die Vorstellung einer Methodik, mit deren Hilfe der Radionuklidaustrag aus einer Halde über das Sickerwasser zuverlässig charakterisiert werden kann.

Der Leitfadenfachband Sickerwasserpfad gliedert sich in folgende Kapitel:

- Kapitel 2 beschäftigt sich mit geochemischen Grundlagen, die zum Verständnis der weiteren Kapitel erforderlich sind.
- Kapitel 3 gibt einen Überblick über gebräuchliche geochemische Rechenprogramme, ihre Funktionsweise sowie zu Möglichkeiten und Grenzen geochemischer Modellrechnungen.



Kapitel 1: Einleitung

- Die eigentliche Methodik zur geochemischen Untersuchung an Halden ist in Kapitel 4 enthalten.
- In Kapitel 5 werden verschiedene Methoden zur Datenermittlung vorgestellt.
- Gegenstand des Kapitels 6 ist die Anwendung analytischer und numerischer geochemischer Rechnungen auf konkrete Fallbeispiele.
- In Kapitel 7 wird auf Unterschiede hinsichtlich des geochemischen Verhaltens von Halden unterschiedlicher Lagerstättenreviere eingegangen.

## **2 Freisetzungsrelevante geochemische und physikalische Prozesse**

### **2.1 Löslichkeit fester Stoffe**

#### **2.1.1 Phasen und Spezies**

Ein hydrogeochemisches System kann durch seine Phasen und Spezies beschrieben werden. Bei **Phasen** handelt es sich um homogene Materialien, die nach ihren physikalischen Eigenschaften voneinander räumlich abgrenzbar sind. In einem aquatischen System treten neben der fluiden Phase (Wasser und seinen gelösten Inhaltsstoffen) verschiedene Festphasen (Mineralphasen) sowie Gasphasen (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc.) auf.

Jede fluide Phase wird aufgebaut durch eine Vielzahl von **Spezies**, d.h. Bestandteile, die sich molekular und strukturell unterscheiden, aber weder mechanisch voneinander separierbar sind noch räumlich genau lokalisiert werden können (Abb. 2.1). Beispielsweise enthält Wasser (fluide Phase), welches im Gleichgewicht mit Calciumkarbonat (feste Phase) steht, die gelösten Spezies H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und Ca<sup>2+</sup>. Art und Konzentration der Spezies hängen – abgesehen von der im System enthaltenen Phasen (z.B. der geochemisch-mineralogischen Beschaffenheit der Festphasen, die im Kontakt mit der fluiden Phase stehen) - vor allem vom pH-Wert und dem Redoxmilieu ab.

Eine normale hydrochemische Analyse gibt keinen direkten Aufschluss über die Speziesverteilungen in der wässrigen Phase. Die Konzentrationen an Wasserinhaltsstoffen werden hier in der Regel als gelöste Gesamtkonzentration des jeweiligen Elementes angegeben. Die Speziesverteilung kann durch aufwändige Laborverfahren, wie z.B. durch laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie direkt ermittelt werden. Daneben besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Speziesverteilung auf thermodynamischer Grundlage (meist unter Annahme eines chemischen Gleichgewichtes) mit Hilfe von geochemischen Rechencodes zu berechnen.

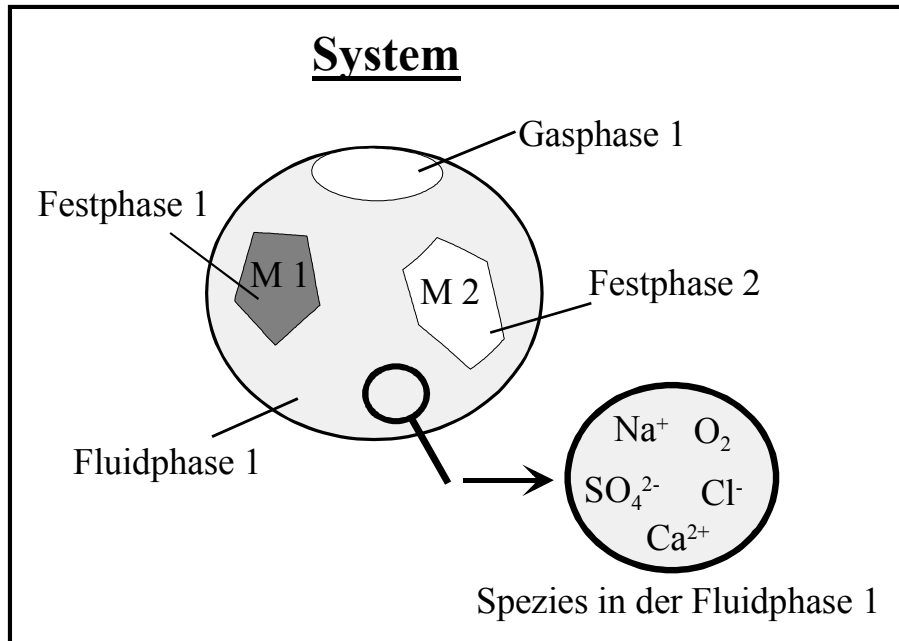


Abb. 2.1 Phasen und Spezies eines aquatischen Systems. Aus /HOU 99/.

### 2.1.2 Thermodynamische Grundlagen

Die Thermodynamik beschreibt die Gleichgewichtszustände zwischen einem System Wasser-Feststoff(-Gas) und seiner Umgebung (z.B. einem anderen System) bzw. zwischen den einzelnen Phasen eines Systems untereinander. Ziel thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ist die Ermittlung der stabilsten Form, die ein System unter den gegebenen Umgebungsbedingungen annehmen kann. Sie gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, welche Zeit ein System benötigt, um diesen Zustand anzunehmen.

Jedes System zeichnet sich durch bestimmte physikalische Eigenschaften aus, die durch physikalische Zustandsgleichungen miteinander verknüpft sind. Es besitzt eine bestimmte **innere Energie**  $U$ , die sich nicht in absoluten Zahlen ausdrücken lässt. Lediglich ihre Änderung, bezogen auf einen festgelegten Nullpunkt, ist messbar. Die innere Energie eines Systems ändert sich infolge von Wechselwirkungen mit der Umgebung des Systems. So kann ein System gegenüber seiner Umgebung Arbeit leisten oder die Umgebung leistet Arbeit auf das System. Im ersten Fall vermindert sich die innere Energie des Systems, im zweiten Fall erhöht sie sich. Dieser Zusammenhang wird durch den **1. Hauptsatz der Thermodynamik** beschrieben,

wobei zwischen den energieverändernden Größen Arbeit  $W$  und Wärme  $Q$  differenziert wird:

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{Gl. 1})$$

Diese thermodynamische Fundamentalgleichung besagt, dass die gesamte Änderung der inneren Energie eines Systems gleich der geleisteten Arbeit und der abgeführten Wärme an seine Umgebung ist. Zwischen Systemen, die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, wird weder Wärme noch Arbeit transferiert. Sie weisen daher immer die gleiche Temperatur auf.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik sagt allerdings noch nichts darüber aus, unter welchen Bedingungen ein Energietransfer aus dem System in die Umgebung stattfindet bzw. wann eine Energiezufuhr in das System erfolgt. Hierzu ist es notwendig, zwei weitere wichtige Größen heranzuziehen, die die Triebkraft und die Richtung einer chemischen Reaktion, also einer Interaktion zwischen System und Umgebung bzw. zwischen den verschiedenen Phasen innerhalb des Systems beschreiben. Bei diesen Einflussgrößen handelt es sich um die Reaktionsenthalpie  $H$  und die Entropie  $S$ .

Die **Reaktionsenthalpie**  $\Delta H$  gibt den Wärmefluss zwischen System und Umgebung an, der (bei konstantem Druck) bei einer vollständig einseitigen Reaktion des Systems mit der Umgebung stattfindet. Es handelt sich um den Wärmeanteil der Reaktionsenergie (Reaktionsenergie – geleistete Arbeit) Bei konstantem Druck ist

$$\Delta H = Q \quad (\text{Gl. 2}).$$

Ebenso wie bei der inneren Energie sind nur Änderungen der Reaktionsenthalpie messbar.  $\Delta H$  ist negativ bei exothermen Reaktionen, bei denen Wärme in die Umgebung abgegeben wird, positive Vorzeichen kennzeichnen endotherme Reaktionen, die nur dann ablaufen, wenn die benötigte Wärme der Umgebung entzogen werden kann. Die Reaktionsenthalpie, die zur Bildung von 1 mol Reinsubstanz unter Standardbedingungen (298,15 K; 0,1 MPa = 1 bar; 25 °C) benötigt wird, wird als Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$  bezeichnet. Der Begriff Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  gilt dagegen allgemein für Reaktionen unter Standardbedingungen.

Ob eine Reaktion ablaufen kann, hängt jedoch nicht allein von der Reaktionsenthalpie ab, sondern auch von einer weiteren wichtigen thermodynamischen Größe, der **Entropie**. Nach dem **2. Hauptsatz der Thermodynamik** verläuft ein mit Wärmeumsatz verbundener Prozess immer vom energetisch höheren zum niedrigeren Niveau. In der Natur kommen nur Prozesse vor, die nicht vollständig reversibel sind. Alle Energiesysteme besitzen also einen irreversiblen Anteil, der durch die Entropie beschrieben wird. Die Entropie ist ein Maß für den inneren Ordnungszustand, der in einem System herrscht. Eine Erhöhung der Entropie bewirkt zunehmende Unordnung. Durch die Entropie wird gewissermaßen der Energieaufwand beschrieben, der notwendig ist, um ein ungeordnetes System in einen Zustand höherer Ordnung (z.B. höhere Reinheit oder Kristallisationsgrad) zu überführen. Bei natürlichen, nicht vollkommen reversiblen Prozessen muss man daher berücksichtigen, dass die Wärme weniger Arbeit leistet, als in idealen, da zusätzlich eine Entropieänderung erforderlich ist. Es gilt:

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad (\text{Gl. 3}).$$

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde festgelegt, dass bei der absoluten Temperatur von 0 K (absoluter Nullpunkt) nach dem **3. Hauptsatz der Thermodynamik** jede reine, perfekt kristallisierte Substanz die höchstmögliche Ordnung und damit eine Entropie von  $S = 0$  aufweist. Analog zur Enthalpie unterscheidet man Entropie  $\Delta S$ , Standardbildungsentropie  $\Delta_f S^\circ$  und Standardentropie  $\Delta S^\circ$ .

Reaktionsenthalpie und Entropie werden durch die Kombination von erstem und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zur (GIBB'schen) Freien Enthalpie  $\Delta G$  verknüpft, einer wichtigen thermodynamischen Größe, welche die Netto-Triebkraft einer chemischen Gesamtreaktion, auch als thermodynamisches Potential bezeichnet, beschreibt.

Allgemein gilt:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \quad [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (\text{Gl. 4a})$$

für geschlossene Systeme bei Druck- und Temperaturkonstanz gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (\text{Gl. 4b})$$

Durch die Freie Enthalpie  $\Delta G$  wird die Energieänderung in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ausgedrückt, die bei einer (isothermen) chemischen Reaktion auftritt. In Abhängigkeit von der Größe der durch die Gl. 4a und b verknüpften Variablen lassen sich chemische Reaktionen nach /MAT 94/ wie folgt charakterisieren:

Fall 1:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  negativ

Es wird Wärme freigesetzt, die Entropie (Unordnung) nimmt zu. Dieser Fall tritt in der Natur häufig auf. Wenn  $\Delta G$  in den Ausgangsstoffen größer ist als in den Reaktionsprodukten, können diese Reaktionen auch spontan ablaufen.

Beispiel Verbrennungsprozesse: Wärme wird frei, Festphase (geordnetes System)  $\rightarrow$  Gas (ungeordnetes System) = Entropiezunahme

Fall 2:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  positiv

Es wird Wärme verbraucht, die Entropie (Unordnung) nimmt ab. Dieser Fall tritt in der Natur nicht auf.

Fall 3:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  negativ,  $T\Delta S$  positiv

Es wird Wärme freigesetzt, die Entropie (Unordnung) nimmt ab. Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn der Wärmeverlust (gleichzusetzen mit  $\Delta H$ , siehe Gl. 2) höher ist als die Entropie-Abnahme ( $|\Delta H| > T\Delta S$ ).

Beispiel: Gefriervorgänge

Fall 4:  $\Delta G$  negativ,  $\Delta H$  positiv,  $T\Delta S$  negativ

Es wird Wärme aufgenommen, die Entropie (Unordnung) nimmt zu. Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn die Entropie-Zunahme größer ist als der Wärmeverbrauch ( $|T\Delta S| > \Delta H$ ).

Beispiel: Verdampfungsvorgänge

Obenstehendes verdeutlicht, dass eine negative Freie Enthalpie alleine noch nicht ausreicht, um eine Reaktion ablaufen zu lassen. Vielmehr kommt es auf Betrag und Vorzeichen des Reaktionsenthalpie- und des Entropieterms an. In jedem Fall wird ein chemischer Gleichgewichtszustand mit  $\Delta G = 0$  angestrebt, der solange anhält, bis das Reaktionssystem durch äußere Einflüsse (Druck- oder Temperaturänderungen, andere Reaktionspartner) gestört wird.

### 2.1.3 Löslichkeit und chemische Aktivität

Aus den im vorangegangenen Abschnitt dargestellten thermodynamischen Zusammenhängen folgt, dass chemische Reaktionen nur in Kombination mit Temperaturänderungen (bzw. Druckänderungen) in einem System ablaufen können. Bei Systemen, die aus zwei Teilsystemen zusammengesetzt sind, hängt der thermodynamische Zustand darüber hinaus auch von der Molarität der beteiligten Komponenten ab. Eine dritte Voraussetzung für das Ablaufen von chemischen Prozessen ist also der Umsatz an chemischer Substanz (Massentransfer), der durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben wird.

Eine chemische Reaktion wird durch folgendes Reaktionsschema ausgedrückt:



mit  $a, b, c, d$ : stöchiometrische Faktoren der Ausgangsprodukte (Edukte)  $A$  und  $B$  sowie der Endprodukte  $C$  und  $D$ .

Die relative Verteilung oben stehender Reaktionspartner im Gleichgewichtszustand wird nach dem MWG über eine dimensionslose **Gleichgewichtskonstante** beschrieben:

$$K = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (Gl. 6)$$

mit  $K$ : thermodynamische Gleichgewichtskonstante,  $(A), (B), \dots$  = Konzentration der Reaktionspartner  $A, B, \dots$ ,  $a, b, \dots$  = stöchiometrische Faktoren.

Die Konzentration jedes Reaktionsteilnehmers wird mit seinem stöchiometrischen Faktor potenziert. Vereinbarungsgemäß stehen die Edukte im Nenner und die Produkte im Zähler.

Bei **Lösungsreaktionen**, bei denen ein Feststoff  $AB$  (z.B. eine Mineralphase) durch Lösung in ionarer Form Bestandteil der wässrigen Phase wird, vereinfachen sich die Gleichungen 5 und 6 zu:



$$K_L = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(AB)} \quad (\text{Gl. 8})$$

mit  $K_L$ : **Löslichkeitsprodukt** (Gleichgewichtskonstante) des Minerals  $AB$

(Dissoziationskonstante),

(A), (B), = Konzentrationen von A, B; c, d = stöchiometrische Faktoren

Im allgemeinen wird das Löslichkeitsprodukt für Standardbedingungen von 298,15 K und 0,1 MPa (1 bar, 25 °C) angegeben. Konventionsgemäß steht der Feststoff auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Betrachtet wird die „Auflösungsrichtung“ (Dissoziation) einer chemischen Reaktion also immer von links nach rechts. Da eine - chemisch durchaus zulässige - Verdopplung der stöchiometrischen Faktoren in Gl. 7 eine Quadrierung des Löslichkeitsproduktes in Gl. 8 bewirkt, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit festgelegt, dass der stöchiometrische Koeffizient auf der linken Seite von Gl. 8 (also der Festphase) stets 1 ist, auch wenn dadurch auf der rechten Reaktionsseite gebrochene Koeffizienten auftreten können.

Das Massenwirkungsgesetz, so wie es im vorangegangenen dargestellt wurde, gilt zunächst nur für Flüssigkeiten, die unendlich stark verdünnt sind, wodurch keine Interaktionen zwischen den gelösten Ionen stattfinden. Mit zunehmender Konzentration beeinflussen sich die elektrischen Felder, welche die Ionen umgeben, immer stärker, die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsinhaltsstoffen wachsen an. Hierdurch weicht das tatsächliche Reaktionsverhalten der gelösten Spezies immer stärker von demjenigen idealer Lösungen ab. Je höher mineralisiert eine Lösung ist, desto geringer ist der reaktive Anteil an Inhaltsstoffen. Ionen scheinen dadurch von ihrem Reaktionsverhalten her in geringeren Konzentrationen vorzuliegen als analytisch nachgewiesen.

Um die tatsächlich thermodynamisch wirksame Konzentration eines Reaktionsteilnehmers zu beschreiben, wird bei thermodynamischen Rechnungen anstelle der gemessenen molaren Konzentrationen die sogenannte chemische



**Aktivität  $a$**  verwendet<sup>1</sup>. Chemische Aktivitäten ergeben sich durch Multiplikation der gemessenen Konzentrationen  $c_i$  jeder Ionenart  $i$  mit einem stoffspezifischen, dimensionslosen **Aktivitätskoeffizienten  $f_i$** :

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (\text{Gl. 9}).$$

Definitionsgemäß ist die chemische Aktivität von reinen Feststoffen und unendlich verdünnten Lösungen gleich 1. Die chemischen Aktivitäten können durch Laborexperimente (z.B. durch die Messung elektromotorischer Kräfte galvanischer Zellen) ermittelt werden. Einfacher ist dagegen die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus Analysedaten über die **Ionenstärke  $I$** . Über die Ionenstärke kann somit die Wirkung gelöster Stoffe auf die Löslichkeit von Feststoffen beschrieben werden. Diese ist abhängig von molarer Konzentration  $c_i$  und Ladung  $z_i$  der Ionenart  $i$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (\text{Gl. 10}).$$

Meteorische Grundwässer weisen meist Ionenstärken  $< 0,1$  mol/kg auf. Die Ionenstärken von ozeanischen Wässern liegen um 0,7. In Tab. 2.1 sind die gängigsten empirischen Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten aus den Ionenstärken aufgelistet.

---

<sup>1</sup> Aus Gründen der Abgrenzung vom Begriff der Radioaktivität wird im folgenden für die thermodynamisch wirksame Konzentration der Ausdruck „chemische Aktivität“ verwendet.

Tab. 2.1: Zusammenhang zwischen Ionenstärken  $I$  und Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  für verschiedene Konzentrationsbereiche (aus /MAT 94/ und /MER 97/).

Autor	Gleichung	Gültigkeitsgrenze	Gl.-Nr.
DEBYE-HÜCKEL 1 /DEB 23/	$\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{I}$	$I < 0,005 \text{ mol/kg}$	(Gl. 11a)
DEBYE-HÜCKEL 2 /DEB 23/	$\lg f_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}}$	$I < 0,1 \text{ mol/kg}$	(Gl. 11b)
WATEQ- DEBYE- HÜCKEL /MER 97/	$\lg f_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} + b_i I$	$I < 0,1 \text{ mol/kg}$	(Gl. 11c)
GÜNTELBURG /GÜN 26/	$\lg f_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$I < 0,1 \text{ mol/kg}$	(Gl. 11d)
DAVIES /DAV 38/ (modifiziert)	$\lg f_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,3 I \right]$	$I < 0,5 \text{ mol/kg}$	(Gl. 11e)

$A, B$  temperaturabhängige  
Konstanten

$a_i, b_i$  ionenradienabhängige  
Konstanten

In Abb. 2.2 ist die Beziehung zwischen Aktivitätskoeffizienten und Ionenstärken graphisch dargestellt. Für sehr stark verdünnte Lösungen ( $I < 0,001 \text{ mol/kg}$ ) liegen die Aktivitätskoeffizienten aller Ionenspezies nahe 1. Bis zu einer Ionenstärke von etwa  $0,5 \text{ mol/kg}$  nehmen die Aktivitätskoeffizienten entsprechend ab. Liegen Ionenstärken über  $0,5 \text{ mol/kg}$  vor, so ist das Löslichkeitsverhalten nicht mehr durch die Ionendissoziationstheorie beschreibbar, die Aktivitätskoeffizienten können Werte größer 1 annehmen. In diesen Fällen müssen andere Ansätze zur Aktivitätsbestimmung, z.B. über den Ansatz nach PITZER /PIT 77, PIT 79/ oder die Näherungsgleichung von /TRU 74/ gewählt werden. Für die vorliegende Problemstellung, die Radionuklidfreisetzung aus Hinterlassenschaften des Uranerz- und Altbergbaus, sind Ionenstärken  $> 0,5 \text{ mol/kg}$  in Sickerwässern weitgehend auszuschließen. Von daher sind alle in Tab. 2.1 dargestellten Gleichungen anwendbar.

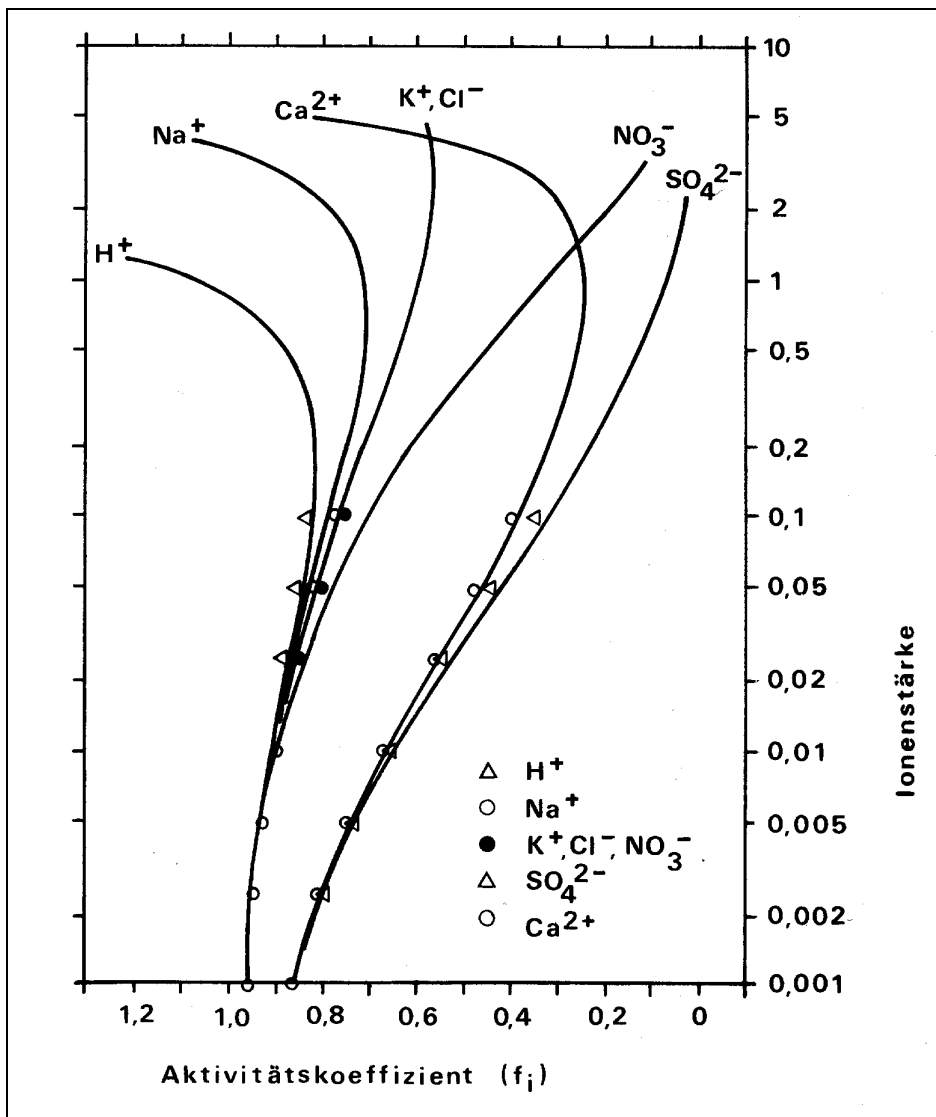


Abb. 2.2: Entwicklung der Aktivitätskoeffizienten ausgewählter Ionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Das Produkt der chemischen Ionenaktivitäten bei Gleichgewicht wird als **Ionenaktivitätsprodukt (IAP)** bezeichnet

$$IAP = [A^{x+}]^c \cdot [B^{y-}]^d \quad (Gl. 12)$$

$x, y$  = Ladungszahlen der Ionen  $A$  und  $B$ ,  $[A], [B]$  = chemische Aktivitäten der Ionen  $A$  und  $B$ ,  $c, d$ : stöchiometrische Faktoren.

Aus dem Logarithmus des Quotienten aus Löslichkeitsprodukt  $K_L$  einer Festphase (z.B. des Minerals  $AB$ ) und dem tatsächlichen chemischen Ionenaktivitätsprodukt  $IAP$  kann der **Sättigungsindex**  $SI$  berechnet werden:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K_L} \quad (Gl. 13)$$

Der Sättigungsindex gibt an, ob angesichts einer gegebenen hydrochemischen Zusammensetzung einer wässrigen Lösung eine Lösung oder Ausfällung einer bestimmten Festphase  $AB$  zu erwarten ist:

**Fall 1:  $SI < 0$**

**die Lösung ist bezüglich der Festphase  $AB$  untersättigt. Bei Kontakt der Lösung mit  $AB$  kann die Festphase gelöst werden. Dieser Fall tritt z.B. bei Änderungen der mineralogischen Zusammensetzung von Grundwasserleitern auf oder wenn gering mineralisiertes Niederschlagswasser in den Untergrund infiltriert wird.**

**Fall 2:  $SI = 0$**

**die Lösung steht mit der Festphase  $AB$  im Gleichgewicht. Es finden weder (Netto-)Lösungs- noch (Netto-)Fällungsreaktionen statt. Dieser Fall tritt immer dort auf, wo eine ausreichende Kontaktdauer der wässrigen Phase und der Festphase gegeben ist.**

**Fall 3:  $SI > 0$**

**die Lösung ist bezüglich der Festphase  $AB$  übersättigt. Die Festphase  $AB$  kann nicht gelöst werden. Unter entsprechenden Bedingungen kann es zur Ausfällung der Festphase kommen.**

Wie bereits erwähnt, ist die Freie Enthalpie in Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten dann identisch, wenn beide Reaktionsseiten sich im **chemischen Gleichgewicht** befinden. Daher kann über die Freie Enthalpie die Gleichgewichtslage einer Reaktion ermittelt werden, die aussagt, ob unter den gegebenen Verhältnissen der Hauptreaktionsumsatz mehr auf der linken oder auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt.

Zwischen der Gleichgewichtskonstante (Gl. 6) und der Freien Enthalpie einer chemischen Reaktion besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{Gl. 14a})$$

**also** 
$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K \quad (\text{Gl. 14b})$$

mit:  $\Delta G^\circ$  = Änderung der Freien Enthalpie unter Standardbedingungen, d.h. bei einer chemischen Einheitsaktivität aller Reaktionspartner von 1 mol/kg.  
 $R$  = molare Gaskonstante ( $8,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  = absolute Temperatur (K),  
 $K$  = Gleichgewichtskonstante

## 2.1.4 Löslichkeitsbeeinflussende Faktoren

### 2.1.4.1 Hydrostatischer Druck

Die meisten Lösungsprozesse gehen mit einer Volumenverminderung einher. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung des Druckes löslichkeitssteigernd wirkt. Genau genommen gelten die thermodynamischen Konstanten  $K_L$  und  $\Delta H$  in der Regel nur für Standard-Drücke von 1 bar (0,1 MPa). Allerdings ist die Druckabhängigkeit von Lösungsreaktionen, die nahe der Erdoberfläche ablaufen, gering. So ist nach /MAT 94/ der Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtskonstanten lediglich in der Tiefsee (mehrere 100 bar) oder Grundwasserleitern in großer Tiefe relevant. Für die bei der vorliegenden Aufgabenstellung interessierenden oberflächenständigen Altablagerungen sind die Standard-Drücke von ca. 1 bar realistisch, geringe Abweichungen hiervon sind thermodynamisch ohne Belang.

### 2.1.4.2 Temperatur

Im Gegensatz zum Druck ist der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Festphasen nicht vernachlässigbar. Schon relativ geringe Temperaturänderungen von wenigen °C können zu einer markanten Verschiebung der Gleichgewichtslage einer Reaktion führen. Allgemein führt eine Temperaturerhöhung dazu, dass eine Gleichgewichtsverlagerung nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs erfolgt /MAT 94/. Der Ablauf endothermer Reaktionen wird bei Temperaturerhöhungen begünstigt, da die zusätzliche Wärme verbraucht werden kann. Wärmefreisetzende exotherme

Reaktionen werden bei Temperaturerhöhung dagegen gehemmt, da es für das System zunehmend schwieriger wird, die Reaktionswärme an die Umgebung abzuführen. Daher müssen die Standard-Gleichgewichtskonstanten, die für 25 °C (298,15 K) und 1 bar (0,1 MPa) gelten, auf die tatsächlichen Temperaturen umgerechnet werden. Die Temperaturkorrektur der Gleichgewichtskonstante  $K$  geschieht über die VAN'T-HOFF-Gleichung:

$$\log k(T) = \log k(T^\circ) - \Delta H^\circ \cdot \frac{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)}{R} \cdot \ln 10 \quad (\text{Gl. 15})$$

mit  $T$  = Temperatur (K),  $T^\circ$  = Standardtemperatur (= 298,15 K),  
 $\log k(T^\circ)$  = Gleichgewichtskonstante unter Standardbedingungen  
 $\Delta H^\circ$  = Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen,  $R$  = molare Gaskonstante  
(8,315 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

oder ähnliche, empirisch gewonnene Beziehungen.

In den meisten Fällen steigt die Löslichkeit einer Festphase mit zunehmender Temperatur an. Umgekehrt sinkt die Löslichkeit von Gasen im Wasser mit steigender Temperatur. Bei Lösungsreaktionen, die durch die Konzentration von im Wasser gelösten Gasen kontrolliert werden, kann dadurch der Ausnahmefall auftreten, dass die Löslichkeit der Festphase bei Temperaturzunahme abnimmt. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die Abnahme der Karbonatlöslichkeit bei ansteigender Temperatur infolge der abnehmenden CO<sub>2</sub>-Konzentration im Wasser.

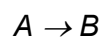
### 2.1.4.3 Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik)

Durch die in den vorangegangenen Abschnitten behandelten thermodynamischen Gleichungen kann zunächst lediglich die Lage eines Reaktionsgleichgewichtes im Idealzustand, also nach Erreichen eines stationären Gleichgewichtszustandes, ermittelt werden. Bei vielen Reaktionen stellt sich der Gleichgewichtszustand jedoch nicht spontan, sondern - wenn überhaupt - erst nach einer gewissen Reaktionszeit ein, der von Temperatur, Druck und der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Auch Prozesse, die für Halden des Uranerz- und Altbergbaus von Bedeutung sein können, wie Sulfidoxidationen, Alterung von Hydroxid- und Oxid-Ausfällungen, oder die Lösung von Silikaten, gehen in wässrigen Systemen verhältnismäßig langsam vonstatten.

Die Bestimmung von Reaktionszeiten für chemische Prozesse in natürlichen Systemen ist äußerst komplex, da eine Vielzahl von Einflussfaktoren, wie z.B. Katalysen, mikrobielle Tätigkeit oder sequentielle Prozessabläufe, die Reaktionsgeschwindigkeiten hemmen oder beschleunigen können. Bei heterogenen Feststoff-Wasser-Systemen, in denen oft mehrere sequentielle Reaktionsschritte mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen, wird der Gleichgewichtszustand zwar für Teilsysteme erreicht, im Gesamtsystem dagegen nur selten /MAT 94/.

Ansätze zur Beschreibung und Quantifizierung der Reaktionskinetik sind vielfältig, sie beziehen sich jedoch ausschließlich auf verhältnismäßig einfache Einzelsysteme. Im folgenden kann die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik nur in ihren Grundzügen umrissen werden. Hinsichtlich einer weiterführenden Vertiefung zu diesem Thema sei auf einführende Literatur /COT 88/, /ATK 89/ oder /APP 99 bzw. auf Veröffentlichungen zu speziellen Fragestellungen /TOB 72/, /WILL 74/, /KAT 87/ oder /WHI 95/ verwiesen.

Jede Reaktion



kann über eine Rate  $R$ , das heißt über eine Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit  $dC/dt$  (Abnahme bei A, Zunahme bei B)

**also** 
$$R = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (\text{Gl. 16})$$

beschrieben werden.  $R$  wird z.B. durch Auflösungsversuche im Labor bestimmt. Zur Vereinheitlichung wird eine **spezifische Rate**  $r$  verwendet, die gleich der Reaktionsrate  $R$  ist, wenn sämtliche Reaktionspartner in Einheitskonzentrationen (z.B. 1 mol/l) vorliegen (vgl. auch Abschnitt 3.3.3).

Eine kinetisch kontrollierte Reaktion kann bezüglich eines Ausgangstoffes  $A$  als Abbaureaktion ausgedrückt werden. Die Ordnung einer Abbaureaktion entspricht der Gradensteigung der Beziehung  $C_A/R$  bei doppelt-logarithmischer Darstellung. Einfache Abbaugesetze verschiedener Ordnung sind Abb. 2.3 dargestellt.

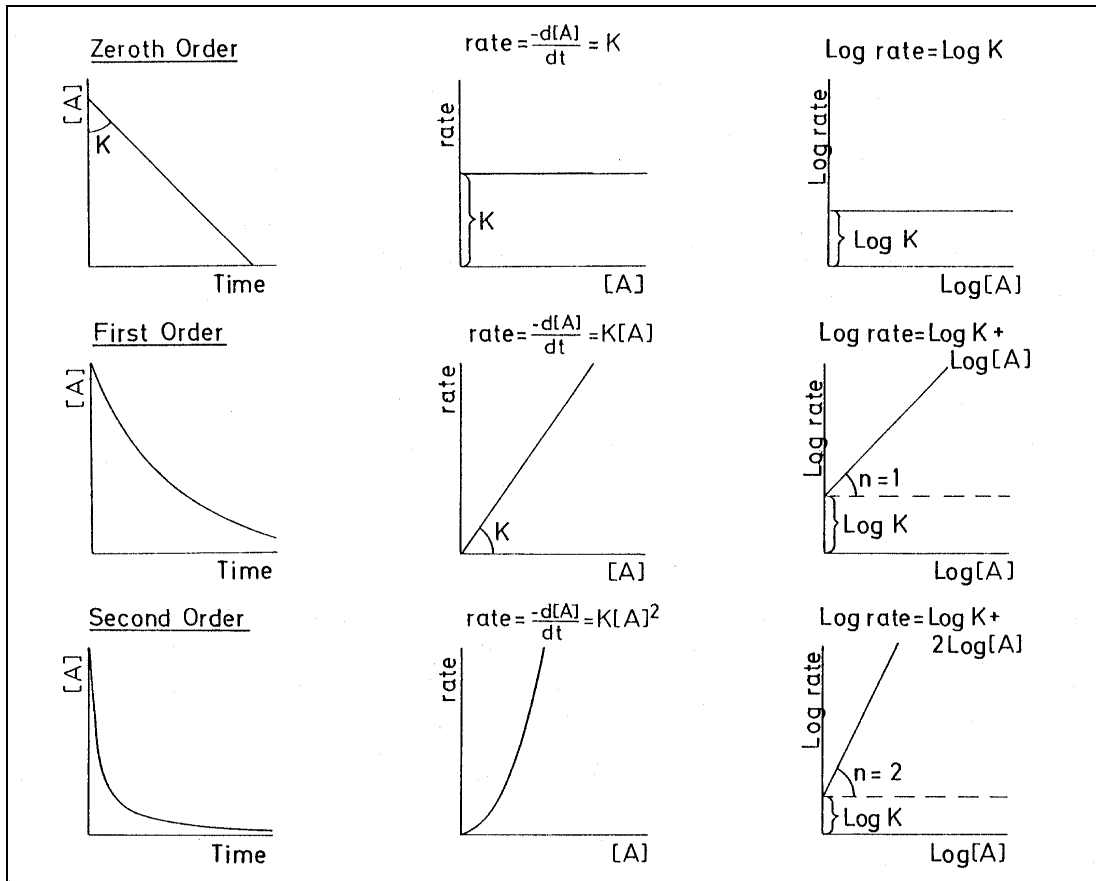


Abb. 2.3: Veranschaulichung einfacher Abbaugesetze verschiedener Ordnung. (Aus /APP 99/). [A]: Konzentration  $C_a$

Reaktionsgeschwindigkeiten sind stark temperaturabhängig. In den meisten Fällen folgt die Temperaturabhängigkeit bei Lösungsprozessen der empirischen ARRHENIUS-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (Gl. 17)$$

mit  $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $A$  = temperaturabhängiger Häufigkeitsfaktor,  $E_a$  = molare Aktivierungsenergie.

Im Rahmen von Sanierungsentscheidungen zu bergbaulichen Hinterlassenschaften stellt sich die Frage, ob angesichts des enormen Aufwandes bei der standortbezogenen Ermittlung von realitätsnahen Lösungsraten bei komplexen natürlichen Systemen und ihrer Implementierung in geochemischen Rechenprogrammen die Berücksichtigung von kinetischen Prozessen in jedem Fall



sinnvoll und praktikabel ist. Liegen die Reaktionsraten im Bereich von wenigen Stunden bis Tagen, so kann die Reaktionskinetik mit Sicherheit vernachlässigt werden, da diese Reaktionen in Relation zum langfristigen Freisetzungsverhalten einer Hinterlassenschaft, die über viele Jahrzehnte zu betrachten ist, quasi-spontan ablaufen.

Selbst bei länger andauernden Prozessen, die im Hinblick auf den Betrachtungszeitraum nicht vernachlässigbar sind, ist zu überlegen, ob kinetisch kontrollierte Prozesse aus sicherheitsanalytischer Sicht als quasi-spontan behandelt werden dürfen und damit durch thermodynamische Rechnungen vereinfacht simuliert werden können. Die Elutionsgeschwindigkeit, z.B. einer Bergehalde, wäre dann nur noch eine Funktion der Sickerwassermenge, die pro Zeiteinheit die Halde durchsickert und dort bei Kontakt mit Festphasen Schadstoffe entsprechend des lokalen thermodynamischen Lösungsgleichgewichtes mobilisiert. Aufgrund der fehlenden Zeitverzögerung bei der Schadstoff-Mobilisierung wären die berechneten Konzentrationen höher als bei Berücksichtigung von Prozesskinetik. Die Annahme einer spontanen Schadstoff-Mobilisierung würde damit eine pessimistische Einschätzung des Freisetzungsverhaltens einer Altablagerung bedeuten.

Im Hinblick auf die Sicherheitsrelevanz der Fragestellung ist es sehr wahrscheinlich, dass die mit der Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellungen verbundene Überschätzung des Elutionsverhaltens einer Hinterlassenschaft weitaus weniger folgenschwer wäre als eine Unterschätzung des Freisetzungsverhaltens aufgrund der hohen Unsicherheiten bei der realitätsnahen Quantifizierung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Die aus der Vereinfachung resultierende Abweichung von der Realität erfolgt zur sicheren Seite hin. Dennoch werden auch im weiteren Ansätze zur Behandlung kinetischer Fragestellungen (z.B. Rechencodes mit Modulen zur Simulation von Reaktionskinetik, Abschnitt 3.3.3) aufgezeigt.

#### **2.1.4.4 Kontaktintensität Wasser-Feststoff**

Auch die Intensität des Kontaktes zwischen der Festphase (Gestein) und dem Lösungsmittel Wasser hat erheblichen Einfluss auf die Intensität von Lösungsprozessen. Hierbei sind zwei Faktoren wesentlich:

- die Kontaktzeit zwischen Wasser und Gestein und die

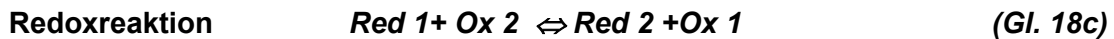
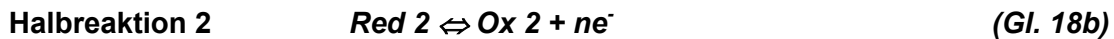
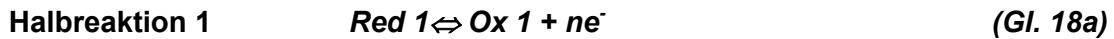
- reaktive, d.h. die von Wasser benetzbare Oberfläche eines Feststoffes.

Je länger der Kontakt zwischen Wasser und Gestein andauert, desto intensiver finden Lösungsvorgänge statt. Allerdings nimmt die Geschwindigkeit von Lösungsvorgängen mit zunehmender Aufmineralisation des Wassers ab, da die Geschwindigkeit der Auflösung eines Festkörpers proportional zur Abnahme des Sättigungsdefizites (der Differenz von Sättigungskonzentration und tatsächlicher Konzentration der Lösung) verlangsamt /MAT 94/.

Die reaktive Gesteinsoberfläche ist eine Funktion der Korngröße bei Lockergesteinen bzw. der Kluftdichte (Kluftanzahl pro Gesteinsvolumen) bei Festgesteinen. Allgemein gilt, dass bei Abnahme der Korngröße bzw. bei Zunahme der Kluftdichte und abnehmender Kluftöffnungsweite die Kontaktintensität Wasser-Feststoffmatrix zunimmt. Hierbei addieren sich zwei Prozesse. Einerseits wächst die geometrische Größe der Fläche, die vom Lösungsmittel Wasser benetzt werden kann. Andererseits führen abnehmende Korngrößen und Trennflächenöffnungsweiten zu einer Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit und damit zur Abnahme der Fließgeschwindigkeit, wodurch die Verweildauer des Wassers erhöht wird.

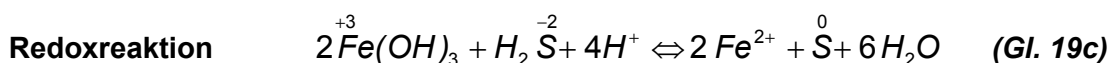
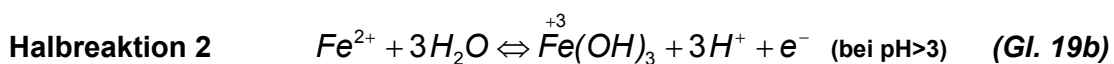
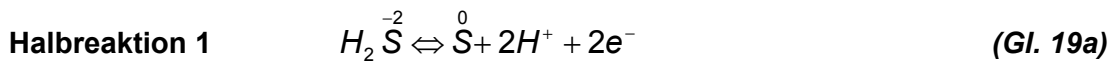
### **2.1.5 Redoxreaktionen**

Oxidationsprozesse führen dazu, dass Elemente niedriger Wertigkeit (Oxidationsstufe) zu höherwertigen oxidiert werden. Hierbei wird eine der Differenz der Oxidationsstufen entsprechende Anzahl an Elektronen abgegeben. Umgekehrt führen Reduktionsprozesse unter Elektronenaufnahme zur Verminderung der Oxidationsstufe des reduzierten Elementes. Die bei der Oxidation freigesetzten Elektronen müssen in äquivalenter Menge durch die Reduktion eines anderen Stoffes aufgenommen werden. Oxidations- und Reduktionsprozesse treten daher immer gepaart auf (Redoxreaktionen):



Red = reduzierte Stufe, Ox = oxidierte Stufe eines Redoxpartners, n = Anzahl der freigesetzten Elektronen e<sup>-</sup>.

Beispiel: Reduktion von Eisen-III-Hydroxid Fe(OH)<sub>3</sub> durch Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S (aus /SCE 92/):



Redoxreaktionen werden somit als Kombination aus zwei Halbreaktionen beschrieben, wobei die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten so angesetzt werden, dass die Bilanz freigesetzter Elektronen ausgeglichen ist.

In aquatischen Systemen beeinflussen Oxidations- und Reduktionsreaktionen den pH-Wert direkt. Bei Oxidationsreaktionen werden H<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt. Infolgedessen sinkt der als negativer dekadischer Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration definierte pH-Wert ab. Umgekehrt werden bei Reduktionsreaktionen H<sup>+</sup>-Ionen verbraucht, der pH-Wert steigt an.

Das Verhältnis der chemischen Aktivitäten reduzierter und oxidierter Stoffe in einem aquatischen System wird durch das Redoxpotential E angegeben. Das Redoxpotential kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur relativ als elektrische Potentialdifferenz (Spannung in Volt) zwischen dem betrachteten System und einem Bezugssystem. Als Bezugssystem wurde die Standard-Wasserstoffelektrode festgelegt, deren Potential vereinbarungsgemäß 0 V beträgt. Ein auf diese Referenzelektrode bezogenes Redoxpotential wird mit E<sub>H</sub> bezeichnet. Aus technischen Gründen kommen jedoch bei Messungen keine Wasserstoffelektroden zum Einsatz.

Wird beispielsweise mit einer Platin-Elektrode und einer Kalomel-Elektrode (als Bezugs-elektrode) gemessen, so muss die gemessene Spannung durch Addition von +0,224 V auf das Standardpotential der Wasserstoffelektrode korrigiert werden.

Der Bezug zwischen Redoxpotential und den chemischen Aktivitäten der Redoxpartner wird durch die NERNST-Gleichung hergestellt:

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (Gl. 20)$$

mit  $E^0$  = Standard-Potential,  $R$  = molare Gaskonstante ( $8,315 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  = absolute Temperatur (K; entspricht  $^{\circ}\text{C} + 273,15$ ),  $F$  = Faraday-Konstante ( $9,64853\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $n$  = Anzahl der Elektronenübergänge,  $[ox]$ ,  $[red]$  = chemische Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Stufen.

Für eine Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  und bei Verwendung dekadischer Logarithmen vereinfacht sich Gl. 20 zu:

$$E_H = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} \quad (Gl. 21)$$

In geochemischen Rechenprogrammen wird alternativ zu Gl. 21 das Redoxpotential  $E_H$  durch den sogenannten pe-Wert, den Logarithmus der Elektronenaktivität ausgedrückt:

$$pe = \lg[e^-] = \frac{E_H}{2,3RT / F} \quad (Gl. 22)$$

Das **Standardpotential**  $E^0$  ist definiert als das Redoxpotential eines Systems, bei dem die chemische Aktivität der beteiligten Redoxpartner gleich ist ( $[ox] = [red]$ ). Es wird für jede Halbreaktion einer Redoxgleichung angegeben und ist ein Maß für die Oxidationskraft der oxidierten Stufe bzw. die Reduktionskraft der reduzierten Stufe. Je höher das Standardpotential eines Reaktionspartners ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass der betreffende Reaktionspartner den anderen oxidiert. Der Reaktionspartner mit dem niedrigeren Standardpotential ist dagegen eher befähigt, den Partner mit dem höheren Standardpotential zu reduzieren. Ein Vergleich der beiden Standardpotentiale beider beteiligter Redoxpartner zeigt somit, welcher Partner oxidiert wird und welcher reduziert wird.

Obenstehendes lässt sich am Beispiel der Gleichungen 19a bis c verdeutlichen. Das Standardpotential bei der ersten Halbgleichung (Oxidation des Schwefelwasserstoffs, Gl. 19a) beträgt +0,142 V, das der 2. Halbgleichung (Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ , Gl. 19b) +1,058 V. Gehen beide Halbreaktionen eine gemeinsame Redoxreaktion ein, so wird  $\text{Fe}^{3+}$  den Schwefelwasserstoff oxidieren (höheres Standardpotential, daher Oxidationsmittel)  $\text{Fe}^{3+}$  selbst wird zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert, da  $\text{H}_2\text{S}$  aufgrund seines niedrigeren Standardpotentials das bessere Reduktionsmittel darstellt. Die in Gl. 19c dargestellte Gesamtreaktion läuft daher von links nach rechts ab.

Die in natürlichen Systemen gemessenen Redoxpotentiale setzen sich aus den Einzelpotentialen sämtlicher beteiligter Redoxsysteme zusammen. In Abb. 2.4 sind Redoxpotentiale für charakteristische Milieus in natürlichen Systemen angegeben.

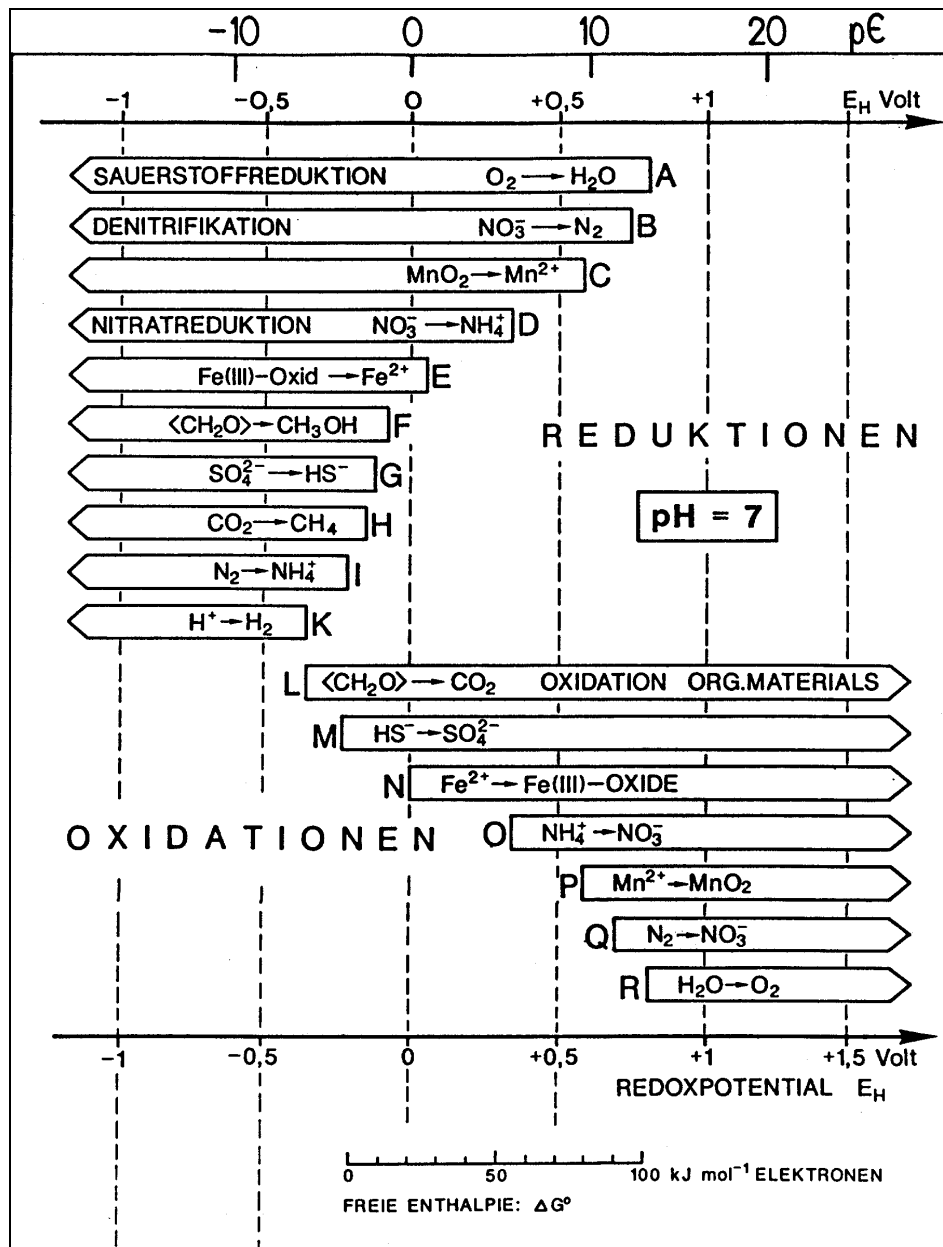


Abb. 2.4: Redoxpotentialbereiche für mikrobiell katalysierte Reaktionen bei pH = 7 (aus /SIG 96/).

### 2.1.5.1 Stabilitätsfelddiagramme

Die Löslichkeit eines Stoffes wird nicht nur vom Redoxpotential, sondern auch von dem pH-Wert des betrachteten wässrigen Systems bestimmt. Die enge Beziehung zwischen  $E_{H^-}$  und pH-Wert wird für jeden Redoxpartner durch die Nernst-Gleichung (Gl. 20) wiedergegeben. Für das Beispiel der Halbreaktion aus Gl. 19b ergibt sich (bei 25 °C):

$$\begin{aligned} E_H &= 1,058 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} && \text{(Gl. 23)} \\ &= 1,058 - 0,177pH - 0,059 \lg [Fe^{2+}] \end{aligned}$$

Damit ist

$$\lg [Fe^{2+}] = 17,93 - 16,95 E_H - 2 pH \quad \text{(Gl. 24)}$$

$E_H$ - und pH-Werte bestimmen zusammen nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die Spezierung eines Elementes, d.h. welche Oxidationsstufe überwiegt, ob ein Element in Form einer Festphase ausgefällt wird oder ob bevorzugt gelöste freie bzw. komplexierte Ionen auftreten. Gl. 24 lässt erkennen, dass die chemische Aktivität (und damit auch die Löslichkeit) von freien (d.h. unkomplexierten)  $Fe^{2+}$ -Ionen mit abnehmenden  $E_H$ - und pH-Werten ansteigt. Nimmt der Wert einer der beiden Mastervariablen zu, so muss die andere um den entsprechenden Betrag abnehmen, damit die gleiche chemische Aktivität an  $Fe^{2+}$  vorliegen kann.

Aufgrund des engen Zusammenhanges zwischen  $E_H$ - und pH-Wert werden Speziesverteilung in Abhängigkeit beider Variablen in Form sogenannter Stabilitätsfelddiagramme, die für jede Spezies Prädominanzfelder ausweisen, dargestellt. Beispielhaft ist ein  $E_H$ -pH-Diagramm für Eisen in Abb. 2.5 dargestellt.

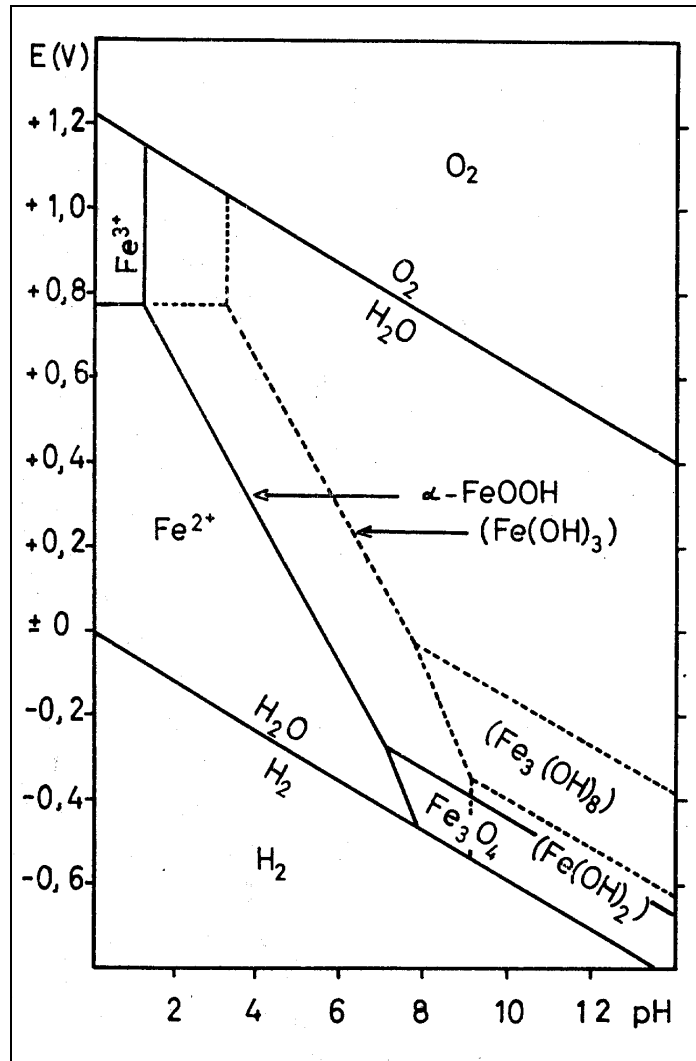


Abb. 2.5: Stabilitätsfelder verschiedener Fe-Spezies in Abhängigkeit von pH- und  $E_H$ -Wert (bei chemischer Gesamteisenaktivität von  $10^{-5}$  mol/l, 25 °C, 0,1 MPa). Aus /SCE 92/.

Durch die Linien  $O_2/H_2O$  und  $H_2O/H_2$  wird ein Bereich eingeschlossen, innerhalb dessen das Wasser als Lösungsmittel stabil ist. Oberhalb der Linie  $O_2/H_2O$  wird Wasser zu Sauerstoffgas und  $H^+$ -Ionen oxidiert, unterhalb der Linie  $H_2O/H_2$  wird das aquatische Lösungsmittel zu Wasserstoffgas und  $OH^-$ -Ionen reduziert. Ausserhalb der Stabilitätsgrenzen von Wasser können damit keine gelösten Stoffe existieren. Der  $E_H$ -pH-Bereich, in dem Wasser stabil ist, ist aufgeteilt in Felder, die das bevorzugte Auftreten einer bestimmten Eisenspezies kennzeichnen (Prädominanzfelder). Es kann sich dabei sowohl um gelöste Eisenspezies als auch um Festphasen handeln. Entlang der die Prädominanzfelder begrenzenden Linien treten zwei benachbarte Eisenspezies in gleichen chemischen Aktivitäten auf – sie stehen im Gleichgewicht. Die meisten



Begrenzungen zwischen den Prädominanzfeldern verschieben sich, wenn die chemische Gesamteisenaktivität verändert wird.

Die Gültigkeit von Prädominanzfeldern ist an bestimmte Randbedingungen gebunden. Neben der chemischen Gesamtaktivität des betrachteten Elementes oder der Druck- und Temperaturbedingungen wird die Spezierung eines Elementes von den im System enthaltenen Stoff-Komponenten bestimmt. Beispielsweise berücksichtigt das Diagramm in Abb. 2.5 nur freie gelöste Eisenionen sowie Eisenhydroxide und -oxide als Festphasen, nicht jedoch Karbonato-, Sulfato- oder Chloro-Komplexe, da in dem dargestellten System weder Chloride, (Hydrogen)Karbonate noch Sulfate enthalten sind. Zu Vergleichszwecken enthält Abb. 2.6 ein Eisenstabilitätsdiagramm, welches zusätzlich Karbonat und Schwefel berücksichtigt. Gegenüber Abb. 2.5 unterscheidet sich die Darstellung unter anderem dadurch, dass der Stabilitätsbereich von  $\text{Fe}^{2+}$  durch das (aufgrund der Schwefelanwesenheit mögliche) Ausfallen von Eisensulfid ( $\text{FeS}_2$ ) beschränkt wird. Trotz der gegenüber natürlichen aquatischen Systemen stark vereinfachten Wiedergabe der Verhältnisse sind Stabilitätsdiagramme zur Interpretation und Kontrolle geochemischer Rechnungen gut geeignet.

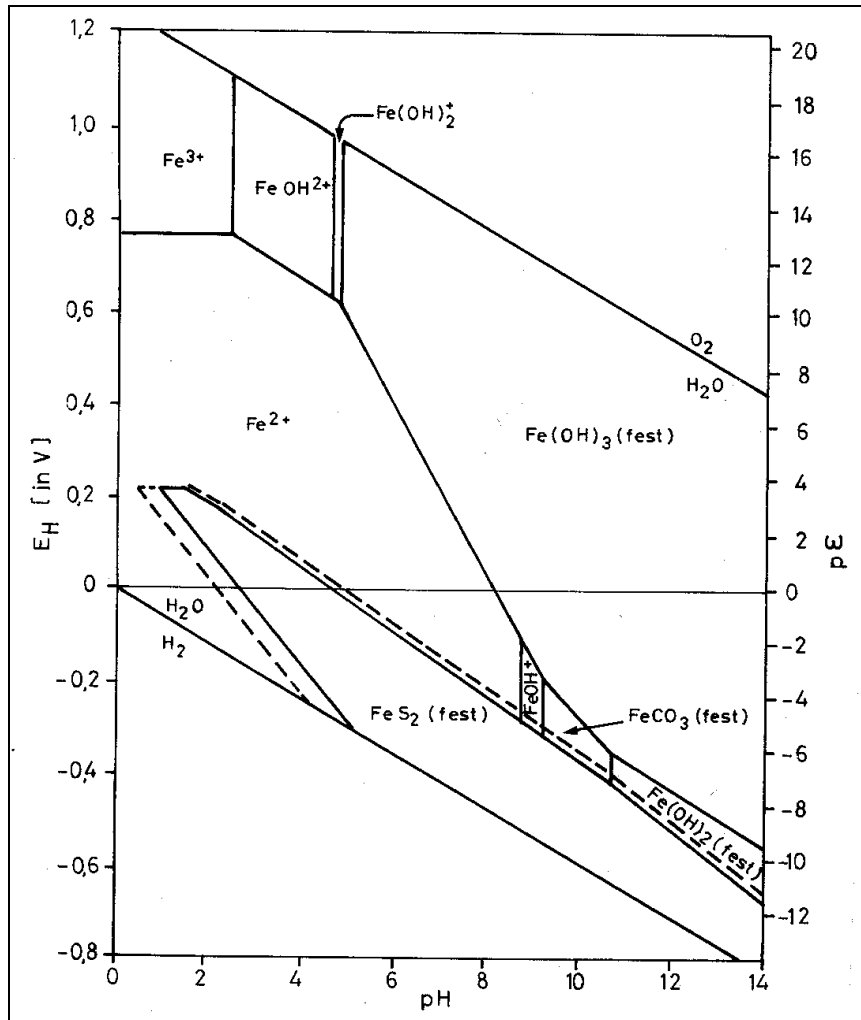


Abb. 2.6: Stabilitätsfelder für Eisenspezies bei Anwesenheit von Karbonat- und Schwefelverbindungen

## 2.2 Löslichkeitsrelevante Verwitterungsprozesse

### 2.2.1 Physikalische Verwitterung

Physikalische Verwitterungsprozesse führen zu einer mechanischen Zerstörung eines ursprünglichen Gesteinsverbandes, **ohne** dass die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Gesteins verändert wird. Die physikalischen Verwitterungsprozesse werden je nach Ursache unterteilt in Druckentlastung, Temperatur- und Salzsprengung, Frost-Tauwechselverwitterung, Wurzeldrucksprengung und Quell-Schrumpfungsvorgänge. Infolge von Rissbildungen und Auflockerung wird durch die physikalische Verwitterung die Größe der reaktiven

Gesteinsoberfläche und damit die Angriffsfläche für Wasser als Lösungsmittel vergrößert. Durch die Erhöhung der Wasserwegsamkeit führen physikalische Verwitterungsprozesse daher indirekt zur Löslichkeitserhöhung von Mineralen in einem Gesteinsverband.

## **2.2.2 Chemische Verwitterung**

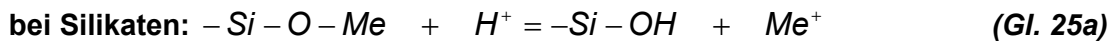
Im Gegensatz zur physikalischen Verwitterung gehen die chemischen Verwitterungsprozesse meist mit einer Änderung des chemischen Stoffbestandes des mineralogischen Gesteinsinventars einher. Kennzeichnend für alle Formen der chemischen Verwitterung ist die unbedingte Anwesenheit von Wasser als Lösungs- oder Reaktionsmittel. Die chemische Verwitterung spielt daher nur in humiden Klimabereichen eine bedeutende Rolle. Sie kann wie die physikalische Verwitterung eine Zerstörung des ursprünglichen Mineralgefüges bewirken. Oft führt sie zu einer mineralogischen Umwandlung der primären Festphasen in lösliche Komponenten und unlösliche Verwitterungsreste (Residuen). Die Intensität der chemischen Verwitterung wird durch hohe Temperatur und Wassergehalte im Boden begünstigt. Ihre Tiefenwirkung ist in gemäßigt humiden vor allem aber in tropisch humiden Klimabereichen ein vielfaches höher als die der physikalischen Verwitterung. Je nach Art und Ablauf der chemischen Reaktionen werden verschiedene Verwitterungsprozesse unterschieden, die im folgenden kurz erläutert werden.

### **2.2.2.1 Lösungsverwitterung**

Bei der einfachsten Form der chemischen Verwitterung, der Lösungsverwitterung, gehen Ionen aus einem Kristallverband direkt ohne Umweg über Hydratation oder Hydrolyse in gelöste Form über. Sie erfasst vorwiegend leichtlösliche Alkali- und Erdalkalisalze (Steinsalz, Sylvin, Carnallit), jedoch können auch schwerer lösliche Gips- und Anhydritformationen Lösungsvorgängen im Untergrund (Subrosion) unterliegen. Die Intensität hängt ab von Temperatur, Löslichkeit des Salzes und der Ausgangsmineralisation des Lösungsmittels Wassers.

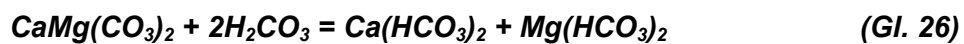
### 2.2.2.2 Hydrolyse

Der Begriff Hydrolyse bezeichnet die Mineralzersetzung durch den Angriff von dissoziierten  $H^+$ - oder (untergeordnet)  $OH^-$ -Ionen des Wassers. Die Hydrolyse bewirkt die Zerstörung primärer Sauerstoffbrückenbindungen von meist schwerlöslichen Metall-Nichtmetallbindungen vor allem von Silikaten und Karbonaten durch Anlagerung von  $H^+$ -Ionen (Protolyse) /SCE 92/:



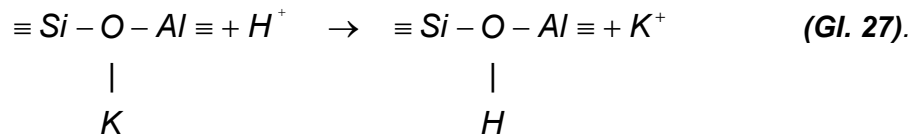
Durch die Protolyse gehen die zuvor über Sauerstoffbrücken gebundenen Metalle in Lösung. Es verbleiben Silanol-Gruppen ( $-Si-OH$ ) bei Silikaten bzw. Hydrogenkarbonate ( $-C-OH$ ) bei Karbonaten.

Eine typische hydrolytische Lösungsreaktion bei **Karbonaten** ist die der Dolomitverwitterung. Hierbei wird der primär schwerlösliche Dolomit in ein leichtlösliches Calcium-Hydrogenkarbonat überführt:

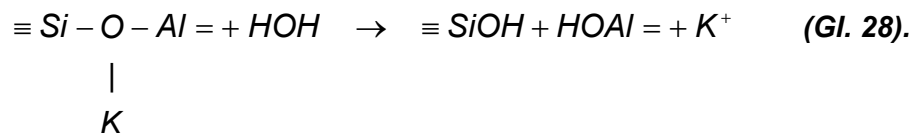


Die Hydrolyse ist der wesentliche Prozess bei der Verwitterung von **Silikaten**. Der Prozessablauf wird im nachfolgenden am Beispiel der Feldspäte dargestellt, die neben Tonmineralen die wichtigsten silikatischen Bestandteile in Bergehalden darstellen. Kennzeichnend ist, dass durch die hydrolytische Spaltung Erdalkali- und Alkalimetalle in Lösung gehen und abgeführt werden. Die ebenfalls abgespaltene Polykieselsäure  $H_4SiO_4$  zerfällt oder bildet zusammen mit Aluminium neue, wasserhaltige Alumosilikate, die Tonminerale. Die hydrolytische Spaltung von Feldspäten ist nachfolgend am Beispiel der Verwitterung eines Kalifeldspats ( $KAISi_3O_8$ ) nach /SCE 92/ schematisch dargestellt.

Zunächst werden  $K^+$ -Ionen an der Kristalloberfläche durch  $H^+$ -Ionen ersetzt (Protonisierung) und gehen in Lösung:



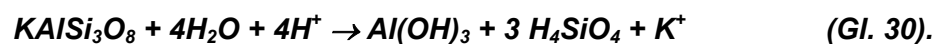
Hierdurch werden die Si-O-Al-Bindungen in eine Silanol (Si-OH)-Gruppe und eine Aluminol (Al-OH)-Gruppe aufgespalten. Die Gesamtreaktion lautet:



Bestehende Si-O-Si-Bindungen werden nach gleichem Muster in zwei Silanol-Gruppen gespalten:



Die Verwitterung eines Feldspates vollzieht sich über die sequentielle Bildung mehrerer fester Sekundärphasen (sekundäre Präzipitate). Beim Kalifeldspates erfolgt z.B. eine Umwandlung in Gibbsit, der wiederum zu Kaolinit und gegebenenfalls weiter zum Montmorillonit umgewandelt wird.



**Kalifeldspat(Orthoklas)**

**Gibbsit**

Erfolgt die Abfuhr von Polykieselsäure ( $H_4SiO_4$ ) nur unvollständig, was in gemäßigt humiden Klimaten in der Regel der Fall ist, so erfolgt eine Zunahme der  $SiO_2$ -Konzentration in der Bodenlösung, die zur Umwandlung des Gibbsit in Kaolinit führt:



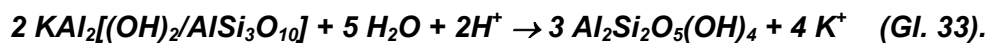
**Gibbsit**

**Kaolinit**

Die Gesamtreaktion der Kaolinitbildung lautet:



Analog vollzieht sich die Verwitterung von Muskovit  $KAl_2[(OH,F)_2/AlSi_3O_{10}]$  (Kalium kann teilweise durch Calcium substituiert sein). Im ersten Schritt erfolgt die hydrolytische Umsetzung des Hellglimmers zu Illit (Hydroglimmer). Die fortschreitende Verwitterung von Illit führt bei saurer Reaktion der Lösung unter teilweiser Entfernung von Kalium (bzw. Calcium) zur Bildung von Kaolinit:



**Muskovit**

**Kaolinit**

Die oben aufgeführten hydrolytischen Vorgänge finden auch bei anderen Silikaten z.B. bei Plagioklasen, Pyroxenen, Amphibolen und Olivinen statt (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Verwitterungsprodukte verschiedener Silikate (nach /MAT 94/).

<b>Ausgangsphase</b>	<b>Verwitterungsprodukt</b>
Albit	Kaolinit
Anorthit	Kaolinit
Olivin	Serpentin
Biotit	Vermiculit
Hornblende	Chlorit

Bei höheren pH-Werten können als Verwitterungsprodukte auch Illite (bei  $K^+$ -Anwesenheit) oder Smectite (bei  $Mg^{2+}$ -Anwesenheit) gebildet werden.

Art, Intensität und Kinetik der hydrolytischen Silikatverwitterung sind von einer Mehrzahl an Faktoren abhängig. Wie bei der chemischen Verwitterung allgemein, begünstigen und beschleunigen höhere Temperatur und ausreichendes Sickerwasserangebot als Lösungsagens den Reaktionsablauf. Eine weitere wesentliche Rolle spielt auch der pH-Wert. Generell begünstigen niedrige pH-Werte die hydrolytische Verwitterung, da hier mehr  $H^+$ -Ionen zum Angriff auf die Silikatminerale zur Verfügung stehen. Bei pH-Werten um 6 unterliegt die Silikatverwitterung einem Lösungsminimum. Zurückgeführt wird dies auf die Lösungsratenlimitierung infolge der Bildung von mineral-organischen Oberflächenkomplexen im pH-Bereich um 6 /WHI 95/. Die Komplexbildungskapazität nimmt zum sauren und basischen Milieu hin zugunsten der Entstehung von  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Oberflächenkomplexen ab, wodurch die Löslichkeit jeweils ansteigt.

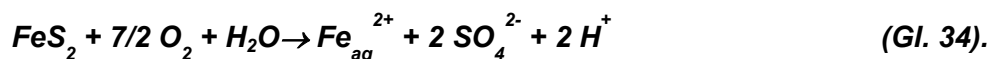
Die Geschwindigkeit mit der die bei der Hydrolyse entstehenden Produkte aus dem Reaktionssystem entfernt werden, steuert ebenfalls die Kinetik der Silikatlösung. In natürlichen Systemen können die gelösten Verwitterungsprodukte (Alkali- und Erdalkaliionen, Kieselsäure) mit dem Sickerwasser abgeführt werden. Dies führt dazu, dass diese Reaktionen irreversibel sind und sich kein hydrolytisches Reaktionsgleichgewicht einstellen kann. Hierdurch schreitet die hydrolytische Verwitterung ständig fort. Je schneller mobile Verwitterungsprodukte abgeführt werden, desto höher sind die Auflösungsraten. Ausser der Abfuhr gelöster Verwitterungsprodukte mit dem Sickerwasser spielen auch metall-organische Komplexbildungen eine wesentliche Rolle. Neben Eisen und Mangan kann auch

Aluminium, welches bei der Silikatverwitterung freigesetzt wird, über organische Liganden stabile Komplexe bilden und so dem Verwitterungsgleichgewicht entzogen werden, was sich auf die Silikat-Auflösungsraten begünstigend auswirkt /SCE 92/.

### 2.2.2.3 Oxidationsverwitterung

In oberflächennahen Kompartimenten, in denen mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, als durch mikrobielle Tätigkeit verbraucht werden kann, wird  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  in Mineralstrukturen zu  $\text{Fe}^{3+}$  bzw.  $\text{Mn}^{3+}$  oder  $\text{Mn}^{4+}$  oxidiert. Hierdurch wird die Ladung an oxidierten Mineraloberflächen positiv. Der Ladungsausgleich wird dadurch wieder hergestellt, dass die oxidierten Kationen aus der Mineralstruktur entfernt werden und als schwerlösliche Oxide ausgefällt werden. Darüber hinaus verlassen auch Kationen wie  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  den Mineralverband in ionar gelöster Form. Diese Veränderung der mineralogischen Komposition führt zur Schwächung des Mineralgefüges und zu seinem Zerfall, wodurch die weitere Verwitterung (z.B. durch Hydrolyse bei Eisensilikaten durch die freigesetzten  $\text{H}^+$ -Ionen) fortschreitet. Infolge der Freisetzung an  $\text{H}^+$ -Ionen wird durch die Oxidationsverwitterung Säure produziert, die – sofern keine Puffersubstanzen zur Verfügung stehen - zu einer fortschreitenden Versauerung führt.

Auch Sulfide werden bei Anwesenheit von Sauerstoff zersetzt. Ein für Bergbauhalden wichtiges Beispiel ist die Verwitterung von Pyrit bzw. Markasit ( $\text{FeS}_2$ ):



Diese Sulfide begleiten die meisten Vererzungen, unter anderem auch diejenigen, die auch für die Urangewinnung abgebaut wurden. Stehen keine karbonatischen Puffermaterialien zur Verfügung, so führt die aus der Pyritverwitterung resultierende rasche Bodenversauerung zur Hemmung des Pflanzenwachstums, ein Phänomen, welches auch als Haldenvergiftung bezeichnet wird. Weiterhin werden viele Schwermetalle im oxidierenden Milieu bei pH-Werten kleiner 5 mobilisiert. Neben Blei, Arsen, Chrom, Molybdän und Wolfram trifft dies auch auf Uran zu. Durch die Oxidationsverwitterung wird es von der Oxidationsstufe IV zu 6-wertigem, leichtlöslichem Uran überführt, welches unter sauren Bedingungen als mobiles Uranyl-Ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) oder in Form mobiler neutraler Komplexe (z.B.  $\text{UO}_2\text{SO}_4^0$ ) auftritt (vgl. hierzu Abschnitt 2.7). Insofern spielt die Pyritverwitterung in Halden eine maßgebliche Rolle



beim Austrag gelöster Radionuklide und anderer Schadstoffe, wie Schwermetalle, mit dem Sickerwasser.

Die Oxidation von Sulfiden wird mikrobiell katalysiert. Dabei spielen Bakterien der Gattung *Thiobacillus* eine bedeutende Rolle (vgl. Abschnitt 2.6). Die Geschwindigkeit z.B. der bakteriellen Pyritoxidation liegt im Vergleich zur rein chemischen etwa  $10^3$  bis  $10^6$  mal höher.

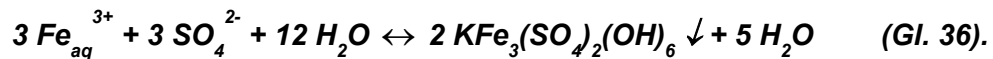
Durch die Sulfidoxidation entstehen Sulfate, die bis auf wenige Ausnahmen leicht löslich sind und sich in der hydrochemischen Komposition des Sickerwassers in Form erhöhter Sulfatgehalte bemerkbar machen. Das bei der Pyritverwitterung freigesetzte  $Fe^{2+}$  bleibt unter den oxidierenden Verhältnissen nicht stabil, sondern wird unter Mitwirkung von sulfat- und eisenoxidierenden Mikroorganismen (*Thiobacillus ferrooxidans* bei  $pH < 3$  oder *Gallionella ferruginea* bei  $pH > 5$  /MAT 94/) als Eisen(III)-Hydroxid oder -oxihydrat ausgefällt



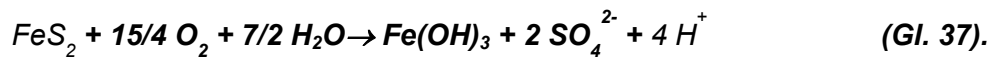
welches wiederum unter Abspaltung von Wasser zu höherkristallinem Goethit ( $FeOOH$ ) bzw. Hämatit ( $Fe_2O_3$ ) umgewandelt wird.

Das mikrobiell erzeugte Fe(III) wirkt auf Pyrit wiederum als hochaktives Oxidationsmittel, wodurch die Pyritoxidation erheblich schneller abläuft, als bei alleiniger Anwesenheit des Oxidationsmittels Sauerstoff. Hierdurch wird Pyrit auch indirekt durch Mikroorganismen umgesetzt.

In lokalen Zonen des Bergematerials können sich, z.B. infolge hydrolytischer Austauschvorgänge im Oberflächenbereich verwitternder Minerale, Mikromilieus mit extrem niedrigen pH-Werten einstellen. Dies kann selbst dann geschehen, wenn im Gesamtbergematerial noch Erdalkal karbonate vorhanden sind. In diesem Milieu kann durch abiotische Protolysereaktionen Jarosit ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) gebildet werden, der erst bei pH-Werten unter 3 stabil ist:



Im Gesamtprozess der Pyritverwitterung werden bei vollständiger Oxidation und einer anschließenden Fällung des dabei freigesetzten Eisens als Eisenhydroxid pro Mol Pyrit insgesamt vier Mol Säure ( $\text{H}^+$ ) produziert:



Der schematische Ablauf der Pyritverwitterung und der Folgereaktionen ist in Abb. 2.7 dargestellt.

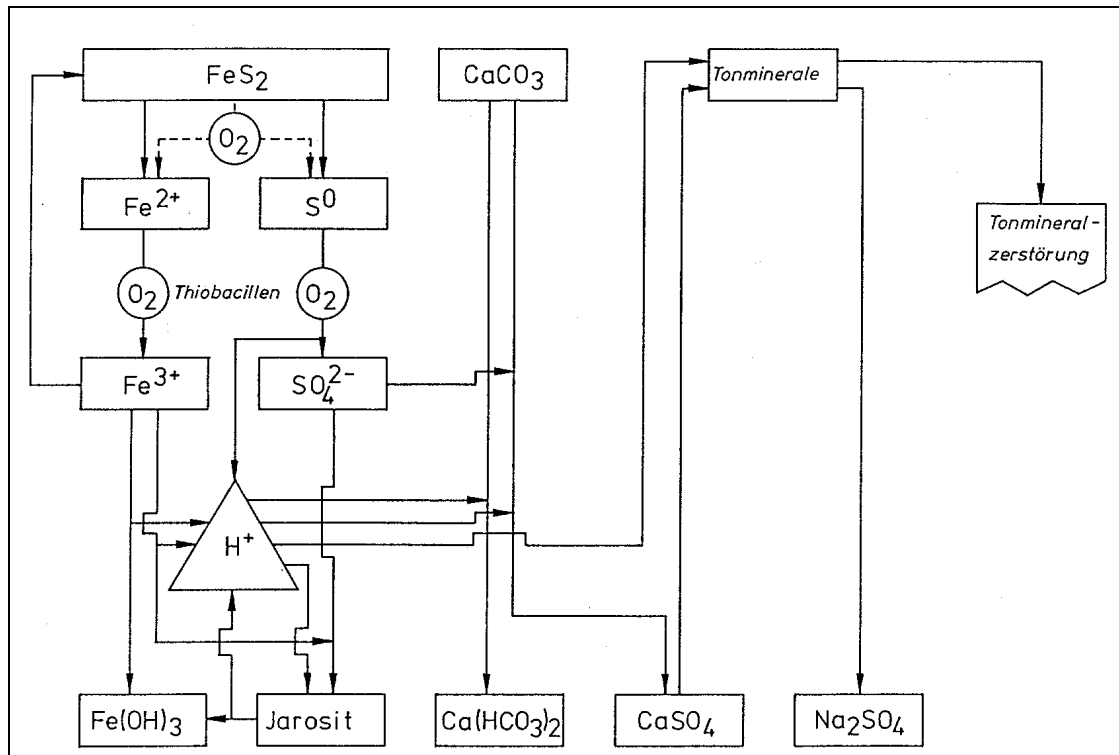


Abb. 2.7: Ablaufschema der Pyritverwitterung. Aus /WIG 91/.

### **2.3 Pufferreaktionen, Gleichgewichte**

Aufgrund von Oxidationsreaktionen und den damit verbundenen Freisetzungen an  $H^+$ -Ionen besteht in den nahe der Erdoberfläche auftretenden Substraten eine Tendenz zur allmählichen pH-Erniedrigung. Geschwindigkeit und Ausmaß der Versauerung hängen neben dem Gehalt an Säurebildnern von der Art und Menge von Puffersubstanzen sowie deren Reaktionsgeschwindigkeit ab. Puffersubstanzen setzen der oxidationsbedingten pH-Erniedrigung durch Säureverbrauch einen Versauerungswiderstand entgegen, wodurch sich der pH auf einen bestimmten Wert, der von der jeweiligen Pufferreaktion abhängt, einregelt.

Die Dauer der pH-Pufferung hängt von der verfügbaren Menge an Puffersubstanz ab. Ist diese weitgehend verbraucht, so fällt der pH-Wert weiter ab, bis er durch ein anderes Reaktionssystem erneut gepuffert wird. Folgende wichtige Puffersysteme werden unterschieden (vgl. Tab. 2.3):

- Karbonat-Pufferung
- Silikatpufferung
- Pufferung durch variable Ladungen (Austauscher)
- Pufferung durch Oxide und Hydroxide.

Tab. 2.3: Eigenschaften verschiedener Puffersysteme.

Pufferbereich pH	Puffersubstanz	Eigenschaften des Pufferbereiches	Pufferreaktion
<b>Alkali- Erdalkali- Hydroxide</b>  <b>Pufferbereich:</b> 13 - 9	z.B. $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{CaO}$  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$	Lösung der Hydroxide  Umwandlung der Oxide zu Hydroxiden	$\text{Ca(OH)}_2$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
<b>Kalzium- karbonat</b>  <b>Pufferbereich:</b> 8,6 - 6,2	$\text{CaCO}_3$	Abhängigkeit vom $\text{CO}_2$ - Partialdruck  Puffergeschwindigkeit abhängig von der Karbonatverteilung	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
<b>Silikat</b>  <b>Pufferbereich:</b> 6,2 - 5,0	primäre Silikate (z.B. Feldspäte)	Freisetzung basischer Kationen aus dem Kristallgitter und deren Protonisierung	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{CO}_3$ $+ \text{H}_2\text{O}$  $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- +$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ [Kaolinit]
<b>Austauscher</b>  pH-Bereich je nach Puffersubstanz verschieden	silikatische Restminerale  sekundäre Tonminerale	Pufferung durch Restmineralverwitterung primärer Silikate  Al-Ionen-Freisetzung aus Tonmineralen und Neubildung von Hydroxo-Al-Polymeren	
<b>Aluminium</b>  <b>Pufferbereich:</b> 4,2 - 2,8	Al-Hydroxide  Tonminerale	Pufferung durch sekundäre Tonminerale,  gleitende Übergänge zum Austauscher- Pufferbereich	$2 [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ $+ 30 \text{H}_3\text{O}^+$ $\rightarrow 12 \text{Al}^{3+} + 35 \text{H}_2\text{O}$
<b>Eisen</b> <b>Pufferbereich:</b> < 3,0	Fe-Oxide- Hydroxide	Pufferung durch Auflösung der Fe-Oxi-Hydroxide	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}_3\text{O}^+$ $\rightarrow \text{Fe}^{3+} + 5 \text{H}_2\text{O}$

### 2.3.1 Karbonat-Pufferung

Das Reaktionsverhalten von Karbonaten ist recht komplex, da hier sowohl die Löslichkeitsprodukte wie die Säure/Base-Reaktionen des Karbonatsystems und die Gas-Wassergleichgewichte gleichzeitig berücksichtigt werden müssen.

Bei Reaktionen unter Beteiligung von Karbonaten muss grundsätzlich zwischen zwei Systemen unterschieden werden:

- dem geschlossenen System, bei dem kein Gasaustausch mit der Atmosphäre stattfindet und
- einem offenen System, bei dem Gleichgewicht mit dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Atmosphäre oder mit einem anderen CO<sub>2</sub>-Partialdruck (zum Beispiel dem in Grundwässern) herrscht.

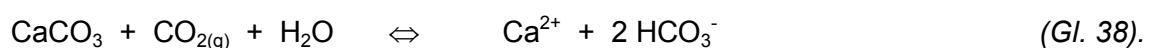
Offene Systeme lassen somit einen Austausch von Materie mit der Umwelt zu. "Geschlossene" und "offene" Systeme sind Modelle, mit denen die realen Systeme verglichen werden.

Im wesentlichen hängt die Löslichkeit von Karbonatphasen von den folgenden Faktoren ab, deren Einfluss und Auswirkung im folgenden kurz beschrieben wird:

- CO<sub>2</sub>-Partialdruck
- pH-Wert
- Temperatur
- Druck

#### 2.3.1.1 CO<sub>2</sub>-Partialdruck

Die Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> im offenen System kann als Superposition des CO<sub>2(gas)</sub>-Wassergleichgewichtes und des CaCO<sub>3</sub>-Löslichkeitsgleichgewichtes verstanden werden und lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:



Daraus ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz, dass sich das Reaktionsgleichgewicht mit steigendem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck zur rechten Seite verschiebt, die Löslichkeit nimmt zu. Umgekehrt nimmt bei einer Verringerung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes die Löslichkeit von Calcit ab.

$$\frac{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{CO}_{2(g)}]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2} = K \quad (\text{Gl. 39}).$$

Das Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) der Atmosphäre (0,036 %) löst sich in Wasser. Folgende Spezies stehen dann im Gleichgewicht:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $\text{OH}^-$ . Die Konzentrationen dieser Spezies sind vom pH-Wert abhängig und lassen sich über Gleichgewichtskonstanten berechnen (Abb. 2.8). Die aufgeführte Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) ist zusammengesetzt aus der "wahren" Kohlensäure (0,3 %) und gelöstem  $\text{CO}_2$  [ $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ ] (97,7 %).

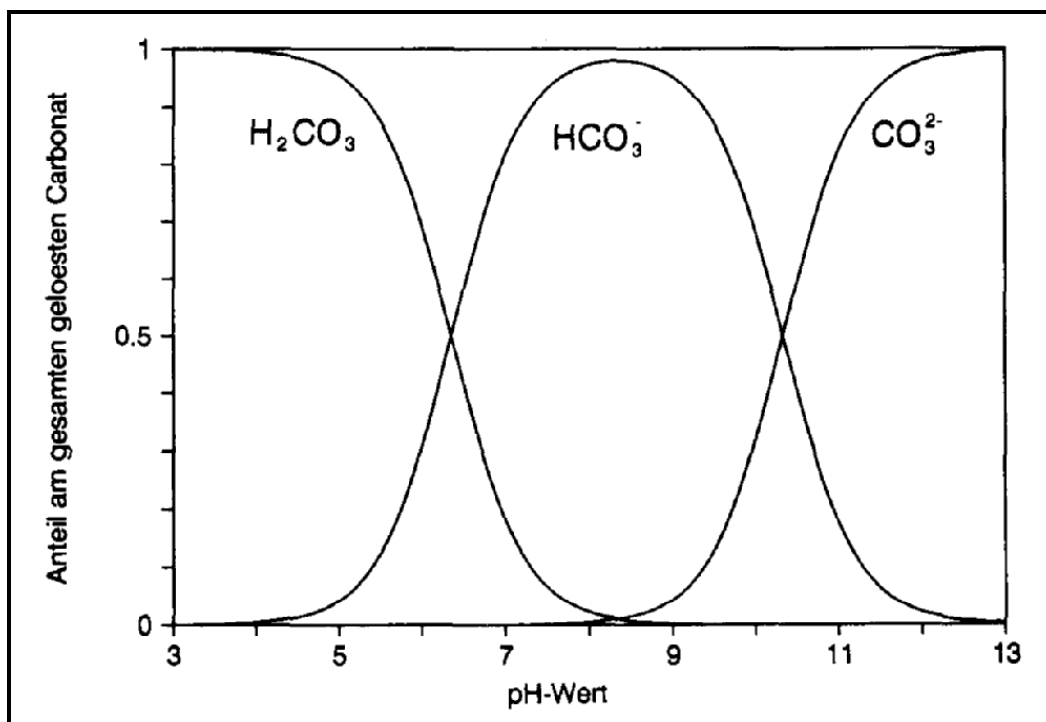


Abb. 2.8: Relative Verteilung der anorganischen C-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die gelöste  $\text{CO}_2$ -Menge in einem reinen Wasser kontrolliert zudem den pH-Wert der Lösung. Für einen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $p_{\text{CO}_2}$ ) von 0,00036 atm ergibt sich ein pH-Wert

von 5,67, bei einem  $p_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ atm}$  (mittlerer  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in Grundwässern) ergibt sich ein pH-Wert von 4,91. Die erhöhten  $\text{CO}_2$ -Werte sind ein Resultat der biologischen Aktivität im Boden. Sie nehmen mit der Tiefe zu und sind tages- und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Infiltrierendes Niederschlagswasser, das einen solchen Boden durchsickert, löst somit Karbonat entsprechend dieser  $\text{CO}_2$ -Druckbedingungen.

Aufgrund der beschriebenen Beziehungen lässt sich der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bei bekanntem pH-Wert und Alkalinität (Säureneutralisationskapazität) berechnen.

### 2.3.1.2 pH-Wert

Bei gegebenem  $p_{\text{CO}_2}$  und ansonsten konstanten äußeren Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur) wird die Lösung von Calcit vom pH-Wert, also z.B. vom Säureeintrag durch andere chemische Reaktionen, kontrolliert. Bei geringen Säureeinträgen (Pufferung bei etwa neutralen PH-Werten) beruht die Pufferwirkung von Karbonaten darauf, dass freie Protonen mit dem  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen Hydrogenkarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) bilden:



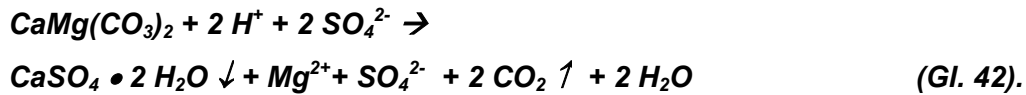
Bei einem Angriff stärkerer bzw. höher konzentrierter Säuren auf Karbonate ( $\text{pH} < 5$ ) kann auch direkt  $\text{CO}_2$  in gasförmiger Form freigesetzt werden, wobei pro Mol  $\text{CaCO}_3$  2 Mol  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht werden:



Im geschlossenen System kann das  $\text{CO}_2$  nicht entweichen, wodurch sich der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Boden (bzw. im Porenraum der Halde) sukzessive erhöht.

In einem offenen System ist die Reaktion irreversibel, da  $\text{CO}_2$  gasförmig aus dem System entweicht. Diese Entgasung tritt jedoch nicht spontan und vollständig ein, sondern wird kinetisch kontrolliert. Da hierbei auch das Hydrogenkarbonat protoniert und in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt wird, ist die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Wasser bei pH-Werten unter 5 nur noch sehr gering.

Eine pH-regulierende karbonatische Pufferreaktion, die häufig in Bergehalden zu beobachten ist, ist die Auflösung von Dolomit infolge des Angriffs von Schwefelsäure aus der Pyritoxidation unter Bildung von Gips als Sekundärphase:



Durch die Säureneutralisation infolge Karbonatlösung wird der pH-Wert im Bereich zwischen pH 6,2 und pH 8,6 gehalten. Die Pufferwirkung dauert so lange an, bis die Erdalkal karbonate infolge der Auflösung weitgehend aus dem System entfernt wurden.

### 2.3.1.3 Temperatur

Die Löslichkeit von Calcit verringert sich mit steigender Temperatur, ein Effekt der zu dem der meisten Salze gegenläufig und auf die Beteiligung von CO<sub>2</sub> am Lösungsverhalten zurückzuführen ist. Das Pufferverhalten von Karbonaten und auch die Reaktionskinetik kann somit in thermisch (z.B. durch Pyritoxidation) beeinflussten Halden deutlich variieren.

### 2.3.1.4 Druck

Karbonate weisen mit steigendem Druck zunehmende Löslichkeiten auf. Dies hängt damit zusammen, dass mit dem Umgebungsdruck die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> steigt. In Haldensickerwässern können erhöhte Drücke insbesondere bei Wassereinstau auftreten. Die erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalte wirken sich entsprechend Gl. 39 auf das Lösungsgleichgewicht aus. Entsprechend wird bei einer Druckentlastung die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit geringer, es kommt zu einer Ausgasung, die im Falle einer Übersättigung Fällungsreaktionen von Karbonatsalzen zur Folge hat.

### 2.3.2 Silikatpufferung

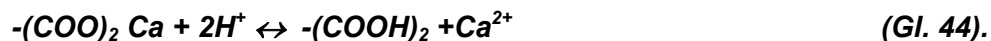
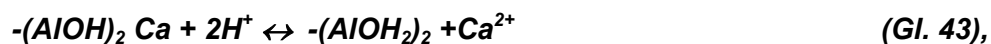
Wie bereits im vorangegangenen dargelegt, beruht die Silikatpufferung auf dem Säureverbrauch bei der hydrolytischen Zersetzung von Feldspäten und Glimmern. Bereits bei neutralen bis leicht basischen pH-Verhältnissen werden z.B. durch den



Angriff freier aggressiver Kohlensäure Si-O-Metall-Bindungen zu Si-OH-Gruppen protoniert und Metalle wie  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  oder  $Fe^{2+}$  freigesetzt. Mit abnehmenden pH-Werten nimmt die Intensität der Silikatverwitterung stark zu. Bei pH-Werten  $< 5$  können durch stärkere Säuren (z.B. Schwefelsäure aus der Pyritoxidation) auch Si-O-Al-O-Si-Bindungen zerstört werden. Die hierdurch freigesetzten  $Al^{3+}$ -Ionen verdrängen wegen ihrer hohen Eintauschfähigkeit Alkali- und Erdalkali-Ionen an Tonmineraloberflächen (vgl. Abschnitt 2.4.1). Die Geschwindigkeit der Silikatpufferung ist deutlich langsamer als z.B. die Karbonatpufferung. Der jährliche Umsatz der Silikate mit Protonen in gemäßigt-humiden Klimaten wird von /SCE 92/ mit 1000-2000 mol/ha angegeben. Der Pufferbereich von Silikaten liegt bei pH 5,0-6,2.

### 2.3.3 Pufferung durch variable Ladungen an Austauschplätzen

Tonminerale, Oxide und Hydroxide weisen Austauscherpositionen auf, die pH-abhängige variable Ladungen (vgl. Abschnitt 2.4) besitzen. Gleiches gilt für die COOH-Gruppen von Huminstoffen. Bei etwa neutralen pH-Werten sind diese Austauscherplätze mit Kationen (meist Alkali- oder Erdalkaliionen) belegt. Kommt es zu einer Versauerung, so werden diese Kationen durch  $H^+$ -Ionen ersetzt:



Huminstoffe weisen diese Puffereigenschaften in einem weiten pH-Bereich von 3 bis 8 auf. Bei anorganischen Austauschern wie Tonmineralen oder Oxiden liegt der Pufferbereich etwa zwischen 5,5 und 8 /SCE 92/. Unterhalb ihres Ladungsnullpunktes (vgl. Abschnitt 2.4) lagern anorganische Liganden ein weiteres Proton an, wodurch ihre Oberflächenladung positiv wird. Zum Ausgleich der Ladungsbilanz werden dementsprechend äquivalente Mengen an Anionen an den Austauscherplätzen fixiert. Bei stärker sauren Verhältnissen (z.B. infolge der Pyritoxidation) können neben  $H^+$ -Ionen auch  $SO_4^{2-}$ -Anionen (z.B. an Eisenhydroxiden) gebunden werden:

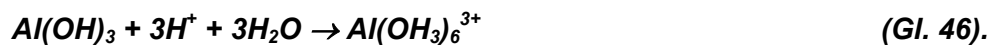


Pufferreaktionen durch Austauschvorgänge laufen sehr schnell ab. Aufgrund der variablen Ladungen sind die Prozesse fast vollständig reversibel. So ist es möglich, dass zuvor sorbiertes Sulfat bei einer Änderung des pH-Wertes wieder desorbiert wird.

Die Austauscherpufferung wird von /SCE 92/ als die wesentliche Pufferreaktion in normalen huminstoff- und oxidreichen Böden angesehen. Besonders wirksam ist bei pH 5-7 die Pufferkapazität der Huminstoffe.

#### 2.3.4 Pufferung durch Hydroxide

Die Pufferwirkung von Metallhydroxiden geht auf die H<sup>+</sup>-Bindung infolge der Protonierung ihrer OH-Gruppen zurück. Eine wesentliche Rolle spielen Aluminiumhydroxide, die bereits bei pH-Werten <5 in austauschbare oder lösliche Al-Hydroxokomplexe überführt werden:



Aufgrund der geringen Löslichkeit laufen diese Reaktionen bei Eisenhydroxiden erst bei pH-Werten unter 3 ab.

#### 2.4 Sorptionsprozesse

Unter dem Begriff Sorption werden alle Prozesse zusammengefasst, bei denen ein gelöster Stoff (Sorbat) durch eine mit ihm in Berührung stehende feste Phase (Sorbent) fixiert wird und damit zumindest zeitweise immobilisiert wird. An der Grenzfläche Gestein/Wasser können Sorptionsprozesse die Schadstoff-Konzentrationen in einer Lösung vermindern. Man unterscheidet Adsorptions-, Absorptions- und Oberflächenfällungsreaktionen.

Der Begriff **Adsorption** bezeichnet die Anlagerung eines Stoffes (gelöst oder gasförmig) an die Oberfläche eines anderen Stoffes. Je nach Bindungsart unterscheidet man zwischen kurz reichenden chemischen (kovalente Bindung, hydrophobe Bindung, H-Brücken, sterische Orientierungswirkungen), VAN DER WAALS- und weiter reichenden elektrostatischen Kräften /MAT 94/. Adsorptionsprozesse laufen in aller Regel schnell ab und sind reversibel. Unter **Absorption** versteht man die Einbindung eines Stoffes in das Innere eines Sorbenten, beispielsweise in die Kristallstruktur, ohne dass es zur Zerstörung der Sorbentenstruktur kommt. In der Regel handelt es sich hierbei um lang andauernde Prozesse.

Kationen werden bevorzugt von negativ geladenen Oberflächen sorbiert. Die negative Oberflächenladung kann durch isomorphen Ersatz von Ionen ähnlicher Radien aber anderer Ladungszahl im Kristallgitter oder durch Dissoziation von  $H^+$ -Ionen funktioneller Oberflächengruppen entstehen. Weil der isomorphe Ersatz und damit die Ladung der betreffenden Mineraloberfläche weitgehend unabhängig vom pH-Wert ist, bezeichnet man diese Ladung als **permanente Ladung**. Sie tritt überwiegend in Schichtsilikaten auf.

Im Gegensatz dazu ist die Ladung funktioneller Gruppen vom pH-Wert in der Lösung abhängig (vgl. Abschnitt 2.3.3). Sie wird daher als **variable Ladung** bezeichnet und tritt insbesondere bei Fe- und Mn-Oxiden sowie -Hydroxiden auf. Bei Erniedrigung des pH-Wertes lagern die funktionellen Gruppen aufgrund des verstärkten Konzentrationsdruckes an  $H^+$  ein zusätzliches Proton an. Hierdurch wird die Gesamtladung des Sorbenten positiv und es dominiert die Anionensorption. Umgekehrt führt die Erhöhung des pH-Wertes zur Protonenabspaltung wodurch die Ladung des Sorbenten negativ wird und bevorzugt Kationen gebunden werden. Die pH-Bereiche, in denen bevorzugt Anionen bzw. Kationen sorbiert werden, hängen vom Sorbentenmaterial ab. Jeder Sorbent besitzt daher einen stoffspezifischen pH-Wert, bei dem die Zahl der negativ und positiv geladenen Gruppen gleich groß ist. Dieser Gleichgewichts-pH-Wert wird als **Ladungsnullpunkt** oder **isoelektrischer Punkt** (IEP) bezeichnet. Die Bindungspositionen können also in Abhängigkeit vom pH-Wert positiv, neutral oder negativ geladen sein. Generell werden bei höheren pH-Werten eher Kationen sorbiert. Bei niedrigen pH-Werten dagegen Anionen.

Die Adsorptionsstärke ist für die verschiedenen Ionen unterschiedlich. Bei Kationenaustauschvorgängen mit **unspezifischer Adsorption** nimmt im allgemeinen die Adsorptionsstärke der Ionen mit steigender Wertigkeit und sinkender Hydratationsenergie<sup>1</sup> zu /SCE 92/. Stärker eintauschende Ionen können somit schwächer eintauschende desorbieren. Ionenaustauschprozesse werden durch elektrostatische COULOMB-Kräfte hervorgerufen, deren Bindungsstärke gering ist.

Die wesentlich stärkere **spezifische Adsorption** wird durch hydroxilierte Oberflächen von Fe-, Al- und Mn-Oxiden oder an Rändern oder Bruchstellen von Tonmineralen

nach Deprotonisierung der OH-Gruppen hervorgerufen /DVK 88/. Unabhängig davon können Kationen allerdings auch **selektiv** von verschiedenen Sorbenten spezifisch sorbiert werden. Dabei kann die Bindung auch im Kristallgitter der Minerale erfolgen, so dass die sorbierten Kationen im Extremfall irreversibel festgelegt werden.

Mineralische Sorbenten sind neben Tonmineralen im wesentlichen Fe- und Mn-Oxihydrate, Fe-, Al- und Mn-Hydroxide, organische Substanz (u.a. Huminstoffe, Torfe, kohlige Substanzen) sowie Karbonate.

Sorptionsprozesse werden von folgenden Parametern beeinflusst:

- Spurenelementkonzentrationen und -verteilungen im durchströmendem Medium (Ionenkonkurrenz)
- hydrochemische Zusammensetzung bzw. Ionenstärke der Wässer
- Reaktionszeit
- Wasser-/Feststoffverhältnis
- Korngrößenverteilung der Sorbenten
- Druck
- Temperatur
- pH-Wert
- Redoxpotential
- lithologisch-mineralogische Zusammensetzung der Wirtsgesteine

Grundsätzlich werden Sorptionsreaktionen entweder mit Hilfe empirischer Funktionen (Kd-Konzept, Freundlich-Isothermen, vgl. Abschnitt 2.4.3) oder durch mechanistische Modelle z.B. mit Hilfe von geochemischen Rechenprogrammen beschrieben (z.B. Oberflächenkomplexmodelle, vgl. Abschnitt 2.4.2)

---

<sup>1</sup> Die Hydratationsenergie (Energie, die bei der Hydratation eines Moles des jeweiligen Ions frei wird) nimmt innerhalb einer Periode im Periodensystem nach rechts zu, während sie innerhalb einer Gruppe nach unten sinkt.

### 2.4.1 Kationenaustausch

Beim Kationenaustausch beruht die Sorption eines Metallions  $Me_2^+$  an einem Austauscher (z.B. einem Tonmineral) immer auf der Desorption einer ladungsäquivalenten Menge anderer Ionen  $Me_1^+$ , die nach dem Austausch in Lösung gehen:



daraus ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[Me_2X] \cdot [Me_1^+]}{[Me_1X] \cdot [Me_2^+]} \quad (Gl.48)$$

die als Selektivitätskoeffizient bezeichnet wird. Der **Selektivitätskoeffizient  $K$**  beschreibt den durch elektrostatische Kräfte hervorgerufenen selektiven Eintausch eines Metallions bei Abgabe einer ladungsäquivalenten Menge an desorbierten Ionen.

Austauschreaktionen weisen folgende Merkmale auf:

- sie sind schnell,
- sie sind reversibel,
- der Austausch ändert die Summe der Kationenladungen nicht,
- die Verteilung zweier Arten von Kationen, die sich entweder in Lösung befinden oder an der Festphase sorbiert sind, hängt von ihren relativen Konzentrationen und der Sorptionsaffinität zu den jeweiligen Sorbenten (Tonminerale bzw. organischen Verbindungen) ab /WIL 93/,
- Art, Umfang und Geschwindigkeit von Ionenaustauschvorgängen werden von der Beschaffenheit des Austauschers, der Art, Speziation und Konzentration der gelösten Ionen, dem Auftreten von Konkurrenzionen sowie von den physikochemischen Milieubedingungen (v.a. pH-Wert) beeinflusst.

Generell gilt, dass bei steigender Konzentration von Ionen in einer Lösung der sorbierte Anteil aufgrund der immer höheren Absättigung der Oberfläche abnimmt. Dieser Zusammenhang wird durch die nichtlinearen Sorptionsisothermen nach FREUNDLICH und LANGMUIR berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Tonminerale und Huminstoffe weisen bei neutralen pH-Werten negative Ladung auf und sorbieren daher bevorzugt Kationen. Al- und Fe-Hydroxide stellen dagegen aufgrund positiver Ladung Sorbenten für gelöste Anionen dar /MAT 94/. Mehrwertige Ionen werden gegenüber einwertigen bevorzugt sorbiert. Diese Selektivität nimmt bei zunehmender Verdünnung zu /SIG 96/.

Als Maß für die Sorptionskapazität eines Austauschers dient die **Kationenaustauschkapazität** KAK. Unterschieden wird zwischen der zu Vergleichszwecken eingeführten potentiellen KAK, die ein bestimmtes Mineralgemenge bei pH 7-8 unabhängig von dem tatsächlichen pH-Wert des Substrates aufweist und der effektiven KAK, die sich auf den tatsächlichen pH-Wert des Substrates bezieht. Zur Messung der potentiellen KAK wird die Feststoffprobe mit einer auf pH 7-8 gepufferten Salzlösung (z.B. NH<sub>4</sub>-Acetat-Lösung), deren Kation in der Probe nicht oder nur untergeordnet auftritt, behandelt. Nach Zugabe einer Lösung, die ein stärker eintauschendes Kation enthält, werden die Kationen der Untersuchungslösung (z.B. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) desorbiert und ihre Konzentration im Filtrat gemessen. Ähnlich vollzieht sich die Messung der effektiven Kationenaustauschkapazität, wobei jedoch definitionsgemäß keine pH-Pufferung auf 7-8 vorgenommen wird. In Tab. 2.4 sind die Kationenaustauschkapazitäten (KAK) für einige wichtige Minerale aufgelistet.

Tab. 2.4: Kationenaustauschkapazitäten einiger Minerale (aus /PAA 97/). Die angegebenen Werte stammen aus /SCE 92/ sowie /WIL 95/.

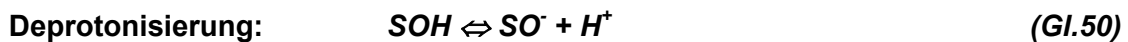
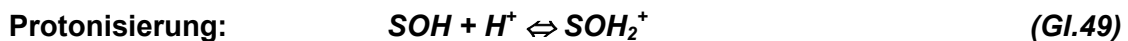
<b>Austauscher</b>	<b>KAK [mmol(eq)/kg]</b>
Illit	200-500
Kaolinit	20-60
Chlorit	100-400
Smectit	700-1300
Fe- und Al-Oxide	5

#### 2.4.2 Oberflächenkomplexierung

Oberflächenkomplexe entstehen durch elektrostatisch-chemische Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und einer Feststoffoberfläche. Die pH-

abhängigen, variablen Ladungen von Feststoffoberflächen reagieren mit Elektrolyten aus der Lösung unter Bildung von Komplexen. Hierdurch kann die Sorption eines Metallions an einer funktionellen Gruppe der Oberfläche unter Bildung eines Oberflächenkomplexes erfolgen. Derartige Sorbentenoberflächen werden meist durch Metall-Oxide und -Hydroxide gebildet, deren hydroxilierte Oberflächen funktionelle Gruppen aufweisen. Die Reaktion zwischen der wässrigen Lösung und der Feststoffoberfläche führt zur Entstehung einer geladenen Grenzschicht. Zwischen den gelösten Metallen, den geladenen Oberflächengruppen und den Wassermolekülen bestehen Wechselwirkungen, die sich in einen physikalisch-chemischen und einen elektrostatischen Anteil gliedern lassen.

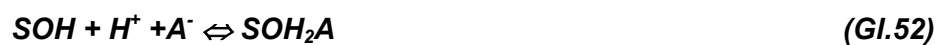
Oxidoberflächen hydrolysieren im wässrigen Milieu und reagieren amphoter, so dass die protonierten bzw. deprotonierten Hydroxylgruppen analog einer Säure durch Dissoziationskonstanten charakterisiert werden können /KER 97/. Das Sorptionsverhalten an den funktionellen OH-Gruppen von Eisen-Oxiden oder -hydroxiden wird durch folgende Gleichungen beschrieben. S repräsentiert dabei Al, Fe, Mn, Si oder andere Atome:



**Komplexierung eines Kations K durch Deprotonisierung = Kationensorption:**



**Komplexierung eines Anions A durch Protonisierung = Anionensorption:**



Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen in Gl. 49 und 50 können analog zu dem im vorangegangenen beschriebenen Mechanismus des Kationenaustausch nach dem Massenwirkungsgesetz ermittelt werden:

$$K_K = \frac{[SOK] \cdot [H^+]}{[SOH] \cdot [K^+]} \quad (Gl.53)$$

$$K_A = \frac{[SOH_2A]}{[SOH] \cdot [H^+] \cdot [A^-]} \quad (Gl.54)$$

Für die Oberflächenkomplexierung wurde folgende Modellvorstellung entwickelt: Durch die elektrische Ladung eines Sorbenten werden nahe seiner Oberfläche entgegengesetzt geladene Ionen aus der Lösung angezogen. Diese reichern sich zusammen mit Wassermolekülen, die entsprechend ihrer Dipolladung ausgerichtet sind nahe der Sorbentenoberfläche und erzeugen somit eine Gegenladung. Hierdurch bildet sich eine sog. elektrische Doppelschicht aus. Die Intensität dieser Gegenladung nimmt mit dem Abstand zur geladenen Sorbentenoberfläche im Quadrat ab, so dass bereits in geringer Entfernung von der Mineraloberfläche eine neutrale Gleichgewichtslösung vorliegt (vgl. Abb. 2.9). Da die Konzentration der Gegenionen nahe der geladenen Oberfläche des Sorbenten um ein Vielfaches höher ist als in der Gleichgewichtslösung, besteht bei den Gegenionen das Bestreben, in die Gleichgewichtslösung zu diffundieren. Dem wirkt die Ladung der Oberfläche entgegen. Hierdurch entsteht um den Sorbenten herum ein diffuser Ionenschwarm. Hiervon unbeeinflusst sind Gegenionen, die direkt an der Mineraloberfläche als Monolayer haften. Zwischen Gegenionenbelag und der Gleichgewichtslösung wird ein elektrisches Feld aufgebaut.



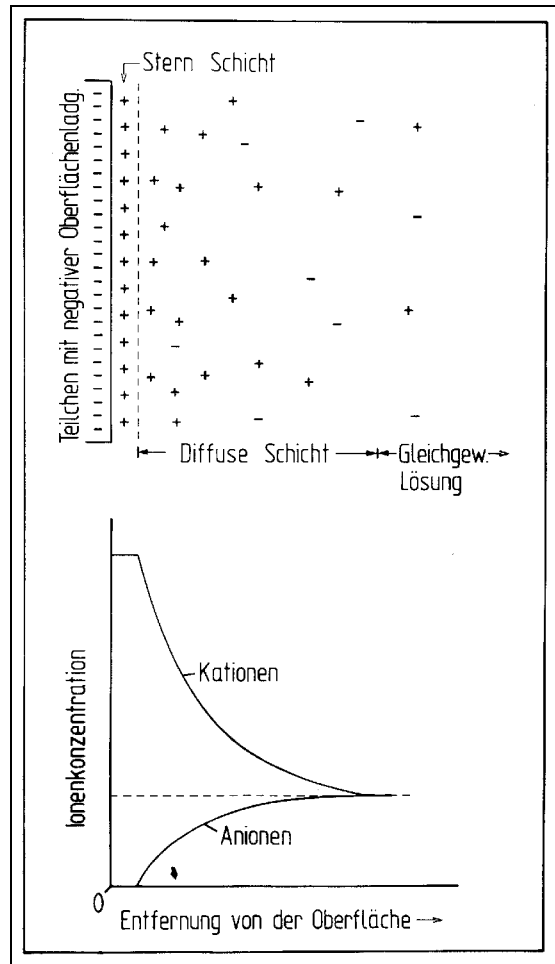


Abb. 2.9: Ionenverteilung und Konzentrationsverlauf in der elektrischen Doppelschicht eines Sorbenten nach dem Modell von GOUY und STERN. Aus /SCE 92/.

Die Struktur der Doppelschicht sowie der Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und Potential wird durch verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle beschrieben, die aus der Koordinationschemie stammen. Die Sorbentenoberfläche wird als eine Schicht von Hydroxylgruppen angesehen. Das chemische Verhalten oberflächenständiger OH-Gruppen oxidischer Stoffe wird durch Gleichgewichtsreaktionen beschrieben /GRA 90/. Im Oberflächenkomplexmodell werden Sorptionsreaktionen somit in Analogie zu Komplexierungsreaktionen in Lösungen betrachtet, mit dem Unterschied, dass die Adsorptionsreaktion einen elektrostatischen Energierterm beinhaltet. Hierdurch wird die Interaktion zwischen dem geladenen Ion und der Oberflächenladung des Sorbenten berücksichtigt /SER 91/.

Bei den derzeit gebräuchlichen Oberflächenkomplexierungsmodellen handelt es sich um

- das Konstante-Kapazität-Modell nach HELMHOLTZ,
- das Diffuse-Layer-Modell nach GOUY & CHAPMAN,
- das einfache STERN-Modell nach STERN und
- das Triple-Layer-Modell nach GRAHAME.

Auf eine umfassende Herleitung und Darstellung der Theorien und Modellvorstellungen muss allerdings an dieser Stelle verzichtet werden. Für eine vertiefende Beschäftigung sei auf zusammenfassenden Darstellungen z.B. in /KOS 91/, /GRA 90/, /REA 91b/ und /EWA 91/ verwiesen.

### **2.4.3 Sorptionsisothermen**

Sorptionsisothermen beschreiben den funktionalen Zusammenhang zwischen gelöster und sorbierter Substanz im Gleichgewichtszustand bei konstanten Temperaturbedingungen und definierten Gesteins-/Wassersystemen, ohne direkte Informationen über Art und Mechanismen der Prozesse selbst zu liefern. Im allgemeinen werden Sorptionsisothermen bestimmt, in dem definierte Mengen eines Sorbenten mit Lösungen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen eines gelösten Stoffes dotiert wurden, beaufschlagt werden. Nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen sorbierten Schadstoffen und den Schadstoffen in der Lösung wird die jeweilige Restkonzentration (= Gleichgewichtskonzentration) in der Lösung ermittelt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass wirkliche Gleichgewichtsbedingungen, welche z. B. durch Diffusionsvorgänge ins Innere von Mineralkomponenten beeinflusst werden, erst nach Kontaktzeiten von mehreren Wochen erreicht werden.

Einen linearen Zusammenhang zwischen sorbierter Menge je Stoffeinheit und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung gibt die **HENRY-Isotherme** an:

$$C_a = K_d \cdot C \quad (Gl.55)$$

mit:  $C_a$ : sorbierte Menge pro Gesteinsmasse [mg/kg]

$K_d$ : Verteilungskoeffizient [l/kg], entspricht der Geradensteigung

$C$ : Konzentration in der Gleichgewichtslösung [mg/l]

Aus dem  $K_d$ -Wert kann der **Retardationsfaktor  $R$**  errechnet werden, der die relative Geschwindigkeit des Schadstofftransports  $v_R$  gegenüber der mittleren Fließgeschwindigkeit des Transportmediums  $v_a$  angibt:

$$R = \frac{v_a}{v_R} \quad \text{mit } R = 1 + \frac{1-n}{n} K_d \sigma_K \quad (Gl.56)$$

mit  $n$ : Porosität,  $K_d$ : Verteilungskoeffizient [l/kg],  $\sigma_K$ : Feststoffdichte

Ein grundsätzlicher Nachteil bei der Verwendung der HENRY-Isotherme ist, dass dieser Ansatz von einer linearen Beziehung zwischen sorbierter und gelöster Phase ausgeht (Abb. 2.10). Hiermit wird unterstellt, dass die Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind, was den Ergebnissen zahlreicher Laborversuche widerspricht. Aus diesem Grund gilt die HENRY-Isotherme nur für sehr niedrige Konzentrationen ( $<10^{-8}$  molar).

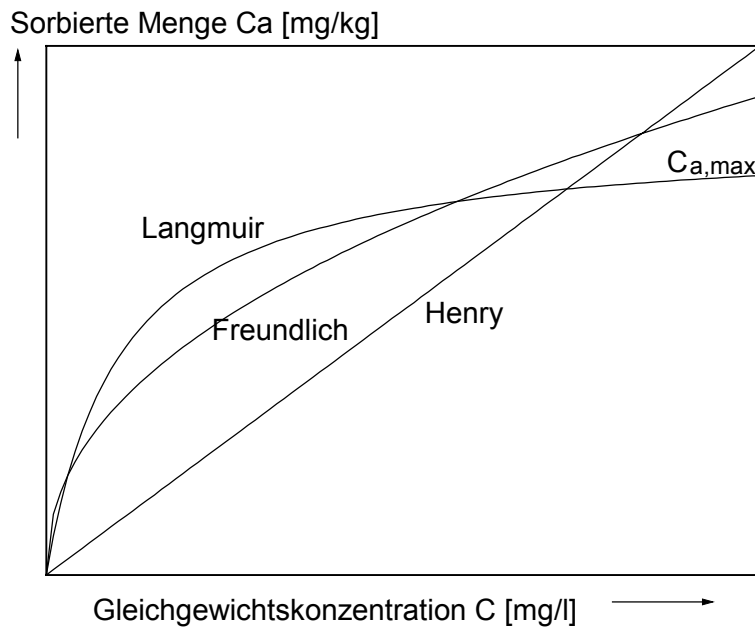


Abb. 2.10: Schematischer Verlauf verschiedener Sorptionsisothermen.

Die nichtlineare **FREUNDLICH-Isotherme** beschreibt die empirisch gewonnene Beziehung zwischen sorbierter Stoffmenge  $C_a$  und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung  $C$  nach folgender Gleichung:

$$C_a = K_{Fr} \cdot C^N \quad (Gl.57)$$

mit:  $K_{Fr}$  [l/kg] und  $N$  [-] als stoffspezifische Konstanten der FREUNDLICH-Isotherme.

Im Gegensatz zur HENRY-Isotherme berücksichtigt die FREUNDLICH-Isotherme einen mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration exponentiell abnehmenden sorbierten Anteil. Hierdurch wird berücksichtigt, dass mit fortschreitender Belegung der Sorptionsplätze eine weitere Sorption immer schwieriger wird. Bei einer doppellogarithmischen Darstellung ergibt die FREUNDLICH-Isotherme eine Gerade. Zu beachten ist, dass die aus Regressionsgeraden berechneten Konstanten nur für den untersuchten Konzentrationsbereich gelten /BED 93/. Bei sehr geringen Konzentrationen beträgt der Exponent  $N$  häufig  $\pm 1$ . In diesem Fall entspricht die FREUNDLICH-Isotherme der HENRY-Isotherme.

Die **LANGMUIR-Isotherme** ist wie die HENRY-Isotherme aus den Gasgesetzen abgeleitet worden. Sie stellt eine Erweiterung der FREUNDLICH-Isotherme dar, da zusätzlich berücksichtigt wird, dass nur eine begrenzte Zahl an Sorptionsplätzen

vorliegt. Falls diese belegt sind, können selbst bei steigendem Angebot keine zusätzlichen Stoffe mehr sorbiert werden:

$$C_a = C_{a,max} \cdot K \cdot \frac{C}{1 + K \cdot C} \quad (Gl.58)$$

mit

$C_a$ : sorbierte Menge pro Gesteinsmasse [mg/kg]

$K$ : Langmuir-Konstante, Maß für die Bindungsenergie [l/kg],

$C$ : Konzentration in der Gleichgewichtslösung [kg/l]

$C_{a,max}$ : Maximal sorbierbare Stoffmenge [kg/kg]

Die Voraussetzungen für die Verwendung dieser Isothermen bei Stofftransportrechnungen sind nach /KOS 91/:

- der Sorptionsprozess muss sich im Gleichgewicht befinden,
- die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes muss gemessen an der Transportgeschwindigkeit gelöster Stoffe nahezu spontan erfolgen,
- es muss eine vollständige Reversibilität des Sorptionsprozesses vorliegen,
- es dürfen keine Fällungsreaktionen auftreten (vgl. Abb. 2.11),
- die Komplexierung des sorbierten Metalls in der Lösung darf sich nicht verändern,
- die physikochemischen Milieubedingungen im Modellgebiet müssen den Versuchsbedingungen entsprechen und dürfen keiner zeitlichen Variabilität unterliegen,
- bei Verwendung der linearen HENRY-Isotherme muss das konzentrationsunabhängige Sorptionsverhalten im zu betrachtenden Konzentrationsbereich, d. h. die Konzentration des sorbierten Stoffes, wesentlich kleiner sein als die Sorptionskapazität der zur Verfügung stehenden Oberfläche (vgl. Abb. 2.11).

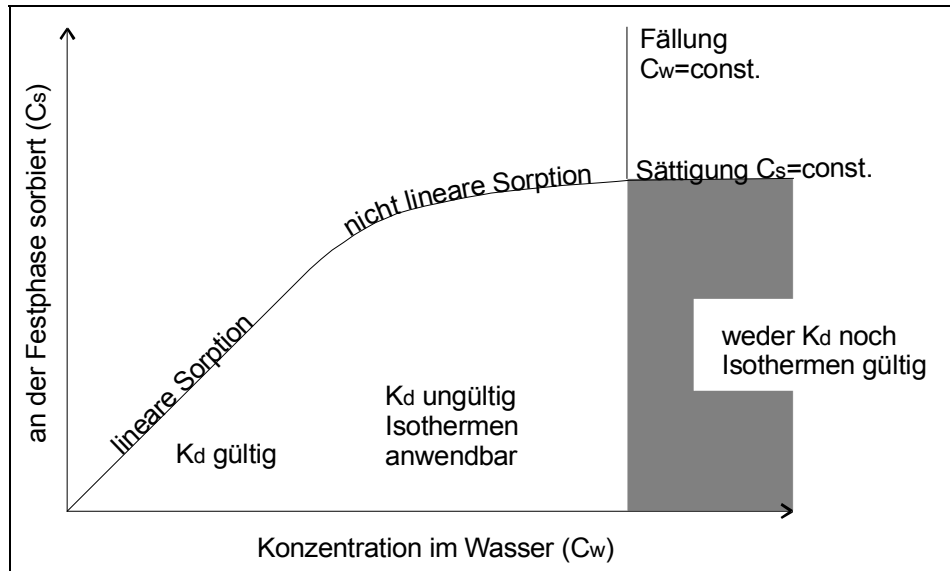


Abb. 2.11: Gültigkeitsgrenzen linearer und nichtlinearer Sorptionsisothermen.

## 2.5 Kolloidtransport

Kolloide treten in nahezu allen in den Untergrund infiltrierten Wässern in wechselnden Anteilen auf. Kolloide sind definiert durch ihren Durchmesser, der zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$  liegt. Sie sind damit so klein, dass der Schwerkrafteinfluss auf die Kolloide ungefähr gleich der der Schwerkraft entgegenwirkenden BROWN'schen Molekularbewegung ist. Hierdurch ist ihre Sedimentationsgeschwindigkeit selbst im Grundwasser vernachlässigbar gering, wodurch Kolloide im Wasser suspendiert bleiben. Aufgrund ihrer meist sehr großen spezifischen Oberflächen können entsprechend große Mengen an Schadstoffen fixiert und kolloidal transportiert werden. Sofern keine Wechselwirkungen zwischen Sediment und Kolloid vorliegen, werden die kolloid-gebundenen Schadstoffe im Gegensatz zu den gelösten ohne jegliche Retardation mit der advektiven Geschwindigkeit des Grundwassers transportiert. Dies macht die Bedeutung der Kolloide für die Schwermetall- und Radionuklidmigration aus.

Man unterscheidet:

- silikatische Kolloide, d.h. Tonminerale
- Oxide und Hydroxide, i. w. Eisenverbindungen
- organische Kolloide, i. w. Fulvin- und insbesondere Huminsäuren

- Eigenkolloide, d.h. Agglomerationen von Schadstoffen, die kolloidale Größe erreichen können

Falls Schadstoffe an Kolloiden sorbiert werden, so bezeichnet man diese als Pseudokolloide. In dem System Grundwasser↔Sediment↔Kolloide↔Radionuklide sind folgende Sorptionsreaktionen denkbar:

- Sorption von Schadstoffen an Kolloiden (Bildung von Pseudokolloiden)
- Sorption von Eigenkolloiden am Sediment
- Sorption von Pseudokolloiden am Sediment
- Sorption von Kolloiden an Kolloiden

Die Sorptionsreaktionen von Kolloiden werden maßgeblich durch die gleichen physikochemischen Milieubedingungen beeinflusst, wie bei der „direkten“ Sorption zwischen Schadstoff und Sediment.

Grundsätzlich kann die Sorption von Schadstoffen an Kolloiden durch die gleichen Modellansätze beschrieben werden wie die Sorption an Gesteinsoberflächen. Dabei werden Kolloide als Liganden betrachtet, die entsprechend der Komplexbildungskonstanten an den Schadstoffen gebunden werden. Die sehr komplexe Struktur der Huminstoffe, mit einer Vielfalt an komplexierenden funktionellen Gruppen, führt jedoch zu besonderen Schwierigkeiten bei der modellhaften Beschreibung der Sorptionsprozesse an Huminstoffkolloide. Die Mechanismen der Bildung von Huminstoff-Pseudokolloiden sind bislang nur zum Teil erforscht.

Kolloide können aufgrund ihres Durchmessers sehr kleine Porenkanäle nicht passieren. Dieser Filtrationseffekt von Kolloiden ist ein rein mechanischer Prozess, der zur Reduzierung von Kolloidkonzentrationen auf dem Transportweg beiträgt. Andererseits werden die Kolloide aufgrund der Filtrationseffekte gezwungen, größere Porenkanäle und damit bevorzugte Bahnlinien zu benutzen, in denen die Grundwasserfließgeschwindigkeit höher ist als die mittlere (d.h. über den gesamten Fließweg gemittelte) Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Auf diese Weise kann das Konzentrations-Maximum (wenngleich durch Filtrationseffekte abgeschwächt) an einer bestimmten Stelle früher erreicht werden als bei einem idealen Tracer.

Eine Bewertung des kolloidgetragenen Schadstofftransportes kann nur standortbezogen erfolgen. Hierbei sind insbesondere folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- Art, Größe und Konzentration der Kolloide im Aquifer
- Lebensdauer und Stabilität der Kolloide unter spezifischen Milieubedingungen
- Belegung der Gesteinsmatrix mit Kolloiden, Wechselwirkungen Kolloide-Geomatrix
- Bildung und Mobilisierung von Kolloiden im betrachteten Kompartiment
- advektive, dispersive und diffusive Kolloid-Ausbreitung
- sowie die je nach Milieubedingungen unterschiedlich starke Affinität von Schadstoffen, sich an Kolloiden anzulagern

Diese Einflussgrößen lassen sich im Rahmen einer Standortuntersuchung sicherlich nicht vollständig ermitteln. Erschwerend kommt hinzu, dass Probennahme, Lagerung und Laborexperimente zur Bestimmung des kolloidgetragenen Schadstofftransportes (z.B. Ultrafiltration und -zentrifugation) äußerst aufwändig sind. Bei den hierdurch notwendigen abschätzenden Betrachtungen müssen deshalb bezüglich des Einflusses des Kolloidtransportes folgende Überlegungen angestellt werden:

1. *Ist aufgrund des mineralogischen Inventars des Haldenmaterials und der geochemischen Milieubedingungen in der Halde die Existenz von Kolloidbildnern möglich?*

Die grundsätzliche Möglichkeit des Kolloidtransportes dürfte allein aufgrund der Anwesenheit von organischen oder anorganischen Kolloidbildnern nur in den seltensten Fällen auszuschließen sein. So können schon allein die als Folge der Oxidation von Fe- und Mn-Verbindungen entstehenden Hydroxide ausgezeichnete Kolloidträgermaterialien darstellen. Weiterhin entstehen infolge der Silikatverwitterung Tonphasenpartikel, die ebenfalls potentiell als Kolloidbildner in Frage kommen. Aufgrund der deutlich anorganischen Zusammensetzung von Bergehalden, die hauptsächlich aus kristallinem Silikatgestein aufgebaut werden, ist der Gehalt an kolloidbildenden Huminstoffen zwar eher als gering anzunehmen. Aufgrund der meist vorgenommenen Rekultivierung durch Mutterbodenauftrag und Bepflanzung ist jedoch auch bei Bergehalden die Existenz organischer Kolloide nicht auszuschließen. Bei Halden des Steinkohlenaltbergbaus dürften Huminstoffe sogar dominant zum Kolloidtransport beitragen. Zusammenfassend ist zu



bemerken, dass die geochemische Komposition einer Halde zumindest potentiell zur Bildung von Kolloiden geeignet ist.

2. *Sind Kolloide angesichts des in Halden herrschenden geochemischen Milieus stabil?*

Die Stabilität von Kolloiden wird überwiegend durch ihre elektrostatischen Eigenschaften bestimmt. Letztere wird wiederum wesentlich beeinflusst durch die Mineralisation des Transportmediums Wasser sowie durch seinen pH-Wert.

Bei hohen Ionenstärken, wie sie in salinaren Tiefenwässern vorkommen, bricht die Ladungsdoppelschicht der Kolloide zusammen. Die Kolloide verlieren hierdurch ihre Stabilität, sie agglomerieren. Aufgrund der hierdurch anwachsenden Teilchengröße wächst ihr Gewicht, wodurch die Sedimentationsgeschwindigkeit zunimmt, wodurch es vermehrt zur Ausflockung kommt /SÄT 92/. Diesen metastabilen Charakter weisen besonders anorganische Kolloidbildner wie Oxide, Hydroxide oder Tonkolloiden auf, Huminstoffe sind diesbezüglich stabiler. Der Stabilitätsverlust von Kolloiden im hochsalinaren Milieu ist jedoch in Anbetracht der vergleichsweise gering mineralisierten Sickerwässer in Halden für die vorliegende Problemstellung ohne Belang. Auch von daher kann ein signifikanter kolloidgetragener Schadstoffanteil im Haldensickerwasser nicht ausgeschlossen werden.

Weiterhin hängt die Stabilität von Kolloiden stark vom pH-Wert des umgebenden Milieus ab. Ebenso wie bei Mineralfestphasen besitzt jede Kolloidspezies einen individuellen isoelektrischen Punkt, definiert als der pH-Wert, bei dem die Oberflächenladung gleich Null ist. Um diesen Ladungsnullpunkt herum tritt keine Ladungsstabilisierung auf und die Kolloide verlieren ihre Eigenschaft als potentielle Bindungspartner für Radionuklide oder andere Schwermetalle /GEC 99/. Nähert sich der pH-Wert dem Ladungsnullpunkt eines Kolloids, so schrumpft die Dicke der Ladungsdoppelschicht zusammen, die Partikel werden instabil und flocken aus. Wie aus Tab. 2.5 ersichtlich wird, kann der Ladungsnullpunkt von Kolloiden stark variieren /BUC 99/.

Tab. 2.5: Ladungsnulldpunkt ausgewählter Kolloide in Wasser

Kolloid	Ladungsnulldpunkt (pH)	Literaturstelle
Smektite (Montmorillonit)	2,5	/BUC 99/
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	2,8	/BUC 99/
SiO <sub>2</sub>	3,0	/LED 94/
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	7,2	/BUC 99/
Fe-Oxide	6 – 8	/BUC 99/
FeOOH	9,1	/LED 94/
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	/LED 99/
Fe(OH) <sub>3</sub>	10,5	/LED 99/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 – 9	/SÄT 92/

In **sauren Haldensickerwässern** (pH 3-4) können smektitische Tonkolloide,  $\delta$ -Manganoxid- oder SiO<sub>2</sub>-Kolloide aufgrund ihres stark acidischen Ladungsnulldpunktes als wenig stabil angenommen werden. Kolloide mit Ladungsnulldpunkten im neutralen bis schwach alkalischen Bereich (z.B.  $\beta$ -Mangan- Eisen- und Aluminiumoxid- sowie Eisenhydroxidkolloide) könnten hingegen infolge der Unterschreitung des Ladungsnulldpunktes Anionen sorbieren. Bei Anwesenheit organischer Säuren (Huminsäure und Fulvinsäuren) können darüber hinaus Kationen durch die Bildung von Fulvo- bzw. Humatkomplexen an Schwebeteilchen gebunden werden.

Bei **neutralen bis schwach sauren** Haldensickerwässern haben  $\beta$ -Mangan- und Eisenoxide nur geringen Einfluss auf den Kolloidtransport, wohingegen smektitische Tonkolloide,  $\delta$ -Manganoxid- oder SiO<sub>2</sub>-Kolloide wegen ihres stark acidischen Ladungsnulldpunktes in der Lage sind, Kationen zu binden. Aus der Tatsache, dass das mobile Uran (VI) (vgl. Abschnitt 2.7) bei sauren bis neutralen pH-Werten als Kation (wie z.B. das Uranyl-Ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) oder in Form neutraler Komplexe auftritt, kann gefolgert werden, dass bei pH-Werten > 7 verstärkt zur Bildung von Uran-Kolloide kommt. Abweichend hiervon kann bei Anwesenheit von Karbonaten die Tendenz zur Kolloidbildung bei pH-Werten > 7 wieder zurückgehen, da vermehrt negativ geladene Karbonatkomplexe gebildet werden /MOU 96/.

Weiterhin ist auch das Vorhandensein von Kationen wie Ca<sup>2+</sup> oder Na<sup>+</sup> von Bedeutung. So kann eine erhöhte Ca<sup>2+</sup>-Konzentration ebenfalls zu einer Aggregation von Kolloidpartikeln und zu ihrer Ausflockung führen /MOU 96, BUC 99/.

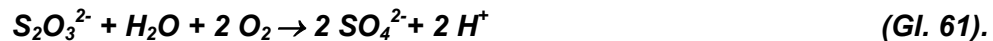
## 2.6 Einfluss organischer Substanz und mikrobiologischer Prozesse

Sowohl organische Substanz in Form von Humin- und Fulvinsäuren als auch Bakterien sind in der Lage mit Schwermetallverbindungen und damit auch Uran stabile Komplexe einzugehen. Aufgrund der geringen Partikelgröße können Huminstoff- bzw. Biokolloide gebildet werden, wodurch Schadstoffe kolloidal transportiert werden können (vgl. Abschnitt 2.5). Auf der anderen Seite können jedoch auch Bakterien größere Mengen an gelöstem Uran in der Biomasse akkumulieren und auf diese Weise immobilisieren. So beobachteten /PAN 99/ an Extraktionsexperimenten am Bergematerial der Halde an der Haberlandmühle nahe Johanngeorgenstadt, dass drei Spezies der Gattung *Bacillus* bei pH-Werten um 5 in der Lage sind, beträchtliche Mengen von Uranyl-Ionen an ihren Zellwänden zu adsorbieren.

Daneben können geochemische Prozessabläufe in Halden auch durch Mikroorganismen katalysiert werden. Beteiligt sind hierbei hauptsächlich **aerobe chemolithotrophe Bakterien**. Charakteristisch für den Stoffwechselmechanismus dieser Bakteriengruppen ist, dass sie anorganische Verbindungen und Ionen oxidieren und dadurch Energie gewinnen mit deren Hilfe sie CO<sub>2</sub> zu organischem Kohlenstoff reduzieren können. Letzterer wird zum Aufbau der Zellsubstanz verwendet.

Von besonderer Relevanz für die geochemischen Prozessabläufe in Halden sind zwei Bakteriengattungen der Thiobacillen, *Thiobacillus thiooxidans* und *Thiobacillus ferrooxidans*, die bei oxidierenden Verhältnissen, pH-Werten < 5 und ausreichendem Angebot von reduzierten Eisen- bzw. Schwefelverbindungen (z.B. Pyrit) optimale Lebensbedingungen vorfinden. Beide katalysieren die Eisen- und Sulfidoxidation. Dies bedeutet, dass die Bakterien darauf angewiesen sind, dass die Milieubedingungen in ihrem Substrat so beschaffen sind, dass die Eisen- und Sulfidoxidation auch abiotisch stattfinden kann. Gegenüber der rein chemischen Oxidationsreaktion wird die Pyritverwitterung jedoch infolge der mikrobiellen Tätigkeit erheblich beschleunigt (Faktor 1000 bis 1 Mio.).

Das Wachstum des säuretoleranten *Thiobacillus thiooxidans* findet bei pH-Werten zwischen 2 und 5 statt. Der Organismus vermag verschiedene Schwefelspezies, vor allem  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  und elementaren Schwefel zu Sulfat zu reduzieren /SCL 92/:



Sehr ähnlich ist die Lebensweise von *Thiobacillus ferrooxidans*. Er gewinnt seine Energie jedoch nicht nur aus der Oxidation reduzierter Schwefelspezies, sondern auch durch die Oxidation von Fe(II)-Verbindungen:



Auch diese Gattung ist ausgesprochen säuretolerant bis etwa pH = 2,5. Optimale Lebensbedingungen findet *Thiobacillus ferrooxidans* in Eisenerzbergwerken mit sauren Grubenwässern und hohen Pyritgehalten /SCL 92/. Er ist damit auch in Halden mit pyrithaltigem Abraummaterial ein wichtiger Repräsentant mikrobieller Lebensformen.

Durch die starke Katalyse der Pyritoxidation sind beide Bakteriengattungen *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* die wesentliche Ursache für die Versauerung des Milieus in Bergehalden.

## **2.7 Geochemisches Verhalten von langlebigen Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen**

Für die vorliegende Problemstellung sind ausschließlich die natürlichen Zerfallsreihen des  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  von Interesse. Die wegen ihrer Langlebigkeit radiologisch relevanten radioaktiven Isotope dieser Zerfallsreihen sind in Tab. 2.6 grau schattiert.

Tab. 2.6: Natürliche radioaktive Zerfallsreihen.

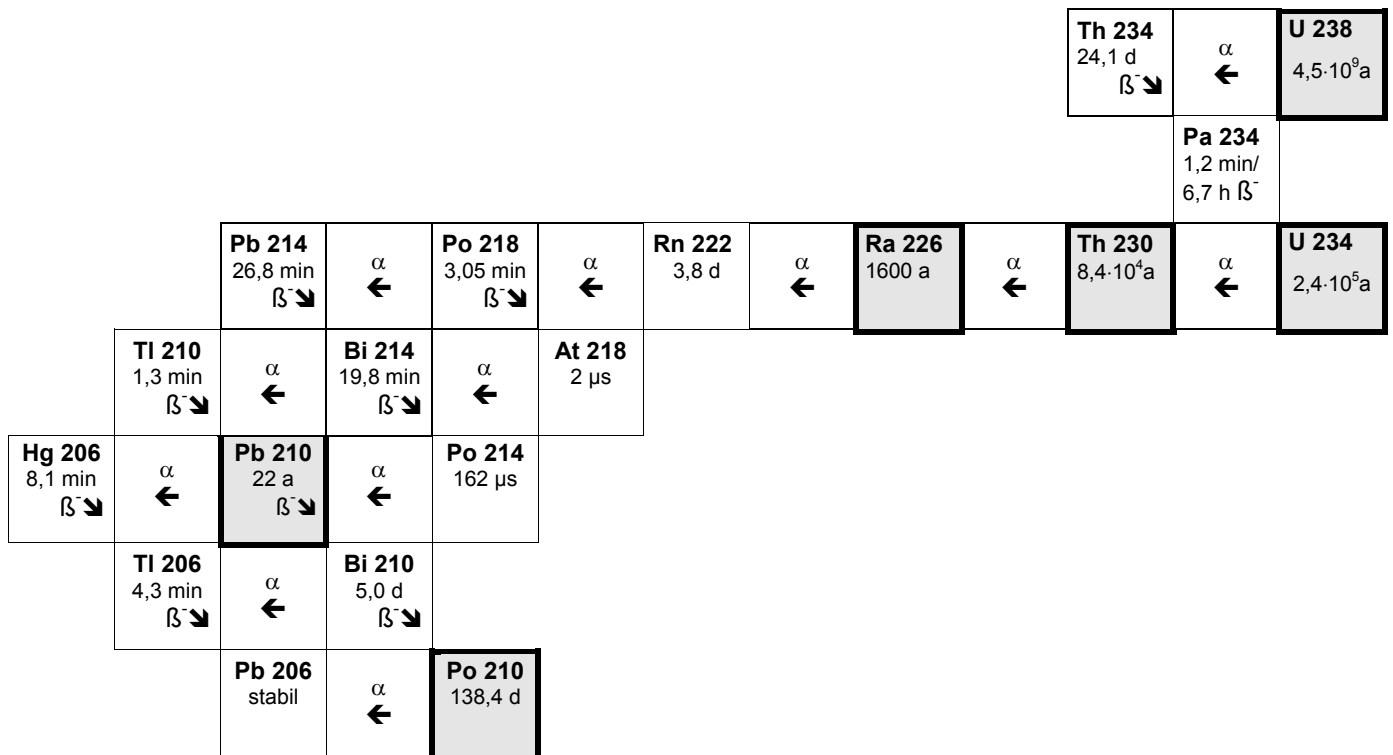
<sup>232</sup>Th-Zerfallsreihe

								<b>Ra 228</b> 5,7 a β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Th 232</b> 1,4·10 <sup>10</sup> a
									<b>Ac 228</b> 6,13 h β <sup>-</sup> ↘	
		<b>Pb 212</b> 10,6 h β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Po 216</b> 0,15 s	α ←	<b>Rn 220</b> 55,6 s	α ←	<b>Ra 224</b> 3,64 d	α ←	<b>Th 228</b> 1,9 a
<b>Tl 208</b> 3,1 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Bi 212</b> 60,6 min β <sup>-</sup> ↘								
		<b>Pb 208</b> stabil	α ←	<b>Po 212</b> 0,3 μs						

<sup>235</sup>U-Zerfallsreihe

									<b>Th 231</b> 25,6 h β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>U 235</b> 7,1·10 <sup>8</sup> a
		<b>Bi 215</b> 7,4 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>At 219</b> 0,9 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Fr 223</b> 22 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Ac 227</b> 22 a β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Pa 231</b> 3,3·10 <sup>4</sup> a	
	<b>Pb 211</b> 36,1 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Po 215</b> 1,8 ms β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Rn 219</b> 3,9 s	α ←	<b>Ra 223</b> 11,4 d	α ←	<b>Th 227</b> 18,7 d		
<b>Tl 208</b> 4,8 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>Bi 211</b> 2,15 min β <sup>-</sup> ↘	α ←	<b>At 215</b> 100 μs							
	<b>Pb 207</b> stabil	α ←	<b>Po 211</b> 0,52 s								

<sup>238</sup>U-Zerfallsreihe



Im nachfolgenden wird auf die geochemischen Eigenschaften der langlebigen Radionuklide der Zerfallreihen von <sup>232</sup>Th, <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U eingegangen. Je nach den standortspezifischen Gegebenheiten ist es bei geochemischen Untersuchungen zum Wasserpfad einer Halde nicht notwendig, sämtliche oben aufgeführten Isotope zu betrachten. Nähere Informationen zu diesbezüglichen Vereinfachungen enthält **Abschnitt 5.1.1.5 und Leitfadenelement Grundwasser, Kapitel 2.4.**

**2.7.1 Uran**

Aufgrund seiner vergleichsweise hohen Mobilität stellt Uran das wichtigste radioaktive Element bei der Betrachtung des Wasserpfades dar. Alle drei Isotope <sup>238</sup>U, (Anteil: 99,276 %) <sup>235</sup>U (0,718 %) und <sup>234</sup>U (0,0056 %) zeichnen sich ausserdem durch extrem lange Halbwertszeiten von mehreren 100.000 Jahren bis einige Milliarden Jahre aus. Alle drei Isotope verhalten sich geochemisch identisch, weswegen sie im folgenden gemeinsam behandelt werden.

Uran kommt in natürlichen geologischen Ablagerungen zusammen mit Oxiden, Hydroxiden, Phosphaten, Karbonaten, Sulfaten, Arsenaten, Vanadaten, Molybdaten und Silikaten vor. Die Abscheidung erfolgt häufig an Redoxfronten. Durch sekundäre

Prozesse kommt es zur Bildung von Uranglimmern, -phosphaten und -arsenaten /WED 78/.

Uran tritt in verschiedenen Oxidationsstufen als U(III), U(IV), U(V) und U(VI) auf. Unter natürlichen Bedingungen sind jedoch nur das schwerlösliche U(IV) in Festphasen und das mobile U(VI) in gelöster Form stabil.

In primär gebildeten Mineralien ist überwiegend die 4-wertige Form eingebaut, die ausschließlich unter reduzierendem Milieu stabil ist. Bei Mineralen, die vorwiegend durch Uran 238 aufgebaut werden, handelt es sich um die Pechblende (kollomorpher Uraninit)  $\text{UO}_2$  und den Coffinit  $\text{USiO}_4$ . Bei der Oxidation des U(IV) entsteht als instabile Zwischenform das U(V)  $[(\text{UO}_2)^+]$ , das jedoch nur in einem eng begrenzten Milieubereich mit sehr niedrigem Redoxpotential stabil ist und deshalb meist sehr rasch weiter oxidiert wird. Unter oxidierenden Bedingungen ist U(VI) die stabile Form, die in Anwesenheit von Wasser Uranylkomplexe  $(\text{UO}_2)^{2+}$  bildet (Abb. 2.12).

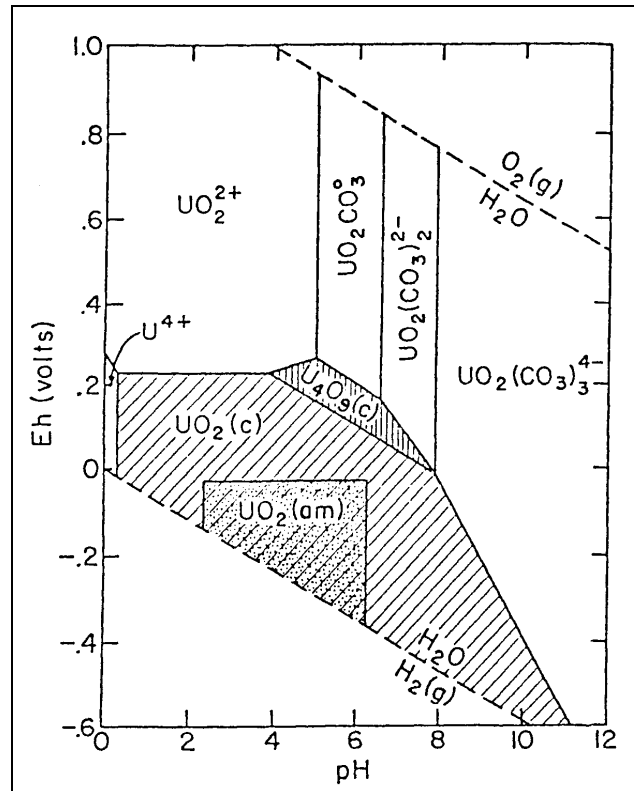


Abb. 2.12: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für Uran im System U-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C für pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> atm Druck mit den Stabilitätsfeldern des "amorphen" Uraninit (UO<sub>2</sub>(am)), des "idealen" Uraninit (UO<sub>2</sub>(c)) und des U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(c). Die Stabilitätsgrenzen der Festphasen sind angegeben für 10<sup>-6</sup> mol/l = 0,24 mg/l gelöstem Uran /LAN 78/.

Die verschiedenen Valenzstufen des Urans spielen für sein Verhalten in wässrigen Lösungen eine entscheidende Rolle. In 4-wertiger, reduzierter Form ist das Uran bei oberflächennahen Druck- und Temperaturverhältnissen chemisch immobil, d.h. nur schwach löslich ( $C_U \approx 0.05$  ppb). In Anwesenheit von Fluoridionen bei niedrigen Eh- und pH-Bedingungen sowie durch Hydrolyse bei pH-Werten über 8 bilden sich Uran(IV)-Komplexe, die in natürlichen Wässern eine Rolle spielen können (z.B. 1 ppb U bei 0,2 ppm F<sup>-</sup> und pH 2).

Zwar haben Untersuchungen von /LAN 78/ gezeigt, dass auch das 5-wertige Uran als UO<sub>2</sub><sup>+</sup> ein recht großes Stabilitätsfeld besitzt (Abb. 2.13), weit wichtiger für natürliche Systeme ist jedoch die 6-wertige Form des Urans. Seine Löslichkeit ist als Uranyl-Ion bedeutend größer als die des 4-wertigen Ions (Abb. 2.14). Aus der Abbildung geht gleichzeitig hervor, dass die Löslichkeit des Urans im sauren Milieu stark zunimmt.



Allerdings hängt die Löslichkeit von Uran nicht allein vom pH-Wert ab, sondern auch von der Anwesenheit von Komplexbildnern. So ist beispielsweise die Löslichkeit von Uran bei Anwesenheit von Karbonat und Sauerstoff auch bei alkalischen pH-Bedingungen hoch /MER 99/.

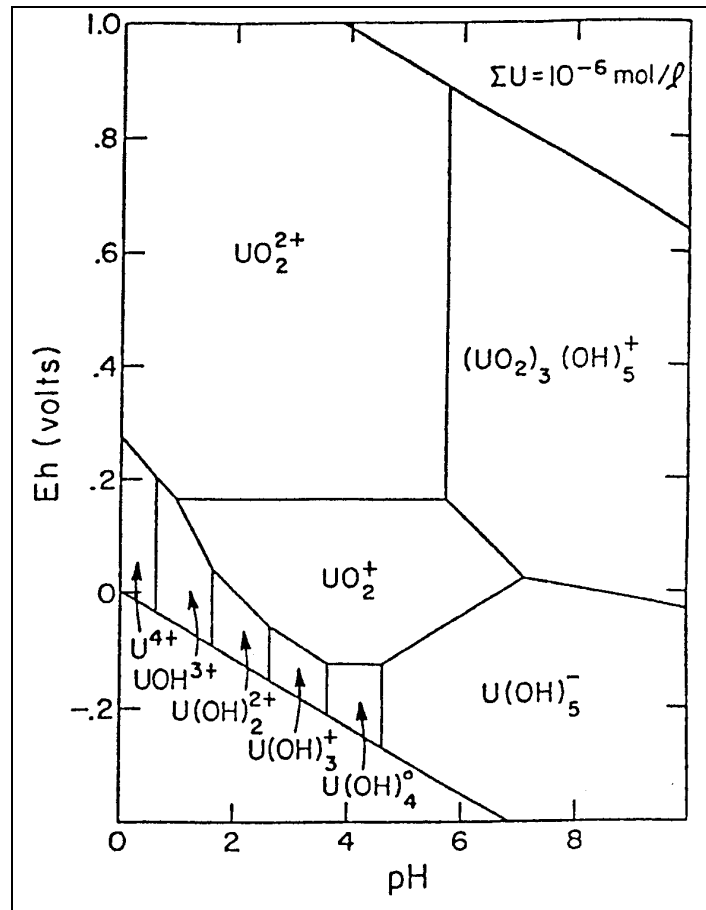


Abb. 2.13: Eh-pH-Diagramm für  $\Sigma U = 10^{-6} \text{ mol/l}$  bei 25°C /LAN 78/.

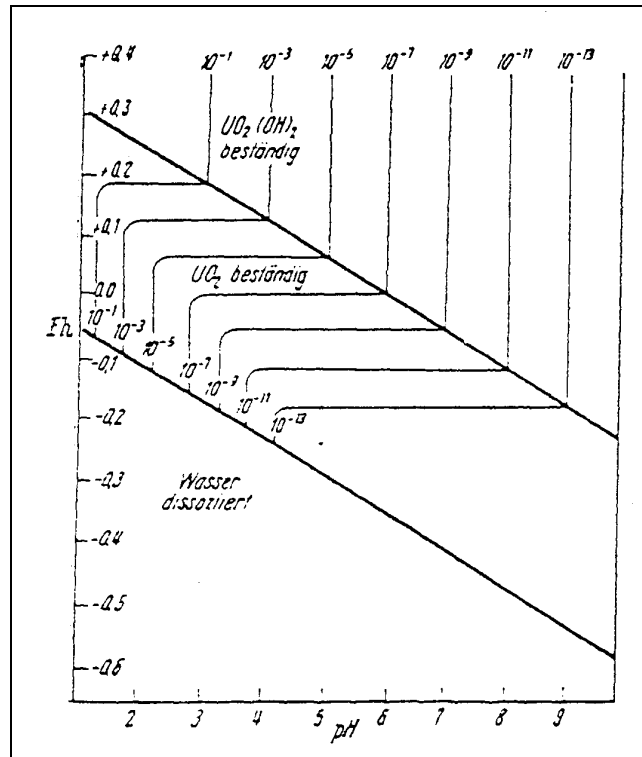


Abb. 2.14: Chemische Gesamtaktivität der beiden Uranionen  $\text{UO}_2^{2+}$  bzw.  $\text{U}^{4+}$  in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit fester Phase  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{UO}_2$  (nach /GAR 55/).

In Abwesenheit von anderen Komplexbildnern sind die Uranyl-Hydroxyl-Komplexe  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$  die wichtigsten Verbindungen (Abb. 2.15). Bei Anwesenheit von Karbonat-, Sulfat- oder Phosphationen treten sie allerdings stark in den Hintergrund (Abb. 2.16). Die Anionen- und Kationenkonzentrationen in der wässrigen Lösung bestimmen im wesentlichen die chemische Aktivität der einzelnen Uranylkomplexe. Die wichtigsten Uranylkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert sind:

pH	< 3:	das freie Uranyl – Ion	$(\text{UO}_2^{2+})$
pH	3 - 4:	Fluorid-Komplexe (Sulfat-Komplexe)	$(\text{UO}_2\text{F}^+)$ , $(\text{UO}_2\text{SO}_4^0)$
pH	4 - 7,5:	Phosphat-Komplexe	$(\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-})$
pH	> 7,5:	Karbonat-Komplexe	$(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})$

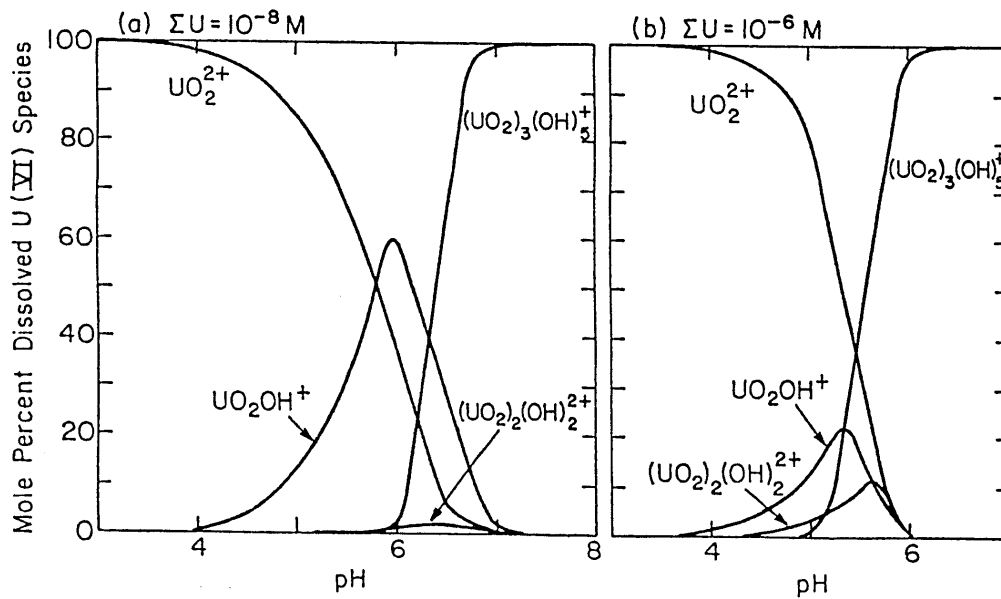


Abb. 2.15: Verteilung der Uran-Hydroxy-Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert in reinem Wasser bei 25°C für  $\Sigma U = 10^{-8}$  mol/l und  $\Sigma U = 10^{-6}$  mol/l /LAN 78/.

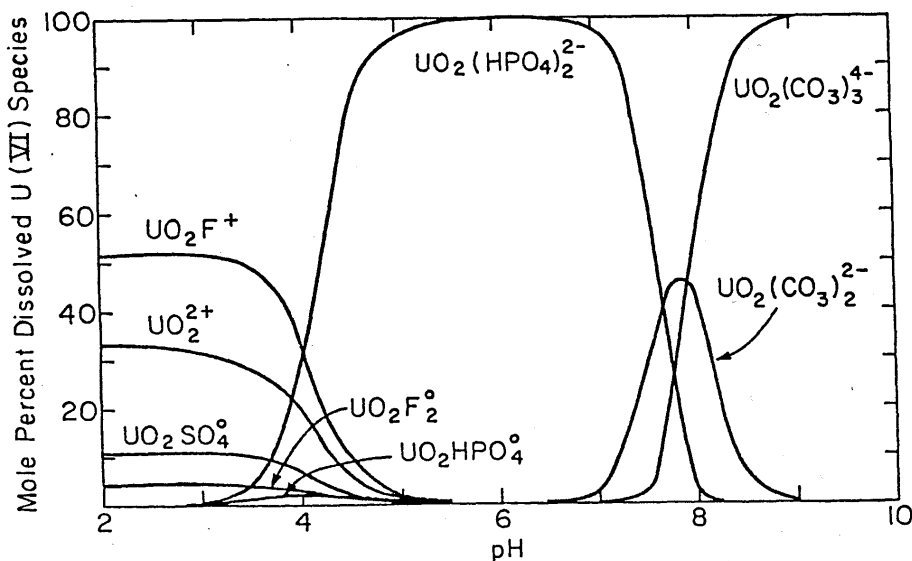


Abb. 2.16: Verteilung von Uran-Komplexen in Abhängigkeit vom pH-Wert für einige typische Ligandenkonzentrationen in Grundwasser der Wind River Formation bei 25°C.  $P_{CO_2} = 10^{-2.5}$  atm,  $\Sigma F = 0,3$  ppm,  $\Sigma Cl = 10$  ppm,  $\Sigma SO_4 = 100$  ppm,  $\Sigma PO_4 = 0,1$  ppm,  $\Sigma SiO_2 = 30$  ppm /LAN 78/.

Bei Sulfat-betonten Haldensickerwässern sind im pH-Bereich von pH 1,5 - 4 als Uran-Komplexe  $(UO_2)^{2+}$ ,  $UO_2(SO_4)$  und  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$  denkbar. Oberhalb pH 4 ist als stabile Phase zunächst  $[UO_2(OH)]^+$  vorhanden, während sich bei weiter steigendem pH-Wert Uranhydroxid ausscheidet. Die Anwesenheit anderer Anionen verändert die

Bildungsmöglichkeiten für Uranylsulfat-Komplexe sehr stark. In natürlichen Wässern treten häufig Uranyl-Karbonatkomplexe auf.

Gelöste organische Säuren können die Mobilität des Urans erhöhen /MER 98/. So gibt es eindeutige Zusammenhänge zwischen der Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) und der Menge an gelöstem Uran, allerdings ist aufgrund von fehlenden Daten über die Thermodynamik von organischen Uranylkomplexen sehr wenig über ihr geochemisches Verhalten bekannt.

Bei einer Änderung der Gleichgewichtsbedingungen im wässrigen System, insbesondere des Redoxpotentials, kann es zur Fällung von Uran kommen. Dabei wird das als Uranyl-Ion oder U(VI)-Komplex mobilisierte Uran durch Reduktion als  $UO_2$  ausgefällt. Die Oxidation von  $HS^-$  zu  $SO_4^{2-}$  oder von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  kann mit einer Reduktion des U(VI) verbunden sein. Weiterhin werden Uranyl-Ionen auch durch verschiedene organische Substanzen wie Kohlenwasserstoffe oder inkohlte Pflanzenreste reduziert.

Neben der Fällung an Redoxfronten kann durch Adsorption oder Ionenaustausch von verschiedenen Stoffen das gelöste Uran den zirkulierenden Wässern entzogen werden. Hier sind vor allem die Hydroxide des Eisens und Mangans, Tonminerale, Phosphate und organische Substanzen zu nennen.

### **2.7.2 Radium**

Als natürliches Element in Grundwässern kommen neben dem meist untersuchten U-238-Tochterisotop Radium-226 (Halbwertszeit 1600 Jahre) noch (auch in signifikanten Konzentrationen) die kurzlebigeren Th-232-Töchter Ra-228 (HWZ 5,75 Jahre) und Ra-224 (HWZ 3,8 Tage) und die U-235-Tochter Ra-223 (HWZ 11,3 Tage) vor.

Radium liegt in wässriger Lösung nur in der zweiwertigen Form vor. Solange in einem Wasser keine signifikanten Gehalte an Sulfat oder Carbonaten vorhanden sind, ist das  $Ra^{2+}$ -Ion die vorherrschende gelöste Form des Radiums /BEN 90/. In Sulfat-Karbonat-Wässern tritt Radium nur im stark sauren Milieu  $< pH 2,5$  als mobiles  $Ra^{2+}$ -Ion auf (Abb. 2.17). Das hydrochemische Verhalten von Radium ähnelt stark dem von Barium.

So ist in einem weiten pH-Bereich schwerlösliches Radiumsulfat stabil. Unter den löslichen Spezies dominiert unter diesen Bedingungen der gelöste neutrale  $\text{RaSO}_4$ -Komplex. In Sulfat-Karbonat-Wässern bildet sich erst im stark alkalischen Milieu Radiumcarbonat als stabile Radium-Mineralphase /BRO 88/. Bei Anwesenheit von Sulfat (z.B. aus der Pyritverwitterung) liegt Radium bei fehlender oder nur geringer Versauerung somit theoretisch zum größten Teil in immobilisierter Form vor.

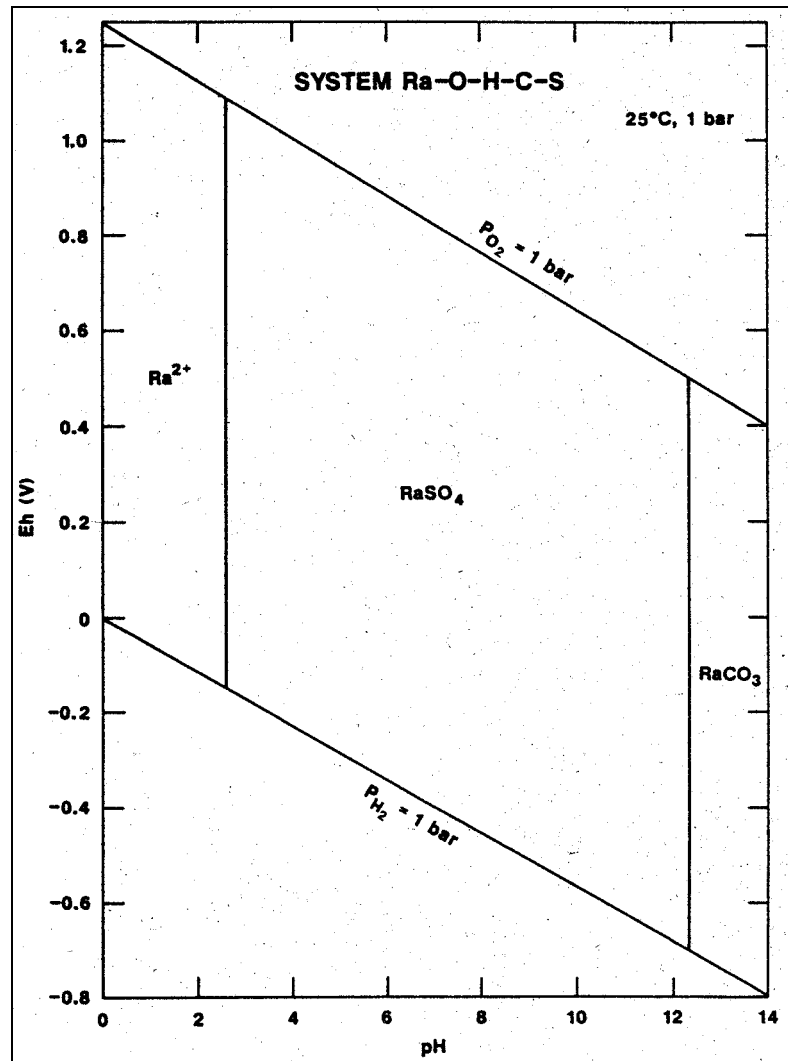


Abb. 2.17: Eh-pH-Diagramm des Systems Ra-O-H-C-S. Zugrunde gelegte chemische Aktivität der gelösten Spezies:  $\text{Ra} = 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $\text{S} = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $\text{C} = 10^{-3} \text{ mol/l}$  /BRO 88/.

Die Löslichkeit von Radiumsulfat (in reinem Wasser 1,4 mg/l /ERB 32/; 2,4 mg/l /BEN 90/) ist jedoch in den meisten Fällen nicht der limitierende Faktor für die Radiummobilität. Die z.B. in Haldensickerwässern zu beobachtende Radiumaktivität

von 500 mBq/l entspricht einer Radiumkonzentration von  $1,4 \cdot 10^{-8}$  mg/l. Das heißt, dass in derartigen Wässern kein Radiumsulfat ausfallen kann.

Die Mobilität des Radiums ist in natürlichen Systemen überwiegend von der Löslichkeit von Wirtsmineralen bzw. Sorptionseffekten abhängig. Radium wird insbesondere durch akzessorische Einbindung in sekundäre Sulfatausfällungen fixiert, wobei Baryt ungefähr die  $10^3$ - bis  $10^6$ -fache Menge an Radium einlagern kann ( $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ) als Anhydrit, Calcit oder Dolomit.

Eine partielle Immobilisierung von Radium kann somit durch Mitfällung mit Sulfaten erreicht werden. Darüber hinaus sind Sorption bzw. Mitfällungen an amorphen Eisenhydroxiden bekannt. Diese Mitfällung hängt u.a. von der Wasserzusammensetzung ab. pH-Werte unter 7 haben jedoch nur einen vernachlässigbar kleinen Effekt auf den Zustand und die Migration des Radiums in Oberflächengewässern /BEN 84/. Aufgrund der ausgeprägten Sorptionsfähigkeit von Radium spielt die Fixierung an Feinstpartikel und kolloidalen Bestandteile eine wichtige Rolle für die Radiummigration und auch für die analytische Bestimmung. /FLE 98/ fand Radiumanteile von 30 % bis 80 % in Grubenwässern als echt gelöst vor.

In normalen Böden kann Radium nur schwer migrieren. Die Adsorption des Radiums an organischem Bodenmaterial ist zehnmal höher als an Ton /FRI 90/. Radiummigration erfolgt in Böden überwiegend über den durch die Filterkapazität limitierten kolloidalen Transport.

Auch Untersuchungen an Haldenmaterial belegen die relativ geringe Mobilität des Radiums in diesem Milieu /KLI 95/. Radium liegt zu einem deutlich höheren Anteil als das Uran in austauschbarer Form vor. Die Mobilisations- und Transportbedingungen von Radium unterliegen dadurch anderen Einflüssen als beim Uran und den Schwermetallen.

### **2.7.3 Thorium**

In den natürlich vorkommenden Zerfallsreihen treten jeweils zwei Thorium-Isotope auf:

$^{232}\text{Th}$	Mutternuklid	Thorium-Reihe	$t_{1/2} = 14 \cdot 10^9 \text{ a}$
$^{228}\text{Th}$	vom Zerfall des $^{228}\text{Ac}$	Thorium-Reihe	$t_{1/2} = 1,9 \text{ a}$
$^{234}\text{Th}$	vom Zerfall des $^{238}\text{U}$	Uran-Reihe	$t_{1/2} = 24,1 \text{ d}$
$^{230}\text{Th}$	vom Zerfall des $^{234}\text{U}$	Uran-Reihe	$t_{1/2} = 75 \cdot 10^3 \text{ a}$
$^{231}\text{Th}$	vom Zerfall des $^{235}\text{U}$	Actinium-Reihe	$t_{1/2} = 25,5 \text{ h}$
$^{227}\text{Th}$	vom Zerfall des $^{227}\text{Ac}$	Actinium-Reihe	$t_{1/2} = 18,72 \text{ d}$

Die langlebigen und daher radiologisch relevanten Isotope des Thoriums sind  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$ . Hohe Halbwertszeiten von 14 Mrd. bzw. 840.000 Jahren weist  $^{232}\text{Th}$  bzw.  $^{230}\text{Th}$  auf. Dagegen ist das  $^{228}\text{Th}$ , ein Zerfallsglied der  $^{232}\text{Th}$ -Reihe mit 1,9 Jahren relativ kurzlebig.

Für den mittleren Gehalt der Erdkruste an Thorium werden Werte von 7 bis 13 ppm angegeben, wobei davon fast 100 Gew.-% auf das Mutternuklid der Thorium-Reihe  $^{232}\text{Th}$  entfallen.

Für Magmatite gilt, dass sich Thorium wie auch Uran im Laufe der Differentiation der Magmen anreichern kann. Der ähnliche Ionenradius von  $\text{Th}^{4+}$  ( $r = 110 \text{ pm}$ ) und  $\text{U}^{4+}$  und die gleiche Ladung begünstigen einen wechselseitigen Ersatz im Kristallgitter von Wirtsmineralen.

Thorium kann zwar Wertigkeiten von 2+ bis 4+ annehmen, jedoch ist die 4-wertige Form die einzig stabile.  $\text{ThS}_2$  ist erst unterhalb der Stabilitätsgrenzen von Wasser stabil und bildet sich daher nicht. Die Löslichkeit von Thorium im Wasser wird im wesentlichen von  $\text{Th}(\text{OH})_4$  begrenzt, das bei Übersättigung zunächst ausfällt, dann aber zu  $\text{ThO}_2$  altert. Entsprechend wird das EH-pH-Diagramm vom Stabilitätsfeld von  $\text{ThO}_2$  dominiert /BRO 88/. Unterhalb von pH 3 erhöht sich die Löslichkeit von  $\text{ThO}_2$  und  $\text{ThSO}_4^+$ -Komplexe werden in sulfathaltigen Wässern gebildet. Diese Spezies kann ebenso wie andere mögliche Thorium-Sulfat-Komplexe beim Transport von Thorium in sauren Haldensickerwässern von Bedeutung sein, bei höheren pH-Werten wird Thorium jedoch effektiv immobilisiert. Thorium bildet keine wichtigen Karbonat-Komplexe.

Das wenige im Wasser gelöste  $\text{Th}^{4+}$  neigt zur Adsorption an Oberflächen von Kolloiden, Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden. Die Anwesenheit von organischen

Kolloiden kann den Gehalt an Thorium im Wasser allerdings erhöhen. Insgesamt ist Thorium jedoch als geochemisch immobil und relativ unempfindlich gegenüber der Lösung und dem Transport durch wässrige Lösungen einzustufen. Wegen der schlechten Mobilisierbarkeit von Thorium treten selten chemisch bedingte Verlagerungs- und Anreicherungsprozesse auf.

Der bedeutendste Verlagerungsprozess ist der Transport in Suspension durch feinkörnigen Gesteinsdetritus. Dieses Verhalten spiegelt sich in erhöhten Thorium-Gehalten von Tonsteinen gegenüber Sandsteinen wider. Bei der Verwitterung kann Thorium in Böden und Residuaten aufkonzentriert werden.

#### **2.7.4 Sonstige Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen**

Wie aus Tab. 2.6 zu entnehmen, weisen die meisten Radionuklide der natürlichen U- und Th-Zerfallsreihen sehr kurze Halbwertszeiten von weniger als einem Jahr auf. Sie besitzen damit aus sicherheitsanalytischer Sicht keine radiologische Relevanz für den Radionuklidtransport über den Wasserpfad. Zu dieser Gruppe gehören z.B.  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Pa}$ ,  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  und  $^{210}\text{Po}$ . Auch Radon, welches infolge seiner leichtflüchtigen Eigenschaften für die Radionuklidverbreitung über den Luftpfad von sicherheitsanalytischer Bedeutung ist, ist aufgrund seiner im Vergleich zu den Transportzeiten des Sicker- und Grundwassers kurzen Halbwertszeit bei der Betrachtung des Wasserpfades unbedeutend.

Ausser den im vorangegangenen beschriebenen Isotopen des Urans, des Radiums und des Thoriums sind aufgrund längerer Halbwertszeiten folgende Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen bei der Betrachtung des Wasserpfades zusätzlich **Actinium-227, Protactinium-231, Blei-210 und Polonium-210** potenziell von Bedeutung.

##### **Actinium und Protactinium**

**Actinium** und **Protactinium** weisen in gelöster Form ein ähnliches Verhalten wie die Seltene-Erden-Elemente auf. Beide bilden im sauren schwerlösliche Peroxide und besitzen über ein weites pH-Spektrum eine extrem hohe Sorptionsaffinität gegenüber einer Vielzahl an Festphasen (Metalle, Quarz, Glas Graphit). Actinium tritt in wässriger Lösung in dreiwertiger Form, Protactinium in den Oxidationsstufen IV und V auf. Im



Gegensatz zu Actinium und anderen Actiniden bildet Protactinium kein stabiles „yl“-Ion  $\text{PaO}_2^+$  aus. Insbesondere aufgrund ihrer extrem hohen Sorptionsaffinität ist die Mobilität von Actinium und Protactinium in gelöster Form als sehr gering anzusehen. Eine nennenswerte Ausbreitung der beiden Actiniden über den Wasserpfad kann daher allenfalls durch kolloidalen Transport erfolgen, allerdings nur dann, wenn das Mutternuklid Uran-235 in hohen Konzentrationen auftritt.

Das chemische Verhalten von Actinium ähnelt sehr dem Lanthan; beide bilden in Lösung trivalente Ionen. Aufgrund des großen Ionenradius ist das Lösungsverhalten von Lanthan jedoch in mancher Hinsicht sehr spezifisch, so werden z.B. weniger stabile Komplexe gebildet. Die Komplexstabilitäten nehmen innerhalb der Liganden in der Reihenfolge  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$  zu. Hydrolyse führt zur Bildung von  $\text{Ac}(\text{OH})^{2+}$  (pH 5 bis 6), und hohen Anteilen (fast 100 %) an  $\text{Ac}(\text{OH})^{2+}$  und  $\text{Ac}(\text{OH})_2^+$  bei pH-Werten  $>8$ . Die Löslichkeit von  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  in reinem Wasser beträgt 2,65 mg/l.

Für Fluoride und Chloride sind die Komplexe  $\text{AcX}^{2+}$ ,  $\text{AcX}_2^+$  und  $\text{AcX}_3^0$  bekannt. Actiniumsulfate besitzen eine gute Löslichkeit; die Sulfatkomplexe  $\text{Ac}(\text{SO}_4)^+$  und  $\text{Ac}(\text{SO}_4)_2^-$  konnten nachgewiesen werden.

Actinium und Protactinium bildet Eigenkolloide (pH  $>6$ ) und können durch Komponenten wie z.B.  $\text{BaSO}_4$  mitgefällt werden. Hier wie auch an Manganoxiden finden Sorptionsvorgänge statt, die bei pH-Werten  $>6$  - zusammen mit der Bildung von Hydroxokomplexen - beginnen.

## Polonium

In den natürlich vorkommenden Zerfallsreihen treten folgende Polonium-Isotope auf:

$^{216}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{220}\text{Rn}$	Thorium-Reihe	$t_{1/2} = 0,15 \text{ s}$
$^{212}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{212}\text{Bi}$	Thorium-Reihe	$t_{1/2} = 0,3 \mu\text{s}$
$^{215}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{219}\text{Rn}$	Actinium-Reihe	$t_{1/2} = 1,8 \text{ ms}$
$^{211}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{211}\text{Bi}$	Actinium-Reihe	$t_{1/2} = 0,52 \text{ s}$
$^{218}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{222}\text{Rn}$	Uran-Reihe	$t_{1/2} = 3,05 \text{ m}$
$^{214}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{214}\text{Bi}$	Uran-Reihe	$t_{1/2} = 162 \mu\text{s}$
$^{210}\text{Po}$	vom Zerfall des $^{210}\text{Bi}$	Uran-Reihe	$t_{1/2} = 138,3 \text{ d}$

Bis auf  $^{210}\text{Po}$  sind die Halbwertszeiten der natürlichen Isotope extrem kurz, so dass das chemische Verhalten kaum ermittelt werden kann bzw. in natürlichen Stoffkreisläufen ohne Bedeutung ist. Auch für  $^{210}\text{Po}$  wurden die meisten Untersuchungen zum Verhalten in wässriger Phase unter extrem künstlichen Bedingungen in Hinblick auf Anreicherungsverfahren durchgeführt. Aufgrund der meist nur sehr geringen Stoffmengen sind die vorliegenden Daten zudem mit hohen Unsicherheiten behaftet. In seinen Eigenschaften ähnelt Polonium mehr dem Tellur als Wismut.

Polonium tritt überwiegend in den Oxidationsstufen +II, +IV und +VI auf. Po(III) ist instabil und bildet sich lediglich als Übergangsphase. Das wichtigste Oxid ist  $\text{PoO}_2$ . Das EH-pH-Diagramm zeigt ein großes Stabilitätsfeld für elementares Polonium und ein isoliertes Feld für  $\text{PoS}$  (Abb. 2.18).  $\text{PoO}_2$  ist insbesondere unter basischen Bedingungen von Bedeutung. Unter sauren und oxidierenden Bedingungen dominiert  $\text{Po}^{2+}$ , wobei auch diese Aktivitäten unter Berücksichtigung weniger verfügbarer Daten berechnet wurden /BRO 88/ und Anteile z.B. auch als  $\text{PoO}^{2+}$  vorliegen können. Für  $\text{Po}^{4+}$  ergibt sich jedoch lediglich ein geringer Stabilitätsbereich im extrem sauren und oxidierenden EH-pH-Milieu.

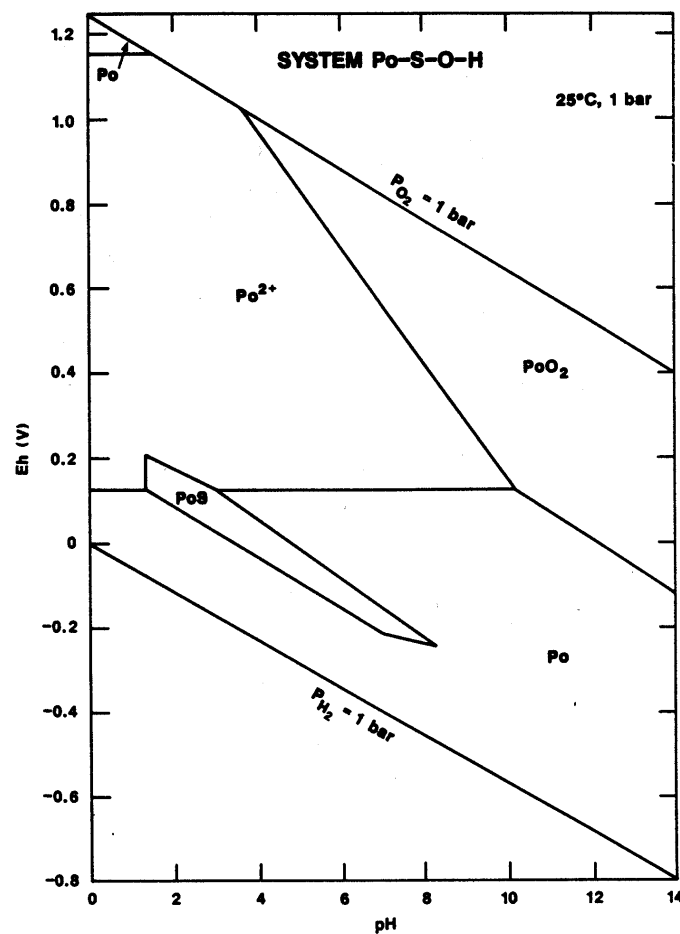


Abb. 2.18: EH-pH-Stabilitätsfelddiagramm für das System Polonium-Schwefel-O-H.  
 Die zugrundegelegten Aktivitäten betragen Po  $10^{-8}$  mol/l, S  $10^{-3}$  mol/l.

In wässriger Lösung besitzt Polonium eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Komplexen.

Im Bereich von Spurenkonzentrationen (die auch für die Haldensysteme relevant sind) gibt es Anhaltspunkte für die Bildung von Chlorokomplexen ( $[PoCl_3]^-$ ,  $[PoCl_3(H_2O)]^-$ ,  $[PoCl_4]_2^-$ ). Auch die Bildung von Hydroxochlorokomplexen (z.B.  $[Po(OH)Cl]$ ) ist möglich. Komplexbildungen werden auch mit Sulfat erwartet, wobei im intermediär sauren Milieu kationische Spezies noch überwiegen. Der isoelektrische Punkt liegt etwa bei pH 2 bis 3.

Polonium neigt zudem in hohem Maße zur Sorption, was z.B. die experimentellen Arbeiten durch Sorption an die Wände von Glasgefäßen erschwert. Sorption und Copräzipitation wurden an Sulfate (z.B.  $BaSO_4$ ) und Oxihydroxide ( $MnO_2$ ,  $Fe(OH)_3$ )

beobachtet. Maximale Sorptionsraten treten unter neutralen pH-Bedingungen auf. Polonium tendiert sowohl zur Bildung von Eigenkolloiden als auch zur sorptiven Bindung an Fremdkolloide (z.B. Eisenhydroxide).

## **Blei**

Blei ist in den Gesteinen der Erdkruste nur in geringen Gehalten (durchschnittlicher Gehalt der Erdkruste 16 mg/kg) enthalten. Blei substituiert zum einen in Silikaten (vor allem in Feldspäten) das Kalium und bildet zum anderen in Erzlagerstätten eigene Minerale (Bleiglanz  $\text{PbS}$ , Cerussit  $\text{PbCO}_3$ , Anglesit  $\text{PbSO}_4$ ). Neben den stabilen Bleiisotopen  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$  treten noch die instabilen Isotope  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{211}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{214}\text{Pb}$  auf. Das geochemische Verhalten von stabilem Blei ist mit demjenigen der radioaktiven Bleiisotopen identisch. Insofern erfolgt im nachfolgenden keine Differenzierung des Elementes hinsichtlich seines jeweiligen Molekulargewichtes.

Blei kommt in Gewässern vorwiegend in zweiwertiger Form vor. Die natürliche Bleimobilität ist als Folge der geringen Löslichkeit von Bleisulfat, Bleikarbonat bzw. Bleihydroxokarbonat ( $\text{Pb}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3)_2$ ) und des Bleiphosphates, der Sorption an organischen und anorganischen Sedimentoberflächen und der Mitfällung mit Eisen- und Mangan-Oxidhydroxiden bei pH-Werten  $> 5$  gering. Infolge dieser geringen geochemischen Beweglichkeit enthalten die meisten Grundwässer keine nachweisbaren oder nur sehr geringe (einige  $\mu\text{g/l}$  bis  $20 \mu\text{g/l}$ ) Bleikonzentrationen. Unter reduzierenden Bedingungen bildet sich bei Vorhandensein von sulfidischem Schwefel das extrem schlecht lösliche Bleisulfid. Bei sehr stark oxidierenden und neutralen bis basischen pH-Werten oxidiert  $\text{Pb(II)}$  zu  $\text{Pb(II)}$  und  $\text{Pb(IV)}$ , wobei sich stabile Bleioxide bilden.

Unter natürlichen Milieubedingungen kontrollieren somit die gelösten Sulfat- und Hydrogenkarbonatgehalte die Löslichkeit von Blei. Bei geringen Sulfat- und Hydrogenkarbonatkonzentrationen wird der Mobilitätsbereich von  $\text{Pb}^{2+}$  deutlich größer. Mobilitätserhöhend wirken sich auch niedrige pH-Werte ( $< 4 - 5$ ) aus. Unter diesen Milieubedingungen nimmt die Löslichkeit der meisten Bleisalze zu und die Sorptionsfähigkeit ab. Ähnlich wirken sich - bedingt durch die hohen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe ( $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2^0$ ,  $\text{PbCl}_4^-$ ) - hohe Chloridgehalte in Wässern aus.

Blei wird von allen Schwermetallen am stärksten durch spezifische Adsorptionsprozesse gebunden. Vor allem Fe-, Al-, und Mn-Oxide weisen eine hohe, mit dem pH zunehmende Bindungskapazität für Blei auf, wobei das an Oxide gebundene Blei nur zu sehr geringen Anteilen von Alkali- und Erdalkalitionen desorbiert werden kann. Bei  $\text{pH} < 5$  nimmt das unspezifisch adsorbierte Blei zunehmende Anteile ein. Bei verschiedenen Bodenkomponenten sinkt die Bindungskapazität und -spezifität für Blei in der Reihenfolge: Mn-Oxide > Fe-Oxide > Al-Oxide > Huminstoffe >> Tonminerale. Vermutlich wird Blei als  $\text{Pb}(\text{OH})_2^-$  und  $\text{PbCO}_3$ -Komplexe bzw. als  $\text{Pb}^{2+}$  sorbiert. Die Bleifestlegung durch organische Substanzen erfolgt vor allem durch die Bildung unlöslicher metallorganischer Komplexe. Andererseits können lösliche organische Komplexbildner auch eine Mobilisierung von Blei bewirken.

### **Geochemische und hydraulische Prozesse in Bergehalden**

Die Aufhaldung und die damit in der Regel verbundene Vermengung von Material unterschiedlicher lithologischer Beschaffenheit bilden zusammen mit den an der Haldenoberfläche bzw. im Haldenkörper ablaufenden Verwitterungsvorgängen die Basis für die Entstehung spezieller geochemischer Bedingungen, die als eigenständige anthropogen-geologische Haldenfazies charakterisiert werden können. Die physikochemischen Veränderungen des Haldenkörpers durch Erosion, Zersetzung, Lösungs- und Fällungsprozesse sind entscheidend für die Mobilität und den Austrag von Schadstoffen aus dem Haldenkörper in seine Umgebung.

#### **2.8.1 Wasser- und Gaswegsamkeiten des Haldenmaterials**

Die Mobilisation von Stoffen aus dem Bergematerial ist in erster Linie an das Reaktions- und Transportmedium Wasser sowie an das Oxidationsmittel Luftsauerstoff gebunden. Aus diesem Grunde haben Zutrittsmöglichkeiten für Niederschläge und Luft, d.h. die Permeabilität der Haldenschüttung insbesondere im oberflächennahen Bereich, entscheidende Bedeutung für die Schadstoffmobilisation.

Der Wasserhaushalt einer Bergehalde wird durch zahlreiche interne und externe Einflussfaktoren gesteuert, die für jede Halde spezifisch sind. Neben dem

Oberflächenabfluss, der im wesentlichen von der Verdichtung, dem Bewuchs und der Hangneigung der Haldenoberfläche abhängt und bei sehr grobkörnigem Haldenmaterial gegen Null tendieren kann, fließt der versickernde Teil der Niederschläge bevorzugt in lockeren Randbereichen oberflächennah mit vergleichsweise kurzen Verweilzeiten ab. Diese Randzonen sind zudem gut belüftet, so dass optimale Voraussetzungen für Oxidationsvorgänge bestehen. Dabei ist die Schütt-Technik, die Korngröße des eingebrachten Materials und die Hangneigung des Haldenkörpers entscheidend, da ein Teil der versickernden Niederschläge auf den Schüttkörper-Zwischenflächen zum Haldenrand abgeführt wird. Die Wasserbewegung in Halden erfolgt dabei nicht nur vertikal, sondern kann auch auf Schüttkörper-Zwischenflächen, die sich durch Korngrößenwechsel auszeichnen, geneigt bis horizontal verlaufen.

Der Kernbereich großer Halden ist aufgrund der dortigen Materialverdichtung häufig so beschaffen, dass nur ein kleiner Teil der Niederschläge durchsickern kann. Zudem können hier Kapillarkräfte einen vertikalen Wasseraufstieg bewirken, der dem normalen Sickerwasserstrom entgegengerichtet ist. Die Unterschiede in der Wasserwegsamkeit zwischen Randbereichen und Haldenkern sind in der Regel um so ausgeprägter, je feinkörniger und bindiger das Bergematerial ist.

Die Gründung einer Halde ist ein weiterer wichtiger Aspekt für die Frage des Stoffaustrages. Hierbei interessiert vor allem der Flurabstand (Distanz Geländeoberkante-Grundwasseroberfläche), sowie die Frage, ob sich ein durchgehender Haldenwasserspiegel innerhalb des Haldenkörpers ausbildet. Letzteres hat entscheidenden Einfluss auf die Redoxbedingungen in tieferen Haldenbereichen. Die Existenz von gesättigten Zonen oberhalb der Haldenbasis ist vor allem dann möglich, wenn Halden in Talmulden geschüttet wurden, wodurch die im allgemeinen geringe Durchlässigkeit des Tal- oder Hochflutlehms einer Versickerung in die Bodenzone unterhalb der Haldenbasis hemmt (Staunässebildung).

### **2.8.2 Geochemische Prozesse in Bergehalden**

Bei der Verwitterung von Bergehalden sind vor allem in Abhängigkeit von den aufgeschütteten Materialien verschiedene Verwitterungsphasen (vgl. /SCÖ 91/) zu

differenzieren, die die Schadstoffgehalte und die hydrochemische Komposition des Sickerwassers sowie die geochemischen Milieuverhältnisse beeinflussen:

### **Phase 1: Auswaschung leicht löslicher Salze**

Da die meisten Chloride keinen milieuhängigen Fällungsprozessen unterworfen sind, reichern sich solche Salze im Sickerwasser – in Abhängigkeit von dem verfügbaren leichtlöslichen Stoffpotential - bei der Passage durch die Halde kontinuierlich an. Insbesondere Natriumchlorid wird auf diese Weise rasch aus dem Haldenmaterial ausgewaschen. Großlysimeter mit Haldenmaterial des Steinkohlebergbaus des Ruhrkarbons zeigten, dass die Auswaschung leicht löslicher Salze bereits nach wenigen Wochen oder Monaten beendet ist /SCÖ 91/. Typisch für die erste Verwitterungsphase von Halden ist die Vormacht von Alkalimetallen im Sickerwasser, welches meist dem Natriumchlorid-Typ zuzuordnen ist. Neben Chloriden werden auch schwerer lösliche Sulfate (z.B. Gips) und Karbonate im Sickerwasser gelöst und ausgetragen.

### **Phase 2: Säureproduktion (Pyritoxidation) und Karbonatpufferung**

Durch die biologisch katalysierte Oxidation von Sulfiden und Eisen(II)Verbindungen wird Säure gebildet (vgl. Abschnitte 2.2.2 und 2.6). Beteiligt sind hier insbesondere folgende Mineralphasen:

- Eisendisulfid: Pyrit/Markasit ( $\text{FeS}_2$ )  
Metallsulfide: Arsenopyrit, Chalkopyrit, Schwermetallsulfide etc.
- Eisen(II)-Karbonate: Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) / Ankerit ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) bei Oxidation zum Eisen(III)-Hydroxid

Als Produkte dieser einen bis einige Meter tiefen Oxidationszone reichern sich im Sickerwasser zunächst vor allem Sulfat und Säure an. Eisen wird bei ausreichender Sauerstoffverfügbarkeit und Abpufferung auf pH-Werte  $> 3 - 4$  rasch als Eisenhydroxid ausgefällt.

Karbonate puffern die Säure in einem pH-Bereich zwischen pH 6,2 und pH 8,6 ab. In Halden sind hierbei insbesondere folgende Karbonatphasen von Bedeutung:

- Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Rhodochrosit ( $\text{MgCO}_3$ )

Karbonatlöslichkeit und Puffer-pH-Wert stehen in Abhängigkeit vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bzw. vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Durch Lösung dieser Minerale:

- reichern sich Calcium und Magnesium im Sickerwasser an.
- Durch den Calcium-Eintrag kommt es zur Übersättigung der Porenwässer im Haldenkörper an Gips, der ausfällt und dadurch einen Teil des Sulfates und des Calciums fixiert. Ein anderer Teil des Sulfates und Calciums kann jedoch in Konzentrationen bis zur Sättigung des Sickerwassers mit Gips ebenso wie Magnesium aus der Halde ausgetragen werden.

Neben den Lösungs- und Fällungsreaktionen finden, vor allem an den Tonmineralen, Austauschreaktionen statt. Dabei verdrängen Calcium und Magnesium die Alkalimetalle Natrium und Kalium von den Austauscherpositionen.

Typisch für den hydrochemischen Charakter der Sickerwässer während der 2. Verwitterungsphase sind daher zunächst Natriumhydrogenkarbonat- und Natrium-Sulfat-Wässer mit etwa neutralen pH-Werten. Mit zunehmender Erschöpfung der Kationenaustauschkapazität wechselt die Sickerwasserzusammensetzung allmählich zu Calcium-Hydrogenkarbonat- bzw. Calcium-Sulfat-Wasser. Im späten Stadium der Verwitterungsphase 2 können auch Magnesium-Sulfat-Wässer auftreten /WIG 91/.

Daneben können elementspezifische Ausfällungs- und Sorptionsreaktionen von Schwermetallen und anderen Spurenkomponenten (z.B. Uran/Radium/Arsen) erfolgen:

- Fällung als Hydroxide, Oxide, Karbonat, Sulfat,
- Mitfällung an Fe-Oxihydroxiden und Gips,
- Fällung von Sulfiden oder reduzierten Metallphasen
- Sorption insbesondere an Tonminerale und Eisenhydroxidphasen. Für Radium sind in Halden hohe sorptiv gebundene Anteile bekannt.



### **Phase 3: Fortschreitende Versauerung und Pufferung durch Silikate**

Übersteigt das Säureproduktionspotential in einem Haldenmaterial die Karbonatpufferkapazität, so sinkt mittel- bis langfristig der pH-Wert des Sickerwassers ab. Die Säure wird nun durch Silikate und Tonminerale abgepuffert (vgl. Abschnitt 2.3.2). Da diese Reaktionen im Vergleich zu der Karbonatlösung deutlich langsamer ablaufen, werden meist relativ rasch pH-Werte zwischen 3 und 4 erreicht.

Diese Versauerung des Sickerwassers führt zur:

- Freisetzung von Calcium und Magnesium von den Austauscherpositionen,
- Lösung des zuvor ausgefällten Gipses,
- erhöhten Mobilität von Eisen, Bildung von neuen Eisenphasen wie z.B. Jarosit,
- Freisetzung von Aluminium und Silicium aus den puffernden Tonmineralen und anderen Silikaten,
- Freisetzung von Schwermetallen und anderen Spurenkomponenten, die primär z.B. als Sulfid oder in anderer reduzierter Form vorlagen, nach oxidativer Lösung aber im karbonatgepufferten pH-Bereich noch als Mineralphasen oder sorptiv am Haldenmaterial gebunden wurden.

Aufgrund der Verdrängung von Calcium und Magnesium von den Austauscherpositionen und der fortschreitenden Pyritoxidation sind saure Calcium-Sulfat- und Calcium-Sulfat-Wässer mit pH-Werten um 4 typisch für den hydrochemischen Charakter der Sickerwässer während der 3. Verwitterungsphase.

Diese im vorangegangenen beschriebenen Prozesse in der Halde sind nicht isoliert zu betrachten, sondern erzeugen ein komplexes, interagierendes System von säureproduzierenden und puffernden Reaktionen. Die Hauptkomponenten bestimmen das Haldenmilieu und liefern über mobile Reaktionsprodukte (z.B. Sulfat, Säure) einen Betrag zum Schadstoffaustrag. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Einflussfaktoren für die Schadstofffreisetzung aus Bergehalden enthält Tab. 2.7.

Tab. 2.7: Zusammenstellung von Faktoren mit Einfluss auf die Zusammensetzung des Sickerwassers einer Halde.

<b>Lithologie</b>	<b>Reaktionspotential</b>	<b>Schüttechnik/ Morphologie</b>	<b>Wasser</b>	<b>Luft/Gas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verwitterung</li> <li>• Permeabilität/ Korngrößen- verteilung</li> <li>• Mineralbestand</li> <li>• Schadstoff- gehalt</li> <li>• anthropogener Aufberei- tungszustand</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Säureproduktion</li> <li>• Säurepufferung</li> <li>• Lösung</li> <li>• Fällungen</li> <li>• Geochemisches Milieu</li> <li>• Speziesverteilung</li> <li>• Kinetik</li> <li>• gelöstes Schad- stoffpotential</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oberflächenabfl uss</li> <li>• Erosion</li> <li>• Materialverteilung/ Innere Struktur</li> <li>• Gründung</li> <li>• Grundwasser- Spiegel</li> <li>• Haldenstandzeit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grundwasser- Neubildung</li> <li>• Oberflächen- naher Abfluss</li> <li>• Verweilzeit</li> <li>• Wasser- sättigung</li> <li>• Lösungs- prozesse</li> <li>• Stofftransport</li> <li>• Stauwasser</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sauerstoffeintrag</li> <li>• Gasmigration</li> <li>• CO<sub>2</sub> in Boden- /Haldengas</li> </ul>

Der Aufbau einer Haldenschüttung ermöglicht die Ausprägung von lokalen, eng begrenzten Bereichen mit eigenem, von der Umgebung verschiedenem geochemischen Milieu, das aus der Konkurrenz von Oxidationspotential und Pufferkapazität heraus entsteht. Für die Verwitterung der Sulfidminerale spielt vor allem das Maß der Angreifbarkeit (beeinflusst durch Lagerungsdichte, Wasser- und Luftwegsamkeit) eine Rolle.

Die für einen Haldenkörper resultierende Sickerwasserzusammensetzung und –menge bestimmt die insgesamt aus dem System ausgetragene Schadstoff-Fracht. Die hydraulischen Bedingungen in Halden führen zu zwei sich in Volumen und Zusammensetzung unterscheidenden Sickerwasserteilströmen am Haldenfuß bzw. an der Haldenbasis:

- Die Sickerwasserbewegung erfolgt vor allem in der etwa mehrere Meter mächtigen sauerstoffbeeinflussten Verwitterungszone unter der Haldenoberfläche.
- Die Sickerwässer im zentralen Haldenbereich zeichnen sich durch einen langen vertikalen Fließweg mit einer auf die ersten Meter unter der Haldenoberfläche

beschränkten Sauerstoff-Verfügbarkeit aus. Dies führt bedingt durch die geringen Wassermengen zu einer starken Anreicherung von löslichen Salzen (soweit diese primär im Haldenmaterial vorkommen) im Sickerwasser und über lange Zeiträume konstant hohen Salzfrachten.

Diese Unterschiede sind in der Regel umso ausgeprägter, je älter eine Halde ist (vorangeschrittene Setzung) und je feinkörniger und bindiger das Haldenmaterial ist. Bei einigen Halden kommt hinzu, dass aufgrund starker Unterschiede im lithologischen Inventar die geochemischen Bedingungen lokal stark wechseln. Insbesondere Halden des Steinkohlebergbaus sind oft gekennzeichnet durch eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate, wie Brandschiefer und Waschberge, wobei durch die nicht selten aufgetretenen Haldenbrände thermometamorphe Substrate wie Schlacken unterschiedlicher Art hinzukommen können.

### **3 Geochemische Modelle und Rechencodes**

#### **3.1 Historischer Abriss der Entwicklung geochemischer Rechencodes**

Seitdem Mitte der sechziger Jahre einerseits elektronische Methoden der Datenverarbeitung zur Verfügung standen und andererseits thermodynamische Daten für eine größere Anzahl von Spezies vorlagen, war es erstmals möglich, auf numerischem Wege geochemische Reaktionen in aquatischen Systemen zu simulieren. Die ersten geochemischen Rechencodes basierten auf der Ionen-Assoziationstheorie, einem heute noch verwendeten Ansatz zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den im Wasser gelösten Elektrolyten /MAT 94/. Für die Berechnung der Verteilung gelöster Spezies im Wasser bestanden zwei Modellansätze:

- das Gleichgewichts-Konstanten-Verfahren /BRI 47/, /KAN 50/ und
- das Freie-Enthalpie-Minimierungs-Verfahren /WHI 58/.

Von diesen beiden Ansätzen setzte sich das Gleichgewichts-Konstanten-Verfahren im Laufe der Zeit durch.

Zu den Programmen der ersten Generation gehören die FORTRAN-Codes SOLMINEQ (1973), SALT (Vorläufer v. EQ3, 1975) und WATEQ (Vorläufer von WATEQF, 1974). Sie erlaubten die iterative Berechnung der Spezies-Verteilung in natürlichen Wässern einschließlich der Angabe von Sättigungsindizes gegenüber ca. 100 Mineralphasen. Der Umfang an thermodynamischen Daten lag im Bereich von 200 Reaktionsgleichungen.

Anfang der achtziger Jahre entstand mit der PHREEQE-Produktfamilie eine neue Generation von Geochemie-Rechencodes, die in der Lage war, Elektronen-Bilanz-Gleichungen zu lösen, wodurch Ladungsbilanzdefizite infolge unvollständiger Analysedaten korrigiert werden konnten. Eine weitere Neuerung war, dass die geochemische Basis (vgl. Abschnitt 3.3.2) vollständig vom Programmcode abgekoppelt war, wodurch benutzerdefinierte Reaktionsgleichungen oder die thermodynamischen

Datenbanken anderer Programmfamilien verwendet werden konnten /DVWK 92/. Zusätzlich war die Modellierung von Lösungsgleichgewichten mit Festphasen möglich. In diesen Zeitraum fällt auch die Entwicklung von Massenbilanzmodellen, die zur Berechnung inverser Problemstellungen dienen. Ende der achtziger Jahre begann eine rasche Verbreitung geochemischer Rechencodes, da diese nunmehr auf Arbeitsplatzrechnern (PCs) eingesetzt werden konnten und nicht länger an Großrechenanlagen gebunden waren.

In den neunziger Jahren war es durch die Entwicklung der Programmiersprache C möglich, Programme ohne die FORTRAN-typischen Restriktionen wie Arraygrößen etc. zu erstellen und mit graphischen Oberflächen für Windows auszustatten. Weiterhin wurden Programmmodule entwickelt, die es gestatten, kinetische Prozesse (zumindest als Reaktionen 1. Ordnung) nachzubilden. Darüber hinaus begann die Entwicklung von Methoden zur Kopplung geochemischer Rechencodes mit Transportprogrammen.

### **3.2 Einsatzbereiche geochemischer Modellrechnungen**

Aufgrund der weiten Verbreitung insbesondere von universell einsetzbaren thermodynamischen Programmen wie z.B. WATEQ, PHREEQC, EQ3/6 oder MINEQL werden geochemische Rechencodes heutzutage in entsprechend vielfältigen Aufgabenbereichen eingesetzt. Hierzu gehören unter anderem:

- Nachrechnungen von Laborexperimenten zur genaueren Identifikation geochemischer Einzeleffekte
- Simulationsrechnungen zur Klärung regionaler hydrogeologischer Fragestellungen (z.B. Herkunftsanalysen von Grundwässern, Mischungen unterschiedlicher Wassertypen)
- Rechnungen zur Beurteilung oder zum Schutz der Wasserqualität bei Trinkwassergewinnungsvorhaben
- geochemische Prognoserechnungen zur Analyse des Langzeitverhaltens von Deponien und nuklearen Endlagern

- Modellrechnungen zur Sickerwasserprognose im Rahmen der Bewertung und Sanierung von Altlasten (Schadstoffschadensfälle, Halden, Tagebaue, Altlasten etc.)
- Berechnung und Prognose von Prozessen in industriellen Anlagen (z.B. bei der Abwasserreinigung)

Es wird dabei im wesentlichen auf folgende Leistungsmerkmale zurückgegriffen, die heutzutage nahezu jedes thermodynamische Rechenprogramm aufweist:

- Die Bestimmung der hydrochemischen Komposition, d.h. der Speziesverteilung und Komplexierung von Wasserinhaltsstoffen sowie die Berechnung des Sättigungsverhältnisses gegenüber Festphasen auf der Grundlage von Wasseranalysen.
- Die Berechnung der hydrochemischen Veränderung eines Wassers durch Lösungs- oder Fällungsprozesse beim Kontakt mit Fest- bzw. Gasphasen oder durch die Änderung der Milieubedingungen ( $E_H$ , pH, Temperatur).
- Die Berechnung komplexer stöchiometrischer Reaktionen durch Titrationssimulationen.
- Die Berechnung der hydrochemischen Komposition eines aus zwei oder mehreren Wässern zusammengesetzten Mischwassers.
- Die Simulation von Sorptionsprozessen und Austauschreaktionen während eines eindimensionalen Transportvorganges.
- Die Simulation der sukzessiven Veränderung der hydrochemischen Komposition eines Wassers als Folge von geochemischen Prozessen auf dem Transportweg.

### **3.3 Gliederung von Rechencodes nach den zugrundeliegenden geochemischen Modellen**

Rechencodes lassen sich hinsichtlich der implementierten Modellansätze und des daraus resultierenden Einsatzgebietes in folgende vier Gruppen gliedern:

1. Massenbilanzmodelle
2. Thermodynamische Modelle
3. Kinetische Modelle
4. Gekoppelte Geochemie- und Transportrechenmodelle

Im folgenden werden implementierte Modellvorstellungen und grundlegende Funktionsweisen der Modelltypen kurz erläutert sowie zugehörige weit verbreitete Programme vorgestellt. Anzumerken ist, dass in vielen Rechencodes mehrere der oben aufgelisteten geochemischen Modelle implementiert sind. Beispielsweise besitzt das Programm PHREEQC, welches im wesentlichen auf thermodynamischen Modellansätzen beruht, sowohl ein Modul zur inversen Modellierung, das auf einem Massenbilanzmodell basiert, als auch eine Option zur Nachbildung kinetischer Reaktionsabläufe.

#### **3.3.1 Massenbilanzmodelle**

Massenbilanzmodelle dienen zur Interpretation von Vorgängen, die zu einer Veränderung der hydrochemischen Komposition eines Wassers auf seinem Fließweg geführt haben könnten. Es handelt sich damit um inverse Fragestellungen, die durch sogenannte „Rückwärtsmodellierungen“ gelöst werden.

##### **3.3.1.1 Funktionsweise**

Ziel von inversen Massenbilanzrechnungen ist es, die Reaktionskoeffizienten von Festphasen zu ermitteln, die das Ausmaß beschreiben, in dem diese Phasen gelöst oder gefällt werden müssen, um die Veränderung der Wasserchemie zu erklären. Als Input-Daten werden zwei hydrochemische Wasseranalysen benötigt (initial und final solution), die zwei verschiedene Stellen in einem Grundwasserfließsystem repräsentieren. Weiterhin muss die geochemische Komposition einer Reihe von

Mineral- und Gasphasen angegeben werden, wobei davon ausgegangen wird, dass nur diese an den Veränderungen in der hydrochemischen Komposition der beiden Wasseranalysen beteiligt sind. Auf der Grundlage dieser Daten wird für jedes chemische Element die Anzahl transferierter Mole zwischen Mineral- bzw. Gasphasen und wässriger Phase infolge Lösungs- oder Fällungsvorgängen nach folgendem Schema berechnet:

*Anfangslösung + reagierende Festphasen → finale Lösung + sekundäre Phasen.*

Analog können auch die Anteile mehrerer Ausgangslösungen an einem Mischwasser ermittelt werden:

*a x Anfangslösung 1 + b x Anfangslösung 2 → finales Mischwasser.*

wobei *a* und *b* die Anteile (Fraktionen) der Ausgangslösungen beschreiben, aus denen sich das Mischwasser zusammensetzt ( $a+b=1$ ).

Bilanzmodelle basieren auf vergleichsweise einfachen linearen Gleichungen, die die Interaktion zwischen Gas-, Fest- und Wasserphasen beschreiben. Es handelt sich allerdings nicht um geochemische Reaktionsmodelle im engeren Sinne. Es werden reine Elementbilanzierungen durchgeführt, thermodynamische Gesetzmäßigkeiten bleiben unberücksichtigt. Thermodynamische Gleichgewichte, kinetische Reaktionen, Sättigungsverhältnisse oder Speziesverteilungen können mit Massenbilanzmodellen daher nicht ermittelt werden. Aufgrund des Fehlens von thermodynamischen Restriktionen können auch Bilanzen aus Reaktionen errechnet werden, die nach thermodynamischen Gesichtspunkten nicht möglich sind.

Wie bei allen inversen Modellen kommt das Problem der Mehrdeutigkeit der Lösung hinzu. Aus der Vorwärtsmodellierung, d.h. der Berechnung der Komposition der finalen Lösung infolge der Interaktion einer definierten Ausgangslösung mit einer Anzahl ebenfalls definierter Fest- und Gasphasen, kann lediglich ein einziges Ergebnis resultieren. Dagegen besteht bei der Rückwärtsmodellierung das Problem, dass die Veränderung der hydrochemischen Komposition des betrachteten Wassers meistens durch eine Vielzahl theoretisch möglicher Interaktionen zwischen Fest- bzw. Gasphasen und der wässrigen Phase erklärt werden kann. Welche Festphasen in der Natur tatsächlich für die hydrochemische Veränderung des Wassers verantwortlich



sind, kann durch alleinige Verwendung von Massenbilanzmodellen nicht ermittelt werden.

### **3.3.1.2 Beispiele für Massenbilanzierungs-Programme**

Viele thermodynamische Rechencodes besitzen Optionen zur inversen Modellierung mit Hilfe eines Massenbilanzmodells (vgl. Abschnitt 3.3.2). Ausschließlich auf Massenbilanzmodellen basieren dagegen die Programme BALANCE, BALNINPT und NETPATH, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

#### **BALANCE**

BALANCE wurde Anfang der achtziger Jahre vom U.S. Geological Survey (USGS) als einfaches Massenbilanzmodell zur Berechnung der Massenübergänge zwischen wässrigen und festen Phasen in FORTRAN 66 entwickelt /PAR 82/. BALANCE beinhaltet zur Erstellung und Modifikation der Input-Datei den Editor BALNINPT. Neben Mineral-Wasser-Interaktionen können auch Mischungsverhältnisse verschiedener Wässer auf der Grundlage der bekannten hydrochemischen Komposition des resultierenden Mischwassers berechnet werden. Weitere Möglichkeiten bestehen in der Berechnung von Redox-Reaktionen oder einfacher Isotopen-Gleichgewichte.

Obwohl BALANCE heutzutage als überholt gilt, ist das Programmpaket inklusive des Handbuches für ca. 300 \$ heute noch zu beziehen über:

Scientific Software Group, P.O. Box 23041, Washington, DC 20026-3041 Tel. (703) 620-9214, Fax (703) 620-6793, E-Mail: [info@scisoftware.com](mailto:info@scisoftware.com),  
<http://www.scisoftware.com>.

#### **BALNINPT**

Das Programm BALNINPT wurde 1994 aus dem Vorgängerprogramm BALANCE entwickelt. BALANCE wurde dabei grundlegend überarbeitet, das Basiskonzept wurde jedoch beibehalten. BALNINPT wurde in FORTRAN 77 geschrieben und zeichnet sich gegenüber BALANCE unter anderem dadurch aus, dass die Anzahl der betrachteten Phasen die Anzahl der Elemente übersteigen kann. Weiterhin kann von vornherein

festgelegt werden, ob Festphasen beim Kontakt mit Wasser ausfallen oder gelöst werden.

BALNINPT ist zwar beim USGS noch via Internet erhältlich (<http://water.usgs.gov/software/balninpt.html>, Download kostenlos), es wird jedoch seit Mitte der 90er Jahre nicht mehr weiterentwickelt, da es weitgehend durch die neueren USGS-Programme PHREEQC und vor allem NETPATH ersetzt wurde.

## **NETPATH**

NETPATH stellt die Weiterentwicklung der älteren Massenbilanzprogramme BALNINPT und BALANCE dar /PLU 94/. Die erste Version 1.0 wurde 1991 veröffentlicht. Die neueste Version 2.13 stammt vom Dezember 1996. Es handelt sich um ein interaktives FORTRAN 77-Programm. Das Haupteinsatzgebiet besteht in der Interpretation der hydrochemischen Veränderung eines Grundwassers durch Netto-Massenübergänge infolge geochemischer Reaktionen zwischen wässriger Phase und den Mineralphasen auf dem Fließweg.

NETPATH erlaubt Massenbilanzrechnungen für folgende Wasserinhaltsstoffe:

- Elemente: C, S, Ca, Al, Mg, Na, K, Cl, F, Si, Br, B, Ba, Li, Sr, Fe, Mn, N und P
- Isotope: C-13, C-14, S-34, Sr-87, D, O-18, N-15 und H-3.

Der Dateninput muss dabei mindestens Werte für Temperatur und pH-Wert enthalten.

Folgende Prozesse können als Ursache für den Massen-Eintrag bzw. -Entzug von chemischen Elementen in die bzw. aus der wässrigen Phase simuliert werden:

- Mineralauflösung und -ausfällung
- Ionenaustausch
- Oxidations- und Reduktionsprozesse
- Abbau organischer Verbindungen
- Gasaustausch
- Verdunstung und Verdünnung
- sowie Isotopenzerfall und -austausch.

Bei Mischwasserkalkulationen ist die Ermittlung der Mischungsverhältnisse von bis zu fünf verschiedenen Wassertypen möglich. Neben der Berechnung von Massenbilanzen sind auch Bilanzierungen von Elektronenübergängen bei Redoxreaktionen sowie von Isotopen möglich. Es werden alle möglichen Kombinationen von Festphasen (bzw. Mischwasseranteilen), die die Zusammensetzung der finalen Lösung erklären würden, im Ergebnis ausgegeben.

NETPATH kann bezogen werden über:

USGS Information Services, Box 25286, Denver Federal Center, Denver, CO 80225.

<http://water.usgs.gov/software/netpath.html> (Download kostenlos)

### **3.3.2 Thermodynamische Modelle**

Thermodynamische Modelle beruhen auf der grundlegenden Annahme einer spontanen Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes zwischen Reaktionspartnern. Berechnet wird diejenige Speziesverteilung, die in einem System, bestehend aus Fest- und Gasphasen und der wässrigen Phase, unter den gegebenen Bedingungen am stabilsten ist. Ob dieser stationäre Zustand unter den gegebenen natürlichen Verhältnissen tatsächlich je erreicht wird bzw. welche Zeit ein System benötigt, um den stabilsten Zustand anzunehmen, kann nicht ermittelt werden.

#### **3.3.2.1 Funktionsweise**

Thermodynamische Programme lösen simultan Systeme nichtlinearer Gleichungen, die sich je nach Aufgabenstellung aus folgenden Einzelgleichungen zusammensetzen:

- der Massenbilanzgleichung für jedes Einzelelement in der Lösung
- der Gleichung nach dem Massenwirkungsgesetz für jeden wässrigen Komplex
- der Berechnung der Ionenstärke
- der Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten für jede wässrige Spezies nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (vgl. Abschnitt 2.1.3) oder einer hieraus abgeleiteten Beziehung

- der Ladungsbilanzgleichung
- der Redox-Bilanzgleichung
- der Gleichgewichtsberechnung zwischen der wässrigen Phase und Fest- bzw. Gasphasen nach dem Massenwirkungsgesetz

Die einzelnen Rechenoperationen sind nachfolgend (in schematisch vereinfachter Form) am Beispiel der Berechnung der **Speziesverteilung** in der wässrigen Phase erläutert. Die dargestellte Reihenfolge der Rechenoperationen muss dabei nicht der tatsächlichen entsprechen, sondern wurde unter dem Aspekt der Übersichtlichkeit gewählt.

1. Zunächst wird ein Input-File eingelesen, welches folgende Informationen aus einer hydrochemischen Analyse enthält:

- die Konzentrationen der analysierten Wasserinhaltsstoffe, die normalerweise als freie Ionen eines Elementes nachgewiesen wurden und
- die physikochemischen Mastervariablen ( $E_H$ , pH, Temperatur, Partialdruck von  $O_2$  und  $CO_2$ ).

2. Es werden folgende fundamentale **Annahmen** zugrunde gelegt:

- Im betrachteten System ist der **Erhalt der Masse** gegeben. Dies bedeutet, dass die Summe der molaren Konzentrationen aller Spezies eines Elementes der gemessenen molaren Konzentration des Elementes (in der Regel eingegeben als Gesamtkonzentration des freien Ions) in der Wasseranalyse entsprechen muss.
- Im betrachteten System liegt ein **thermodynamischer Gleichgewichtszustand** vor. Mathematisch resultiert aus dem Gleichgewichtszustand die Bedingung, dass die GIBBS'sche Freie Enthalpie  $\Delta G$  des betrachteten geochemischen Gesamtsystems ein Minimum annimmt. Dies ist die Voraussetzung, um überhaupt eine Berechnung der Speziesverteilung auf der Grundlage thermodynamischer Daten vornehmen zu können.

3. Die **Ladungsbilanz** der Wasseranalyse wird geprüft. Hierbei muss die Summe der Produkte aus Wertigkeit und Konzentrationen aller Kationen gleich der der Anionen sein. Bei einigen Programmen (wie z.B. PHREEQC) besteht dabei die Möglichkeit, über die automatische Veränderung des pH-Wertes (Hinzufügen von  $H^+$ -Ionen bzw.  $OH^-$ -Ionen) oder der Konzentration einer vom Anwender festgelegten Ionenart ein Ladungsbilanzdefizit durch Ungenauigkeiten in der Wasseranalyse auszugleichen.
4. Aus einer Datenbank werden die zugehörigen **thermodynamischen Konstanten** eingelesen. Es handelt sich hierbei mindestens um Werte für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K^\circ$  (vgl. Abschnitt 2.1.3) und der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  (vgl. Abschnitt 2.1.2), jeweils für Standardbedingungen (25 °C; 101,324 kPa) für jede Speziationsgleichung, die angesichts der gegebenen Wasseranalyse in Frage kommt.  $K$  liegt in den Datenbanken in logarithmierter Form ( $\log K$ -Werte) vor. Darüber hinaus können zusätzlich Parameter zur Modifikation der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung bei der Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten eingelesen werden.
5. Da die Gleichgewichtskonstanten stark temperaturabhängig sind, müssen im Folgeschritt die  $\log K$ -Werte an die gemessene Temperatur der Wasseranalyse angepasst werden. Die **Temperaturkorrektur** geschieht über die VAN'T-HOFF-Gleichung (vgl. Gl. 15 in Abschnitt 2.1.3) unter Verwendung der in der Datenbank enthaltenen Werte für  $\Delta H^\circ$ . Neben der VAN'T-HOFF-Gleichung können auch ähnliche, empirisch gewonnene Beziehungen verwendet werden. Abweichend hiervon lesen die Programme SOLMNEQ und EQ3/6 bereits vorab druck- und temperaturkorrigierte Konstanten (für Temperaturbereiche zwischen 0-350 °C) aus den zugehörigen thermodynamischen Datenbanken direkt ein und interpolieren diese Werte auf die gegebene Temperatur /DVWK 92/.
6. Im nächsten Schritt erfolgt die **Berechnung der Ionenstärke  $I$** , die sich nach Gl. 10 (Abschnitt 2.1.3) aus den molaren Konzentrationen und Wertigkeiten aller Ionenarten in der Lösung ergibt.
7. Die Ionenstärke dient im nachfolgenden Schritt zur **Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten** für jede Ionenart mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung oder artverwandten Modifikationen, von denen die gebräuchlichsten in Tab. 2.1 (Gl. 11a-e) dargestellt sind.

8. Mit Hilfe der chemischen Aktivitätskoeffizienten können nunmehr die Ionenkonzentrationen aus der Analyse in chemische **Aktivitäten** (vgl. Abschnitt 2.1.3) umgerechnet werden.
9. Unter Berücksichtigung der in chemische Aktivitäten umgerechneten Daten aus der Wasseranalyse, der vorgegebenen physikochemischen Parameter und der temperaturkorrigierten Gleichgewichtskonstanten wird nun die **Speziesverteilung** unter Einhaltung der Forderung nach Massenerhalt und minimaler Gibb'scher Freier Enthalpie  $\Delta G$  im Gesamtsystem ermittelt. Zur iterativen Berechnung der hieraus resultierenden nichtlinearen Gleichungssysteme werden meist Gleichungslöser nach dem NETWTON-RAPHSON-Verfahren (GEOCHEM, MINEQL, PHREEQC) oder der *continued fraction*-Methode (WATEQ, SOLMINEQ) eingesetzt /DVWK 92/.

### 3.3.2.2 Geochemische Basis

Die große Vielzahl möglicher Spezies, die selbst bei Wasseranalysen kleinen Umfangs auftreten können, bereitet aufgrund des hohen Rechenaufwandes insbesondere in den Anfangsjahren der Entwicklung geochemischer Programme große Schwierigkeiten. Dieses Problem wurde durch die Einführung einer geochemischen Modellbasis bestehend aus Komponenten (auch Basisspezies oder *Master Spezies* genannt) gelöst. Komponenten stellen die kleinsten theoretischen Bausteine dar, durch deren Kombination eine bestimmte Anzahl an Speziationsreaktionen vollständig beschrieben wird.

Bei Berechnungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sind beispielsweise folgende Spezies relevant:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$  und  $OH^-$ . Die Vielzahl möglicher Reaktionen dieser Spezies untereinander lässt sich jedoch durch die Addition bzw. Subtraktion weniger Komponenten vereinfachen. Wählt man als Basis beispielsweise die Komponenten  $H_2O$ ,  $H^+$  und  $HCO_3^-$ , so lassen sich daraus alle weiteren Spezies (die deshalb als Sekundärspezies bezeichnet werden, Abb. 3.1) darstellen, z.B.:



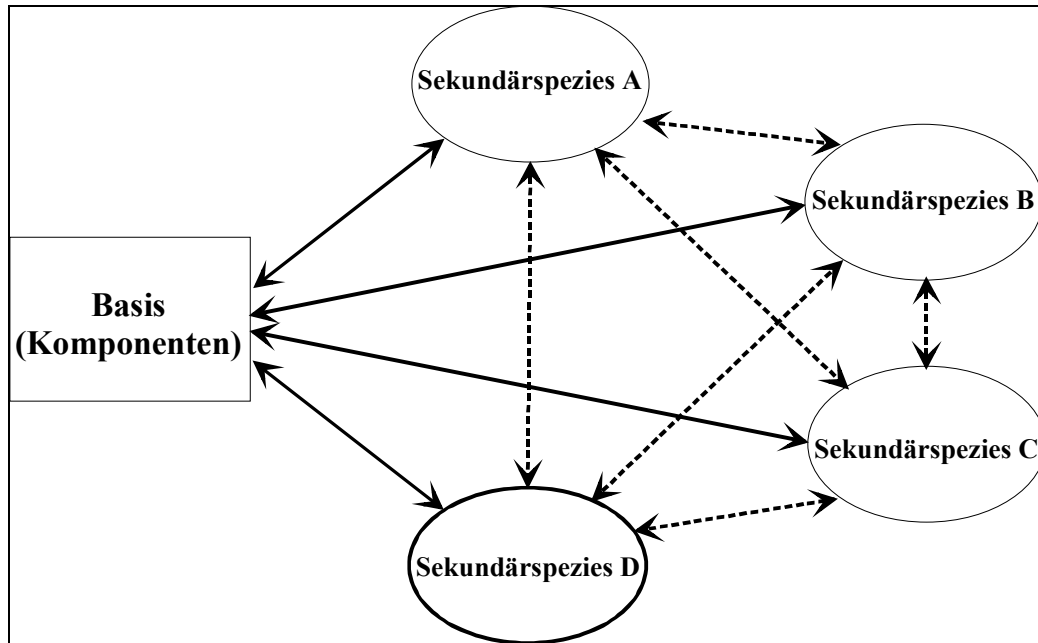


Abb. 3.1: Unabhängige (durchgezogen) und abhängige (gestrichelt) Reaktionen in einem chemischen System zwischen einer Basis und vier sekundären Spezies (A-D). Aus /HOU 99/, verändert nach /BET 96/).

Die Kombinationen von Komponenten stellen keine Reaktionsgleichungen im chemischen Sinne dar. Sie sind vielmehr Vereinfachungen zur Reduzierung des Rechenaufwandes, wodurch auch „negative Konzentrationen“ auftreten können (vgl. Gl. 63a-c). Bei vielen der heutigen geochemischen Rechencodes kann die geochemische Basis vom Anwender verändert werden, wobei jedoch einige Regeln zu beachten sind, die in /BET 96/ dokumentiert sind.

### 3.3.2.3 Beispiele für thermodynamische Programme

Programme, die auf thermodynamischen Grundlagen beruhen, stellen die größte Gruppe der geochemischen Rechencodes dar. Zu ihnen gehören weit verbreitete Entwicklungen wie die Programmfamilien WATEQ, SOLMINEQ, PHREEQE/PHREEQC, MINEQL, MINTEQA2, CHESS und EQ3/6, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

### **WATEQ-Programmfamilie**

Die erste Version WATEQ entstand bereits Anfang der siebziger Jahre /TRU 74/. Seitdem wurde der Programmcode und insbesondere die zugehörige thermodynamische Datenbank mehrfach überarbeitet und erweitert (WATEQ1-WATEQ4). Die neueste Version WATEQ4F 2.0 wurde 1990 vom U. S. Geological Survey in FORTRAN 77 entwickelt /BAL 91/, /NOR 90/. Die WATEQ4F-Datenbank wurde um die Spezies der Elemente Uran und Selen erweitert.

Die Programme der WATEQ-Familie dienen zur Berechnung der Speziesverteilung von anorganischen Ionen und Komplexen in natürlichen Wässern und zur Ermittlung des Sättigungszustandes des Wassers gegenüber einer Vielzahl von Mineralphasen. Die Berechnungen erfolgen auf der Grundlage einer gegebenen Wasseranalyse und unter Berücksichtigung der Messwerte für Temperatur,  $E_H$  und pH.

Die chemischen Aktivitätskoeffizienten werden nach der DAVIS-Gleichung (vgl. Tab. 2.1, Gl. 11e) ermittelt. Nach /NEA 96/ kann WATEQ4F für Temperaturbereiche zwischen 0 °C und 100 °C eingesetzt werden, wobei die Ergebnisunsicherheiten jedoch mit zunehmender Abweichung von der Standardtemperatur von 25 °C zunehmen. Festgelegt ist ein Standard-Druck von 1 bar. Hiervon abweichende Drücke können nicht als Eingangsparameter eingegeben werden. Das Programm ist für Ionenstärken bis 0,7 (Meerwasser) geeignet. Die Lösung der nicht-linearen Gleichungssysteme wird nach der *continued fraction*-Methode vorgenommen.

Im Vergleich zu anderen thermodynamischen Rechencodes ist der Leistungsumfang von WATEQ4F relativ begrenzt. Sorptionsprozesse, z.B. durch Oberflächenkomplexierung, können ebenso wenig wie kinetische Prozesse modelliert werden. Lange Zeit fehlte auch ein geeignetes Eingabeprogramm zur Erstellung und Modifikation der Input-Daten. Dieses Problem wurde Anfang der neunziger Jahre durch die Entwicklung des Preprozessors WQ4FINPT, der zusammen mit WATEQ4F bezogen werden kann, gelöst.

Demgegenüber zeichnet sich die mitgelieferte gleichnamige thermodynamische Datenbank durch einen relativ hohen Überarbeitungsstand und einen großen Umfang an thermodynamischen Daten, auch zu selteneren Spurenelementen, aus (vgl. Abschnitt 3.4.1.2). Ein weiterer Vorteil ist, dass die Datenbank nicht fest mit dem



Programmcode verbunden ist, sondern als ASCII-Datei auch von anderen thermodynamischen Rechencodes (z.B. PHREEQC) eingelesen werden kann.

WATEQ4F kann inklusive Datenbank, Preprozessor WQ4FINPT und Dokumentation bezogen werden über:

USGS Information Services, Box 25286, Denver Federal Center, Denver, CO 80225.

<http://water.usgs.gov/software/wateq4f.html> (Download kostenlos)

## **SOLMINEQ**

SOLMINEQ wurde in den achtziger Jahren vom U. S. Geological Survey für hydrogeologische Fragestellungen in der Erdölindustrie entwickelt. Das Programm wurde aber bald darauf auch zur Berechnung der Speziesverteilung in oberflächennahen Wässern eingesetzt /DVWK 92/. 1988 erhielt SOLMINEQ eine interaktive DOS-Benutzeroberfläche (SOLMINEQ88/PCShell) und gehörte damit zu den wenigen benutzerfreundlichen Programmen dieser Zeit. Die neueste Version SOLMINEQ 95 enthält eine fest angebundene Datenbank, in der thermodynamische Daten für mehr als 200 Festphasen und 200 anorganische und organische aquatische Spezies enthalten sind.

Mit Hilfe von SOLMINEQ können folgende Berechnungen durchgeführt werden /DVWK 92/:

- Mischungen zweier Wässer
- Gleichgewichtsberechnung von Calcit, Dolomit oder Siderit über den pH-Wert oder den CO<sub>2</sub>-Partialdruck
- Gleichgewichtsberechnung Wasser/Festphasen
- Berechnung des theoretischen Partialdruckes von Gasen (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), die bei der Messung der Wasserprobe bereits entwichen waren
- Fraktionierung der Gase CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S in Öl- und Wasseranteil
- Ionenaustausch und Sorption durch Festphasen
- Evaporation (Verdunstung)

Durch lineare Interpolation zwischen thermodynamischen Daten, die für verschiedene Temperaturen vorliegen, können Rechnungen für Temperaturbereiche zwischen 0 °C und 350 °C vorgenommen werden. Vorteilhaft ist die Berücksichtigung der Druckabhängigkeit thermodynamischer Konstanten. Es können Drücke zwischen 1 und 1000 bar vorgegeben werden /DVWK 92/. Die nichtlinearen Gleichungssysteme werden ähnlich wie bei WATEQ durch die *continued-fraction*-Methode berechnet.

Eine aktuelle Bezugsadresse des USGS für SOLMINEQ 95 konnte nicht ermittelt werden. Jedoch ist die Vollversion SOLMINEQ88/PCShell für \$500 erhältlich bei Alberta Research Council, P.O. Box 8330, Edmonton, Alberta T6H 5X5, Canada. Übersichtsinformationen zum Programm und Bestellformulare können unter der Internetadresse <http://www.arc.ab.ca/envtec/et/geochem/geoaqu.htm> abgerufen werden.

## **MINEQL**

Die erste Version von MINEQL wurde Mitte der siebziger Jahre gezielt für kleine Rechenanlagen vom Massachusetts' Institut of Technology (MIT) entwickelt (Speicherbedarf 16-17 kB), wodurch zunächst nur einfache geochemische Problemstellungen bearbeitet werden konnten. In der Folgezeit wurde MINEQL mehr und mehr auch für komplexere geochemische Aufgabenstellungen erweitert.

Die neueste Version MINEQL+ wurde als kommerzielles Programm von der Firma Environmental Research Software (ERS) entwickelt. MINEQL+ zeichnet sich durch eine sehr anwenderfreundliche Windows-Menüführung aus. Berechnungen können ausschließlich durch Dateneingabe gesteuert werden, die Beachtung einer speziellen Eingabesyntax entfällt daher. Gleichwohl sind Modifikationen (z.B. durch die Erstellung eigener thermodynamischer Datenbanken) durchaus möglich. Die numerischen Berechnungsverfahren wurden mit einigen Modifikationen weitgehend von der Ursprungsversion MINEQL des MIT übernommen.

Die thermodynamischen Daten entstammen vorwiegend der Datenbank MINTQA2 der US-Behörde EPA (Environmental Protection Agency). Der Datenbestand wurde jedoch um eine Vielzahl chemischer Komponenten erweitert. Einsetzbar ist die Programmfamilie MINEQL/MINEQL+ für Temperaturbereiche von 0-50 °C und Ionenstärken <0.5 M.

MINEQL+ ist modular aufgebaut. Es besteht aus 5 Teilprogrammen:

- dem *Tableau Tool*, einer Art Tabellenkalkulationsprogramm, welches zum Erstellen der Eingabe-Datei dient
- dem *MultiRun-Manager*, der zur Durchführung von Sensitivitätsanalysen oder automatisierten Titrationsrechnungen verwendet werden kann
- 5 *Calculation Wizards* mit denen zum Beispiel die Behandlung des pH-Wertes (fest oder automatisch aus der  $H^+$ -Konzentration oder dem Ladungsbilanzausgleich berechnet), des  $CO_2$ -Systems (offen oder geschlossen) oder eine Erweiterung oder Modifikation thermodynamischer Daten vorgenommen werden kann
- dem *Graphics-Manager*, einem Postprozessor, mit dessen Hilfe die Ergebnisdarstellung in Diagrammform vorgenommen wird
- sowie dem *Output-Manager*, der die Ergebnisdarstellung in Form von Datentabellen steuert (Abb. 3.2)

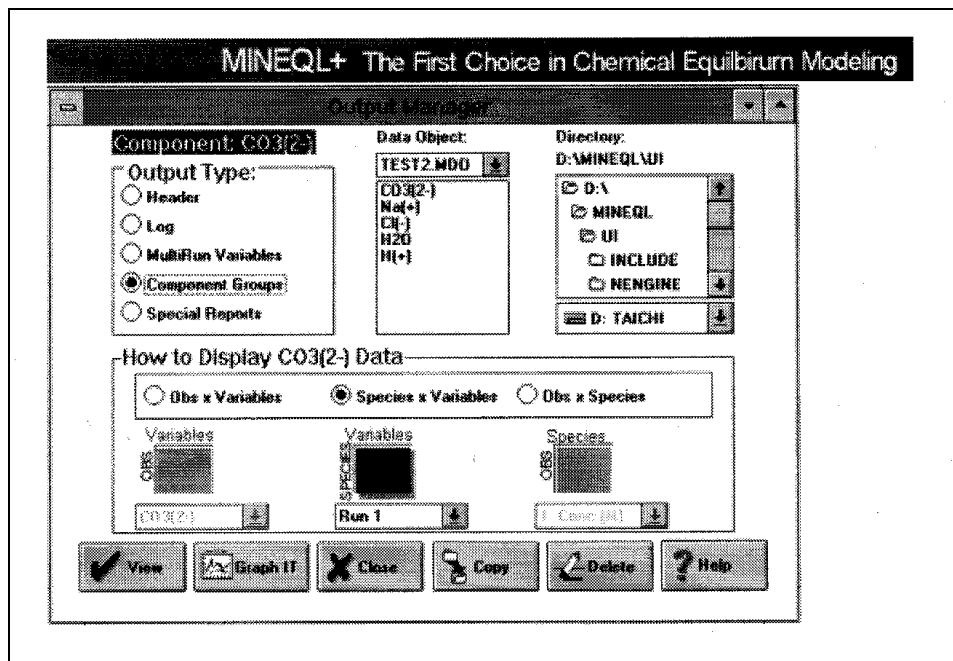


Abb. 3.2 Windows-Oberfläche von MINEQL+ am Beispiel des Output-Managers.

Aufgrund der sehr übersichtlichen, intuitiven Menüführung eignet sich MINEQL+ insbesondere für Anfänger auf dem Gebiet der geochemischen Modellierung. Gleichzeitig birgt die leichte Handhabung aber eine gewisse Gefahr, da der Anwender

nur wenig veranlasst wird, sich mit den Berechnungsverfahren und dem implementierten geochemischen Modell seines Programms auseinander zusetzen.

MINEQL+ für Windows 3.1/NT kann für \$500 bei

Environmental Research Software, 16 Middle Street, Hallowell, ME 04347 USA ,

Tel.: ++1-207-622-33402, FAX ++1-207-622-3340 erworben werden. Informationen

unter <http://www.mineql.com/mineql.html>. In jedem Fall empfehlenswert ist der Test der

Demoversion: <http://www.mineql.com/download.html>

## **MINTEQA2**

MINTEQA2 wurde von der US-Umweltschutzbehörde Environmental Protection Agency (EPA) zur Berechnung der Speziesverteilung zwischen gelösten, adsorbierten und festen Phasen bei thermodynamischen Gleichgewichtszuständen entwickelt. Die Dateneingabe wird mit Hilfe eines separaten interaktiven Preprozessors PRODEFA2 vorgenommen.

MINTEQA2 zeichnet sich unter anderem durch einen großen Umfang an implementierten Sorptionsmodellen aus. Verfügbar sind

- das KD-Modell
- das Freundlich Modell
- das Langmuir-Modell
- das Ionenaustausch-Modell sowie
- die Oberflächenkomplexierungsmodelle Konstante-Kapazitäts-, Triple-Layer- und Diffuse-Layer-Modell

Die gleichnamige Datenbank enthält mehrere hundert Datensätze zu 79 anorganischen Elementen und Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen und zu 31 organischen Verbindungen (Amine, Citrate, Phthalate, EDTA etc.). Thermodynamische Konstanten zu Oberflächenkomplexierungsprozessen sind mit Ausnahme einiger Daten zu Oberflächenprozessen zwischen Eisenoxiden und Schwermetallen nicht in der Datenbank enthalten. Die thermodynamischen Daten können vom Anwender problemlos modifiziert oder erweitert werden. Die MINTEQA2-Datenbank ist nicht fest in das Programm integriert. Dadurch kann sie auch zusammen mit anderen

Rechencodes verwendet werden. Sie gehört beispielsweise auch zum Lieferumfang von PHREEQC.

Programm, Datenbank und Preprozessor können für \$ 275 bei Scientific Software Group, P.O. Box 23041 Washington, DC 20026-3041 Tel.: (703) 620-9214, Fax: (703) 620-6793, E-Mail: [info@scisoftware.com](mailto:info@scisoftware.com), erworben werden. Informationen zum Programm und zur Bestellung können unter der Internetadresse

[http://www.scisoftware.com/products/minteqa2\\_overview/minteqa2\\_overview.html](http://www.scisoftware.com/products/minteqa2_overview/minteqa2_overview.html)

abgerufen werden.

### **EQ3/6**

EQ3/6 besteht aus einer Reihe von Rechencodes und den zugehörigen Datensätzen und wurde an der Northwestern University für die Modellierung von Meerwasser-Basalt-Wechselwirkungen hydrothermalen Systeme mittelozeanischer Rücken Mitte der 70er Jahre entwickelt. Da EQ3/6 somit für Gesteins/Wasser-Wechselwirkungen in hochtemperierten salinaren Systemen geeignet ist, sind Berechnungen im Temperaturbereich von 0 °C bis 300 °C und die Anwendung von PITZER-Gleichungen möglich. Seitdem wurde das Programmpaket vom Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) kontinuierlich weiterentwickelt. Das Programm ist in FORTRAN 77 geschrieben. Die folgende Programmbeschreibung bezieht sich auf die Version 7.0 (1992) /WOL 92/. Inzwischen sind neuere Versionen (8.x) verfügbar.

Das EQ3/6 Programmpaket besteht aus den folgenden Komponenten:

- EQ3NR Speziations-Löslichkeits-Berechnung
- EQ6 Reaktionspfad-Berechnung mit Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen oder Mischung von Lösungen
- EQ6PT Datenfile Preprozessor
- EQLIB Rechenprogramm Bibliothek
- 5 thermodynamische Datensätze (vgl. Abschnitt 3.4.1.2)

Mittels der **Speziations-Löslichkeits-Berechnung** (EQ3NR) wird der chemische und thermodynamische Zustand der Lösung unter Verwendung der analytischen Input-

Daten und theoretischer Annahmen beschrieben. Bei der Berechnung werden thermodynamische Gleichgewichte, chemische Aktivitätskoeffizienten, Ionenpaare und Komplexierungen einbezogen. Das Modell berücksichtigt, dass in den meisten natürlichen Systemen thermodynamische Ungleichgewichte vorliegen. Dafür sind allerdings zusätzliche analytische Daten (auch Reaktionsraten) erforderlich.

Als Ergebnis werden zum einen Speziations-Daten (Konzentration und chemische Aktivität) und zum anderen Sättigungsindizes für die verschiedenen im System möglichen Reaktionen angegeben. Viele dieser Berechnungen sind auch als inverse Modellierungen möglich.

**Das Reaktionspfad-Modul** (EQ6) beschreibt die Entwicklung des Reaktionssystems. Dies kann aus einer wässrigen Lösung und Mineralen oder aus Mischungen von zwei Lösungen bestehen. Neben den Veränderungen der Lösungszusammensetzung wird die Bildung von Produkt-Mineralen bestimmt. Änderungen der Temperatur können berücksichtigt werden.

Die schrittweisen Reaktionsraten einer solchen dynamischen Berechnung werden dabei als irreversible Reaktionen vom Nutzer vorgegeben. Dies ist sowohl über die Angabe von relativen Raten der Einzelreaktionen zur Veränderung des Gesamtsystems möglich, als auch über den Bezug zu einer Zeitvariablen. Ohne den Bezug zu einer Zeitachse erfolgen die Berechnungen in Form eines zeitunabhängigen Titrationsprozesses.

Der **Datenfile Preprozessor** (EQ6PT) überprüft Zusammensetzung, Ladung und Reaktionskoeffizienten der Eingabedaten auf Konsistenz und passt die chemische Aktivitätskoeffizienten und die Gleichgewichtskonstanten der gewählten Temperatur an. Für die weiteren Berechnungen wird so ein neuer Datensatz erstellt.

Die verfügbaren **thermodynamischen Daten** reichen oftmals für die Beschreibung universeller Reaktionssysteme nicht aus. Keine Datenbasis ist für alle erforderlichen chemischen Elemente vollständig. Das Konzept des EQ3/6 Programmpaketes zur Kompensation dieses Umstandes besteht darin, dem Nutzer für verschiedene Fragestellungen geeignete Datensätze zur Verfügung zu stellen. Dahinter steht die Ideologie, intern konsistente Datensätze einer absoluten Vollständigkeit der Einzeldaten vorzuziehen. EQ3/6 stellt 5 Datenbanken zur Verfügung, unter denen der

Nutzer den unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung bestgeeigneten für die Berechnung zu wählen hat (vgl. Abschnitt 3.4.1.2).

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Anpassungen des Modells für die Anwendung im Bereich nuklearer Endlagerung, saurer Flutungswässer, gering radioaktiver Abfälle und chemischer Abfälle eingearbeitet. Die aktuellen Weiterentwicklungen beziehen sich auf den Oberflächenchemismus, die Kinetik von Minerallösung und –ausfällung sowie die Kopplung mit 1-D-Transport.

Das Programmpaket kann über die folgende Adresse bezogen werden: Technology Transfer Initiatives Program, L-795; Attn: Diana (Cookie) West; Lawrence Livermore National Laboratory; P.O. Box 808, Livermore, CA 94550; Tel.: (510) 423-7678, Fax: (510) 422-6416. Informationen zum Programm sowie die Manuals (pdf files) können über die Internetadresse

<http://www-ep.es.llnl.gov/www-ep/esd/geochem/eq36.html#Manuals> abgerufen werden.

### **PHREEQE/PHREEQC-Familie**

Die Programme der PHREEQE/PHREEQC-Familie gehören zu den am weitesten verbreiteten geochemischen Rechencodes. Die erste Version PHREEQE 1.0 wurde im Jahr 1980 vom U.S. Geological Survey (USGS) in FORTRAN 66 entwickelt /PAR 80/. Von Anfang an zeichnete sich PHREEQE gegenüber den anderen damals gebräuchlichen Programmen dadurch aus, dass die geochemische Basis vollständig vom Programmcode entkoppelt war, wodurch der Anwender eigene Reaktionsgleichungen zusammen mit den zugehörigen Konstanten vorgeben konnte. Ein weiterer Vorteil war, dass errechnete Wasserzusammensetzungen abgespeichert werden und für weitere Modellrechnungen neu eingelesen werden konnten. Bis zum Erscheinen der Nachfolgerversion PHREEQC im Jahr 1995 wurde PHREEQE nahezu jährlich verbessert und in seinem Leistungsumfang erweitert.

PHREEQE gestattet die folgenden Berechnungen /DVWK 92/:

- Ausgleich von Ladungsbilanzdefiziten in Wasseranalysen über frei definierbare Ionen oder den pH-Wert
- Mischung zweier Wässer unterschiedlicher hydrochemischer Zusammensetzung
- Titration einer Lösung in frei definierbaren Schritten

- Gleichgewichtseinstellung eines Wassers mit verschiedenen Mineralen
- Hinzufügen bzw. Entfernen von Ionen aufgrund einer Reaktionsgleichung
- Hinzufügen bzw. Entfernen von Ionen aufgrund einer Reaktionsgleichung bis zur Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes mit einer Festphase
- Einfluss von Temperaturänderung auf das Reaktionsgeschehen

Aufgrund der weiten Verbreitung wurde PHREEQE in einem weiten Aufgabenfeld eingesetzt. Eine ausführliche Erläuterung der Leistungsfähigkeit des Programms anhand vieler verschiedener Fallbeispiele wird in /DVWK 92/ gegeben.

PHREEQE ist heutzutage noch beim USGS über die Internetadresse <http://water.usgs.gov/software/phreeqe.html> in der Version 2.4 erhältlich. Das Programm gilt jedoch seit dem Erscheinen der Nachfolgeversion PHREEQC als überholt, wodurch seit Juni 1994 keine Erweiterungen oder Modifikationen mehr vorgenommen wurden.

Neben der Standard-Version PHREEQE wurden modifizierte Versionen für besondere Aufgabenstellungen entwickelt. Hierzu gehören beispielsweise das Programm PHRQPITZ /PLU 88/, welches durch die Berechnungen der chemischen Aktivitätskoeffizienten über PITZER-Gleichungen für hochmineralisierten Lösungen bei Ionenstärken  $> 0,7 \text{ M}$  einsetzbar ist (<http://water.usgs.gov/software/phrqpitz.html>), und PHREEQM /APP 99/ zur Durchführung eindimensionaler reaktiver Transportrechnungen unter Berücksichtigung der Dispersion.

Im Jahr 1995 erschien die erste Version des Nachfolgeprogrammes **PHREEQC**, welches vollständig neu in der Programmiersprache C geschrieben wurde. Eine gründliche Überarbeitung wurde am Gleichungslöser vorgenommen. Darüberhinaus wurde der Leistungsumfang erheblich erweitert. Hierzu gehören:

- die Möglichkeit, bei Speziationsrechnungen die Verteilung von redoxsensitiven Elementen unter Berücksichtigung ihres Valenzstatus zu berechnen
- die Modellierung von Ionenaustausch- und Oberflächenkomplexierungsreaktionen
- die Modellierung von Reaktionen mit einem Gasgemisch bei vorgegebenem Druck



- die Berechnung der Veränderung der Wassermasse in der gelösten Phase aufgrund von Reaktionen und Transportprozessen
- die Simulation des eindimensionalen reaktiven Transportes in Form eines Kaskadenmodells
- die Berücksichtigung von Analyseungenauigkeiten bei inversen Modellrechnungen.

Ende 1999 erschien die derzeit neueste Version **PHREEQC 2.0**. Das Programm wurde gegenüber der Version 1 um folgende zusätzliche Leistungsmerkmale erweitert:

- Simulation des eindimensionalen reaktiven Transportes unter Berücksichtigung von Dispersions- und Diffusionsprozessen
- Berechnung kinetischer Reaktionen auf der Grundlage von Reaktionsraten, die vom Anwender in der Programmiersprache BASIC vorgegeben werden
- die Modellierung der Bildung bzw. Auflösung von nichtidealen binären und idealen Multikomponenten-Festphasenmischungen (*solid solutions*)
- die Möglichkeit, die Veränderung der Anzahl an Oberflächen- oder Austauscherplätzen in Abhängigkeit von der Ausfällung- bzw. Auflösung der betreffenden Festphase zu berücksichtigen
- die Durchführung von Mol-Bilanzierungsrechnungen für Isotope bei inversen Problemstellungen
- die Erweiterung der Parameteranzahl zur Steuerung der Konvergenz des Gleichungslösers
- die Verbesserung der Spezifikation des Inhaltes der Ausgabedatei und ihr Export für gängige Windows-Tabellenkalkulationsprogramme
- einen integrierten BASIC-Interpreter, über den ein weites Feld von Möglichkeiten eröffnet wird, anwenderspezifische Problemstellungen zu definieren und zu berechnen

Die Auswahl der Rechenoptionen und der Programmablauf wird durch die Vorgabe von Befehlen, die durch untergeordnete Optionen genauer spezifiziert werden, gesteuert. Befehle, Optionen und Daten können unter Beachtung weniger Syntaxvorschriften in eine ASCII-Datei eingegeben werden.

Im folgenden wird anhand der wichtigsten Befehlswörter ein Überblick über die Leistungsmerkmale und Einsatzbereiche von PHREEQC 2.0 gegeben.

### **Vorgabe von Anfangsbedingungen**

SOLUTION	Definition der hydrochemischen Zusammensetzung einer wässrigen Phase über die Eingabe einer Wasseranalyse
SOLUTION_SPREAD	Einlesen der hydrochemischen Zusammensetzung einer wässrigen Phase aus einer bestehenden Tabelle (Alternative zu SOLUTION)
GAS_PHASE	Definition der Art und Eigenschaften (Druck, Anfangsvolumen und -temperatur) von Gasphasen
EQUILIBRIUM_PHASES	Eingabe von Festphasen, die mit Lösungen bis zum Erreichen bestimmter Sättigungsindizes ins Gleichgewicht gesetzt werden sollen
EXCHANGE	Vorgaben zur Simulation von Ionenaustauschprozessen
SURFACE	Parametereingabe und Modellauswahl zur Definition von Oberflächenkomplexen, die mit einer wässrigen Phase reagieren

### **Auswahl von Rechenoptionen**

TRANSPORT	Parametereingabe für reaktive 1D-Transportrechnungen (Länge und Anzahl der Zellen, Anzahl und Länge der Zeitschritte, Dispersivitäten, Diffusionskoeffizienten, Randbedingungen, Fließrichtung, Stagnationszonen ohne Wasserbewegung)
ADVECTION	Parametereingabe für reaktive 1D-Transportrechnungen ohne Berücksichtigung von Dispersion, Diffusion und

	Stagnationszonen (Entspricht der TRANSPORT-Option bei früheren PHREEQC-Versionen)
MIX	Definition der Anteile, mit denen zwei oder mehrere Wässer gemischt werden sollen
INVERSE_MODELING	Definition der Eingangsparameter für Massenbilanzrechnungen (initiale und finale Lösungszusammensetzungen, Festphasen, Unsicherheitsparameter)
KINETICS	Eingaben zur Steuerung kinetischer Simulationen (Festphase, Anfangsmasse, Zeitschrittlänge und –anzahl, Parameter aus dem BASIC data block in RATES)
RATES	Eingabe von BASIC-Statements zur Definition von Reaktionsraten zur Simulation kinetischer Reaktionen (Voraussetzung für den Gebrauch non KINETICS)
REACTION	Definition irreversibler Reaktionen, durch die festgelegte Mengen eines Stoffes der Lösung entzogen bzw. zugegeben werden
INCREMENTAL_REACTION (erweiterte REACTION-Option):	Definition irreversibler Reaktionen, durch die zeitlich variierende Mengen eines Stoffes der Lösung entzogen bzw. zugegeben werden. Für jeden Zeitschritt kann eine festgelegte Anzahl von Mol transferriert werden
REACTION_TEMPERATURE	Vorgabe eines bestimmten Temperaturwertes für jeden Reaktionszeitschritt (In Zusammenhang mit den Optionen ADVECTION, KINETICS und REACTION)
SOLID_SOLUTIONS	Definition der Art und des Anteils von Komponenten, aus denen sich eine Festphasenmischung ( <i>solid solution</i> ) zusammensetzt

**Vorgabe von anwenderdefinierten stöchiometrischen und thermodynamischen Parametern sowie Definition der Komponenten der geochemischen Basis**

**SOLUTION\_SPECIES** Individuelle Vorgabe der stöchiometrischen Faktoren, der thermodynamischen Konstanten  $\log(K^\circ)$  und  $\Delta H^\circ$  für gelöste Spezies sowie der Konstanten für die Temperaturkorrektur

**PHASES** Individuelle Vorgabe der stöchiometrischen Faktoren, der thermodynamischen Konstanten  $\log(K^\circ)$  und  $\Delta H^\circ$  einer Festphase für Lösungs/Fällungsreaktionen sowie der Konstanten für die Temperaturkorrektur

**EXCHANGE\_SPECIES** Individuelle Vorgabe der stöchiometrischen Faktoren, der thermodynamischen Konstanten  $\log(K^\circ)$  und  $\Delta H^\circ$  eines Austauschers sowie der Konstanten für die Temperaturkorrektur

**SURFACE\_SPECIES** Individuelle Vorgabe der stöchiometrischen Faktoren, der thermodynamischen Konstanten  $\log(K^\circ)$  und  $\Delta H^\circ$  eines Oberflächenkomplexes sowie der Konstanten für die Temperaturkorrektur

**SOLUTION\_MASTER\_SPECIES**  
Individuelle Vorgabe der Komponenten zur Definition der geochemischen Basis für gelöste Spezies einschließlich der Angabe des Molekulargewichtes und der Alkalinität

**EXCHANGE\_MASTER\_SPECIES**  
Individuelle Vorgabe der Komponenten zur Definition der geochemischen Basis für Austauschreaktionen

**SURFACE\_MASTER\_SPECIES**  
Individuelle Vorgabe der Komponenten zur Definition der geochemischen Basis für Oberflächenkomplexierungsreaktionen

### **Ausgabe-Optionen und Steuerung des Gleichungslösers**

KNOBS	Steuerung des Gleichungslösers bei Konvergenzproblemen
SAVE	Abspeichern des letzten Rechenschrittes (z.B. der errechneten Speziesverteilung einer Lösung)
PRINT	Spezifikation und Beschränkung des Inhalts des Ausdruckes
SELECTED_OUTPUT	Spezifikation und Beschränkung des Inhalts der Ausgabedatei
END	Markierung des Endes einer Rechnung bzw. eines Rechenschrittes

Wie alle Rechencodes des USGS ist PHREEQC kostenlos erhältlich und kann unter der Internetadresse <http://water.usgs.gov/software/phreeqc.html> heruntergeladen werden.

### **Benutzeroberflächen**

Ein Nachteil von PHREEQE bestand lange Zeit im Fehlen einer leistungsfähigen Benutzeroberfläche. Zwar wurden in der Vergangenheit von verschiedenen Institutionen einfache Oberflächen für DOS entwickelt (z.B. FREAKIN /DVWK 92/). Erst seit Oktober 1997 steht jedoch eine auf Windows-Standard basierende interaktive graphische Benutzeroberfläche PHREEQCI zur Verfügung, in der die PHREEQC-Version 1.6 integriert ist. PHREEQCI ermöglicht es, menügesteuert Eingabedateien zu generieren und zu editieren, Simulationläufe zu starten sowie Ergebnisse der Rechnungen zu betrachten. Sämtliche Features von PHREEQC 1.6 können so interaktiv im Rahmen einer Benutzeroberfläche bearbeitet werden. Die Oberfläche zeichnet sich durch eine Trennung von Field Editor und Line Editor aus. Ersterer enthält eine übersichtliche Menüsteuerung zur Parametereingabe, der Auswahl der Rechenoption (z.B. MIX, REACTION, TRANSPORT, SOLUTION, EXCHANGE) und zur Eingabe thermodynamischer Daten. Im Field Editor werden die Eingaben in alphanumerischer Form dargestellt und können manuell editiert werden.

PHREEQC kann unter der Internetadresse  
<http://water.usgs.gov/software/phreeqc.html>  
 heruntergeladen werden.

Seit 1999 existiert PHREEQC for Windows, eine PHREEQC 2.0-Version mit Windows-Oberfläche. Die Menüsteuerung der Programmoptionsauswahl und der Dateneingabe (Abb. 3.3) ist zwar weniger benutzerfreundlich gestaltet als bei PHREEQCI, vorteilhaft ist jedoch die erstmalige Integration eines Tabellenblattes und eines Diagrammblattes. Hierdurch ist es möglich, anwenderspezifizierte Ergebnisdaten - z.B. Konzentrationsänderung an einem Ort als Funktion der Zeit - aufzulisten bzw. graphisch darzustellen. Die Ergebnisdaten können problemlos in Tabellenkalkulationsprogramme wie Excel kopiert werden, was die weitere Auswertung und graphische Darstellung der Ergebnisse erheblich vereinfacht.

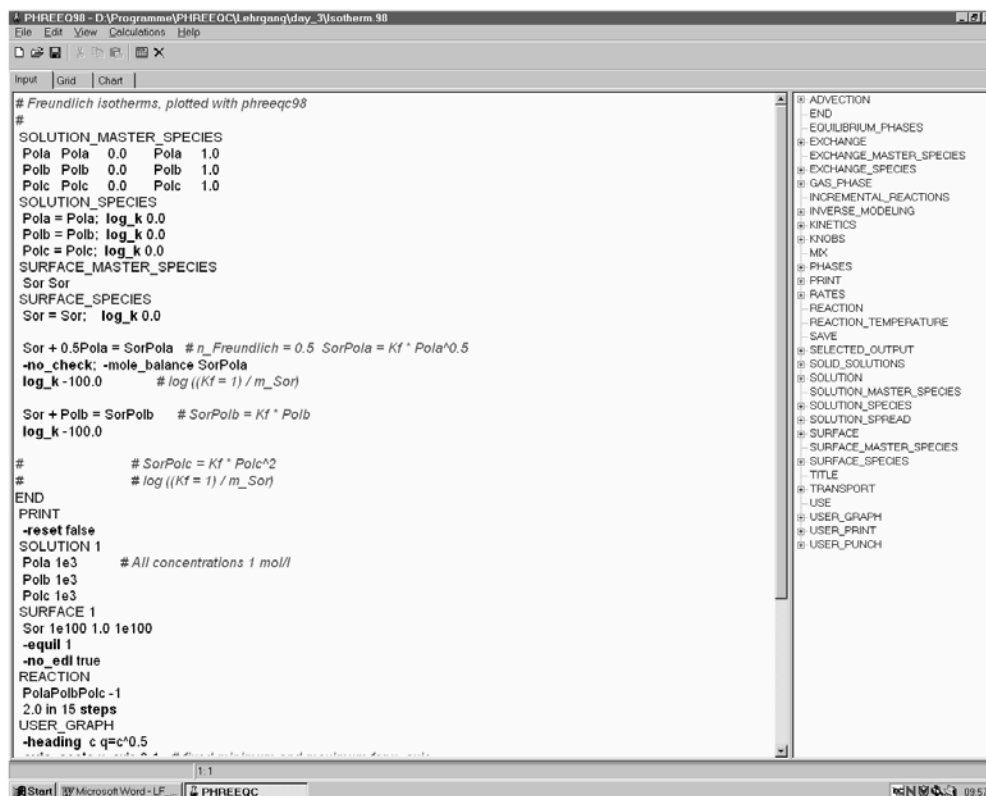


Abb. 3.3: Graphische Benutzeroberfläche PHREEQC for Windows.

PHREEQC for Windows kann zusammen mit der integrierten Programmversion PHREEQC 2.0 als Freeware kostenlos unter der Internetadresse

<http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html>

heruntergeladen werden.

## **CHESS**

Das thermodynamische Speziationsprogramm CHESS wurde von J. van der Lee, CIG-École de Mines, Paris, in der Programmiersprache C++ entwickelt. CHESS zeichnet sich gegenüber vielen anderen Geochemie-Codes durch eine sehr hohe Flexibilität bei der Behandlung von Oberflächenkomplexierungsvorgängen (*multi-site* und *multi-surface*-Modelle) und die Möglichkeit zur Berechnung der Stabilität von Kolloiden aus. Neben thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen können kinetisch kontrollierte Prozesse bei Auflösungs- oder Ausfällungsvorgängen von Festphasen simuliert werden. Der gültige Temperaturbereich der thermodynamischen Daten wird mit 0-300 °C angegeben. Durch das graphische Interface JCHESS (Abb. 3.4) verfügt CHESS über ein hohes Maß an Benutzerfreundlichkeit und Bedienungssicherheit. Weitere Informationen sowie des Programmhandbuch können von folgender Internetseite heruntergeladen werden:

<http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/chess/index.html>.

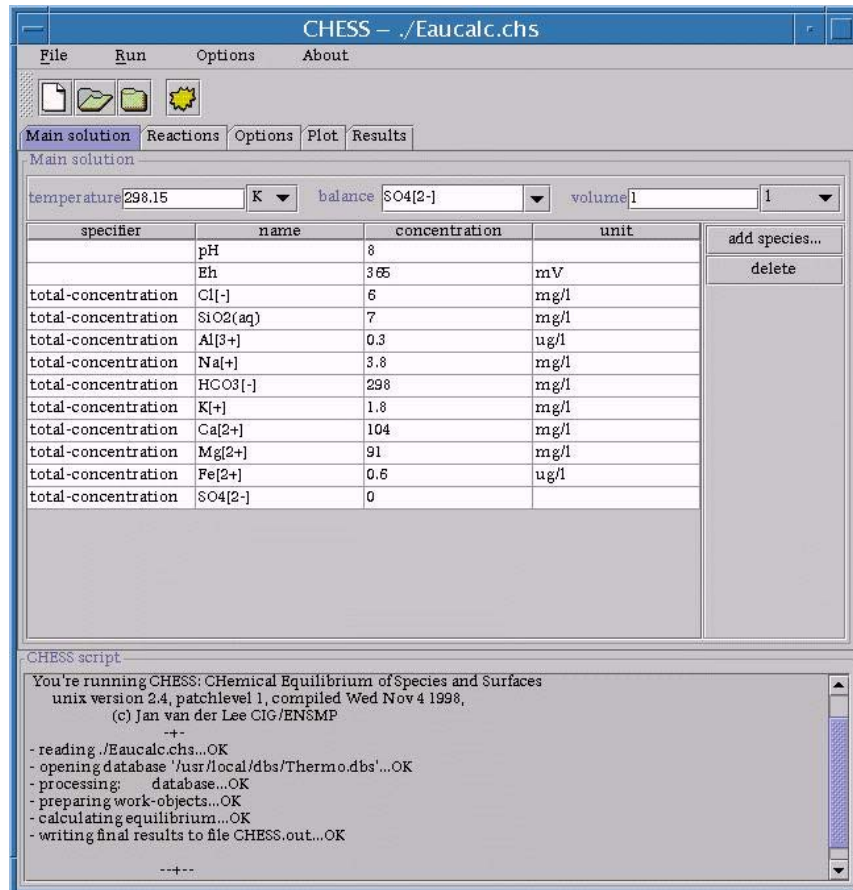


Abb. 3.4: Graphisches Interface von CHES.

### 3.3.3 Kinetische Modelle

#### 3.3.3.1 Funktionsweise

Aufgabe kinetischer Modelle ist es, Reaktionsverläufe als Funktion der Zeit nachzubilden. Bei vielen Reaktionen nimmt eine anfänglich große Reaktionsgeschwindigkeit mit hohem Stoffumsatz immer mehr ab, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Ein einfaches Beispiel für derartige dynamische Vorgänge ist die Auflösung eines leichtlöslichen Minerals nach Kontakt mit zunächst gering mineralisiertem Wasser (Abb. 3.5). Nach anfänglich hohen Lösungsraten vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die zunehmende Aufsättigung der Lösung und der damit verbundenen Verringerung des Konzentrationsgradienten beständig, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, bei dem sich Lösung und



Ausfällung die Waage halten und von der Nettobilanz her kein Umsatz mehr zu verzeichnen ist.

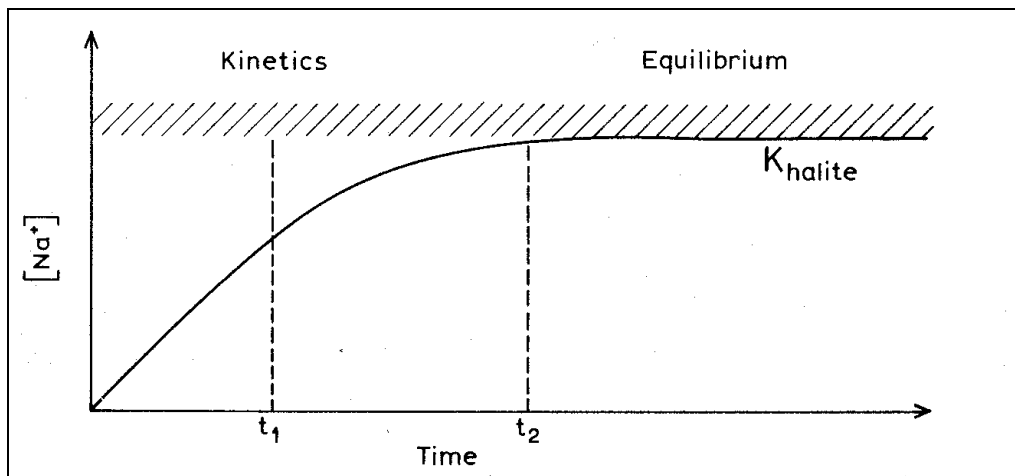


Abb. 3.5: Kinetische und stationäre Phase (Gleichgewichtszustand) am Beispiel der zeitlichen Entwicklung der  $Na^+$ -Konzentration im Wasser bei der Auflösung von Steinsalz (aus /APP 99/).

Die Simulation kinetischer Prozesse erfordert die vorherige Definition von Ratengesetzen (vgl. auch Abschnitt 2.1.4.3). Durch die Vorgabe einer Rate, die üblicherweise die Einheit  $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$  besitzt, wird im Gegensatz zu thermodynamischen Modellen pro Rechenzeitschritt nur ein bestimmter Reaktionsumsatz zugelassen. Zu beachten ist, dass es sich bei Ratengesetzen (mit Ausnahme des radioaktiven Zerfalls) in aller Regel um empirisch gewonnene mathematische Beziehungen handelt, die in der Regel aus Laborversuchen abgeleitet wurden. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass es sich bei natürlichen Feststoffen in den seltensten Fällen um reine Phasen handelt. Hierdurch bestehen bei den Reaktionsgeschwindigkeiten große material- und standortspezifische Unterschiede.

Da der überwiegende Teil der Ratengesetze an bestimmte Reaktionen unter den gegebenen Versuchsbedingungen angepasst wurde, existiert eine Vielzahl unterschiedlicher mathematischer Formulierungen. Insofern müssen die Ausführungen im folgenden auf einige gebräuchliche Formen von Ratengesetzen bei Abbau-, Lösungs- und Fällungsreaktionen beschränkt bleiben.

Eine sehr einfache Form eines Ratengesetzes erster Ordnung kann für den mikrobiellen Abbau organischer Substanz oder bei radioaktivem Zerfall angesetzt werden:

$$\frac{dm}{dt} = -\lambda C \quad (\text{Gl. 64}).$$

mit  $dm/dt$ : zeitabhängige Konzentrationsänderung,  $\lambda$ : Abbau- bzw. Zerfallskonstante in [1/a] C: Konzentration an organischer Substanz bzw. des Radionuklides.

Die Auflösung bzw. Ausfällung einer festen Phase führt zur Konzentrationszunahme bzw. -abnahme einer entsprechenden Spezies  $i$  in der wässrigen Phase. Da sich der Massentransfer zwischen beiden Phasen im Verlauf der Reaktion verändert, ist die Konzentrationsänderung  $dm$  der gelösten Spezies  $i$  eine Funktion der Zeit  $t$ :

$$\frac{dm_i}{dt} = c_i R \quad (\text{Gl. 65}).$$

mit  $c_i$  stöchiometrischer Koeffizient der Spezies  $i$  bei der kinetischen Reaktion,  $R$ : Gesamtrate der kinetischen Reaktion.

Die Gesamtrate der Reaktion setzt sich zusammen aus der (stoff)spezifischen Rate  $r$  [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ], dem Verhältnis der Mineraloberfläche  $A$  [ $\text{m}^2$ ] zur Zeit des Reaktionsbeginns und der Menge an Lösungsmittel [ $\text{kg H}_2\text{O}$ ], sowie dem Verhältnis der Masse  $m$  der Festphase zu einem bestimmten Zeitpunkt und der Ausgangsmasse  $m_0$ :

$$R = r \frac{A}{V} \left( \frac{m}{m_0} \right)^n \quad (\text{Gl. 66}).$$

Durch den Faktor  $(m/m_0)^n$  können Veränderung im  $A/V$ -Verhältnis während der Mineralauflösung und selektive Lösungsvorgänge berücksichtigt werden. Bei gleichförmiger Auflösung ist  $n = 2/3$  [PAR 99]. Die spezifische Rate  $r$  ist gleich der Reaktionsrate  $R$ , wenn sämtliche Reaktionspartner in Einheitskonzentrationen (z.B. 1 mol/l) vorliegen

Häufig wird die spezifische Rate  $r$  ausgedrückt als:

$$r = k_1 \left( \left( 1 - \frac{IAP}{K_L} \right)^\sigma \right) \quad (\text{Gl. 67})$$

wobei  $k_1$  eine empirisch gewonnene, reaktionsspezifische und temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante ist.  $\sigma$  ist ein Koeffizient, der sich auf die Stöchiometrie bei der Bildung aktivierter Komplexe bezieht. Normalerweise ist  $\sigma = 1$ . Das Verhältnis von Ionenaktivitätsprodukt  $IAP$  und der Löslichkeitskonstante  $K_L$  gibt den Sättigungsgrad der Lösung gegenüber dem betrachteten Mineral an. Dieser Term beschreibt die thermodynamische Kontrolle der Reaktion: Bei Übersättigung ist der Quotient  $>1$  und  $r$  (Gl. 67) bzw.  $R$  (Gl. 66) werden negativ. Dies bedeutet, dass es zur Ausfällung der betrachteten Festphase kommt, wodurch die entsprechende gelöste Spezies dem wässrigen System entzogen wird. Im Gleichgewichtszustand ist der Quotient aus chemischen Ionenaktivitätsprodukt und der Löslichkeitskonstante gleich Null, wodurch die spezifische Rate und die Gesamtreaktionsrate entfallen. Infolge fehlenden Netto-Stoffumsatzes liegt in diesem Fall keine kinetische Steuerung der Reaktion vor, sondern das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand.

### 3.3.3.2 Beispiele für kinetische Rechencodes

Das Angebot von Rechencodes, welche die Möglichkeit zur Modellierung kinetischer Prozesse bieten, ist derzeit noch deutlich geringer als das von thermodynamischen Programmen. Einige der unter Abschnitt 3.3.2 vorgestellten thermodynamischen Programme besitzen Module zur Simulation kinetischer Prozesse im Ungleichgewicht. Hierzu gehören unter anderem EQ3/6, die aktuelle PHREEQC-Version 2.0 und CHEQMATE (vgl. Abschnitt 3.3.4.2).

Primär zur Behandlung kinetischer Problemstellungen wurde das Programm PATHARC.96 vom Alberta Research Council entwickelt. PATHARC.96 verwendet kinetische Reaktionsraten, die in der zugehörigen kinetischen Datenbank PATH.ARC.DAT (vgl. Abschnitt 3.4.2) enthalten sind. Die Hauptaufgabe des Programmes liegt in der Modellierung von kinetischen Prozessen bei Auflösungs- und Ausfällungsvorgängen von Festphasen unter Berücksichtigung der absoluten Zeit. Sowohl Ausgangsstoffe als auch Reaktionsprodukte können dabei im Ungleichgewicht mit der wässrigen Phase stehen. Zur Auswertung der Ergebnisse steht ein Grafik-Tool

mit einer Windows-ähnlichen DOS-Oberfläche zur Verfügung. Übersichtsinformationen und Bestellformulare können unter der Internetadresse

<http://www.arc.ab.ca/envtec/et/geochem/path.htm>

abgerufen werden.

### 3.3.4 Gekoppelte Modelle (reaktiver Transport)

Gekoppelte Modelle stellen eine Kombination geochemischer Modelle und der physikalischen Transportgleichung dar. Es handelt sich dabei sowohl um geochemische Rechencodes, die eine erweiterte Option für eindimensionale Transportsimulation unter Berücksichtigung von Advektion, Diffusion und Dispersion aufweisen als auch um numerische Kopplungen zwischen geochemischen Rechencodes und bestehenden mehrdimensionalen Transportsimulationsprogrammen.

Die numerische Behandlung gekoppelter Problemstellungen ist sehr aufwändig. Je nach Art der Kopplung zwischen dem Transport- und dem chemischen Modell können numerische Instabilitäten, nicht adäquate Lösungen oder aber bezüglich des Speicherplatzes und/oder der Rechenzeit nicht mehr handhabbare Problemstellungen auftreten. Insofern stellen derartige Problemstellungen besonders auch eine Herausforderung für die Forschung auf dem Gebiet der Numerik dar.

#### 3.3.4.1 Funktionsweise

Zur Simulation des reaktiven Transportes wird die Transportgleichung, bestehend aus einem advektiven Term  $-\bar{v}_n \nabla c$ , einem dispersiv-diffusiven  $\nabla(\bar{D}_H \nabla c)$  Term und dem Retardationsfaktor  $R_D$ , um einen reaktiven Stoffterm  $S^*$  erweitert.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{R_D} \left[ -\bar{v}_n \nabla c + \nabla(\bar{D}_H \nabla c) \right] + S^* \quad (Gl. 68)$$

Mit Hilfe von  $S^*$  werden Konzentrationsänderungen beschrieben, die aufgrund chemischer Reaktionen zusätzlich zur Konzentrationsänderung durch physikalische Transportvorgänge (einschließlich Retardation) stattfinden. Für die Lösung der

gekoppelten Reaktions-Transportgleichung kommen heutzutage zwei Gruppen von Ansätzen zur Anwendung:

1. Bei direkt-gekoppelten Lösungsverfahren werden die partiellen Differentialgleichungen der physikalischen Transportterme als auch die algebraischen Gleichungen der reaktiven Terme  $S^*$  kombiniert und in einem Schritt simultan gelöst. Hierzu gehören das *Mixed Differential and Algebraic Equation-Verfahren* (DAE) und der *Direct Substitution Approach* (DSA) /YEH 89/. Beide Ansätze haben den Nachteil hoher Nichtlinearität. Dies führt selbst bei kleineren Problemstellungen zu extremen Matrizengrößen, aus denen wiederum ein sehr hoher Rechenaufwand resultiert.
2. Dieses Problem wird durch Verfahren umgangen, die den physikalischen Transport und den reaktiven Term in zwei getrennten Schritten berechnen. Hierzu gehört unter anderem der *Sequential Iteration Approach* (SIA) /YEH 89/, bei dem die Berechnungen der Transportterme und des Reaktionsterms durch einen Iterationsschritt getrennt werden. Zunächst wird durch Eliminierung des Reaktionsterms der rein-physikalische Transport simuliert. Das hierdurch entstandene chemische Ungleichgewicht zwischen den transportierten gelösten Inhaltsstoffen und den immobilen reaktiven Phasen wird im Folgeschritt durch ein Reaktionsmodell (i.d.R. ein thermodynamischer Rechencode) quantifiziert. Hieraus werden Korrekturterme errechnet, die wiederum in den nächsten Iterationsschritt der physikalischen Transportrechnung eingesetzt werden, um diese im Hinblick auf die chemisch bedingten Konzentrationsänderungen zu „berichtigen“. Ein Beispiel für das SIA-Verfahren ist das Programm CHEQMATE von AEA-Technology.

Eine andere Methode zur getrennten Berechnung der Transport- und Reaktionsterme ist das *Operator-Split-Verfahren*, welches unter anderem im Programm PHREEQC 2.0 implementiert ist /PAR 99/. Hierbei wird zunächst der advective Term der Transportgleichung berechnet und nachfolgend der zugehörige reaktive Korrekturterm. Anschließend folgt die Berechnung des dispersiv-diffusiven Terms und - im Unterschied zum SIA-Verfahren - eine erneute reaktive Korrektur. Der Vorteil dieser numerisch etwas aufwändigeren Methode liegt in der Verringerung unerwünschter numerischer Dispersion.

### 3.3.4.2 Beispiele für gekoppelte Rechenprogramme

#### **CHEQMATE**

CHEQMATE (*CHemical EQUilibrium with Migration and Transport Equations*) wurde Ende der achtziger Jahre von der britischen AEA Technology in Harwell zur Modellierung von geochemischen Systemen in heterogenen Medien entwickelt. Das Programm wurde zunächst zur Studie der Entwicklung geochemischer Prozesse in nuklearen Endlagern eingesetzt. Mit Hilfe von CHEQMATE kann die Entwicklung der hydrochemischen Zusammensetzung der wässrigen Phase und des Inventars an Festphasen als Funktion der Zeit und des Ortes simuliert werden. Es handelt sich um eine Kopplung eines eindimensionalen Transportprogramms zur Berechnung der Ionenmigration mit dem thermodynamischen Chemie-Code HARPHRQ, einer Weiterentwicklung von PHREEQE. Beide Teile werden nach dem SIA-Verfahren iterativ gekoppelt, was die Berechnung auch komplexerer Problemstellungen (z.B. Sensitivitätsanalysen) zulässt. Kinetische Prozesse können simuliert werden. Nach /NEA 96/ zeichnet sich das Programm durch eine hohe Flexibilität und einfachen Gebrauch aus. Das Programm ist kommerziell erhältlich bei AEA Technology, Informationen können unter

[http://www.aeat.co.uk/waste-disp/weg\\_chem.htm#cheqmate](http://www.aeat.co.uk/waste-disp/weg_chem.htm#cheqmate)

abgerufen werden.

#### **TReAC**

TReAC dient zur Simulation des mehrdimensionalen reaktiven Schadstofftransportes. Es handelt sich um ein Transport-Reaktionsmodell mit einer Schnittstelle zu den Grundwasserströmungsprogrammen FLOWPATH und MODFLOW. TReAC liest aus den Output-Dateien der Strömungsprogramme die errechneten Grundwasser-Potentialhöhen bzw. DARCY-Geschwindigkeiten ein und übernimmt die Modelldiskretisierung und die hydraulischen Parameter für die nachfolgenden Transportrechnungen. Kern des Programms ist ein Transportcode, der nach dem numerisch sehr stabilen *random-walk*-Verfahren /KIN 87/ arbeitet. Angeschlossen sind vier Programm-Module zur Simulation von Sorptionsprozessen (Isothermenmodelle nach HENRY, FREUNDLICH und LANGMUIR), des radioaktiven Zerfalls, des Transportes in geklüfteten Medien (double porosity-Ansatz) und geochemischer Wechselwirkungen. Als Geochemie-Modul wurde der Code PHREEQE implementiert. In Abhängigkeit vom

Hauptspeicherplatz können bis zu 20 Masterspezies definiert werden. Nach jedem Transportschritt wird ein PHREEQE-Eingabefile mit den jeweils (physikalisch) errechneten Konzentrationen jeder Zelle erzeugt. PHREEQE wird als Subprozess gestartet. Nach der Berechnung des geochemischen Gleichgewichtszustandes wird die PHREEQE-Ausgabedatei von TReAC eingelesen und eine Korrektur der durch den Transportschritt ermittelten Konzentrationswerte vorgenommen. TReAC besitzt keinen eigenen Postprozessor, jedoch eine Ausgabe-Schnittstelle für die Programme MATHEMATICA und SURFER. Im Hinblick auf eine vertiefende Beschäftigung mit TReAC sei auf /NIT 97/ verwiesen.

## **TENSIC**

Das Programm TENSIC wurde von der Geocontrol GmbH in Gera in Zusammenarbeit mit der Wismut GmbH zur Berechnung von langzeitlichen Freisetzungen von Schadstoffen infolge geochemischer Prozesse (z.B. Verwitterung) in Bergbauhalden entwickelt. TENSIC stellt ein gekoppeltes Zweiphasenströmungs-Mehrmigranten-Stofftransportmodell der Aerationzone dar. Folgende Haldeneigenschaften können dabei berücksichtigt werden:

- Verschiedene Sickerwasserteilströme/-verweilzeiten
- Mineralbestand (71 Mineralphasen)
- Verteilung von Porenwasserkonzentrationen zu Beginn der Modellsimulation
- Migrationsbedingungen der Gasphase
- Raumzeitliche Variation der Konzentrationen der Gasphase

Berechnet werden Entwicklungen der Sickerwasserzusammensetzung (Konzentration, Fracht), wobei durch Variation der o.g. Parameter die Wirkungsweise verschiedener Abdeckvarianten prognostiziert und verglichen werden kann.

Die Eichung erfolgt im wesentlichen über reale Sickerwasserdaten und Säulenexperimente. Bei der Anwendung des Modells auf reale Halden wurden Skalierungsfaktoren für die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse ermittelt, die standortspezifische Gegebenheiten (z.B. Mineralverfügbarkeit) für die Reaktionskinetik berücksichtigen. Spezifiziert wurde das Programm insbesondere zur Prognose der in Haldenkörpern fortschreitenden Oxidationsfront.

Für die Transportberechnungen werden Gleichungen zur Zweiphasenströmung Gas-Wasser verwendet. Als Randbedingungen gehen Klimadaten des Standortes (Niederschlag, relative Luftfeuchte, Luftdruck, Temperatur) ein. Aufbauend auf dem Geschwindigkeitsfeld wird der Stofftransport (Konvektions-Diffusionsgleichung) für 25 Migranten in der flüssigen Phase und 2 Migranten für die gasförmige Phase ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) berechnet. Wechselwirkungen zwischen der flüssigen, gasförmigen und festen Phase können bestimmt werden.

Zur Quantifizierung der chemischen Wechselwirkungen innerhalb der flüssigen Phase werden z.Z. 145 lösliche chemische Spezies berücksichtigt. Zur Berechnung der chemischen Aktivität wird die DAVIS-Gleichung verwendet.

In dem Modell können die folgenden chemischen Prozesse simuliert werden:

- Säurebildung durch chemisch/biologische Oxidation von Sulfidmineralen
- Lösung von Uran, Radium und Schwermetallen
- Neutralisation der Säure durch Karbonate und Hydroxide des Haldeninventars
- Ausfällung von Eisen(III)Hydroxid und Mangan(II), Mangan(IV)-Mischhydroxiden
- Gipsfällung und Rücklösung
- Ausfällungsreaktionen von Uran, Radium und Schwermetallen (z.B. als Hydroxid oder Karbonat, Mitfällung von U mit Gips, Einbau von Ra in das Kristallgitter von Erdalkalisulfaten)
- Sorptionsprozesse von Uran, Radium und Schwermetallen (als Oberflächenkomplexbildung an amorphem Fe(III)Hydroxid)
- Eh-pH-Wert-Veränderungen
- Verbrauch von  $O_2$  und Bildung und Verbrauch von  $CO_2$  in der flüssigen und gasförmigen Phase

Das Programm wird eingesetzt bei: Geocontrol, Umwelttechnische Beratung GmbH, Heinrich-Laber-Straße 11, 07548 Gera, Tel. 0365/56428



### 3.4 Datenbanken

#### 3.4.1 Thermodynamische Datenbanken

##### 3.4.1.1 Inhalt

Thermodynamische Datenbanken enthalten z.T. mehrere hundert Datensätze, die zur Bestimmung der Speziesverteilung und Minerallöslichkeiten, aber auch zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen einer Festphase gegenüber gelösten Ionen und Komplexen dienen. Jeder dieser Datensätze besteht mindestens aus folgenden Elementen, dargestellt am einfachen Beispiel der Fällungsreaktion von Calciumkarbonat:

1. der **Reaktionsgleichung**:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$
2. den dekadischen Logarithmus der **Gleichgewichtskonstante** nach dem Massenwirkungsgesetz bei 25 °C:  $\log K = 3,224$  mit

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{3,224}$$

Zu beachten ist, dass sich vermeintlich geringe Unterschiede bei den  $\log K$ -Werten exponentiell auf die Gleichgewichtskonstanten auswirken; ein Umstand der bei dem Vergleich thermodynamischer Daten berücksichtigt werden muss.

3. der **Änderung der Standardreaktionsenthalpie**  $\Delta H$ , welche die Änderung des Energieinhaltes eines chemischen Systems bei Reaktionen unter Standardbedingungen bei 25 °C beschreibt.

Darüber hinaus können folgende weitere Parameter in der Datenbank enthalten sein:

- Konstanten zur Modifikation der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung
- Austauscherkonstanten (Selektivitätskoeffizienten) zur Simulation von Ionenaustauschvorgängen nach dem Massenwirkungsgesetz (vgl. Abschnitt 2.4.1)

- Konstanten für weak- und strong-binding sites zur Simulation von Oberflächenkomplexierungsvorgängen (vgl. Abschnitt 2.4.2)

### **3.4.1.2 Beispiele für thermodynamische Datenbanken**

#### **WATEQ4F-Datenbank**

Die WATEQ4F-Datenbank zeichnet sich durch einen großen Umfang an thermodynamischen Daten zu Haupt- und vor allem Spurenelementen aus. Seit dem Erscheinen der ersten Datenbank WATEQ im Jahr 1974, wurde der Datenbankinhalt mehrfach überarbeitet und erheblich erweitert. Die aktuelle Version der WATEQ4F-Datenbank enthält thermodynamische Daten zu 371 gelösten Spezies und 318 Festphasen. Der Temperaturbereich der thermodynamischen Daten liegt zwischen 0 °C und 100 °C. Nach /NEA 96/ ist jedoch mit zunehmenden Unsicherheiten zu rechnen, je weiter der zu modellierende Temperaturbereich weit von der Standardtemperatur von 25 °C entfernt liegt.

Besonders vorteilhaft für die vorliegende Aufgabenstellung ist die relativ großen Anzahl von Daten zu Uran-Spezies. Hier liegen Daten zu insgesamt 47 gelösten Uranspezies und 29 uranhaltigen Festphasen vor. Nach /USGS 99/ stammen die thermodynamischen Daten für Uran aus der Datenbank der NEA /WAN 92/ oder aus /LAN 78/ und können damit als entsprechend qualitativ hochwertig angesehen werden. Nach /NEA 96/ wurden die thermodynamischen Daten nach kritischer Überprüfung aus Literaturwerten zusammengestellt, wobei auf interne Konsistenz geachtet wurde. Soweit möglich wurden Laborexperimente zur Verifizierung herangezogen.

Die Datenbank ist nicht fest mit dem Rechencode WATEQ4F verbunden, sondern liegt als ASCII-Datei vor und kann so von anderen geochemischen Rechenprogrammen verwendet werden. Sie ist frei verfügbar und beispielsweise im Lieferumfang von PHREEQC enthalten.

Die WATEQ4F-Datenbank kann zusammen mit dem zugehörigen Rechencode WATEQ4F und dem Preprozessor WQ4FINPT bezogen werden über:

USGS Information Services, Box 25286, Denver Federal Center, Denver, CO 80225.

<http://water.usgs.gov/software/wateq4f.html> (DOWNLOAD kostenlos)

## **SOLMINEQ**

Die Datenbank SOLMINEQ ist fest in das zugehörige Rechenprogramm SOLMINEQ 95 integriert. Es liegen thermodynamische Daten für mehr als 200 Festphasen und 200 anorganische und organische aquatische Spezies vor. Die  $\log K$ -Werte und Komplexierungskonstanten wurden aus der Literatur entnommen. Die thermodynamischen Daten liegen in Tabellenform mit Werten für Temperaturen von 0-350 °C vor. Bei den Rechnungen wird der entsprechende Wert durch lineare Interpolation für die jeweils aktuelle Temperatur ermittelt /DVWK 92/. Nach /NEA 96/ werden die thermodynamischen Daten durch Datenbankmanager geprüft. Ein ausführlicher Bericht zum Datenbankinhalt enthält /KAH 95/.

## **HATCHES**

Die Datenbank HATCHES (HArwell/Nirex Thermodynamic Database for Chemical Equilibrium Studies) wurde von der britischen AEA Technology in Harwell zur Modellierung radiochemischer Prozesse in nuklearen Endlagern entwickelt /CRO 91/. Dementsprechend sind eine Vielzahl thermodynamischer Daten zu Actiniden (U, Th, Pu, Np, Am, Cm) und Spaltprodukten (u.a. Cs, Ru, Tc, Sr) enthalten. Insgesamt weist HATCHES einen Datenbestand zu etwa 1500 wässrigen Spezies und ca. 900 Festphasen auf. Als sogenannte *stand alone*-Datenbank besitzt HATCHES keinen angeschlossenen Rechencode, die Datenbank kann aber in Verbindung mit den Rechencodes PHREEQE und EQ3/6 sowie den AEA-Entwicklungen CHEQMATE und HARPHRQ eingesetzt werden. HATCHES besteht aus zwei getrennten Dateien für aquatische Spezies und Festphasen, die im DBASE(III)-Format vorliegen.

Nach /NEA 96/ weisen die thermodynamischen Daten einen sehr hohen Qualitätsstand auf. Strenge Auswahlkriterien und eine beständige Erweiterung der Datenbank beim Vorliegen neuer verbesserter Daten aus Experimenten führten dazu, dass HATCHES einen hohen Verifizierungsstand und ein hohes Maß an interner Datenkonsistenz aufweist. Auch die Dokumentation der Datenherkunft und der zulässigen Anwendungsbereiche gilt als hervorragend /NEA 96/. Zusätzlich zu einer ausführlichen Dokumentation der Datenherkunft wird in der Datenbank neben den Einträgen für die thermodynamischen Daten ein Feld REFERENCES geführt, das die zugehörige Literaturquelle angibt, aus der die Daten übernommen wurden.

HATCHES kann bezogen werden über

AEAT Environment, Culham, Abingdon, Oxfordshire, OX14 3DB,

E-mail: [environment-help1@aeat.co.uk](mailto:environment-help1@aeat.co.uk)

### **MINEQL/PSI-Datenbank**

Die Standard-Datenbank des MIT-Programms MINEQL wurde vom Schweizer Paul Scherer Institut auf die Belange geochemischer Fragestellungen zu nuklearen Endlagern erweitert. Sie enthält thermodynamische Daten zu 1807 aquatischen Spezies und Komplexen, 415 Mineralphasen und 7 Gasen. Der Schwerpunkt liegt auf der Radionuklidchemie und der organischen Komplexbildung. Die Daten wurden weitestgehend der Literatur entnommen. Der zulässige Temperaturbereich liegt zwischen 0 °C und 60 °C. Nach /NEA 96/ sind allerdings 20 % der Daten nicht temperaturkorrigiert. Die MINEQL/PSI-Datenbank kann zusammen mit den Rechencodes PHREEQE/PHREEQC und MINEQL verwendet werden.

### **EQ3/6-Datenbanken**

Das Programmpaket EQ3/6 enthält 5 Datenbanken, die für verschiedene Aufgabenstellungen jeweils ausgewählt werden können (Tab. 3.1). Die Datensätze unterscheiden sich hinsichtlich der Ermittlung der chemischen Aktivitätskoeffizienten bzw. hinsichtlich der Art und Anzahl der Spezies. Die Datensätze „com“, „sup“ und „nea“ beruhen auf der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung und gelten somit nur in relativ verdünnten Lösungen. Die „hmw“ und „pit“ Datensätze berücksichtigen die PITZER-Gleichung und können auch bei hohen Ionenstärken eingesetzt werden. Darin sind jedoch weniger chemische Komponenten berücksichtigt.

Tab. 3.1: Hauptcharakteristika der Datensätze von EQ3/6, Version 7.0.

Datensatz	Quelle	Aktivitätskoeffizient Gleichung	Temperaturbereich	Anzahl Elemente	Anzahl Basispezies	Anzahl wässriger Spezies	Anzahl reine Minerale	Anzahl Solid-solutions	Anzahl Gas-Spezies
com	GEMBOCHS (LLNL)	Erweiterte Debye-Hückel	0-300°C	78	147	852	886	12	76
sup	SUPCRT92	Erweiterte Debye-Hückel	0-300°C	69	105	315	130	0	16
nea	NEA	Erweiterte Debye-Hückel	0-300°C	32	50	158	188	0	76
hmw	Harvie, Möller, Weare (1984)	Pitzer	nur 25°C	9	13	17	51	0	3
pit	Pitzer (1979)	Pitzer	0-100°C	52	62	68	381	0	38

Genauere Informationen zu den Datensätzen (und die in Tab. 3.1 enthaltenen Literaturzitate) können dem Manual zu EQ3/6 entnommen werden.

Die Datenbanken können zusammen mit dem Programmpaket EQ3/6 über die folgende Adresse bezogen werden: Technology Transfer Initiatives Program, L-795; Attn: Diana (Cookie) West; Lawrence Livermore National Laboratory; P.O. Box 808, Livermore, CA 94550; Tel.: (510) 423-7678, Fax: (510) 422-6416. Informationen zum Programm sowie die Manuals (pdf files) können über die Internetadresse

<http://www-ep.es.llnl.gov/www-ep/esd/geochem/eq36.html#Manuals>

abgerufen werden.

### **CHEMVAL-Datenbank**

Basierend auf dem EU-Projekt CHEMVAL wurde Mitte der neunziger Jahre die CHEMVAL-Datenbank von einer Arbeitsgruppe, an der mehrere europäische Institutionen beteiligt waren, im Auftrag der EU erstellt. Entsprechend den Vorgaben des CHEMVAL-Projektes sollten die thermodynamischen Daten ein Höchstmaß interner Konsistenz und Einsatzbreite aufweisen. Bis heute wurde die Datenbank mehrfach erweitert und überarbeitet, so dass nunmehr die aktuelle Version 6 zur Verfügung steht. Sie enthält Daten zu 650 gelösten Spezies und 350 Festphasen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Chemie der Aktiniden in natürlichen Wässern. Dagegen sind die Daten zu einigen Schwermetallspezies und organisch-

geochemischen Verbindungen unvollständig /NEA 96/. Die thermodynamischen Datensätze wurden nach kritischer Prüfung der Literatur entnommen. Einsetzbar sind sie für Temperaturen von 0-100 °C. Durch die Verwendung von PITZER-Koeffizienten kann die Datenbank für einen weiten Ionenstärkebereich eingesetzt werden. CHEMVAL kann zusammen mit den Codes PHREEQC, EQ3/6 und MINEQL verwendet werden und ist als public domain kostenlos erhältlich, unter anderem unter der Internetadresse

<http://chess.ensmp.fr/ch-dbs.html>.

### **NEA-TDB-Datenbank**

Seit 1986 existiert das internationale *Thermodynamical Database* (TDB)-Projekt der NEA (Nuklear Energy Agency), einer Unterorganisation der OECD. Die Ziele dieses internationalen Vorhabens sind

- die Schaffung einer umfassenden, intern konsistenten, international anerkannten und qualitätsgesicherten thermodynamischen Datenbank für ausgewählte chemische Elemente von sicherheitsrelevanter Bedeutung bei der Endlagerung nuklearer Abfälle
- die Bereitstellung der Daten für alle Angehörigen der OECD-Mitgliedsstaaten
- die Pflege und Aktualisierung bisheriger Datenbestände sowie ihre Publikation (unter anderem im Internet) sowie
- die Förderung des Informationsaustausches zu den betreffenden Aktivitäten der OECD-Mitgliedsstaaten

Im Rahmen des TDB-Projektes werden thermodynamische Daten aus der Literatur einer kritischen Begutachtung (reviews) durch mehrere internationale Expertengremien unterzogen. Bisher wurden umfangreiche Daten zu den Spezies folgender Elemente veröffentlicht:

- anorganische Verbindungen von Uran
- anorganische Verbindungen von Americium
- anorganische Verbindungen von Technetium

Weitere *reviews* zu den anorganischen Verbindungen von Neptunium, Plutonium, Selen, Nickel und Zirkonium sowie zu einfachen organischen Verbindungen mit U, Am, Tc, Np, Pu, Se, Ni and Zr sind derzeit in Bearbeitung.

Die TDB-Datenbank ist modular in mehrere *records* gegliedert (Abb. 3.6). Der Record DATA enthält die thermodynamischen Daten für die Bildung von Reinphasen unter Standardbedingungen (Standardbildungsenthalpie, GIBBS'sche Standardbildungsenthalpie, Standardbildungsentropie und Wärmekapazität). Die empirischen Funktionen für die Temperaturkorrektur auf Nicht-Standardbedingungen sind in den Records G-COEF, H-COEF, S-COEF und C-COEF enthalten. Im Record REACTION sind die entsprechenden Daten für Reaktionen unter Standardbedingungen, logarithmierte Gleichgewichtskonstante Standardreaktionsenthalpie, GIBBS'sche Standardreaktionsenthalpie, Standardreaktionsentropie und Wärmekapazität) zusammengefasst. Letztere werden durch den Record REDAT kompiliert. Die Temperaturkorrektur für die thermodynamischen Reaktionsdaten wird über Faktoren im Record RECOEFS vorgenommen. REFERENCES und AUTHORS enthalten die Literaturquellenangaben zu den jeweiligen thermodynamischen Daten.

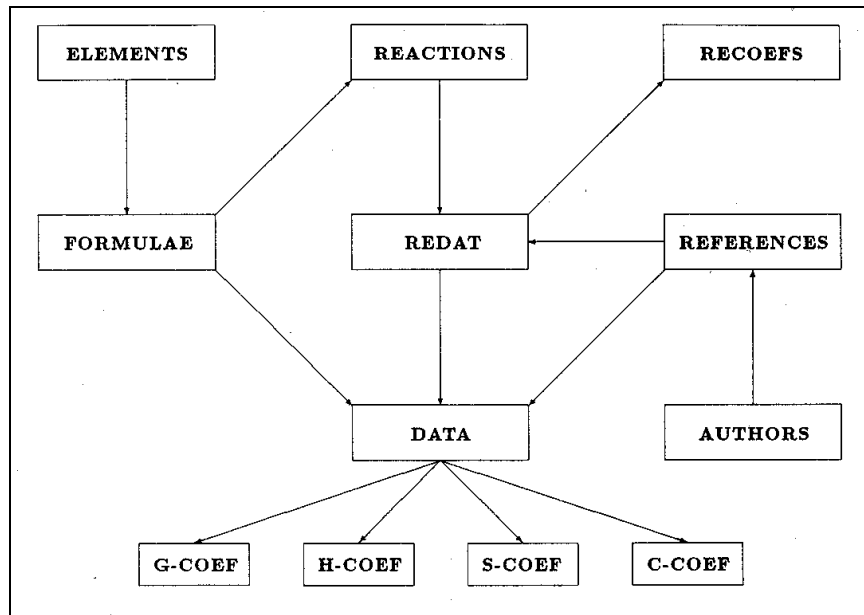


Abb. 3.6: Struktur der NEA-TDB-Datenbank.

Durch die Temperaturkorrekturgleichungen können die Daten für Temperaturbereiche von 0-150 °C eingesetzt werden. Zu jedem Datensatz wird eine auf das 95 %-Konfidenzintervall bezogene Unsicherheitsspanne angegeben. Daten zu kinetisch

kontrollierten Reaktionen oder Sorptionsprozessen sind nicht enthalten. Eine Druckabhängigkeit der thermodynamischen Daten wird nicht berücksichtigt.

Als *stand-alone*-Datenbank ist die NEA-Datenbank nicht mit einem speziellen Geochemie-Code gekoppelt, sie kann aber von den meisten Programmen nach entsprechender Kompillierung verwendet werden.

Von Interesse für die vorliegende Aufgabenstellung ist der thermodynamische Datenbankbestand zu Uranverbindungen. Daten, Reaktionen, Anwendungsbereiche und Quellen zu über 1300 Uranverbindungen sind in /WAN 92/ ausführlich dokumentiert und diskutiert.

Die NEA-TDB-Datenbank ist für Angehörige der OECD-Mitgliedsstaaten bei vorheriger Registrierung frei erhältlich. Bezugsmodalitäten, weitere Informationen und Publikationen können unter der Internetadresse

<http://www.nea.fr/html/dbtdb/>

abgerufen werden.

### **PHREEQE-Datenbanken**

Im Lieferumfang der Programmfamilie PHREEQE/PHREEQC sind 3 Datenbankdateien „phreeqe.dat“, „wateq4f.dat2“ und „minteq.dat“ enthalten. Jede dieser Datenbanken enthält thermodynamische Daten in einer speziell für die Rechencodes PHREEQE/PHREEQC aufbereiteten Weise. Welche dieser Datenbanken der jeweils aktuellen Berechnung zugrunde gelegt werden soll, kann während der Eingabephase festgelegt werden. Aufgrund der weiten Verbreitung der Programmfamilie wird im folgenden etwas ausführlicher auf Struktur und Inhalt dieser Datenbanken eingegangen.

### **Aufbau der PHREEQE-Datenbanken**

Alle Datenbanken liegen im ASCII-Format vor und können dementsprechend mit Hilfe eines Texteditors modifiziert werden. Werden neue oder modifizierte Daten jedoch nur in Einzelfällen benötigt, so bietet es sich aus Gründen der Qualitätssicherung an, diese Änderungen über entsprechende Keywords in der Inputdatei vorzunehmen, um zu verhindern, dass ein ursprünglicher Datenbankbestand in später nicht mehr nachzuvollziehender Weise verändert wird.



Die Einträge aller drei Datenbanken sind den PHREEQE/C-Keywords gemäß (vgl. Abschnitt 3.3.2) in die Datenblöcke SOLUTION\_MASTER\_SPECIES, SOLUTION (Gleichgewichtskonstanten für wässrige Spezies), PHASES (Löslichkeitskonstanten für Festphasen), SURFACE\_MASTER\_SPECIES, und SURFACE\_SPECIES (Oberflächenkomplexierungskonstanten) gegliedert. Bei wateq4f.dat und phreeqe.dat sind darüber hinaus Datenblöcke zu den Keywords EXCHANGE\_MASTER\_SPECIES, EXCHANGE\_SPECIES (Selektivitätskonstanten für Ionenaustauschprozesse) und RATES (Ratenkonstanten) enthalten. Je nach Art des Datenblocks sind folgende Angaben enthalten:

**SOLUTION\_MASTER\_SPECIES** (Parameter zu den Komponenten der geochemischen Basis, vgl. Abschnitt 3.3.2)

1. Namen von Elementen, welche die Komponenten (Master-Spezies) bilden, einschließlich des Elektrons  $e^-$  (zur Berücksichtigung von Elektronenübergängen bei Redoxreaktionen) und der Alkalinität
2. chemische Formel der „default-Spezies, d.h. der Master-Spezies, dem ein Element (je nach Oxidationsstufe) zugeordnet wird, solange der Anwender nichts anderes vorgibt (z.B. H(0) als  $H_2$ , S(6) als  $SO_4^{2-}$  oder S(-2) als  $HS^-$ )
3. relative Alkalinität (Säureneutralisationskapazität) der Master-Spezies als Grundlage zur Berechnung der Alkalinität der Sekundärspezies
4. Gewichtsformel, worunter die Verbindung zu verstehen ist, in der ein bestimmtes Element in Wasseranalysen angegeben wird (z.B.  $HCO_3^-$  für C bzw.  $C^{4+}$  oder  $SO_4$  für S bzw.  $S^{6+}$ ). Diese Angabe ist wichtig, um die Massenangaben aus Analysen direkt in molare Konzentrationen für das entsprechende Element umrechnen zu können
5. das Molgewicht des betreffenden Elementes

**SOLUTION\_SPECIES** (thermodynamische Daten zu den aquatischen Spezies)

1. Dissoziationsreaktion der aquatischen Spezies
2. Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation von Spezies in logarithmierter Form (log K-Werte) für Standardbedingungen
3. **Werte für die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$**

4. **Koeffizienten für die Temperaturkorrektur der log K-Werte (nur teilweise vorhanden)**
5. Parameter zur Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten nach der DAVIES- bzw. DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

#### **PHASES**

1. Dissoziationsreaktion der Festphase
2. Löslichkeitskonstanten für die Dissoziation von Festphasen in logarithmierter Form (log K-Werte) für Standardbedingungen
3. **Werte für die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$**
4. **Koeffizienten für die Temperaturkorrektur der log K-Werte (nur teilweise vorhanden)**
5. Parameter zur Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten nach der Davies- bzw. Debye-Hückel-Gleichung

#### **SURFACE\_MASTER\_SPECIES (Parameter zu den Komponenten der geochemischen Basis bei Oberflächenkomplexierungsvorgängen)**

1. Bezeichnung des Oberflächenkomplexes
2. Chemische Formel des Oberflächenkomplexes

#### **SURFACE\_SPECIES (Thermodynamische Daten zu Oberflächenkomplexierungsvorgängen)**

1. Assoziationsreaktion des Oberflächenkomplexes
2. Komplexierungskonstanten für die Bildung von Oberflächenkomplexen in logarithmierter Form (log K-Werte) für Standardbedingungen

#### **EXCHANGE\_MASTER\_SPECIES (Parameter zu den Komponenten der geochemischen Basis bei Ionenaustauschvorgängen)**

1. Bezeichnung des Austauschers
2. Chemische Formel des Austauschers

## RATES

1. Name der Festphase, für die Ratengesetze zur Simulation kinetisch kontrollierter Auflösungsvorgänge vorgegeben werden
2. BASIC-Programmmodul zur Definition der Auflösungsrate

## Inhalt der PHREEQE-Datenbanken

Die PHREEQE-Datenbank **phreeqe.dat** enthält über 300 Datensätze zu aquatischen Spezies, Gasen und Festphasen. Gegenüber der Ursprungsversion des Programms PHREEQE /PAR 80/ wurden an der Datenbank bislang nur geringe Änderungen vorgenommen. Die Modifikationen wurden vor allem deswegen durchgeführt, um die enthaltenen Daten mit denen der WATEQ4F-Datenbank /BAL 91/ abzugleichen. Die PHREEQE-Datenbank beinhaltet thermodynamische Daten zu folgenden Elementen: Aluminium, Barium, Bor, Brom, Cadmium, Calcium, Karbonat, Chlor, Kupfer, Fluor, Wasserstoff, Eisen, Blei, Lithium, Magnesium, Mangan, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Kalium, Natrium, Silizium, Strontium, Schwefel und Zink. Die thermodynamischen Daten (Selektivitätskoeffizienten) für Kationenaustauschvorgänge stammen aus /APP 99/. Oberflächenkomplexierungskonstanten wurden /DZO 90/ entnommen. In phreeqe.dat sind fertige BASIC-Module zur Beschreibung der kinetisch kontrollierten Auflösung für Kalifeldspat, Albit, Pyrit, Calcit, Pyrolusit und organische Substanz bereits enthalten.

Die Datenbankdatei **wateq4f.dat** entspricht von ihrem Inhalt her weitgehend der WATEQ4F-Datenbank von /BAL 91/, ohne dass jedoch die Dokumentation der Datenherkunft übernommen wurde. Zusätzlich zu den in der Datei phreeqe.dat enthaltenen Daten sind Einträge zu den Schwermetallen bzw. radioaktiven Elementen Arsen, Caesium, Selen, Iod, Nickel, Rubidium, Silber und Uran enthalten. Ausserdem enthält wateq4f.dat Komplexierungskonstanten für die organischen Liganden von Fulvinsäuren und Humat. Die thermodynamischen Daten zu Kationenaustausch- und Oberflächenkomplexierungsvorgängen sind identisch mit denen in phreeqe.dat. Gleiches gilt für die BASIC-Module zur Beschreibung der kinetisch kontrollierten Auflösung von Festphasen.

Der Datenbestand von **minteq.dat** wurde der Datenbank MINTEQA2 /ALL 90/ entnommen. Der Datenumfang zu anorganischen Verbindungen entspricht etwa dem der PHREEQE-Datenbank. Gegenüber den beiden anderen Datenbanken zeichnet

sich minteq.dat durch die Berücksichtigung einer Vielzahl organischer Liganden, wie Benzoat, Acetat, Isophthalat, Diethylamin, Butylamin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Citrat, NTA, EDTA, Tartrat, Methylpyridin, Glutamat etc. aus.

Alle drei Datenbanken können zusammen mit dem Programm PHREEQC von der Internetseite

<http://water.usgs.gov/software/phreeqc.html>

heruntergeladen werden.

### **3.4.2 Kinetische Datenbanken**

Ein großes Problem bei der Zusammenstellung und späteren Anwendung kinetischer Daten ist die starke Abhängigkeit kinetischer Prozesse von einer Vielzahl von Umgebungseinflüssen. Es ist daher enorm schwierig, Standardbedingungen zu definieren, von denen aus Daten auf die konkrete Aufgabenstellung extrapoliert werden können. Daher ist die Anzahl kinetischer Datenbanken heutzutage noch sehr begrenzt.

#### **NIST-Datenbank**

Die NIST-Chemical Kinetics Database ist kinetische Datenbank, die vom U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) 1998 entwickelt wurde. Die aktuelle Version 2Q98, enthält Daten zu 37.400 Ratenkonstanten für 15.000 Reaktionen von bis zu 9000 Verbindungen und 11.200 Literaturquellenangaben. Ein Teil der Datensätze lässt sich durch die ARRHENIUS-Gleichung (vgl. Gl. 17, Abschnitt 2.1.4.2) auf gegebene Temperaturen umrechnen. Jeder Dateneintrag enthält:

- Ausgangsverbindung und Reaktionsprodukt
- Ratenkonstante  $K$
- (teilweise) die Parameter  $A$ ,  $E_a/R$ , zur Temperaturkorrektur der Reaktionsgeschwindigkeit mittels der ARRHENIUS-Gleichung
- Unsicherheiten bei der Bestimmung von  $A$ ,  $E_a/R$  (soweit publiziert)
- gültiger Temperatur- und Druckbereich

- Datenherkunft (Experiment, theoretische Berechnung, Modellierung etc.)
- Beschreibung des zugrunde liegenden Experimentes bzw. theoretischen Ansatzes

Bei der NIST-Datenbank handelt es sich um ein reines Datenbankprogramm mit einer Windows-Oberfläche. Die kinetischen Daten können nach verschiedenen Kriterien (Ausgangsverbindung, Reaktionsprodukt, Author etc.) gesucht werden. Eine Kopplung mit einem Geochemie-Rechencode wurde bislang nicht veröffentlicht, die kinetischen Daten müssen dementsprechend manuell in die Input-Files von Rechencodes mit kinetischer Rechenoption übernommen werden.

Die NIST—Datenbank kann für \$390 (Update \$150) bezogen werden über:

Standard Reference Data Program

National Institute of Standards and Technology

100 Bureau Dr., Stop 2310

Gaithersburg, MD 20899-2310

Tel.: (301) 975-2008 / Fax.: (301) 926-0416 / e-mail [srdata@nist.gov](mailto:srdata@nist.gov)

Informationen zur Datenbank und zur Bestellung sind auf der Internetseite:

<http://potomac.nist.gov/srd/nist17.htm>

abrufbar.

### **PATH.ARC.DAT**

PATH.ARC.DAT wurde vom Alberta Research Council (ARC) entwickelt. Neben thermodynamischen Daten für 150 Festphasen, 5 Gasen sowie 150 Ionen und Komplexen sind kinetische Daten für Lösungs-/Fällungsreaktionen von 30 Mineralen enthalten. Thermodynamische Daten und kinetische Ratenkonstanten wurden aus Literaturveröffentlichungen übernommen. Der Temperaturgültigkeitsbereich liegt nach /NEA 96/ zwischen 0°C und 300°C. Die Datenbank liegt im ASCII-Format vor und kann dementsprechend von einer Vielzahl geochemischer Rechencodes verwendet werden. PAT.ARC.DAT kann zusammen mit dem zugehörigen kinetischen ARC-Rechencode PATHARC96 bei Alberta Research Council, P.O. Box 8330, Edmonton, Alberta T6H 5X5, Canada für ca. \$ 1.000 erworben werden.

Übersichtsinformationen und Bestellformulare können unter der Internetadresse <http://www.arc.ab.ca/envtec/et/geochem/path.htm> abgerufen werden.

Darüber hinaus befinden sich einige kinetische Datenbanken derzeit in der Entwicklungsphase (z.B. HARKIN von AEA Technology).

### **3.4.3 Qualität und Konsistenz thermodynamischer Daten**

In der Vergangenheit haben viele verschiedene Forschungsinstitutionen, die sich mit thermodynamischen Gleichgewichtszuständen (z.B. der Auflösung bestimmter Mineralphasen) beschäftigten, ihre „eigene“ Datenbank auf der Grundlage von Laborversuchen, die unter bestimmten Umgebungsbedingungen (Druck, Temperatur, Ionenstärke etc.) durchgeführt wurden, veröffentlicht.

Eine Vielzahl dieser Daten wurden - obwohl ursprünglich im Zusammenhang mit speziellen Problemstellungen ermittelt oder aber nur für den „Hausgebrauch“ bei den jeweiligen Forschungsinstitutionen bestimmt - in Datenbanken zusammengetragen, mit thermodynamischen Rechencodes gekoppelt und dadurch einem weiten Feld von Anwendern zur Verfügung gestellt. Offensichtlich wurde bei der Erstellung der thermodynamischen Datenbanken für geochemische Rechencodes oft der Gewinnung einer breiten Datenpalette für eine große Anzahl von Spezies der Vorzug gegenüber der Prüfung auf Konsistenz und Anwendungsbereiche sowie der Reproduzierbarkeit der enthaltenen Daten (gleiche Experimentalbedingungen, Dokumentation der Versuchsbedingungen, Zuverlässigkeit, Anwendungsbereiche etc.) gegeben. Dies führte dazu, dass nicht nur zwischen den Daten verschiedener Datenbanken untereinander zum Teil erhebliche Diskrepanzen bestanden, sondern dass auch die Datensätze einer Datenbank inkonsistent waren. Da in der Regel eine Dokumentation zur Herkunft der thermodynamischen Datensätze fehlte, war es oft nicht mehr nachvollziehbar, unter welchen Bedingungen die Daten ermittelt worden waren und ob diese Bedingungen die zu berechnende Problemstellung tatsächlich repräsentieren.

Eines der ersten internationalen Projekte, die sich mit den oben geschilderten Problemen thermodynamischer Daten(banken) beschäftigten, war das CHEMVAL-Projekt, welches im Zusammenhang mit dem EU-Vorhaben **MI**gration of **RA**dionuclides in the **GE**osphere (MIRAGE) /EU 95/ durchgeführt wurde. Das Projekt

gliederte sich in vier Phasen. Während sich die Phasen 3 und 4 mit der Verifizierung und Validierungsversuchen zu gekoppelten Rechnungen beschäftigen /REA 91a/, lag das Ziel der Phasen 1 /REA 89/ und 2 /REA 90/ in der Verifizierung geochemischer Rechencodes und ihrer thermodynamischen Daten. Hierzu wurden unter anderem Vergleichsrechnungen mit vier verschiedenen, zum damaligen Zeitpunkt für Radionuklide als Stand der Technik geltenden Datenbanken (UWILST, AERE, CHEMVAL1, EIR) durchgeführt /CHA 88/.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Studie war, dass die verschiedenen geochemischen Codes thermodynamisch äquivalente Gleichungen weitgehend einheitlich und korrekt lösen. Geringere Unterschiede ergaben sich allerdings durch die Verwendung unterschiedlicher Ansätze zur Temperaturkorrektur und vor allem zur Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten. Gravierende Abweichungen der Modellergebnisse wurden dagegen den Unterschieden in den verwendeten Datenbanken zugeschrieben. Signifikante Diskrepanzen zwischen den thermodynamischen Daten der verschiedenen Codes betrafen insbesondere:

- die Spezies der Aktiniden (U, Am, Np, Pu und Th)
- Hydroxokomplexe von Aktiniden, aber auch z.T. von häufigen Elementen, wie Al und Zn
- Citrat- und EDTA-Komplexe bei vielen Elementen

Für die Unterschiede in den thermodynamischen Daten zwischen den Datenbanken als auch für die Inkonsistenzen innerhalb ein und derselben Datenbank werden 3 Gründe angegeben /CHA 88/:

1. Nicht ausreichende Erfahrung bzw. unzureichend qualitätsgesicherte Laborausstattung führen zu Fehlern bei der experimentellen Ermittlung thermodynamischer Daten, insbesondere bei komplexen geochemischen Systemen
2. Fehlinterpretationen bzw. nicht den betrachteten Verhältnissen angemessene Bewertungen der Messwerte führen zur Aufstellung falscher thermodynamischer Daten

3. Entwickler geochemischer Rechencodes sammeln und kombinieren aufgrund fehlender spezieller Fachkenntnisse zur Zuverlässigkeit und zum Gültigkeitsbereich thermodynamische Daten aus unterschiedlicher Herkunft, die untereinander inkonsistent sind

Als Ergebnis der ersten beiden Phasen des CHEMVAL-Projektes wurden folgende Anforderungen an thermodynamische Datenbanken erarbeitet und veröffentlicht /FAL 91/:

- Vollständigkeit der Daten: Gleichgewichte aller problemrelevanter Elemente und ihrer Spezies (freie Ionen, Komplexe, Festphasen) müssen in der Datenbank enthalten sein
- die Datenbank muss intern konsistent sein
- eine unabhängige Begutachtung muss vorliegen
- strenge Qualitätssicherungsmaßnahmen müssen getroffen werden (Auswahl, Berechnungen, Dokumentation)
- exakt nachvollziehbare und dokumentierte Quellenangaben müssen vorliegen
- die Datensätze müssen von gebräuchlichen Rechencodes eingelesen werden können
- die Anwendung von Extrapolationsmethoden, die dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen (z.B. Temperaturkorrektur), muss gegeben sein
- zur Absicherung der Daten sind Testläufe vorzunehmen, um die Realitätsnähe der Daten zu dokumentieren

Nicht zuletzt als Reaktion auf die Ergebnisse der CHEMVAL-Projektphasen 1 und 2 wurde in den neunziger Jahren die interne Konsistenz und Dokumentation zunehmend ein Qualitätsmerkmal thermodynamischer Datenbanken. Viele Datenbanken wurden wiederholt nach den oben angeführten Anforderungen des CHEMVAL-Projektes überarbeitet. Deutlich verbessert wurde in vielen Fällen auch die Dokumentation. Nach /NEA 96/ weisen unter anderem die Datenbanken WATEQ4F und HATCHES einen diesbezüglich hohen Qualitätsstandard auf.



Die gegenüber den achtziger Jahren deutlich verbesserte Datenqualität und -dokumentation kann jedoch nicht bedeuten, dass sämtliche Daten für jede beliebige Aufgabenstellung unkritisch eingesetzt werden können. Vor allem in zwei Fällen ist bei der Anwendung thermodynamischer Daten aus den Datenbanken weit verbreiteter Rechencodes Vorsicht geboten:

1. Je weiter die zu modellierenden Verhältnisse von den Standardbedingungen von 298,15 K und 0,1 MPa (25 °C, 1 bar) abweichen, umso geringer kann im allgemeinen die Zu(ver)lässigkeit der thermodynamischen Daten angesehen werden. Dies gilt insbesondere für Datenbanken, die thermodynamische Daten nur für Standardbedingungen enthalten, die dementsprechend über empirische Gleichungen auf die gewünschten Bedingungen extrapoliert werden müssen. In diesen Fällen ist eine genaue Prüfung notwendig, ob die den Daten zugrundeliegenden experimentellen Bedingungen tatsächlich auf die gegebene Problemstellung anwendbar sind. Dies ist allerdings ein Unterfangen, welches ein sehr hohes Maß an geochemischen Kenntnissen erfordert und daher nur von wenigen Modellierern vorgenommen werden kann.
2. Je seltener bestimmte Spezies auftreten bzw. bei Untersuchungen von Interesse sind, umso geringer ist allgemein die Anzahl von Experimenten zur Ermittlung der zugehörigen thermodynamischen Daten. Dies gilt insbesondere für Spurenelemente, wozu auch die bei der vorliegenden Aufgabenstellung relevanten Elemente Uran und Radium gehören.

Die Unsicherheit der thermodynamischen Daten zu Spezies seltener Elemente wurde sehr anschaulich als Ergebnis des Workshops *‘Qualitätssicherung bei der Modellierung mit thermodynamischen Datensätzen natürlicher Radionuklide’* dargestellt. Das Land Sachsen hatte im Jahr 1996 im Rahmen der Diskussion zur Sanierung von Hinterlassenschaften des Uranerzbergbaus sächsische und internationale Institutionen eingeladen. Die Ergebnisse wurden in /SMU 97/ dokumentiert. Insbesondere in den Beiträgen von BERNHARD et al. und MERKEL in /SMU 97/ wurden durch Vergleich verschiedener Datenbanken (Stand 1991 und 1992) zum Teil erhebliche Abweichungen vor allem bei den thermodynamischen Daten zu den Hydroxo-, Carbonato- und Sulfatokomplexen des Uranylions identifiziert.

Fehlerhafte oder nicht konsistente Daten sind in der Regel für den Anwender geochemischer Programme ein unlösbares Problem. Selbst bei einem guten Dokumentationsstand zur Herkunft thermodynamischer Daten ist es angesichts der Tatsache, dass selbst bei kleineren und mittleren Problemstellungen Daten zu mehreren 100 Spezies benötigt werden, unmöglich, die Richtigkeit und die Anwendbarkeit aller benötigter Daten auf die gegebene Problemstellung (z.B. durch eigene Laborversuche) zu überprüfen. Dies gilt insbesondere für die Fälle, wo Daten bereits durch falsche Interpretation von experimentellen Ergebnissen fehlerbehaftet sind. Allenfalls könnten zur Absicherung Vergleichsrechnungen mit verschiedenen Datenbanken durchgeführt und etwaige Ergebnisabweichungen dokumentiert werden. In jedem Fall müssen die Ergebnisse geochemischer Rechnungen einer kritischen Plausibilitätsprüfung unterzogen werden. Bei der Betrachtung von aquatischen Spezies des Urans empfiehlt es sich überdies, die verwendeten thermodynamischen Daten mit den Ergebnissen des NEA-TDB-Projektes, die in /WAN 92/ im Hinblick auf Herkunft, Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit ausführlich dokumentiert und diskutiert werden, zu vergleichen.

Eine thermodynamische Datenbank muss aus den oben angeführten Gründen als jeweiliger Stand der Technik angesehen werden, der infolge der Verbesserung der Datenbanken hinsichtlich der Konsistenz und Anwendbarkeit der enthaltenen Daten einer ständigen Veränderung unterworfen ist. Diese Abhängigkeit des Modellierers von der Qualität seiner thermodynamischen Daten zeigt auch, wie wichtig Vorhaben zur Verifizierung thermodynamischer Daten, wie das CHEMVAL-Projekt, für die Belastbarkeit der Ergebnisse geochemischer Modellrechnungen sind.

### **3.5 Anforderungen an geochemische Rechencodes und thermodynamische Datenbanken im Hinblick auf den Einsatz bei Sanierungsentscheidungen zu bergbaulichen Hinterlassenschaften**

#### **3.5.1 Programme**

Bevor Anforderungen an geochemische Rechencodes im Sinne der Aufgabenstellung des Leitfadens aufgestellt werden, ist anzumerken, dass bislang keine Programme existieren, welche alleine für sich komplette Lösungsstrategien zu sämtlichen bei Sanierungsentscheidungen zu in bergbaulichen Hinterlassenschaften auftretenden

radiologisch relevanten Problemstellungen bieten. Insofern können geochemische Rechencodes nicht das einzige Werkzeug bei der Durchführung von Sanierungsentscheidungen sein.

### **3.5.1.1 Einsatzbereich**

Geochemische Untersuchungen zu Halden erfordern den Einsatz zweier Programmtypen:

- Wasserhaushaltsbilanzierungsprogramme, wie BOWAHAL-2D, zur Quantifizierung des bis zur Haldenbasis versickernden Wasseranteils und
- geochemische Rechencodes zur Erfassung des geochemischen Ist-Zustandes einer Halde sowie zur Prognose etwaiger zukünftiger Veränderungen des geochemischen Milieus, die sich auf das Radionuklidfreisetzungsverhalten aus der Hinterlassenschaft auswirken.

Durch die Kombination der Ergebnisse beider Rechenprogramme können - unter Einbeziehung fundierter geochemischer Kenntnisse und ausreichender Standortdaten - der aktuelle Quellterm einer Halde abgeschätzt und Prognosen dahingehend erstellt werden, ob in Zukunft mit einer Erhöhung des Radionuklidaustrages aus geochemischer Sicht gerechnet werden muss. Die Beantwortung dieser beiden Fragestellungen bildet die fundamentale Basis für Entscheidungen hinsichtlich des radiologisch begründeten Sanierungsbedarfes von Halden.

Der Einsatzbereich geochemischer Modellrechnungen erstreckt sich damit auf die Simulation derzeitiger und zukünftiger Prozessabläufe in Halden, namentlich

- der Ermittlung der Speziesverteilung in der wässrigen Phase bei gegebenen geochemischen Milieubedingungen
- den Gleichgewichtsberechnungen zwischen Festphasen und der wässrigen Phase. Vorteilhaft ist darüber hinaus die Möglichkeit, auch Untersättigungen bei vorgegebenem Sättigungsverhältnis zu simulieren und eventuell

- der Simulation von rückhaltenden Prozessen, wie Sorption durch Oberflächenkomplexierungsvorgänge und Ionenaustauschprozesse sowie Ausfällungen von Festphasen.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass es aufgrund der starken Unterschiede zwischen Halden verschiedenen Typs vor allem hinsichtlich ihres mineralogischen Stoffbestandes und geochemischen Milieus nicht möglich ist, allgemein verbindliche Programmempfehlungen zu geben. Auch die im nachfolgenden aufgestellten Anforderungskriterien an die Programme und Datenbanken können aus diesem Grund nur als allgemeine Orientierungshilfen angesehen werden, von denen jedoch im Einzelfall abgewichen werden kann.

### **3.5.1.2 Programmtyp**

Bei der Bearbeitung der vorliegenden Aufgabenstellung bieten sich grundsätzlich thermodynamische, thermodynamisch/kinetische und gekoppelte Rechencodes an (vgl. Abschnitt 3.3). Von der alleinigen Verwendung von Massenbilanzierungsprogrammen (vgl. Abschnitt 3.3.1) sollte dagegen aufgrund des eingeschränkten Leistungsumfanges abgesehen werden.

Im Vergleich zu thermodynamischen Programmen ist die Auswahl an gekoppelten und kinetischen Rechencodes eher gering. Aufgrund der vergleichsweise geringen Verbreitung dürfte im allgemeinen auch der Verifizierungsstand dieser Spezialprogramme geringer sein als bei gängigen thermodynamischen Rechenprogrammen. Im Hinblick auf die Simulation kinetisch kontrollierter Prozesse sei darüber hinaus auf die einschränkende Bemerkungen in Abschnitt 2.1.4.3 verwiesen. Insofern kommt vorzugsweise die Wahl eines weit verbreiteten thermodynamischen Rechencodes in Betracht, wobei es sicher vorteilhaft ist, wenn dieser über eine Option zur Simulation kinetischer Prozesse verfügt.

### 3.5.1.3 Leistungsumfang

Entsprechend den oben angeführten Einsatzbereichen müssen geochemische Rechencodes über einen **Mindestleistungsumfang** verfügen, der folgende Programmoptionen umfasst:

- Ein Speziationsmodul zur Berechnung der Speziesverteilung in der wässrigen Phase bei gegebenen  $E_H$ -pH-Bedingungen. Über diese Option verfügen alle thermodynamischen Rechencodes.
- Ein Equilibrierungsmodul zur Berechnung der Speziesverteilung in einer wässrigen Phase, die im Gleichgewicht mit einer oder mehreren Festphasen steht. Auch dieses Leistungsmerkmal weisen alle modernen thermodynamischen Programme auf. Vorteilhaft, weil realitätsnäher, sind weiterführende Programmoptionen, die Speziesverteilungen auch im Ungleichgewichtszustand für ein bestimmtes, vorgegebenes Sättigungsverhältnis (Sättigungsindex  $SI < 1$ ) berechnen können.
- Die Berücksichtigung von Gasphasen bzw. Gasvolumina in Wechselwirkung mit der wässrigen Phase bzw. mit den Festphasen. Die Gasphase stellt bei der geochemischen Entwicklung von Halden für Oxidationsprozesse ( $O_2$ ) und Pufferreaktionen ( $CO_2$ ) eine ganz wesentliche Komponente dar. Daraus leitet sich auch die Notwendigkeit der Berechnung der  $E_H$ -pH-Bedingungen aufgrund der o.g. Wechselwirkungen ab.

Darüber hinaus wären einige **erweiterte Funktionen** hilfreich. Hierzu zählen:

- Die Nachbildung von Sorptionsvorgängen durch Kationenaustauschprozesse. Darüber hinaus bieten viele Programme Module zur Simulation von Oberflächenkomplexierungsvorgängen an. Letzteres setzt jedoch einen verhältnismäßig hohen experimentellen Aufwand zur Bestimmung von Eingangsparametern für die Simulation von Oberflächenkomplexierungsprozessen voraus, der bei der vorliegenden Aufgabenstellung kaum durchführbar sein dürfte.
- Die Simulation kinetischer Prozesse, wobei die Vorgabe der erforderlichen Ratengesetze durch den Anwender möglichst flexibel gehalten werden sollte. Für

die Angabe solcher Reaktionsraten sind unbedingt Validierungen, z.B. anhand von Experimenten, erforderlich.

- Berechnung des reaktiven eindimensionalen Transportes. Diese Option ist beispielsweise hilfreich, wenn die Ergebnisse von Säulenelutionsexperimenten simulativ nachvollzogen oder das reaktive Transportgeschehen in einer Halde in vereinfachter eindimensionaler Form nachgebildet werden sollen.
- Inverse Massenbilanzrechnungen, die es ermöglichen, die auf dem Transportweg gelösten Massen von Festphasen abzuschätzen.

#### **3.5.1.4 Flexibilität**

Aufgrund der heterogenen geochemischen Verhältnisse von Halden verschiedenen Typs muss ein geochemisches Rechenprogramm eine ausreichende Flexibilität aufweisen. Dies betrifft insbesondere folgende Punkte:

- Die geochemische Basis des Programms, d.h. die Festlegung von Komponenten zur Kombination von Sekundärspezies sollte veränderbar bzw. erweiterbar sein. Dieser Punkt ist dann wichtig, wenn Problemstellungen eintreten, die eine Betrachtung von chemischen Elementen oder Verbindungen erforderlich machen, die durch die bestehenden Komponenten in der programmeigenen Datenbank nicht vorhanden sind. Bei den meisten Programmen ist dies entweder für den Einzelfall über entsprechende Eintragungen in der Input-Datei oder dauerhaft über die Erweiterung der Master-Spezies-Einträge in der Datenbank gegeben. Änderungen an der geochemischen Basis sollten jedoch nicht ohne fundierte geochemische Kenntnisse vorgenommen werden
- Das Programm sollte ohne größeren Programmierungs- bzw. Formatierungsaufwand unterschiedliche Datenbanken einlesen können. Auf diese Weise ist gesichert, dass bei veränderten Problemstellungen andere Datenbanken herangezogen werden können. Hierbei sind allerdings die in Abschnitt 3.4.3 erwähnten Aspekte zur Konsistenz von Daten unterschiedlicher Datenbanken zu bedenken

- Insbesondere die Simulation kinetisch kontrollierter Reaktionen erfordert individuelle mathematische Formulierungen, die standortspezifisch vorgegeben werden müssen. Vorteilhaft sind dabei Programme, wie PHREEQC 2.0, die vom Anwender programmierte Module zur Beschreibung von Ratengesetzen einlesen können
- Anwender, die einen geochemischen Rechencode mit einem Transportprogramm koppeln wollen, müssen auf den Quellcode beider Programme zurückgreifen können

### **3.5.1.5 Dokumentation**

Leistungsumfang und Funktion eines geochemischen Rechencodes muss in einem Handbuch für den Benutzer dokumentiert sein. Das Handbuch sollte folgenden Anforderungen genügen:

- Kurzdarstellung der Entwicklungshistorie des Programms, die Aufschluss über den Verifizierungs-/Überarbeitungsstand gibt
- Zusammenfassung des Leistungsumfangs durch Kurzdarstellung der Programmoptionen
- Darstellung der Grenzen des Programms (z.B. Anwendungsgrenzen der implementierten geochemischen Modellansätze)
- ausführliche Installationsanweisung
- ausführliche Darstellung der mathematisch-numerischen Umsetzung der einzelnen Programmoptionen und gegebenenfalls die Angabe weiterführender Literatur zu den implementierten geochemischen Modellansätzen. Dies kann im Einzelfall wichtig sein, um die Anwendbarkeit der implementierten geochemischen Modellansätze auf eine konkrete Aufgabenstellung überprüfen zu können.
- Übersichtliche Auflistung und ausführliche Beschreibung der Parameter und der Befehlssyntax zur Dateneingabe, Steuerung des Programms und zur Ergebnisausgabe mit Beispielen.

- durch Abbildungen illustrierte Beschreibung der Menüführung (bei Programmen mit graphischer Oberfläche)
- ausführliche praxisorientierte Anwendungsbeispiele zu jeder einzelnen Programmoption
- Dokumentation zu Möglichkeiten des Datenimportes/exportes aus bzw. für Fremdprogramme (falls vorhanden)
- Dokumentation des Inhalts und Umfangs der thermodynamischen Datenbank (falls vorhanden) einschließlich der Herkunft und einer Bewertung des Verifizierungsstandes der thermodynamischen Daten. Vorteilhaft ist ein Abdruck des Datenbankinhaltes (z.B. im Anhang des Handbuches)
- kurze Darstellung von Möglichkeiten der Kopplung mit Transportrechencodes (falls möglich, einschließlich Literaturverweise auf bisherige Anwendungsfälle gekoppelter Rechnungen)
- Inhalts- und Schlagwortverzeichnis

Für den alltäglichen Gebrauch sollte das Handbuch in gedruckter Form vorliegen und nicht nur als Textdatei. Zum Themenkreis der Dokumentation gehören auch Schulungsangebote, möglichst von der Institution, die das Programm entwickelt hat.

#### **3.5.1.6 Handhabung, Pre- und Postprocessing**

Auch wenn das Kriterium der Handhabbarkeit sicherlich nicht das allein entscheidende für die Auswahl eines geochemischen Rechenprogramms ist, so ist dennoch der Zeitaufwand zu berücksichtigen, welcher bei der Dateneingabe (Preprocessing) und Ergebnisdarstellung (Postprocessing) sowie der Fehlersuche anfällt. Hinsichtlich der Art des Pre- und Postprocessing lassen sich heutzutage drei Programmgruppen unterscheiden:

- Bei Programmen, die eine Dateneingabe über Textdateien vorsehen (z.B. PHREEQE, EQ3/6), ist mindestens zu fordern, dass die Befehlssyntax kurz, zumindest begrenzt variabel, weitgehend übersichtlich und selbsterklärend



aufgebaut ist und dass die Ausgabe der Rechenergebnisse in einem standardisierten Format (z.B. ASCII-Standard) geschieht, wodurch eine Vielzahl von Anwendungsprogrammen zum Postprocessing eingesetzt werden kann.

- Optimale Benutzerfreundlichkeit bieten Programme, bei denen Dateneingabe, Steuerung und Ergebnisdarstellung über Windows-Oberflächen vorgenommen werden können (z.B. MINEQL+, PHREEQCI oder CHESS). Bei vielen geochemischen Rechencodes ist dies jedoch (noch) nicht realisiert.
- Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bereitstellung von Import/Export-Filtern für gängige Windows-Programme, wie EXCEL, die statt programmeigener Pre-/Postprozessoren zur Dateneingabe und Ergebnisdarstellung herangezogen werden können (z.B. PHREEQC for WINDOWS). Diese Möglichkeit bietet wegen ihrer Flexibilität insbesondere bei der graphischen Darstellung der Rechenergebnisse große Vorteile.

#### **3.5.1.7 Kosten, Verbreitung, Verifikationsstand**

Geochemische Programme sollten zu möglichst geringen Kosten erhältlich sein. Dies ist vor allem indirekt aus zwei Gründen von Vorteil. Zum einen kann bei kostengünstigen oder kostenlosen Programmen (Freeware oder Demoverionen) ein Programm ohne großen Geldaufwand auf seine tatsächliche Leistungsfähigkeit und seine Anwendbarkeit auf eine bestimmte Problemstellung hin getestet werden und eventuell ohne großen ökonomischen Verlust verworfen werden. Zum anderen bedingen niedrige Kosten in aller Regel eine weite Verbreitung des Codes. Letzteres wiederum bedeutet, dass das Programm von einer Vielzahl von Benutzern in einem weiten Anwendungsspektrum eingesetzt bzw. im Rahmen von vergleichenden Benchmarkrechnungen getestet wird. Dies ist, bei gleichzeitiger intensiver Programmpflege, eine wichtige Voraussetzung für einen hohen Verifizierungsstand der Software. Insofern können niedrige Beschaffungskosten – auch wenn es paradox klingt – oft der Grund für einen hohen Qualitätsstand von geochemischen Rechencodes und thermodynamischen Datenbanken sein. Ein Beispiel hierfür sind die Programme der PHREEQE/PHREEQC-Familie des USGS.

### **3.5.1.8 Installation und Betriebssystem**

Die Installation sollte möglichst automatisch über entsprechende Routinen erfolgen. Erforderliche Modifikationen von Systemdateien des Betriebssystems durch den Anwender sollten vermieden oder auf ein Mindestmaß reduziert werden. Die Zugriffsmöglichkeit auf mitgelieferte Datenbanken sollte automatisch bei der Installation eingerichtet werden. Aus Gründen der Flexibilität des Programmeinsatzes sollte das Programm auf PC's lauffähig sein. In Bezug auf die Handhabbarkeit aber auch den Datenaustausch mit anderen Anwendungen sind Programme mit Windows-Oberflächen sehr von Vorteil.

## **3.5.2 Thermodynamische Daten**

### **3.5.2.1 Umfang**

Der Umfang thermodynamischer Datensätze lässt sich nicht allein über die Anzahl der berücksichtigten Elemente definieren. Die folgenden Komponenten sind von Bedeutung:

- Chemische Elemente
- Spezies in wässriger Lösung (ggf. auch Oberflächenkomplexe)
- Minerale
- Gasspezies

Geochemische Rechencodes müssen bei der Anwendung auf bergbauliche Hinterlassenschaften spezifische Eigenschaften dieses Reaktionsraumes berücksichtigen können. Die für eine Sanierungsentscheidung wesentlichen Reaktionsprozesse, z.B. in Halden des Uranerzbergbaus, sind:

- milieubestimmende Oxidation sulfidischer Hauptkomponenten
- Pufferreaktionen von Festphasen mit produzierter Säure
- Ausfällung von haldentypischen Reaktionsprodukten
- Mobilisierung von Schadstoffen

Diese Auflistung impliziert, dass die thermodynamische Datenbasis für den in Abschnitt 3.5.1 aufgeführten Mindestleistungsumfang zumindest die an diesen Prozessen wesentlich beteiligten Komponenten enthalten muss (Tab. 3.2). Für Modellrechnungen zum Schadstoffaustrag stellt die Berücksichtigung von Spurenelementen einschließlich Uran (d.h. der für den jeweiligen Standort sicherheitsrelevanten Komponenten) und der redoxsensitiven Elemente eine Grundvoraussetzung dar.

Diese Auflistung ist naturgemäß unvollständig, da insbesondere die Schadstoffmobilisierung sehr stark von den Bedingungen der jeweiligen Lagerstätte bzw. Vererzung abhängt. Die Vielfalt der Mineralbestände kann daher in dieser Auflistung nicht aufgeführt werden. Im jedem Einzelfall müssen die jeweils dominierenden Erzminerale berücksichtigt werden. Die meisten Datenbanken enthalten meist zahlreiche primäre und sekundäre Schwermetall-Mineralphasen. Als Spezies sind in der Tabelle überwiegend die Basisspezies berücksichtigt. Diese bilden die Grundkomponenten für weitere Spezies bzw. Komplexe.

Tab. 3.2: Zur Simulation von geochemischen Prozessen in Halden benötigte thermodynamischen Daten

Komponente	Oxidation Hauptkomponenten	Pufferreaktionen	Ausfällungen	Schadstoffmobilisierung
Elemente	Fe, Mn, S, O, H, Cu	H, Ca, Mg, C, O, Si, Al, Na, K, Fe	Ca, S, O, H, Fe, Mn	U, As, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, .....
Basisspezies	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{S}_2^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ ,	$\text{H}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{SiO}_4^{4-}$ ,	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ,	z.B. $\text{UO}_2^{2+}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{CrOH}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ .....
Minerale	Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Siderit, Rhodochrosit, MnS, Hausmannit	Calcit, Ankerit, Dolomit, Rhodochrosit, Siderit, Albit, Kalifeldspat, Kaolinit, Chlorit, Illit, Gibbsite, Eisenhydroxid(a)	Gips, Eisenhydroxid(a), Jarosit, Braunstein, $\text{Mn}_2\text{O}_3$	Uraninit, Pechblende, Coffinit, Autunit, Arsenopyrit, Spalerit usw.
Gasspezies	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$		$\text{O}_2$

Neben den für die genannten Reaktionsprozesse benannten Hauptkomponenten treten in den meisten Sickerwässern noch die Lösungsprodukte leichtlöslicher Salze (vor

allem Chloride) auf. Diese Matrixgehalte sind in den meisten Halden mit recht langen Standzeiten jedoch inzwischen relativ gering.

Von Halden abweichende Rahmenbedingungen weisen die Poren- bzw. Sickerwässer in Tailings auf. Die Chlorid- aber insbesondere die Sulfatkonzentrationen liegen hier deutlich höher. Auch bei Halden mit noch aktiver Pyritverwitterung ist auf die Einbeziehung von Sulfatspezies zu achten. Für Modellrechnungen an solchen Standorten muss somit gewährleistet sein, dass die verwendeten Datensätze die entsprechenden chlorid- bzw. sulfathaltigen Spezies/Komplexe enthalten.

Die Mobilität von Radium ist in den wenigsten Fällen Wechselwirkungen mit einer eigenen Radiumfestphase ( $\text{RaSO}_4$ ) unterworfen. Thermodynamische Daten zu Radium sind daher in den meisten Datensätzen nicht berücksichtigt. Die Radiummobilität wird überwiegend durch die Einbindung in andere Mineralphasen ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) bzw. die Sorption an Tonminerale und Eisenoxihydroxide bestimmt. Die Berücksichtigung solcher Prozesse erfordert erweiterte Modellierungsmöglichkeiten (Bildung von Mischphasen) und Sorptionsberechnungen z.B. über Oberflächenkomplexierung. Solche Berechnungen erfordern jedoch Daten nicht nur für die betrachteten Schadstoffe sondern auch für die um die Sorptionsplätze konkurrierenden Ionen (andere Schadstoffe und Hauptkomponenten).

### **3.5.2.2 Gültigkeitsbereich**

Die Art der Gleichungen zur Temperaturkorrektur (und ggf. Druckanpassung) spielen im vorliegenden Fall eine eher untergeordnete Rolle, da die Verhältnisse in Halden in der Regel nur wenig von dem Gültigkeitsbereich der Standardbedingungen (25 °C und ca. 1 bar) abweichen und die der Ermittlung thermodynamischer Daten zugrundeliegenden Experimente in aller Regel unter Standardbedingungen durchgeführt wurden. Vorsicht ist dagegen bei Daten geboten, die bei hohen Labortemperaturen gewonnen und auf Standardbedingungen extrapoliert wurden.

Höhere Temperaturen können in Halden durch exotherme Oxidationsreaktionen von organischer Substanz (Kohle) oder von Sulfiden auftreten. Da solche Bedingungen jedoch die Ausnahme darstellen, sind die in vielen Datensätzen - jedoch nicht für alle Elemente bzw. Spezies - enthaltenen temperaturabhängigen thermodynamischen Daten kein vorrangiges Auswahlkriterium für eine bestimmte Datenbank.

Entsprechendes gilt für die zu erwartenden Ionenstärken der Sickerwässer. Nur in Ausnahmefällen (z.B. Halden des Mansfelder Reviers) dürften Ionenstärken auftreten, die die Verwendung von PITZER-Koeffizienten erforderlich machen. Gleiches gilt für industrielle Absetzanlagen (IAA), die, bedingt durch bestimmte Aufbereitungsprozesse, zum Teil erhebliche Salzgehalte im Porenwasser aufweisen können. Bei den Halden des Ronneburger und erzgebirgischen Typs sind dagegen im allgemeinen keine hoch mineralisierten Sickerwässer zu erwarten, so dass die in Tab. 2.1 aufgelisteten empirischen Gleichungen zur Berechnung der chemischen Aktivitätskoeffizienten verwendet werden können. Unter dem Aspekt des Gültigkeitsbereiches kann somit ein Großteil der verfügbaren Rechencodes und Datenbanken bei der vorliegenden Aufgabenstellung eingesetzt werden.

### **3.5.2.3 Konsistenz/Verifizierungsstand**

Anforderungen zur Qualitätssicherung bei thermodynamischen Daten sind in Abschnitt 3.4.3 aufgelistet. Ebenso wie bei den Rechencodes kann sich auch bei Datenbanken eine weite Verbreitung positiv auf den Verifizierungsstand auswirken, wenn gleichzeitig ständige Revision des Datenbestandes stattfindet. Von /NEA 96/ werden in Bezug auf den Verifizierungsstand insbesondere die WATEQ4F-Datenbank, HATCHES und die CHEMVAL-Datenbank positiv bewertet. Bei der Verwendung von Uranspezies bietet sich darüber hinaus ein Vergleich mit den Datensätzen der NEA-TDB-Datenbank sowie das Studium entsprechender Kapitel der TDB-Publikation für Uran in /WAN92/ an.

### **3.5.2.4 Flexibilität**

Der Datenbankbestand muss ohne großen Aufwand (z.B. mit Hilfe eines Texteditors) modifizierbar und erweiterbar sein. Dies ist wichtig, um Daten standortspezifischen Bedingungen (z.B. ermittelt aus Laborversuchen) anpassen zu können. Desweiteren sollte die Datenbank in einem Format vorliegen, welches ohne großen Formatierungsaufwand von gängigen Rechenprogrammen eingelesen werden kann.

### **3.5.2.5 Dokumentation**

Zu den thermodynamischen Daten muss eine transparente Dokumentation vorliegen, welche die Herkunft und den Anwendungsbereich (v.a. Temperatur und Ionenstärke)

kennzeichnet. Dies kann durch entsprechende Vermerke innerhalb der Datenbank und/oder eine separate schriftliche Dokumentation erfolgen. Wünschenswert ist weiterhin eine kurze allgemeine Beschreibung zum Zweck und Einsatzbereich der enthaltenen thermodynamischen Daten einschließlich einer Einschätzung des Verifizierungsstandes der Datenbank.

### 3.6 Literatur

- /ALL 90/ ALLISON, J. D., BROWN, D. S. & NOVO-GRADAC, K. J.:  
MINTEQA2/PRODEFA2- A Geochemical Assessment Model for  
Environmental Systems- Version 3.0 User's Manual.-  
Environmental Research Laboratory, Office of Research and  
Development, U.S. Environmental Protection Agency: 106 S.,  
Athens, Georgia, 1990.
- /APP 99/ APPELLO, C. A.J.. & POSTMA, D.  
Geochemistry, Groundwater and Pollution.  
4. Aufl., 536 S. Rotterdam (Balkema), 1999.
- /ATK 89/ ATKINS, P.W.  
General Chemistry.- 989 S. New York (Scientific American Books) 1989.
- /BAL 91/ BALL, J.W. AND NORDSTROM, D.K.:  
WATEQ4F-User's Manual with Revised Thermodynamic Data Base and  
Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace and Redox Elements  
in Natural Waters.-  
U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129: 185 S., 1991.
- /BED 93/ BEDBUR, E.  
Die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten der FREUNDLICH-Adsorptions-Konstanten  $K_{Fr}$  und  $N$  zur Beschreibung der Chemikaliensorption.-  
Meyniana, 45: 1-8; Kiel 1993.
- /BEN 84/ BENES, P., STREJC, P. & LUKAVEC, Z. :  
Interaction of Radium with Freshwater Sediments and their Mineral  
Components. –  
J. Radioanal. Chem., **82** (2): S. 275-285, Lausanne, 1984.

- /BEN 90/ BENES, P. :  
Radium in (continental) surface water. –  
In: IAEA [Hrsg.]: The Environmental Behaviour of Radium.-  
Technical Reports Ser., **310**; Vol.1, S. 373-418, Wien, 1990.
- /BET 96/: BETHKE, C. M.:  
Geochemical Reaktion Modelling.-  
397 S.; New York/Oxford (Oxford University), 1996.
- /BOR 83/ BORKOVEC, M. & WESTALL, J.  
Solution of the Poisson-Boltzmann Equation for Surface Excess of Ions in  
the Diffuse Layer at the Oxide-Electrolyte Interface.-  
J. Electroan. Chem. **158**: S. 231-235, 1983.
- /BRI 47/: BRINKLEY, S. R.:  
Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of many  
Constituents.-  
J. Chem. Phys., **15**, 2: S. 107-110, Lancaster, Pa, 1947.
- /BRO 88/ BROOKINS, D. G.:  
E<sub>H</sub> - pH Diagrams for Geochemistry.- 188 S.; (Springer), 1988.
- /CHA 88/ CHANDRATILLAKE, M.R., NEWTON, G.W.A. & ROBINSON, V.J.:  
Chemval Project: Comparison of Thermodynamic Databasis Used in  
Geochemical Modelling.  
Report EUR 11891, ISBN 92-825-9079-8, Brüssel 1988.
- /COT 88/ COTTON, F.A. & WILKINSON, G.  
Advanced Inorganic Chemistry.-  
5. Aufl. New York (Wiley-Interscience), 1988.
- /CRO 91/ Cross, J.E. & Ewart, F.T.:  
HATCHES - A Thermodynamic Database Management System.-  
Radiochimica Acta **52/53**, S. 421, 1991.



- /DAV 38/ DAVIES, C.W.:  
The Extent of Dissociation of Salts in Water.-  
J. Chem. Soc., S. 2093-2098, London, 1938.
- /DEB 23/ DEBEY, P. & HÜCKEL, E. :  
Zur Theorie der Elektrolyte.-  
Phys. Z., **24**: 185-206, 305-325, Leipzig, 1923.
- /DVWK 88/ DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU [Hrsg.]:  
Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen - Teil 1: Beurteilung der Fähigkeit von Böden, zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren.-  
DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft **213**: 8 S.; Hamburg, Berlin (Paul Parey-Verlag) 1988.
- /DVWK 92/:DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU [Hrsg.]:  
Anwendung hydrogeochemischer Modelle.-  
DVWK-Schriften **100**: 343 S.; Hamburg, Berlin (Paul Parey-Verlag), 1992.
- /DZO 90/ DZOMBAK, D.A. & MOREL, F.M.M.  
Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide.-  
393 S.; New York 1990.
- /ERB 32/ ERBACHER, O. & NIKITIN, B.:  
Bestimmung der Löslichkeit von Radium in Wasser bei 20°C.-  
Z. physikal. Chemie, A 158, S. 216-230,1932.
- /EU 95/ EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT  
Migration of Radionuclides in the Geosphere. (Mirage Project – Third Phase) Proceedings of the Final Meeting. Report EUR 16218, ISBN 1018-5593, Brüssel 1995.
- /EWA 91/ EWART, F.T.; HAWORTH, A. & WISBEY, S.J.  
On the serivation of a sorption database.- Sorption Intercalibration Exercise, 14.-18.10.1991 in Interlaken: 16 S. NEA 1991.

- /FAL 91/ Falck, E.:  
Critical evaluation of the Chemval thermodynamic database with respect to its content and relevance to risk assessment of radioactive waste disposal beneath Sellafield and Dounreay.-  
Brit. Geol. Surv., Techn. Report WE/91/6 1991.
- /FLE 98/ FLEISCHER, K., KNAPPIK, R., MENDE, A. & MEYER, J. :  
Bestimmung von partikulären und gelösten Stoffanteilen im Flutungswasser der Gruben Pöhla und Schlema-Alberoda. -  
*In*: MERKEL, B. & HELLING, C. [Hrsg.]: Uranium-Mining and Hydrogeology II, Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Sept. 1998.- GeoCongress **5**, S. 95-103, Köln (Sven v. Loga), 1998.
- /FRI 90/ FRISSEL, M.J. & KÖSTER, H.W.:  
Radium in Soil. -  
*In*: IAEA [Hrsg.]: The Environmental Behaviour of Radium.-  
Technical Reports Ser., **310**; Vol.1, S. 323-334, Wien, 1990.
- /GRA 90/ GRAUER, R.  
Zur Chemie von Kolloiden: Verfügbare Sorptionsmodelle und zur Frage der Kolloidhaftung.-  
NTB 90-37: 135 S.; Baden, Schweiz 1990.
- /GÜN 26/ GÜNTELBERG, E. :  
Untersuchungen über Ioneninteraktionen.-  
Z. Phys. Chem., **123**: S. 199-247, Leipzig, 1926.
- /HOU 99/ HOUBEN, G.  
Möglichkeiten und Grenzen der Modellierung hydrogeochemischer Reaktionen.-  
Manuskript zur 4. Bochumer Fachtagung Grundwassermodelle am 18/19.Nov. 1999 (unveröffentlicht).
- /KAH 88/ Kaharaka, Y. K. & Barnes, I.:  
SOLMINEQ: Solution-Mineral Equilibrium Computations.-  
U.S. Geological Survey Computer Contributions, Report PB, S. 215-899, 1988.

- /KAN 50/ KANDINER, H. H. & BRINKLEY, S. R.:  
Calculation of Complex Equilibrium Relations.-  
Ind. Eng. Chem., **42**: S. 850-855, Washington, D.C., 1950.
- /KAT 87/ KATAKIS, D. & GORDON, G.  
Mechanisms of Inorganic Reactions.-  
384 S., New York (Wiley-Interscience), 1987.
- /KER 97/ KERSTEN, M. & BÖTTCHER, W.  
Geochemische Modellierung von Partikel/Wasser-Wechselwirkungen.-  
Geowissenschaften, **15**: 34-38; (Ernst & Sohn) 1997.
- /KIN 87/ KERSTEN, M. & BÖTTCHER, W.  
Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen  
im Grundwasser.-  
Schriftenreihe gwf Wasser, Abwasser **21**: 317 S.; München, Wien  
(Oldenbourg).
- /KLI 95/ KLINGEL, R., KLINGER, C. & THEIN, J :  
Zur Mobilität von Uran und Radium.-  
In: MERKEL, B., HURST, S., LÖHNERT, E.P. & STRUCKMEIER, W. [Hrsg.]:  
Uranium-Mining and Hydrogeology, Proceedings of the International  
Conference and Workshop, Freiberg, Okt. 1995.-  
GeoCongress **1**, S. 315-324, Köln (Sven v. Loga), 1995
- /KOS 91/ KOß, V.:  
Stand des Wissens zur Sorptionsmodellierung für die Bewertung der  
Radionuklidmigration in der Sicherheitsanalyse.-  
GSF-Bericht 39/91: 47 S; Neuherberg 1991.
- /LAN 78/ LANGMUIR, D.:  
Uranium Solution-Mineral Equilibria at low Temperatures with Applications  
to sedimentary Ore Deposits.-  
*In* KIMBERLEY [Hrsg.]: Uranium Deposits, their Mineralogy and Origin. A  
Short Course sponsored by the Mineralogical Association of Canada.-  
Ontario, October 27<sup>th</sup>- 29<sup>th</sup>, Toronto, 1978.

- /MAT 94/ MATTHESS, G.:  
Die Beschaffenheit des Grundwassers.-  
Berlin, Stuttgart (Borntraeger), 1990.
- /MER 97/ MERKEL, B. :  
Möglichkeiten und Grenzen der hydrochemischen Modellierung.-  
*In*: SÄCHSISCHES UMWELTMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDESENT-  
WICKLUNG (Hrsg.): Qualitätssicherung bei der Modellierung mit thermody-  
namischen Datensätzen natürlicher Radionuklide.-  
Materialien zum Umweltschutz/Umweltradioaktivität 2/1997:  
S. 52-79, 6 Abb., 8 Tab.; Dresden 1997.
- /MER 98/ MERKEL, B., PETER, H.-J. & VOLKE, P. :  
Investigation of Uranium Sorption on humic Acids. -  
*In*: MERKEL, B. & HELLING, C. [Hrsg.]: Uranium-Mining and Hydrogeology II,  
Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Sept.  
1998.- S. 277-282; GeoCongress 5, Köln, 1998.
- /MER 99/ MERKEL, B. & HELLING, C. :  
Allgemeine und spezielle hydrogeologische Fragestellungen. -  
*In*: SÄCHS. MINISTERIUM F. UMWELT U. LANDWIRTSCHAFT (SMU). [Hrsg.]:  
Leitfaden Uranbergbausanierung, Dresden, Dez. 1999.-
- /MOU 96/ MOULIN, V. et al.  
The role of colloids in the transport of radionuclides in geological media.-  
European Commission, Nuclear Science and Technology, Final report  
EUR 16880 EN, 376 pp., 1996
- /NEA 96/ NEA NUCLEAR SCIENCE COMITEE (Internetseite):  
Survey of Thermodynamic and Kinetic Databases.-  
<http://www.nea.fr/html/science/chemistry/tbdsurvey.html>, September 1996.
- /NIT 97/ NITZSCHE, O.:  
TReAC-Modell zur Beschreibung des reaktiven Stofftransportes im  
Grundwasser.-  
Wiss. Mittl. Inst. f. Geologie, TU Freiberg 1/97; Freiberg.

- /NOR 90/ NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., LANGMUIR, DONALD, BUSENBERG, Eurybiades, May, H.M., Jones, B.F., and Parkhurst, D.L.:  
Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water-Mineral Reactions and their Limitations.-  
*In:* Melchior, D.C & Bassett, R.L., [Hrsg]:  
Chemical Modeling in Aqueous Systems II: American Chemical Society Symposium Series 416, S. 398-413., Washington D.C., 1990
- /PAA 97/ PAAS, N.  
Untersuchungen zur Ermittlung der geochemischen Barriere von Gesteinen aus dem Umfeld untertägiger Versatzräume im Steinkohlenbergbau des Ruhrkarbons.-  
DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung, 54: 234 S.; Bochum 1997.
- /PAN 99/ PANAK, P. J., RAFF, J. SELENSKA-POBELL, S., GEIPEL, G. BERNHARD, G. & NITSCHKE, H.:  
Complex Formation of U(VI) with Bacillus-Isolates from a Uranium Mining Waste Pill.-  
*In:* Palmer, C (Hrsg.): Seventh International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere Migration '99. Abstracts. S. 238., Incline Village, Nevada, USA.
- /PAR 80/ PARKHURST, D. L., THORSTENSON, D.C. & PLUMER, L.N.:  
PHREEQE--A Computer Program for Geochemical Calculations.-  
U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 195 S., 1980.
- /PAR 82/ PARKHURST, D. L., PLUMMER, L.N., & THORSTENSON, D.C.,  
BALANCE--A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water.-  
U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 82-14, 29 S., 1982.
- /PAR 99/: PARKHURST, D. L. & APPELO, C. A. J.:  
User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, 1D-Transport, and Inverse Geochemical

Calculations.-

262 S.; US Geological Survey Denver, Colorado, 1999.

/PIT 77/ PITZER, K. S.:

Elektrolyte Theory-Improvements since Debye-Hückel.-

Acc. Chem. Res., **10**: S. 371-377; Washington, D.C., 1977.

/PIT 79/ PITZER, K. S.:

Theory--Ion Interaction Approach.-

in R.M. Pytkowicz, ed., Activity Coefficients in Electrolyte Solutions.-

Vol. 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, S. 157-208, 1979.

/PLU 88/ PLUMMER, L.N., PARKHURST, D.L., FLEMING, G.W. & DUNKLE, S.A.:

A Computer Program Incorporating Pitzer's Equations for Calculation of  
Geochemical Reactions in Brines.-

U.S. Geological Survey WaterResources Investigations Report 88-4153,  
1988.

/PLU 94/ PLUMMER, L.N., PRESTEMON, E.C., AND PARKHURST, D.L.:

An Interactive Code (NETPATH) for Modeling Net Geochemical Reactions  
Along a Flow Path, Version 2.0.-

U.S. Geological Survey WaterResources Investigations Report 94-4169,  
130 S. 1994.

/REA 89/ READ, D. [Hrsg.]:

Chemval Project: Report on Stage 1: Verification of Speciation Models.-

Report EUR 12237, ISBN 92-826-0676-7, Brüssel 1989.

/REA 90/ READ, D. [Hrsg.]:

Chemval Project: Report on Stage 2: Application of Speciation Models to  
Laboratory and Field Data Sets.-

Report EUR 13124, Brüssel 1990.

/REA 91a/ READ, D. [Hrsg.]:

Chemval Project: Report on Stages 3 and 4: Testing of Coupled Chemical  
Transport Models.-

Report EUR 13675, ISBN 92-826-2889-2, Brüssel 1991.

- /REA 91b/ READ, D.  
Status Report on Geochemical Modelling.-  
GSF-Bericht 42/91: 159 S.; Neuherberg 1991.
- /SCE 92/ Scheffer, F. & Schachtschabel, P.  
Lehrbuch der Bodenkunde.-  
13. Aufl., 491 S., (Enke-Verlag) 1992.
- /SCL 92/ SCHLEGEL, H. G.  
Allgemeine Mikrobiologie.-7. Aufl., 634 S.;  
Stuttgart, New York (Thieme-Verlag) 1992.
- /SCÖ 91/: SCHÖPEL, M & THEIN, J.:  
Stoffaustrag aus Bergehalden.- *In*: Wiggering, H. & Kerth, M. (Hrsg.):  
Bergehalden des Steinkohlenbergbaus: S. 115-128; Wiesbaden (Vieweg-  
Verlag) 1991.
- /SIG 96/ SIGG, L. & STUMM, W.  
Aquatiscche Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen  
und natürlicher Gewässer.-  
4. Aufl., 498 S., (Teubner-Verlag) 1996.
- /SMU 97/ STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDESENTWICKLUNG , LANDESAMT  
FÜR UMWELT UND GEOLOGIE:  
Qualitätssicherung bei der Modellierung thermodynamischer Datensätze  
natürlicher Radionuklide, Workshop, 11.11.1996,  
Materialien zu Strahlenschutz/ Umweltradioaktivität 2/1997, Dresden 1997
- /SMU 99/ STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDESENTWICKLUNG: Leitfaden  
Uranbergbausanierung. Wegweiser für den Umgang mit radioaktiv  
kontaminierten Materialien, Flächen, Bergehalden und Absetzanlagen aus  
dem Altbergbau.  
Materialien zu Strahlenschutz/ Umweltradioaktivität 2/1997, Dresden 1997
- /TOB 72/ Tobe, M. L.  
Inorganc Reaction Mechanisms.-  
192 S., London (Nelson & Sons Ltd.). 1972.

- /TRU 74/ TRUESDELL, A. H. & JONES, B. F.:  
WATEQ, A Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of  
Natural Waters.-  
Journal of Research, U.S. Geological Survey, **2**: 233-274, Washington,  
D.C., 1974.
- /USGS 99/ U.S. GEOLOGICAL SURVEY (Internetseite):  
A Program for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements  
in Natural Waters  
<http://water.usgs.gov/software/wateq4f.html>
- /WAN 92/ Wanner, H. & Forest, I [Hrsg.]:  
Chemical Thermodynamics, Vol. 1: Chemical Thermodynamics of  
Uranium.-.-  
715 S., Amsterdam, London, New York, Tokyo (North Holland, Elsevier),  
1992
- /WED 78/ WEDEPOHL, K.H. [Hrsg.]:  
Handbook of Geochemistry.-  
Vol. II.- Berlin. 1978.
- /WHI 58/: WHITE W.B., JOHNSON, S. M., DANTZIG, G. B.:  
Chemical Equilibrium in Complex Mixtures.-  
J. Chem. Phys., **28**, 5: S. 751-755, Lancaster, Pa, 1958.
- /WHI 95/ WHITE, A. F. & BRANTLEY, S. L. (Hrsg.)  
Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals.-  
Reviews in Mineralogy, Vol. 31, 582 S. Washington D. C. (Min. Soc. Am.)  
1995.
- /WIG 91/: WIGGERING, H. & KERTH, M. (HRSG.):  
Bergehalden des Steinkohlenbergbaus.-  
246 S.; Wiesbaden (Vieweg-Verlag) 1991.



- /WIL 95/ WILD, A.  
Umweltorientierte Bodenkunde.- 328 S.; Heidelberg, Berlin. Oxford  
(Spektrum Akademischer Verlag) 1995.
- /WIL 74/ WILKINS, R. G.  
The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal  
Complexes.-  
Boston (Allyn & Bacon, Inc.), 1974.
- /WOL 92/ WOLERY, T.J.  
EQ3/6: A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous  
Systems: Package Overview und Installation Guide (Version 7.0):  
UCRL-MA-110662 PT I, 66 S., Lawrence Livermore National Laboratory,  
Livermore, California, 1992.
- /YEH 89/ YEH, G.T. & TRIPATHI, V.S.  
A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport  
models of reactive multichemical components.-  
Water Resources Res. **25** (1): S. 93-108; Washington (Am. Geophys.  
Union), 1989.

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

### **Kapitel 4: Untersuchungsmethodik zur radiologischen Bewertung des Sickerwasserpfades**

Stand: Januar 2001

## Inhaltsverzeichnis

<b>4</b>	<b>Untersuchungsmethodik zur radiologischen Bewertung des Sickerwasserpfades .....</b>	<b>4</b>
4.1	Einleitung.....	4
4.1.1	Die konzeptionelle Vorgehensweise im Überblick .....	6
4.1.2	Zielgrößen .....	9
4.1.3	Anmerkungen zur Heterogenität von Halden .....	10
4.1.4	Anwendungsbereich und Einschränkungen .....	12
4.2	Orientierungsuntersuchung Sickerwasserpfad.....	14
4.2.1	Untersuchungsprogramm .....	16
4.2.2	Substratkartierung und -beprobung .....	21
4.2.3	Auswertung der Ergebnisse.....	22
4.2.4	Erstellung eines Übersichts-Haldenhydraulikmodells.....	25
4.2.5	Vereinfachte Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens .....	34
4.3	Geochemische Hauptuntersuchung Sickerwasserpfad .....	39
4.3.1	Aufschluss und Beprobung der inneren Haldenstruktur durch Bohrungen.....	42
4.3.2	Untersuchung der Haldeninternstruktur .....	44
4.3.3	Erstellung eines detaillierten Haldenhydraulikmodells.....	46
4.3.4	Differenzierung von geochemisch-hydraulischen Homogenbereichen ....	48
4.3.5	Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens .....	51
4.4	Geochemische Spezialuntersuchungen Sickerwasserpfad .....	57
4.4.1	Vorgehensweise beim Fehlen von repräsentativen Sickerwasserbeprobungsmöglichkeiten .....	58
4.4.2	Freisetzung-Prognose.....	64
4.5	Ermittlung der aktuellen bzw. potentiellen Sickerwasserkonzentration und Vergleich mit dem Ausschlusskriterium.....	80
4.5.1	Messung der Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser (Istzustand).....	80

Kapitel 4: Untersuchungsmethodik

4.5.2	Abschätzung der zukünftig maximalen Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser (Prognosezustand) .....	82
4.5.3	Vergleich der ermittelten Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser mit dem Ausschlusskriterium .....	83
4.6	Literatur .....	84

## **4 Untersuchungsmethodik zur radiologischen Bewertung des Sickerwasserpfades**

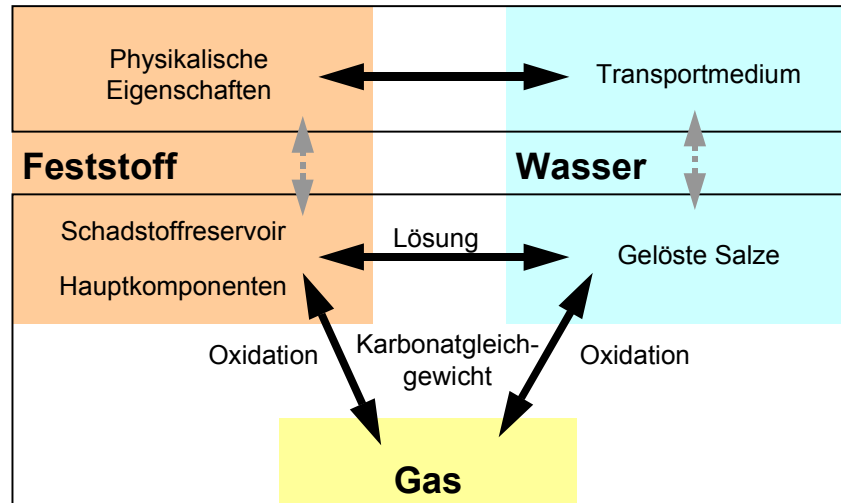
### **4.1 Einleitung**

Gegenstand des **Kapitels 4** sind Untersuchungen, die die Charakterisierung der Radionuklidfreisetzung im Haldenkörper zum Ziel haben. Räumlich erstrecken sich die Betrachtungen auf den Sickerwasserpfad in der **ungesättigten Zone**, das heißt auf den Bereich vom Haldenkörper bis zum Erreichen der gesättigten Grundwasserzone. Die sich hieran anschließenden Untersuchungen im Bereich der **gesättigten Zone** (=Grundwasserpfad), die eventuell vorhandene Haldenteile, die in der grundwassergesättigten Zone liegen, mit einschließen, sind Gegenstand des **Leitfadenfachbandes Grundwasserpfad**.

Im Kapitel 4 steht die Darstellung der methodischen Vorgehensweise im Vordergrund. In sofern wird nicht im Detail auf Untersuchungs- und Bewertungsverfahren eingegangen. Nähere Einzelheiten zu Probennahme und Analyseverfahren sowie zu deren Umfang enthält **Kapitel 5** (Methoden zur Datenermittlung). Hinsichtlich der Aus- und Bewertung der Analyseergebnisse und der detaillierten Erläuterung der Methodik, dargestellt anhand konkreter Fallbeispiele, sei auf **Kapitel 6** (Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an Fallbeispielen) verwiesen.

Die Konzentration gelöster Radionuklide im Haldensickerwasser ist ein Resultat einer Wechselwirkung von Feststoffen, Sickerwasser und Gas (Tab.4.1). Diese Komponenten erfüllen jeweils mehrere Funktionen.

- Der **Feststoff** bildet das - z.T. limitierte - Reservoir an Schadstoffen und Reaktionspartnern (v.a. Säurebildner bzw. Puffersubstanzen) mit Gas und Wasser.
- Das **Wasser** ist Transportmedium und Reaktionspartner mit Feststoff und Gasphase.
- Das **Gas** ist Reaktionspartner für Feststoff, Wasser und darin gelöste Inhaltsstoffe.



Tab.4.1: Wechselwirkungen im Reaktionssystem Feststoff-Wasser-Gas.

Es ist somit von wesentlicher Bedeutung, die Einflussfaktoren zu charakterisieren, die für die Mobilität (Löslichkeit) von Radionukliden steuern und somit die ihre Konzentrationen im Sickerwasser bestimmen. Eine Schlüsselrolle kommt dabei den geochemischen Milieubedingungen zu.

Bei der Beurteilung der radiologischen Relevanz des Wasserpfades einer Halde ist es nicht allein ausreichend, die aktuelle Radionuklid-Konzentration im Haldensickerwasser zu ermitteln. Zusätzlich muss auf der Basis milieucharakterisierender Leitgrößen der Entwicklungsstatus einer Halde identifiziert werden und eine Prognose zu den zukünftig zu erwartenden Radionuklid-Konzentrationen im Sickerwasser gestellt werden.

Beispielsweise ist zu untersuchen, ob es in Zukunft aufgrund der Erschöpfung der auf +/- neutralen pH-Bereich abpuffernden Karbonatvorkommen zu fortschreitender Versauerung des Haldensickerwassers und dadurch potenziell zu einer deutlichen Erhöhung der gelösten Konzentrationen an Radionukliden bzw. Schwermetallen kommen könnte. Ist dies der Fall, so macht die alleinige Ermittlung derzeitiger gelöster Radionuklid-Konzentrationen radiologisch wenig Sinn, sondern es sind Aussagen zur maximal möglichen Freisetzung in der Zukunft erforderlich.

Es muss daher geprüft werden, ob aufgrund veränderter geochemischer Milieubedingungen in der Halde mit einer künftigen Erhöhung des Radionuklidaustrages zu rechnen ist, oder ob die maximale Schadstoffmobilität bereits

erreicht bzw. überschritten ist und eine Verringerung des Radionuklidaustrages ansteht. Erst dann kann eine Entscheidung darüber erfolgen, ob die aktuelle oder ggf. eine zukünftig maximal mögliche Radionuklidkonzentration im Haldensickerwasser der Dosisberechnung zum Wasserpfad zugrunde gelegt werden soll.

#### **4.1.1 Die konzeptionelle Vorgehensweise im Überblick**

Im folgenden wird eine mehrstufige Methodik zur Charakterisierung der radiologischen Relevanz des Wasserpfades vorgestellt, die zum Ziel hat, den Untersuchungsaufwand den Standortgegebenheiten anzupassen. Die an diesen Fallunterscheidungen orientierte methodische Vorgehensweise dient insbesondere dazu, den Untersuchungsaufwand der tatsächlichen Bedeutung des Problems anzupassen. Die Methodik gliedert sich dementsprechend in mehrere, im nachfolgenden genauer erläuterte Untersuchungsteilschritte. Jedes Zwischenergebnis bestimmt die weitere Vorgehensweise. Zwar wird dadurch eine detaillierte Gesamtplanung im Vorfeld des Vorhabens erschwert, da je nach den (a priori unbekannt) Zwischenergebnissen verschiedene Untersuchungsstrategien vorab (z.B. in der Vorhabensausschreibung und Finanzierungsplanung) in Betracht gezogen werden müssen. Dennoch überwiegen die Vorteile, da nur auf der Grundlage dieser sequentiellen Vorgehensweise ein im Hinblick auf Sanierungsentscheidungen zielgerichtetes, problemadäquates und damit kostensparendes Untersuchungsprogramm durchgeführt werden kann. Eine schematische Übersicht zur methodischen Vorgehensweise zur Bewertung des gesamten Wasserpfades, gegliedert in ungesättigte Zone (=Sickerwasserpfad) und gesättigte Zone (=Grundwasserpfad) enthält Tab. 4.2.

Die Methodik zur Charakterisierung einer Halde im Hinblick auf ihre radiologische Relevanz bezüglich des Wasserpfades in der **ungesättigten Zone** (Haldenkörper bis zum Erreichen der Grundwasseroberfläche) gliedert sich in die folgenden Untersuchungsteilschritte:

1. Die **Orientierungsuntersuchung** dient dazu, mit möglichst geringem Aufwand aber ausreichender Aussagekraft auf Basis milieucharakterisierender Leitgrößen das langfristige Freisetzungsverhalten zu charakterisieren und - hierauf aufbauend - die aktuelle oder zukünftig maximale Radionuklidkonzentration im Haldensickerwasser zu ermitteln. Auf diese Weise kann in vielen Fällen bereits in einem sehr frühen Stadium der Untersuchung eine zuverlässige Charakterisierung

von Bergehalden des Alt- und Uranerzbergbaus bezüglich der radiologischen Relevanz des Wasserpfades erfolgen.

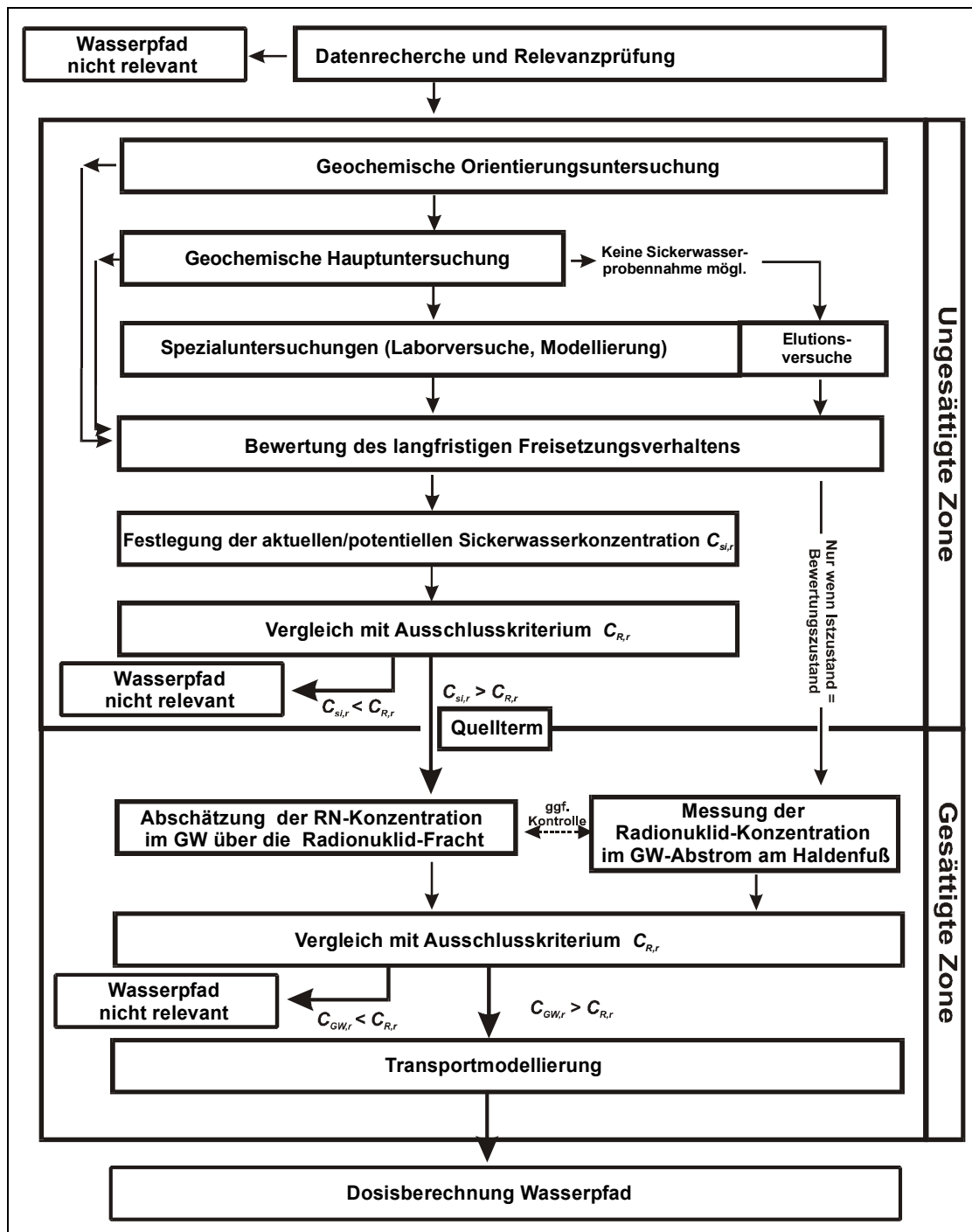
2. Aufwändigere Untersuchungen, wie der Aufschluss der internen Haldenstruktur durch Bohrungen im Rahmen einer weiterführenden **Hauptuntersuchung**, werden dabei weitgehend auf die Standorte beschränkt, bei denen die Erfassung heterogener Materialeigenschaften im Haldeninneren erforderlich ist. Auf der Grundlage der Ergebnisse der Hauptuntersuchung sollte es in den meisten Fällen möglich sein, die Halde hinsichtlich ihres langfristigen Freisetzungsverhaltens zuverlässig zu charakterisieren (siehe Kapitel 4.3).
3. In den Fällen, bei denen aufgrund der geochemischen Situation innerhalb der Halde eine zukünftige Erhöhung des Radionuklidaustrages nicht ausgeschlossen werden kann, reicht es nicht aus, die derzeitige Radionuklidkonzentration im Sickerwasser für der Bewertung der radiologischen Relevanz der Halde zugrunde zu legen. Vielmehr muss im Rahmen von weiterführenden **Spezialuntersuchungen** eine Prognose zu den aus geochemischer Sicht zukünftig maximal möglichen Radionuklidkonzentrationen erstellt werden. Die Vorgehensweise bei fehlender Möglichkeit repräsentativer Sickerwassergewinnung ist ebenfalls Gegenstand der Spezialuntersuchungen (siehe Kapitel 4.4).
4. Unterschreitet die durch Messung bzw. Prognose ermittelte Konzentration an relevanten Radionukliden eine bestimmte Grenzkonzentration (**Ausschlusskriterium**), so kann die radiologische Relevanz des Wasserpfades generell vernachlässigt werden (siehe **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad** und Kapitel 4.5).

Die weiteren Arbeitsschritte erstrecken sich auf die **gesättigte Zone**; d.h. auf Untersuchungen zum Radionuklidtransport mit dem Grundwasser. Die Untersuchungsmethodik zum Radionuklidtransport mit dem Grundwasser ist Gegenstand des **Fachbandes Grundwasserpfad**.

5. Im Fall der Überschreitung des Ausschlusskriteriums muss die Verdünnung der Radionuklidkonzentration im Grundwasser mit Hilfe verschiedener Methoden (Abschätzung der Radionuklidfracht, Messung in Grundwassermessstellen, numerische Transportrechnungen) ermittelt werden.



6. Die im Grundwasser ermittelten gelösten Radionuklidkonzentrationen werden der **Dosisberechnung** für den Wasserpfad zugrunde gelegt.



Tab. 4.2: Methodische Vorgehensweise bei der Charakterisierung der radiologischen Relevanz des Wasserpfades von Halden.

#### 4.1.2 Zielgrößen

Eine Zielgröße zur Bewertung des Freisetzungsverhaltens von Halden sind die gelösten **Urankonzentration**  $C_{(Unat)}$  bzw. die spezifischen **Aktivitätskonzentrationen**  $C_{Si,r}$  (Einheit:  $\text{kg m}^{-3}$  bzw.  $\text{Bq m}^{-3}$ ) der relevanten Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen (U-238-, U-235- und Th-232-Reihen) im Haldensickerwasser nahe der Haldenbasis. Die Kenntnis dieser Werte bildet beispielsweise durch seine Stellung zu dem Ausschlusskriterium die Grundlage für die Entscheidung, ob eine zusätzliche Betrachtung des Verdünnungspotentials auf dem Grundwasserpfad erforderlich ist oder nicht. Nähere Details zur Anwendung des expositionsorientierten Ausschlusskriteriums und dem Umfang der zu untersuchenden Radionuklide enthält das **Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium)**.

Eine hieraus abgeleitete, weitere Zielgröße, die insbesondere als Randbedingung für die Berechnung des Verdünnungspotentials auf dem Grundwasserpfad benötigt wird, ist der **Quellterm**, der als Massenstrom  $A_{Si,r}$  (Einheit:  $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$  oder  $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ ) bzw. Aktivitätsstrom ( $\text{Bq s}^{-1} \text{m}^{-2}$  oder  $\text{Bq s}^{-1} \text{m}^{-3}$ ) über die Haldenbasis ausgedrückt wird. Er errechnet sich aus dem Produkt der Urankonzentration  $C_{Si, Unat}$  (bzw. der spezifischen Aktivitätskonzentration relevanter Nuklide  $C_{Si,r}$ ) und dem Sickerwasservolumenstrom  $Q_{Si}$ :

$$C_{Si, Unat} [\text{kg m}^{-3}] \cdot Q_{Si} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] = A_{Si, Unat} [\text{kg s}^{-1}] \text{ bzw.}$$

$$C_{Si,r} [\text{Bq m}^{-3}] \cdot Q_{Si} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] = A_{Si,r} [\text{Bq s}^{-1}].$$

Im Rahmen der gesamten Untersuchungsmethodik zur Sanierungsentscheidung bildet der Quellterm die Schnittstelle zwischen der Bewertung des Freisetzungsverhaltens einer Halde und eventuell notwendigen zusätzlichen Berechnungen des Verdünnungspotentials auf dem Grundwasserpfad.

Die Kenntnis der Urankonzentration (bzw. der Aktivitätskonzentrationen der relevanten Radionuklide) ist außer zur Quelltermmittlung erforderlich, um den gemessenen bzw. prognostizierten Uran- bzw. Radionuklidaustrag mit dem Ausschlusskriterium (vgl. **Leitfadenelement Grundwasserpfad**) zu vergleichen. Das Ergebnis dieses Vergleichs bestimmt die weitere Vorgehensweise (siehe Abschnitt 4.5.3).

#### **4.1.3 Anmerkungen zur Heterogenität von Halden**

Bei der Untersuchung zum Freisetzungverhalten von Halden sollten einige Gesichtspunkte zum Problem der strukturellen Heterogenität von Halden beachtet werden.

Eine Halde besteht aus einer Vermengung verschiedener Bergematerialien, die in unterschiedlichem Maße Bestandteile der Vererzung, die die wesentliche Schadstoffquelle in der Halde darstellen, beinhaltet. Auch die Anteile milieubestimmender reaktiver Komponenten können lokal stark schwanken. Dies hat folgende Ursachen:

Herkunft des Haldenmaterials: Bei Halden, die über einen längeren Betriebszeitraum aufgeschüttet worden sind, können Inhomogenitäten entweder durch technische Veränderung des Erzgewinnungsverfahrens (Brechen, Sortieren etc.) oder Wechsel der abgebauten Lagerstätten herrühren. Die Wechsel (Korngröße, chemische Zusammensetzung) der abgelagerten Materialien können sowohl zu vertikalen als auch horizontalen abrupten Änderungen der hydraulischen und geochemischen Haldeneigenschaften führen.

Schüttungstechnik: Die meisten Halden werden in einzelnen Schichten abgelagert, deren Konturen oft durch die Bermen am Haldenrand auch später noch erkennbar bleiben. Bedingt durch Überlagerungsdruck und die Befahrung bereits abgelagerter Bereiche während der weiteren Aufhaldung ist der zentrale Haldenkern meistens gegenüber den Randbereichen stärker verdichtet und weist dementsprechend geringere Wasserdurchlässigkeiten auf. Diese Internstruktur kann jedoch durch spätere Rekultivierungsmaßnahmen nachhaltig verändert worden sein. Naturgemäß besitzen zentral geschüttete Halden (Spitzkegelhalden) einen anderen strukturellen Aufbau als Anschüttungen an Hänge oder Aufschüttungen von Senken. Ein Teil der Halden wurde dazu noch im Zuge der späteren Rekultivierung umgelagert, was zu einer teilweisen Homogenisierung führte.

Verwitterungszustand: Im Laufe der Haldenstandzeit werden verschiedene geochemische Phasen durchlaufen, die vom Vorhandensein bzw. der Verfügbarkeit der jeweiligen Reaktionspartner abhängen. Es ist zu beachten, dass der Entwicklungsgrad einer Halde lokal unterschiedlich ausfallen kann, und sich

verschiedene Bereiche innerhalb einer Halde in verschiedenen Stadien der Verwitterung befinden. Alte Haldenteile können während der Aufhaldung bereits Oberflächenprozessen wie Verwitterung ausgesetzt gewesen sein und so ebenfalls lokale Veränderungen erfahren haben. Aber auch in der Nachbetriebszeit werden verschiedene geochemische Phasen durchlaufen, die vom Vorhandensein bzw. der Verfügbarkeit der jeweiligen Reaktionspartner abhängen. Dies führt dazu, dass der Entwicklungsgrad einer Halde selbst bei einheitlicher Lithologie des Bergematerials lokal unterschiedlich ausfällt und sich verschiedene Bereiche innerhalb einer Halde in verschiedenen Stadien der Verwitterung befinden können.

Haldenbasis: Auch hier sind wegen des Übergangs des geschütteten Materials zu einem natürlichen Boden abrupte Materialwechsel zu erwarten. Häufig bilden sich in der Nähe der Haldenbasis wassergesättigte Stauhorizonte aus, die zu verstärkten horizontalen Wasserbewegungen führen. Bedingt dadurch, dass oftmals morphologische Senken bei der Anlage einer Halde genutzt worden sind, sind häufig auch Bachläufe überschüttet worden, die ihre hydraulische Funktion auch unter der Halde zumindest teilweise behalten haben.

Art und Gestalt der Haldenoberfläche: Die Permeabilität der Haldenoberfläche (ggf. aufgebrauchte Abdeckschichten) aber auch die Hangneigung und die Art des Bewuchses beeinflussen maßgeblich die Infiltration von Niederschlagswasser und atmosphärischen Gasen in den Haldenkörper. Hierdurch wird die Verfügbarkeit verwitterungsrelevanter Reaktionspartner (i.w. Sauerstoff und Wasser) und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gesteuert. Durch die Verringerung der Wasser- und Gasdurchlässigkeit gleicht sich weiterhin meist der Gas- und Wasserhaushalt des oberflächennahen Haldenrandbereiches an die zentrale Halde an. Das heißt, dass im Falle einer vorhandenen Oberflächenabdeckung eine geringere geochemische Differenzierung erforderlich ist. Gleiches gilt sinngemäß auch für unterschiedlich verdichtete Bereiche im Haldeninneren.

Alle diese Faktoren wirken sich auf die Art und die Geschwindigkeit geochemischer Verwitterungsreaktionen sowie auf die Durchsickerung der Halde aus und steuern damit den Radionuklidaustrag über das Sickerwasser. Insbesondere sehr engräumige Materialheterogenitäten können niemals mit vertretbarem Aufwand vollständig erfasst werden. Es ist daher notwendig und sinnvoll, sich auf eine Erfassung der wesentlichen

Haldenbereiche zu beschränken und diese Einzelsysteme hydraulisch und geochemisch zu charakterisieren.

Verständlicherweise kann an dieser Stelle keine für jede Halde allgemein gültige Methodik vorgestellt werden. Dazu sind die abgelagerten Materialien sowie die Haldenstrukturen zu unterschiedlich. Weder die entsprechenden standortspezifischen Untersuchungen zur Erfassung der relevanten Haldeneigenschaften noch die hierzu erforderliche Fachkenntnis können durch diesen Leitfaden ersetzt werden.

#### **4.1.4 Anwendungsbereich und Einschränkungen**

Bevor auf die konzeptionelle Methodik der geochemischen Haldenuntersuchung im einzelnen eingegangen werden kann, sind einige Anmerkungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit erforderlich:

- Bei der im weiteren vorgestellten Vorgehensweise wird vorausgesetzt, dass in Zukunft keine gravierenden menschlichen Eingriffe in die Haldenstruktur oder das geochemische Milieu vorgenommen werden, die infolge Reaktivierung von bisher schwach durchsickerten und daher passiven Haldenbereichen durch eine eventuelle Verlagerung von haldeninternen Sickerwasserwegen zu einer Erhöhung der Radionuklidmobilität führen können. Aufgrund der Vielzahl verschiedener Möglichkeiten des Eingriffs und der schwer voraussagbaren Reaktion des hydraulisch-geochemischen Systems sind allgemeingültige Prognosen zu den Folgen anthropogener Eingriffe im Rahmen dieses Leitfadens nicht möglich. Im Vorfeld der Durchführung derartiger Maßnahmen sind in jedem Einzelfall geeignete Untersuchungen zur Prognose möglicher Veränderungen des Radionuklidaustrages infolge anthropogener Eingriffe vorzunehmen. Ebenso ist es erforderlich, im Rahmen eines Monitoring-Programmes die Konzentration an Radionukliden (und ggf. anderer Schadstoffe) im Sickerwasser während und nach der Maßnahme zu überwachen. Nötigenfalls müssen geeignete Sanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen durchgeführt werden.
- Die vorgestellte Methodik und die zugrundegelegten Richtwerte beziehen sich – wie der gesamte Leitfaden – primär auf die Bewertung der *radiologischen* Relevanz einer Halde. Sie ist daher a priori nicht ohne Einschränkungen für eine kombinierte Abschätzung des Gefährdungspotentials (Radiologie und

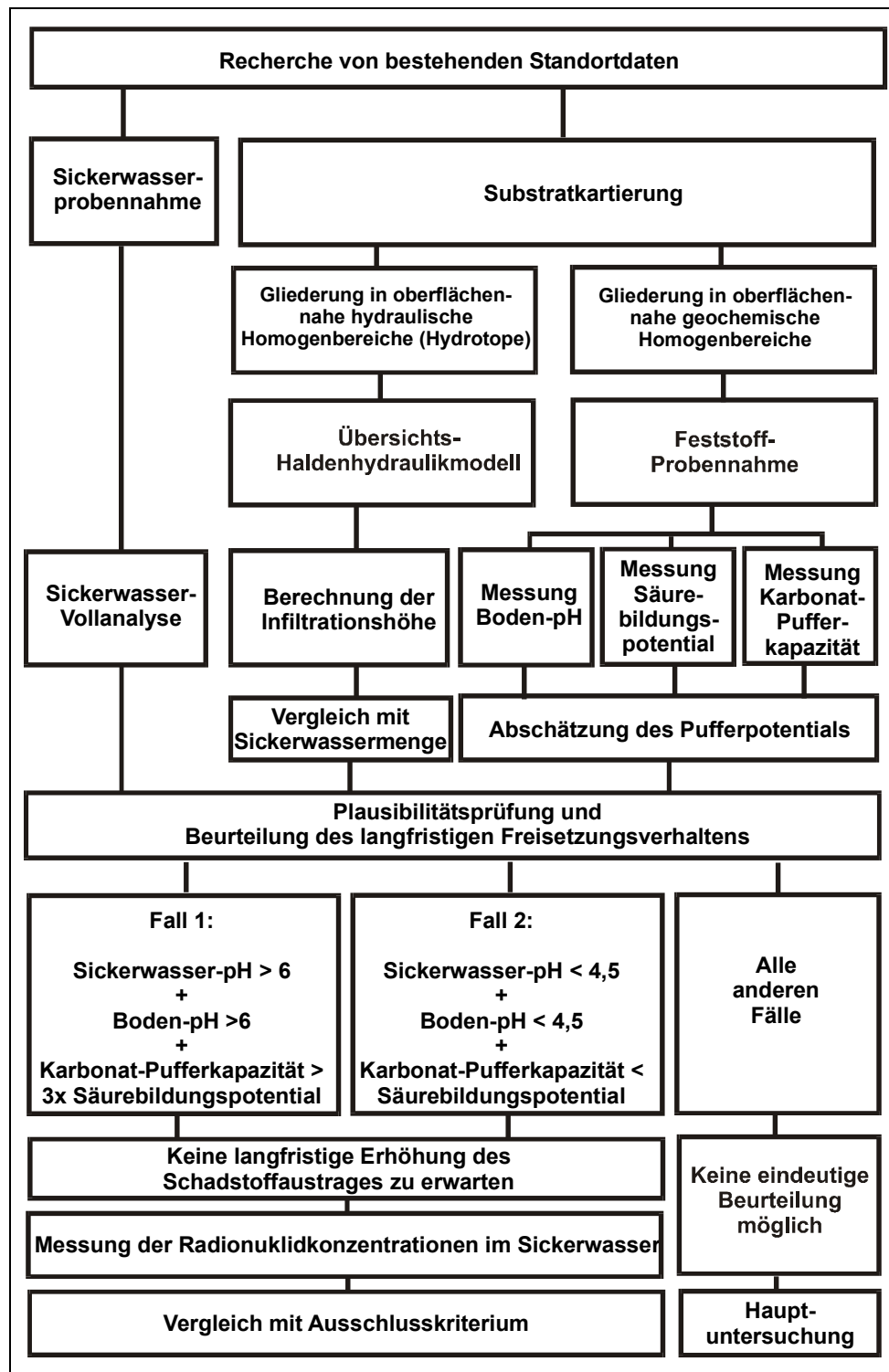
Chemotoxikologie) geeignet. Jedoch kann aufgrund ähnlicher Problemstellungen bei der Bewertung des Wasserpfades, die Methodik dieses Leitfadens weitgehend auch für eine kombinierte Beurteilung angewendet werden, solange 2 wichtige Regeln berücksichtigt werden:

1. Das hier verwendete expositionsorientierte Ausschlusskriterium (siehe **Leitfadenelement Grundwasserpfad**) bezieht sich ausschließlich auf die individuelle Strahlenexposition durch gelöste radioaktive Stoffe. Im Fall einer zusätzlichen Betrachtung gelöster chemotoxischer Stoffe muss daher ein analoges Kriterium definiert und angewendet werden.
  2. Je nach Einzelfall müssen der Parameterumfang von Wasser- oder Feststoffanalysen abgewandelt oder erweitert werden. Wasser- und bodenschutzrechtliche Aspekte sind zu beachten.
- Die vorgestellte Methodik ist als generelle Handlungsempfehlung zu verstehen. Aufgrund standortspezifischer großer Unterschiede können im Einzelfall abweichende Vorgehensweisen erforderlich sein, die im Leitfaden jedoch nicht berücksichtigt werden können. Der Leitfaden stellt keine verbindliche Richtlinie dar. Er enthebt die an der Untersuchung beteiligten Institutionen und Mitarbeiter nicht der gebotenen verantwortungsvollen und sachgerechten Vorgehensweise.
  - Die Untersuchungskosten müssen im Verhältnis zu den theoretischen Sanierungskosten einer Halde stehen. Verständlicherweise darf die Standortuntersuchung nicht teurer sein als die Sanierungsmaßnahme. Vor der Durchführung eines neuen Arbeitsschrittes ist daher zu prüfen, ob sich der Untersuchungsaufwand angemessen ist, oder ob es günstiger ist, „auf Verdacht“ zu sanieren. Ein Kostenverhältnis Untersuchung-Sanierung von etwa 1:10 kann in den meisten Fällen als angemessen angesehen werden. Als grober Richtwert für etwaig erforderliche Sanierungskosten sollte von einem Betrag von größenordnungsmäßig 50 Euro/m<sup>2</sup> Haldenoberfläche ausgegangen werden. Dies entspricht ungefähr den Kosten für eine Mehrschichtabdeckung (>1,80 m), die sowohl eine Abschirmung gegenüber Direktstrahlung und Staubaustrag als auch eine geringpermeable Barriere gegenüber dem Eintrag von Wasser und Sauerstoff in die Halde bzw. der Exhalation von Radon aus dem Haldeninneren darstellt.

## **4.2 Orientierungsuntersuchung Sickerwasserpfad**

Vornehmliches Ziel der Orientierungsuntersuchung ist die Bewertung des Pufferzustandes und -verhaltens des Haldenmaterials. Sofern nicht bereits aus früheren Untersuchungen bekannt, sind Parameter zu ermitteln, die als Indikatoren (fingerprints) Hinweise auf das Pufferpotential des Haldenmaterials gegenüber einer Versauerung geben können. Durch die Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung können Halden in bestimmten, im nachfolgenden näher erläuterten Fällen bereits bezüglich ihres langfristigen Freisetzungsverhaltens zuverlässig charakterisiert werden, ohne dass eine kostenintensive Hauptuntersuchung erforderlich ist.

Die zur Erfassung des Haldenzustandes erforderlichen Daten werden durch die Kartierung und Beprobung oberflächennah anstehender Haldensubstrate, die Messung der Ortsdosisleistung (ODL) und die Analyse der hydrochemischen Zusammensetzung des Haldensickerwassers gewonnen. Die Methodik der Orientierungsuntersuchung ist in Tab. 4.3 dargestellt.



Tab. 4.3: Schema zur Methodik der Orientierungsuntersuchung zum Sickerwasserpfad.

Die Orientierungsuntersuchung setzt die Existenz geeigneter Sickerwasseraustrittsstellen voraus, die einen Rückschluss auf die geochemischen



Vorgänge im Haldeninneren zulassen. Da bei der Durchführung der Orientierungsuntersuchung keine Bohrungen abgeteuft werden (diese sind erst im Rahmen der Hauptuntersuchung vorgesehen), kann nicht direkt auf Informationen zur Haldeninternstruktur zurückgegriffen werden. Die Überprüfung der Repräsentativität der Sickerwasseranalyse hat daher einen hohen Stellenwert und setzt zumindest eine überschlägige Ermittlung des Wasserhaushaltes der Halde voraus. Dies erfordert in jedem Fall das Aufstellen einer Wasserhaushaltsbilanz mit Hilfe eines vereinfachten Haldenhydraulikmodells (vgl. Abschnitt 4.2.4). Die bei fehlenden oder nicht repräsentativen Sickerwasseraustritten möglichen Vorgehensweisen werden in Abschnitt 2 erläutert.

#### **4.2.1      **Untersuchungsprogramm****

##### **Recherche bestehender Informationen**

Zunächst sollte eine Recherche bestehender Informationen zur Halde erfolgen. Besonders zu empfehlen ist dabei die Verwertung der Daten und Informationen, die im Rahmen des Projektes "Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten" erhoben wurden. So wurden in dem auf den Ergebnissen des oben genannten Vorhabens beruhenden Datenbanksystem ALASKA Informationen und Daten u.a. zu folgenden Themenbereichen gespeichert:

- Identifikation: GRS-Nr., Nr. der zugehörigen Verdachtsfläche (~Bergbaurevier), Name der Halde
- Lage: Hoch- und Rechtswert, Langkreis, Gemeinde-Nr., Gemeindennamen, Postleitzahl, Gemarkung, Nr. der topographischen Karte
- Angaben zur Objektart: Objektart, Kontur, Bewuchs, Durchfeuchtung, Art des Haldenmaterials
- Geometrie: Fläche, verkipptes Volumen, Mächtigkeit, Höhenlagen von Basis und Oberkante
- Angaben zur Oberflächenabdeckung: Art, Mächtigkeit, Material, Wirksamkeit in %

- Art der Abdichtung (Oberflächen, Flanken-, Basisabdichtung)
- Morphologie des Objektes (Aufhaldung, Aufschüttung, Spülfeld etc) und Lage im Gelände (Hanglage, Ebene, Tallage etc.)
- Historie: Herkunft des Objektes (WISMUT, Mansfelder Revier, Altbergbau), Betriebszeitraum, heutige Nutzung, betroffene Nutzungen und Schutzgüter (Biotope, Spielplätze, Trinkwasserschutzgebiet etc.),
- Besondere Vorkommnisse (Rutschungen, Setzungen, Vegetationsschäden etc.)
- Stoffliche Zusammensetzung des Haldenmaterials: Hauptgestein und %-Anteil, Lagerstättentyp, Mineralparagenesen, Korngröße (DIN 4022 und 4023, Verwitterungsgrad und -typ
- Möglichkeiten der Probengewinnung: Grundwassermessstellen, Gräben, Quellen, Vorfluter, Sickerwasser
- Hydrochemische Beprobung (Sickerwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser)
- ODL-Messwerte: Anzahl, Minimum, Maximum, Mittelwert, geogener Background

Bereits durch die Nutzung dieser Informationen können eine Reihe wichtiger Eingangsdaten für die Charakterisierung von Halden im Hinblick auf ihren Sanierungsbedarf gewonnen werden, ohne daß Eigenuntersuchungen notwendig sind. Die Daten sind bei den für den Vollzug des Strahlenschutzrechtes zuständigen Landesbehörden erhältlich:

- *Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Postfach 100550, 01075 Dresden, Tel. (0351) 564-0*
- *Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, Postfach 1003, 99021 Erfurt, Tel. (0361) 3799-0*
- *Ministerium für Raumordnung und Umwelt Sachsen-Anhalt, Postfach 3769, 39012 Magdeburg, Tel. (0391) 56701.*

Neben den in A.LAS.KA enthaltenen Daten und Informationen kann auch der Datenbestand des Fachinformationssystems bergbaubedingte Umweltradioaktivität (FbU) herangezogen werden. Das FbU stellt ein geographisches Informationssystem (GIS) dar, mit dem eine Verknüpfung räumlicher Bezugsdaten mit Sachdaten dargestellt, verwaltet und analysiert werden kann. Der Bestand an Sachdaten beinhaltet zusätzlich zum Datenbestand der A.LAS.KA vor allem weitere Ergebnisse der Untersuchungen, die im Auftrag des BfS an radiologisch relevanten Halden und in deren Umfeld durchgeführt wurden.

Von Interesse für die vorliegende Aufgabenstellung sind insbesondere folgende Datenbankinhalte:

#### **Bodenkennwerte**

- Ergebnisse von Kernbohrungen, Humusgehalt, Karbonatgehalt, Schichtenwasser, detaillierte Korngrößenbeschreibung, Beschaffenheit und Zusammensetzung

#### **Hydrogeologische Daten**

- Angaben z. Grundwassermessstellen (Ansatzpunkte, Filterstrecken etc.) Grundwasserleiter, Druckregime, Ergebnisse v. Pumpversuchen, organoleptische Eigenschaften der Wasserproben, Einzugsgebiete

#### **Ergebnisse der Analytik**

- Probenart (Boden, Wasser, Biomedien), Messwerte, Nachweisgrenzen, Messmethode, Labor

Diese Daten und Informationen können vom

- *Bundesamt für Strahlenschutz, Fachbereich AS, Köpenicker Allee 120 -130, 10318 Berlin, Tel. 0 18 88 / 3 33-0*

*bezogen werden.*

Über die in den Datenbanksystemen A.LAS.KA und FbU gespeicherten Daten und Informationen hinaus können folgende Institutionen Informationen zu weiteren Fragestellungen geben:

• **Landesbehörden**

**Sachsen:**

- *Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden, Tel. (0351) 8928-0 und*
- *Sächsisches Oberbergamt, Kirchgasse 11, 09599 Freiberg, Tel. (0373) 3720*

**Thüringen:**

- *Staatliches Umweltamt des Landes Thüringen, H.-Drechsler-Str.1, 07548 Gera, Tel. (0365) 82755 und*
- *Thüringer Oberbergamt, Puschkinplatz 7, 07545 Gera, Tel. (0365) 73370*

**Sachsen-Anhalt:**

- *Ministerium für Wirtschaft und Technologie des Landes Sachsen-Anhalt, Berg- und Geologieverwaltung, PF 3480, 39043 Magdeburg, Tel. (0391) 567-4710 und – 4709.*
- *Geologisches Landesamt Sachsen- Anhalt, Köthener Str. 34, Postfach 156, Tel. (0345)50 97 63 - 67*
- *Landesamt für Umweltschutz des Landes Sachsen-Anhalt, Reideburger Str. 47, 06116 Halle (Saale), Tel. (0345) 57040 und*

**Regionale Institutionen:**

- Bergämter
- Wasserbehörden
- Forstbehörden
- Naturschutzbehörden

- Gemeindeverwaltungen

Liegen im konkreten Einzelfall recherchierte Daten in ausreichender Anzahl bzw. Qualität vor, so kann auf die entsprechenden Untersuchungen, die im folgenden vorgestellt werden, selbstverständlich verzichtet werden.

### **Sickerwasseranalysen**

Da das Haldensickerwasser mit verschiedenen geochemischen Homogenbereichen der Halde in Kontakt getreten sein kann, kann die Sickerwasseranalyse (nach vorheriger Plausibilitätsprüfung) als integraler Indikator für den derzeitigen Pufferzustand des durchströmten Haldenbereiches angesehen werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass geochemische Vorgänge in einer Halde durch eine einzige Sickerwasserprobe nur in den seltensten Fällen repräsentativ erfasst werden. In Abhängigkeit von den o.g. Differenzierungen des Haldenkörpers unterscheiden sich auch die Sickerwasserzusammensetzungen:

- Eine bestimmte Sickerwasserzusammensetzung repräsentiert lediglich den durchsickerten Haldenabschnitt.
- Eine bestimmte Sickerwasserzusammensetzung muss nicht zwangsläufig den Haldenbereich an der Austrittsstelle repräsentieren.
- Anteile des Sickerwassers treten verdeckt durch die Halde in den Haldenuntergrund über und sind naturgemäß nicht direkt beprobbar.

Der Plausibilitätskontrolle (Übereinstimmung, Vollständigkeit) der Sickerwasseranalyse kommt daher eine ganz wesentliche Bedeutung zu. Diesbezügliche Hinweise können dem **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6, Abschnitt 6.2.1** entnommen werden. Wichtig ist zudem, dass bevorzugt solche Sickerwasseraustrittsstellen beprobt werden, die im unteren Teil der Halde nahe der Haldenbasis gelegen sind, was dafür spricht, dass nahezu die gesamte Haldenmächtigkeit durchsickert wurde.

Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung sind drei Eigenschaften des Sickerwassers von wesentlicher Bedeutung:

1. die physikochemischen Milieuparameter (insbesondere der pH-Wert)
2. Massenkationen und Spurenstoffe, die als Reaktionsprodukte Aufschluss über die in der Halde derzeit ablaufenden Pufferreaktionen geben
3. die aktuellen Radionuklidgehalte, d.h. die Aktivitätskonzentrationen an den in **Abschnitt 5.1.1.5** und **im Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium)** aufgelisteten Radionukliden.

Sämtliche vorliegenden Sickerwasseraustritte werden beprobt und die Wasserproben einer hydrochemischen Vollanalyse unterzogen. Hierbei sind neben den Vor-Ort-Milieuparametern (pH, EH, gelöster Sauerstoff, el. Leitfähigkeit) sowohl die Hauptinhaltsstoffe (Massenkationen) und Spurenstoffe (z.B. Schwermetalle) als auch sämtliche relevanten Radionuklide zu erfassen. Genauere Angaben zum Parameterumfang der hydrochemischen Vollanalyse bzw. des Radionuklidumfangs enthält der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1** bzw. das **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad**.

#### **4.2.2 Substratkartierung und -beprobung**

Durch eine Kartierung der Oberfläche der Halde werden unterschiedliche Materialhomogenbereiche (soweit deutlich abgrenzbar) identifiziert. Kriterien für die Abgrenzung von oberflächennahen Materialhomogenbereichen (Puffer-Homogenbereiche) sind Korngrößenwechsel, Farbe, mineralogische Hauptbestandteile des Haldenmaterials, Karbonatgehalt (HCl-Test), Lagerungsdichte (nach Augenschein), Verwitterungszustand sowie die gemessene Ortsdosisleistung (ODL). Eine Differenzierung in maximal 10 Oberflächenhomogenbereiche sollte in nahezu allen Fällen ausreichen. Besondere Aufmerksamkeit ist dabei dem Gehalt an Pufferbestandteilen (insbesondere Karbonatgehalt) sowie Bereichen mit hohen ODL-Werten zu widmen.

Zu jedem Materialhomogenbereich sollten, je nach flächiger Ausdehnung, eine oder mehrere oberflächennahe Probennahmen (Rammkernsondierung oder Handschurf) in 0,5 bis 1 m Tiefe erfolgen. Im Fall einer Oberflächenabdeckung muss diese zunächst durchteuft und das darunter anstehende Haldenmaterial beprobt werden. Jede Probe sollte einer Korngrößenanalyse unterzogen werden. Darüber hinaus wird das

Probenmaterial im Rahmen der Orientierungsuntersuchung lediglich zur Bestimmung des Boden-pH-Wertes, des Säurebildungspotentials und der Karbonatpufferkapazität verwendet. Insofern dürfte in den meisten Fällen eine Probenmenge von 1-5 kg, abhängig von der Korngröße des Haldenmaterials, ausreichen.

Die luftgetrockneten, abgeseibten Proben (Korngrößenfraktion < 20 mm) werden im Labor folgender Analytik unterzogen:

- Messung des Gesamt-Schwefelgehaltes und des Sulfid-Disulfid-Schwefel-Anteils
- Bestimmung der Säurepufferkapazität mittels Säuretitration bis pH 4
- Bestimmung des Karbonatgehaltes als anorganisch gebundener Kohlenstoff (Total Inorganic Carbon, TIC)
- Bestimmung des Boden-pH-Wertes als wässrige Suspension, wobei je nach Korngröße eine vorherige Gleichgewichtseinstellung Lösung/Feststoff über mehrere Stunden bis mehrere Tage erfolgt. Alternativ kann bei ausreichender Bodenfeuchtigkeit und entsprechender Probennahme das Porenwasser der ungetrockneten Probe durch Zentrifugation oder Evakuierung gewonnen werden.

Für die spätere Berechnung der Bilanz Säurebildungspotential-Karbonatpufferkapazität werden der gemessene Disulfid-Schwefelgehalt mit dem Pyrit-/Markasitgehalt (und falls erforderlich der Sulfidgehalt mit sonstigen Sulfiderzen) und damit einem gesamten Säurebildungspotential gleichgesetzt. Der gemessene anorganische Kohlenstoffgehalt wird mit der experimentell bestimmten karbonatischen Pufferkapazität verglichen. Für die Quantifizierung der Säurepufferkapazität liefert die Säuretitration die belastbarere Aussage. Genauere Angaben zu den Analysemethoden enthält der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2.**

#### **4.2.3 Auswertung der Ergebnisse**

Die Mobilität zahlreicher für Halden des Uranerzbergbaus typischer Radionuklide (z.B. Uran und Radium) erhöht sich umso mehr, je stärker ein pH-Wert von ca. 6 unterschritten wird. Das bedeutet, dass dem Vorhandensein bzw. dem Verbrauch des Karbonatpuffers eine wesentliche Bedeutung für die radiologische Relevanz bzw. das

Gefährdungspotential von Halden zukommt. Darüber hinaus ist die Karbonatlösung spontan, so dass sich der Sickerwasserchemismus vergleichsweise zeitnah und signifikant an der Feststoffzusammensetzung orientiert. Auch dies spricht dafür, den Karbonatpuffer als wesentlichen geochemischen Haldenzustandsindikator zu nutzen.

### **Sickerwasseranalyse**

Im Rahmen der Orientierungsuntersuchungen sind zur Charakterisierung des geochemischen Milieus vier Eigenschaften des Sickerwassers von wesentlicher Bedeutung:

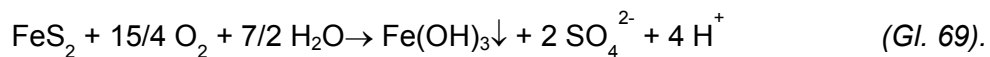
1. die physikochemischen Milieuparameter (insbesondere der pH-Wert), die ein wichtiges Entscheidungskriterium zum geochemischen Langzeitverhalten einer Halde darstellen,
2. Massenkationen und Spurenstoffe, die als Reaktionsprodukte Aufschluss über die in der Halde derzeit ablaufenden Pufferreaktionen geben.
3. Die hydrochemischen Sättigungsverhältnisse, die mittels einfacher Gleichgewichtsberechnungen z.B. mit PHREEQC (vgl. **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6, Abschnitt 6.2.2**) ermittelt werden können,
4. die aktuellen Schadstoffgehalte, d.h. die gelöste Urankonzentration bzw. Aktivitätskonzentrationen der im **Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium)** aufgelisteten Radionuklide.

Sowohl durch den gemessenen pH-Wert des Sickerwassers als auch durch bestimmte gelöste Inhaltsstoffe (z.B. Hydrogenkarbonat, gelöste Kieselsäure oder Magnesium), die typische Reaktionsprodukte von säureverbrauchenden Prozessen darstellen, lassen sich Rückschlüsse auf die derzeit im Haldeninneren ablaufenden Pufferreaktionen ziehen. So deuten beispielsweise relativ hohe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkali-Ionen auf Puffervorgänge im niedrigen pH-Bereich (< 6) durch Alumosilikate hin (Verdrängung durch Al). Hydrogenkarbonatgehalte im Sickerwasser sprechen dagegen für die Anwesenheit karbonatischer Puffersubstanzen. Das Pufferniveau im Sickerwasser liegt dann bei pH-Werten von 6 bis 8.



**Feststoffanalytik**

Das Säurebildungspotential, gemessen als Sulfid-Disulfid-Schwefel-Konzentration, ist ein Maß dafür, wie lange die Tendenz zur Säureproduktion durch Oxidationsverwitterung im Haldenmaterial anhält. Als **säureproduzierende** Minerale sind vor allem die Eisendisulfide Pyrit und Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) in Halden von Bedeutung. Im oberflächennahen Haldenabfluss ist die Säureproduktion nahe an der vollständigen Eisenoxidation, d.h. mit 3,5 bis 4 Mol anzusetzen (vgl. Abschnitt 2.2.2.3):



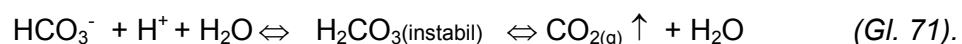
Für die Bilanzierung des Säure-Produktionspotentials ist daher als ungünstigste Annahme (Säureproduktion nahe an der vollständigen Eisenoxidation) der Wert von 4 Mol Säure ( $\text{H}^+$ ) pro Mol Pyrit bzw. Markasit zugrunde zu legen.

Für abweichende sulfidische Erzparagenesen ist das Säurebildungspotential analog zu berechnen (vgl. Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2).

Als Mineralphasen mit **karbonatischer Pufferwirkung** sind in den Gesteinen meist Calcit und Dolomit enthalten. Ein Mol Karbonat neutralisiert bei Bildung von Hydrogenkarbonat im pH-Bereich von 6 bis 7 zunächst ein Mol Säure (vgl. Abschnitt 2.3.1 und Abb. 2.8):



Bei Zutritt weiterer Säure kann das Hydrogenkarbonat-Ion zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reagieren und ein weiteres Mol Säure verbrauchen. Der Puffer-pH-Wert dieser Reaktion liegt bei ca. 6,2.



Die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Wasser ist bei pH-Werten unter 5 nur noch sehr gering. Bei pH-Werten um 4 ist davon auszugehen, dass Hydrogenkarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) quantitativ verbraucht ist. Die karbonatische Säurepufferkapazität von Feststoffen wird im Labor dementsprechend durch Titration bis zu einem pH-Wert von 4 bestimmt.

Die Kombination der beiden Gleichungen 70 und 71 ergibt, dass durch die Gesamtreaktion 2 Mol Säure neutralisiert werden. Dies gilt jedoch nur für geschlossene Systeme ohne Stoffaustausch mit der Umgebung. Da jedoch Halden offene geochemische Systeme darstellen, muss davon ausgegangen werden, dass das in Gl. 70 gebildete  $\text{HCO}_3^-$  durch das Sickerwasser aus der Halde abgeführt wird, bevor es eine erneute Pufferreaktion nach Gl. 71 eingehen und damit ein weiteres Mol  $\text{H}^+$  neutralisieren kann.

Es wird somit - als ebenfalls ungünstige Annahme - davon ausgegangen, dass ein Mol Karbonat ein Mol Säure abpuffert. Damit wird für die weitere Bilanzierung Säurebildung  $\Leftrightarrow$  Pufferkapazität davon ausgegangen, dass zur Neutralisation der Säureproduktion aus 1 Mol Pyrit 4 Mol Karbonat benötigt werden. Um zu gewährleisten, dass dieses Karbonat reaktionswirksam zur Verfügung steht, ist die experimentell ermittelte Pufferkapazität entsprechend umzurechnen (siehe **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2.3.2**).

### **Boden-pH**

Die pH-Werte der oberflächennahen Haldenmaterialhomogenbereiche dienen zur Beurteilung des aktuellen Pufferzustandes in diesen Substraten. Die Haldenoberfläche ist den säureproduzierenden Oxidationsprozessen besonders intensiv ausgesetzt und eilt daher - bei gleichem Ausgangsmaterial - im Entwicklungsgrad den tiefer gelegenen Haldenbereichen voraus. In Kombination mit den Ergebnissen der Sickerwasseranalytik und der Säurebildungs-Pufferbilanz kann anhand der Boden-pH-Werte kontrolliert werden, ob eine plausible Beurteilung des Puffermilieus in der gesamten Halde möglich ist.

#### **4.2.4 Erstellung eines Übersichts-Haldenhydraulikmodells**

Im nächsten Schritt sollte ein einfaches Haldenhydraulikmodell erstellt werden. Da die direkte Messung des Sickerwasservolumenstromes innerhalb der Halde untersuchungstechnisch kaum zu realisieren ist, muss mit Hilfe hydrologischer Parameter eine überschlägige Bilanzierung des Wasserhaushalts der Halde vorgenommen werden. Die Erstellung eines Übersichts-Haldenhydraulikmodells ist bereits im Rahmen der Orientierungsuntersuchung erforderlich, um für die

Plausibilitätsanalyse eine Überprüfung des Anteils des durch die bekannten Sickerwasseraustrittsstellen erfassten Gesamtsickerwasservolumens vornehmen zu können. Es ist damit Teil der Prüfung, in wie weit die Sickerwasseranalysen die geochemische Gesamtsituation in der Halde repräsentieren.

Mit Hilfe des Übersichts-Haldenhydraulikmodells wird die flächendifferenzierte Infiltrationshöhe ermittelt. Dies ist der Anteil des Niederschlags, der in der Halde versickert ohne durch Wurzelwerk aufgenommen und über die Pflanzenoberflächen verdunstet zu werden. Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung wird keine hydrologische Vertikaldifferenzierung des Materials im Haldeninneren berücksichtigt. Diese ist erst auf der Grundlage der Ergebnisse von Bohrungen möglich und damit Gegenstand des detaillierten Haldenhydraulikmodells, welches im Rahmen der Hauptuntersuchung aufgestellt wird (vgl. Abschnitt 4.3.3). Das Übersichts-Haldenhydraulikmodell lässt sich daher anhand der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchungen (Substratkartierung) und der Recherche von vorhandenen Daten (z.B. meteorologische Daten, Lehrbücher etc.) aufstellen.

Bodenwasserhaushaltsmodelle berechnen die Anteile der Niederschlagsmenge, die auf Verdunstung, Transpiration, Interzeption und Oberflächenabfluss entfallen und ermitteln hieraus den Anteil des Niederschlagswassers, der in die Halde infiltriert wird. Es ist möglich, den Oberflächenabfluss und die Evapotranspiration mit Computerprogrammen oder mit Hilfe hydrologischer Messungen bzw. empirischer Formeln (z.B. nach HAUDE, PENMAN, TORNTHWAITTE etc., vgl. hierzu /HÖL 89/) zu ermitteln.

### **Erforderliche Eingangsdaten und Auswertung**

Zur Kontrolle der berechneten Wasserhaushaltsbilanz der Halde müssen auch die tatsächlichen hydraulischen Verhältnisse (z.B. Sickerwasseraustritte) am Standort soweit wie möglich aufgenommen werden. Die Lage der Austrittsstellen von Sickerwasser und deren Volumina sind zum Vergleich der Ergebnisse des Haldenhydraulikmodells mit den natürlichen Gegebenheiten wichtig.

Der erforderliche Umfang an Eingangsdaten ist am Beispiel des speziell für Halden entwickelten Computerprogramms BOWAHALD 2-D in Tab. 4.4 aufgelistet. Es handelt sich um Parameter, die ohne großen Untersuchungsaufwand im Rahmen einer

Haldenbegehung und Substratkartierung bzw. einer Recherche (Wetterdienst) gewonnen werden können.

Tab. 4.4: Eingangsparameter für BOWAHALD 2-D.

Meteorologie	Geographie/ Morphologie	Pedologie	Vegetation
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatur</li> <li>• Luftfeuchtigkeit</li> <li>• Windgeschwindigkeit</li> <li>• Globalstrahlung o. Sonnenscheindauer</li> <li>• Niederschlagsmenge</li> <li>• Niederschlagsverteilung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geographische Breite</li> <li>• NN-Höhe</li> <li>• Mittl. Hangneigung</li> <li>• Exposition zur vorherrschenden Windrichtung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydraulische Durchlässigkeit</li> <li>• Sättigungswassergehalt</li> <li>• Feldkapazität</li> <li>• permanenter Welkepunkt</li> <li>• Kapillarität</li> <li>• (Vertikale Schichtgliederung) *</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vegetationsart</li> <li>• Dichte der Vegetationsbedeckung</li> <li>• Wurzeltiefe und -verteilung</li> <li>• Evaporations-tiefe</li> </ul>

\* Eine Vertikaldifferenzierung der Halde in Hydrotopen ist erst auf der Grundlage der Ergebnisse von Bohrungen möglich und damit Gegenstand des detaillierten Haldenhydraulikmodells, welches im Rahmen der Hauptuntersuchung aufgestellt wird (vgl. Abschnitt 4.3.3).

#### a) Allgemeine Parameter

Diese Eingangsgrößen beziehen sich auf die Gesamthalde und werden daher sämtlichen Hydrotopen unverändert zugrunde gelegt. Hierzu gehören einerseits die meteorologischen Parameter Lufttemperatur und -feuchtigkeit, Windgeschwindigkeit, Globalstrahlung bzw. Sonnenscheindauer sowie Niederschlagsmengen und -verteilung. Vorab muss die gewünschte Zeitdiskretisierung festgelegt werden. Möglich sind folgende Intervalle:

- tägliche meteorologische Messwerte
- monatliche meteorologische Messwerte
- langjährige Monatsmittelwerte

Für die vorliegende Problemstellung interessieren die langjährige Monatsmittelwerte. Diese Daten sind den monatlichen Witterungsberichten der nächstgelegenen Klimastationen beim Deutschen Wetterdienst zu entnehmen.

Zu den allgemeinen Parametern gehört auch die Angabe zur geographischen Breite, die als Rechtswert des GAUSS-KRÜGER-Koordinatensystems angegeben werden.

#### **b) Haldenoberfläche**

Zur Bestimmung der Sickerwasserinfiltrationshöhe wird die Haldenoberfläche in hydraulisch unterschiedlich wirksame Teilflächen (Hydrotope) untergliedert. **Hydrotope** stellen Oberflächenhomogenbereiche einer Halde dar, die durch bestimmte pedologische (bodenkundliche) und Vegetationseigenschaften charakterisiert werden. Für jedes Hydrotop wird ein eigener Eingabedatensatz erstellt und eine eigene Rechnung durchgeführt, wobei sinnvollerweise die gleichen allgemeinen Parameter (siehe a)) verwendet werden. Folgende Eingangsdaten sind dafür erforderlich:

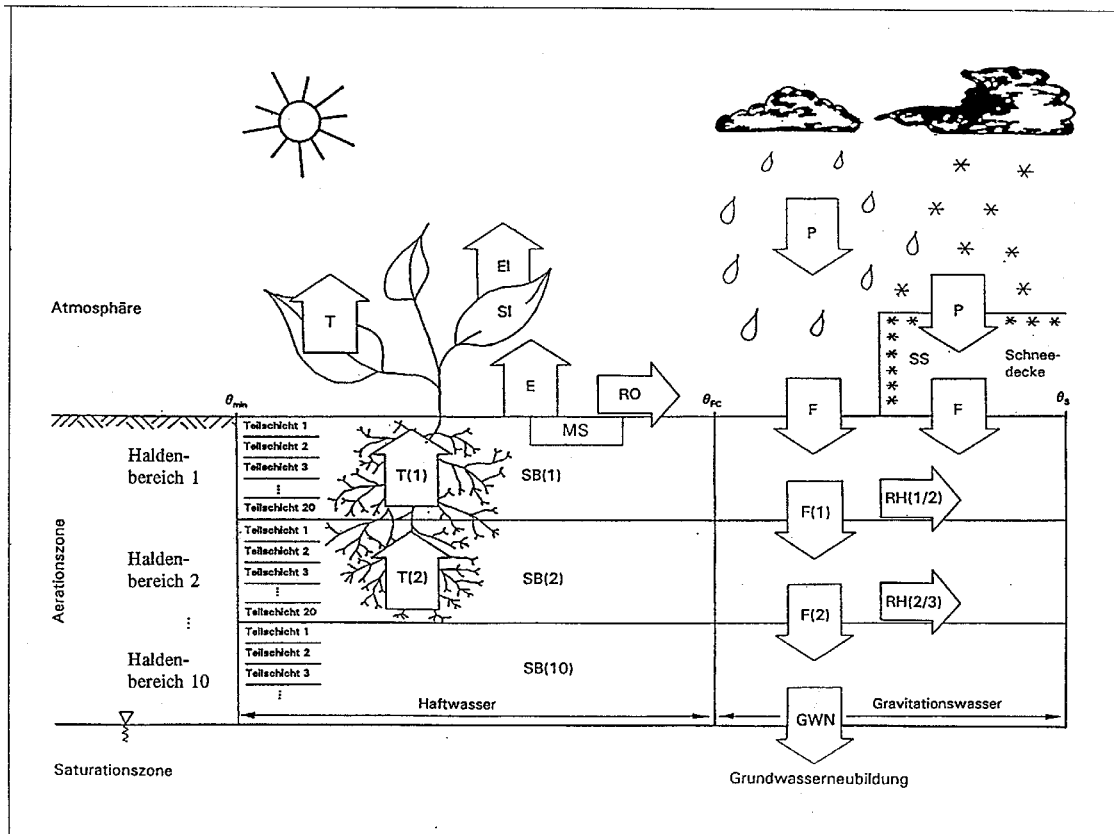
Tab. 4.5: Eingangsparmeter für jedes Hydrotop und Möglichkeiten der Datengewinnung.

Inputdaten	Datenquelle
<b>Hangneigung</b>	Karten, Ortsbegehung
<b>dominante Hang-Exposition</b> (bei geneigten Hydrotopen)	Karten, Ortsbegehung
<b>Vegetationsparameter</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vegetationsart</li> <li>• Dichte der Vegetationsbedeckung</li> <li>• Wurzeltiefe und -verteilung</li> <li>• Evaporationstiefe</li> </ul>	Karten, Ortsbegehung, Literatur
<b>Pedologische Parameter</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydraulische Durchlässigkeit<sup>1)</sup></li> <li>• Sättigungswassergehalt<sup>2)</sup></li> <li>• Feldkapazität<sup>2)</sup></li> <li>• Permanenter Welkepunkt<sup>2)</sup></li> <li>• Kapillarität<sup>2)</sup></li> </ul>	Substratkartierung Bodenart <sup>1)</sup> aus Korngrößenanalyse <sup>2)</sup> Literatur, Default-Werte in BOWAHALD 2D vorhanden

Diese Daten liegen aus den Orientierungsuntersuchungen bereits vor oder sind durch Kartenmaterial oder Ortsbegehung mit geringem Aufwand zu erheben. Die horizontale Diskretisierung ist hinsichtlich der Anzahl der Teilflächen im allgemeinen unproblematisch.

### **Berechnung des Haldenwasserhaushaltes und Ergebnisse**

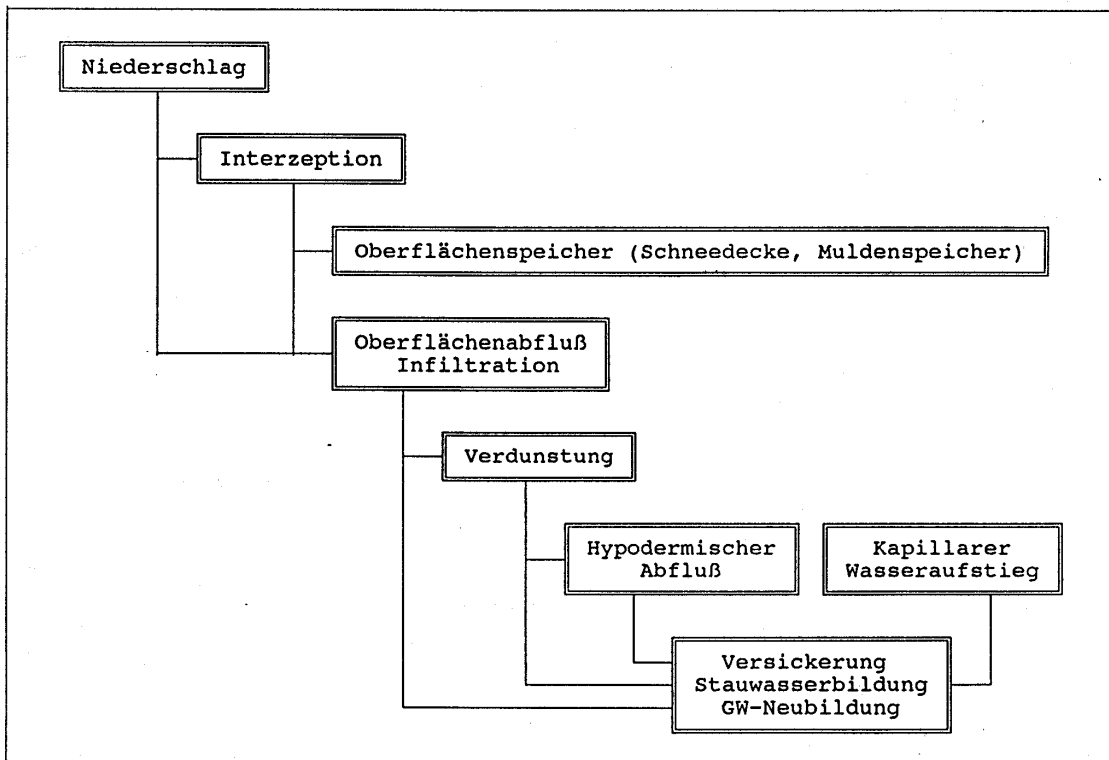
Aus den oben beschriebenen Eingangsparmetern werden durch das Wasserhaushaltsbilanzierungs-Programm sämtliche Wege des Niederschlagswassers (Oberflächenabfluss und –verdunstung, Verdunstung aus der Halde, Interzeption, unterirdischer Abfluss etc.) sowie – als Ergebnisgröße – der in die Halde infiltrierte Niederschlagsanteil berechnet .



Tab.4.6: Vertikalgliederung und hydrologische Parameter im Modell BOWAHALD 2-D. Aus /DUN 97/. Anm.: Die Gliederung des Haldenhydraulikmodells in vertikale Haldenbereiche erfolgt erst im Rahmen der Hauptuntersuchung.(Abschnitt 4.3.3).

P = Niederschlag, SS = Wasserspeicherung der Schneedecke, F = Infiltration, RH = hypodermischer Abfluss, GWN = Grundwasserneubildung, T = Transpiration, E = Evapotranspiration, SI = Interzeptionsspeichervermögen, EI = Interzeptionsverdunstung, RO = Oberflächenabfluss, MS = Muldenspeicherung.

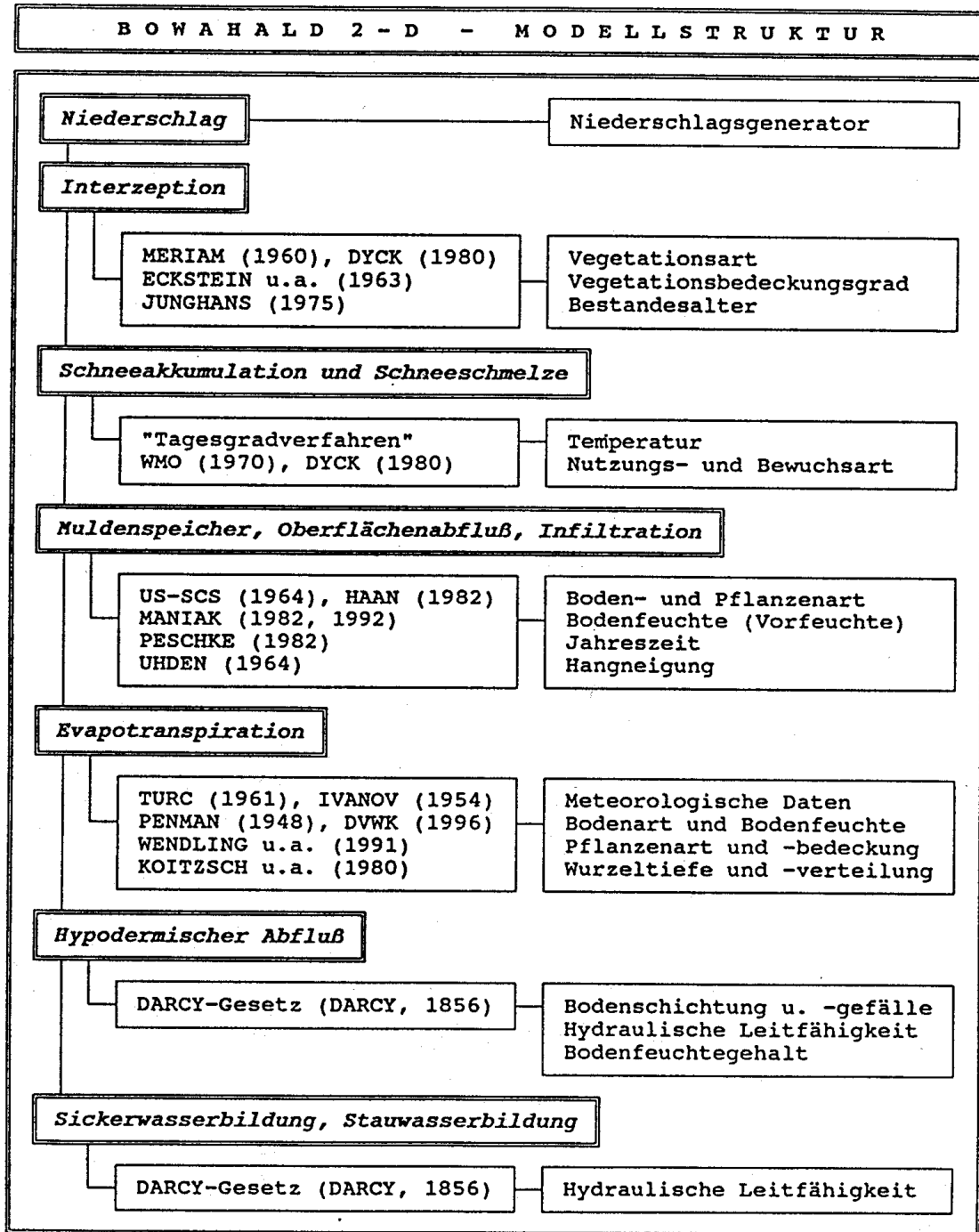
BOWAHALD 2-D ist ein konzeptionelles zweidimensionales Boxmodell. Die Berechnung der hydrologischen Basisdaten für jedes Hydrotop der Halde erfolgt durch eine sequentielle Verknüpfung von Teilmodellen, die in Tab. 4.7 dargestellt sind.



Tab. 4.7: Verknüpfung der hydrologischen Teilmodelle im Programm BOWAHALD 2-D. Aus /DUN 97/.

Bei den meisten Teilmodellen stehen verschiedene, meist empirische Berechnungsverfahren zur Verfügung. Diese sind zusammen mit der Modellstruktur in Tab. 4.8 dargestellt. Die Entscheidung, welche Formel zum Einsatz kommt, wird in Abhängigkeit von den Eingangsdaten von einem programminternen Prüfalgorithmus getroffen.





Tab. 4.8: Modellstruktur und implementierte hydrologische Berechnungsverfahren bei BOWAHALD 2-D. Aus /DUN 97/.

BOWAHALD 2-D berechnet für jedes Hydrotop folgende Ergebnisgrößen zum Wasserhaushalt:

- Potentielle und reelle Evapotranspiration (Verdunstung von unbewachsenen Flächen [Evaporation] und Verdunstung infolge Wasserabgabe von Pflanzen [Transpiration])
- Verluste durch Interzeption (direkte Verdunstung von Niederschlagswasser vom Blattwerk) und Muldenspeicherung (Zwischenspeicherung von Niederschlagswasser in Mulden)
- Oberflächenvernässung und Oberflächenabfluss
- Infiltrationsmengen
- Schneeschmelzemengen
- Kapilarer Wassertransport
- Sickerwassertransport, -aufstau und -speicherung
- Bodenfeuchteverteilung
- Hypodermischer Abfluss (erst im Rahmen der Hauptuntersuchung, Abschnitt 4.3.3)
- Grundwasserneubildung (erst im Rahmen der Hauptuntersuchung, Abschnitt 4.3.3).

Die Ergebnisse können prinzipiell je nach Art der meteorologischen Messwerte als Tagesbilanzen, Monatsbilanzen, Jahresbilanzen (als hydrologisches Jahr von November bis Oktober) oder über die gesamte Simulationsdauer ausgegeben werden. Die Zeitdiskretisierung der Ergebnisse kann dabei natürlich nur so fein sein wie die Diskretisierung der Eingangsparameter. Bei der Zugrundelegung von langjährigen Monatsmittel-Messwerten ist eine Ausgabe von Tagesbilanzen verständlicherweise nicht möglich.

Aufgrund fehlender Informationen zur Beschaffenheit des Materials im Haldeninneren können Teilströme im Haldeninneren nicht auf der Grundlage der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung differenziert werden. Für die Plausibilitätskontrolle durch das Übersichts-Haldenhydraulikmodell wird daher lediglich der aus dem infiltrierten Niederschlagsanteil ermittelte gesamte Sickerwasservolumenstrom der Halde mit dem gemessenen Volumenstrom der Sickerwasseraustrittsstellen verglichen. In Abhängigkeit von der Durchlässigkeit des unter der Haldenbasis anstehenden natürlichen Bodens sollte der gemessene Volumenstrom der aller

Sickerwasseraustrittsstellen einen Anteil von mindestens 10-20 % am errechneten gesamten Sickerwasservolumenstrom der Halde aufweisen. Liegt der Anteil bei nur wenigen Prozent so sind die auf der Sickerwasseranalytik basierenden Ergebnisse aufgrund evtl. mangelnder Repräsentativität zweifelhaft. In diesen Fällen ist es erforderlich, durch Bohrungen das Material im Haldeninneren genauer zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind Gegenstand der Hauptuntersuchung (vgl. Kap. 4.3).

#### **4.2.5 Vereinfachte Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens**

Um Halden hinsichtlich ihres langfristigen Freisetzungsverhaltens bereits auf der Basis der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung charakterisieren zu können, müssen einige Bedingungen erfüllt sein:

1. Es dürfen aus den vorliegenden Haldendaten sowie den Informationen der Haldenbegehung keine Anhaltspunkte für deutliche Materialwechsel im Haldeninneren vorliegen.
2. Der gemessene pH-Wert des haldenbasisnahen Sickerwassers darf nicht um mehr als eine Einheit von den Boden-pH-Werten flächenmäßig dominanter oberflächennaher Haldensubstrate abweichen, da ansonsten die Repräsentativität der aus den Ergebnissen der Feststoffanalytik ermittelten Säurebildung bzw. Pufferkapazität anzuzweifeln ist.
3. Für bekannte abgrenzbare Haldenteilbereiche müssen jeweils repräsentative Sickerwässer vorhanden sein. Die Repräsentativität von Sickerwasseranalysen ist anhand einer vereinfachten Sickerwasserhaushaltsbilanz nachzuprüfen (Abschnitt 4.2.4).
4. Aus Sicherheitsgründen ist nur dann von einer langfristigen Aufrechterhaltung eines Karbonatpuffers auszugehen, wenn seine stöchiometrisch äquivalente Pufferkapazität mindestens **dreimal höher** ist als das Säurebildungspotential. Dies bedeutet, dass nur dann eine langfristige karbonatische Pufferwirkung angenommen werden kann, wenn z.B. einem Mol Disulfid (Pyrit oder Markasit) 12 Mol pufferwirksames Karbonat gegenüberstehen (vgl. Kap. 4.2.3).

5. Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung ist der Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung der Sickerwasseranalyse ein hoher Stellenwert einzuräumen. Allgemein müssen die anfallenden Sickerwassermengen und die Sickerwasserzusammensetzung in Kombination mit den gemessenen Feststoffparametern oberflächennaher Substrate ein schlüssiges Gesamtbild ergeben, nach welchem es sehr wahrscheinlich ist, dass das Haldensickerwasser mit den freisetzungrelevanten (reaktiven) Haldenbereichen in Kontakt getreten ist und somit das Freisetzungsverhalten der Halde repräsentiert. Verschiedene Möglichkeiten der Repräsentativitätsprüfung werden im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6, Abschnitt 6.2.2** vorgestellt.
6. Die Kriterien der im nachfolgenden dargestellten Fallunterscheidungen orientieren sich an der Löslichkeit relevanter Radionuklide (insbesondere der von Uran). Werden bei einer zusätzlichen toxikologischen Bewertung Schadstoffe betrachtet, deren pH-abhängiges Elutionsverhalten sich hiervon erheblich unterscheidet, so sind die Grenz-pH-Werte entsprechend abzuwandeln.

Sind diese Vorbedingungen erfüllt, so können Halden anhand der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchungen in zwei Fällen auch ohne aufwändige Folgeuntersuchungen zuverlässig hinsichtlich ihres Freisetzungsverhaltens beurteilt werden:

**Fall 1:**

1. Sickerwasser-pH > 6 und
2. Boden-pH > 6 und
3. Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotential  $\geq 3$  ➤ **Messung**

Fall 1 betrifft Halden, die in allen gemessenen Medien (Sickerwasser, oberflächennahe Homogenbereiche) ausnahmslos hohe pH-Werte > 6 (typischer Karbonat-Pufferbereich) aufweisen und bei denen feststeht, dass die Menge karbonatischen Puffermaterials ausreicht, um die gesamte Säureproduktion durch die Verwitterung von Disulfiden zu neutralisieren. Aufgrund der Eindeutigkeit der Parameterkonstellation kann hier mit ausreichender Sicherheit davon ausgegangen werden,

Kapitel 4: Untersuchungsmethodik

- dass die Löslichkeit von Radionukliden (und den meisten anderen Schwermetallen) im Sickerwasser der Halde gering ist, wodurch nur niedrige Konzentrationen im Sickerwasser zu erwarten sind, und
- dass dieser Zustand langfristig anhält, ein mobilitätssteigernder Verbrauch des Karbonatpuffers also nicht zu befürchten ist.

Wegen der ausreichenden karbonatischen Pufferkapazität reicht die Betrachtung des aktuellen Istzustandes der Halde aus, d.h. die Beurteilung der radiologischen und ggf. chemotoxikologischen (Schwermetalle) Relevanz des Standortes kann auf der Basis der aktuellen Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser der Halde erfolgen (Abschnitt 4.5.1).

**Fall 2:**

1. Sickerwasser-pH < 4,5 und
2. Boden-pH < 4,5 und  
Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotential  $\ll 3$

➤ **Messung**

Fall 2 stellt das Gegenextrem zu Fall 1 dar. Liegen in allen gemessenen Kompartimenten (Sickerwasser, oberflächennahe Homogenbereiche) bei gleichzeitiger Anwesenheit hoher Mengen an Al-haltigem silikatischem Bergematerial ausnahmslos niedrige pH-Werte < 4,5 (typischer Silikat-Pufferbereich) vor, so ist naheliegend, dass keine karbonatische Pufferung mehr vorliegt und sich das geochemische Milieu im pH-Bereich silikatischer Puffervorgänge stabilisiert hat. Aus Gründen der Plausibilität müsste der Karbonatgehalt im Haldenmaterial verschwindend gering sein und auf jeden Fall das stöchiometrisch äquivalente Säurebildungspotential deutlich unterschreiten. Aufgrund der Eindeutigkeit der Parameterkonstellation kann hier mit ausreichender Sicherheit davon ausgegangen werden,

- dass die Löslichkeit an gelösten Radionukliden und Schwermetallen im Sickerwasser der Halde unter den gegebenen Milieubedingungen hoch ist und
- dass aufgrund der großen Mengen an silikatischen Mineralen, Tonmineralen und Aluminium-Hydroxiden, die bei kristallinem Bergematerial die Hauptbestandteile des Haldenmaterials darstellen, die letzte Puffersequenz erreicht wurde und eine

weitere mobilitätssteigernde Erniedrigung des pH-Wertes im Sickerwasser infolge der Erschöpfung des Silikatpuffers nicht zu befürchten ist.

Aufgrund der ausreichenden silikatischen Pufferkapazität ist eine zukünftige weitere Erniedrigung des pH-Wertes nicht zu erwarten, die maximale Mobilität von Radionukliden und Schwermetallen ist bereits erreicht. Denkbar ist eher ein mobilitätsmindernder zukünftiger pH-Anstieg, da zu erwarten ist, dass das Säurebildungspotential durch die vollständige Pyritoxidation oder das Schadstoffpotential durch fortschreitende Auslaugung eines Tages erschöpft ist. Letzteres sollte jedoch keine Grundlage für eine Abschätzung der radiologischen Relevanz einer Halde bilden.

Auch im Fall 2 reicht aus den oben genannten Gründen die Betrachtung des aktuellen Istzustandes der Halde aus. Die Beurteilung der radiologischen Relevanz des Standortes kann auf der Basis der aktuellen Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser der Halde erfolgen (Abschnitt 4.5.1).

In allen anderen Fällen ist eine eindeutige Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens nicht ohne weiteres möglich. Hier sind weitere vertiefende Untersuchungen zum Haldenzustand erforderlich. Die Methodik der Hauptuntersuchung ist in Kapitel 4.3 dargestellt. Folgende Fälle sind möglich:

**Fall 3:**

Repräsentative Sickerwasseranalysen fehlen

➤ **Hauptuntersuchung**

Da keine Sickerwasseranalysen vorliegen, ist eine integrale Erfassung des Milieus in der Gesamthalde ebenso wenig möglich, wie eine Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung der Feststoffanalytik. Weiterhin kann keine Messung des aktuellen Austrages an gelösten Radionukliden (und ggf. Schwermetallen) vorgenommen werden. Bei fehlenden Sickerwasseraustritten oder Zweifeln an der Repräsentativität der Sickerwasseranalysen sollte zunächst die Hauptuntersuchung durchgeführt werden, da im Rahmen des Bohrprogramms evtl. die Möglichkeit der Sickerwasserfassung besteht.

Von dem Versuch, die Sickerwasserzusammensetzung allein auf der Grundlage einer bekannten Zusammensetzung des Haldenmaterials simulativ durch eine Bestimmung

der thermodynamischen Gleichgewichte Lösung-Festphasen mit Hilfe geochemischer Modellrechnungen zu ermitteln, sollte abgesehen werden. Die Ergebnisse einer derartigen Vorgehensweise sind im allgemeinen kaum belastbar, da bei unbekanntem Chemismus des Sickerwassers Überprüfungen der Rechenergebnisse ebenso wenig wie Kalibrierungen des zugrundeliegenden hydrogeochemischen Modells möglich sind. Außerdem wird durch die Bestimmung des thermodynamischen Lösungsgleichgewichtes zwischen Mineralphasen und der wässrigen Lösung ein Zustand unterstellt, der nicht den tatsächlichen Bedingungen entsprechen muss (Vernachlässigung von kinetisch kontrollierten Reaktionen).

**Fall 4:**

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$  und/ oder

Boden-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$

➤ **Hauptuntersuchung**

Hierbei liegen die Sickerwasser- und/oder die Boden-pH-Werte in einer Größenordnung, die eine eindeutige Identifikation der derzeit ablaufenden Pufferreaktionen erschwert. Es ist davon auszugehen, dass der Gehalt karbonatischer Puffersubstanzen kurz vor der Erschöpfung steht oder sogar bereits verbraucht ist. Aufgrund der relativ trägen Reaktionskinetik silikatischer Puffervorgänge wurde der entsprechende pH-Bereich  $< 4,5$  jedoch noch nicht erreicht. Eine weitere Versauerung und eine damit verbundene Erhöhung des Austrags gelöster Schadstoffe ist nicht auszuschließen, so dass auch hier eine weitergehende Hauptuntersuchung erfolgen muss (Abschnitt 4.3).

**Fall 5:**

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $> 6$  und

Boden-pH liegt im Bereich  $> 6$  **aber:**

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotential  $< 3$  ➤ **Hauptuntersuchung**

Zwar weist in diesem Fall alles darauf hin, dass sich derzeit ein karbonatisches Puffersystem in der Halde etabliert hat. Es ist aber nicht völlig sicher, ob die karbonatische Pufferkapazität ausreicht, um das gesamte Säurebildungspotential zu neutralisieren. Insofern kann nicht ausgeschlossen werden, dass in Zukunft eine Verminderung des pH-Wertes zur Erhöhung der Schadstoffkonzentration (Radionuklide und Schwermetalle) im Sickerwasser führt, weswegen eine weitergehende Hauptuntersuchung erfolgen muss (Abschnitt 4.3).

**Fall 6:**

Sickerwasser-pH  $\neq$  Boden-pH

➤ **Hauptuntersuchung**

Weicht der Boden-pH-Wert in oberflächennahen Homogenbereichen um mehr als eine Größe vom pH-Wert des Haldensickerwassers ab, so repräsentiert das Sickerwasser offensichtlich nicht das Milieu des oberflächennahen Substrates. Eine Ursache kann sein, dass starke vertikale Materialwechsel in der Halde vorliegen und die hydrochemische Komposition des Sickerwassers von tieferliegenden Haldenzonen, die durch die Feststoffbeprobung im Rahmen der Orientierungsuntersuchung nicht erfasst werden konnten. In diesem Fall muss eine tiefenorientierte Beprobung des Haldenmaterials durch Bohrungen erfolgen, die im Rahmen der Hauptuntersuchung vorgenommen wird (Abschnitt 4.3).

#### **4.3 Geochemische Hauptuntersuchung Sickerwasserpfad**

Die Hauptuntersuchung dient dazu, Halden bzw. Haldenteilbereiche, deren langfristiges Freisetzungsverhalten im Rahmen der vereinfachten Orientierungsuntersuchung nicht eindeutig als zukünftig stabil charakterisiert werden konnte (Fälle 4 bis 6), durch Untersuchung der inneren Haldenstruktur mittels Bohrungen genauer zu untersuchen. Auch im Fall 3 kann eventuell im Rahmen der Hauptuntersuchung das langfristige Freisetzungsverhalten ermittelt werden, nämlich dann, wenn durch die Bohrungen Sickerwasservorkommen nahe der Haldenbasis aufgeschlossen werden können.

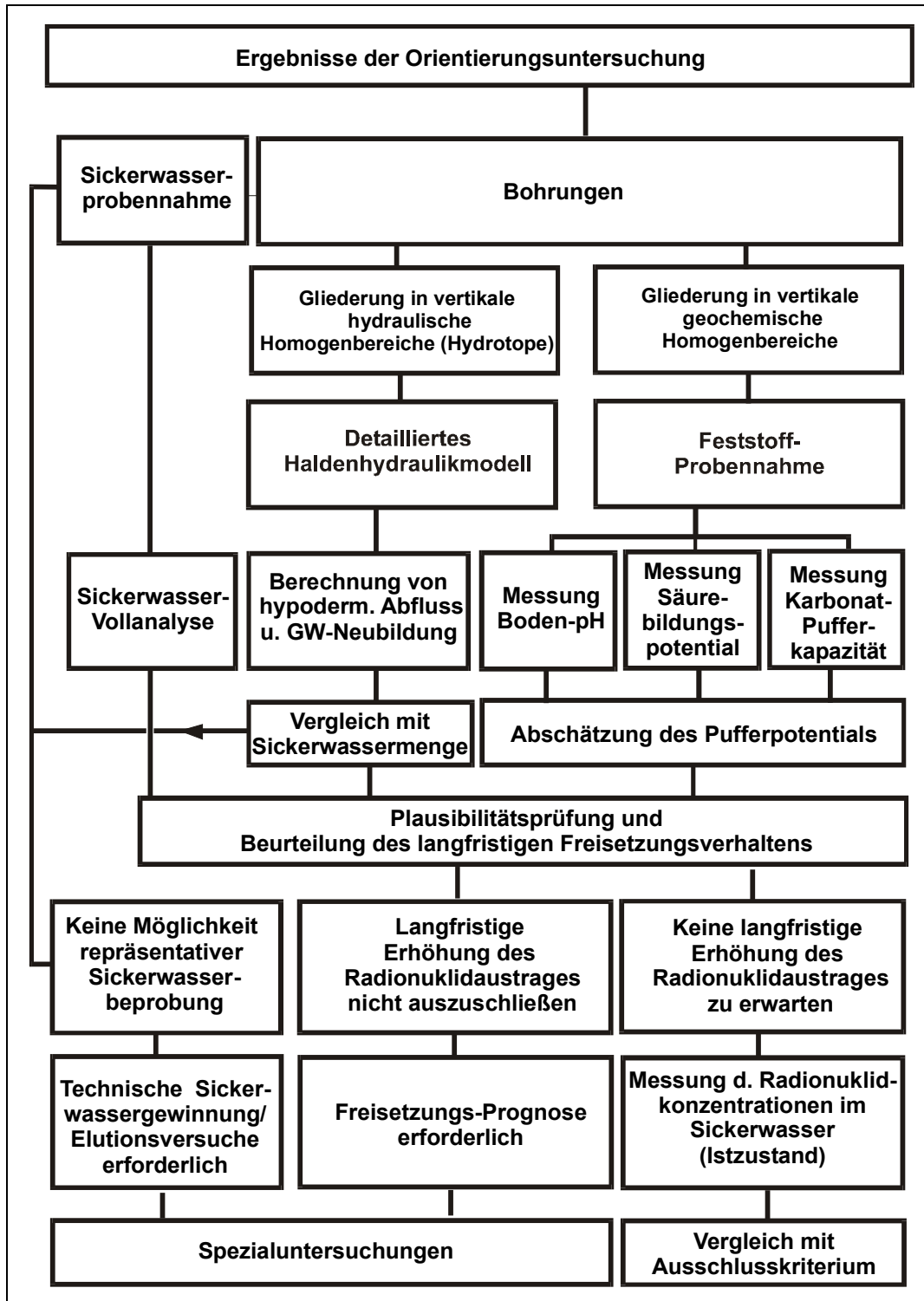
Die Hauptuntersuchung gliedert sich in folgende Schritte:

1. Aufschluss der Haldeninternstruktur durch Bohrungen und teufenorientierte Feststoffprobennahme (Abschnitt 4.3.1)
2. Feststoffanalytik und dreidimensionale Differenzierung der Halde in geochemische Homogenbereiche (Abschnitt 4.3.2)
3. Ermittlung der Haldensickerwasserbilanz für die Fälle, in denen eine Freisetzungsprognose vorgenommen werden muss oder bei denen aufgrund der Überschreitung des expositionsorientierten Ausschlusskriteriums die Quelltermmittlung für nachfolgende Transportrechnungen erforderlich ist (Abschnitt 4.3.3)



4. Erneute Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens (Abschnitt 4.3.4)
5. Messung der aktuellen Radionuklid-Aktivitätskonzentration (Abschnitt 4.5.1)
6. Vergleich der Radionuklid-Aktivitätskonzentration mit dem Ausschlusskriterium (Abschnitt 4.5.3)

Durch die notwendigen Bohrungen fallen die Kosten für die Hauptuntersuchung trotz einer differenzierten und abgestuften Vorgehensweise in jedem Fall deutlich höher aus als bei der Orientierungsuntersuchung. Es ist daher bei der Planung im Einzelfall zu prüfen, ob die Kostenrelation Hauptuntersuchung/Sanierung noch angemessen ist. Die mehrstufige Vorgehensweise ist in Tab. 4.9 dargestellt.



Tab. 4.9: Schema zur Methodik der Hauptuntersuchung zum Sickerwasserpfad.

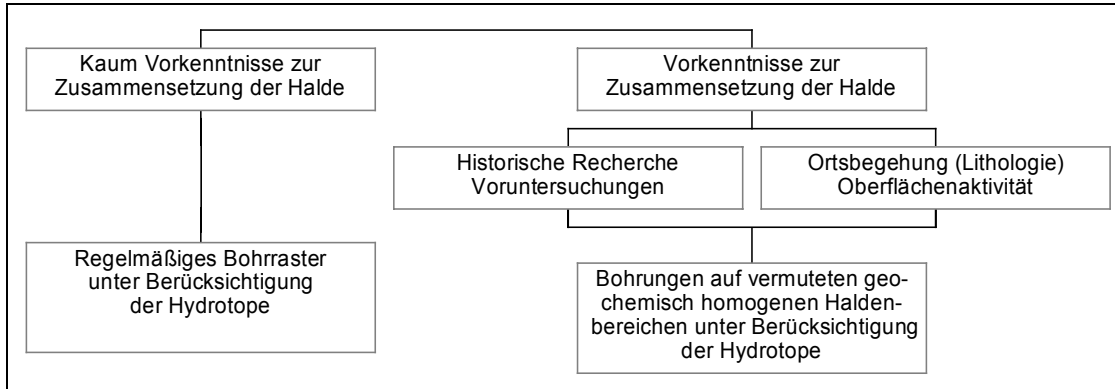
#### **4.3.1      Aufschluss und Beprobung der inneren Haldenstruktur durch Bohrungen**

Zur Untersuchung des inneren Aufbaus der Halde müssen Bohrungen über die Haldenbasis bis in die unterlagernde natürliche Bodenschicht abgeteuft werden. Liegt der untere Teil des Haldenkörpers bereits im Bereich der grundwassergesättigten Zone, so muss diese ebenfalls durchteuft und beprobt werden. Bohrverfahren und Bohrdurchmesser müssen ggf. so dimensioniert werden, dass auch grobkörnige Haldenmaterialien repräsentativ erfasst werden können. Die Probenmengen müssen ausreichen, um die erforderlichen Untersuchungen durchführen zu können. Anhaltspunkte hierzu werden im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5,, Abschnitt 5.2.1.2** gegeben.

Die Festlegung von Ort und Anzahl der Bohrstandorte erfolgt nach Auswertung der aus den Orientierungsuntersuchungen vorliegenden Informationen zum Aufbau der Halde und zur oberflächennahen Zusammensetzung unterhalb einer eventuell vorhandenen Oberflächenabdeckung:

- Verteilung von Materialien unterschiedlicher Herkunft (historische Recherche)
- Material, Bodenart (Substratkartierung)
- Puffereigenschaften (Substratbeprobung)
- Sickerwasseraustrittsstellen (wg. Niederschlagschwankungen mehrfache Ortsbegehung)

Es sollte versucht werden, die anhand dieser Informationen dominierenden hydraulisch und geochemisch abgrenzbaren Homogenbereiche repräsentativ teufenabhängig zu erkunden. In Abhängigkeit vom Kenntnisstand erfolgt die Standortwahl nach den in Tab. 4.10 dargestellten Entscheidungskriterien.



Tab. 4.10: Festlegung der Bohransatzpunkte in Abhängigkeit vom Kenntnisstand zur Zusammensetzung der Halde.

Die Entnahme von Proben geschieht teufenorientiert je Bohrmeter bzw. bei jedem Schichtwechsel (Homogenitätssprung). Die Auswahl der Proben für die Untersuchung erfolgt nach Aufnahme des Bohrprofils repräsentativ für die ermittelten Materialien. Die Untersuchungen erfolgen abgestuft für die verschiedenen Bearbeitungsschritte. Chemische Untersuchungen müssen an den jeweils gleichen Teilproben durchgeführt werden.

Das im ersten Untersuchungsabschnitt charakterisierte geochemische Milieu wird von den in der Halde vorhandenen reaktiven Bestandteilen gesteuert. Welche reaktive Bestandteile derzeit die Milieubedingungen dominieren, hängt von den folgenden Faktoren ab:

- dem Reservoir
- der Verfügbarkeit
- der Reaktionskinetik

Zur Bestimmung des Reservoirs kann nur teilweise auf die chemische Pauschalanalyse zurückgegriffen werden, da sich Elementgehalte auf verschiedene reaktive Bestandteile verteilen können. Darüber hinaus ist es bei älteren Halden nicht auszuschließen, dass die verfügbaren Komponenten auf den Kornoberflächen bereits selektiv verbraucht sind. Dieser Aspekt gewinnt umso mehr an Bedeutung, je grobkörniger das Haldenmaterial ist. Die Pauschalzusammensetzung einer gebrochenen und aufgemahlene Probe kann dann für die verfügbaren reaktiven Bestandteile zu völlig falschen Aussagen führen. Während im Inneren der Körner z.B.

noch Karbonat vorhanden ist, ist dieses im reaktionsaktiven Randsaum längst verbraucht und die Oxidation der Sulfide bestimmt das Sickerwassermilieu. Aussagekräftiger sind hier separierte Teilproben unter Ausschluss der Grobfraction (abgesiebte Teilprobe < 2 mm), deren Pauschalzusammensetzung der reaktionsaktiven Fraktion besser entspricht. Die Separierung kann im Zusammenhang mit der Korngrößenanalyse, die zur Berechnung der hydraulischen Leitfähigkeit (Eingangsparameter für die das detaillierte Haldenwasserhaushaltsmodell, vgl. Abschnitt 4.3.3) vorgenommen werden.

Für den Fall, dass Sickerwasser in den Bohrungen angetroffen wird, sind Maßnahmen zur Fassung dieser Sickerwässer (z.B. durch den Ausbau zu Sickerwassermessstellen) erforderlich. Das Sickerwasser ist entsprechend dem Sickerwasser-Untersuchungsprogramm der Orientierungsuntersuchung (vgl. Abschnitt 4.2.1) zu analysieren. Falls die Halde im unteren Bereich innerhalb der grundwassergesättigten Zone liegt (Haldenstandorttyp B, vgl. **Leitfadenfachband Grundwasserpfad**), so sollten auch hier Grundwasserproben entnommen und analysiert werden.

#### **4.3.2 Untersuchung der Haldeninternstruktur**

Im Rahmen der Hauptuntersuchung erfolgt nach Untersuchung der Bohrkerne die Abgrenzung von Materialhomogenbereichen auch für den Haldeninternbereich (Kap. 4.3.4). Die Differenzierung erfolgt auf Grundlage der lithologischen Bohrkernaufnahme, wobei signifikante Abweichungen in der Zusammensetzung des Haldenmaterials registriert werden, und der chemischen Analyse der Bohrkernproben. Für die Erkundung des Haldenaufbaus werden die in Tab. 4.11 aufgelisteten Parameter bestimmt, die eine Charakterisierung der Materialart, des Verwitterungsgrades und des Schadstoffpotentials erlauben.

Tab. 4.11: Mindestumfang der Feststoffanalyse.

Eigenschaft	Parameter
hydraulische Durchlässigkeit	Durchlässigkeitsbeiwert (aus Siebanalysen, ggf. Säulenversuchen)
Materialart	Lithologie: bes. Silizium, Aluminium, Eisen, Mangan, Calcium, org. Kohlenstoff
Verwitterungsgrad	Gesamt-Schwefel, Sulfid-Disulfid-Schwefel, Säurepufferkapazität bis pH 4, Karbonat (TIC), pH-Wert
radiologisches Inventar	Radionuklide siehe <b>Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad</b>
ggf. Schadstoffpotential	Arsen, Blei, Quecksilber, Cadmium etc. (Auswahl je nach Fragestellung und Standortgegebenheiten)

Die Bestimmung des Boden-pH-Wertes erfolgt als wässrige Suspension, wobei je nach Korngröße eine vorherige Gleichgewichtseinstellung Lösung/Feststoff über mehrere Stunden bis mehrere Tage erfolgt. Alternativ kann bei ausreichender Bodenfeuchtigkeit und entsprechender Probennahme das Porenwasser der ungetrockneten Probe durch Zentrifugation oder Evakuierung gewonnen werden.

Für die spätere Berechnung der Bilanz Säurebildungspotential-Karbonatpufferkapazität werden der gemessene Disulfid-Schwefelgehalt mit dem Pyrit-/Markasitgehalt (bzw. relevante Sulfidanteile mit den dominierenden Erzmineralen) und damit mit dem Säurebildungspotential gleichgesetzt. Der gemessene anorganische Kohlenstoffgehalt wird mit der experimentell bestimmten karbonatischen Pufferkapazität verglichen. Für die Quantifizierung der Säurepufferkapazität liefert die Säuretitration die belastbarere Aussage. Genauere Angaben zu den Analysemethoden enthält der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2.**

In den Feststoffproben aus dem Haldenmaterial sollten alle mittels Gamma-Spektrometrie und damit mit vertretbarem Kostenaufwand bestimmbar Radionuklide gemessen werden (vgl. **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad, /BMU 00/**). Das Ergebnis einer tiefenspezifischen Nuklidbestimmung kann zusammen mit den Ergebnissen der ODL-Messungen Hinweise zur Verteilung des radiologischen Inventars im Haldenmaterial geben und liefert Anhaltspunkte für die Migration einzelner Nuklide.

### 4.3.3 Erstellung eines detaillierten Haldenhydraulikmodells

Die Erstellung eines detaillierten Haldenhydraulikmodells, welches die wesentlichen Sickerwasserströme im Haldenkörper bilanziert, ist in 2 Fällen notwendig:

1. zur Angleichung des Wasser/Feststoffverhältnisses der Laborversuche an die Haldensickerwasserbilanz im Rahmen der Freisetzung-Prognose (vgl. Abschnitt 4.5.2) bei der Abschätzung der zukünftig maximal möglichen Radionuklidfreisetzung und
2. zur Ermittlung des Quellterms als Randbedingung für die Modellierung des Radionuklidtransports im Grundwasser (vgl. **Leitfadenfachband Grundwasserpfad**).

Ziel des detaillierten Haldenhydraulikmodells ist es, den hypodermischen Abfluss und den in die unter der Haldenbasis liegende ungesättigte Bodenzone infiltrierten Niederschlagsanteil aufzutrennen. Der in die Halde infiltrierte Niederschlagsanteil teilt sich im Haldeninneren auf in

- den hypodermischen Abfluss (Sickerwassermenge, die unterirdisch innerhalb oberflächennaher geneigter Auflockerungszonen, abgeführt wird, jedoch oberhalb der Haldenbasis, z.B. in Sickerwasseraustrittsstellen am Haldenrandaustritt = Zwischenabfluss), der ungefähr die Sickerwasserströmung wiedergibt, die sich in höherpermeablen Zonen vollzieht und spätestens nahe der Haldenbasis aus der Halde austritt, und
- die Grundwasserneubildung, die mit dem über die Haldenbasis in die unterhalb der Halde folgende ungesättigte Bodenzone abströmenden Sickerwasseranteil gleichgesetzt wird.

Hypodermische Sickerwässer besitzen im allgemeinen relativ kurze Verweilzeiten. Der Anteil dieses Sickerwasserabflusses wird z.B. durch Sättigungseffekte bei Niederschlagsereignissen beeinflusst. Auch durch horizontale Inhomogenitätsflächen (Schüttungsflächen) kann eine Anisotropie der Wasserwegsamkeit verursacht werden, die zu einer bevorzugten horizontalen Wasserbewegung und damit zu einem Abfluss im Haldenrandbereich führt. Die Schüttungsmengen aller Haldensickerwasser-Austrittsstellen sollten größenordnungsmäßig mit dem errechneten hypodermischen

Abfluss übereinstimmen. Zur Kontrolle der berechneten Wasserhaushaltsbilanz der Halde müssen daher die tatsächlichen hydraulischen Verhältnisse (z.B. Sickerwasseraustritte) am Standort soweit wie möglich aufgenommen werden. Die Lage der Austrittsstellen von Sickerwasser und deren Volumina stellen eine wesentliche Grundlage für eine Überprüfung des Haldenhydraulikmodells dar.

Für die Quelltermberechnung ist dagegen der Sickerwasserteilstrom entscheidend, der über die Haldenbasis in die ungesättigte (natürliche) Bodenzone eindringt und von da aus dem Grundwasser zukommt. Dieser Teilstrom wird mit der auf die Haldenaufstandfläche bezogenen Grundwasserneubildung gleichgesetzt. Da die direkte Messung dieses Teilstroms untersuchungstechnisch kaum zu realisieren ist, kann im Regelfall keine Kontrolle der Rechenergebnisse erfolgen. Die hieraus resultierenden Unsicherheiten sollten daher durch Parametervariation und die Angabe der errechneten Grundwasserneubildung in Form von Bandbreiten (Min.-Max.-Spannen) berücksichtigt werden.

Das detaillierte Haldenhydraulikmodell erfordert im Gegensatz zum Übersichts-Haldenhydraulikmodell (Abschnitt 4.2.4) Kenntnisse zur Haldeninternstruktur. Im Rahmen der Hauptuntersuchung ist dies möglich, da nunmehr ausreichende Daten zur Materialzusammensetzung im Haldeninneren vorliegen.

Im Fall von unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten des Materials im Haldeninneren wird das Übersichts-Haldenhydraulikmodell aus Abschnitt 4.2.4 erweitert. Es erfolgt eine den haldeninternen Materialwechseln entsprechende Vertikalgliederung der Halde in hydraulische Homogenbereiche. Die im Rahmen der Orientierungsuntersuchung abgegrenzten Hydrotope werden dabei vertikal in hydraulisch unterschiedlich wirksame Schichten innerhalb der Halde differenziert. Die einzelnen Hydrotope können vertikal in maximal 10 Haldenvertikalbereiche gegliedert werden, die jeweils in bis zu 20 Teilschichten weiter untergliedert werden können (vgl. Tab.4.6). Es ist dabei zu beachten, dass auch die unterhalb der Halde anstehende ungesättigte Bodenzone in die Rechnungen einbezogen wird. Die Behandlung der grundwassergesättigten Zone selbst ist dagegen Gegenstand des **Leitfadenfachbandes Grundwasserpfad**. Dies gilt auch für Haldenbereiche die der grundwassergesättigten Zone angehören (Haldenstandorttyp B).



Als haldeninterne hydraulisch vertikal wirksame Homogenbereiche sollten - über die Korngrößenverteilung bzw. den Wasserdurchlässigkeitsbeiwert - nur solche Einheiten abgegrenzt werden, deren Wasserdurchlässigkeitsbeiwert um mehr als den Faktor 5 von den angrenzenden Schichten abweicht. Geringere Unterschiede besitzen nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf den Sickerwasserhaushalt, da zudem davon auszugehen ist, dass auch die Erkundung eine entsprechende Unsicherheit aufweist (die Werte liegen z.B. in der Fehlerbandbreite der über die Korngrößenverteilung berechneten Wasserdurchlässigkeitsbeiwerte). Zu jedem Haldenvertikalbereich werden folgende bodenkundliche (pedologische) Angaben benötigt.

Tab. 4.12: Pedologische Eingangsparameter für jeden Haldenvertikalbereich und Möglichkeiten der Datengewinnung.

Inputdaten	Datenquelle
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydraulische Durchlässigkeit<sup>1)</sup></li> <li>• Sättigungswassergehalt<sup>2)</sup></li> <li>• Feldkapazität<sup>2)</sup></li> <li>• Permanenter Welkepunkt<sup>2)</sup></li> <li>• Kapillarität<sup>2)</sup></li> <li>• Anzahl Teilschichten<sup>3)</sup></li> </ul>	<p><sup>1)</sup> aus Korngrößenanalyse</p> <p><sup>2)</sup> Literatur, Default-Werte in BOWAHALD 2D vorhanden</p> <p><sup>3)</sup> Festzulegen nach Bohrkernaufnahme</p>

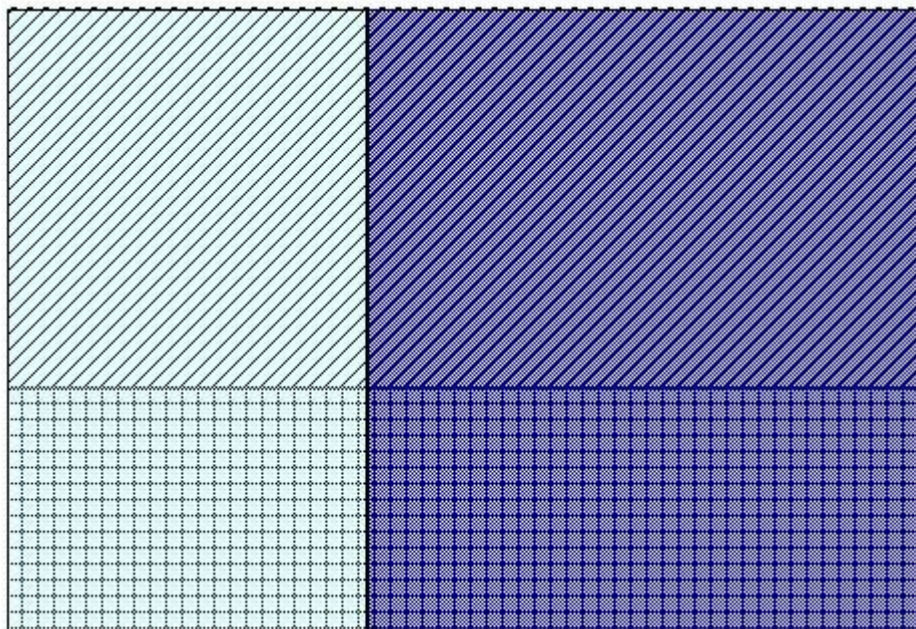
#### 4.3.4 Differenzierung von geochemisch-hydraulischen Homogenbereichen

Für eine Bewertung der radiologischen Relevanz des Sickerwasserpfades einer Halde über das Sickerwasser, ist die Entwicklung eines konzeptionellen geochemisch-hydraulischen Modells zum Haldenaufbau erforderlich. Ein solches Haldenmodell kombiniert

- die Abgrenzung von chemischen Homogenbereichen
- die Abgrenzung von hydraulischen Homogenbereichen als Grundlage der Beschreibung der relevanten Sickerwasserströme (Haldenhydraulikmodell, vgl. Kap. 4.3.3).

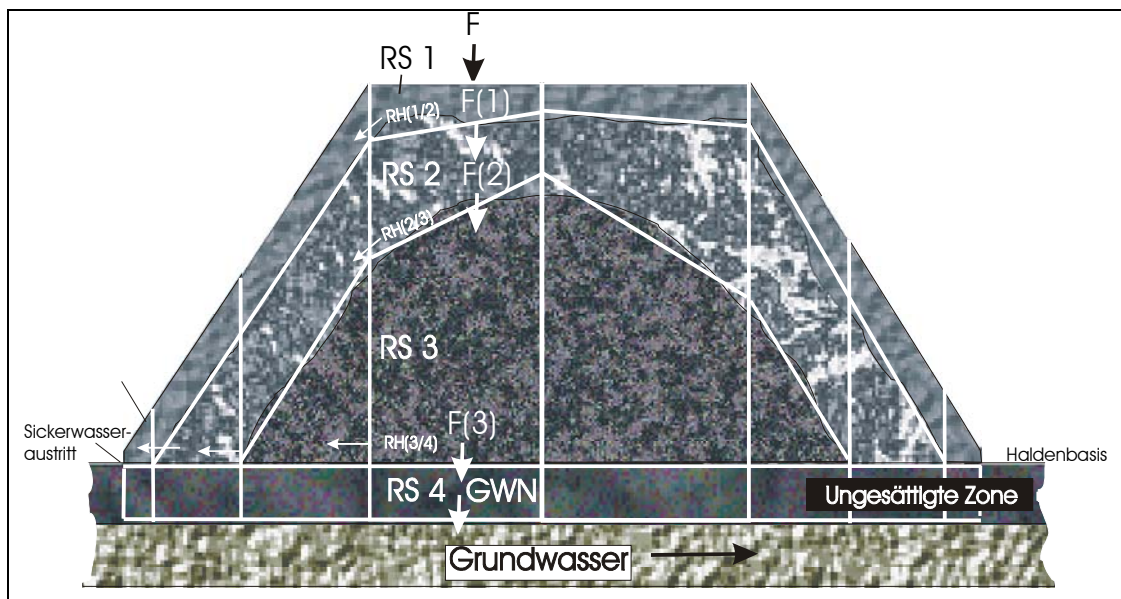
Als haldeninterne **geochemische Homogenbereiche** sollten nur solche Einheiten abgegrenzt werden, die einen Anteil am Haldengesamtvolumen von > 10-20 Vol.-% einnehmen. Besteht die Halde nur aus kleinen Homogenbereichen, ist es wiederum sinnvoller, die Halde als einheitliches Gebilde mit einer variablen, d.h. mit einer gemittelten, Zusammensetzung zu betrachten. Ebenso ist mit den Restbereichen zu verfahren, die weniger als 10 Vol.-% ausmachen. Ferner ist die unterhalb der Halde anstehende ungesättigte Bodenzone als eigener Homogenbereich einzubeziehen, unter anderem deshalb, weil im detaillierten Haldenhydraulikmodell Angaben zu den hydraulischen Eigenschaften der ungesättigten Zone benötigt werden (vgl. Abschnitt 4.3.3). Falls die Halde im unteren Bereich innerhalb der grundwassergesättigten Zone liegt (Haldenstandorttyp B, vgl. **Leitfadenfachband Grundwasserpfad**), so stellt die gesättigte Zone einen eigenen Homogenbereich dar, der beprobt werden sollte.

Aus den Berechnungen des Hydraulikmodells liegen bereits Angaben zu den Sickerwassermengen für die **hydraulischen Homogenbereiche** der Halde (Hydrotope) vor. Als zweite Strukturkomponente existiert die Unterteilung der Halde in Chemotope (geochemische Homogenbereiche) vor. Eine mögliche Überlagerung beider Komponenten zeigt die Struktur in Tab. 4.13.



Tab. 4.13: Schematische Darstellung einer Überlagerung von hydraulischen (Farben) und geochemischen (Muster) Homogenbereichen.

In dem gezeigten Beispiel liegen 2 Hydrotope und 2 Chemotope vor. Die Sickerwassermengen der Chemotope setzen sich aus jeweils 2 Teilflächen zusammen. Insgesamt ergeben sich 4 Einzelsysteme (Reaktionssysteme), für die möglicherweise wiederum mehrere Teilströme (Grundwasserneubildung, Zwischenabfluss) vorliegen. Bei Reaktionssystemen handelt es sich um Haldenhomogenbereiche, die gleiche hydraulische und geochemische Eigenschaften aufweisen. Ein schematisches Beispiel einer geochemisch-hydraulischen Differenzierung in Reaktionssysteme ist in Tab. 4.14 dargestellt.



Tab. 4.14: Schematische Darstellung eines in geochemisch-hydraulische Reaktionssysteme (RS) diskretisierten Haldenschnittes.

F = Vertikalabfluss, RH = Hypodermischer Abfluss, GWN = Grundwasserneubildung.

Bei komplex zusammengesetzten Halden ist es im Rahmen der Haldenuntersuchung nicht möglich, für alle reaktiven Einheiten und Sickerwasserteilströme die erforderlichen Daten zu erheben. Die Untersuchungen sollten sich daher auf maximal 10 verschiedene Reaktionssysteme beschränken, die

- von hohen Anteilen des Haldensickerwasservolumens durchflossen werden,
- ein hohes Schadstoffpotential enthalten
- ein hohes Versauerungspotential infolge hoher Gehalte an Pyrit und Markasit aufweisen

und somit für den Schadstoffaustrag des Haldenstandortes ausschlaggebend sind. Teilsysteme, bei denen mit hohen Radionuklidgehalten (ODL-Messung) zu rechnen ist, sind insbesondere zu berücksichtigen.

Wechselnde Rahmenbedingungen (Lithologie, Milieu) auf dem Sickerwasserpfad durch die Halde müssen zu Gunsten einer Vereinfachung und Nachvollziehbarkeit vernachlässigt werden. Es werden somit homogene Strukturelemente (Haldenteilbereiche) mit definierten geochemischen und hydraulischen Randbedingungen betrachtet. Es ist sicherzustellen, dass die betrachteten Teilströme der Haldenteilbereiche das gesamte Sickerwasseraufkommen bzw. die gesamte Schadstofffracht ausreichend vollständig umfassen.

Diese vereinfachte Vorgehensweise ist gegenüber einer komplexen Modellierung der Halde als Gesamtsystem aufgrund des hier angestrebten Untersuchungsumfanges und der nicht mehr nachvollziehbaren Auswirkungen von Einzelfaktoren vorzuziehen. Dies erfordert jedoch eine kritische Diskussion der Auswirkungen der vorgenommenen Annahmen und Vereinfachungen auf die Belastbarkeit der Aussagen zur radiologischen Relevanz bzw. zum Gefährdungspotential des Wasserpfades.

#### **4.3.5 Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens**

Nach den Übersichtsanalysen zur Haldeninternstruktur und den Ergebnissen des detaillierten Haldenhydraulikmodells liegt in der Regel ein gegenüber der Orientierungsuntersuchung deutlich erweiterter Kenntnisstand vor, wodurch eine Neubeurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens der in Abschnitt 4.2.5 abgegrenzten Fälle 3 bis 6 erfolgen kann. Dies bedeutet, dass erneut geprüft wird, ob die Halde aufgrund der erweiterten Datenbasis nun doch zuverlässig hinsichtlich ihres Freisetzungsverhaltens beurteilt werden kann und die Vorbewertung durch eine Zuordnung zu den Fällen 1 oder 2 korrigiert werden kann.

Situationen, bei denen Halden bzw. einzelne Haldenbereiche auch nach der Hauptuntersuchung nicht zuverlässig bezüglich ihres langfristigen Freisetzungsverhaltens charakterisiert werden können, können einem der folgenden Fälle zugeordnet werden:

**Fall 3:**

Repräsentative Sickerwasseranalysen fehlen	➤ <b>technische Sickerwassergewinnung oder experimentelle Ermittlung</b>
--	--

Falls es auch während der Hauptuntersuchung nicht gelungen ist, repräsentative Sickerwasserproben zu gewinnen, muss das Haldensickerwasser entweder künstlich gewonnen werden oder die Sickerwasserzusammensetzung muss experimentell ermittelt werden. Die diesbezügliche Methodik wird in Abschnitt 2 behandelt.

**Fall 4:**

Bei dem Fall 4 bestanden wegen der geringeren Datenbasis der Orientierungsuntersuchung Zweifel an der langfristigen Stabilität des Milieus (vgl. Abschnitt 4.2.4). In Abhängigkeit von den Ergebnissen der Hauptuntersuchung sind verschiedene abschließende Bewertungen möglich. Die Beschaffenheit des Sickerwassers hat hierbei eine übergeordnete Bedeutung.

**Fall 4a:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Kein grundlegend anderes Sickerwassermilieu nachgewiesen

(unabhängig von den übrigen Parametern)

➤ **Freisetzungs-Prognose**

Die Bewertung des pH-Wertes im Sickerwasser stellt als Resultat der Prozesse über den gesamten vertikalen Haldenaufbau einen ganz wesentlichen Faktor für die Beurteilung des Haldenzustandes dar. Es überwiegen die Anhaltspunkte, dass die Halde dem intermediären und damit potentiell instabilen Puffer-Bereich zuzuordnen ist. Liegen aus den Bohrungen keine grundsätzlich neuen Erkenntnisse zum

geochemischen Milieu der Haldensickerwässer vor, ist der Schadstoffaustrag aus der Halde im Rahmen einer Freisetzungs-Prognose (vgl. Abschnitt 4.4.2) zu bewerten.

**Fall 4b:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

nur Boden-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$

Wenn nach der Orientierungsuntersuchung Unsicherheiten *allein gegenüber den Boden-pH-Werten* bestehen, die Erkenntnisse der Feststoffuntersuchungen des Materials im Haldeninneren jedoch das im Rahmen der Orientierungsuntersuchung ermittelte Sickerwassermilieu ( $> 6$  oder  $< 4,5$ ) nicht in Frage stellen, sind die folgenden Bewertungen möglich:

**Möglichkeit 1:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung :*

Sickerwasser-pH  $> 6$  und

Feststoff-pH innerhalb der Halde  $> 6$  und

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $\geq 3$

➤ **Fall 1**

**Möglichkeit 2:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $< 4,5$  und

Feststoff-pH innerhalb der Halde  $< 4,5$  und

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $< 3$

➤ **Fall 2**

Aufgrund des um die geochemischen Eigenschaften der Feststoffe im Haldeninneren erweiterten Kenntnisstandes kann für die beiden Möglichkeiten 1 und 2 eine langfristige Konzentrationserhöhung von Radionukliden ausgeschlossen werden. Eine Zuordnung zu den „stabilen“ Fällen 1. oder 2. ist möglich. Zur weiteren Vorgehensweise siehe Abschnitt 4.5.1.

**Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung :*

Sickerwasser-pH > 6 oder < 4,5

Feststoff-pH innerhalb der Halde liegt im Bereich < 6 und > 4,5 und/oder

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde < 3

➤ **Freisetzungs-Prognose**

Bei der 3. Möglichkeit deutet das Sickerwassermilieu zwar auf stabile Verhältnisse hin (Pufferung im Karbonat- bzw. Silikatbereich), die Feststoffe im Vertikalprofil der Halde liefern jedoch deutliche Anhaltspunkte für einen intermediären Milieuzustand, weswegen eine zukünftige Zunahme des Schadstoffaustrages infolge niedrigerer pH-Werte nicht auszuschließen ist. Auf Basis der Feststoffanalytik ist daher eine Freisetzungs-Prognose zum Schadstoffaustrag erforderlich.

**Fall 5:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH liegt im Bereich > 6 und

Boden-pH liegt im Bereich > 6 **aber:**

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Boden < 3

Weisen die zusätzlichen Daten darauf hin, dass das karbonatische Puffersystem zwar im oberflächennahen Bereich der Oxidationszone nicht in einem hohen Überschuss vorhanden ist, jedoch innerhalb der Halde auch langfristig zur Neutralisation von Sickerwässern ausreicht, ist mit Hilfe des Haldenhydraulikmodells zu prüfen, welchen Anteil der hypodermische Abfluss des Sickerwassers (in den oberflächennahen Bereichen ohne hohen Pufferüberschuss) aufweist und ob möglicherweise hohe Schadstoffpotentiale in diesen Haldenbereichen auftreten (Übersichtsanalyse). Es ergeben sich folgende Möglichkeiten:

**Möglichkeit 1:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $\geq 3$  und

geringer Anteil des hypodermischen Abflusses am Gesamtabfluss ➤ **Fall 1**

Kann sichergestellt werden, dass der oberflächennahe Sickerwasserabfluss nur einen geringen Anteil an der gesamten Sickerwasserströmung der Halde ausmacht (Möglichkeit 1), so kann von einer langfristig stabilen Karbonatpufferung und geringer Schadstoffmobilität ausgegangen werden (Fall 1). Zur weiteren Vorgehensweise siehe Abschnitt 4.5.1.

**Möglichkeit 2:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $\geq 3$  **aber:**

hohes Schadstoffpotential im oberflächennahen Haldenbereich und

hoher Anteil des hypodermischen Abflusses am Gesamtabfluss

➤ **Freisetzungs-Prognose**

Bestehen dagegen Zweifel an der langfristigen Pufferwirkung in den hochpermeablen Auflockerungszonen und macht der in diesen Zonen verlaufende oberflächennahe hypodermische Abfluss einen hohen Anteil am Gesamtabfluss der Halde aus (Möglichkeit 2), so ist für diesen Sickerwasserstrom eine Freisetzungs-Prognose erforderlich.

**Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial auch im Feststoff innerhalb der Halde  $< 3$

➤ **Freisetzungs-Prognose**

Die Freisetzungs-Prognose ist ebenfalls durchzuführen, wenn die Feststoffuntersuchungen innerhalb der Halde ebenfalls einen zu geringen karbonatischen Pufferüberschuss ergeben (Möglichkeit 3).



**Fall 6:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $\neq$  Boden-pH

Für den Fall 6 wurden die Hauptuntersuchungen vor allem zur Zuordnung des beobachteten Sickerwassers zu Haldenkomponenten durchgeführt. Je nach Art der Ergebnisse bestehen folgende Möglichkeiten:

**Möglichkeit 1:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $> 6$  und

Feststoff-pH innerhalb der Halde  $> 6$  und

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $\geq 3$

➤ **Fall 1**

**Möglichkeit 2:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $< 4,5$  und

Feststoff-pH innerhalb der Halde  $< 4,5$  und

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $< 3$

➤ **Fall 2**

Können die als Übersichtsanalysen zum Haldenaufbau erhobenen Daten die Widersprüchlichkeiten der Daten der Orientierungsuntersuchungen aufheben und kann die Halde somit hinsichtlich ihres Freisetzungsverhaltens zuverlässig beurteilt werden, reicht die Betrachtung des Istzustandes der Halde (Möglichkeiten 1 oder 2) aus. Die Bewertung kann dann auf der Basis der gemessenen aktuellen Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser erfolgen. Zur weiteren Vorgehensweise siehe Abschnitt 4.5.1.

**Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $\neq$  Feststoff-pH oder

Sickerwasser-pH  $\neq$  Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde

➤ **Freisetzung-Prognose**

Bleiben jedoch hinsichtlich der geochemischen Milieueigenschaften von Sickerwasser und Haldenfeststoff Widersprüche bestehen, ist keine sichere Zuordnung des Haldenmilieus möglich (Möglichkeit 3). Die Widersprüchlichkeiten implizieren zudem, dass zumindest eines der untersuchten Medien (Sickerwasser oder Feststoff) Anhaltspunkte für eine mögliche Versauerung des Haldenmilieus liefert. Daher ist in solchen Fällen eine Freisetzung-Prognose erforderlich (Abschnitt 4.4.2).

Bei den oben aufgeführten Szenarien und Fallunterscheidungen wurde versucht, alle möglichen Varianten zu berücksichtigen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich für einzelne Standorte abweichende Szenarien bzw. Grenzfälle ergeben. Die aufgeführten Fallunterscheidungen müssen dann ggf. den gegebenen Standortverhältnissen entsprechend abgewandelt werden.

Insgesamt ist darauf zu achten, dass die Informationen zur Haldeninternstruktur zusammen mit den Sickerwasseranalysen und der Feststoffanalytik der oberflächennahen Homogenbereiche (Orientierungsuntersuchung) ein schlüssiges Gesamtbild ergeben, in das auch Ergebnisse der Recherchen zu der Haldenhistorie (z.B. Alter der Halde) einzubeziehen sind. Bestehen nach der Hauptuntersuchung immer noch Zweifel hinsichtlich des Aufbaus der Halde und des Reaktionspotentials der dort abgelagerten Materialien, sind ggf. Informationslücken durch weitere Bohrungen mit einem engeren Bohrraster zu schließen oder die Bewertung des künftigen Freisetzungsverhaltens aus der Halde muss im Rahmen einer Freisetzung-Prognose erfolgen.

#### **4.4 Geochemische Spezialuntersuchungen Sickerwasserpfad**

Über den Umfang der Hauptuntersuchung hinausgehende Untersuchungen sind in zwei Fällen notwendig:

1. wenn eine Gewinnung repräsentativer Sickerwasserproben auch nach dem Aufschluss der Haldeninternstruktur durch Bohrungen im Rahmen der Hauptuntersuchung für die Halde oder Haldenteilbereiche nicht möglich ist oder
2. wenn das langfristige Freisetzungsverhalten aufgrund intermediärer Milieubedingungen oder nicht-konsistenter Datenlage nach wie vor nicht zuverlässig charakterisiert werden kann.

Da das Sickerwasser für die Bewertung des Schadstoffemissionsverhaltens eine herausragende Bedeutung hat, werden zunächst weitere technische Maßnahmen zu dessen Gewinnung empfohlen. Möglichkeiten zur Vorgehensweise werden in Kap. 4.4.1 beschrieben.

Eine nicht konsistente Datenlage kann verschiedene Ursachen haben, die für die verschiedenen Fälle in Kap. 4.3.4 beschrieben sind. Erforderlich wird dadurch eine Freisetzungs-Prognose zur Zusammensetzung der Sickerwasserteilströme bei Annahme weiterer oxidativer Verwitterung unter worst case-Bedingungen, deren Methodik in Kap. 4.4.2 erläutert wird.

#### **4.4.1 Vorgehensweise beim Fehlen von repräsentativen Sickerwasserbeprobungsmöglichkeiten**

Die Zusammensetzung des Sickerwassers stellt einen integralen Indikator für den aktuellen geochemischen Zustand des jeweilig durchströmten Haldenbereiches dar. Daher sollten im Rahmen einer Haldenuntersuchung alle Möglichkeiten zur direkten Fassung und Beprobung ausgeschöpft werden. Sickerwasserbeprobungen sind daher bereits in möglichst frühen Untersuchungsphasen vorgesehen:

- Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung: Beprobung von Sickerwasseraustrittsstellen
- Während der Hauptuntersuchung: Fassung der Sickerwässer in den Bohrungen

Für den Fall, dass

- keine Sickerwässer angetroffen wurden und beprobt werden konnten oder
- Zweifel an der Repräsentativität der Sickerwasserproben für den zu betrachtenden Haldenbereich vorliegen

sind daher zunächst weitere technische Maßnahmen zur Fassung von Sickerwasser im Haldenrandbereich zu prüfen.

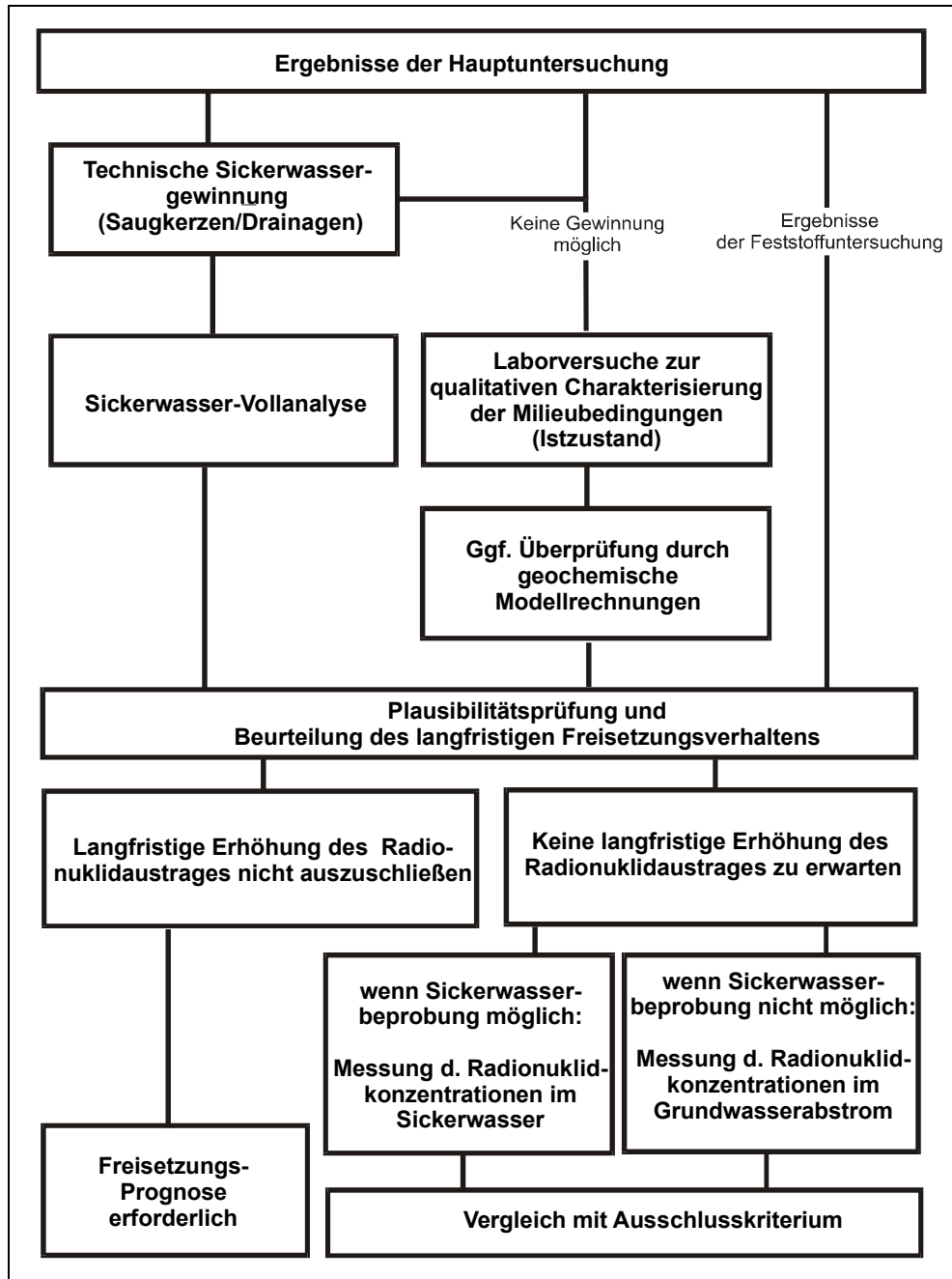
Falls aufgrund der Standortbedingungen eine Sickerwassergewinnung durch technische Maßnahmen nicht möglich ist, können alternativ Säulenperkolationsversuche im Labor durchgeführt werden. Allgemein kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Qualität solcher Daten geringer als von echten Sickerwasseranalysen ist.

Die Vorgehensweise beim Fehlen von repräsentativen Sickerwasser-Beprobungsmöglichkeiten ist in Tab. 4.15 dargestellt.

#### **4.4.1.1 Technische Sickerwassergewinnung**

Zunächst sollte versucht werden, zumindest oberflächennahes Sickerwasser durch geeignete technische Maßnahmen (Installation von Saugkerzen, Drainagen in Haldenfußnähe, vgl. hierzu **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1.1.2**) zu gewinnen. Der Nachteil ist allerdings, dass Saugkerzen nicht bei grobkörnigem Haldenmaterial eingesetzt werden können, einen nur sehr begrenzten hydraulischen Einwirkungsbereich aufweisen (Problem der Repräsentativität) und dass mit ihnen nur geringe Probenmengen gewonnen werden können. Die Anlage von Drainagen am Haldenfuß ist dagegen mit hohem Aufwand verbunden.

Dennoch ist die in situ-Gewinnung von Sickerwasser in der Regel vorzuziehen, da so der immer mit Unsicherheiten behaftete Transfer von Laboreluatwerten auf reale Sickerwasserkonzentrationen vermieden werden kann. Falls die technische Sickerwassergewinnung eine repräsentative Sickerwasserprobennahme zulässt, so ist die Probe einer hydrochemischen Vollanalyse zu unterziehen. Die weiteren Untersuchungen erfolgen in Analogie zu den entsprechenden Arbeitsschritten der Hauptuntersuchung (vgl. Tab. 4.9).



Tab. 4.15: Schema zur Vorgehensweise beim Fehlen von repräsentativen Sickerwasserbeprobungsmöglichkeiten.

#### **4.4.1.2 Experimentelle Charakterisierung des Sickerwassers durch Elutionsversuche zur Bewertung des langfristigen Freisetzungsverhaltens**

Wie bereits mehrfach angedeutet, nimmt die Qualität von Aussagen zum Freisetzungsverhalten in der Reihenfolge

- reales Sickerwasser → Laborversuche → thermodynamische Modellrechnungen

ab. Beim Fehlen von echtem Haldensickerwasser liefern Säulenperkolationsversuche am Haldenmaterial (unter Einbeziehung der Feststoffdaten aus der Hauptuntersuchung) annehmbare Informationen zur - für die Zuordnung der Halde bzw. des Haldenabschnittes erforderlichen - qualitativen Beurteilung des langfristigen Freisetzungsverhaltens (pH-Milieu, Pufferzustand, Radionuklidspektrum, vgl. Abschnitt 4.3.4). Die hier erforderliche Sickerwassersimulation ist mit dem ersten Arbeitsschritt im Rahmen der Freisetzung-Prognose gleichzusetzen. Aufgrund der Eingangsbedingungen ist jedoch eine Kalibrierung der Versuchsergebnisse mit realem Sickerwasser naturgemäß nicht möglich.

Es ist generell zu beachten, dass Laboreluate keine realen Sickerwässer darstellen, unter anderem weil das reale Wasser/Feststoff-Verhältnis oder das Sauerstoffdargebot in der Halde durch den Versuch nicht exakt nachgebildet werden können. Eluatkonzentrationen eignen sich daher nicht ohne weiteres zur quantitativen Übertragung auf die realen Sickerwasserkonzentrationen.

Elutionsversuche werden üblicherweise in kleinmaßstäblichen Laborversuchen bei relativ großen Wasser-/Feststoffverhältnissen durchgeführt. Diese Versuchsansätze können aufgrund der meist nur kurzen Versuchszeiten und den hohen hydraulischen Gradienten die komplexen Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Festphase in einer Halde nur sehr eingeschränkt wiedergeben. Die Größe der Säulen und die Probenmenge sollte einen Bezug zu der Körnigkeit der eluierten Materialien aufweisen. Die Säulen enthalten im Idealfall möglichst große Probenmengen und realisieren lange Sickerwege. Nur dann sind annähernd zuverlässige Rückschlüsse von den ermittelten Konzentrationen auf reale Sickerwasserkonzentrationen möglich.

Für die vorliegende Aufgabenstellung existieren zwei mögliche Varianten von Säulenelutionsversuchen (vgl. auch Kap. 4.4.2). Ziel von Perkolationsversuchen ist der Austausch von Wasser, wodurch ein permanenter Ungleichgewichtszustand erzeugt wird. Ziel einer Umlauflösung ist eine Aufsättigung und die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand. Die Auswertung der Daten von Säulenelutionsversuchen erfolgt über den Bezug zum Wasser-Feststoff-Verhältnis, das sich aus dem Perkolatvolumen und der Feststoffeinwaage berechnet (Liter/Kilogramm). So können die aus dem Versatzmaterial ausgetragene Schadstoffmengen (mg/kg) bzw. die mobilisierten Schadstoffanteile (%) des Feststoffgehaltes ermittelt werden.

Beim Einsatz von Labor-Elutionsexperimenten zur Simulation des Freisetzungsverhaltens der Schadstoffe aus dem Haldenmaterial, d.h. sowohl zur Simulation des aktuellen Sickerwassers als auch zur Freisetzung-Prognose, muss bedacht werden,

1. dass das Massenverhältnis zwischen dem Elutionsmittel Wasser und dem Feststoffmaterial der Säule (Wasser-Feststoff-Verhältnis) und der Durchsatz des Elutionsmittels durch die Säule in der Regel wesentlich höher sind als in der Halde
2. dass das verwendete Probenmaterial einer Haldenzone angehören kann, die unter in situ-Verhältnissen aufgrund nur geringer Durchsickerung geochemisch wenig aktiv ist, wodurch ein noch hohes Schadstoffpotential vorhanden ist
3. dass es schwierig ist, im Labor den in situ-Gasgehalt in der Halde (insbesondere O<sub>2</sub>) und - hiermit zusammenhängend - das mikrobielle Milieu exakt nachzubilden.

Die ersten 2 Abweichungen von der Realität führen dazu, dass die freisetzbaren Konzentrationen aufgrund der stärkeren Elution im Laborversuch überschätzt werden. Vom sicherheitsanalytischen Standpunkt aus ist diese Überschätzung weniger kritisch als eine Unterschätzung der tatsächlichen Schadstofffreisetzung. Falls erforderlich kann versucht werden, unter Berücksichtigung der Sickerwasservolumenströme in der Halde (Ergebnisse aus Wasserhaushaltsbilanzierungen), die Schadstofffrachten rechnerisch entsprechend zu korrigieren. Der Zeitraffereffekt, der sich aus dem Durchsatz des Elutionsmittels durch die Säule ergibt, kann bei Langzeitversuchen (über mehrere Monate) genutzt werden, um langfristige Veränderungen des

Schadstofffreisetzungsvorgang einer Halde (z.B. durch Verbrauch einer Puffersubstanz) zu identifizieren.

Zum 3. Punkt ist anzumerken, dass zur Vermeidung einer Hemmung der Pyritoxidation während des Elutionsversuches eine ausreichende Belüftung der Säule gewährleistet sein muss, was über wiederholte Messungen des EH-Wertes überprüft werden sollte. Eine Beschreibung der Anforderungen an den Aufbau und die Durchführung solcher Versuche findet sich in Kap. 4.4.2 (Arbeitsschritt 1). Eine weitergehende Beschreibung derartiger Versuche enthält der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.3.2.**

Die Ergebnisse sollten durch geochemische Modellrechnungen (Gleichgewichtsberechnungen) auf Plausibilität überprüft werden (Beispiele hierzu siehe **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6**). Den Schwerpunkt hierbei bildet die Überprüfung des Puffermilieus, das auch das wesentliche Kriterium für die Bewertung des langfristigen Freisetzungsvorgang darstellt. Als sinnvolle Alternative zur Berechnung der Sickerwassereigenschaften auf Basis der Zusammensetzung des Haldenmaterials bietet sich eine Berechnung und Bewertung der Sättigungs- und Milieubedingungen in den Eluaten selbst an, die ohne weitere chemische Untersuchungen erfolgen kann. Es soll jedoch betont werden, dass die geochemische Modellrechnung lediglich eine unterstützende, qualitative Funktion für die qualitative Ermittlung der Sickerwasserzusammensetzung einnehmen kann. Dies sollte berücksichtigt werden, indem der Schwerpunkt für die Modellrechnungen weniger auf die Durchführung der Berechnungen sondern auf die Erhebung der dafür erforderlichen zusätzlichen Daten zur Geochemie und Mineralogie des Haldenmaterials gelegt wird.

Wenn die Ergebnisse der Elutionsversuche für das Sickerwasser der Halde bzw. des Haldenabschnittes im Zusammenhang mit den übrigen im Rahmen der Hauptuntersuchung erhobenen Daten ausreichende Hinweise auf ein stabiles langfristiges Freisetzungsvorgang ergeben und somit eine Zuordnung zu den Fällen 1 bzw. 2 liefern, so erfolgt die Entnahme der Wasserprobe für die hydrochemische Vollanalyse aus einer (oder mehreren) Grundwassermessstellen im Abstrom der Halde am Haldenrand. Die diesbezügliche Methodik ist im **Leitfadenfachband Grundwasserpfad** dargestellt.



Kann das langfristige Freisetzungsverhalten gemäß der Fallunterscheidung in Abschnitt 4.3.4 nicht sicher als langfristig stabil charakterisiert werden, so muss auch in diesen Fällen eine Freisetzungs-Prognose (Abschnitt 4.4.2) durchgeführt werden.

#### **4.4.2 Freisetzungs-Prognose**

Falls die Ergebnisse der im vorangegangenen erläuterten Untersuchungen (Haupt- bzw. Spezialuntersuchung) zeigen, dass das geochemische Milieu und damit die radiologische Relevanz bzw. das Gefährdungspotential des Wasserpfades von Halden nicht dauerhaft stabil ist bzw. aufgrund intermediärer pH-Werte im Sickerwasser bzw. Boden, zu geringer Karbonatpuffer-Anteile oder nicht konsistenter Daten nicht sicher prognostiziert werden kann, sollte eine Freisetzungs-Prognose durchgeführt werden. Nach der in Kap. 4.3.4 vorgenommenen Fallunterscheidung bestehen insgesamt 5 derartige Situationen:

##### **Fall 4a:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Kein grundlegend anderes Sickerwassermilieu nachgewiesen

(unabhängig von den übrigen Parametern)

➤ **Freisetzungs-Prognose**

##### **Fall 4b, Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

nur Boden-pH liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$

*Ergebnis der Hauptuntersuchung :*

Sickerwasser-pH  $> 6$  oder  $< 4,5$

Feststoff-pH innerhalb der Halde liegt im Bereich  $< 6$  und  $> 4,5$  und/oder

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $< 3$

➤ **Freisetzungs-Prognose**

**Fall 5, Möglichkeit 2:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $> 6$  und

Boden-pH liegt im Bereich  $> 6$  **aber:**

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Boden  $< 3$

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde  $\geq 3$  **aber:**

hohes Schadstoffpotential im oberflächennahen Haldenbereich und

hoher Anteil des hypodermischen Abflusses am Gesamtabfluss

➤ **Freisetzungs-Prognose**

**Fall 5, Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH liegt im Bereich  $> 6$  und

Boden-pH liegt im Bereich  $> 6$  **aber:**

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Boden  $< 3$

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial auch im Feststoff innerhalb der Halde  $< 3$

➤ **Freisetzungs-Prognose**

**Fall 6, Möglichkeit 3:**

*Ergebnis der Orientierungsuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $\neq$  Boden-pH

*Ergebnis der Hauptuntersuchung:*

Sickerwasser-pH  $\neq$  Feststoff-pH oder

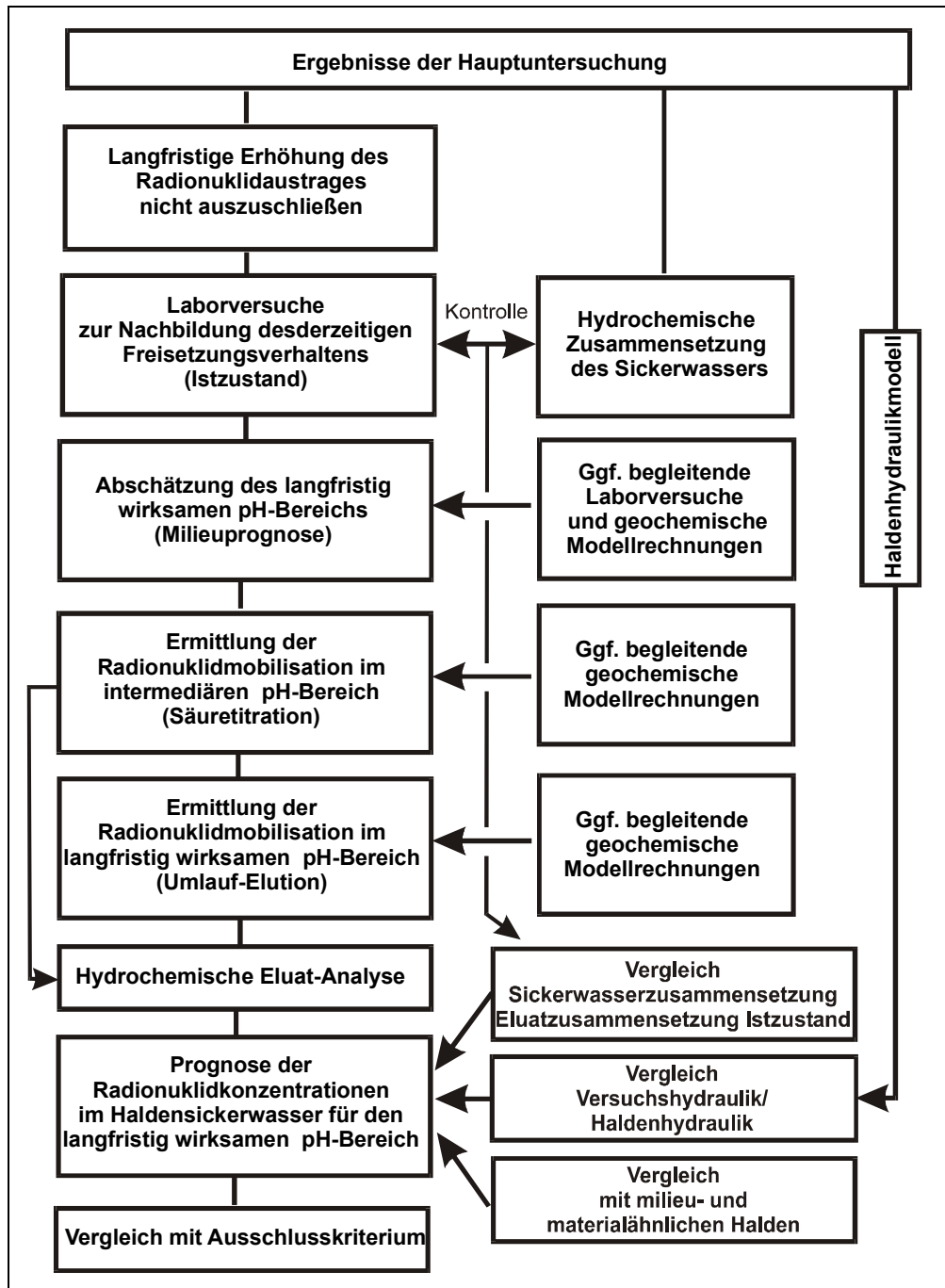
Sickerwasser-pH  $\neq$  Verhältnis Karbonatpufferkapazität/Säurebildungspotenzial im Feststoff innerhalb der Halde

➤ **Freisetzungs-Prognose**

Mit Hilfe der Freisetzungs-Prognose werden die maximalen Radionuklid-Konzentrationen abgeschätzt, die nach Einstellung der unter den gegebenen Standortverhältnissen denkbar niedrigsten pH-Werte, im Haldensickerwasser auftreten könnten.

4.4.2.1 Vorgehensweise

Da sich das zu betrachtende geochemische Milieu von dem derzeit in der Halde etablierten unterscheidet, kann die Ermittlung der resultierenden Radionuklidfreisetzung nur simulativ mit Hilfe von Laborversuchen erfolgen. Tab. 4.16 veranschaulicht die Vorgehensweise bei der Freisetzungs-Prognose.



Tab. 4.16: Schema zur Vorgehensweise bei der Freisetzungs-Prognose.

Die Freisetzungs-Prognose vollzieht sich somit in mehreren Schritten:

1. Arbeitsschritt: Experimentelle Nachbildung des derzeitigen Freisetzungsverhaltens
2. Arbeitsschritt: Prognose des langfristig zu erwartenden geochemischen Milieus (Milieuprognose)
4. Arbeitsschritt: Experimentelle Radionuklid-Elution unter den langfristig zu erwartenden worst-case-Milieubedingungen

Geochemische Modellrechnungen können begleitend zur Kontrolle und zum Verständnis von in den Versuchen beobachteten Prozessen eingesetzt werden (vgl. hierzu **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6, Abschnitt 6.3**). Sie können jedoch die erforderlichen experimentellen Laborversuche für die Freisetzungsprognose nicht ersetzen, da sie aufgrund der komplexen Haldenkomponenten, kinetischen Bedingungen und Schadstoffbindungsformen nicht allein in der Lage sind, belastbare quantitative Daten zu maximal möglichen Radionuklidemissionen zu erzeugen.

#### **4.4.2.2 Datenbedarf für Modellrechnungen und Milieuprognose**

Aus der Voruntersuchung und der Hauptuntersuchung liegen bereits umfangreiche Untersuchungsergebnisse vor, die in Tab. 4.17 aufgelistet sind und für Planung und Durchführung der Laborversuche ausreichen.

Tab. 4.17: Übersicht über die bereits durchgeführten Untersuchungen.

Arbeitsschritt	Untersuchungen
Voruntersuchung	Bestimmung von pH-Wert, Schadstoffgehalten und Mengen der Sickerwasseraustritte
Historische Recherche Ortsbegehung	Differenzierung von Teilschüttungen in der Halde
Substratkartierung	Gewinnung von oberflächennahen Feststoffproben (0,5 -1 m) Bestimmung von Säurepufferkapazität und Säureproduktionspotenzial Diskretisierung von Haldenteilflächen mit oberflächennah entsprechenden Puffereigenschaften (Puffer-Chemotope)
Untersuchung der Haldeninternstruktur	Durchführung von Bohrungen Bestimmung von Übersichtsparametern im Feststoff Diskretisierung geochemisch homogener Haldenteilbereiche (Chemotope) Bestimmung Kenndaten ( $k_f$ , Porosität) ggf. Schadstoffgehalte im Sickerwasser
Hydraulikmodell	Diskretisierung von hydraulischen Homogenbereichen (Hydrotopen) Bilanzierung des Wasserhaushaltes

Für ergänzende Modellrechnungen zur aktuellen Haldensickerwasserzusammensetzung bzw. deren Prognose sind jedoch noch zusätzliche Informationen zu prozessrelevanten chemischen Eigenschaften der Feststoffe als Eingangsdaten des Modellcodes erforderlich. Erst nach deren Ermittlung über weitere Untersuchungen der vorliegenden Feststoffproben sind komplexere Modellrechnungen zum Reaktionssystem Sickerwasser-Haldengestein überhaupt sinnvoll möglich (vgl. Kap. 4.4.1.2).

Diese Detailuntersuchungen erfordern keine neue Probennahme, da das vorhandene Probenmaterial genutzt werden kann. Um die Betrachtung von reaktionsinaktiven Mineralen im Inneren von grobstückigen Haldengesteinen zu vermeiden, beziehen sich die Untersuchungen auch hier auf die Kornfraktion  $\leq 20$  mm. Das Untersuchungsprogramm ergibt sich aus den für das Puffermilieu relevanten modellhaft betrachteten Prozessen zum Istzustand bzw. zur zukünftigen Entwicklung.

Tab. 4.18: Datenbedarf zur Bestimmung der geochemischen Rahmenbedingungen.

Eigenschaften	Vorhandene Daten	Zusätzlich benötigte Daten
Karbonatpuffer	Calcium, Karbonat, Säurepufferkapazität, pH-Wert, Sickerwasser	RDA-Analyse, Magnesium, Säureneutralisationskapazität
Säureproduktionspotential	Gesamt-Schwefel, Pyrit-Schwefel	-
Silikatpuffer	Silizium, Aluminium	RDA-Analyse
Eisen-Mangan-Puffer	Eisen, Mangan	-
Gesamtchemismus	s.o.	Natrium, Kalium, Chlorid
Redoxbedingungen	Org. Kohlenstoff, Sickerwasseranalyse, Korngrößenverteilung	-

Das Säureproduktionspotential wird über den Sulfid-Disulfid-Schwefelgehalt definiert. Eine Differenzierung in verfügbare - nicht verfügbare Anteile ist kaum möglich, da die Mobilisation aufgrund der in realen Systemen mikrobiell gesteuerten Oxidation experimentell nicht bestimmbar ist. Bei ausreichender Sauerstoffverfügbarkeit muss somit davon ausgegangen werden, dass der gesamte Sulfid-Disulfid-Schwefel (bereits bestimmt im Rahmen der Übersichtsanalyse der Hauptuntersuchung) reagieren kann.

Der analytisch bestimmte Karbonatgehalt steht meistens nicht vollständig zur Säurepufferung zur Verfügung. Bewertungsgrundlage ist daher die experimentell bestimmte Säurepufferkapazität (bis pH 4). Aufgrund der kurzen Versuchsdauer wird mit diesem Versuch lediglich das leicht verfügbare Karbonat aufgeschlossen. Der experimentell erhaltene Wert kann mit der theoretischen Pufferkapazität (vgl. Abschnitt 5.1.2.3.2 ) verglichen werden. Zur Bestimmung der Mineralphasen, auf die sich der analytisch bestimmte Karbonatgehalt verteilt, sollte in jedem Fall eine röntgendiffraktometrische Analyse vorliegen. Die Pufferwirkung von Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) unterscheidet sich z.B. grundlegend von der des Calcites ( $\text{CaCO}_3$ ).

Die nach Verbrauch des Karbonates wirksamen (Silikat-)Puffer lassen sich im wesentlichen durch die röntgendiffraktometrische Mineralbestimmung identifizieren. Aufgrund der trägen Reaktionskinetik dieser Verbindungen ist eine experimentelle Bestimmung der Pufferkapazität nicht möglich. Wichtig sind in diesem Zusammenhang

die im Rahmen der Voruntersuchung analysierten Boden- und Sickerwasser-pH-Werte. Das Reservoir dieser Puffer in Halden ist im allgemeinen als sehr groß bzw. für den Betrachtungszeitraum als unbegrenzt anzusetzen.

Die übrigen Puffer (Austauscher, Aluminiumhydroxide, Eisenhydroxide) lassen sich aufgrund der meist geringen Kapazitäten oder der röntgenamorph vorliegenden Verbindungen kaum qualitativ bestimmen und besitzen für das Haldenmilieu und die Schadstoffmobilität auch nur eine untergeordnete Bedeutung.

Lösliche Salze, die das Mobilitätsverhalten von Schadstoffen (Löslichkeit/Sorption) ebenfalls beeinflussen können, dürften angesichts der hohen Standzeiten der Halden in den meisten Fällen überwiegend ausgewaschen sein. Anhaltspunkte für die Matrixkonzentrationen der Sickerwässer erhält man durch die Zusammensetzung der Sickerwasser selbst und annähernd durch Säulenelutionsversuche.

Die Bestimmung des Redoxmilieus in den Halden ist aufgrund der kaum zu verhindernden Sauerstoffzutritte bei der Probenahme immer problematisch. Die verlässlichsten Werte sind in starken Sickerwasseraustritten durch in situ-Messungen zu erhalten. Das Redoxmilieu im Sickerwasser ist zwar für die Modellierung und Bewertung von Pufferreaktionen nicht sehr wesentlich, aber aufgrund der Redoxsensibilität vieler Schadstoffe für die Durchführung, Validierung und Auswertung der Versuche von großer Bedeutung. In Halden mit geringen Gehalten an organisch abbaubaren Substanzen, groben Korngrößen und geringer Bodenüberdeckung ist im gesamten Haldenkörper mit oxidierenden Milieubedingungen zu rechnen. In Stauwasserbereichen und bei geringen Korngrößen sind hingegen reduzierende Milieubedingungen nicht auszuschließen. Der oberflächennahe Bereich weist dagegen fast immer ein oxidierendes Milieu auf, solange keine Abdeckung existiert. Der Sauerstoff wird durch Oxidationsprozesse bei der weiteren Durchsickerung verbraucht. Durch gelöstes Eisen stellen sich niedrige Redoxwerte oberhalb der Sulfat-Sulfid-Stabilitätsgrenze ein. Eine Sulfatreduktion erfordert hingegen mikrobielle Aktivität und verfügbare abbaubare organische Substanzen. Entsprechend schwierig gestaltet sich auch die Gewinnung von gesicherten Daten zum Redoxmilieu für Modellrechnungen. Die Sensibilität der Mobilität von Schadmetallen hinsichtlich des Redoxmilieus fällt sehr unterschiedlich aus. Während Metalle wie Blei, Zink und Nickel erst unterhalb der Sulfat-Sulfid-Stabilitätsgrenze als Sulfide fixiert werden, werden Uran und Arsen bereits vorher als schlecht lösliche Oxide gefällt.

#### **4.4.2.3 Experimentelle Nachbildung des derzeitigen Freisetzungsverhaltens**

Wie bereits im vorangegangenen erwähnt, können auf Laborversuchen basierende Prognosen zu einer künftigen Entwicklung von Schadstofffreisetzungen durch eine Kalibrierung bezüglich des Istzustandes auf der Grundlage der Ergebnisse der Sickerwasseranalytik deutlich verbessert werden. Dies ist natürlich nur in den Fällen möglich, wenn für die Halde bzw. den jeweiligen Haldenabschnitt eine Sickerwasseranalyse vorliegt.

Daher sollten in einem ersten Arbeitsschritt zunächst Säulenelutionsversuche an dem aus den Kernbohrungen gewonnenen Haldenmaterial durchgeführt werden, die zum Ziel haben, das Elutionsverhalten unter den derzeitigen geochemischen Milieubedingungen möglichst realitätsnah nachzubilden. Dies ist wichtig, um später wenigstens grobe Anhaltspunkte bei der Rückübertragung der Elutionsergebnisse unter worst-case-pH-Bedingungen auf die zu erwartenden Radionuklidkonzentrationen im Haldensickerwasser zu erhalten und stellt hohe Anforderungen an Probenauswahl, Versuchskonzept und -durchführung.

Die Säulenperkolationen werden mit dem reaktiven Haldenmaterial < 20 mm Korngröße im ungesättigten Zustand (Durchströmung von oben nach unten) unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt. Zur Gewährleistung ausreichender Verweilzeiten und des erforderlichen geringen Wasser-Feststoff-Verhältnisses sind sehr geringe Eluatzugaben erforderlich. Dazu sind die Ergebnisse der berechneten Sickerwasserhaushaltsbilanz (vgl. Kap. 4.3.3) zu berücksichtigen. Eine weitergehende Beschreibung derartiger Versuche enthält der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.3.2**. Die Eluate werden regelmäßig analysiert (Leitnuklide, siehe **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad**, sowie – zum Monitoring geochemischer Prozessabläufe – die Vor-Ort-Parameter pH,  $E_H$ , Leitfähigkeit und  $O_2$ -Gehalt). Die eingesetzten Säulenproben lassen sich für die nachfolgende Freisetzungs-Prognose unter worst-case-pH-Bedingungen weiter verwenden.

Ziel ist eine möglichst gute Korrelation der hydrochemischen Zusammensetzung von Eluaten und – soweit vorhanden - dem realen Sickerwasser. Gegebenenfalls müssen mehrere Experimente unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt werden.



Die Kalibrierung umfasst den Vergleich von relevanten Milieudaten sowie von Stoffkonzentrationen (Hauptkomponenten und Schadstoffen), aus denen Prozesse bei der Reaktion des Sickerwassers mit dem Haldenmaterial bzw. Faktoren für die Schadstoffkonzentrationen abgeleitet werden können. Auf diese Weise kann der Versuch „geeicht“ werden. Abweichungen der Versuchsbedingungen von den aufgrund der Sickerwasserhaushaltsbilanz ermittelten Standortbedingungen sind zu berücksichtigen. Zudem ist sicher zu stellen, dass die Zuordnung des Sickerwassers zum Haldenmaterial (vgl. Kap. 4.3.4) korrekt erfolgt ist. Es ist dabei zu beachten, dass Sickerwasseraustrittsstellen an der Haldenbasis in der Regel vorwiegend durch den lateral abfließenden hypodermischen Sickerwasseranteil gespeist werden.

Bei nicht vernachlässigbaren Abweichungen zwischen Versuchsergebnissen und tatsächlicher Sickerwasserkomposition muss die Ursache für die fehlende Übereinstimmung identifiziert werden. Angesichts der Vielzahl an geochemischen und hydrologisch-hydraulischen Parametern ist dies kein leichtes Unterfangen. Bei grundsätzlichen Abweichungen der Milieuparameter bzw. Hauptkomponenten können auch die bereits genannten begleitenden geochemischen Modellrechnungen hilfreich sein.

Aufgrund der großen Unterschiede insbesondere beim Mineralbestand von Halden ist es an dieser Stelle unmöglich allgemeingültige konkrete Handlungsraaster für den Abgleich von Sickerwasserzusammensetzung, Laboreluaten und Modellierungsergebnissen zu geben. Parameter dürfen nur dann verändert werden, wenn ihre Fehlerhaftigkeit begründbar ist. Auf keinen Fall dürfen irgendwelche Eingangsgrößen wahllos so lange verändert werden, bis das Ergebnis zufällig mit dem tatsächlichen Messwert übereinstimmt. Statt dessen wird im folgenden auf einige der häufigsten Quellen für eine mangelnde Ergebnisübereinstimmung eingegangen:

- Das analysierte Haldensickerwasser wurde durch Fremdwasserzumischungen in seinem hydrochemischen Charakter verändert.
- Die Sickerwasserbilanz weist Fehler bei den meteorologischen Daten (Niederschlag, Verdunstung etc.), oder den bodenphysikalischen Parametern (Sättigungswassergehalt, hydraulische Leitfähigkeit) auf. Hierbei ist sorgfältig zu prüfen, welche der Parameter aufgrund eventueller Fehlerhaftigkeit zur Kalibrierung des Gesamtmodells herangezogen werden können.

- Die aus der Wasserhaushaltsberechnung konstruierten Pfade des hypodermischen Sickerwasseranteils entsprechen nicht der Realität. In diesem Fall kann iterativ versucht werden, durch eine sinnvolle Neuverkettung der einzelnen Zwischenabflüsse einen Sickerwasserpfad zu konstruieren und zu überprüfen, ob sich eine bessere Übereinstimmung der Sickerwasserkomposition mit der tatsächlichen ergibt.
- Die tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten maßgeblich freisetzung relevanter Prozesse (insbesondere die Versauerung infolge Pyritoxidation) weichen erheblich von den zeitlich limitierten Laberversuchen bzw. den auf Grundlage thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten errechneten ab. Auch die Nachbildung mikrobiell katalysierter kinetisch kontrollierter Prozesse im Labor (z.B. durch Säulenversuche) ist aufgrund der hohen Milieusensitivität von Mikroorganismen (Sauerstoffgehalt, Redoxmilieu, pH-Wert etc.) kaum übertragbar auf die gegebenen Standortverhältnisse.
- Die zum Teil erheblichen, niederschlagsbedingten Schwankungen im Sickerwasseranfall und den enthaltenen Radionuklidkonzentrationen können durch konstante Versuchsbedingungen nicht ausreichend nachgebildet werden.

#### **4.4.2.4 Milieuprognose**

Bei der Milieuprognose wird bei dem geochemischen System, welches derzeit in der Halde bzw. dem betrachteten Haldenabschnitt herrscht, der Ausfall des aktuellen Puffersystems unterstellt.

Die Kalibrierung über das Milieu des Istzustandes (vgl. Kap. 4.4.2.3) bildet immer die Grundlage für eine Prognose zum zukünftigen worst-case-Zustand. Diese Anpassung dient dem Verständnis der tatsächlich in der Halde ablaufenden Prozesse und der derzeit wirksamen Puffersysteme.

Die Milieuprognose zum worst-case-Zustand ist für alle Fälle (vgl. Kap. 4.4.2) erforderlich, bei denen es auch nach der aufwendigen Standorthauptuntersuchung fraglich bzw. unwahrscheinlich ist, ob der Karbonatgehalt ausreicht, um das gesamte Versauerungspotential (durch Pyritoxidation) zu neutralisieren und den pH-Wert im

neutralen Bereich ( $> \text{pH } 6$ ) stabil zu halten. Bei der Milieuprognose zum worst-case-Zustand wird daher von vornherein eine Erschöpfung des Karbonatpuffers unterstellt.

Auf der Grundlage der für die Freisetzungs-Prognose ermittelten mineralogischen Zusammensetzung des Haldenmaterials (vgl. Kap. 4.4.2.2) werden diejenigen pufferwirksamen Mineralkomponenten (Silikate, Tonminerale, Oxide) identifiziert, deren Pufferkapazität das Säurebildungspotential um ein Vielfaches übersteigt. Hierdurch kann der resultierende langfristig wirksame pH-Bereich (Ziel-pH) festgelegt werden. Für diese Beurteilung stehen verschiedene Vorgehensweisen zur Verfügung:

- Theoretische Bewertung von Pufferniveaus der relevanten Mineralphasen auf Basis von Literaturdaten und anderen Haldenuntersuchungen,
- Geochemische Modellrechnungen (vgl. **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 6, Abschnitt 6.3**) und
- Laborversuche (Säure-Titration von gemahlenem Proben mit anschließender Gleichgewichtseinstellung (vgl. **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.3**).

Sinnvollerweise werden mehrere dieser Verfahren kombiniert eingesetzt um allgemeingültige Stoffeigenschaften um standortspezifische Daten zu ergänzen. Im Hinblick auf weiterführende Informationen zu mineralspezifischen Pufferbereichen wird auf den **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 2, Abschnitt 2.3** verwiesen. Im folgenden wird etwas ausführlicher auf die geochemischen Modellrechnungen eingegangen, die als Kontrollwerkzeug die gesamte Milieu-Prognose (Istzustand und worst case-Zustand) ergänzen sollten.

### **Geochemische Modellrechnungen**

Primäres Ziel der worst-case Milieuprognose ist zunächst das geochemische Milieu, welches sich bei Abwesenheit karbonatischer Puffersubstanz im Haldensickerwasser einstellt. Mit Ausnahme des Fehlens der Karbonatphasen sind somit die Randbedingungen und Eingangsdaten für die Milieuberechnungen zum Istzustand und die Milieuprognosen zum worst-case-Zustand identisch.

Parametrierung und insbesondere die Randbedingungen für das Modell sind sehr stark von den jeweiligen geochemischen Standortbedingungen abhängig, so dass die nachfolgenden Auflistungen nur Anhaltspunkte liefern können. Den Rechnungen müssen daher alle Eingangsparameter zugrunde gelegt werden, die für eine möglichst genaue Charakterisierung des Sickerwassers erforderlich sind. Hierzu gehören:

- sämtliche primären Mineralphasen, die am Aufbau des Haldengesteins maßgeblich beteiligt sind (Edukte),
- Sekundäre Mineralphasen, die sich bei den Verwitterungsprozessen des Haldenmaterials tatsächlich in der Halde bilden (Produkte),
- sämtliche Mineralphasen, die milieu- oder redox-relevant sind (Pyrit, Markasit, Karbonate, Tonminerale, Eisenverbindungen etc.), auch wenn sie nur in Spurengehalten vorliegen und
- die hydrochemische Zusammensetzung des in die Halde infiltrierten Niederschlagswassers als Einströmlösung in die Reaktionssysteme an der Haldenoberfläche.

Die erforderlichen Randbedingungen hängen stark von der verwendeten Rechenoption ab. Bei der Berechnung von Lösungsgleichgewichten zwischen Festphasen und dem Haldensickerwasser spielen geometrische und hydraulische Faktoren (z.B. Abmessungen der Reaktionssysteme, Sickerwasservolumenströme) keine Rolle, da unabhängig vom Wasser-Feststoff-Verhältnis die spontane Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes unterstellt wird.

- Je nach Gaspermeabilität bzw. Lage des Haldenmaterials innerhalb der Halde muss eine Verfügbarkeit von Sauerstoff, als wichtiger Reaktionspartner von Oxidationsprozessen, zugrunde gelegt werden.
- Ebenso ist der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Reaktionssystem in Abhängigkeit vom Austausch mit der Atmosphäre entweder im offenen System als identisch mit der Atmosphäre zu definieren bzw. für ein geschlossenes System zu berechnen.

Von ganz wesentlicher Bedeutung für die zu berechnenden Verwitterungsprozesse sind geochemische Effekte bei Lösungs- und Fällungsreaktionen der beteiligten Silikatphasen. Sie sind modelltechnisch allerdings schwer umsetzbar. Die Qualität des Berechnungsergebnisses hängt ganz wesentlich von der Auswahl der tatsächlich an

den Reaktionen beteiligten Mineralphasen sowie der Berücksichtigung von Übersättigungen und - im Falle von Karbonatgleichgewichten - dem richtigen CO<sub>2</sub>-Milieu ab. Für die Milieuprognose sind die in Tab. 4.19 aufgeführten Berechnungen durchzuführen.

Tab. 4.19: Übersicht über die Bearbeitungsschritte und Berechnungsmethoden bei der Milieuprognose.

Berechnung	Methode
Milieuprognose zum Istzustand	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gleichgewichtseinstellung im System Haldenmatrix - Sickerwasser</li> </ul>
Milieuprognose zum <u>worst-case-Zustand</u>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gleichgewichtseinstellung im System Haldenmatrix (ohne Karbonatphasen) - Sickerwasser</li> </ul>

Die errechneten Milieudaten liefern die Rahmenbedingungen zur Schadstoffprognose sowohl für den Istzustand als auch für den worst-case-Zustand. Dieser Beschreibung ist aber auch zu entnehmen, dass dieses Verfahren zwar viele Vorteile in der Aussagefähigkeit besitzt aufgrund der komplexen Verhältnisse von Verwitterungsprozessen in Halden über fehlerhafte Eingangsdaten aber auch sehr stör anfällig ist. Über die Anpassung des Modellsystems ist jedoch ein weiterführendes Verständnis der tatsächlich in der Halde ablaufenden Prozesse und der wirksamen Puffersysteme möglich. Wie alle geochemischen Berechnungen setzt es gute Kenntnisse der geochemischen Randbedingungen voraus und sollte nach Möglichkeit nicht isoliert zur Milieuprognose eingesetzt werden.

#### **4.4.2.5 Experimentelle Radionuklid-Elution unter langfristig zu erwartenden worst-case-Milieubedingungen**

##### **Ziel und Vorgehensweise**

Während sich die bislang beschriebenen Methoden und Untersuchungsschritte auf die Beschreibung des Istzustandes bzw. die Prognose der Milieubedingungen beschränkten, gilt es nun, Aussagen zu den nach Ausfall der Karbonatpufferung zu erwartenden maximalen Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser zu treffen.

Es wird empfohlen, den Schwerpunkt der erforderlichen Untersuchungen auf den experimentellen Bereich zu legen. Für eine geochemische Modellierung erweitern sich die schon für eine Milieuprognose sehr komplexen erforderlichen Eingangsdaten nochmals beträchtlich, was die Unsicherheit in der Aussagekraft beträchtlich erhöht. Thermodynamische Daten z.B. zu Radium liegen jedoch nur lückenhaft vor, so dass man hier auf Analogieschlüsse zu dem geochemischen Verhalten von anderen Elementen angewiesen ist. Vielfach werden die modelltechnisch relativ gut beherrschbaren Lösungs-Fällungsprozesse der Einzelkomponenten in der Realität durch Bildung und Lösung von in Spuren vorhandenen oder komplex zusammengesetzten Mischphasen und von Sorptionsprozessen überlagert. Die Mineralphasen bzw. Bindungsformen und damit die Mobilitäten des Schadstoffinventars lassen sich kaum vollständig modelltechnisch erfassen, weshalb im Weiteren diesbezügliche geochemische Untersuchungen auch nicht beschrieben oder empfohlen werden. Für spezifische Einzelaspekte kann jedoch das Mobilitätsverhalten der Schadstoffe als sekundäre Folgeerscheinung des Milieuumfeldes überprüft werden. Über Sensitivitätsstudien lassen sich wesentliche Einflussfaktoren und Entwicklungstrends identifizieren.

### **Versuchsmethodik**

Die Versuche dienen zur Ermittlung der Radionuklidmobilisierung unter Annahme niedrigstmöglicher pH-Werte. Der Versuchsaufbau muss die folgenden Vorgaben erfüllen:

- Geringes Wasser-Feststoff-Verhältnis für möglichst realitätsnahe Konzentrationen
- Möglichst realitätsnahe Nachbildung der in der Halde herrschenden geochemischen Randbedingungen (Oxidation durch Sauerstoff/Luftabschluss)
- Repräsentatives Probenmaterial
- ein gemäß der worst case-Milieuprognose eingestelltes geochemisches Milieu

Bedingt durch die normalerweise begrenzte Versuchsdauer kann die in der Realität nur langsam ablaufende natürliche oxidative Säureproduktion durch Sulfidverwitterung im Laborversuch kaum realisiert werden. Experimente unter annähernd realitätsnahen Versuchsbedingungen wären unverhältnismäßig aufwändig. Das System muss daher - auch zur Einhaltung vertretbarer Untersuchungszeiträume - künstlich auf das prognostizierte Milieu eingestellt werden.

Als Simulation des worst-case-Falles einer maximal möglichen Versauerung ist man daher experimentell auf eine Säurezugabe über eine geeignete Titrationsapparatur angewiesen. Damit werden die im derzeitigen Verwitterungszustand des Materials unter diesen Milieubedingungen mobilen Schadstoffanteile freigesetzt. Solche pHstat-Versuche werden im allgemeinen in Form von Schüttelversuchen durchgeführt, sind für die vorliegende Fragestellung jedoch nur als Säulenversuch sinnvoll. Aufbau, Durchführung und Auswertung von Elutionsexperimenten werden in **Abschnitt 5.3.2** ausführlich beschrieben.

Die Laborversuche zur maximalen Radionuklidfreisetzung unter den langfristig zu erwartenden worst-case-Milieubedingungen erfolgen vom grundsätzlichen Aufbau in Analogie zu den Versuchen zum derzeitigen Freisetzungverhalten (siehe 1. Arbeitsschritt Kap. 4.4.2.3). Für den Versuchsablauf, die Beprobung und Auswertung ist unbedingt zu beachten, dass maximale Radionuklid-Mobilisationen dabei entweder

- bereits während des Absinkens des pH-Wertes bei intermediären pH-Werten oder
- erst nach Erreichen des langfristig wirksamen worst-case-pH-Niveaus erfolgen können.

Entsprechend zweistufig müssen die Versuche durchgeführt werden. Zunächst wird die Versauerung bis zum langfristig zu erwartenden Ziel-pH (ermittelt im Rahmen des 2. Arbeitsschrittes Milieuprognose) künstlich durch Zutitrieren von Schwefelsäure simuliert. Durch pH-kontrollierten Ablauf kann dieser Vorgang bis zum Verbrauch des Karbonatpuffers gesteuert werden (ggf. diskontinuierliche Säurezugabe). Die Perkolate werden in geeigneten Abständen einer hydrochemischen Analyse unterzogen, die zumindest die Leitnuklide (siehe **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad**) sowie – zum Monitoring geochemischer Prozessabläufe – die Vor-Ort-Parameter pH,  $E_H$ , Leitfähigkeit und  $O_2$ -Gehalt umfasst. Im Fall einer zusätzlichen toxikologischen Gefährdungsabschätzung sind die Hauptschadstoffe standortspezifisch zu identifizieren (z.B. über die Sickerwasserzusammensetzung und Informationen zur Lagerstätte).

In der zweiten Phase wird die Säurezugabe eingestellt und durch Rückführung des Perkolates an den Säuleneinlauf ein Kreislaufsystem installiert. In diesen Umlaufsäulen können sich nun zumindest annähernd Gleichgewichtsbedingungen einstellen, wie sie

bei der Sickerwasserpassage durch einen Haldenkörper zu erwarten sind. Die Anzahl der Umläufe sollte sich an der Mächtigkeit der Haldenschüttung in dem jeweils zu untersuchenden Haldenabschnitt orientieren. Zeigen die Analyseergebnisse, dass die Anzahl der Umläufe nicht ausreicht, um annähernde Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten, sollten die Versuche bis zur Konstanz der Eluatzusammensetzung und der milieubestimmenden Parameter ( $E_H$ , pH und elektr. Leitfähigkeit) weitergeführt werden. Am Ende des Versuchs wird das Perkulat einer hydrochemischen Vollanalyse unterzogen (Parameterumfang siehe **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad und Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1**).

### **Auswertung**

Trotz des komplexen experimentellen Aufbaus und der Versuchsmethodik sind Abweichungen von den realen Versauerungsprozessen in einer Halde natürlich nicht zu vermeiden. Die Pyritoxidation stückiger Haldenmaterialien stellt, wie erwähnt, einen langsam ablaufenden Prozess dar, der zudem mikrobiologisch katalysiert abläuft. Die Zugabe von Säure und die dadurch erniedrigten pH-Werte mobilisieren nur Teile des Schadstoffinventars (z.B. sekundäre Verwitterungsprodukte). Zahlreiche Schadstoffe sind auch in den sulfidischen Komponenten des Haldenmaterials angereichert, deren Mobilisation durch Absenkung des pH-Wertes allein jedoch nicht gewährleistet ist.

Diese Problematik spielt jedoch im allgemeinen für die betrachteten Radionuklide eine geringere Rolle als für die meisten Schwer- und Halbmetalle. So ist Radium zu hohen Anteilen sorbiert an das Haldenmaterial gebunden. Den worst-case zu dessen Mobilisierung stellt daher die Absenkung des pH-Wertes dar (der Eintrag von Komplexbildnern in die Halde ist im Regelfall nicht zu erwarten). Ähnliches gilt für die Radionuklide Actinium, Protactinium und Polonium, z.T. auch für Pb-210. Die Mobilität von Uran wird dagegen in hohem Maße auch vom Redoxmilieu beeinflusst. Zu dessen Freisetzung ist daher eine intensive Oxidation des Haldenmaterials z.B. durch Eintrag von reinem Sauerstoffgas erforderlich. Die Bindungsformen der Schadstoffe entscheiden somit über die mobilisierend wirkenden Prozesse. Die experimentelle pH-Absenkung zum worst case-Wert erfasst somit integrativ die Lösung von diesbezüglich sensiblen mineralischen Komponenten als auch die Freisetzung sorbierter Ionen. Eine Differenzierung der jeweiligen Anteile ist kaum möglich. Aufschlüsse liefern hierzu lediglich Veränderungen in der Gesamtzusammensetzung der Eluate.



Aus dem Vergleich der im Elutionsversuch mobilisierten Stoffmengen mit dem gesamten Schadstoffinventar lassen sich die unter worst case-Bedingungen mobilen Anteile bestimmen. Ein reales Sickerwasser unterscheidet sich zwar, bedingt durch Reaktionen, Verdünnungen, Reaktionskinetik usw., von dem experimentell erzeugten Eluat. Dennoch spiegelt eine solche Lösung die spezifischen Eigenschaften des Haldenmaterials in Schadstoffinventar und -mobilisierbarkeit wider. Eine Prüfung auf Konsistenz der insgesamt vorliegenden Daten bildet daher die wesentliche Grundlage für eine belastbare Schadstoffprognose.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Arbeitsschrittes 1 ist dann ein Transfer der Eluatkonzentrationen auf ein künftiges Sickerwasser vertretbar. Durch Kombination mit den durch das Hydraulikmodell berechneten Sickerwasservolumenströmen kann dann der Quellterm für jedes Reaktionssystem ermittelt werden.

#### **4.5 Ermittlung der aktuellen bzw. potentiellen Sickerwasserkonzentration und Vergleich mit dem Ausschlusskriterium**

##### **4.5.1 Messung der Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser (Istzustand)**

Kann auf der Grundlage der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung und eventuell der nachfolgenden Haupt- bzw. Spezialuntersuchungen für die Gesamthalde bzw. für Haldenteilbereiche sichergestellt werden, dass die Radionuklidfreisetzung aus einer Halde zu keinem Zeitpunkt höher liegt, als die aktuelle und somit die Bewertungsfälle 1 oder 2 vorliegen, so reicht für die gesamte weitere Vorgehensweise die ausschließliche Betrachtung des **Istzustandes** aus. Grundsätzlich sind die Aktivitätskonzentrationen aller langlebigen Radionuklide der U-238-, U-235- und Th-232-Zerfallsreihen zu bestimmen. In vielen Fällen kann der Radionuklidumfang bei der Wasseranalyse jedoch vermindert werden. Nähere Informationen hierzu enthält das **Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium) und /BMU 00/**.

Um Konzentrationsschwankungen zu identifizieren, die sich vor allem aus unterschiedlich starker Durchsickerung des Haldenmaterials in Abhängigkeit der Niederschlagsintensität ergeben, müssen die Messungen über einen längeren Zeitraum mehrmals wiederholt werden. Wasser, welches nach Regenereignissen in die

Halde infiltriert wird, löst zunächst Radionuklide und andere Bestandteile der Festphasen und führt diese relativ schnell aus der Halde ab. Nach Ende des Niederschlags vermindert sich zunehmend die Sickerwassermenge bis auf einen immobilen Haftwasseranteil ab, dessen Höhe von der Korngröße des Haldenmaterials abhängt.

Das Haftwasser ist zwar mengenmäßig gering, kann sich jedoch aufgrund der langen Verweilzeit und dem innigen Kontakt mit den Mineralphasen des Haldenmaterials relativ hoch aufmineralisieren. In oberflächennahen Haldenbereichen kann darüber hinaus Haftwasser dem Haldensystem durch Evaporation und/oder Transpiration soweit entzogen werden, dass Löslichkeitsgrenzen überschritten werden und es zur Ausfällung leicht löslicher (evtl. schadstoffhaltiger) Salze kommt. Nach dem nächsten Regen führt das Infiltrationswasser das aufkonzentrierte Haftwasser und die erneut gelösten Salze ab. Diese Auswaschung kann dazu führen, dass sich nach Niederschlagsereignissen mit einer (von der hydraulischen Leitfähigkeit des Haldenmaterials abhängigen) Zeitverzögerung Konzentrationsspitzen an Schadstoffgehalten im Sickerwasser aufbauen.

Diese Unterschiede fallen umso stärker aus, je durchlässiger das Haldenmaterial ist. So reagieren Sickerwasseranfall und Schadstoffkonzentrationen bei Halden mit hoher hydraulischer Leitfähigkeit mit nur geringer Zeitverzögerung auf Niederschläge. Bei feinkörnigen schwächer durchlässigen Halden sind diese Schwankungen aufgrund des höheren Rückhaltevermögens des Infiltrationswassers deutlich geringer.

Wichtig ist daher, dass insbesondere bei Halden mit grobstückigem Bergematerial, Messungen zu verschiedenen Niederschlagsintensitäten und -phasen durchgeführt werden. Im Optimalfall werden die Messungen in Intervallen von mehreren Wochen über ein Jahr durchgeführt, wodurch auch der Einfluss klimatischer Schwankungen (Verdunstung, Schneeschmelze etc.) erfasst werden kann.

Nicht jede Sickerwasserprobe muss dabei einer hydrochemischen Vollanalyse unterzogen werden. Sie sollte jedoch zumindest die Bestimmung der Konzentrationen der Leitnuklide (siehe **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad**) sowie – zum Monitoring geochemischer Prozessabläufe – die Vor-Ort-Parameter pH,  $E_H$ , Leitfähigkeit und  $O_2$ -Gehalt umfassen.

Weitergehende Informationen zur Durchführung der Sickerwasserbeprobung und zum Umfang der Analytik enthält **das Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium)** und **/BMU 00/** sowie der **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kapitel 5, Abschnitt 5.1.1.**

#### **4.5.2 Abschätzung der zukünftig maximalen Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser (Prognosezustand)**

Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse der Freisetzungs-Prognose werden die maximalen zu erwartenden Radionuklid-Konzentrationen im Sickerwasser abgeschätzt, die nach Einstellung der langfristig zu erwartenden, erniedrigten pH-Werten auftreten könnten. Als Basis für die Prognose der Sickerwasserzusammensetzung werden entweder die in der ersten Versuchsphase der Freisetzungsprognose (intermediärer pH-Bereich) oder die in der zweiten Versuchsphase (stationärer „worst-case“-pH) ermittelten maximalen Nuklidkonzentrationen herangezogen, abhängig davon, bei welcher Bedingung die Maximalkonzentrationen auftreten.

Wegen der starken Unterschiede zwischen Laborbedingungen und realen Standortverhältnissen, kann an dieser Stelle zwar keine geschlossene methodische Empfehlung abgegeben werden, es sollten jedoch einige Aspekte aufgegriffen werden.

Generell repräsentieren Laboreluate reale Sickerwässer nur ungenügend. Die wichtigsten Gründe hierfür sind:

- Abweichungen im Wasser/Feststoff-Verhältnis
- unterschiedliche Gasverfügbarkeit (insbesondere Sauerstoff)
- unzureichende Repräsentativität des Probenmaterials (Puffersubstanzen, Radionuklidinventar)

Die Übertragung der Laborergebnisse auf die realen Verhältnisse (upscaling) erfordert daher ein hohes Maß an Erfahrung und Fachkenntnis („Fingerspitzengefühl“). Leider besteht hier keine Alternative zum experimentellen Ansatz, da Milieuzustände betrachtet werden müssen, die sich von den derzeitigen grundlegend unterscheiden.

Die Abschätzung der zukünftig maximalen Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser kann durch folgende Untersuchungen unterstützt werden:

- Vergleich der hydrochemischen Zusammensetzung von realem Sickerwasser und den Eluaten, die im Rahmen des 1. Arbeitsschrittes der Freisetzungsprognose durch Säulenversuche zum Elutionsverhalten unter den derzeitigen geochemischen Milieubedingungen gewonnen wurden,
- Vergleich mit entsprechenden Sickerwasserdaten zu Halden ähnlicher Materialzusammensetzung, bei denen sich der betrachtete langfristige Pufferbereich bereits etabliert hat,
- Vergleich der Haldensickerwasserbilanz (Ergebnis des detaillierten Haldenhydraulikmodells, vgl. Abschnitt 4.3.3) und dem Wasser/Feststoffverhältnis der Laborversuche.

#### **4.5.3 Vergleich der ermittelten Radionuklidkonzentrationen im Sickerwasser mit dem Ausschlusskriterium**

Der letzte Schritt besteht in einem Vergleich der gemessenen (bzw. im Rahmen der Freisetzung-Prognose abgeschätzten maximalen) Aktivitätskonzentrationen der relevanten natürlichen Radionuklide mit der Summenformel des Ausschlusskriteriums. Der Zweck des Ausschlusskriteriums liegt in der Vermeidung ungerechtfertigten Untersuchungs- und ggf. Sanierungsaufwands bei nachgewiesenermaßen vernachlässigbarer Relevanz des Wasserpfades. Die genaue Vorgehensweise zur Anwendung des expositionsorientierten Ausschlusskriteriums ist im **Leitfadenelement Grundwasserpfad (Ausschlusskriterium)** dargestellt.

Kann eine Überschreitung des Ausschlusskriteriums sowohl gegenwärtig als auch zukünftig ausgeschlossen werden, so besteht kein weiterer Handlungsbedarf in Bezug auf den Wasserpfad.

Wird das Ausschlusskriterium dagegen überschritten, so sind weiterführende Untersuchungen, die die Ausbreitung der gelösten Radionuklide mit dem Grundwasser zum Gegenstand haben, erforderlich. Die diesbezügliche Methodik wird in den nachfolgenden Kapiteln dargestellt.

Für die Transportrechnungen zur Bewertung der Radionuklid-Ausbreitung mit dem Grundwasser wird als Randbedingung der sog. **Quellterm**, benötigt. Dieser Massenstrom errechnet sich aus dem Produkt

- der gemessenen (bzw. im Rahmen der Freisetzungs-Prognose abgeschätzten maximalen) Aktivitätskonzentration der relevanten natürlichen Radionuklide  $C_{Si, r}$
- und dem Sickerwasservolumenstrom  $Q_{Si}$ , der über die Haldenbasis in die darunter befindliche (natürliche) Bodenzone infiltriert wird und von dort aus dem Grundwasser zusickert. Hierfür wird die mit Hilfe des detaillierten Haldenhydraulikmodells errechnete Grundwasserneubildung (vgl. Abschnitt 4.3.3) angesetzt.

#### 4.6 Literatur

/BMU 00/ BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT.  
Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen .-  
G. Fischer-Verlag, Stuttgart, Jena, New York, 2000.

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

### **Kapitel 5: Methoden zur Datenermittlung**

Stand: Januar 2001

## Inhaltsverzeichnis

<b>5</b>	<b>Methoden zur Datenermittlung .....</b>	<b>6</b>
5.1	Orientierungsuntersuchung.....	6
5.1.1	Hydrochemische Analysen .....	7
5.1.1.1	Probenahme .....	7
5.1.1.1.1	Sickerwassermessstellen.....	8
5.1.1.1.2	Probengewinnung durch Saugkerzen .....	9
5.1.1.1.3	Grundwassermessstellen.....	14
5.1.1.1.4	Fördervorgang .....	14
5.1.1.1.5	Probenabfüllung, Filtration und Konservierung .....	15
5.1.1.1.6	Transport, Lagerung .....	17
5.1.1.1.7	Fehlerquellen bei hydrochemischen Untersuchungen.....	17
5.1.1.1.8	Probenahmeprotokoll.....	20
5.1.1.2	Messung der Vor-Ort-Parameter.....	22
5.1.1.2.1	pH-Wert.....	23
5.1.1.2.2	Redoxpotential und gelöster Sauerstoff .....	23
5.1.1.2.3	Leitfähigkeit und Temperatur .....	25
5.1.1.3	Volumenbestimmung .....	26
5.1.1.4	Hydrochemische Nachweisverfahren.....	26
5.1.1.5	Radionuklidbestimmung.....	28
5.1.2	Feststoffuntersuchung .....	29
5.1.2.1	Probenahme .....	30
5.1.2.2	Probenmenge .....	30
5.1.2.2.1	Probenvorbereitung .....	31
5.1.2.3	Analyse.....	31
5.1.2.3.1	Säurebildungspotenzial.....	31
5.1.2.3.2	Säurepufferkapazität.....	33
5.1.2.3.3	Boden-pH-Wert.....	35
5.2	Hauptuntersuchung .....	36

5.2.1	Aufschlussarbeiten (Bohrungen).....	36
5.2.1.1	Probenahmeraster .....	36
5.2.1.2	Probengewinnungsverfahren .....	37
5.2.1.2.1	Handsondierungen .....	38
5.2.1.2.2	Sondierverfahren (RKS).....	38
5.2.1.2.3	Schürfe .....	39
5.2.1.2.4	Bohrungen .....	39
5.2.1.3	Probenahme .....	40
5.2.1.3.1	Probenmenge .....	40
5.2.1.3.2	Probenvorbereitung .....	42
5.2.1.3.3	Feststoffansprache .....	42
5.2.1.3.4	Probenahmeprotokoll.....	42
5.2.1.4	Arbeitsschutzmaßnahmen bei der Probenahme .....	44
5.2.2	Feststoffuntersuchung .....	45
5.2.2.1	Analyse der chemischen Zusammensetzung (Hauptkomponenten und Spurenelemente) .....	46
5.2.2.1.1	Normverfahren.....	46
5.2.2.1.2	Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) .....	48
5.2.2.2	Radionuklidbestimmung.....	49
5.3	Spezialuntersuchung .....	49
5.3.1	Erweiterte Feststoffanalytik.....	50
5.3.1.1	Mineralogische Zusammensetzung .....	50
5.3.1.1.1	Mikroskopische Untersuchungen .....	51
5.3.1.1.2	Röntgendiffraktometrische Analysen (RDA).....	51
5.3.1.2	Kationenaustauschkapazität .....	52
5.3.1.3	Tonmineralogie .....	54
5.3.2	Elutionsversuche .....	54
5.3.2.1	Säulenelutionen .....	55
5.3.2.2	pH <sub>stat</sub> -Elution .....	57
5.3.2.3	Sequentielle Extraktion .....	58
I	Wasserlöslicher Anteil .....	59



II	Austauschbare Kationen.....	59
III	Karbonatfraktion .....	59
V	Leichtlösliche (amorphe und gering kristallisierte) Fe-Oxihydroxide .....	60
VI	Organische Bestandteile incl. Sulfide.....	60
5.4	Normen und Regeln.....	62
5.4.1	Aufschlussbohrungen und Probenameeinrichtungen .....	62
5.4.1.1	Begriffe .....	62
5.4.1.2	Bohrungen und Entnahme und Beschreibung von Feststoffproben .....	62
5.4.1.2.1	Deutsche Industrie Normen .....	62
5.4.1.2.2	DIN-Taschenbücher.....	63
5.4.1.2.3	Internationale Normen .....	63
5.4.1.3	Einrichtung von Messstellen zur Wasseruntersuchung .....	63
5.4.2	Normen zur Wasser-, Abwasser- und Schlammentersuchung .....	65
5.4.2.1	Allgemeine Angaben (Begriffe, Probenahme und –behandlung).....	65
5.4.2.1.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe A).....	65
5.4.2.1.2	Internationale Normen .....	66
5.4.2.2	Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.....	68
5.4.2.2.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe C).....	68
5.4.2.2.2	Internationale Normen .....	69
5.4.2.3	Anionen .....	69
5.4.2.3.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe D).....	69
5.4.2.3.2	Internationale Normen .....	71
5.4.2.4	Kationen .....	73
5.4.2.4.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe E).....	73
5.4.2.4.2	Internationale Normen .....	75
5.4.2.5	Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen.....	78
5.4.2.5.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe H).....	78
5.4.2.5.2	Internationale Normen .....	80
5.4.2.6	Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Organische Verbindungen).....	83
5.4.2.6.1	Deutsche Industrie Normen (Gruppe F).....	83
5.4.2.6.2	Internationale Normen .....	85

5.4.2.7	Gasförmige Bestandteile.....	86
5.4.2.8	Schlamm und Sedimente (Gruppe S) .....	87
5.4.3	Untersuchung von Bodenproben .....	89
5.4.3.1	Allgemeine Angaben(Begriffe, Probenahme und –behandlung).....	89
5.4.3.1.1	Deutsche Industrie Normen .....	89
5.4.3.1.2	Internationale Normen .....	90
5.4.3.1.3	Normen-Taschenbücher .....	91
5.4.3.2	Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.....	91
5.4.3.2.1	Deutsche Industrie Normen .....	91
5.4.3.2.2	Internationale Normen .....	93
5.4.3.3	Hydraulische Kenngrößen .....	94
5.4.3.4	Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen.....	94
5.4.3.5	Elementarzusammensetzung .....	96
5.4.3.5.1	Deutsche Industrie Normen .....	96
5.4.3.5.2	Internationale Normen .....	97
5.4.3.6	Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Organische Verbindungen).....	98
5.4.4	Veröffentlichungen des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK).....	98
5.4.4.1	DVWK-Merkblätter .....	98
5.4.4.2	DVWK-Regeln .....	100
5.4.4.3	DVWK-Schriften .....	100
5.5	Literatur .....	102

## **5 Methoden zur Datenermittlung**

In diesem Kapitel werden nähere Einzelheiten zu Probennahme und Analyseverfahren sowie deren Umfang behandelt. Diese Ausführungen sind als Ergänzung zu Kapitel 4 gedacht, bei dem die Darstellung der methodischen Vorgehensweise im Vordergrund stand, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht im Detail auf Untersuchungs- und Bewertungsverfahren eingegangen werden konnte. Dementsprechend orientiert sich die Gliederung des Kapitels 5 an der Reihenfolge der in Kapitel 4 aufgeführten Methodik (Orientierungsuntersuchung, Hauptuntersuchung, Spezialuntersuchungen). Im Vordergrund stehen hierbei Untersuchungen, die vom Auftragnehmer selbst ausgeführt werden (z.B. Probenahme und Vor-Ort-Untersuchungen) oder solche, zu denen keine Standardverfahren (z.B. Elutionsversuche, Abschnitt 5.3.2) bestehen. Auf standardisierte Verfahren und labortechnische Nachweismethoden wird dagegen nicht oder nur kurz eingegangen. Diesbezüglich sei auf einschlägige Literatur und auf den umfangreichen Normenkatalog in Abschnitt 5.4 verwiesen.

### **5.1 Orientierungsuntersuchung**

Ziel des Orientierungsuntersuchungsprogrammes ist es, bei begrenztem Untersuchungsaufwand eine Bewertung des Pufferzustandes und -verhaltens des Haldenmaterials vorzunehmen. Durch die Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung können Halden in vielen Fällen bereits bezüglich ihres langfristigen Freisetzungsverhaltens zuverlässig charakterisiert werden, ohne dass aufwändige Aufschlussbohrungen erforderlich sind. Anwendungsbereich und Methodik der Orientierungsuntersuchung wurden ausführlich im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 4, Abschnitt 4.2** erläutert. Die zur Erfassung des Haldenzustandes erforderlichen Daten werden durch die Analyse der hydrochemischen Zusammensetzung des Haldensickerwassers und die Kartierung und Beprobung oberflächennah anstehender Haldensubstrate gewonnen. Im nachfolgenden wird auf die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung derjenigen Parameter, die als Indikatoren (fingerprints) Hinweise auf das Pufferpotential des Haldenmaterials gegenüber einer Versauerung geben können, eingegangen.

### **5.1.1 Hydrochemische Analysen**

Sämtliche vorliegenden Sickerwasseraustritte werden einmal beprobt und die Wasserproben einer hydrochemischen Vollanalyse unterzogen. Die bei fehlenden Sickerwasseraustritten erforderliche Saugkerzen-Methodik wird in Abschnitt 5.1.1.1.2 erläutert. Ergänzend wird auf Methoden bei der Probenentnahme aus Grundwasserleitern eingegangen, die dann wichtig sind, wenn eine Abschätzung der Schadstoff- bzw. Aktivitätsreduktion infolge der Verdünnung auf dem Grundwasserpfad erforderlich ist oder ein direkter Vergleich der Aktivitätskonzentrationen natürlicher Radionuklide (und ggf. der Konzentrationen chemotoxischer Schadstoffe) mit dem expositionsorientierten Ausschlusskriterium durch Errichtung einer Grundwassermessstelle im Abstrom am Haldenrand vorgenommen werden soll.

Drei Eigenschaften des Sickerwassers sind für die Charakterisierung des geochemischen Haldenzustandes von wesentlicher Bedeutung:

1. die physikochemischen Milieuparameter
2. Massenkationen und Spurenstoffe, die als Reaktionsprodukte Aufschluss über die in der Halde derzeit ablaufenden Pufferreaktionen geben
3. die aktuellen Aktivitätskonzentrationen der relevanten Radionuklide (und ggf. die Konzentrationen weiterer Schadstoffe wie Schwermetalle).

#### **5.1.1.1 Probenahme**

Wasserproben können sowohl an Wasseraustritten an der Erdoberfläche (Sickerwassermessstellen) als auch aus tieferen Haldenhorizonten aus Grundwassermessstellen entnommen werden. Die Methoden zur Probenahme weisen dabei spezifische Besonderheiten auf. Eine Gemeinsamkeit ist allerdings, dass bedingt durch die geochemischen Bedingungen in den Halden nach Kontakt mit der Atmosphäre durch Oxidations- und Fällungsreaktionen nachhaltige Veränderungen der Wasserbeschaffenheit erfolgen können. Dies erfordert eine sorgfältige, sachgerechte und rasche Probenahme und Fixierung der Proben.

#### **5.1.1.1.1 Sickerwassermessstellen**

Die Beprobung von Sickerwasser ist am ehesten mit der Beprobung von Quellen vergleichbar. Am günstigsten ist die Probenahme unmittelbar an der Austrittsstelle. Die Qualität einer Sickerwasserprobe hängt überwiegend von der Verweildauer des Sickerwassers bis zur Filtration bzw. Konservierung der Probe ab. Insbesondere bei sehr geringen Zuflussmengen sind Oxidationsprozesse (z.B. von Eisen) und Veränderungen des Kohlensäuregleichgewichtes nur schwer zu vermeiden.

Standzeiten des Sickerwassers nach Austritt können zudem zu Verunreinigungen führen. Der Zutritt von Oberflächenabfluss muss ausgeschlossen werden. Sowohl für die Menge als auch die Zusammensetzung von Sickerwasser sind die meteorologischen Verhältnisse (Niederschlagsereignisse) von besonderer Bedeutung. Die Probenahme muss eine Zuordnung zu möglichst repräsentativen Verhältnissen gewährleisten. Gegebenenfalls sind mehrere Beprobungen bei verschiedenen Wetterlagen/Jahreszeiten erforderlich.

Beim Bau einer künstlichen Sickerwassermessstelle kann z.B. ein geschlitztes Rohr (ein Ende verschlossen) oder eine perforierte Kunststoff-Tonne im Austrittsbereich vergraben werden /COL 91/. Beim Einbau der Tonne ist der Ringraum im unteren Teil und im Oberflächenbereich mit undurchlässigem Material zu verfüllen. Die seitlichen Zuflüsse werden durch Kunststoffdränrohre der Messstelle zugeführt. Des Weiteren kann man ein perforiertes Kunststoffrohr, das mit Kunststoffdränrohren umwickelt ist, vergraben (Abb. 5.1). Auch hier erfolgt die seitliche Zuführung des Sickerwassers durch Dränrohre. Diese Messstellen sind besonders geeignet für schwer zugängliche Gebiete und können ohne Einsatz von Maschinen erstellt werden. Eine Alternative ist die Probengewinnung durch Saugkerzen.

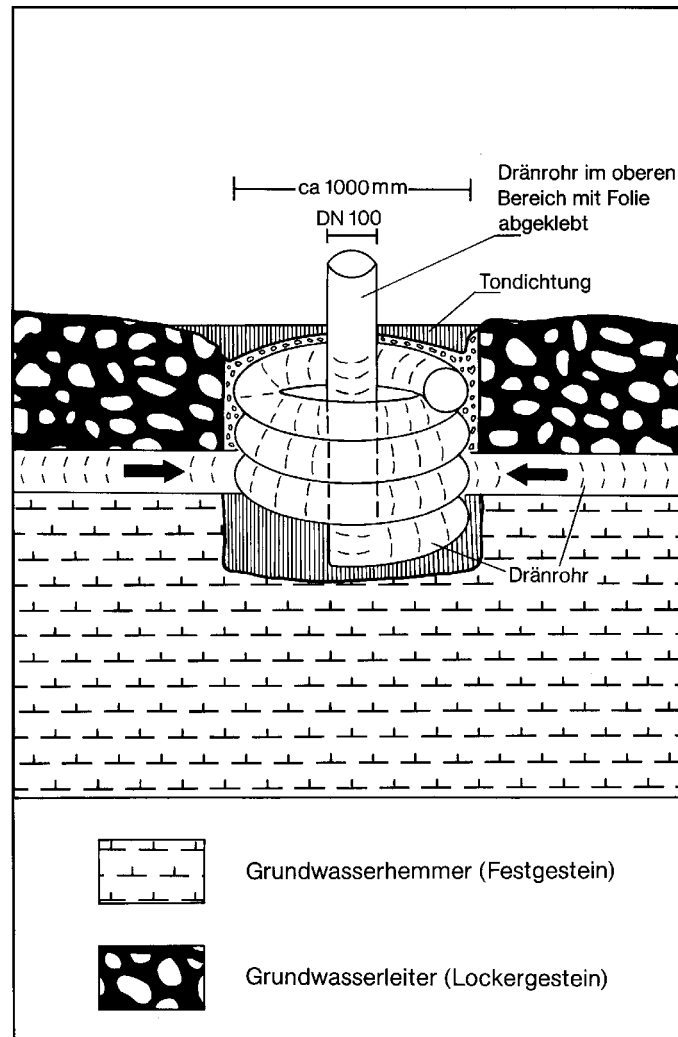


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau einer Sickerwassermessstelle. Aus /COL 91/.

#### 5.1.1.1.2 Probengewinnung durch Saugkerzen

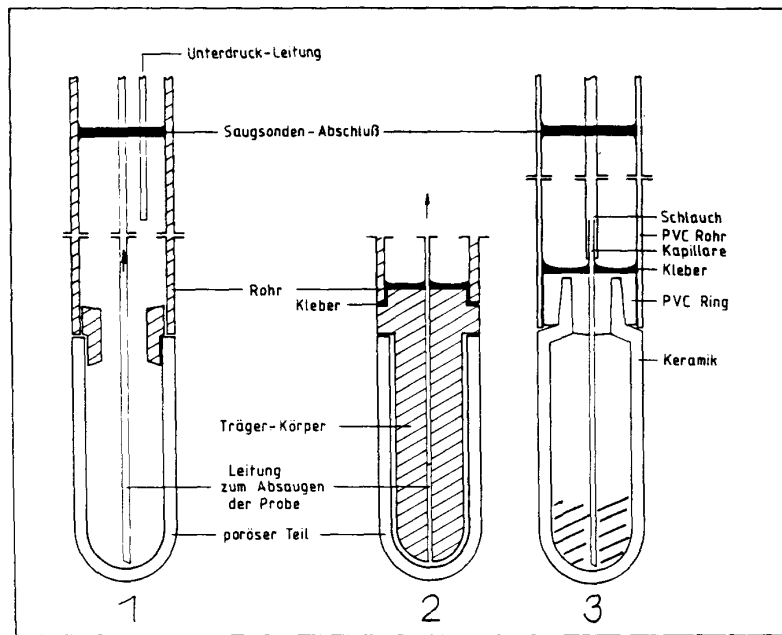
Bei feinkörnigerem Haldenmaterial bietet sich eventuell die Verwendung von Saugkerzen an. Bei Saugkerzen handelt es sich um poröse Saugsonden, die in die ungesättigte Zone eingebracht werden. Durch das Anlegen eines Unterdrucks wird eine Saugspannung erzeugt, die ein hydraulisches Gefälle des Sickerwassers (und eines Teils des Haftwassers) zur Kerze, die in einer kapillaren Verbindung mit dem Bodenwasser steht, bewirkt. In Abb. 5.2 ist eine solche Saugkerze im Schnitt dargestellt.

Eine Saugkerzenvorrichtung besteht aus der Saugkerze, die aus unterschiedlichen Materialien besteht (Keramik, Nickelsinter, Kunststoff, Teflon u. a.), einer Lanze, an

deren vorderen Teil die Saugkerze befestigt ist, Verbindungsschläuchen (Unterdruck- und Probenleitung), Probensammelgefäß sowie einer Unterdruckapparatur. Die Anordnung einer Saugkerzenapparatur ist in Abb. 5.3 schematisch dargestellt.

Der vertikale Einbau einer Saugsondenanlage in den Untergrund geschieht normalerweise, indem ein Mantelrohr, dessen Durchmesser größer ist als der der Saugkerze, vertikal bzw. horizontal eingetrieben wird. Nach Platzierung der Saugkerze und dem Entfernen des Mantelrohres wird bei vertikalem Einbau der freibleibende Ringraum ggf. mit dem entnommenen Bodenmaterial oder reinem Quarzsand verfüllt und gegenüber dem Zutritt von Niederschlagswasser abgedichtet (Tondichtung oder Gummimanschette).

Bei horizontalem Einbau wird dagegen der Mantelrohrdurchmesser etwas kleiner gewählt als der der Saugsonde um einen ausreichenden Kontakt des Sondenkörpers zum Boden zu erreichen. Bei ausreichender Höhendifferenz zwischen Kerze und Probenahmegefäß und der Verwendung eines dünnen Probenahmeschlauches kann eine Entnahme des Bodenwassers auch mittels hängender Wassersäule ohne den Einsatz einer Unterdruckapparatur vorgenommen werden (vgl. Abb. 5.3 rechts), wobei jedoch Probleme infolge Blasenbildung auftreten können.



- 1: Probensammlung in Kerze und Schaft
- 2: Direktabsaugung in Vorratsgefäß
- 3: Direktabsaugung in Vorratsgefäß, Kerze mit ausgefülltem Hohlraum für horizontalen Einbau

Abb. 5.2: Bestandteile von Saugkerzen. Aus /DVWK 90/.

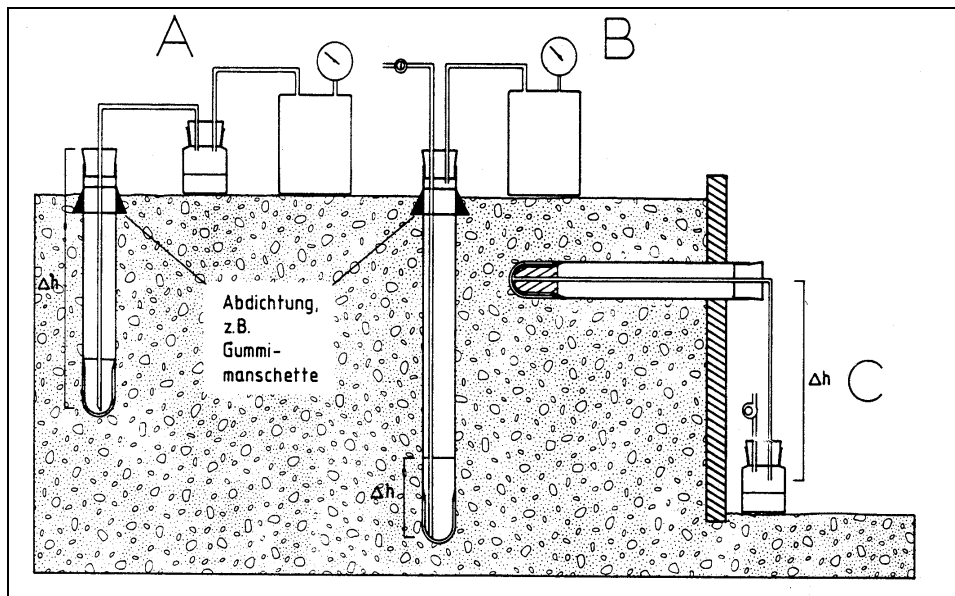


Abb. 5.3: Verschiedene Anordnungen einer Saugkerzenanlage. Aus /DVWK 90/.



Je nach Anforderung unterscheidet man kontinuierliche und diskontinuierliche Betriebsweise. Sollen größere Zeitintervalle erfasst werden, so wird eine kontinuierliche Absaugung vorgenommen, wobei der Unterdruck der Apparatur nur geringfügig unterhalb der Bodensaugspannung liegt. Demgegenüber erfolgt bei der diskontinuierlichen Methode eine zeitlich befristete Absaugung in unregelmäßigen Abständen, wobei aus Zeitgründen niedrigere Unterdrücke von 0,3 bis 0,7 bar gewählt werden müssen /DVWK 99/. Die diskontinuierliche Methode ist deutlich weniger aufwändig. Auch wird der Bodenwasserhaushalt nur kurzfristig gestört. Die Auswirkung von kurzzeitigen Niederschlagsereignissen (Starkregen) wird dabei jedoch möglicherweise nicht erfasst.

Im Hinblick auf eine eingehende Beschäftigung mit der Saugkerzentechnik sei auf das DVWK-Merkblatt zur Wasserwirtschaft 217/1990 /DVWK 99/ verwiesen.

Generell ist bei der Planung und Durchführung einer Sickerwasserprobennahme mittels Saugsonden folgendes zu beachten (u.a. nach DVWK 99/):

- Vor ihrer Inbetriebnahme müssen Kerzen gereinigt werden, um herstellungsbedingt anhaftende Fremdsubstanzen zu entfernen. Hierzu erfolgt eine Reinigung mit verdünnter Salzsäure und anschließender Spülung zur Entfernung der Chlorid-Ionen mit destilliertem Wasser.
- Die erste Probennahme sollte frühestens 4 - 6 Wochen nach Errichtung der Kerzenanlage erfolgen, um Verfälschungen der Probenbeschaffenheit infolge der Störung des Bodenwasserhaushaltes und -chemismus während des Einbaus zu vermeiden und die Anlage entsprechend der Bodenwasserverhältnisse zu konditionieren.
- Werden mehrere Kerzen gesetzt, so muss durch die Wahl eines ausreichend großen Abstandes bzw. durch die Begrenzung des Unterdrucks sichergestellt werden, dass es nicht zu einer gegenseitigen Beeinflussung (Superposition der Sickerwasserströmung) kommen kann.
- Bei Keramik- und Aluminium- bzw. Nickelsinterkerzen kommt es zu Sorptionseffekten von Wasserinhaltsstoffen am Kerzenmaterial. Bei Polypropylen-Kerzen gilt das gleiche bei organischen Verbindungen (z.B. LCKW). Der Einfluss von Sorptionseffekten auf die Zusammensetzung der Wasserprobe ist nicht mehr vernachlässigbar, wenn Spurenkonzentrationen

< 1mg/l nachgewiesen werden müssen. Er kann jedoch dadurch reduziert werden, dass die Probennahme erst nach einer längeren Betriebsphase der Absauganlage vorgenommen wird. Eine andere Möglichkeit, die Verfälschung der Proben infolge Sorptionsvorgängen am Kerzenmaterial zu umgehen, ist die Wahl von Teflon- oder – wenn ausschließlich anorganische Komponenten untersucht werden sollen – Kunststoffkerzen. Für die Radionuklid- und Schwermetallanalytik kommt somit nur der Einsatz der beiden letztgenannten Kerzenmaterialien in Frage, auch wenn die Beschaffungskosten deutlich höher liegen als bei Keramik- oder Sinterkerzen.

- Abhängig von ihren material- und herstellungsbedingten Eigenschaften weist eine Saugsonde eine bestimmte Porenweite auf. Für Kolloide und Makromoleküle (Huminstoffe, Eisenhydroxyde) ergeben sich daher Filtrationseffekte. Daher sollte zumindest im Probenahmeprotokoll die Porenweite der eingesetzten Kerze vermerkt werden. Wiederholte Messungen sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn der gleiche Kerzentyp eingesetzt wird. Eine starke Trübung der Wasserprobe deutet auf undichte Kerzen hin.
- Bei der Probennahme ist zunächst mindestens die Wassermenge, die dem Totvolumen der Kerze entspricht zu verwerfen, da es sich hierbei um altes Standwasser handelt, welches evtl. durch Reaktionen mit dem Kerzenmaterial geochemisch verändert wurde.
- Die Wahl des Materials der Probenbehälter muss sich an den nachzuweisenden Substanzen orientieren (vgl. Tab. 5.1). Eine lange Verweildauer der Wasserprobe im Probenahmegefäß ist zu vermeiden, da andernfalls geochemische Veränderungen der Probe nicht auszuschließen sind.
- Der Einsatz von Saugkerzen zur Probengewinnung von Haldensickerwasser ist bei vorherrschendem grobkörnigem Material >2 mm nicht empfehlenswert, da infolge der großen Gaspermeabilität des Substrates kein ausreichender Unterdruck aufgebaut werden kann. In diesen Fällen sollte auf passive Drainagesysteme (z.B. Filterrohre, vgl. Abschnitt 5.1.1.1.1) zurückgegriffen werden.
- Dadurch, dass insbesondere bei niedrigen Unterdrücken die natürliche Saugspannung des Substrates überschritten wird, enthält die Wasserprobe auch nicht zu vernachlässigende Anteile von normalerweise immobilisiertem Haftwasser. Aufgrund der hohen Verweildauer im Boden und dem damit verbundenen

langfristigen Kontakt mit benachbarten Festphasen sind höhere Konzentrationen an gelösten Radionukliden und/oder anderen Schadstoffen nicht auszuschließen. Tatsächlich gelangt der Haftwasseranteil aber kaum in das Haldensickerwasser bzw. Grundwasser und ist daher nicht repräsentativ für den Austrag gelöster Schadstoffe aus der Halde. Hierdurch besteht die Gefahr, dass die Schadstoffgehalte bzw. die radiologische Relevanz des Haldensickerwassers überschätzt wird.

#### **5.1.1.1.3 Grundwassermessstellen**

Die Qualität der Grundwasseranalysen hängt ganz wesentlich vom ordnungsgemäßen Abteufen und Ausbau der Grundwassermessstelle ab. Bei der Nutzung einer Grundwassermessstelle (Entnahme der Probe, Bewertung der Analyseergebnisse) sind die folgenden Rahmenbedingungen zu prüfen:

- Sind hydraulische Kurzschlüsse durch Verfilterung mehrerer Grundwasserstockwerke möglich?
- Kann durch mangelhafte Abdichtung ein Eindringen von Oberflächenwasser erfolgen?
- Wurde bei der Anlage der Messstelle ein Bohrverfahren angewendet, das eine Kontamination/Veränderung des Bodens bzw. des Grundwassers weitgehend ausschließt?
- Besteht der Ausbau (Verrohrung/Filter) aus geeignetem Material?
- Lässt die Position der Messstelle die beabsichtigte Aussage zu?

Die entsprechenden Aspekte sind bei der Erstellung neuer Messstellen zu berücksichtigen. Weitergehende Informationen enthalten die in Abschnitt 5.4.1.3 aufgeführten Normen

#### **5.1.1.1.4 Fördervorgang**

Im allgemeinen sollten Wassermessstellen mindestens zweimal beprobt werden. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Probenahmen sollte drei bis sechs Monate betragen.

Um Proben aus Grundwassermessstellen miteinander vergleichen zu können, ist eine einheitliche Vorgehensweise erforderlich. Folgende grundlegende Punkte sind bei der Probenahme zu berücksichtigen:

- Zur Gewinnung der Grundwasserprobe sollten Tauchmotorpumpen mit regelbarem Förderstrom verwendet werden. Die Einhängtiefe der Pumpe erfolgt bei Grundwasserentnahmen mindestens 1 m unter der Grundwasseroberfläche. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass je nach hydraulischer Leitfähigkeit und Ergiebigkeit des Grundwasserleiters es zur Absenkung der Wassersäule in der Messstelle kommen kann. Die Absenkung darf maximal 30 % der Filterstrecke, höchstens jedoch 2 m betragen /LAWA 93, LFU 93/.
- Vor der Probenahme ist mindestens das doppelte Wasservolumen abzupumpen, das dem wassererfüllten Volumen von Verrohrung und Ringraum entspricht.
- Die Probenahme kann erst erfolgen, wenn die kontinuierliche Messung von Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur keine Änderungen ergibt.
- Ein zu starkes Abpumpen führt zu Änderungen der natürlichen Grundwasserfließrichtung und ist zu vermeiden. Die Förderleistung soll während der Beprobung so bemessen werden, dass der Grundwasserspiegel der Messstelle nur wenig abgesenkt wird. Für die Entnahme von Grundwasserproben, die repräsentativ für den gesamten Grundwasserleiter sein sollen, sind Unterwasserpumpen einzusetzen.

#### **5.1.1.1.5 Probenabfüllung, Filtration und Konservierung**

In Sicker- und Grundwässern werden Stoffe entweder in gelöster Form oder gebunden an kolloidale bzw. suspendierte Partikel transportiert. Da Schwermetalle, Metalloide und organische Verbindungen eine hohe Affinität zum Feststoff besitzen, muss der Gesamtgehalt (gelöst und partikulär) in einer unfiltrierten Probe erfasst werden. Bei klarem Wasser entsprechen die in der unfiltrierten Probe ermittelten Konzentrationen dem gelösten Anteil. Getrübte Wasserproben sollten zusätzlich auch nach Membranfiltration (Schwermetalle, Metalloide) oder Zentrifugation (organische Verbindungen) auf die genannten Stoffgruppen untersucht werden, um auf die relativen

Anteile zwischen gelösten und partikulär gebundenen Schadstoffen schließen zu können.

Nach eventuell vorangegangenem Klarpumpen wird bei möglichst geringer Durchflussrate die Grundwasserprobe in gespülte Glas-, Braunglas- oder PE-Gefäße abgefüllt. Die Wahl des Behältermaterials richtet sich nach den zu analysierenden Parametern. Informationen hierzu enthält Tab. 5.1. Die Probeflaschen sind vor der Probenahme mindestens einmal mit dem geförderten Grundwasser auszuspülen. Für einige Untersuchungsmethoden sind spezielle Maßnahmen der Probenkonservierung erforderlich.

Sollen Stoffe analysiert werden, die eine Probenkonservierung erfordern, so sind die Konservierungsmittel nach dem Abfüllen der halben Probenmenge hinzuzugeben. Eine Übersicht zu den jeweils erforderlichen Konservierungsmitteln ist in Tab. 5.1 gegeben. Genauere Angaben enthält DIN EN ISO 5667-3 (1995). Ein Ausgleich kleiner Konzentrationsschwankungen während der Probenahme kann durch Erhöhung der Probenmenge auf über 2 l erreicht werden. Ein Überlauf des Probenahmegefäßes ist insbesondere bei der Zugabe von Konservierungsmitteln zu vermeiden.

Für die geochemische Bewertung von Halden sind mindestens 3 Teilproben erforderlich:

- Die Teilprobe zur Bestimmung von **Hauptelementkationen und Schwermetallen** wird vor Ort über Membranfilter  $<0,45 \mu\text{m}$  filtriert und mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$ -suprapur auf  $\text{pH} < 2$  angesäuert, um Wandsorptionseffekte in den PE-Flaschen und Fällungsreaktionen zu verhindern. Die erforderliche Lösungsmenge richtet sich nach dem Parameterumfang und den Analysenverfahren. Im Allgemeinen reichen 250 ml aus.
- Eine Teilprobe zur Bestimmung von **Anionen** (PE-Flasche, 250 ml) wird ebenfalls vor Ort über Membranfilter  $<0,45 \mu\text{m}$  filtriert (Flasche vollständig füllen). Ein Zusatz von Konservierungsmitteln erfolgt nicht. Die Probe sollte kühl gelagert und innerhalb von 24 Stunden analysiert werden.
- Teilprobe für die **Radionuklidbestimmung**. Die erforderliche Menge hängt von der jeweiligen Messgeometrie ab. Im Allgemeinen reicht bei **gammaskopimetrischen Analysen** eine Menge von einem Liter aus. Bei

aufwendigeren Messungen werden jedoch bis zu 10 l benötigt. Die erforderlichen Probenvolumina sind vorab mit dem analytischen Labor abzuklären. Um die gesamte Nuklidfracht zu bestimmen (s.o.) wird die Probe nicht filtriert. Die Notwendigkeit einer Konservierung (i.d.R. Ansäuerung) richtet sich nach dem Verfahren zur Vorbereitung der Probe zu Messung.

- Eventuell Proben zum Nachweis von Elementen, die eine besondere Art der Konservierung erfordern (z.B. Quecksilber) und demzufolge gesondert abgefüllt werden müssen (vgl. hierzu Tab. 5.1).

Die Entnahmebedingungen sind in einem Protokoll schriftlich exakt und vollständig festzuhalten (vgl. Abschnitt 5.1.1.1.8). Bei Wiederholungsbeprobungen sind die gleichen Probenahmebedingungen einzuhalten.

#### **5.1.1.1.6 Transport, Lagerung**

Der Transport der Wasserproben zum analytischen Labor sollte unverzüglich nach der Probenahme erfolgen. Die Wasserproben dürfen sowohl während der Probenahme als auch beim Transport nicht verändert werden. Zur Minimierung physikochemisch-biologischer Prozesse, die die Beschaffenheit der Wasserprobe verändern, sollte eine Kühlung der Proben auf 2-5°C während des gesamten Transportes sichergestellt sein. Die maximale Lagerfähigkeit der Wasserprobe hängt von den zu analysierenden Parametern und der Konservierungsart ab (vgl. Tab. 5.1). Die Lagerung der Proben hat ebenfalls kühl (+2 bis +5°C) und dunkel zu erfolgen. Lange Lagerzeiten sind wegen Veränderungen der Proben zu vermeiden.

#### **5.1.1.1.7 Fehlerquellen bei hydrochemischen Untersuchungen**

Von allen bei der Untersuchung von Wasserproben möglichen Fehlerquellen entfallen 85% auf die Probenahme und 10% auf den Transport /VOI 98/. Lediglich 5% der Fehler entstehen dagegen durch die instrumentelle Analytik. Ein ähnliches Verhältnis besteht bei der Weite der Fehlerspannen. Fehlerhafte Entnahme, Konservierung, Transport und Lagerung von Wasserproben verursachen Fehlerspannweiten von bis zu einigen 100% ! Die Fehlerspannen bei der instrumentellen Analytik liegen dagegen bei höchstens einigen Prozent. Aus diesen Gründen sei das Studium der entsprechenden in Abschnitt 5.4.2.1 aufgeführten Normen dringend empfohlen. Die

folgenden potentiellen Fehlerquellen bei Entnahme, Konservierung, Transport und Lagerung von Wasserproben sind:

- falsche oder unzureichende Konservierung
- Haltbarkeit der Konservierungsmittel abgelaufen
- Probenkontamination
- ungeeignete Probenbehälter
- zu lange Lagerzeit
- Temperatureffekte, unzureichende Kühlung
- Zersetzung durch Lichteinfall
- mikrobieller Abbau
- Probenverwechslung, unvollständige Protokollierung der Probenahme

Tab. 5.1: Parameter, Nachweisverfahren, Probennamegefäße und Konservierungsmethoden bei Wasseranalysen.

Parameter	Verfahren (DIN)	Einheit	Beh.	Konservierung	Hbk.
Trübung, Bodensatz	38404-C3		G, P	VO, DI	-
Färbung	ISO 7888		G, P	VO, DI	-
Geruch	EN 1622		G, P	VO, DI	-
Temperatur	38404-C4	°C	G, P	VO, DI	-
pH-Wert	38404-C5		G, P	VO, DI	-
O <sub>2</sub> gel.	EN 25813	mg/l	G, P	VO, DI	-
Redox-Spannung	38404-C6	mV	G, P	VO, DI	-
el. Leitfähigkeit	EN 27888				
Abdampfrückstand	38409-H1	mg/l	G, P	K	24 h
DOC	38409-H3	mg/l	BG	K	24 h
Basenkapazität K <sub>B8,2</sub>	38409-H7	mmol/l	G, P	K, VO	24 h
Säurekapazität K <sub>S4,3</sub>	38409-H7	mmol/l	G, P	K, VO	24 h
Ammonium	38406-E5	mg/l	BG, P	K, VO	24 h
Aluminium	EN ISO 11885	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Arsen	EN ISO 11969	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Barium	EN ISO 11885	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Blei	38406-E6	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Cadmium	EN ISO 5961	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Calcium	EN ISO 11885	mg/l	G, P	-	24 h
Chrom <sub>ges.</sub>	EN 1233	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Eisen <sub>ges.</sub>	EN ISO 11885	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Kalium	EN ISO 11885	mg/l	P	-	1 Mo
Kobalt	38406-E21	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Kupfer	38406-E7-2	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Lithium	38406-E15	mg/l	P	-	1 Mo
Magnesium	EN ISO 11885	mg/l	G,P	-	24 h
Mangan <sub>ges.</sub>	EN ISO 11885	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Natrium	EN ISO 11885	mg/l	P	-	1 Mo
Nickel	38406-E11	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Quecksilber	EN 1483-E12	mg/l	BorG,PS	HNO <sub>3</sub> , + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1 Mo
Strontium	38406-E16	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Uran <sub>ges.</sub>	38406-E29	µg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Zinn	EN ISO 11885	mg/l	P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (f)*	1 Mo



Tab. 5.1: (Fortsetzung): Parameter, Nachweisverfahren, Probennahmegefäße und Konservierungsmethoden bei Wasseranalysen.

Parameter	Verfahren (DIN)	Einheit	Beh.	Konservierung	Hbk.
Zink	EN ISO 11885	mg/l	P	HNO <sub>3</sub> , (f)*	1 Mo
Chlorid	EN ISO 10304-1	mg/l	G, P	-	1 Mo
Fluorid	EN ISO 10304-1	mg/l	P	-	1 Mo
CO <sub>2</sub>	38409-H7	mg/l	G, P	K, VO	24 h
Karbonat	38409-H7	mg/l	G, P	K, VO	24 h
Hydrogenkarbonat	38409-H7	mg/l	G, P	K, VO	24 h
Nitrat	38405-D9-2	mg/l	BG, P	K, f	48 h
Nitrit	EN ISO 10304-1	mg/l	BG, P	K, VO	24 h
Cyanide <sub>ges.</sub>	EN ISO 10304-1	mg/l	BG, P	K	24 h
Phosphat	EN 1189	mg/l	G	K, f	24 h
Kieselsäure	38405-D21	mg/l	P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (K, f)*	24 h
Sulfat	EN ISO 10304-1	mg/l	BG, P	K	1 Wo
Sulfid	38405-D26	mg/l	BG	K, Zinkacetat	1 Mo

Beh.: Behältermaterial, Hbk: Haltbarkeit, P: Polyethylen- Flasche, G: Glasflasche, BG: getöntes Glas, BorG: Borsilikatglas, PS: Polysulfonflasche, K: Kühlen (2-5°C), VO: Parametermessung während der Probenahme (Vor Ort) erforderlich/wünschenswert, DI: Messung im Durchfluss (f)\*: Filtrieren zur Quantifizierung des gelösten Anteils.

Quelle: DIN EN ISO 5667-3 1996, /VOI 98/.

Radionuklidanalyse siehe Abschnitt 5.1.1.5.

#### 5.1.1.1.8 Probenahmeprotokoll

Reproduzierbarkeit und Qualitätssicherung einer Wasserprobenahme erfordern die sorgfältige Führung eines Probenahmeprotokolls. Dieses muss mindestens folgende Informationen beinhalten:

- Angaben zum Projekt
  - Projektname, Auftraggeber, Auftragnehmer
- Angaben zum Objekt
  - Ort (Gemarkung), Objektart (Halde, IAA, etc.), Objektname

- Angabe zur Messstelle
  - Bezeichnung (Name, Nr.), Art (Grundwasser-, Sickerwassermessstelle etc. ),
  - Gauß-Krüger-Kordinaten, Beschreibung der Lage(z.B. südlicher Haldenfuß)
  - Höhe der Rohroberkante in m NN.

Weiterhin muss durch einen beigefügten Lageplan der Probenahmeort eindeutig zu identifizieren sein.
- Angabe des Probenahmezeitpunktes
  - Datum, Uhrzeit
- Name des Probenehmers
- Angaben zur Wasserförderung
  - Probenahmeart (Pumpen, Schöpfen etc.), Fördermittel (z.B. Tauchmotorpumpe) einschl. Fabrikat und Typ,
  - Ruhewasserspiegel (m u. Messpunkthöhe oder m NN) und Probenahmetiefe (m u. Messpunkthöhe oder m NN. bzw. m u. Wasserspiegel bei der Beprobung von Oberflächengewässern), Wasserspiegel bei Probenahme (m u. Messpunkthöhe oder m NN),
  - Förderstrom vor Probenahme (l/s), Förderstrom bei Probenahme (l/s),
  - Pumpbeginn (Uhrzeit), Pumpende (Uhrzeit).
- Angaben zur Probe
  - Probenbezeichnung, Gefäßmaterial und -volumen, Konservierungsart,
  - Datum der Probenabgabe an das Labor, Name des Labors.
- Ergebnisse der Vor-Ort-Untersuchung
  - Trübung, Bodensatz, Färbung, Geruch
  - Temperatur, el. Leitfähigkeit, pH-Wert, Redox-Spannung, gelöster Sauerstoff

- evtl. Säure- und Basenkapazität sowie Konzentrationen an Ammonium-, Nitrit-, CO<sub>2</sub>-, Karbonat- und Hydrogenkarbonat.
- Qualitätssicherung/Prüfung
  - Datum und Unterschrift des verantwortlichen Bearbeiters

Besonderheiten, Auffälligkeiten oder Abweichungen von der normalen Probenahmeprozedur müssen an geeigneter Stelle protokolliert werden. Sinnvoll ist weiterhin eine Beschreibung der Witterung (Temperatur, Bewölkung, Niederschlag, Wind, etc.).

#### **5.1.1.2 Messung der Vor-Ort-Parameter**

Die organoleptischen Parameter Trübung, Färbung und Geruch werden in der Regel nach Sinnesprüfung protokolliert. Es ist anzumerken, dass hierzu durchaus genormte apparative Verfahren bestehen (vgl. Tab. 5.1), die es erlauben, eine weniger subjektive Bestimmung dieser Parameter vorzunehmen. Die Messung von pH-Wert, Redoxpotential, gelöstem Sauerstoff, Leitfähigkeit und Temperatur muss zur Vermeidung von Verfälschungen durch Transport und Probenlagerung während der Probenahme erfolgen. Die Messung erfolgt mit Multi-Parameter-Feldmessgeräten. Auch für die Bestimmung der Säure- und Basenkapazität, des Ammonium-, Nitrit-, CO<sub>2</sub>-, Karbonat- und Hydrogenkarbonatgehaltes ist eine Messung während oder kurz nach der Probenahme vorteilhaft. Bei der Probenahme durch elektromotorische Pumpen finden die Messungen der Vor-Ort-Parameter in einem Durchlaufgefäß bei kontinuierlichem Förderstrom statt. Der Messzeitpunkt ist frühestens dann erreicht, wenn sämtliche Vor-Ort-Parameter sich auf ein konstantes Niveau eingependelt haben. Bei der Beprobung von Haldensickerwasseraustritten sollte - falls möglich – ein kontinuierliche Wasserschüttung beprobt werden. Gegebenenfalls sind hierzu geeignete Auffangeinrichtungen zu schaffen. Diskontinuierliche Probenahmen (Schöpfen, Auslitern) sind zur Erfassung hydrochemischer Milieuparameter weniger geeignet und sollten nur in Ausnahmefällen zur Anwendung kommen.

### **5.1.1.2.1 pH-Wert**

Der pH-Wert stellt ein ionensensitives Potential dar, welches die wirksamen Konzentrationen der Wasserstoffionen ausdrückt. Die Messung erfolgt mit einem pH-Meter und einer geeigneten Elektrode. Es ist darauf zu achten, dass vor jeder Messkampagne eine den Herstellerangaben entsprechende Kalibrierung im geeigneten pH-Wert-Bereich erfolgt (im allgemeinen pH 7 und pH 4). Man verwendet zur Eichung immer zwei verschiedene Pufferlösungen. Hiervon soll der eine Pufferwert möglichst nahe am Zellen-Nullpunkt liegen. Verwendet man technische Puffer nach SÖRENSEN mit geraden Werten, wird man den Puffer 7,00 wählen. Der zweite Puffer soll möglichst nahe an dem zu erwartenden pH-Messwert bzw. in der Nähe des zu messenden Arbeitsbereichs liegen. Im allgemeinen eicht man vor Messungen im sauren Bereich mit Puffer pH 4,00 und im alkalischen Bereich mit Puffer pH 9,00.

### **5.1.1.2.2 Redoxpotential und gelöster Sauerstoff**

Die Messung der Redox-Spannung und des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff wird ebenfalls mittels eines Multi-Messgerätes mit geeigneten Sonden ermittelt. Die Messung des Sauerstoffgehaltes erfolgt sinnvollerweise parallel zu der Messung des Redoxpotentials im selben Durchlaufgefäß. Auf den ordnungsgemäßen Zustand der Elektrode ist zu achten.

Die Reproduzierbarkeit von Sauerstoff- und Redoxmessungen ist wegen der Gefahr einer künstlichen Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Wasser während der Probenahme (Turbulenzen beim Fördern bzw. Kontakt mit atmosphärischem Luftsauerstoff) äußerst diffizil /ROM 85/, weshalb Messungen in einem Durchlaufgefäß dringend empfohlen werden (DIN 38 404-C6, 1984). Es ist darauf zu achten, dass das ausströmende Sickerwasser über einen Schlauch (ggf. mit Trichter o.ä.) gefasst und ohne Luftkontakt in das Durchlaufgefäß geleitet wird. Probenahmestelle und Messgefäß sind durch einen möglichst kurzen Schlauch miteinander zu verbinden. Ist dies nicht möglich, sollte auf eine Messung des Redoxpotentials verzichtet werden, da dieser Messwert dann keine Aussage zu der Beschaffenheit des Sicker- oder Grundwassers erlaubt.

Nach Einsetzen der Elektroden wird das zu untersuchende Wasser gleichmäßig durch das Messgerät geleitet. Der Volumenstrom soll etwa 10 ml/s betragen. Das Wasser

muss vor der Ablesung des Messwertes so lange durchlaufen, bis die Temperatur konstant bleibt und der Messwert sich innerhalb 1 Minute um nicht mehr als 1 mV verändert. Ein konstanter Messwert wird unter Umständen erst nach längerer Zeit (etwa 5 bis 30 Minuten) erreicht. Hat sich zu diesem Zeitpunkt noch kein Gleichgewichtszustand eingestellt, muss die Messzeit dementsprechend verlängert werden. Zusätzlich werden der pH-Wert und die Temperatur des Wassers gemessen.

Die gemessenen Redox-Spannungen müssen anschließend auf die internationale Wasserstoff-Standardbezugselektrode umgerechnet werden. Die Korrektur ist sowohl vom Elektrodenmaterial als auch von der Wassertemperatur abhängig. Aus praktischen Gründen wird die Messung mit Platin- oder Goldelektroden z. B. gegen eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode durchgeführt und die gemessene Spannung auf die Standardwasserstoffelektrode umgerechnet. Die Redox-Spannung ist in nicht vorhersehbarem Maß temperaturabhängig; sie kann sich auch mit dem pH-Wert ändern.

Die gemessene Spannung  $U_G$  wird auf die Standardwasserstoffelektrode (0-Punkt der Spannungsreihe) als Bezugselektrode umgerechnet; die so erhaltene Spannung  $U_H$  wird als Redox-Spannung bezeichnet:

$$U_H = U_G + U_B \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Hierin bedeuten:

$U_H$  Redox-Spannung

$U_G$  gemessene Spannung

$U_B$  Standardspannung der eingesetzten Bezugselektrode

Die Standardspannungen der jeweils benutzten Bezugselektrode ist entsprechenden Tabellen in Abhängigkeit von der Temperatur zu entnehmen. Anleitungen und Empfehlungen zur Messung der Redox-Spannung enthält die Norm DIN 38404-6 und die DVWK-Schrift 84 (vgl. Abschnitt 5.4.3.2).

In zunehmendem Maße wird anstatt des gemessenen Redoxpotentials  $E_H$  in [V] der negative dekadische Logarithmus der Elektronenaktivität  $pe$  angegeben:

$$pe = \frac{E_H}{2,3 RT / F} \quad \text{bei } 25^\circ\text{C gilt : } pe = \frac{E_H}{0,059} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

$R$  = molare Gaskonstante ( $8,315 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  = absolute Temperatur (K; entspricht  $^\circ\text{C} + 273,15$ ),  $F$  = Faraday-Konstante ( $9,64853\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Die Umrechnung ist temperaturabhängig, entsprechende Werte für den Term  $2,3 RT/F$  enthält Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Temperaturabhängige Umrechnungsfaktoren zur Ermittlung des  $pe$ -Wertes.

T [°C]	2,3 RT/F	T [°C]	2,3 RT/F
0	0,05414	15	0,05711
1	0,05434	16	0,05731
2	0,05454	17	0,05751
3	0,05474	18	0,05771
4	0,05493	19	0,05791
5	0,05513	20	0,05811
6	0,05533	21	0,05830
7	0,05553	22	0,05850
8	0,05573	23	0,05870
9	0,05593	24	0,05890
10	0,05612	25	0,05910
11	0,05632	26	0,05929
12	0,05652	27	0,05949
13	0,05672	28	0,05969
14	0,05692	29	0,05989

### 5.1.1.2.3 Leitfähigkeit und Temperatur

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur wird ebenfalls mittels eines Multiparameter-Messgerätes mit geeigneten Sonden ermittelt. Beide Parameter sind wesentlich unkritischer zu messen als Redoxpotential und gelöster Sauerstoff. Ein konstanter Messwert stellte sich normalerweise sehr schnell ein.

### **5.1.1.3 Volumenbestimmung**

Die Bestimmung des Volumenstroms ist insbesondere für Sickerwasseraustrittsstellen sinnvoll. Über eine geeignete Fassung kann hier das pro Zeiteinheit abströmende Wasservolumen bestimmt werden. Möglich ist auch das Auslitern mittels eines Messgefäßes (Eimer mit Skala o.ä.). Bei der Volumenbestimmung von Sickerwässern gelten naturgemäß die in Abschnitt 5.1.1.1.1 zur Beprobung von Sickerwassermessstellen gemachten Anmerkungen. Die dort beschriebenen Sickerwasserfassungen eignen sich ebenfalls für Volumenbestimmungen.

In Grundwassermessstellen sind Untersuchungen zu den hydraulischen Parametern nur dann sinnvoll, wenn es sich um Messstellen handelt, deren Filterstrecke sich ausschließlich im Haldenmaterial befindet, da so Aufschlüsse über die hydraulische Leitfähigkeit dieses Haldenbereiches und die Wassermenge in der Halde möglich sind. Entsprechende Untersuchungen z.B. durch Pumpversuche im Grundwasserleiter unterhalb der Halde liefern keine Informationen zum Wasserhaushalt der Halde.

### **5.1.1.4 Hydrochemische Nachweisverfahren**

Für die Analyse von Elementen in wässriger Lösung stehen eine Vielzahl analytischer Nachweisverfahren zur Verfügung. Die gängigsten Analyseverfahren sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Die grundlegende Funktionsweise der gebräuchlichsten Methoden wird im nachfolgenden kurz vorgestellt.

#### **Atomadsorptionsspektrometrie (AAS)**

Mithilfe der AAS lassen sich etwa 70 Metalle und Metalloide in wässrigen Lösungen (Wasserproben, Eluate, Aufschlußlösungen) qualitativ und quantitativ bestimmen. Die flüssige Probe wird dabei in einer Flamme (Luft-Acetylen bzw. Acetylen-Lachgas) verdampft. Der Dampf adsorbiert dabei auftreffendes Licht in einer elementspezifischen Wellenlänge. Die Elementkonzentrationen werden als Funktion des Verhältnisses zwischen eintreffender und austretender Strahlungsintensität bestimmt. Je nach Art der Verdampfungstechnik unterscheidet man Flammen-AAS, Graphitrohr-AAS, Kaltdampf-AAS und Hydrid-AAS. Die AAS ist das analytische Standard-Nachweisverfahren nach DIN 38406 (Kationenbestimmung). Nachteilig ist, dass pro Messvorgang nur ein Element bestimmt werden kann, weshalb sich

heutzutage mehr und mehr simultane Multi-Element-Verfahren (z.B. ICP-AES) durchsetzen.

### **Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES)**

Die ICP-AES gehört heute zu den am häufigsten eingesetzten Nachweisverfahren für Elemente. Die meist flüssige Probe wird zerstäubt und über heißem Plasma (meist Argonplasma) verdampft. Die hierdurch energetisch angeregten Atome senden bei der Rückkehr in ihren Energie-Ausgangszustand Licht mit einer für jedes Element charakteristischen Wellenlänge aus. Die Lichtintensität ist dabei der Elementkonzentration proportional und gestattet dadurch den quantitativen Nachweis. Die ICP-AES bietet gegenüber anderen Verfahren eine Reihe von Vorteilen. So ist sie für den quantitativen und qualitativen Nachweis nahezu aller Elemente geeignet, sie erlaubt die simultane Elementbestimmung und ist relativ matrixunempfindlich, weshalb eine Analyse der kationischen Hauptelemente und Schwermetalle auch bei hochmineralisierten, salzhaltigen Lösungen möglich ist.

### **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Ionenchromatographie (IC)**

HPLC und IC sind genau genommen keine vollständigen Nachweisverfahren, sondern lediglich Auftrennverfahren, bei denen die unterschiedlichen Elutionsgeschwindigkeiten von Verbindungen während der Passage einer flüssigen Phase durch eine feste Phase genutzt wird (Chromatographie-Effekt). Oberflächen-Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger Phase verursachen eine verbindungspezifische Retention (Transportverzögerung), die eine Auftrennung des Stoffgemisches bewirkt. Bei der HPLC wird die mobile Phase unter Hochdruck durch eine dünne Säule, die meist mit Kieselgel (feste Phase) gepackt ist, gedrückt. Die flüssige Probe wird in den Strom der mobilen Phase eingegeben. Die in der Probe enthaltenen Substanzen verlassen nacheinander die Säule mit einer für sie spezifischen Retentionszeit. Zum qualitativen und quantitativen Nachweis kommen verschiedene Detektoren, wie Differentialrefraktometer, Adsorptionsdetektoren, Fluoreszenzdetektoren oder elektrochemische Detektoren zum Einsatz. Angewendet wird die HPLC vorwiegend bei der Analytik von unpolaren organischen Verbindungen wie PAK (z.B. nach DIN 38407-8 1995). Bei der Verwendung entsprechend modifizierten Kieselgels können jedoch auch unpolare Verbindungen nachgewiesen werden. Die Ionenchromatographie (IC) ist von der Funktionsweise nahezu identisch mit der HPLC, mit der Ausnahme, dass sie



speziell zur Auftrennung ionischer Substanzen verwendet wird. Dementsprechend besteht die feste Phase aus Kationentauschern (z.B. Sulfonsäuregruppen) bzw. Anionentauschern (z.B. Ammoniumbasen) /VOI 98/. Die Ionenchromatographie ist das Hauptverfahren zur Anionenbestimmung nach DIN 38405.

### **Fließ-Injektions-Analytik (FIA)**

Beim FIA-Verfahren wird die flüssige Probe einem kontinuierlich fließenden Trägerstrom zugemischt. In das Proben-Trägerstromgemisch können entsprechende Reagenzien injiziert und somit chemische Reaktionen während des Transportes ausgelöst werden. Der qualitative und quantitative Nachweis kann durch ein beliebiges Detektorsystem vorgenommen werden. Gebräuchlich sind elektrochemische und Atomabsorptionsdetektoren sowie Spektralphotometer. Die Fließanalytik kommt beispielsweise beim Cyanid-Nachweis gemäß DIN EN ISO 14403 zur Anwendung.

#### **5.1.1.5 Radionuklidbestimmung**

Gemäß der im **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad** dargestellten Vorgehensweise sind grundsätzlich alle langlebigen Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen (vgl. auch **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 2, Abschnitt 2.7**) bei der Sickerwasseranalyse zu erfassen. Bei den langlebigen Nukliden der U-238, U-235 und Th-232-Zerfallsreihe handelt es sich um

- die Uranisotope U-238, U-235 und U-234,
- die Thoriumisotope Th-228, Th-230 und Th-232,
- die Radiumisotope Ra-226 und Ra-228,
- sowie Po-210, Pb-210, Ac-227 und Pa-231.

Problematisch ist, dass einige der oben aufgeführten Radionuklide nur mit hohem Aufwand analytisch nachweisbar sind. Insbesondere bei Ac-227 und Pa-231 kommt hinzu, dass die analytisch erreichbare Nachweisgrenze sehr hoch liegt und demzufolge Messungen in den zu erwartenden niedrigen Konzentrationsbereichen eine hohe Ungenauigkeit aufweisen.

Zur Umgehung dieses Problems und aus Gründen der Kostenersparnis sieht die im **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad** dargestellte Methodik folgende vereinfachte Vorgehensweise vor:

- Kann aufgrund lagerstättenkundlichen bzw. geochemisch-mineralogischen Gründen eine bergbaubedingte Konzentrationserhöhung der Radionuklide der Th-232-Reihe (hierzu gehören Th-232 und die langlebigen Tochterisotope Ra-228 und Th-228) ausgeschlossen werden, so kann auf die Messung dieser Radionuklide verzichtet werden. Ggf. ist die Abwesenheit der Isotopen der Th-232-Zerfallsreihe durch eine einmalige Kontrollmessung des Mutternuklids Th-232 zu belegen.
- Unter bestimmten, im **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad** näher erläuterten Bedingungen, können die Aktivitätskonzentrationen von U-238, U-235, U-234, Pa-231 und Ac-227 aus den gelösten  $U_{\text{gesamt}}$ -Gehalten des Sickerwassers errechnet werden.

Durch die oben angeführten Vereinfachungen und bei auszuschließender bergbaubedingter Konzentrationserhöhung der Radionuklide der Th-232-Reihe reduziert sich der Umfang der zu analysierenden Radionuklide auf:

$U_{\text{gesamt}}$ , Th-230, Ra-226, Pb-210 und Po-210

Diese Radionuklide bilden den Analysemindestumfang. Es ist weiterhin zu beachten, dass in den meisten Fällen Messungen der Hintergrundkonzentrationen der relevanten Nuklide aus der Umgebung der Halde erforderlich sind. Nähere Einzelheiten hierzu enthält das **Ausschlusskriterium im Leitfadenelement Grundwasserpfad**.

### **5.1.2 Feststoffuntersuchung**

Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung werden nur Untersuchungen zu den Säurebildungs- und Puffereigenschaften bzw. zum Karbonatgehalt durchgeführt. Informationen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Feststoffproben erfolgen daher erst in Abschnitt 5.2.2 in Zusammenhang mit der Beschreibung der Hauptuntersuchung.

### **5.1.2.1 Probenahme**

Die Feststoffuntersuchung im Rahmen der Orientierungsuntersuchung hat orientierenden Charakter und dient der Abschätzung der Puffereigenschaften oberflächennah untersuchter Haldenbereiche. Insofern kommen als Aufschlussverfahren nur kostengünstige oberflächennahe Probenahmemethoden wie Sondierungen, Handschürfe und ggf. Baggerschürfe in Frage. Diese Verfahren sind in Abschnitt 5.2.1.2 beschrieben.

Die Probenanzahl hängt davon ab, wieviele unterschiedliche Materialhomogenbereiche durch die Kartierung der Oberfläche der Halde identifiziert wurden. Kriterien für die Abgrenzungen von oberflächennahen Materialhomogenbereichen (Puffer-Chemotope) wurden im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap 4, Abschnitt 4.2.2.** genannt. Eine Differenzierung in maximal 10 Oberflächenhomogenbereiche sollte in nahezu allen Fällen ausreichen.

Zu jedem Materialhomogenbereich sind, je nach flächiger Ausdehnung, eine oder mehrere oberflächennahe Probenahmen (Rammkernsondierung oder Handschurf) in 0,5 bis 1 m Tiefe vorzunehmen. Im Fall einer Oberflächenabdeckung ist diese zunächst zu durchteufen und das darunter anstehende Haldenmaterial zu beproben.

### **5.1.2.2 Probenmenge**

Da das Probenmaterial im Rahmen der Orientierungsuntersuchung lediglich zur Bestimmung des Boden-pH-Wertes, des Säurebildungspotentials und der Karbonatpufferkapazität verwendet werden soll, dürfte in den meisten Fällen eine Probenmenge von 5-10 kg, abhängig von der Korngröße des Haldenmaterials zwar ausreichen, aufgrund der zu erwartenden Heterogenität von Bergematerialien sollten von der Haldenoberfläche aber möglichst große Probenmengen entnommen werden. Ca. 10 kg gewährleisten eine ausreichende Repräsentativität des untersuchten Materials und stellen zudem eine ausreichende Menge für möglicherweise erforderliche weiterführende Untersuchungen dar.

### **5.1.2.2.1 Probenvorbereitung**

Die Probe wird zunächst bei maximal 50 °C im Trockenschrank getrocknet oder luftgetrocknet, um Veränderungen der Tonminerale und vor allem Entwässerungsreaktionen der oft stark wasserhaltigen und instabilen sekundären Verwitterungsprodukte zu vermeiden.

Um falsche Aussagen hinsichtlich der verfügbaren reaktiven Bestandteile zu vermeiden, wird von den getrockneten Proben die Fraktion < 20 mm abgesiebt und für die weiteren Untersuchungen verwendet. Die Zusammensetzung dieser Fraktion spiegelt am ehesten die reaktiven Eigenschaften des Haldenmaterials wider. Diese Fraktion wird homogenisiert.

Eine Teilprobe wird für die Untersuchungen im Rahmen der Orientierungsuntersuchung im Backenbrecher auf < 2 mm zerkleinert und homogenisiert. Eine Teilprobe davon wird analysenfein gemahlen.

Die restliche Originalprobe < 20 mm wird für die Bestimmung des Boden-pH-Wertes verwendet bzw. als Rückstellprobe für eventuelle weitere Untersuchungen im Rahmen der Hauptuntersuchung verwahrt.

### **5.1.2.3 Analyse**

Bestimmt werden zunächst das Säurebildungspotenzial, die Pufferkapazität und der Boden-pH-Wert. Die Bestimmung von Säurebildungspotenzial und Pufferkapazität erfolgt mit der analysenfein gemahlene Probe. Die Bestimmung des Boden-pH-Wertes erfolgt mit der Originalprobe < 20 mm.

#### **5.1.2.3.1 Säurebildungspotenzial**

Da die Sulfidoxidation ein sehr langsamer Prozess ist, kann eine direkte experimentelle Bestimmung des Säure-Produktionspotentials kaum erfolgen. Für die Berechnung des Säurebildungspotenzials werden daher die Gehalte an Sulfid-Schwefel bzw. Disulfid-Schwefel und Gesamtschwefel bestimmt.

Für die differenzierte Bestimmung der Schwefelspezies kann ein Verfahren angewendet werden, das für feste Brennstoffe (z.B. Steinkohlen, Koks, Braunkohle) entwickelt worden ist (DIN 51724-2, Prüfung fester Brennstoffe, Bestimmung des Schwefelgehaltes, Teil 2: Spezies, Entwurf April 1998). In diesen Materialien wird damit zwischen Sulfidschwefel, Disulfidschwefel, löslichem Sulfatschwefel und organisch gebundenem Schwefel differenziert:

- Der **Sulfidschwefel** (leichtlöslicher sulfidischer Schwefel) wird bestimmt durch das Behandeln der Probe mit Salzsäure, Auffangen des freiwerdenden Schwefelwasserstoffes in Zinkacetat-Lösung und iodometrische Titration des entstandenen Zinksulfids.
- Der **Disulfidschwefel** (schwerlöslicher sulfidischer Schwefel) wird bestimmt durch reduzierendes Behandeln der Probe mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Chrom(II)-Ionen, Einleiten des freiwerdenden Schwefelwasserstoffes in Zinkacetat-Lösung und iodometrische Titration des entstandenen Zinksulfids. Aufgrund der aggressiveren Lösungsbedingungen erfasst die Disulfid-Analyse auch den leichter löslichen Sulfidschwefel. Der Disulfidschwefel-Anteil ist daher durch Differenzbildung zu ermitteln.
- Der **lösliche Sulfatschwefel** wird bestimmt durch Behandeln der Probe mit Salzsäure und gravimetrische Bestimmung der Sulfat-Ionen. Schwerlösliche Sulfate (z.B. Barium- oder Strontiumsulfat) werden dabei nicht erfasst.
- Der **organisch gebundene Schwefel** kann als Differenz zwischen dem Gesamtschwefelgehalt nach DIN 51724-1 und der Summe des anorganisch gebundenen Schwefels berechnet werden.

Zum Säureproduktionspotenzial tragen die Gehalte an den sulfidischen Schwefelspezies bei. Leicht lösliche Sulfide gehen bereits durch Kontakt mit reiner Säure (hier HCl) in Lösung. Es handelt sich hierbei überwiegend um Monosulfide. Für die Mobilisation der schwer löslichen Sulfide ist dagegen naszierender Wasserstoff erforderlich, der durch Kontakt von metallischen Zink mit Säure gebildet wird. Zu dieser Gruppe zählt der Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), aber auch  $\text{HgS}$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

In den Erzparagenesen in den Halden des Uranerzbergbaus können neben Pyrit auch zahlreiche andere Sulfidminerale auftreten, die potentiell zu einer Säureproduktion

beitragen. Für die Säureproduktion in Halden des Uranerzbergbaus ist somit sowohl der Gehalt an schwerlöslichen als auch leichtlöslichen Sulfiden zu beachten. Die Fraktion der schwerlöslichen Sulfide enthält dabei auch den Pyritschwefel, der in den meisten Fällen den wesentlichen Anteil zur Säureproduktion darstellen dürfte.

Sofern keine relevanten Anteile an leichtlöslichen Sulfiden als Indikator für eine komplexe Sulfidparagenese in den Proben enthalten sind, wird in einer vereinfachenden Betrachtung der Gehalt an schwerlöslichen Sulfiden mit Pyritschwefel gleichgesetzt. Aus den Disulfid-Schwefel-Analysen lässt sich der Gehalt an Pyrit berechnen. Die Pyrit-Schwefel-Gehalte werden gemäß der Reaktionsgleichung mit Sauerstoff in das Säure-Produktionspotential umgerechnet (Freisetzung von 4 mol Säure je Mol Pyrit), womit im Rahmen einer worst-case-Betrachtung davon ausgegangen wird, dass der vorhandene Pyrit vollständig mit Sauerstoff reagiert.

Zeigen die Schwefelanalysen, dass außer Pyrit noch andere Sulfidminerale in relevanten Anteilen in den Proben enthalten sind, ist für eine präzise Aussage zur Säureproduktion eine Identifizierung der dominierenden Mineralphasen erforderlich. Solche Fragestellungen werden jedoch überwiegend bei der Untersuchung von Halden mit hohen Pyritgehalten Bedeutung haben, die bereits versauert sind bzw. im Rahmen der Hauptuntersuchung weiterführend untersucht werden. Ergibt sich jedoch bereits bei der Orientierungsuntersuchung die Notwendigkeit zur detaillierten Untersuchung der Sulfidparagenese, sind die erforderlichen Untersuchungen bereits in dieser Phase der Standortuntersuchung durchzuführen. Die Berechnung des Säureproduktionspotentials erfolgt dann entsprechend der Oxidationsgleichungen für den Schwefel der dominierenden sulfidischen Mineralphasen.

#### **5.1.2.3.2 Säurepufferkapazität**

Für die Bestimmung der Säurepufferkapazität stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, deren Ergebnisse sich ergänzen.

Zur **direkten Bestimmung der Säurepufferkapazität** werden 5 g der feingemahlene Probe in 200 ml destilliertem Wasser dispergiert und 1 Stunde gerührt. Die Bestimmung der Pufferkapazität erfolgt dann - wenn vorhanden - mit einem computergesteuerten Multi-Titratorsystem in zwei Teilschritten.

Zunächst wird die Suspension mit 0,1 molarer Salzsäure (Säuremenge von 0,01 ml/min) titriert. Dabei wird der pH-Wert kontinuierlich gemessen. Der Arbeitsschritt wird bei pH 4 beendet. In Abhängigkeit von den Puffereigenschaften (Karbonatgehalt) der Proben werden hierzu mehrere Stunden bis Tage benötigt. Mit dieser Methode ist über die resultierende Pufferkurve eine Differenzierung der Kapazität von einzelnen Pufferniveaus möglich.

Im zweiten Arbeitsschritt wird der pH-Wert 4 durch eine Säuredosierung fest eingestellt. Die dafür erforderliche Säuremenge wird jeweils computergesteuert zugegeben. Dieser Schritt wird beendet, wenn kein Säureverbrauch mehr festgestellt wurde. Mit diesem Verfahren werden die im Inneren der Gesteinspartikel enthaltenen und somit schwerer löslichen Karbonate erfasst.

Alternativ kann die Titrationsmanuell in mehreren Stufen als Langzeittitration (z.T. mehrere Wochen Zeitbedarf) auf pH 4 erfolgen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis ein konstanter pH-Wert von 4 erreicht ist.

Zusätzlich wird als Vergleichsparameter der **Gehalt an anorganischem Kohlenstoff** bestimmt und daraus der Karbonatgehalt (CO<sub>3</sub>) der Proben berechnet. Die Bestimmung erfolgt nach DIN ISO 10694. Dabei kann keine Aussage vorgenommen werden, als welches Mineral (Calcit, Dolomit, Ankerit, Siderit) die Karbonatgehalte vorliegen. Die Karbonatgehalte lassen sich nach den folgenden Reaktionsgleichungen in eine **theoretische Pufferkapazität** umrechnen:



Bei vollständiger Reaktion neutralisiert ein Mol Karbonat (ausgedrückt als CO<sub>3</sub>) zwei Mol Säure. Die Pufferkapazität ergibt sich nach der Gleichung:

$$\text{Pufferkapazität}(\text{meq} / \text{kg}) = \frac{\text{Karbonatgehalt}(\%) \cdot 10}{\text{Molmasse CO}_3 (60,008 \text{ g/mol})} \cdot 1000 \cdot 2$$

bzw.:

$$\text{Pufferkapazität}(\text{meq} / \text{kg}) = \text{Karbonatgehalt}(\%) \cdot 333,29$$

Die theoretische Pufferkapazität darf jedoch lediglich zur Charakterisierung der Karbonatphasen in den Feststoffen verwendet werden. Da hier z.B. auch nicht verfügbare oder nicht pufferwirksame Sideritanteile mit erfasst werden, ist dieser Wert zur Bewertung der potentiellen Versauerung des Haldensickerwassers ungeeignet.

Die Karbonatgehalte der Proben können zudem **gasvolumetrisch** in der "Karbonatbombe" über die CO<sub>2</sub>-Entwicklung mit 10%iger Salzsäure bestimmt werden.

### **5.1.2.3 Boden-pH-Wert**

Die Bestimmung der pH-Werte feinkörnigen Haldenmaterials kann in Analogie zu der im nachfolgenden vorgestellten pH-Bestimmung von (Kultur-)Böden vorgenommen werden. Die Bestimmung des Boden-pH-Wertes erfolgt mit der Originalprobenfraktion < 20 mm.

Als Intensitätsmaß der Bodenacidität dient der pH-Wert einer wässrigen (pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) oder salzhaltigen (pH<sub>Salz</sub>) Bodensuspension im Gleichgewicht mit dem CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft; in Deutschland wird für landwirtschaftlich genutzte Böden meist eine 0,01 molare CaCl<sub>2</sub>-Lösung verwendet. Bei der pH-Bestimmung in wässriger Suspension können Diffusionspotentiale auftreten, die zu dem sog. *Suspensionseffekt* führen. Dieser äußert sich darin, dass der pH beim Eintauchen der Elektroden in die sedimentierte Schicht einer Bodensuspension einige Zehntel niedriger ist als in der überstehenden klaren Lösung. In salzhaltiger Lösung ist der Suspensionseffekt geringer oder tritt überhaupt nicht auf. Im pH-Bereich von 5 - 7 liegen die pH(CaCl<sub>2</sub>)-Werte im Mittel um 0,6 pH tiefer als die pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-Werte, im pH-Bereich < 4,5 um 0,4 pH tiefer. In manchen Ländern wird eine einmolare oder 0,1 molare KCl-Lösung benutzt.

Substrate mit einem pH-Wert < 7 werden als sauer und solche mit einem pH-Wert > 7 als alkalisch bezeichnet. Die Festlegung des Neutralpunktes auf pH 7 ist hierbei etwas willkürlich, weil die pH-Werte von der angewandten Methode abhängen.

Die Bestimmung des pH-Wertes von Böden erfolgt auf die folgende Weise: der luftgetrocknete Boden wird mit Wasser oder einer Salzlösung (s.o.) im Verhältnis 1: 2,5 (g/g oder ml/ml, ergibt gleiche Werte) versetzt und der pH-Wert der Bodensuspension auf elektrometrischem Wege unter Verwendung einer Glaselektrode nach einigen Stunden gemessen, an feldfrischen Proben im Freiland bereits nach 5-10 Minuten.



Infolge der guten Pufferung der Böden ist der pH-Wert vom Verhältnis Boden/Flüssigkeit relativ wenig abhängig, bei einem Verhältnis 1:5 liegen z.B. die pH-Werte nur um einige Zehntel niedriger als beim Verhältnis 1:2,5.

## **5.2 Hauptuntersuchung**

Die Hauptuntersuchung wird vor allem durch die teufenorientierte Feststoffbeprobung charakterisiert. Der Aussagewert von Feststoffuntersuchungen wird somit durch die Probenahme maßgeblich mitbestimmt. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Kosten sollte die Auswahl der Probenahmestellen (i.A. Bohransatzpunkte) sorgfältig und unter Verwendung der Ergebnisse der Orientierungsuntersuchung erfolgen. Die Ergebnisse der Auswertung von Informationsquellen sind daher in einem Probenahmeprogramm zusammenzufassen bevor mit den Geländearbeiten begonnen wird.

### **5.2.1 Aufschlussarbeiten (Bohrungen)**

Die Beprobung von Halden dient der Abgrenzung von Schüttbereichen bzw. der Definition von Puffer-Chemotopen (vgl. Abschnitt 4.3.2.2) für die Bewertung des Schadstoffausbreitungspfades in das Grundwasser. Bei der Gewinnung von Feststoffproben muss jedoch beachtet werden, dass die Untersuchungsergebnisse der Einzelprobe lediglich auf ein relativ begrenztes Umfeld um die Entnahmestelle übertragbar sind. Diese Tatsache ist bei der Entnahme von Feststoffproben insbesondere in Abhängigkeit von der Flächengröße und den Kenntnisstand über den Haldenaufbau zu berücksichtigen. Dennoch sollten Aufschlussarbeiten bis zur Haldenbasis sich auf möglichst wenige Bohrungen beschränken.

#### **5.2.1.1 Probenahmeraster**

Die Anordnung der Probenahmepunkte, der zu entnehmenden Proben und die Mindestanzahl basiert auf den Vorkenntnissen zum Aufbau der Halde. Eine zu schematische Vorgehensweise ist nicht sinnvoll, da diese nicht die Besonderheiten des Einzelfalles berücksichtigen kann. Im Rahmen dieses Leitfadens können lediglich Hinweise zur generellen Vorgehensweise unter den zwei wichtigen Ausgangsbedingungen gegeben werden:

- Zur Materialverteilung liegen keine Informationen vor

- Zur Materialverteilung liegen Informationen vor

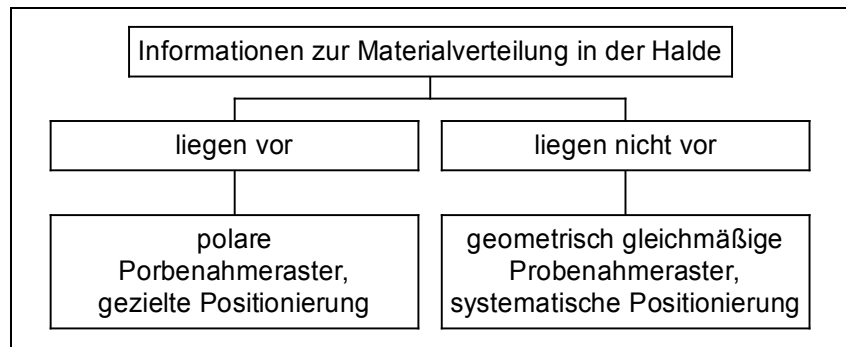


Abb. 5.4: Flussdiagramm zur Auswahl der Probenahmestellen in Abhängigkeit des Kenntnisstandes zur Materialverteilung in einer Halde.

Liegen **keine Informationen** zur Materialverteilung in der Halde vor, empfiehlt sich die systematische Verteilung der Probenahmepunkte in Form eines grobmaschigen Probenpunktrasters. Es können sowohl rechtwinklige Raster als auch Rasterungen aus gleichseitigen Dreiecken angewendet werden, die eine gleichmäßige Verteilung der Probenahmepunkte gewährleisten. Die Rasterdichte richtet sich nach der Flächengröße und dem erwarteten radiologischen Inventar (und ggf. auch dem Gefährdungspotential durch chemotoxische Schadstoffe) der Halde. Ein Abstand der Entnahmepunkte von 20 - 25 % der Kantenlänge der zu untersuchenden Fläche, maximal jedoch 100 m ist im allgemeinen ausreichend. In Bereichen, die durch das Geländere Relief nicht sondiert werden können, ist vom Idealraster abzuweichen und ein Entnahmepunkt in der Nachbarschaft auszuwählen. Gegebenenfalls ist das Probenahmeraster in einer zweiten Untersuchungsphase selektiv zu verdichten.

Bei **bekannter oder vermuteter heterogener Materialverteilung** in der Halde ist die Anlage von polaren Probenahmerastern sinnvoll. Ziel ist die räumliche Abgrenzung von unterschiedlich schadstoffemittierenden bzw. chemisch reaktiven Bereichen. Hier ist die Zusammenstellung von Mischproben wenig sinnvoll. Bei stark heterogener Beschaffenheit der Halde sind die Untersuchungsergebnisse allerdings nur auf ein sehr begrenztes Umfeld um die Entnahmestelle übertragbar.

### 5.2.1.2 Probengewinnungsverfahren

Die Eignung der Probengewinnungsverfahren hängt ab von

- der zu erzielenden Probenahmetiefe,
- der Beschaffenheit des Untergrundes (Partikelgröße, Bohrwiderstand),
- der gewünschten Art der Probenahme (gestört / ungestört),
- den zu untersuchenden Parametern (Art der Untersuchungen) und der dafür erforderlichen Probenmenge.

Neben den o.g. Kriterien sollte die Auswahl des Probengewinnungsverfahrens auch unter Berücksichtigung des technischen und finanziellen Aufwandes, der benötigten Probenanzahl, der Zugänglichkeit des Bohransatzpunktes und der Arbeitsschutzanforderungen erfolgen. Die Entscheidung zur Wahl des Probengewinnungsverfahrens sollte von der Institution, die anschließend die Bewertung der Untersuchungsergebnisse vorzunehmen hat, getroffen werden.

Je nach Beprobungsverfahren können die Entnahmestellen von Feststoffproben für weitere Untersuchungen verwendet werden. So kann ein Bohrloch zur Grundwassermessstelle ausgebaut werden. Jedoch sollten derartige, weitergehende Anforderungen an die Erkundung und Messtechnik vor dem Beprobieren festgelegt werden, damit für die gesamte Fragestellung eine geeignete Ausführung der Probenahmestelle hinsichtlich Art, Ausmaß (Durchmesser, Ausbautiefe) und Ausbau (Verrohrung, etc.) erfolgen kann.

#### **5.2.1.2.1 Handsondierungen**

Zur Gewinnung von repräsentativen ungestörten Proben aus dem oberflächennahen Bereich eignen sich Handsondierungen, die jedoch nur begrenzte Probenmengen liefern. Oberflächennah ungestörte Bodenproben werden mittels Stechzylinder oder Stechrahmen entnommen.

#### **5.2.1.2.2 Sondierverfahren (RKS)**

Bei der Rammkernsondierung rammt ein motorgetriebener Hammer Stahlrohre, an deren Spitze sich eine Hohlkern- oder Schlitzsonde befindet, in den Boden. Dieses Bohrverfahren ist vorwiegend in sandigen und schluffigen bis bindigen Böden in Tiefen bis 8 m einsetzbar. Es eignet sich jedoch nicht im Bereich von Grobkies, großen Steinen, stark verdichteten und sehr bindigen (Lehm, Ton) Böden, weil unter diesen

Gegebenheiten der Bohrwiderstand im allgemeinen zu groß ist. Wegen der starken Randeffekte bei kleinkalibrigen Bohrungen und nicht ausreichender Probenahmeverolumina sind Sondierdurchmesser unter 50 mm nicht zu empfehlen.

#### **5.2.1.2.3 Schürfe**

Schürfe ermöglichen im Gegensatz zu Sondierbohrungen einen Einblick in die tatsächlichen Lagerungsverhältnisse. Es wird zwischen Kleinschürfen und Baggerschürfen unterschieden.

Die einfachste Methode zur Entnahme von oberflächennahen Proben in bindigen und nichtbindigen Feststoffen ist die Anlage eines wenige Zentimeter bis 1 Meter tiefen Kleinschurfes mit Kelle, Schaufel oder Spaten.

Mit Baggerschürfen können, unter Berücksichtigung der Standsicherheit, ungestörte/gestörte Feststoffproben gewonnen werden. Baggerschürfe bieten bei relativ geringen Kosten den besten Einblick in die Untergrundverhältnisse. Die Schürfe sollten begehbar angelegt sein, um Proben gezielt aus den Schurfwandungen (z.B. mit Bohrstock, Stechzylinder oder Schaufel) in praktisch unbegrenzter Menge entnehmen zu können. Bei einer Schichtmächtigkeit von mind. 1 m ist auch die Probenahme aus der Baggerschaufel an der Geländeoberfläche möglich. Aus Gründen der Standsicherheit müssen Gruben oder Gräben bereits ab einer Tiefe von 1,25 m angeböschert oder verbaut werden.

#### **5.2.1.2.4 Bohrungen**

Bohrungen eignen sich zum Aufschluss des tieferen Untergrundes, der weder durch Handbohrverfahren noch durch Baggerschürfe zu erreichen ist. Das anstehende Bohrgut darf dabei nicht durch Spülzusätze verändert werden, um bei den späteren chemischen Untersuchungen keine Störungen und Verfälschungen zu bekommen. Die Bohrungen in Halden sind daher am günstigsten als Trockenbohrungen auszuführen.

Gekernte oder nicht gekernte Bodenproben können mit verschiedenen Verfahren gewonnen werden:

- drehend (Gestänge mit Schnecke, Spirale, Kernrohr)

- rammend (Gestänge mit Schappe oder Kernrohr)
- greifend (Seil oder Gestänge mit Bohrlochgreifer)
- schlagend (über Exzenter laufendes Seil mit Schlagschappe, Kernrohr)

Für die Durchführung von chemischen Untersuchungen reicht meist die Gewinnung nicht gekernter, gestörter Proben aus. Zur Gewinnung ungestörter Proben wird das Bohrgut in einen Schlauch (Liner) oder in ein Rohr im Innern des Kernrohrs eingetrieben.

### **5.2.1.3 Probenahme**

Bei Bohrungen und Sondierungen, die nicht auf eine bestimmte Tiefe begrenzt sind, sind Proben bei Schichtenwechsel oder bei Auffälligkeiten, im übrigen in Tiefenintervallen von höchstens 1 m zu entnehmen. Aus einem durchgängig beprobten Profil können wenige Proben gezielt ausgewählt und untersucht werden.

Die bei Bohrungen und Baggerschürfen anfallenden großen Probenmengen werden vor der Beprobung horizontweise homogenisiert, d.h. gut durchmischt und anschließend geteilt. Zur Verringerung von Analysekosten können aus homogen zusammengesetzten Horizonten Einzelproben gezielt ausgewählt und durch Mischung zu Durchschnittsproben homogenisiert werden. Es sollten jedoch nicht zu viele Einzelproben gemischt werden. Für evtl. erforderliche weiterführende Untersuchungen sind Rückstellproben erforderlich.

In der Probe auftretende Grobbestandteile, die sich aufgrund ihrer Größe chemisch inert verhalten, sind durch Trockensiebung auszusondern. Der Trockenmasseanteil muss jedoch festgehalten werden.

#### **5.2.1.3.1 Probenmenge**

Die Probenmenge wird durch die Wahl des Probengewinnungsverfahrens bestimmt und ist bei den Handsondierungen relativ gering. Die in Abhängigkeit von der Korngrößenzusammensetzung erforderliche Mindestprobenmenge findet sich in Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Abhängigkeit zwischen maximalem Korndurchmesser und Mindestprobenmenge (nach DIN 18 123).

bei geschätztem Größtkorn der Bodenprobe in mm	Probenmenge in kg mindestens
5	0,3
10	0,7
20	2
40	7
60	18

Für chemische oder physikalische Routineuntersuchungen wird eine Probenmenge von mindestens 1 kg Trockenmasse benötigt. Dies entspricht bei einer mittleren Lagerungsdichte der Mineralböden (ca. 1,5 g/cm<sup>3</sup>) einem Probenvolumen von etwa 0,7 Litern. Zur Durchführung physikalischer und bodenkundlicher Untersuchungen (z.B. Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit) werden mehrere Kilogramm benötigt. Auch aus Gründen der Qualitätssicherung ist eine größere Menge wünschenswert. Bei der Beprobung sollte ferner daran gedacht werden, dass eventuell die Durchführung von Elutionsversuchen im Rahmen der Spezialuntersuchung (vgl. Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 4, Abschnitt 4.4) erforderlich sind. Insofern ist die zusätzliche Gewinnung von zusätzlichen Probenmengen einzuplanen, die je nach Korngröße des Haldenmaterials bis zu 50 kg betragen können. Dies bedeutet auch, dass vor der Feststoffprobenahme bereits geklärt sein sollte, ob für eventuell später erforderliche Elutionsversuche Einzelproben vorgesehen werden sollen oder ob Mischproben über die gesamte Haldenmächtigkeit ausreichen. Bestehen hierbei Unsicherheiten, so ist das gesamte Material jedes Haldenhorizonts nach entsprechender Kennzeichnung aufzubewahren.

Aus der Gesamtprobe werden die Probenmengen entnommen, die für das vollständige Untersuchungsprogramm der Hauptuntersuchung erforderlich sind (vgl. Tab. 5.3). Nur so sind vergleichbare Untersuchungsergebnisse für die jeweiligen Haldenbereiche zu gewährleisten.

Insbesondere die - in Abhängigkeit von den Ergebnissen der Feststoffanalysen möglicherweise erforderlichen - Untersuchungen zur Schadstoffmobilität erfordern weitere Probenmengen. Bis zum Abschluss aller Untersuchungen sind somit die

Probenkerne aufzubewahren und so zu lagern, dass Veränderungen der Probenbeschaffenheit minimiert werden.

#### **5.2.1.3.2 Probenvorbereitung**

Die Proben werden zunächst bei maximal 50 °C im Trockenschrank getrocknet oder luftgetrocknet. In Analogie zu der Vorbereitung der Proben zur Orientierungsuntersuchung (vgl. Kap. 5.1.2.2.1) wird von den getrockneten Proben die Fraktion < 20 mm abgesiebt und homogenisiert. Mit einem Teil dieses Materials wird der Boden-pH-Wert bestimmt. Die Restprobe wird für mögliche weiterführende Untersuchungen der geochemischen Rahmenbedingungen und zum Mobilitätsverhalten der Schadstoffe verwahrt.

Eine Teilprobe wird im Backenbrecher auf < 2 mm zerkleinert, homogenisiert, bei 110 °C getrocknet und für die chemischen und mineralogischen Analysen im Rahmen der Hauptuntersuchung und der Spezialuntersuchung analysenfein gemahlen.

#### **5.2.1.3.3 Feststoffansprache**

Im Rahmen der Probenansprache sind die nachstehend genannten Angaben zur Beschreibung des Profilaufbaus sowie vorliegender Haldenhorizonte oder Schichten bzw. des jeweiligen Substrates genau zu protokollieren:

- Korngrößenabschätzung (z.B. Kies, Sand, Schluff, Ton)
- Farbe
- Geruch
- Humusgehalt
- Auffälligkeiten wie z.B. Wasserverhältnisse
- Anteile technogener Beimengungen

#### **5.2.1.3.4 Probenahmeprotokoll**

Um die spätere eindeutige Identifikation der Probe zu ermöglichen, ist deren unmissverständliche und eindeutige Kennzeichnung notwendig. Zu jeder Probe sollte

ein Probenahmeprotokoll erstellt werden, in welchem folgende Mindestinformationen enthalten sein müssen:

- Angaben zum Projekt
  - Projektname, Auftraggeber, Auftragnehmer
- Angaben zum Objekt
  - Ort (Gemarkung), Objektart (Halde, IAA, etc.), Objektname
- Angabe zur Entnahmestelle
  - Bezeichnung (Name, Nr.), Art (Handscharf, Trockenkernbohrung etc. ),
  - Gauß-Krüger-Kordinaten, Beschreibung der Lage(z.B. südlicher Haldenfuß)
  - Höhe des Ansatzpunktes des Aufschlusses
  - Sondier- bzw. Bohrdurchmesser
- Beprobungstiefe (-intervall)
- Probenmenge
- Art der Probe
  - Einzelprobe/Mischprobe
- Angabe des Probenahmezeitpunktes
  - Datum, Uhrzeit
- Name des Probenehmers
  - Förderstrom vor Probenahme (l/s), Förderstrom bei Probenahme (l/s),
  - Pumpbeginn (Uhrzeit), Pumpende (Uhrzeit).
- Angaben zur Probe
  - Probenbezeichnung, Gefäßmaterial und -volumen, Konservierungsart,



- Datum der Probenabgabe an das Labor, Name des Labors.
- Ergebnisse der Vor-Ort-Untersuchung
  - Zusammensetzung der Probe, Komgrößenklassierung, Auffälligkeiten (vgl. Abschnitt 5.2.1.3.3)
  - Farbe, Geruch
  - Feuchtezustand, Plastizität
- Qualitätssicherung/Prüfung
  - Datum und Unterschrift des verantwortlichen Bearbeiters

Besonderheiten, Auffälligkeiten oder Abweichungen von der normalen Probenahmeprozedur müssen an geeigneter Stelle protokolliert werden. Darüber hinaus sollten die Rahmenbedingungen der Probenahme ebenfalls im Protokoll festgehalten werden. Hierzu zählen:

- Skizze mit der genauen Lage der Beprobungspunkte und der durch Mischproben repräsentierten Flächen (mit Angabe der Koordinaten),
- momentane Nutzungsart der Fläche und
- äußere Bedingungen, z.B. Witterungseinflüsse.

#### **5.2.1.4 Arbeitsschutzmaßnahmen bei der Probenahme**

Der Probenehmer kann bei der Beprobung von Altablagerungen besonderen Risiken durch mögliche Einwirkungen humantoxischer und umweltgefährdender Stoffe ausgesetzt sein. Bei der Beprobung kontaminierter Böden/Feststoffe, Bodenluft und ggf. Sicker- oder Grundwasser besteht ein unter Umständen hohes Einwirkungsrisiko, da das Schadstoffpotenzial und das damit zusammenhängende Ausmaß der Gefährdung auf unerkundetem Gelände nicht immer ausreichend bekannt ist. Vor den sich daraus ergebenden Gesundheitsgefahren muss der Probenehmer durch geeignete technische oder personenbezogene Schutzmaßnahmen geschützt werden. Informationen zu Arbeitsschutzmaßnahmen können den einschlägigen arbeitsrechtlichen ggf. auch berg- und strahlenschutzrechtlichen Bestimmungen sowie der DIN ISO 10381-3 entnommen werden.

**5.2.2 Feststoffuntersuchung**

Bei der Untersuchung von Feststoffen aus Altstandorten dürfen nur Analysemethoden verwendet werden, die den analytisch-chemischen Qualitätsansprüchen genügen. Das heißt, dass eine Analysenvorschrift zur Bestimmung eines Parameters bei der Untersuchung ein hohes Maß an Selektivität im zu erwartenden Konzentrationsbereich aufweisen muss. Darüber hinaus muss die Bestimmung des Parameters mit ausreichender Genauigkeit zu einem richtigen Messwert führen. Die Anwendung von für den jeweilig zu untersuchenden Feststofftyp nicht optimierten Analyseverfahren führt häufig zu falschen Messwerten. Konsequenterweise verbietet sich auch ein Vergleich solcher Messwerte mit Referenz- und Prüfwerten, die unter Anwendung geeigneter Verfahren festgelegt worden sind.

Der Mindestumfang an Parametern für die Feststoffanalysen im Rahmen der Hauptuntersuchung ist in Tab. 5.4 zusammengestellt. Die Auswahl weiterer Elemente ist entsprechend den Standortgegebenheiten vorzunehmen. Dies gilt insbesondere für die Einbeziehung von Schwermetallen bei einer kombinierten Abschätzung der radiologisch-chemotoxischen Relevanz einer Halde.

Tab. 5.4: Mindestumfang an Übersichtsparametern zur Analyse von Feststoffproben für die Differenzierung von geochemischen Haldenhomogenbereichen (Chemotope).

<b>Eigenschaft</b>	<b>Parameter</b>
Materialart	Lithologie, Silizium, Aluminium, Eisen, Mangan, Calcium, Org. Kohlenstoff
Verwitterungsgrad	Gesamt-Schwefel, Sulfid-Disulfid-Schwefel, Säurepufferkapazität bis pH 4, Karbonat (TIC), pH-Wert
radiologisches Inventar	U-238, U-234, Ra-226, Pb-210, und U-235, Ac-227, Ra-228 sowie K-40 ( $\gamma$ -spektrometrisch)
ggf. Schadstoffpotential	Arsen, Blei, Quecksilber, Cadmium etc. (Auswahl je nach Standortgegebenheiten)

Parameter, Nachweisverfahren, Probenamegefäße und Konservierungsmethoden bei umfassenden Feststoffanalysen sind darüber hinaus in Tab. 5.5 aufgelistet. Hinsichtlich der Messung von Radionukliden in Feststoffen sei auf Abschnitt 5.2.2.2 verwiesen.

Die Verfahren zur Bestimmung des Säureproduktionspotenzials (Schwefel-Gehalte), der Säurepufferkapazität, des Karbonatgehaltes und des Boden-pH-Wertes sind im Rahmen der Orientierungsuntersuchung in 5.1.2.3.2 beschrieben.

### **5.2.2.1 Analyse der chemischen Zusammensetzung (Hauptkomponenten und Spurenelemente)**

Die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Schwermetallen einer Feststoffprobe nach Königwasseraufschluss (DIN 38 414-7) liefert per Konvention den "Gesamtgehalt" der Probe an Schwermetallen. Korrekterweise sind diese Anteile jedoch als königswasserlösliche Anteile zu bezeichnen. Der königswasserlösliche Anteil umfasst nicht die im Gitterverband von z.B. Silikaten gebundenen Metalle, die allerdings meist auch nicht für die Mobilisation zur Verfügung stehen.

Zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens der Feststoffe sind jedoch auch die silikatischen Bestandteile von Bedeutung. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sollte daher mittels eines Vollaufschlusses oder durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erfolgen.

#### **5.2.2.1.1 Normverfahren**

Die chemische Analytik der Hauptkomponenten sollte mindestens die Oxid-Gruppen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MnO}$  umfassen. Prozentuale Angaben sind ausreichend.

Die spezifische Untersuchungsmethodik zu den Schwefelgehalten wurde im Rahmen der Orientierungsuntersuchung in Kap. 5.1.2.2 beschrieben.

Insbesondere der Umfang der Analytik der Spurenelemente hängt sehr stark von den jeweiligen mineralogisch-geochemischen Standortbedingungen der Lagerstätte, dem das Haldengestein entnommen wurde, ab. Tab. 5.5 enthält eine Auflistung fast aller eventuell relevanten Spurenelemente.

Tab. 5.5: Parameter, Nachweisverfahren, Probenahmegefäße und Konservierungsmethoden bei Feststoffanalysen.

Parameter	Verfahren (DIN)	Einheit	Beh.	Konservierung/ Aufschlussverf.	Hbk.
Trockenrückstand	DIN ISO 11465	%	G, P	105°C/40°C(Ton)	24 h
Glühverlust	DIN ISO 11465	%	G, P	550°C	24 h
Wassergehalt	DIN ISO 11465	%	G, P	105°C/40°C (Ton)	24 h
pH-Wert	E DIN ISO 10390		Pa, G, P	-	24 h
Korngrößenverteilung	18123	%	Pa, G, P	-	∞
TOC	DIN ISO 10694	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
TIC	DIN ISO 10694	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Säuregrad	4030	ml/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Σ Kationen, austauschbar	11260	mmol/z 100g	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Austauschkapazität	11260	mmol/z 100g	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
SiO <sub>2</sub>	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
CaO	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
MgO	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
BaO	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Na <sub>2</sub> O	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
K <sub>2</sub> O	EN ISO 11885	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Arsen	EN ISO 11969	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Blei	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Cadmium	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Chrom	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Eisen	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Kobalt	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Kupfer	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Mangan <sub>ges.</sub>	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Natrium	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Nickel	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Quecksilber	EN 1184	mg/kg	Pa, P	K, TK, GT, d	K:8d,28d
Selen	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Vanadium	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Zink	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞

Tab. 5.5 (Fortsetzung): Parameter, Nachweisverfahren, Probenahmegefäße und Konservierungsmethoden bei Feststoffanalysen.

Parameter	Verfahren (DIN)	Einheit	Beh.	Konservierung/ Aufschlussverf.	Hbk.
Zinn	EN ISO 11885	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 8d,∞
Chlorid	38405-D1-3	mg/kg	Pa, G, P	- K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Cyanide	E DIN ISO 11262	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Fluorid <sub>(wasserlös.)</sub>	38405-D4-1	mg/kg	Pa P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Karbonat	18129	%	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Nitrat <sub>(wasserlös.)</sub>	38405-D9-2	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	8 d
Phosphat <sub>(wasserlös.)</sub>	EN 1189	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	K: 6 Mo,∞
Schwefel <sub>ges.</sub>	38406-E22	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	4 d
Sulfat	4030	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	4 d
Sulfid	38405-D26	mg/kg	Pa, G, P	K, TK, GT, d	4 d

Beh.: Behältermaterial, Hbk: Haltbarkeit, Pa: Papier, P: Polyethylen-Beutel/Flasche, G: Glasflasche, K: Kühlen (2-5°C), TK: Tiefkühlen (-18 bis -20°C), GT: Gefriertrocknung, d: dunkle Lagerung, ∞: nahezu unbegrenzte Haltbarkeit

Quelle: /VOI 98/

### 5.2.2.1.2 Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA)

Alternativ kann die Röntgenfluoreszenzanalyse zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Hauptkomponenten- und Spurenelementgehalte eingesetzt werden. Das Messprinzip beruht darauf, dass die Probe bei Bestrahlung mit energiereicher Strahlung eine Fluoreszenzstrahlung aussendet. Die Fluoreszenzstrahlung weist ein diskretes Linienspektrum auf, welches sich von Element zu Element unterscheidet. Aus der Intensität der Strahlung kann die Konzentration des jeweiligen Elementes bestimmt werden. Je nach Art der Detektion unterscheidet man energiedispersive RFA und wellenlängendispersive RFA. Die Nachweisgrenzen sind jeweils etwas unterschiedlich und abhängig von der Elementart. RFA-Analysen haben den Vorteil einer kostengünstigen Bestimmung eines großen Parameterumfangs einschließlich des Urans. Weitere Informationen zu Röntgenfluoreszenzanalysen enthält DIN 51418, Teil 2 1992.

### **5.2.2.2 Radionuklidbestimmung**

Die Radionuklidgemische natürlicher Zerfallsreihen in Feststoffproben sollten aus Kostengründen gammaspektrometrisch untersucht werden. Der gammaspektrometrische Nachweis umfasst die Nuklide U-238, U-234, Ra-226, Pb-210, und U-235, Ac-227, Ra-228 sowie K-40. Das Ergebnis der Nuklidbestimmung liefert Hinweise über die Migration einzelner Nuklide und kann dazu verwendet werden, Inhomogenitäten in einer Halde bezüglich ihres radiologischen Inventars zu identifizieren.

Im Gegensatz zur Analyse von Wasserproben ist weder eine spezielle Probenkonservierung noch Anreicherung durch radiochemische Trennung erforderlich. Die Probenvorbereitung beschränkt sich auf die Trocknung und das Zermahlen bzw. Absieben auf einen Korngrößenbereich < 2mm.

Die erforderliche Probenmenge aber auch die analytische Nachweisgrenze bei der Bestimmung der Radionuklide kann von Labor zu Labor stark variieren. Hier empfiehlt es sich vor der Probenahme Rücksprache mit dem entsprechenden analytischen Labor zu nehmen. Weitere Informationen zur Radionuklidbestimmung in Feststoffen enthalten /BFS 99/ und /BMU 00/.

### **5.3 Spezialuntersuchung**

Für Modellrechnungen zur Haldensickerwasserzusammensetzung bzw. deren Prognose sind über die Hauptuntersuchung hinaus noch zusätzliche Informationen zu prozessrelevanten chemischen Eigenschaften der Feststoffe als Eingangsdaten für geochemische Modellrechnungen erforderlich. Hierbei handelt es sich um eine erweiterte Feststoffanalytik (RDA-Messungen), die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität, der Schadstoffbindungsformen über sequentielle Extraktion sowie unterschiedliche Elutionsversuche zur Simulation des Schadstoff- und Radionuklidfreisetzungsverhaltens des Haldenmaterials im Labor. Die wichtigsten Parameter, die zusätzlich zum Untersuchungsumfang der Hauptuntersuchung zu bestimmen sind, sind in Tab. 5.6 und Tab. 5.7 aufgelistet.

Tab. 5.6: Datenbedarf zur Bestimmung der geochemischen Milieubedingungen.

Eigenschaften	Zusätzlich benötigte Daten
Karbonatpuffer	RDA-Analyse, Magnesium
Silikatpuffer	RDA-Analyse
Gesamtchemismus	Natrium, Kalium, Chlorid
Salzfracht der Porenlösung	Säulenelutionen

Tab. 5.7: Datenbedarf zur Bestimmung des Mobilitätsverhaltens der Schadstoffe.

Eigenschaften	Zusätzlich benötigte Daten
Schadstoff- und Radionuklidpotential	je nach Umfang der Hauptuntersuchung, vgl. Tab. 5.4
Schadstoffbindungsformen	RDA, Mikroskopische Untersuchungen, Sequentielle Extraktion
Mobilisationsverhalten	Säulenelutionen, pH <sub>stat</sub> -Versuche
Sorptionsfähigkeit des Haldenmaterials	Tonmineralgehalt, Kationenaustauschkapazität

### 5.3.1 Erweiterte Feststoffanalytik

In folgenden werden die im Rahmen der Spezialuntersuchung zusätzlich anzuwendenden Untersuchungsverfahren beschrieben. Zur Bestimmung des erweiterten Hauptkomponentenumfangs (Natrium, Kalium, Chlorid) vgl. Kap. 5.2.2.1 bzw. Tab. 5.5.

#### 5.3.1.1 Mineralogische Zusammensetzung

Die mineralische Zusammensetzung wird sowohl qualitativ durch mikroskopische Untersuchungen an Dünnschliffen und Gesteinsproben als auch quantitativ mittels der Röntgendiffraktometrie (RDA) analysiert. Auch der Umfang der mineralogischen Untersuchungen ist abhängig von der Art des Abraummaterials. Allgemeingültige

Auflistungen der zu analysierenden Mineralphasen können daher an dieser Stelle nicht vorgegeben werden.

#### **5.3.1.1.1 Mikroskopische Untersuchungen**

In jedem Fall empfiehlt es sich, vorab eine Recherche der typischen Zusammensetzung der Gesteine des betreffenden Lagerstättenrevieres vorzunehmen bzw. orientierende dünnschliff-mikroskopischen Vorab-Untersuchungen durchzuführen. Im Fall von Halden mit metamorphem silikatisch-kristallinem Haldenmaterial sollten beispielsweise mindestens die Hauptmineralphasen Quarz, Feldspäte (Plagioklas, Kalifeldspat), Glimmer (Muskovit, Biotit,) Chlorit, evtl. zusätzlich Tonminerale (Kaolinit, Illit, Montmorillonit) und Karbonat (Dolomit, Siderit, Kalzit). Erzminerale (Hämatit, Uraninit, Pyrit etc.), die in Spuren auftreten, sollten mindestens halbquantitativ aus den mikroskopischen Untersuchungen bestimmt werden.

Da die sulfidhaltigen Mineralphasen - die für die Säureproduktion eines Feststoffes die entscheidende Bedeutung besitzen - meist nur in so geringen Anteilen enthalten sind (< 3 bis 5 %), dass sie durch die röntgendiffraktometrischen Analysen nicht identifiziert werden können, ist die mikroskopische Bestimmung der hauptsächlich auftretenden Sulfidphasen von besonderer Bedeutung. Außer den Eisensulfiden umfasst diese Mineralgruppe auch wichtige radionuklid- und metallhaltigen Mineralphasen. Auch die Bestimmung weiterer schadstoffhaltiger Minerale (z.B. Uranminerale, Verwitterungsprodukte) muss aufgrund der geringen Feststoffgehalte mikroskopisch erfolgen.

#### **5.3.1.1.2 Röntgendiffraktometrische Analysen (RDA)**

Bei dem Verfahren zur Kristallstrukturanalyse wird die räumliche Anordnung der Atome in Festkörpern mit Hilfe von Röntgenstrahlen, deren Wellenlängen etwa den Atomabständen in Kristallgittern (ca.  $10^{-10}$  m) entsprechen, ermittelt. Die Diffraktometrie beruht auf der Beugung (Diffraktion) der Röntgenstrahlen (Röntgenbeugung) an den Elektronen der Gitteratome. Trifft kohärente, monochromatische Röntgenstrahlung (Primärstrahl) in einem ganz bestimmten Einfallswinkel  $\theta$  (Glanz- bzw. BRAGG-Winkel, vgl. Abb. 5.5) auf eine Netzebenen-schar, so wird ein Teil der Strahlung so gebeugt, dass der abgelenkte Teilstrahl (Sekundärstrahl) den gleichen Winkel mit der



Netzebenenschar einschließt wie der Primärstrahl. Die Beziehung zwischen dem Beugungswinkel  $\theta$ , der Wellenlänge  $\lambda$  des (Röntgen)-Strahls und dem Netzebenenabstand  $d$  ist die BRAGG'sche Gleichung od. Reflexionsbedingung:

$$2\lambda = 2d \sin \theta$$

Die Bestimmung des Pauschal-Mineralbestandes erfolgt mittels texturarmer Pulverpräparate. Bei Kristallpulvermethoden trifft der Röntgenstrahl immer auf eine Vielzahl von Kriställchen, die gerade so orientiert sind, dass die BRAGG-Bedingung erfüllt ist (Abb. 5.5). Pulvermethoden werden routinemäßig zur Charakterisierung von kristallinen Substanzen oder Substanzgemischen eingesetzt. Von einer Vielzahl von Substanzen sind die Pulverdiagramme bekannt u. katalogisiert bzw. in Datenbanken gespeichert. Durch Vergleich kann man so Substanzgemische analysieren. Die Linienform der Reflexe lässt außerdem z.B. auf die Korngröße von Kristalliten und auf Kristalldefekte schließen, und der Untergrund liefert Hinweise auf amorphe Bestandteile im Pulver.

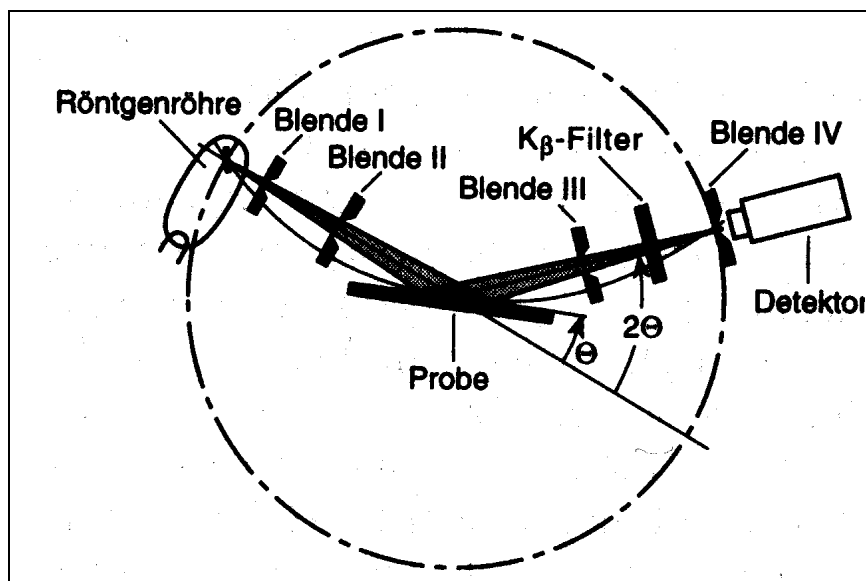


Abb. 5.5: Strahlengang in einem Pulverdiffraktometer. Aus /RÖM 97/.

### 5.3.1.2 Kationenaustauschkapazität

Kationenaustauschprozesse spielen eine wichtige Rolle bei Bindungsvorgängen von Schwermetallen und Radionukliden aus zirkulierenden wässrigen Lösungen. Die

wichtigsten Kationenaustauscher sind als Gesteinsbestandteile hoher negativer Oberflächenladung die Tonminerale und die organische Substanz (in Böden).

Die Anlagerungsvorgänge sind reversibel in Abhängigkeit von der wirksamen Konzentration der jeweiligen Kationen in der Gleichgewichtslösung und deren relativer Bindungsstärke an der Austauscheroberfläche, die sich aus Ionenradius, Ladung, Hydratationsenergie usw. ergibt /FÖR 74, STU 81, SCE 84, LAG 88/. Des Weiteren treten Selektivitäten von Austauscherplätzen zu bestimmten Kationen auf.

Da variable Ladungen, die an Bruchflächen von Tonmineralen oder an funktionellen Gruppen organischer Substanz liegen können ( $O^-$ ,  $OH^-$ ), im Gegensatz zu den permanenten Ladungen der Tonminerale (negative Überschussladung durch isomorphen Ersatz), die bei hoher  $H_3O^+$ -Aktivität überwiegend durch Wasserstoff abgesättigt werden, ist die Kationenaustauschkapazität abhängig vom pH-Wert der Austauscherlösung und steigt daher mit dem pH-Wert (= abnehmende  $H_3O^+$ -Konzentration) an /SCI 81/. Die potentielle, d.h. maximale Austauschkapazität, kann z.B. in  $CaCO_3$ -gepufferten Systemen erreicht werden, wohingegen als effektive KAK die bei dem jeweiligen pH-Wert der Probe mit ungepufferten Lösungen gemessene Kationenaustauschkapazität bezeichnet wird (vgl. Abschnitt 2.4.1 in Kap. 2).

Zur direkten Bestimmung der gesamten potentiellen KAK nach MEHLICH wird das in einem ersten Schritt eingetauschte Barium (pH 8,2-Pufferlösung) durch eine  $MgCl_2$ -Lösung wieder von den Austauscherplätzen verdrängt, anschließend mit der ICP-AES analysiert und als mval/100g Probe ausgedrückt.

Aus der Ionenkonzentration (mg/l) und dem Volumen (ml) der Zentrifugate, der Feststoffeinwaage (g) und dem Äquivalentgewicht (für Ba 68,67) lassen sich die Gehalte an austauschbaren Kationen (bzw. die Austauschkapazität) in folgender Weise berechnen:

$$\text{Austauschkapazität (mval / 100g)} = \frac{\text{Bariumkonzentration (mg/l)} \cdot \text{Zentrifugatvolumen (ml)} \cdot 100}{\text{Molmasse Barium (g/mol)} \cdot \text{Feststoffeinwaage (g)} \cdot 1000}$$

Bei einem Zentrifugatvolumen von 100 ml und einer Feststoffeinwaage von 10 g entspricht dies:

$$\text{Austauschkapazität (mval / 100g)} = \text{Bariumkonzentration (mg / l)} \cdot 1,456 \cdot 10^{-2}$$

### 5.3.1.3 Tonmineralogie

Zur Tonmineralidentifizierung anhand der Basisreflexe werden Sedimentationspräparate verwandt. Bei der Vorbehandlung der Proben zur Zerstörung der zementierenden Substanzen (Karbonate mit HCl pH 4,5, organische Stoffe mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Eisenoxide mit Natriumcitrat-, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung + Natriumdithionit) kann ein Verfahren nach /TRI 86/ zum Einsatz kommen.

Die Tonfraktion (< 2 µm) wird anschließend durch Sedimentation im Atterbergzylinder abgetrennt und als Suspension zur schichtparallelen Einregelung der Basisflächen auf Objektträger aufgebracht. Für die halbquantitativen Bestimmungen wird ein mit MgCl<sub>2</sub>-Lösung und Glycerin (Aufweitung von quellfähigen Tonmineralanteilen) behandeltes Präparat erstellt.

Die Analyse erfolgt mit dem in Kap. 5.3.1.1.2 beschriebenen Röntgendiffraktometer. Mittels der Flächenverhältnisse von für die einzelnen Tonmineralphasen charakteristischen Peaks im Röntgendiffraktogramm wird unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren der Tonmineralbestand in der Probe halbquantitativ bestimmt.

### 5.3.2 Elutionsversuche

Standardelutionsversuche z.B. nach dem DEV-S4-Verfahren (Schüttelversuch) können aufgrund der meist nur kurzen Versuchszeiten und realitätsfernen Wasser-Feststoff-Verhältnissen die komplexen Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Festphase nur eingeschränkt wiedergeben. Diese Abhängigkeiten bedingen z.T. große Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Schüttelversuchen und Langzeitperkolationsversuchen (vgl. /PAA 97/). Mit Hilfe von Säulenperkolationsversuchen kann das chemische Verhalten und die Schadstofffreisetzung bei realitätsnah geringen Wasser-Feststoff-Verhältnissen, langen Versuchszeiten und geringer mechanischer Beanspruchung untersucht werden.

### 5.3.2.1 Säulnelutionen

Bei Säulen- und Lysimeterelutionen wird eine Feststoffprobe mit einem Elutionsmittel durchströmt, wobei mehrere Modifikationen des Versuchsaufbaus existieren (Abb. 5.6).

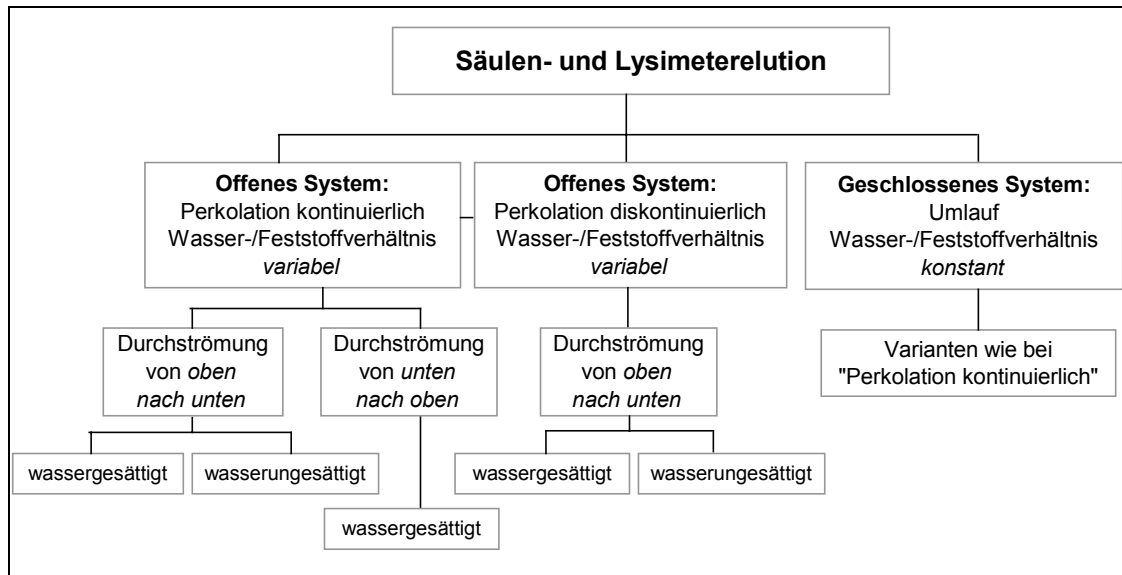


Abb. 5.6: Übersicht über Versuchsvarianten bei der Säulen- und Lysimeterelution von Feststoffen.

Innerhalb der verschiedenen Versuchssysteme sind die Lysimeterversuche mit vorherrschend inkonstanter Perkolation als Spezialfälle der Säulenversuche anzusehen. So simuliert z.B. ein in Situ-Großlysimeter ein **offenes System** mit diskontinuierlicher Perkolation und *variablem* Wasser-Feststoffverhältnis, das Standardlysimeter im Labor kann jedoch auch als Versuch im **geschlossenen System** mit *konstantem* Wasser-Feststoffverhältnis eingesetzt werden. Lysimeterversuche sind jedoch aufgrund ihres hohen Untersuchungs- und Zeitaufwandes für die Bewertung von Haldenmaterialien im Rahmen der Routineuntersuchung nur schlecht geeignet.

Ziel einer Perkolation ist der Austausch von Wasser, erzeugt wird ein permanenter Ungleichgewichtszustand. Ziel einer Umlauflösung ist eine Aufsättigung und die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand. Die Versuchsaapparaturen selbst können für unterschiedliche Proben typen ausgelegt sein und aus verschiedenen Materialien bestehen. Im allgemeinen sind die in Tab. 5.8 aufgeführten Apparaturen in der Anwendung.

Tab. 5.8: Übersicht über Versuchsapparaturen zur Säulenelution von Feststoffen im Labor.

Säulentyp	Probentyp	Beschreibung
Glassäule	Lockermaterialien mit organischen oder anorganischen Kontaminanten	Einfüllung des Materials zwischen Filterplatten oder Filtersand trocken oder als Suspension
Kunststoffsäulen	Lockermaterialien mit anorganischen Kontaminationen	Einfüllung des Materials zwischen Filterplatten oder Filtersand trocken oder als Suspension
Triaxialzelle	Verdichtete Feststoffe	Einrichtung mit flexibler Manschette zur Verhinderung von Randumläufigkeiten
Kunststoffummantelung	Verdichtete Feststoffe mit geringer Probengröße	Umgießen des Probenkörpers mit einer Kunststoffmasse
Druckzelle	Lockermaterialien	Durchströmung unter Auflastdruck

Die Größe der Säulen und damit der untersuchten Feststoffmengen kann zwischen wenigen Gramm und mehreren Kilogramm variieren. Die Größe der Säulen und die Probenmenge sollte einen Bezug zu der dominanten Korngröße des eluierten Materials aufweisen. Als Elutionsmittel können - abgesehen von entionisiertem Wasser (Deionat) - Wässer jeglicher Mineralisation in Abhängigkeit vom Standort bzw. der Fragestellung eingesetzt werden.

Die primären Daten eines Säulenversuches sind im allgemeinen die Elementkonzentrationen der einzelnen Elutionslösungen (Eluate). Die Auswertung des Versuches hängt von dem eingesetzten Versuchstyp und der Zielstellung ab. Eine Auswertung der Daten von Säulenelutionsversuchen erfolgt überwiegend über den Bezug zum **Wasser-Feststoff-Verhältnis**, das sich aus dem Perkolatvolumen und der Feststoffeinwaage berechnet (Liter/Kilogramm). So können die aus dem Versatzmaterial ausgetragene Schadstoffmengen (mg/kg) bzw. die mobilisierten Schadstoffanteile (%) des Feststoffgehaltes ermittelt werden, die für den Vergleich der verschiedenen Elutionsverfahren von wesentlicher Bedeutung sind. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis entspricht dabei einer Zeitachse, d.h. es erhöht sich mit zunehmender Elutionsdauer. Die Beziehungen zwischen den einzelnen

Eingangsgrößen, Versuchsparametern und den abgeleiteten Versuchsergebnissen zeigt Abb. 5.7.

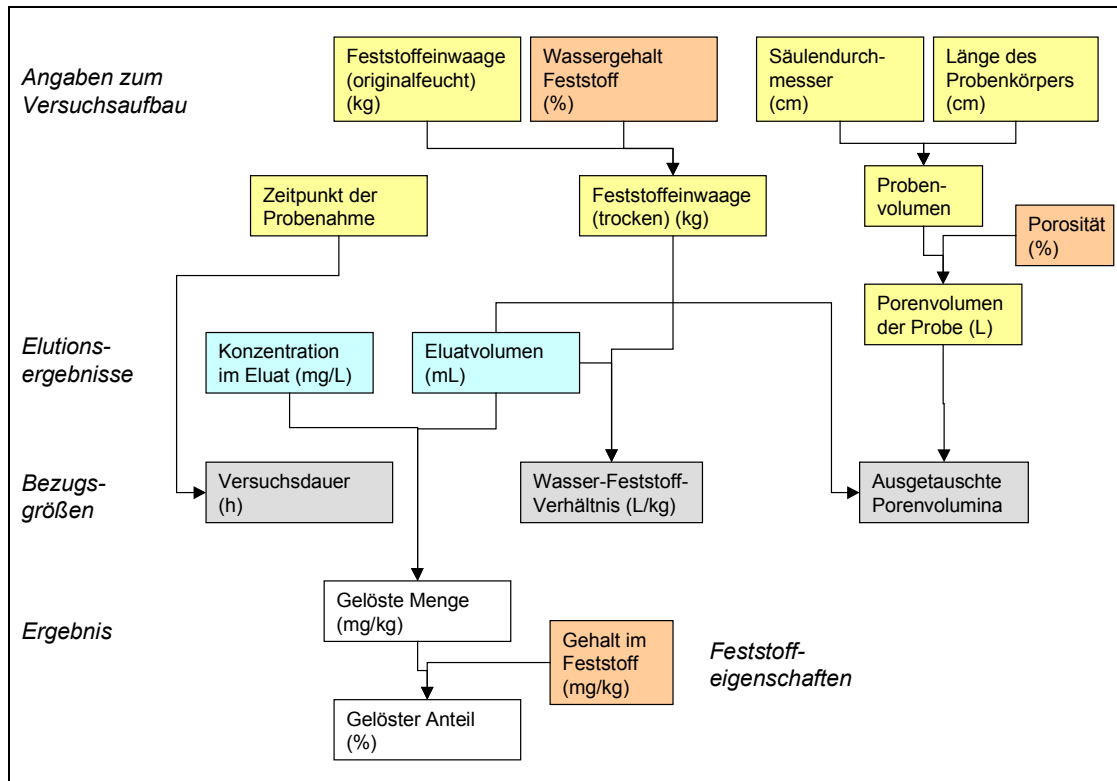


Abb. 5.7: Schematische Vorgehensweise bei der Auswertung von Säulenelutionsversuchen.

### 5.3.2.2 $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution

Die Methode der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Elution berücksichtigt die mobilitätserhöhende Wirkung von pH-Wertänderungen, wie sie z. B. durch sauren Regen (niedrigere pH-Werte) oder Versauerung durch Pyritoxidation hervorgerufen werden können. Wird von einer Änderung des pH-Wertes über die Zeit ausgegangen, ist eine genauere Abschätzung der Schadstoffmobilisation unter Berücksichtigung des geänderten pH-Wertes notwendig.

Mit den Ergebnissen der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Methode erhält man Aussagen zu den unter ungünstigen Bedingungen mittel- bis langfristig zu erwartenden mobilisierbaren Stoffanteilen und bekommt gleichzeitig Informationen zum Säurepufferungsvermögen (ANC) oder Basenpufferungsvermögen (BNC) des zu beurteilenden Feststoffes.

Eine 100 g Trockenmasse Feststoff entsprechende Probenmenge, max. Korngröße 2 mm; Abfälle und Ablagerungen (und somit auch Haldenmaterial): Korngröße zwischen 2 mm bis max. 6 mm) werden im Erlenmeyerkolben mit 1000 ml dest. Wasser 24 Std. auf dem Schwingtisch suspendiert. Mit Hilfe eines Titrationsstandes wird durch Zugabe von 2-molarer Salpetersäure über die gesamte Versuchsdauer ein konstanter pH-Wert von 4 eingestellt, und mittels eines Mess- und Regelkreises konstant gehalten.

Die Ergebnisse des pH<sub>stat</sub>-Versuches stellen keine Lösungskonzentrationen dar, die in realen Porenwässern einer Halde erwartet werden können. Daher sollten die im Eluat ermittelten Konzentrationen immer in die Einheit [mg Schadstoff / kg Feststoff] umgerechnet werden. Dieser Wert stellt den durch externe Säurezugabe bis pH 4 löslichen Anteil je kg Feststoff dar. Die interne Eigensäurebildung infolge der Sulfidoxidation im Haldenmaterial und die daraus resultierende zusätzliche Radionuklid/Schadstoff-Mobilisierung wird dabei nicht berücksichtigt.

### **5.3.2.3 Sequentielle Extraktion**

Frühe Ansätze zur differenzierten Erfassung von Mobilitäten stammen aus der Bodenkunde und der Sedimentpetrographie. Eine Extraktionssequenz für Sedimentproben mit Hinsicht auf umweltgeologische Fragestellungen stammt von /FÖR 82/ unter Berücksichtigung der Arbeiten von /TES 79/ sowie von Beschreibungen selektiver Einzelextraktionen aus dem bodenkundlichen Bereich /CHA 72, SCW 64/.

Eine sehr ausführliche Diskussion dieses Extraktionsverfahrens sowie kritische Anwendungen auf mehrere Fallbeispiele und isolierte Mineralphasen findet sich bei /CAL 85/ (vgl. auch /CRE 86/). Auf die Problematik der Selektivität, d.h. der Zuordnung der einzelnen Extraktionsschritte auf sicher beschreibbare Bindungsformen, bei einem derartigen Verfahren soll an dieser Stelle jedoch nur insofern eingegangen werden, als die Anwendung solcher Sequenzen nicht unkritisch erfolgen sollte. So sind die meisten Auslaugungsschritte weder selektiv noch phasenspezifisch und können in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Versuche und den pH-Bedingungen (Erschöpfung der Pufferkapazität bei hohen Karbonatgehalten) elementspezifische Freisetzungseffekte aufweisen. Dennoch bieten derartige Systeme unter Berücksichtigung der oben genannten Einschränkungen eine sehr gute Möglichkeit, Bindungsstärken bzw. Mobilitäten von Schwermetallen und Hauptelementen (z.B. Fe, Mn, Mg, Ca)

vergleichend zu untersuchen. Dabei sind die Elementverteilungen auf die Extraktionsschritte vor allem den Eigenschaften der Extraktionsmittel zuzuordnen.

Das Verfahren sollte aus Gründen der Repräsentativität des Probenmaterials der Handhabbarkeit der Elutionsvolumina nur mit abgeseibten Feststofffraktionen bis maximal 2 cm durchgeführt werden. Eine Zerkleinerung der Feststoffproben sollte zur Vermeidung von neuen Feststoffoberflächen nicht erfolgen.

### **I Wasserlöslicher Anteil**

Probe mit Deionat (Wasser-Feststoff-Verhältnis (WF) = 10) im Ultraschallbad dispergieren und 1-2 Tage bei Raumtemperatur stehen lassen (abdecken). Nochmal dispergieren und 24 Stunden schütteln (Horizontalkreisschüttler), zentrifugieren, den Überstand in Erlenmeierkolben geben und Leitfähigkeit bestimmen.

### **II Austauschbare Kationen**

Rückstand aus Schritt I mit 1m-NH<sub>4</sub>OAc-Lösung (Volumen entsprechend WF = 20) bei pH 7,0 aufnehmen, dispergieren, 2 Stunden schütteln, zentrifugieren und dekantieren, pH-Wert in der Lösung bestimmen. Zum Spülen Deionat hinzufügen, kurz im Ultraschallbad schütteln, zentrifugieren und den Überstand zur Probenlösung geben, deren Gesamtvolumen anschließend gemessen wird. Filtration über Membranfilter < 0,45 µm.

### **III Karbonatfraktion**

Probe mit 1m-NaOAc-Lösung (mit HOAc auf pH 5,0 eingestellt) (Volumen entsprechend WF = 20) aufnehmen und 6 Stunden schütteln, zentrifugieren und dekantieren, pH-Wert in der Lösung bestimmen. Zum Spülen Deionat hinzufügen, kurz im Ultraschallbad schütteln, zentrifugieren und den Überstand zur Probenlösung geben, deren Gesamtvolumen anschließend gemessen wird. Filtration über Membranfilter < 0,45 µm.

### **IV Leicht reduzierbare Metalle (z.B. Manganoxide)**

Probe mit 125 ml 0,1m-NH<sub>2</sub>OH · HCl-Lösung (Hydroxylaminhydrochlorid) angesetzt in 0,01m-HNO<sub>3</sub> (pH 2,0) (Volumen entsprechend WF = 50) 60 Minuten schütteln,



zentrifugieren und dekantieren, pH-Wert in der Lösung bestimmen. Zum Spülen Deionat hinzufügen, kurz im Ultraschallbad schütteln, zentrifugieren und den Überstand zur Probenlösung geben, deren Gesamtvolumen anschließend gemessen wird. Filtration über Membranfilter  $< 0,45 \mu\text{m}$ .

#### **V Leichtlösliche (amorphe und gering kristallisierte) Fe-Oxihydroxide**

Probe mit einem Gemisch aus 0,2m-NH<sub>4</sub>-Oxalat-Lösung und 0,2m-Oxalsäure, pH 3,0 (ca. 700 ml NH<sub>4</sub>-Oxalat-Lösung + 535 ml Oxalsäure) (die Lösung ist dunkel und nach Möglichkeit kühl zu lagern, Volumen entsprechend WF = 50) aufnehmen und 4,5 Stunden im Dunklen schütteln, zentrifugieren, dekantieren, pH-Wert in der Lösung bestimmen. Zum Spülen Deionat hinzufügen, kurz im Ultraschallbad schütteln, zentrifugieren und den Überstand zur Probenlösung geben, deren Gesamtvolumen anschließend gemessen wird. Filtration über Membranfilter  $< 0,45 \mu\text{m}$ .

#### **VI Organische Bestandteile incl. Sulfide**

Probe einer Lösung hergestellt aus 0,02m-HNO<sub>3</sub> und 30%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (im Verhältnis 3 : 5, mit HNO<sub>3</sub> auf pH 2,0 eingestellt) (Volumen entsprechend WF = 8) aufnehmen, in einen Erlenmeierkolben umfüllen und die Mischung 2 Stunden auf 85 °C erhitzen, gelegentlich schütteln.

Danach nochmals diese Lösung (Volumen entsprechend WF = 3) hinzufügen und die Probe wieder auf 85 °C für 3 Stunden erhitzen; mit Unterbrechungen schütteln.

Nach Abkühlen 3,2m-NH<sub>4</sub>OAc-Lösung in 20%iger (v/v) HNO<sub>3</sub> hinzufügen (Volumen entsprechend WF = 5), die Probe mit einer Zugabe von Deionat auf Volumen entsprechend WF = 20 verdünnen und kontinuierlich 30 Minuten schütteln, anschließend zentrifugieren, dekantieren, Filtration über Membranfilter  $< 0,45 \mu\text{m}$ .

Die Elementgehalte in der Residualfraktion können aus der Differenz Gesamtaufschluss - Originalprobe minus Summe der Einzelfractionen errechnet werden.

Die Analysen der Extraktionslösungen sollten aufgrund der zum Teil sehr hohem Matrixgehalte der Lösungen mit der ICP (vgl. Abschnitt 5.1.1.4) durchgeführt werden.

Die Standardlösungen zur Eichung müssen in der Matrix der Extraktionslösungen angesetzt sein.

## 5.4 Normen und Regeln

### 5.4.1 Aufschlussbohrungen und Probennameeinrichtungen

#### 5.4.1.1 Begriffe

DIN 19999, Ausgabe:1984-05

**Begriffe im Wasserwesen; Übersicht über genormte Benennungen**

DIN 4049-1, Ausgabe:1992-12

**Hydrologie; Grundbegriffe**

DIN 4049-2, Ausgabe:1990-04

**Hydrologie; Begriffe der Gewässerbeschaffenheit**

DIN 4049-3, Ausgabe:1994-10

**Hydrologie; Begriffe zur quantitativen Hydrologie**

DIN 19711, Ausgabe:1975-04

**Hydrogeologische Zeichen**

#### 5.4.1.2 Bohrungen und Entnahme und Beschreibung von Feststoffproben

##### 5.4.1.2.1 Deutsche Industrie Normen

DIN 4021, Ausgabe:1990-10

**Baugrund; Aufschluß durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben**

DIN 4022-1, Ausgabe:1987-09

**Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels**

DIN 4022-2, Ausgabe:1981-03

**Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen im Fels (Festgestein)**

DIN 4022-3, Ausgabe:1982-05

**Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen mit durchgehender Gewinnung von gekernten Proben im Boden (Lockergestein)**

**DIN 4023**, Ausgabe:1984-03

Baugrund- und Wasserbohrungen; **Zeichnerische Darstellung der Ergebnisse**

**DIN 4094 Beiblatt 1**, Ausgabe:1990-12

Baugrund; **Erkundung durch Sondierungen; Anwendungshilfen, Erklärungen**

**DIN 18196**, Ausgabe:1988-10

Erd- und Grundbau; **Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke**

#### 5.4.1.2.2 DIN-Taschenbücher

**StLB Standardleistungsbuch 005** Brunnenbauarbeiten und Aufschlußbohrungen, Groß- oder Groß/Kleinschreibung mit Beilage Aufbau des Datenträgers. Erweiterter 105er Datensatz (Volltext), 3 1/2-Zoll-Diskette(n), Ausgabe:1993-11, Diskette(n) 3 1/2" ASCII

**StLB Standardleistungsbuch 005** Brunnenbauarbeiten und Aufschlußbohrungen , Ausgabe:1993-11

**DIN-Taschenbuch 91** Bohrarbeiten, Brunnenbauarbeiten, Wasserhaltungsarbeiten VOB/StLB/STLK , VOB Teil B: DIN 1961, VOB Teil C: ATV DIN 18299, ATV DIN 18301, ATV DIN 18302, ATV DIN 18305, Ausgabe:1997-03

**DIN-Taschenbuch 272** Bohrtechnik , Ausgabe:1999-02

#### 5.4.1.2.3 Internationale Normen

**DIN ISO 14688**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-01

Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Klassifizierung von Böden** (ISO/CD 14688:1995)

**DIN ISO 14689**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-01

Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Beschreibung von Fels** (ISO/CD 14689:1995)

#### 5.4.1.3 Einrichtung von Messstellen zur Wasseruntersuchung

**DIN 4918**, Ausgabe:1989-09

**Nahtlose Bohrrohre mit Gewindeverbindung für verrohrte Bohrungen**

**DIN 4034-2**, Ausgabe:1990-10

**Schächte aus Beton- und Stahlbetonfertigteilen; Schächte für Brunnen- und Sickeranlagen; Maße, Technische Lieferbedingungen**

**DIN 4922-1**, Ausgabe:1978-02

**Stahlfilterrohre für Bohrbrunnen, mit Schlitzbrückenlochung und Laschenverbindung**

- DIN 4922-2**, Ausgabe:1981-04  
**Stahlfilterrohre für Bohrbrunnen mit Gewindeverbindung DN 100 bis DN 500**
- DIN 4922-3**, Ausgabe:1975-12  
**Stahlfilterrohre für Bohrbrunnen; Flanschverbindung, NW 500 bis NW 1000**
- DIN 4922-4**, Ausgabe:1999-10  
**Stahlfilterrohre für Bohrbrunnen - Teil 4: Mit zugfester Steckmuffenverbindung DN 100 bis DN 500**
- DIN 4924**, Ausgabe:1998-08  
**Sande und Kiese für den Brunnenbau - Anforderungen und Prüfungen**
- DIN 4925-1**, Ausgabe:1999-04  
**Filter- und Vollwandrohre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid (PVC-U) für Brunnen - Teil 1: DN 35 bis DN 100 mit Whitworth-Rohrgewinde**
- DIN 4925-2**, Ausgabe:1999-04  
**Filter- und Vollwandrohre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid (PVC-U) für Brunnen - Teil 2: DN 100 bis DN 200 mit Trapezgewinde.**
- DIN 4925-3**, Ausgabe:1999-04  
**Filter- und Vollwandrohre aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid (PVC-U) für Brunnen - Teil 3: DN 250 bis DN 400 mit Trapezgewinde**
- DIN 4926**, Ausgabe:1995-10  
**Brunnenköpfe aus Stahl - DN 400 bis DN 1200**
- DIN 4927**, Ausgabe:1995-10  
**Flanschensteigrohre aus Stahl zur Wasserförderung - DN 50 bis DN 200**
- DIN 4935-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10  
**Wickeldrahtfilterrohre aus nichtrostendem Stahl für Brunnen - Teil 1: DN 40 bis DN 100 mit kontinuierlicher Spaltweite und Gewindeverbindung**
- DIN 4935-2**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10  
**Wickeldrahtfilterrohre aus nichtrostendem Stahl für Brunnen - Teil 2: DN 125 bis DN 500 mit kontinuierlicher Spaltweite und Gewindeverbindung**
- DIN 4935-3**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10  
**Wickeldrahtfilterrohre aus nichtrostendem Stahl für Brunnen - Teil 3: DN 500 bis DN 1000 mit kontinuierlicher Spaltweite und Flanschverbindung**
- DIN 1239**, Ausgabe:1999-02  
**Schachtabdeckungen für Brunnenschächte, Quellfassungen und andere Bauwerke der Wasserversorgung - Baugrundsätze**
- DIN 18302**, Ausgabe:1996-06  
**VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen - Teil C: Allgemeine Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV); Brunnenbauarbeiten**

ISO/DIS 11960, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-06

Erdöl- und Erdgasindustrien - **Stahlrohre zur Verwendung als Futter- oder Steigrohre für Bohrungen** (Überarbeitung von ISO 11960:1996)

ISO 13500, Ausgabe:1998-07

Erdöl- und Erdgasindustrien - **Bohrspülungen - Spezifikationen und Prüfungen**

## 5.4.2 Normen zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

### 5.4.2.1 Allgemeine Angaben (Begriffe, Probenahme und –behandlung)

#### 5.4.2.1.1 Deutsche Industrie Normen (Gruppe A)

DIN 4049-2, Ausgabe:1990-04

**Hydrologie; Begriffe der Gewässerbeschaffenheit**

DIN 38402-1, Ausgabe:1987-03

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Angabe von Analyseergebnissen** (A 1)

DIN 38402-6, Ausgabe:1991-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Festlegung der Mindesthäufigkeit der Überwachungen für Wasserinhaltsstoffe in Einleitungen** (Emissionsstrategie) (A 6)

DIN 38402-11, Ausgabe:1995-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 11: **Probenahme von Abwasser** (A 11)

DIN 38402-12, Ausgabe:1985-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Probenahme aus stehenden Gewässern** (A 12)

DIN 38402-13, Ausgabe:1985-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Probenahme aus Grundwasserleitern** (A 13)

DIN 38402-15, Ausgabe:1986-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Probenahme aus Fließgewässern** (A 15)

DIN 38402-30, Ausgabe:1998-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 30: **Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben** (A 30)

**DIN 38402-71**, Ausgabe:1987-03

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); **Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren aufgrund des Vergleichs der Untersuchungsergebnisse an der gleichen Probe (gleiche Matrix) (A 71)**

**DIN 4030-1**, Ausgabe:1991-06

**Beurteilung betonangreifender Wässer**, Böden und Gase; Grundlagen und Grenzwerte

**DIN 4030-2**, Ausgabe:1991-06

**Beurteilung betonangreifender Wässer**, Böden und Gase; Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben

#### **5.4.2.1.2 Internationale Normen**

**ISO 6107-1**, Ausgabe:1996-02

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 1

**ISO 6107-2**, Ausgabe:1997-06

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 2

**ISO 6107-3 DAM 1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-09

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 3: Änderung 1

**ISO 6107-3**, Ausgabe:1993-06

Wasserbeschaffenheit; **Begriffe**; Teil 3

**ISO 6107-4**, Ausgabe:1993-05

Wasserbeschaffenheit; **Begriffe**; Teil 4

**ISO 6107-5**, Ausgabe:1996-02

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 5

**ISO 6107-6**, Ausgabe:1996-02

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 6

**ISO 6107-7**, Ausgabe:1997-06

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 7

**ISO 6107-8 DAM 1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-09

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 8: Änderung 1

**ISO 6107-8**, Ausgabe:1993-05

Wasserbeschaffenheit; **Begriffe**; Teil 8

**ISO 6107-9**, Ausgabe:1997-09

Wasserbeschaffenheit - **Begriffe** - Teil 9: **Alphabetische Liste und Stichwortverzeichnis**

**DIN EN 25667-1**, Ausgabe:1993-11

Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 1: **Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen** (ISO 5667-1:1980); Deutsche Fassung EN 25667-1:1993

- DIN EN 25667-2**, Ausgabe:1993-07  
Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 2: **Anleitung zur Probenahmetechnik** (ISO 5667-2:1991); Deutsche Fassung EN 25667-2:1993
- ISO 5667-6**, Ausgabe:1990-12  
Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 6: **Hinweise zur Probenahme aus Fließgewässern**
- DIN EN ISO 5667-3**, Ausgabe:1996-04  
Wasserbeschaffenheit, Probenahme - Teil 3: **Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben** (ISO 5667-3:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3:1995
- ISO 5667-11**, Ausgabe:1993-03  
Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 11: **Hinweise zur Probenahme von Grundwasser**
- ISO 5667-12**, Ausgabe:1995-12  
Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 12: **Hinweise zur Probenahme von Sedimenten**
- ISO 5667-14**, Ausgabe:1998-09  
Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 14: **Richtlinie zur Qualitätssicherung bei der Entnahme und Handhabung von Wasserproben**
- ISO 5667-15**, Ausgabe:1999-08  
Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 15: **Richtlinie zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben**
- ISO 5667-17**, Ausgabe:2000-07  
Water quality - Sampling - Part 17: **Guidance on sampling of suspended sediments**
- ISO/DIS 5667-18**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10  
Wasserbeschaffenheit - Probenahme - Teil 18: **Anleitung zur Probenahme von Grundwasser in belasteten Böden**
- DIN V ENV ISO 13530**, (Vornorm) Ausgabe:1999-10  
Wasserbeschaffenheit - Richtlinie zur analytischen **Qualitätssicherung in der Wasseranalytik** (ISO/TR 13530:1997); Deutsche Fassung ENV ISO 13530:1998
- ISO/TR 13530**, Ausgabe:1997-09  
Wasserbeschaffenheit - **Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik**
- ISO/DIS 8466-3**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1991-07  
Wasserbeschaffenheit; **Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Ermittlung von Verfahrenskenndaten**; Teil 3: Verfahren der Standardaddition



#### 5.4.2.2 Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen

##### 5.4.2.2.1 Deutsche Industrie Normen (Gruppe C)

**DIN 38404-3**, Ausgabe:1976-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung** (C 3)

**DIN 38404-4**, Ausgabe:1976-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Temperatur** (C 4)

**DIN 38404-5**, Ausgabe:1984-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung des pH-Wertes** (C 5)

**DIN 38404-6**, Ausgabe:1984-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Redox-Spannung** (C 6)

**DIN 38404-10**, Ausgabe:1995-04

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C) - Teil 10: **Calcitsättigung eines Wassers** (C 10)

**DIN 38404-13**, Ausgabe:1988-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung von Tritium** (C 13)

**DIN 38404-14**, Ausgabe:1987-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration** in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser (C14)

**DIN 38404-15**, Ausgabe:1987-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Rest-Beta-Aktivitätskonzentration** ( $C_{A,R\beta}$ ) in Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser (C 15)

**DIN 38404-16**, Ausgabe:1989-04

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung von Radionukliden** in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser **mittels Gammaskopimetrie** (C 16)

**DIN 38404-18**, Ausgabe:1994-03

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); **Bestimmung der Radium-226-Aktivitätskonzentration** in Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser (C 18)

#### 5.4.2.2 Internationale Normen

**DIN EN ISO 7887**, Ausgabe:1994-12

Wasserbeschaffenheit - **Untersuchung und Bestimmung der Färbung** (ISO 7887:1994); Deutsche Fassung EN ISO 7887:1994

**DIN EN ISO 7027**, Ausgabe:2000-04

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der Trübung** (ISO 7027:1999); Deutsche Fassung EN ISO 7027:1999

**DIN EN 1622**, Ausgabe:1998-01

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Geruchsschwellenwerts (TON) und des Geschmacksschwellenwerts (TFN)**; Deutsche Fassung EN 1622:1997

**ISO 10523**, Ausgabe:1994-08

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des pH-Wertes**

**DIN EN 27888**, Ausgabe:1993-11

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit** (ISO 7888:1985); Deutsche Fassung EN 27888:1993

#### 5.4.2.3 Anionen

##### 5.4.2.3.1 Deutsche Industrie Normen (Gruppe D)

**DIN 38405-1**, Ausgabe:1985-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung der Chlorid-Ionen** (D 1)

**DIN 38405-4**, Ausgabe:1985-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung von Fluorid** (D 4)

**DIN 38405-5**, Ausgabe:1985-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung der Sulfat-Ionen** (D5)

**DIN 38405-7**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D) - Teil 7: **Bestimmung von Cyaniden in gering belastetem Wasser** mit Ionenchromatographie oder potentiometrischer Titration (D 7)

- DIN 38405-9**, Ausgabe:1979-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung des Nitrat-Ions** (D 9)
- DIN 38405-13**, Ausgabe:1981-02  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung von Cyaniden** (D 13)
- DIN 38405-14**, Ausgabe:1988-12  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung von Cyaniden in Trinkwasser, gering belastetem Grund- und Oberflächenwasser** (D 14)
- DIN 38405-17**, Ausgabe:1981-03  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung von Borat-Ionen** (D 17)
- DIN 38405-21**, Ausgabe:1990-10  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Photometrische Bestimmung von gelöster Kieselsäure** (D 21)
- DIN 38405-23**, Ausgabe:1994-10  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 23: **Bestimmung von Selen** mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (D 23)
- DIN 38405-24**, Ausgabe:1987-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Photometrische Bestimmung von Chrom(VI)** mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24)
- DIN 38405-26**, Ausgabe:1989-04  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids** (D 26)
- DIN 38405-27**, Ausgabe:1992-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); **Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid** (D 27)
- DIN 38405-29**, Ausgabe:1994-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 29: **Photometrische Bestimmung von Nitrat** mit Sulfosalizylsäure (D 29); ISO 7890-3:1988, modifiziert
- DIN 38405-30**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-06  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 30: **Bestimmung von Orthophosphat-Phosphor und Gesamtphosphor** nach manuellen Aufschluß mit der Fließanalyse (D 30)

**DIN 38405-31**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 31: **Bestimmung von Chlorid** mit der Fließanalyse; FIA und CFA (D 31)

**DIN 38405-32**, Ausgabe:2000-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 32: **Bestimmung von Antimon** mittels Atomabsorptionsspektrometrie (D 32)

**DIN 38405-33**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 33: **Bestimmung von Iodid** mittels Photometrie (D 33)

#### 5.4.2.3.2 Internationale Normen

**DIN EN ISO 10304-1**, Ausgabe:1995-04

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat** mittels Ionenchromatographie - Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1:1992); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:1995

**DIN EN ISO 10304-2**, Ausgabe:1996-11

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 2: **Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser** (ISO 10304-2:1995); Deutsche Fassung EN ISO 10304-2:1996

**DIN EN ISO 10304-3**, Ausgabe:1997-11

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 3: **Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat** (ISO 10304-3:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10304-3:1997

**ISO 10304-1**, Ausgabe:1992-11

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Phosphat(ortho-), Bromid, Nitrat und Sulfat** mit der Flüssigkeits-Ionenchromatographie; Teil 1: Verfahren für gering belastetes Wasser

**ISO 10304-2**, Ausgabe:1995-04

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mit der Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 2: **Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat** in Abwasser

**ISO 10304-3**, Ausgabe:1997-08

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 3: **Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat**

**DIN EN ISO 10304-4**, Ausgabe:1999-07

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 4: **Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser** (ISO 10304-4:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10304-4:1999

- ISO 9297**, Ausgabe:1989-11  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Chlorid**; Silbernitrat-Titration mit Chromat-Indikator (Verfahren nach Mohr)
- ISO 15682**, Ausgabe:2000-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Chlorid** mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion
- DIN EN ISO 13395**, Ausgabe:1996-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden** mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 13395:1996); Deutsche Fassung EN ISO 13395:1996
- ISO 7890-1**, Ausgabe:1986-01  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Nitrat**; Teil 1: Spektrometrisches Verfahren mit 2,6-Dimethylphenol
- ISO 7890-2**, Ausgabe:1986-01  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Nitrat**; Teil 2: Spektrometrisches Verfahren mit 4-Fluorphenol nach Destillation
- ISO 7890-3**, Ausgabe:1988-12  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Nitrat**; Teil 3: Spektrometrisches Verfahren mit Sulfosalicylsäure
- DIN EN 26777**, Ausgabe:1993-04  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Nitrit**; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984); Deutsche Fassung EN 26777:1993
- ISO 13395**, Ausgabe:1996-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitritstickstoff und Nitratstickstoff und der Summe von beiden** mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion
- ISO 10359-1**, Ausgabe:1992-12  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Fluorid**; Teil 1: Elektrochemisches Verfahren für Trinkwasser und gering belastetes Wasser
- ISO 10359-2**, Ausgabe:1994-10  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Fluorid** - Teil 2: Bestimmung von anorganisch gebundenem Gesamtfluorid nach Aufschluß und Destillation
- ISO 9280**, Ausgabe:1990-11  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Sulfat**; Gravimetrisches Verfahren mit Bariumchlorid
- ISO 10530**, Ausgabe:1992-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von gelöstem Sulfid**; Photometrisches Verfahren mit Methylenblau
- ISO 13358**, Ausgabe:1997-10  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des leicht freisetzbaren Sulfids**
- ISO 6703-1**, Ausgabe:1984-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Cyanid**; Teil 1: Bestimmung des Gesamtcyanids

- ISO 6703-2**, Ausgabe:1984-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Cyanid**; Teil 2: Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids
- ISO 6703-3**, Ausgabe:1984-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Cyanid**; Teil 3: Bestimmung des Cyanchlorids
- ISO 6703-4**, Ausgabe:1985-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Cyanid**; Teil 4: Bestimmung des Cyanids mittels Diffusion beim pH-Wert 6
- DIN EN ISO 14403**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des gesamten Cyanids und des freien Cyanids** mit der kontinuierlichen Fließanalytik (ISO/DIS-14403:1998); Deutsche Fassung prEN ISO 14403:1998
- DIN EN 1189**, Ausgabe:1996-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Phosphor** - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat; Deutsche Fassung EN 1189:1996
- ISO 6878**, Ausgabe:1998-08  
Wasserbeschaffenheit - Photometrische **Bestimmung von Phosphor** mittels Ammoniummolybdat
- ISO 9390**, Ausgabe:1990-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Borat**; Spektrometrisches Verfahren mit Azomethine-H
- ISO/DIS 15061**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-09  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von gelöstem Bromat** - Verfahren mittels Ionenchromatographie
- ISO/DIS 16264**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von gelösten Silicaten** mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und photometrischer Detektion

#### 5.4.2.4 Kationen

##### 5.4.2.4.1 Deutsche Industrie Normen (Gruppe E)

- DIN 38406-33**, Ausgabe:2000-06  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 33: **Bestimmung von Mangan mittels Atomabsorptionsspektrometrie** (E 33)
- DIN 38406-1**, Ausgabe:1983-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Eisen** (E 1)
- DIN 38406-2**, Ausgabe:1983-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Mangan** (E 2)

- DIN 38406-5**, Ausgabe:1983-10  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs** (E 5)
- DIN 38406-6**, Ausgabe:1998-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 6: **Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** (E 6)
- DIN 38406-7**, Ausgabe:1991-09  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** (E 7)
- DIN 38406-8**, Ausgabe:1980-10  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Zink** (E 8)
- DIN 38406-9**, Ausgabe:1989-02  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Photometrische Bestimmung von Aluminium** (E 9)
- DIN 38406-11**, Ausgabe:1991-09  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** (E 11)
- DIN 38406-13**, Ausgabe:1992-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme** (E 13)
- DIN 38406-14**, Ausgabe:1992-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme** (E 14)
- DIN 38406-16**, Ausgabe:1990-03  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von 7 Metallen (Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel, Cobalt) mittels Voltammetrie** (E 16)
- DIN 38406-18**, Ausgabe:1990-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung des gelösten Silbers durch Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrföfen** (E 18)
- DIN 38406-21**, Ausgabe:1980-09  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von neun Schwermetallen (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Tl, Zn) nach Anreicherung durch Extraktion** (E 21)

**DIN 38406-24**, Ausgabe:1993-03

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); **Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** (E 24)

**DIN 38406-26**, Ausgabe:1997-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 26: **Bestimmung von Thallium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) im Graphitrohrföfen** (E 26)

**DIN 38406-28**, Ausgabe:1998-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 28: **Bestimmung von gelöstem Barium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** (E 28)

**DIN 38406-29**, Ausgabe:1999-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 29: **Bestimmung von 61 Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)** (E 29)

**DIN 38406-32**, Ausgabe:2000-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Kationen (Gruppe E) - Teil 32: **Bestimmung von Eisen mittels Atomabsorptionsspektrometrie** (E 32)

#### 5.4.2.4.2 Internationale Normen

**DIN EN ISO 11885**, Ausgabe:1998-04

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie** (ISO 11885:1996); Deutsche Fassung EN ISO 11885:1997

**DIN EN ISO 14911**, Ausgabe:1999-12

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der gelösten Kationen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup>** mittels Ionenchromatographie - Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998); Deutsche Fassung EN ISO 14911:1999

**ISO 8288**, Ausgabe:1986-03

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei**; Flammenatomabsorptionsspektrometrisches Verfahren

**DIN EN ISO 15587-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-12

Wasserbeschaffenheit - **Aufschluß für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser** - Teil 1: **Königswasser-Aufschluß** (ISO/DIS 15587-1:1999); Deutsche Fassung prEN ISO 15587-1:1999

**DIN EN ISO 15587-2**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-12

Wasserbeschaffenheit - **Aufschluß für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser** - Teil 2: **Salpetersäure-Aufschluß** (ISO/DIS 15587-2:1999); Deutsche Fassung prEN ISO 15587-2:1999



- DIN EN ISO 12020**, Ausgabe:2000-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Aluminium** - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 12020:1997); Deutsche Fassung EN ISO 12020:2000
- DIN ISO 10566**, Ausgabe:1999-04  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Aluminium** - Photometrisches Verfahren mittels Pyroatechinviolett (ISO 10566:1994)
- DIN EN ISO 11732**, Ausgabe:1997-09  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Ammoniumstickstoff** mit der Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 11732:1997); Deutsche Fassung EN ISO 11732:1997
- ISO 6853**, Ausgabe:1987-12  
Photographie; Photographische Abwässer; **Bestimmung des Ammoniumstickstoffs**; Mikrodiffusionsmethode
- ISO 5664**, Ausgabe:1984-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Ammonium**: Destillations- und Titrationsverfahren
- ISO 6778**, Ausgabe:1984-06  
Wassergüte; **Bestimmung von Ammonium**; Potentiometer-Methode
- ISO 7150-1**, Ausgabe:1984-06  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Ammonium**; Teil 1: Manuelles spektrometrisches Verfahren
- ISO 7150-2**, Ausgabe:1986-12  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Ammonium**; Teil 2: Automatisches spektrometrisches Verfahren
- DIN EN 26595**, Ausgabe:1993-01  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Arsen**; Photometrisches Verfahren mit Silberdiethyldithiocarbamat (ISO 6595:1982); Deutsche Fassung EN 26595:1992
- DIN EN ISO 11969**, Ausgabe:1996-11  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Arsen** - Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren) (ISO 11969:1996); Deutsche Fassung EN ISO 11969:1996
- ISO 6595**, Ausgabe:1982-09  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des Gesamtarsens**; spektralfotometrisches Verfahren mit Silberdiethyldithiocarbamat
- DIN EN ISO 5961**, Ausgabe:1995-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Cadmium** durch Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 5961:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5961:1995
- DIN EN ISO 7980**, Ausgabe:2000-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Calcium und Magnesium** - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 7980:1986); Deutsche Fassung EN ISO 7980:2000

- ISO 6059**, Ausgabe:1984-06  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Summe an Calcium und Magnesium**; maßanalytisches Verfahren mit EDTA
- ISO 6058**, Ausgabe:1984-06  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des Calciumgehaltes**; maßanalytisches Verfahren mit EDTA
- DIN ISO 9964-3**, Ausgabe:1996-08  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Natrium und Kalium** - Teil 3: Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Flammenphotometrie (ISO 9964-3:1993)
- ISO 9964-1**, Ausgabe:1993-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Natrium und Kalium**; Teil 1: Bestimmung von **Natrium** mittels Atomabsorptionsspektrometrie
- ISO 9964-2**, Ausgabe:1993-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Natrium und Kalium**; Teil 2: Bestimmung von **Kalium** mittels Atomabsorptionsspektrometrie
- ISO 9964-3**, Ausgabe:1993-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Natrium und Kalium**; Teil 3: Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Flammenphotometrie
- DIN EN 1233**, Ausgabe:1996-08  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Chrom** - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie; Deutsche Fassung EN 1233:1996
- ISO 9174**, Ausgabe:1998-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Chrom** - Atomabsorptionsspektrometrische Verfahren
- ISO 6332**, Ausgabe:1988-02  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Eisen**; spektrometrisches Verfahren mit 1,10-Phenanthrolin
- ISO 6333**, Ausgabe:1986-03  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Mangan**; Spektrometrisches Verfahren mit Formaldoxim
- DIN EN 1483**, Ausgabe:1997-08  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Quecksilber**; Deutsche Fassung EN 1483:1997
- ISO 5666**, Ausgabe:1999-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Quecksilber**
- DIN EN 13506**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Quecksilber** mittels Atomfluoreszenzspektrometrie; Deutsche Fassung prEN 13506:1999
- DIN EN 12338**, Ausgabe:1998-10  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Quecksilber** - Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamierung; Deutsche Fassung EN 12338:1998
- ISO/DIS 16590**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-02  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Quecksilber** - Verfahren nach Anreicherung durch Amalgamierung

#### 5.4.2.5 Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen

##### 5.4.2.5.1 Deutsche Industrie Normen (Gruppe H)

**DIN 38409-1**, Ausgabe:1987-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H); **Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrat trockenrückstandes und des Glührückstandes** (H 1)

**DIN 38409-2**, Ausgabe:1987-03

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes** (H 2)

**DIN 38409-6**, Ausgabe:1986-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Härte eines Wassers** (H 6)

**DIN 38409-7**, Ausgabe:1979-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), **Bestimmung der Säure- und Basekapazität** (H 7)

**DIN 38409-8**, Ausgabe:1984-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX)** (H 8)

**DIN 38409-9**, Ausgabe:1980-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe in Wasser und Abwasser** (H 9)

**DIN 38409-10**, Ausgabe:1980-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung der Massenkonzentration der absetzbaren Stoffe in Wasser und Abwasser** (H 10)

**DIN 38409-13**, Ausgabe:1981-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Trinkwasser** (H 13-1 bis 3)

**DIN 38409-15**, Ausgabe:1987-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); **Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Hydrogenperoxid) und seinen Addukten** (H 15)

- DIN 38409-16**, Ausgabe:1984-06  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung des Phenol-Index** (H 16)
- DIN 38409-17**, Ausgabe:1981-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung von schwerflüchtigen, lipophilen Stoffen** (Siedepunkte<250 °C) (H 17)
- DIN 38409-18**, Ausgabe:1981-02  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung von Kohlenwasserstoffen** (H 18)
- DIN 38409-19**, Ausgabe:1986-02  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung der direkt abscheidbaren lipophilen Leichtstoffe** (H 19)
- DIN 38409-20**, Ausgabe:1989-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung der disulfidblau-aktiven Substanzen** (H 20)  
Norm-Entwurf)
- DIN 38409-22**, Ausgabe:1999-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H) - Teil 22: **Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX)** (H 22).
- DIN 38409-23**, Ausgabe:1980-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen** (H 23).
- DIN 38409-26**, Ausgabe:1989-05  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex  $I_{\text{BIK}}$**  (H 26)
- DIN 38409-27**, Ausgabe:1992-07  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs  $TN_b$**  (H 27)
- DIN 38409-28**, Ausgabe:1992-04  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung von gebundenem Stickstoff**; Verfahren nach Reduktion mit Devardascher Legierung und katalytischem Aufschluß (H 28)

**DIN 38409-41**, Ausgabe:1980-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l** (H 41)

**DIN 38409-43**, Ausgabe:1981-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB); Kurzzeitverfahren** (H 43)

**DIN 38409-44**, Ausgabe:1992-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H); **Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich 5 bis 50 mg/l** (H 44)

#### 5.4.2.5.2 Internationale Normen

**DIN EN 872**, Ausgabe:1996-03

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung suspendierter Feststoffe** - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter; Deutsche Fassung EN 872:1996

**ISO 11923**, Ausgabe:1997-02

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der Schwebstoffe** mittels Filtration durch ein Glasfaserfilter

**DIN EN ISO 9963-1**, Ausgabe:1996-02

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Alkalinität - Teil 1: **Bestimmung der gesamten und der zusammengesetzten Alkalinität** (ISO 9963-1:1994); Deutsche Fassung EN ISO 9963-1:1995

**DIN EN ISO 9963-2**, Ausgabe:1996-02

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Alkalinität - Teil 2: **Bestimmung der Carbonatalkalinität** (ISO 9963-2:1994); Deutsche Fassung EN ISO 9963-2:1995

**DIN EN 13577**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-07

Wassergüte - **Bestimmung des angreifenden Kohlendioxidgehalts**; Deutsche Fassung prEN 13577:1999

**DIN EN 25813**, Ausgabe:1993-01

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des gelösten Sauerstoffs**; Iodometrisches Verfahren (ISO 5813:1983); Deutsche Fassung EN 25813:1992

**DIN EN 25814**, Ausgabe:1992-11

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des gelösten Sauerstoffs**; Elektrochemisches-Verfahren (ISO 5814:1990); Deutsche Fassung EN 25814:1992

**DIN EN ISO 11905-1**, Ausgabe:1998-08

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Stickstoff** - Teil 1: Bestimmung von Stickstoff nach oxidativem Aufschluß mit Peroxodisulfat (ISO 11905-1:1997); Deutsche Fassung EN ISO 11905-1:1998

- DIN V ENV 12260**, (Vornorm) Ausgabe:1996-06  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Stickstoff** - Bestimmung von gebundenem Stickstoff nach Verbrennung und Oxidation zu Stickstoffdioxid und Chemolumineszenz-Detektion; Deutsche Fassung ENV 12260:1996
- DIN EN 25663**, Ausgabe:1993-11  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs**; Verfahren nach Aufschluß mit Selen (ISO 5663:1984); Deutsche Fassung EN 25663:1993
- ISO 10048**, Ausgabe:1991-11  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von Stickstoff**; Kjeldahl-Verfahren nach Reduktion mit Devarda'scher Legierung
- DIN EN ISO 8467**, Ausgabe:1995-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Permanganat-Index** (ISO 8467:1993); Deutsche Fassung EN ISO 8467:1995
- DIN EN 1484**, Ausgabe:1997-08  
Wasseranalytik - **Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)**; Deutsche Fassung EN 1484-1997
- DIN EN 1485**, Ausgabe:1996-11  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)**; Deutsche Fassung EN 1485:1996
- ISO 9562**, Ausgabe:1998-10  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)**
- DIN EN ISO 9377-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index** - Teil 1: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gravimetrie (ISO/DIS 9377-1:2000); Deutsche Fassung prEN ISO 9377-1:2000
- DIN EN ISO 9377-4**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index** - Teil 4: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie (ISO/DIS 9377-4:1999); Deutsche Fassung prEN ISO 9377-4:1999
- DIN EN ISO 14402**, Ausgabe:1999-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Phenolindex** mit der Fließanalytik (FIA und CFA) (ISO 14402:1999); Deutsche Fassung EN ISO 14402:1999
- ISO 6439**, Ausgabe:1990-05  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Phenolzahl**; spektrometrische Verfahren mit 4-Aminoantipyrin nach Destillation
- ISO 6060**, Ausgabe:1989-10  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des chemischen Sauerstoffverbrauchs**
- DIN EN 1899-1**, Ausgabe:1998-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB<sub>n</sub>)** - Teil 1: Verdünnungs- und Impfverfahren mit Zugabe von Allylthioharnstoff (ISO 5815:1989, modifiziert); Deutsche Fassung EN 1899-1:1998

- DIN EN 1899-2**, Ausgabe:1998-05  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB<sub>n</sub>)** - Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben (ISO 5815:1989, modifiziert); Deutsche Fassung EN 1899-2:1998
- ISO 5815**, Ausgabe:1989-08  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach 5 Tagen (BOD<sub>5</sub>)**; Verdünnungs- und Keimverfahren
- DIN EN ISO 7827**, Ausgabe:1996-04  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wäßrigen Medium** - Verfahren mittels Analyse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (ISO 7827:1994); Deutsche Fassung EN ISO 7827:1995
- DIN EN ISO 9408**, Ausgabe:1999-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wäßrigen Medium** über die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer (ISO 9408:1999); Deutsche Fassung EN ISO 9408:1999
- DIN EN ISO 10707**, Ausgabe:1998-03  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe in einem wäßrigen Medium** - Verfahren mittels Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (geschlossener Flaschentest) (ISO 10707:1994); Deutsche Fassung EN ISO 10707:1997
- DIN EN ISO 11733**, Ausgabe:1998-11  
Wasserbeschaffenheit - **Untersuchung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem aquatischen Medium** - Belebtschlamm-Simulationstest (ISO 11733:1995); Deutsche Fassung EN ISO 11733:1998
- DIN EN ISO 9887**, Ausgabe:1994-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wäßrigen Medium** - Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest (SCAS) (ISO 9887:1992); Deutsche Fassung EN ISO 9887:1994
- DIN EN ISO 9888**, Ausgabe:1999-11  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wäßrigen Medium** - Statischer Test (Zahn-Wellens-Test) (ISO 9888:1999); Deutsche Fassung EN ISO 9888:1999
- ISO 14593**, Ausgabe:1999-03  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit organischer Substanzen im wäßrigen Medium** - Verfahren mittels Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs in geschlossenen Flaschen (CO<sub>2</sub> Headspace-Test)
- DIN EN 903**, Ausgabe:1994-01  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS** (ISO 7875-1:1984, modifiziert); Deutsche Fassung EN 903:1993

ISO 9439, Ausgabe:1999-03

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit organischer Substanzen im wäßrigen Medium** mittels Analyse des freigesetzten Kohlenstoffdioxids

ISO 7875-1, Ausgabe:1996-12

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen** - Teil 1: Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS

ISO 7875-2, Ausgabe:1984-12

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen** - Teil 2: Bestimmung nichtionischer oberflächenaktiver Stoffe mittels Dragendorff-Reagens

ISO 9696, Ausgabe:1992-12

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in salzarmem Wasser**; Bestimmung in dicken Schichten

ISO 9697, Ausgabe:1992-12

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivität** in salzarmem Wasser

ISO 9698, Ausgabe:1989-12

Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium**; Bestimmung mit einem Flüssigkeitsszintillationszähler

#### 5.4.2.6 **Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Organische Verbindungen)**

##### 5.4.2.6.1 **Deutsche Industrie Normen (Gruppe F)**

DIN 38407-2, Ausgabe:1993-02

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; **Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)**; Gaschromatographische **Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)**

DIN 38407-3, Ausgabe:1998-07

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - **Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)** - Teil 3: Gaschromatographische **Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3)**

DIN V 38407-6, (Vornorm) Ausgabe:1995-04

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - **Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)** - Teil 6: **Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff- und Phosphorverbindungen** mittels Gaschromatographie nach Anreicherung durch Fest-Flüssig-Extraktion (F 6)



**DIN 38407-8**, Ausgabe:1995-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 8: **Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F 8)

**DIN 38407-9**, Ausgabe:1991-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F); **Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten** mittels Gaschromatographie (F 9)

**DIN V 38407-11**, (Vornorm) Ausgabe:1995-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 11: **Bestimmung ausgewählter organischer Pflanzenbehandlungsmittel** mittels Automated-Multiple-Development (AMD)-Technik (F 11)

**DIN 38407-13**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 13: Verfahren zur **Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen** mittels Gaschromatographie (F 13)

**DIN 38407-14**, Ausgabe:1994-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsame erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 14: **Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren** mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14)

**DIN 38407-16**, Ausgabe:1999-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 16: **Bestimmung von Anilin-Derivaten** mittels Gaschromatographie (F 16)

**DIN 38407-17**, Ausgabe:1999-02

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 17: **Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen** mittels Gaschromatographie (F 17)

**DIN 38407-18**, Ausgabe:1999-05

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 18: **Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F 18)

**DIN 38407-19**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 19: Gaschromatographische **Bestimmung von ausblasbaren organischen Verbindungen (AOV)** nach vorheriger Anreicherung auf einer Falle (F 19)

**DIN 38407-21**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 21: **Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen** durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion (F 21)

**DIN 38407-7**, Ausgabe:2000-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 7: **Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** in Trink- und Mineralwasser mittels Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) (F 7)

**DIN 38407-20**, Ausgabe:2000-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 20: **Bestimmung von Bentazon, Bromoxynil und 8 ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäuren** mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 20)

**DIN 38407-22**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 22: **Bestimmung von Glyphosat und Aminomethylphosphonsäure (AMPA) in Wasser** durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC), Nachsäulenderivatisierung und Fluoreszenzdetektion (F 22)

**DIN 38407-25**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 25: **Bestimmung von Dalapon, Trichloressigsäure und ausgewählten weiteren Halogenessigsäuren** mittels Gaschromatographie (GC-ECD und/oder GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 25)

#### 5.4.2.6.2 Internationale Normen

**DIN EN 12673**, Ausgabe:1999-05

Wasserbeschaffenheit - **Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser**; Deutsche Fassung EN 12673:1998

**ISO 10695**, Ausgabe:2000-04

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff- und Phosphorverbindungen** - Gaschromatographische Verfahren

**DIN EN 12918**, Ausgabe:1999-11

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser** mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse; Deutsche Fassung EN 12918:1999

- DIN EN ISO 10301**, Ausgabe:1997-08  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe** - Gaschromatographische Verfahren (ISO 10301:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10301:1997
- ISO 11423-1**, Ausgabe:1997-06  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten** - Teil 1: Gaschromatographisches Verfahren nach Dampfraumanalyse
- ISO 11423-2**, Ausgabe:1997-06  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten** - Teil 2: Verfahren mit Extraktion und Gaschromatographie
- ISO 8165-1**, Ausgabe:1992-01  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung ausgewählter einwertiger Phenole**; Teil 1: Gaschromatographisches Verfahren nach Anreicherung durch Extraktion
- ISO 8165-2**, Ausgabe:1999-07  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung ausgewählter Phenole** - Teil 2: Verfahren mittels Derivatisierung und Gaschromatographie
- ISO/DIS 17495**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-12  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung ausgewählter Nitrophenole** - Verfahren mittels Festphasenextraktion und Gaschromatographie massenspektrometrischer Detektion
- ISO/DIS 17993**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-02  
Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** in Wasser mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion
- ISO/DIS 7981-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1989-11  
Wasserbeschaffenheit; **Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen**; Teil 1: Dünnschichtchromatographisches Verfahren
- ISO/DIS 7981-2**, Ausgabe:1989-11  
Wasserbeschaffenheit (Norm-Entwurf); **Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen**; Teil 2: Verfahren unter Verwendung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie
- 5.4.2.7 Gasförmige Bestandteile**
- DIN 38408-3**, Ausgabe:1993-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); **Bestimmung von Ozon** (G 3)
- DIN 38408-5**, Ausgabe:1990-06  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); **Bestimmung von Chlordioxid** (G 5)
- DIN 38408-23**, Ausgabe:1987-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); **Bestimmung des Sauerstoffsättigungsindex** (G 23)

**DIN V 38408-24**, (Vornorm) Ausgabe:1987-08

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); **Bestimmung der spontanen Sauerstoffzehrung (G 24)**

#### **5.4.2.8 Schlamm und Sedimente (Gruppe S)**

**DIN 38414-2**, Ausgabe:1985-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S 2)**

**DIN 38414-3**, Ausgabe:1985-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S 3)**

**DIN 38414-4**, Ausgabe:1984-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)**

**DIN 38414-6**, Ausgabe:1986-04

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate (S 6)**

**DIN 38414-7**, Ausgabe:1983-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S 7)**

**DIN 38414-8**, Ausgabe:1985-06

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung des Faulverhaltens (S 8)**

**DIN 38414-9**, Ausgabe:1986-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (S 9)**

**DIN 38414-10**, Ausgabe:1981-09

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung des Schlammvolumenanteils und des Schlammindex (S 10)**

**DIN 38414-11**, Ausgabe:1987-08

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Probenahme von Sedimenten (S 11)**

- DIN 38414-12**, Ausgabe:1986-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung von Phosphor in Schlämmen und Sedimenten** (S 12)
- DIN 38414-13**, Ausgabe:1992-03  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Nachweis von Salmonellen in entseuchten Klärschlämmen** (S 13)
- DIN 38414-15**, Ausgabe:1990-06  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung der spezifischen Rest-Beta-Aktivität  $a_R$  in Schlamm, Sediment und Schwebstoffen** (S 15)
- DIN 38414-17**, Ausgabe:1989-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung von ausblasbaren und extrahierbaren, organisch gebundenen Halogenen** (S 17)
- DIN 38414-18**, Ausgabe:1989-11  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); **Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX)** (S 18)
- DIN 38414-19**, Ausgabe:1999-12  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 19: **Bestimmung der wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren** (S 19)
- DIN 38414-20**, Ausgabe:1996-01  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: **Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB)** (S 20)
- DIN 38414-21**, Ausgabe:1996-02  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 21 : **Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion** (S 21)
- DIN 38414-22**, Ausgabe:2000-09  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 22 : **Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes** (S 22)
- DIN 38414-23**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-03  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 23: **Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion** (S 23)

**DIN 38414-24**, Ausgabe:2000-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 24: **Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF)** (S 24)

### **5.4.3 Untersuchung von Bodenproben**

#### **5.4.3.1 Allgemeine Angaben(Begriffe, Probenahme und –behandlung)**

##### **5.4.3.1.1 Deutsche Industrie Normen**

**DIN ISO 11259**, Ausgabe:2000-08

Bodenbeschaffenheit - **Vereinfachte Bodenbeschreibung** (ISO 11259:1998)

**DIN ISO 14688**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-01

Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Klassifizierung von Böden** (ISO/CD 14688:1995)

**DIN ISO 14689**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-01

Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Beschreibung von Fels** (ISO/CD 14689:1995)

**DIN 4220**, Ausgabe:1998-07

Bodenkundliche Standortbeurteilung - **Kennzeichnung, Klassifizierung und Ableitung von Bodenkennwerten** (normative und nominale Skalierungen)

**DIN 19682-10**, Ausgabe:1998-12

Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Felduntersuchungen - Teil 10: **Beschreibung und Beurteilung des Bodengefüges**

**DIN ISO 11074-1**, Ausgabe:1997-06

Bodenbeschaffenheit - Wörterbuch - Teil 1: **Begriffe und Definitionen aus dem Bereich Bodenschutz und Bodenkontamination** (ISO 11074-1:1996)

**DIN ISO 11074-2**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-10

Bodenbeschaffenheit - Wörterbuch - Teil 2: **Begriffe und Definitionen zur Probenahme** (ISO/DIS 11074-2:1997)

**DIN ISO 10381-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02

Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 1: **Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen** (ISO/DIS 10381-1:1995)

**DIN ISO 10381-2**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02

Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 2: **Anleitung für Probenahmeverfahren** (ISO/DIS 10381-2:1995)

- DIN ISO 10381-3**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02  
Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 3: **Anleitung zur Sicherheit**  
(ISO/DIS 10381-3:1995)
- DIN ISO 10381-4**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02  
Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 4: **Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von natürlichen, naturnahen und Kulturstandorten** (ISO/DIS 10381-4:1995)
- DIN ISO 10381-5**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-12  
Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 5: **Anleitung für das Vorgehen bei der Untersuchung von Bodenkontaminationen auf urbanen und industriellen Standorten** (ISO/DIS 10381-5)
- DIN ISO 10381-6**, Ausgabe:1997-05  
Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 6: **Anleitung zur Entnahme, Behandlung und Lagerung von Boden für die Bestimmung aerober mikrobieller Prozesse unter Laboratoriumsbedingungen** (ISO 10381-6:1993)
- DIN ISO 11464**, Ausgabe:1996-12  
Bodenbeschaffenheit - **Probenvorbereitung für physikalisch-chemische Untersuchungen** (ISO 11464:1994)
- DIN ISO 14507**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02  
Bodenbeschaffenheit - **Probenvorbereitung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden** (ISO/DIS 14507)
- ISO 11266**, Ausgabe:1994-09  
Bodenbeschaffenheit - **Anleitung für Laboruntersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im Boden bei aeroben Bedingungen**
- DIN 4030-1**, Ausgabe:1991-06  
**Beurteilung betonangreifender Wässer**, Böden und Gase; Grundlagen und Grenzwerte
- DIN 4030-2**, Ausgabe:1991-06  
**Beurteilung betonangreifender Wässer**, Böden und Gase; Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben

#### **5.4.3.1.2 Internationale Normen**

- ISO/DIS 14688**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-10  
Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Klassifizierung von Böden**
- ISO/DIS 14689**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-10  
Geotechnik im Bauingenieurwesen - **Bestimmung und Beschreibung von Fels**
- ISO/DIS 15176**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-05  
Bodenbeschaffenheit - **Charakterisierung von Bodenaushub und anderem Bodenmaterial zur Verwertung**

**ISO/DIS 15709**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-05

Bodenbeschaffenheit - **Bodenwasser und ungesättigte Zone** - Begriffe, Symbole und theoretische Grundlagen

**ISO/DIS 15903**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:2000-03

Bodenbeschaffenheit - **Angabe von Boden- und Standortinformationen**

**ISO 10381-6**, Ausgabe:1993-11

Bodenbeschaffenheit; **Probenahme**; Teil 6: **Anleitung zur Probenahme, Behandlung und Lagerung von Boden für die Bestimmung aerober mikrobieller Prozesse unter Laborbedingungen**

#### 5.4.3.1.3 Normen-Taschenbücher

**Handbuch der Bodenuntersuchung**, Loseblattwerk **Terminologie, Verfahrensvorschriften und Datenblätter. Physikalische, chemische, biologische Untersuchungsverfahren**. Gesetzliche Regelwerke, Grundwerk, Ausgabe:2000-03, Ordner

**DD 175**, Ausgabe:1988-03-31

**Leitfaden zur Identifizierung möglicherweise verseuchter Boeden und Bodenuntersuchungen**

#### 5.4.3.2 Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen

##### 5.4.3.2.1 Deutsche Industrie Normen

**DIN 18121-1**, Ausgabe:1998-04

Untersuchung von Bodenproben - **Wassergehalt** - Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung

**DIN 18121-2**, Ausgabe:1989-09

Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte; **Wassergehalt**; Bestimmung durch Schnellverfahren

**DIN 18121-2**, (Kurzverfahren) Ausgabe:2000-05

Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - **Wassergehalt** - Bestimmung durch Schnellverfahren

**DIN ISO 11461**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1993-07

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung des Wassergehaltes des Bodens** auf Grundlage des Volumens; Gravimetrisches Verfahren; Identisch mit ISO/DIS 11461:1992

**DIN ISO 11465**, Ausgabe:1996-12

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts** auf Grundlage der Masse - Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)

**DIN 18122-1**, Ausgabe:1997-07

Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen) - Teil 1: **Bestimmung der Fließ- und Ausrollgrenze**



- DIN 18122-2**, Ausgabe:2000-09  
Baugrund - Untersuchung von Bodenproben; Zustandsgrenzen  
(Konsistenzgrenzen) - Teil 2: **Bestimmung der Schrumpfgrenze**
- DIN 18123**, Ausgabe:1996-11  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Bestimmung der Korngrößenverteilung**
- DIN ISO 11277**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1994-06  
Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden**; Verfahren durch Sieben und Sedimentation nach Entfernen der löslichen Salze, der organischen Substanz und der Carbonate (ISO/DIS 11277:1994)
- DIN 18124**, Ausgabe:1997-07  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Bestimmung der Korndichte**  
- Kapillarpiknometer, Weithalspyknometer
- DIN ISO 11508**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1994-04  
Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung der Partikeldichte** (ISO/DIS 11508:1992)
- DIN 18125-1**, Ausgabe:1997-08  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Bestimmung der Dichte des Bodens** - Teil 1: **Laborversuche**
- DIN 18125-2**, Ausgabe:1999-08  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Bestimmung der Dichte des Bodens** - Teil 2: **Feldversuche**
- DIN 18126**, Ausgabe:1996-11  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Bestimmung der Dichte nichtbindiger Böden bei lockerster und dichtester Lagerung**
- DIN ISO 11272**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1994-01  
Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung der Trockenrohndichte** (ISO/DIS 11272:1992)
- DIN 18128**, Ausgabe:1990-11  
Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; **Bestimmung des Glühverlusts**
- DIN 18129**, Ausgabe:1996-11  
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Kalkgehaltsbestimmung**
- DIN 18130-1**, Ausgabe:1998-05  
Baugrund - Untersuchung von Bodenproben; **Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts** - Teil 1: **Laborversuche**
- DIN 18132**, Ausgabe:1995-12  
Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte - **Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens**
- DIN ISO 10390**, Ausgabe:1997-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des pH-Wertes** (ISO 10390:1994)
- DIN ISO 11265**, Ausgabe:1997-06  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit** (ISO 11265:1994 + ISO 11265:1994/Corr.1:1996)

**DIN ISO 11271**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1995-11

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Redox-Spannung** - Feldverfahren  
(ISO/CD 11271:1994)

#### **5.4.3.2 Internationale Normen**

**ISO 10573**, Ausgabe:1995-12

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Wassergehalts in der ungesättigten Zone** - Neutronensonden-Verfahren

**ISO 10390**, Ausgabe:1994-08

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des pH-Wertes.**

**ISO 11265**, Ausgabe:1994-10

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit**

**ISO 11265 Technical Corrigendum 1**, Ausgabe:1996-10

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit** - Technische Änderung 1

**ISO 11272**, Ausgabe:1998-07

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Trockenrohddichte**

**ISO 11274**, Ausgabe:1998-07

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens** - Laboratoriumsverfahren

**ISO 11277**, Ausgabe:1998-05

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden** - Verfahren mittels Sieben und Sedimentation

**ISO 11465**, Ausgabe:1993-12

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes** auf Grundlage der Masse; Gravimetrisches Verfahren

**ISO 11465 Technical Corrigendum 1**, Ausgabe:1994-05

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse**; Gravimetrisches Verfahren; Korrektur 1

**ISO 11508**, Ausgabe:1998-03

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Korndichte**

**ISO/DIS 11271**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-03

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Redoxpotentials** - Feldverfahren

**ISO/DIS 11461**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-05

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Wassergehalts des Bodens** als Volumenanteil unter Verwendung von Stechzylindern - Gravimetrisches Verfahren

### 5.4.3.3 Hydraulische Kenngrößen

DIN 19687, Ausgabe:1998-05

Bodenbeschaffenheit - **Berechnung der Sickerwasserrate aus dem Boden**

DIN ISO 11275, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und des Wasserrückhaltevermögens** -  
Evaporationsverfahren nach Wind (ISO/DIS 11275:1995)

DIN ISO 11276, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1993-12

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung des Druckpotentials**;  
Tensiometerverfahren (ISO/DIS 11276:1992)

DIN 19682-4, Ausgabe:1972-01

Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau;  
Felduntersuchungen, Bestimmung der Saugspannung mit dem Tensiometer

DIN ISO 11461, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1993-07

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung des Wassergehaltes des Bodens** auf  
Grundlage des Volumens; Gravimetrisches Verfahren; Identisch mit ISO/DIS  
11461:1992

ISO 11274, Ausgabe:1998-07

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens** -  
Laboratoriumsverfahren

ISO 11276, Ausgabe:1995-09

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Porenwasserdrucks** -  
Tensiometerverfahren

ISO/DIS 11275, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1995-09

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und der Wasserrückhalteigenschaften** -  
Evaporationsverfahren nach Wind

ISO/DIS 11461, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-05

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Wassergehalts des Bodens** als  
Volumenanteil unter Verwendung von Stechzylindern - Gravimetrisches  
Verfahren

### 5.4.3.4 Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen

DIN 18129, Ausgabe:1996-11

Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - **Kalkgehaltsbestimmung**

DIN EN 13639, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-10

**Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein**; Deutsche Fassung prEN 13639:1999

DIN V 19736, (Vornorm) Ausgabe:1998-10

Bodenbeschaffenheit - **Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser**

- DIN ISO 10694**, Ausgabe:1996-08  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung** (Elementaranalyse) (ISO 10694:1995)
- DIN ISO 10693**, Ausgabe:1997-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Carbonatgehaltes** - Volumetrisches Verfahren (ISO 10693:1995)
- DIN ISO 11260**, Ausgabe:1997-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung** unter Verwendung von Bariumchloridlösung (ISO 11260:1994 und ISO 11260 Internationale Änderung 1:1996)
- DIN ISO 13536**, Ausgabe:1997-04  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität und der austauschbaren Kationen** unter Verwendung einer bei pH = 8,1 gepufferten Bariumchloridlösung (ISO 13536:1995)
- DIN ISO 14254**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-07  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Austauschacidität** unter Verwendung von Bariumchloridlösung (ISO/DIS 14254:1997)
- DIN ISO 11266**, Ausgabe:1997-05  
Bodenbeschaffenheit - Anleitung für Laboratoriumsuntersuchungen zur biologischen **Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im Boden unter aeroben Bedingungen** (ISO 11266:1994)
- DIN V 19735**, (Vornorm) Ausgabe:1999-02  
Bodenbeschaffenheit - **Ableitung von Konzentrationen im Bodenwasser aus ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten oder Eluatgehalten**
- DIN ISO 14238**, Ausgabe:1999-10  
Bodenbeschaffenheit - Biologische Verfahren - **Bestimmung der Stickstoffmineralisierung und -nitrifizierung in Böden und der Einflüsse von Chemikalien auf diese Prozesse** (ISO 14238:1997)
- ISO/TR 11046**, Ausgabe:1994-06  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Mineralölgehaltes** - Verfahren mittels Infrarot-Spektrometrie und gaschromatographisches Verfahren
- ISO 11269-1**, Ausgabe:1993-11  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung der Wirkungen von Schadstoffen auf die Bodenflora** - Teil 1: **Verfahren zur Messung der Wurzelwachstumshemmung**
- ISO 11269-2**, Ausgabe:1995-12  
Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Wirkung von Schadstoffen auf die Bodenflora - Teil 2: **Wirkung von Chemikalien auf Auflauf und Wachstum höherer Pflanzen**

#### 5.4.3.5 Elementarzusammensetzung

##### 5.4.3.5.1 Deutsche Industrie Normen

**DIN EN ISO 11885**, Ausgabe:1998-04

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von 33 Elementen** durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885:1996); Deutsche Fassung EN ISO 11885:1997

**DIN ISO 11047**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1995-06

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink** - Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (ISO/DIS 11047)

**DIN ISO 14870-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1996-02

Bodenbeschaffenheit - **Extraktion mobilisierbarer und mobiler Elementanteile** - Teil 1: **Extraktion von Cadmium, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Blei und Zink** mit DTPA (ISO/CD 14870-1:1995)

**DIN ISO 11466**, Ausgabe:1997-06

Bodenbeschaffenheit - **Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente** (ISO 11466:1995)

**DIN 19730**, Ausgabe:1997-06

Bodenbeschaffenheit - **Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung**

**DIN 19734**, Ausgabe:1999-01

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Chrom(VI)** in phosphatgepufferter Lösung

**DIN EN 1189**, Ausgabe:1996-12

Wasserbeschaffenheit - **Bestimmung von Phosphor** - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat; Deutsche Fassung EN 1189:1996

**DIN ISO 11048**, Ausgabe:1997-05

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von wasser- und säurelöslichem Sulfat** (ISO 11048:1995)

**DIN ISO 11261**, Ausgabe:1997-05

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Gesamt-Stickstoff** - Modifiziertes Kjeldahl-Verfahren (ISO 11261:1995).

**DIN ISO 11262**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1994-06

Bodenbeschaffenheit; **Bestimmung von Cyanid** (ISO/CD 11262:1993)

**DIN ISO 11263**, Ausgabe:1996-12

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Phosphor** - Spektrometrische Bestimmung des natriumhydrogencarbonatlöslichen Phosphors (ISO 11263:1994)

**DIN ISO 13878**, Ausgabe:1998-11

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs** durch trockene Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 13878:1998)

- DIN ISO 14255**, Ausgabe:1998-11  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitrat-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff und löslichem Gesamt-Stickstoff** in lufttrockenen Böden nach Extraktion mit Calciumchloridlösung (ISO 14255:1998)
- DIN ISO 14256**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1995-10  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammonium** in feldfrischen Böden unter Verwendung von Kaliumchlorid als Extraktionsmittel (ISO/CD 14256:1995)
- DIN ISO 15178**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-06  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Gesamt-Schwefelgehalts nach trockener Verbrennung** (ISO/DIS 15178:1998)

#### 5.4.3.5.2 Internationale Normen

- ISO 11047**, Ausgabe:1998-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink** - Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren
- ISO 11048**, Ausgabe:1995-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des wasserlöslichen und säurelöslichen Sulfatgehalts**
- ISO 11261**, Ausgabe:1995-03  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Gesamt-Stickstoff** - Modifiziertes Kjeldahl-Verfahren
- ISO 11263**, Ausgabe:1994-12  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Phosphor** - Spektrometrische Bestimmung von natriumhydrogencarbonatlöslichem Phosphor
- ISO 11466**, Ausgabe:1995-03  
Bodenbeschaffenheit - **Extraktion von in Königswasser löslichen Spurenelementen**
- ISO 13878**, Ausgabe:1998-03  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Gesamt-Stickstoff nach trockener Verbrennung** (Elementaranalyse)
- ISO 14255**, Ausgabe:1998-05  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitrat-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff und gesamtlöslichem Stickstoff** in lufttrockenen Böden nach Extraktion mit Calciumchloridlösung
- ISO/DIS 11262**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-02  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Cyaniden**
- ISO/DIS 14256-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1997-04  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammonium** in feldfrischen Böden nach Extraktion mit Kaliumchloridlösung - Teil 1: Manuelles Verfahren
- ISO/DIS 14869-1**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-02  
Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Gesamtgehalts von Spurenelementen** - Teil 1: Aufschluß mit Flußsäure und Perchlorsäure

**ISO/DIS 14869-2**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-02

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Gesamtgehalts von Spurenelementen** - Teil 2: Alkalischer Schmelzaufschluß

**ISO/DIS 14870**, Ausgabe:1997-08

Bodenbeschaffenheit - **Extraktion von Spurenelementen** mittels gepufferter DTPA-Lösung

**ISO/DIS 15178**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-02

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung des Gesamt-Schwefelgehalts** durch trockene Verbrennung

#### **5.4.3.6 Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Organische Verbindungen)**

**DIN ISO 10382**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-02

Bodenbeschaffenheit - **Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)** (ISO/CD 10382:1995)

**DIN ISO 13877**, Ausgabe:2000-01

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen** - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877:1998)

**DIN ISO 14154**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-06

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden** - Gaschromatographisches Verfahren (ISO/CD 14154:1998)

**ISO 13877**, Ausgabe:1998-09

Bodenbeschaffenheit - **Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Verfahren** mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

**ISO/DIS 15009**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1998-12

Bodenbeschaffenheit - **Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthalen und flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen** - Purge-und-Trap-Verfahren mit thermischer Desorption

**ISO/DIS 15473**, (Norm-Entwurf) Ausgabe:1999-12

Soil quality - **Guidance on laboratory testing for biodegradation of organic chemicals in soil under anaerobic conditions**

#### **5.4.4 Veröffentlichungen des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK)**

##### **5.4.4.1 DVWK-Merkblätter**

**DVWK-Merkblatt 214** 1989

**Dränfilter aus Kokosfasern für gütegesicherte Dränrohre**, 8 Seiten, DIN A4 ISBN 3-922671-57-8

**DVWK-Merkblatt 217** 1990

**Gewinnung von Bodenwasserproben mit Hilfe der Saugkerzen-Methode**, 16 Seiten, DIN A4 ISBN 3-922671-60-8

**DVWK-Merkblatt 218** 1990

**Beurteilung der Aussagekraft des Biochemischen Sauerstoffbedarfs**, 8 Seiten, DIN A4 ISBN 3-922671-61-6

**DVWK-Merkblatt 227** 1993

**Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern**, Teil I: Allgemeine Messgrößen, Nährstoffe, Spurenstoffe und anorganische Schadstoffe, biologische Kennwerte, 60 Seiten, DIN A4 ISBN 3-922671-68-3

**DVWK-Merkblatt 228** 1996

**Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern**, Teil II: Summenparameter für Kohlenstoffverbindungen und sauerstoffverbrauchende Substanzen, Mineralstoffe, organische Schadstoffe, hygienische Kennwerte, Teil III: Probenahmen für physikalisch-chemische Untersuchungen, 75 Seiten, DIN A4 ISBN 3-89554-032-3

**DVWK-Merkblatt 238** 1996

**Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen**, 134 Seiten, DIN A4 ISBN 3-89554-034-X

**DVWK-Merkblatt 245** 1997

**Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermessstellen**, 16 Seiten, DIN A4 ISBN 3-89554-041-2

**DVWK-Mitteilungen 20** 1990

**Einflüsse von Messstellenausbau und Pumpenmaterialien** auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe, 153 Seiten, 17 Abbildungen, 2 Tabellen, DIN A5 broschiert ISBN 3-924063-14-1



#### 5.4.4.2 DVWK-Regeln

**DVWK-Regeln 112** 1982

**Arbeitsanleitung zur Anwendung von Niederschlag-Abfluß-Modellen in kleinen Einzugsgebieten**, Teil I: Analyse. - Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin

**DVWK-Regeln 124** 1985

Niederschlag - **Starkregenauswertung nach Wiederkehrzeit und Dauer.** -, Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin

**DVWK-Regeln 128: Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben;** DK

556.32.001.5 Grundwasseruntersuchung; DK 543.3.053 Probenahme; Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin

**DVWK-Regeln 129** 1995

**Bodenkundliche Untersuchungen im Felde zur Ermittlung von Kennwerten zur Standortcharakterisierung**, Teil I: Ansprache der Böden, 42 Seiten, DIN A4  
ISBN 3-89554-024-2

#### 5.4.4.3 DVWK-Schriften

**DVWK-Schriften 57** 1983

**Einfluss der Landnutzung auf den Gebietswasserhaushalt.** - DVWK Schriften 57, Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin

**DVWK-Schriften 71** 1985

Beiträge zu **Oberflächenabfluß und Stoffabtrag bei künstlichen Starkniederschläge.** - Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin

**DVWK-Schriften 80** 1988

**Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers.**- Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin.

**DVWK-Schriften 84** 1989

**Grundwasser-Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte.** Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin.

**DVWK-Schriften 89** 1990

**Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten.** 216 S., Hamburg-Berlin (Parey).

**DVWK-Schriften 97** 1991

**Starkniederschläge in der Bundesrepublik Deutschland** - Erläuterungen und Ergänzungen zu KOSTRA., Verlag Paul Parey, Hamburg-Berlin

**DVWK-Schriften 98** 1991

**Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten** - Anwendbarkeit und Beurteilung, 244 Seiten, 95 Abbildungen, 36 Tabellen, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-014-5

**DVWK-Schriften 100** 1992

**Anwendung hydrogeochemischer Modelle** -, 356 Seiten, 77 Abbildungen, 24 Tabellen, 1 PC-Diskette, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-016-1

**DVWK-Schriften 104** 1993

**Stoffeintrag und Grundwasserbewirtschaftung**, 287 Seiten, 53 Abbildungen, 92 Tabellen, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-020-X

**DVWK-Schriften 107** 1994

**Grundwassermessgeräte** -  
I. Grundwassermessgeräte zur Ermittlung physikalischer und physikochemischer Parameter im Grundwasser,  
II. Datensammler für die Grundwassermessung, 267 Seiten, 52 Abbildungen, 6 Tabellen, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-044-7

**DVWK-Schriften 109** 1995

**Speicher-Durchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen**, 118 Seiten, 47 Abbildungen, 11 Tabellen, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-023-4

**DVWK-Schriften 110** 1996

**Hydrogeochemische Stoffsysteme**, Teil I, 324 Seiten, 83 Abbildungen, 102 Tabellen, 17 Farbgrafiken, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-029-3

**DVWK-Schriften 116** 1996

**Sanierung kontaminierter Böden**, 296 Seiten, 30 Abbildungen, 41 Tabellen, 1 PC-Diskette, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-056-0

**DVWK-Schriften 117** 1998

**Hydrogeochemische Stoffsysteme**, Teil II, 415 Seiten, 84 Abbildungen, 128 Tabellen, 1 CD-ROM, DIN A5 broschiert ISBN 3-89554-057-9

**DVWK-Schriften 125** 1999

**Methoden für die Beschreibung des Grundwasserzustandes**, 276 Seiten, 18 Abbildungen, 10 Tabellen, DIN A 5 ISBN 3-89554-097-8

## 5.5 Literatur

- /BFS 99/ BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ  
Verfahren zur Bestimmung von natürlichen Radionukliden in der Umwelt zur Erfüllung der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau).- ST 2-23/1999, Berlin/München, Juli 1999.
- /BMU 00/ BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT.  
Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen .- G. Fischer-Verlag, Stuttgart, Jena, New York, 2000.
- /CAL 85/ CALMANO, W. & FÖRSTNER, U.  
Schwermetallbindungsformen in Küstensedimenten - Standardisierung von Extraktionsverfahren.- 183 S., Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Forschungsbericht - M85-004 - Meeresforschung, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, TU Hamburg-Harburg, Hamburg, 1985.
- /CHA 72/ CHAO, T.T.  
Selective dissolution of manganese oxides from soils and Sediments with acidified hydroxylamin hydrochloride.- Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 764-768, Ann Arbor., 1972.
- /COL 91/ COLDEWEY, W.C. & KRAHN, L.  
Leitfaden zur Grundwasseruntersuchung in Festgesteinen bei Altablagerungen und Altstandorten.- Herausgegeben vom Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 173 S., Düsseldorf, 1991.
- /CRE 86/ CREMER, S.  
Entwicklung von Methoden zur differenzierten Extraktion reduzierter Elemente.- 127 S., Diplomarbeit Univ. Bochum. [unveröff.], 1986.

- /DVWK 90/ DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSER- UND KULTURBAU  
Gewinnung von Bodenwasser mit Hilfe der Saugkerzen.-  
DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft 217/1990,  
Hamburg, Berlin (Parey-Verlag), 1990.
- /FÖR 74/ FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G.  
Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der  
Umweltverschmutzung.- 225 S., Berlin-Heidelberg-New York, 1974.
- /FÖR 82/ FÖRSTNER, U. & CALMANO, W.  
Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen.- Vom Wasser  
59: 83-92, Weinheim, 1982.
- /LAG 88/ LAGALY, G.  
Grundzüge des rheologischen Verhaltens wässriger Tonmineraldi-  
persionen.- Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik:  
133 - Tonmineralogie und Bodenmechanik.- 90 S., Zürich, 1988
- /LAWA 93/ LAWA-GRUNDWASSER  
Richtlinien für Beobachtung und Auswertung, Teil 3 -  
Grundwasserbeschaffenheit, 1993.
- /LFU 93/ LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG  
Beprobung von Grundwasser. – Literaturstudie, 1993.
- /PAA 97/ PAAS, N.  
Untersuchungen zur Ermittlung der geochemischen Barriere von Gesteinen  
aus dem Umfeld untertägiger Versatzräume im Steinkohlenbergbau des  
Ruhrkarbons.-  
DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung, 54: 234 S.; Bochum 1997.
- /RÖM 97/ FALBE, J. & REGITZ, M. (Hrsg.):  
Römpp Lexikon Chemie.- Band 3, Georg Thieme Verlag, 1997.

- /ROM 85/ ROMBERG, U.  
Versuche zur Reproduzierbarkeit von Redoxmessungen; im Auftrag des DVWK-FA 3.5 "Grundwasserchemie".- 15 S., Institut für Wasserforschung GmbH, Dortmund, 1985.
- /SCE 84/ SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P.  
Lehrbuch der Bodenkunde.- 442 S., Stuttgart, 1984.
- /SCI 81/ SCHINDLER, P.W.  
Surface complexes at oxide-water interface.- In: Anderson, M.A., Rubin, A.J. [eds.]: Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces.- Ann Arbor Sci., S. 1-49, Ann Arbor., 1981.
- /SCW 64/ SCHWERTMANN, U.  
Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung.- Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd. 105: 194-202, Leipzig, 1964.
- /STU 81/ STUMM, W. & MORGAN, J.J.  
Aquatic Chemistry.- 780 S., New York, 1981.
- /TES 79/ TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M.  
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.- Anal. Chem. 51: 844-851, Easton, 1979.
- /TRI 86/ TRIBUTH, H. & LAGALY, G.A. (1986 a)  
Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen, I. Aufbereitung der Proben im Labor.- GIT Fachz. Lab. 6: 524-529, Darmstadt.  
Tributh, H. & Lagaly, G.A. (1986 b)  
Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen, II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen.- GIT Fachz. Lab., 8: 771-776, Darmstadt, 1986.
- /VOI 98/ VOIGT, H.-J. & WIPPERMANN, TH.  
Handbuch zur Erkundung von Altlasten. Band 6: Geochemie.- Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag ,1998.

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

### **Kapitel 6: Demonstration ausgewählter Untersuchungs- methoden an Fallbeispielen**

Stand: Januar 2001

## Inhaltsverzeichnis

6	Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an Fallbeispielen.....	3
6.1	Einleitung.....	3
6.2	Kontrolle der Plausibilität von hydrochemischen Sickerwasseranalysen (Beispiel: Halde an der Haberlandmühle) .....	4
6.2.1	Einfache Plausibilitätskontrollen.....	5
6.2.1.1	Berechnung des Ionenbilanzfehlers.....	5
6.2.1.2	Vergleich elektrische Leitfähigkeit-Gesamtioneninhalt-Abdampfrückstand.....	7
6.2.1.3	Prüfung anhand von Ausschlusskriterien .....	9
6.2.2	Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung mit Hilfe geochemischer Rechnungen .....	9
6.2.2.1	Einschränkende Vorbemerkungen.....	10
6.2.2.2	Berechnung .....	13
6.2.2.3	Rechenergebnis und Auswertung .....	17
6.2.2.3.1	Verteilung der gelösten Spezies .....	17
6.2.2.3.2	Sättigungsindizes.....	19
6.3	Bilanzierung der Säurebildungs-/Karbonatpuffer-Kapazität.....	28
6.3.1	Analytische Berechnung .....	29
6.3.1.1	Säureproduktion .....	29
6.3.1.2	Karbonatpufferung .....	30
6.3.2	Numerische Berechnung .....	33
6.3.2.1	Ansatz A.....	35
6.3.2.2	Ansatz B .....	40
6.3.2.3	Fazit.....	43
6.3.2.4	Vergleich mit der Halde an der Haberlandmühle.....	45
6.4	Literatur .....	47

## **6 Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an Fallbeispielen**

### **6.1 Einleitung**

In **Kap. 6** wird auf spezielle analytische und numerische Verfahren zur Bewertung der geochemischen Situation einer Halde eingegangen, auf deren Darstellung aufgrund der relativ komplexen Problemstellung im **Leitfadefachband Sickerwasserpfad, Kap. 4** aus Gründen der Übersichtlichkeit bewusst verzichtet wurde.

In Kap. 6 werden folgende Themenbereiche behandelt:

- Kontrolle der Plausibilität und Repräsentativität von hydrochemischen Sickerwasseranalysen
- Bilanzierung der Säurebildungs-/Karbonatpuffer-Kapazität mittels geochemischer Modellrechnungen

Zum besseren Verständnis werden grundlegende Arbeitsschritte (mit Schwerpunkt auf der Anwendung thermodynamischer Modellrechnungen) der in Kap. 4 dargestellten Methodik am Beispiel zweier erzgebirgischer Uranerzbergehalden, der Halde an der Haberlandmühle (Johanngeorgenstadt) und der Halde am Abrahamschacht (Marienberg), vorgestellt. Die wichtigsten Kenngrößen zu beiden Objekten sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Detaillierte Informationen zu den Beispielhalden können folgender Literatur entnommen werden:

Halde an der Haberlandmühle: /GEOS 99/, /GEOS 96/, /GRS 98/, /BfS 99/, /BfS 01/

Halde am Abrahamschacht: /BEAK 99/, /BEAK 96/, /GRS 99/, /BfS 99/, /BfS 00/

Die im nachfolgenden als Eingangsgrößen für die Berechnungen verwendeten Daten stammen aus den Ergebnissen umfangreicher Spezialuntersuchungen, die in /GEOS 99/ bzw. /BEAK 99/ dokumentiert sind, sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.



Tab. 6.1: Wichtige Kenngrößen zu den beiden Beispielhalden.

	Halde an der Haberlandmühle	Halde am Abrahamschacht
Ortslage	Johanngeorgenstadt/Sachsen LK: Aue-Schwarzenberg	Marienberg/Sachsen, LK: Mittleres Erzgebirge
Hochwert/Rechtswert	5590853/4551738	5614847/4581694
Höhenlage	650-730 m NN	600-630 m NN
Fläche	13 ha	4 ha
Volumen	280.000 m <sup>3</sup>	200.000 m <sup>3</sup>
Haldenart	Hanganschüttung	Kegelstumpfhalde
Betriebszeitraum	1948-1954	1947-1958
Lithologie	metamorphe Quarz-Muskovit- schiefer, Granitoide	Gneis

Zur Demonstration der numerischen Rechenmethoden anhand von Fallbeispielen wurde der geochemische Reencode PHREEQC 2.0 und WATEQ4F als thermodynamische Datenbank eingesetzt. Nähere Einzelheiten zu Programm und Datenbank enthält [Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 3, Abschnitt 3.3.2.3 bzw. 3.4.1.2.](#)

## 6.2 Kontrolle der Plausibilität von hydrochemischen Sickerwasseranalysen

(Beispiel: Halde an der Haberlandmühle)

Plausibilitätskontrollen dienen der Überprüfung der Verwendbarkeit und Repräsentativität von Wasseranalysen im Hinblick auf die Beurteilung des geochemischen Haldenmilieus und auf die Bewertung der radiologischen Relevanz des Wasserpfades einer Halde. Solche Kontrollen sollten in jedem Fall durchgeführt werden, also auch dann, wenn das langfristige Freisetzungsverhalten einer Halde bereits durch das Ergebnis einer wenig aufwändigen Orientierungsuntersuchung ([vgl. Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 4](#)) als konstant angenommen werden kann, wodurch die Notwendigkeit umfangreicherer geochemischer Modellrechnungen nicht gegeben ist. Bei Mehrfachbeprobungen sollte die Plausibilitätsprüfung dabei für jede einzelne Wasseranalyse vorgenommen werden. Die Durchführung verschiedener möglicher Kontrollmethoden wird im nachfolgenden am Beispiel von hydrochemischen

Analysen des Sickerwassers bzw. haldennahen Grundwassers der Halde an der Haberlandmühle demonstriert.

### 6.2.1 Einfache Plausibilitätskontrollen

Ziel der einfachen auf überschlägigen Rechnungen und Analogieschlüssen basierenden Plausibilitätskontrolle ist eine Überprüfung, ob Grund- und Sickerwasseranalysen korrekt und mit ausreichendem Parameterumfang durchgeführt wurden und ob die Ergebnisse in sich schlüssig sind. Die Anwendung numerischer geochemischer Rechenmodelle ist dabei nicht unbedingt erforderlich.

Es bestehen folgende einfache Möglichkeiten der Plausibilitätskontrolle von 5hydrochemischen Analysen (nach /HÖL 89/):

#### 6.2.1.1 Berechnung des Ionenbilanzfehlers

Hintergrund dieser Kontrolle ist die Tatsache, dass Wässer in der Natur immer eine ausgeglichene Ionenbilanz aufweisen. Dies bedeutet, dass einer bestimmten Anzahl an Kationen eine stöchiometrisch äquivalente Anzahl von Anionen gegenüberstehen muss. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Ionen in verschiedenen Wertigkeiten auftreten. So gleicht z.B. ein zweiwertiges Kation die Ladung von zwei einwertigen Anionen aus.

Die Berechnung der Äquivalentkonzentration  $C_{eq}$  [mmol<sub>(eq)</sub>/l] eines Ions wird folgendermaßen vorgenommen:

$$C_{eq} = z \cdot \frac{M}{X^{\pm z}} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

mit  $C_{eq}$ : Äquivalentkonzentration [mmol/l]

z: Ladung des Ions

M: analytisch bestimmte Masse [mg/l]

X: Molmasse [g]

Wichtig ist dabei, dass im Analysebericht festgehalten ist, in welcher Form anionische Komponenten, die aus mehreren Elementen zusammengesetzt sind, analysiert

wurden. So ist es für die Berechnung der Äquivalentkonzentration beispielsweise bei Kieselsäure nicht unerheblich, ob sich die angegebene Konzentration auf die Verbindung  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  oder nur auf Si bezieht. Hiernach richtet es sich, ob der Umrechnungsfaktor  $z/X^{\pm z}$  bei der Berechnung der Äquivalentkonzentration 1/30, 1/39 oder 1/7 beträgt. Entsprechend sind auch die dominierenden Spezies anderer Komponenten (z.B. Uran als  $\text{UO}_2^{2+}$ ) zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung des Ionenbilanzfehlers werden zunächst für sämtliche Kationen und Anionen die entsprechenden Äquivalentkonzentrationen entsprechend Gl. 6.1 errechnet. Danach werden die Äquivalentkonzentrationen für Kationen und Anionen getrennt aufsummiert.

Die Berechnung des prozentualen Ionenbilanzfehlers  $\varepsilon$  geschieht nach Gl. 6.2:

$$\varepsilon = \frac{\sum C_{eq} \text{ Kationen} - \sum C_{eq} \text{ Anionen}}{0,5 (\sum C_{eq} \text{ Kationen} + \sum C_{eq} \text{ Anionen})} \cdot 100 \quad [\text{mmol}_{(eq)} - \%] \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Nach /DVWK 79/ gelten, je nach Gesamt-Äquivalentkonzentration, folgende maximal zulässige Ionenbilanzfehler:

bis	2 mmol <sub>(eq)</sub> /l:	5 %
über	2 mmol <sub>(eq)</sub> /l:	2 %

Deutliche Überschreitungen der oben genannten Fehlerspannen sind in den meisten Fällen darauf zurückzuführen, dass der Parameterumfang einer Wasseranalyse nicht vollständig ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in Fehlern bei der Probenahme oder (weniger wahrscheinlich) während der instrumentellen Analytik (vgl. hierzu auch **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 5, Abschnitt 5.1.1.1.7**).

Für die in Tab. 6.2 dargestellte Beispielanalyse (Sickerwasserprobe vom 05.12.98, Halde an der Haberlandmühle) errechnet sich ein nur geringer Ionenbilanzfehler von 0,96 mmol<sub>(eq)</sub>-%. Umfang und Genauigkeit der Wasseranalyse sind damit akzeptabel.

Neben der analytisch-rechnerischen Methode kann der Ionenbilanzfehler auch durch numerische geochemische Modellrechnungen unter Verwendung des Speziationsmodells errechnet werden (vgl. Abschnitt 6.2.2).

### **6.2.1.2 Vergleich elektrische Leitfähigkeit-Gesamtioneninhalt- Abdampfrückstand**

Da der Abdampfrückstand ein Maß für die Gesamtheit aller gelösten Inhaltsstoffe eines Wassers ist, sollte er in etwa dem errechneten Gesamtioneninhalt ( $\Sigma$  Kationen +  $\Sigma$  Anionen in [mg/l]) entsprechen. Kleinere Abweichungen sind unter anderem darauf zurückzuführen, dass bei der Ofentrocknung der Probe für die Bestimmung des Abdampfrückstandes ein gewisser Anteil leichtflüchtiger Bestandteile aus der Probe ausgetrieben wird. Da die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls in einem funktionellen Zusammenhang mit dem Gesamtioneninhalt steht, sollte auch sie – ausgedrückt in  $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  und multipliziert mit dem (elektrodenabhängig variierenden) empirisch gewonnenen Faktor von ca. 0,7 – in der gleichen Größenordnung liegen.

Es handelt sich hierbei allerdings nur um einen orientierenden Vergleich. Abweichungen der drei Parameterwerte untereinander können durchaus bei 50 % liegen. Im Fall der Beispielanalyse in Tab. 6.2 zeigt sich, dass Leitfähigkeit (multipliziert mit dem Faktor 0,7), Abdampfrückstand und der errechnete Gesamtioneninhalt größenordnungsmäßig übereinstimmen.

Tab. 6.2: Errechnete Ionenbilanz zu einer Wasseranalyse (Sickerwasserprobe vom 05.12.98, Halde an der Haberlandmühle ).

pH	4,63			Sickerwasseranalyse 5.12.98		
el. Leitfähigkeit	226	µS/cm		Halde an der Haberlandmühle		
pe	9,7					
Redox	537	mV				
O <sub>2</sub> -Gehalt	8	mg/l				
Säurekapazität	< 0,05	mmol/l				
Abdampfrückstand	164	mg/l				
<b>Kationen</b>	<b>Molmasse</b>	<b>Ladung</b>	<b>mg/l</b>	<b>mmol(eq)/l</b>	<b>mmol(eq)-%</b>	
Al	26,98	3	0,94	0,1045	5,60	
As	74,92	1	0,0005	0,0000	0,00	
Ba	137,33	2	0,03	0,0004	0,02	
Ca	40,08	2	11	0,5489	29,43	
Cd	112,41	3	0,013	0,0003	0,02	
Co	58,93	2	0,044	0,0015	0,08	
Cr	52,00	2	0,001	0,0000	0,00	
Cu	63,55	2	0,14	0,0044	0,24	
Fe	55,85	2	0,11	0,0039	0,21	
K	39,10	1	2,0	0,0511	2,74	
Mg	24,31	2	11	0,9052	48,53	
Mn	54,94	2	1,1	0,0400	2,15	
Na	22,99	1	1,9	0,0826	4,43	
Ni	58,69	2	0,25	0,0085	0,46	
Pb	207,20	2	0,0013	1,25E-05	0,00	
U (in UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> )	238,03	2	0,0436	0,0004	0,02	
Zn	65,39	2	3,7	0,1132	6,07	
			<b>32,27</b>	<b>1,8652</b>	<b>100,00</b>	
<b>Anionen</b>	<b>Molmasse</b>	<b>Ladung</b>	<b>mg/l</b>	<b>mmol(eq)/l</b>	<b>mmol(eq)-%</b>	
Cl	35,45	1	5,5	0,1551	8,40	
F	19,00	1	0,37	0,0195	1,05	
HCO <sub>3</sub>	61,02	1	3	0,0492	2,66	
Nitrat	62,01	1	6,4	0,1032	5,59	
Phosphat	94,97	3	0,01	0,0003	0,02	
SiO <sub>2</sub>	60,09	0	18	0,0000	0,00	
Sulfat	96,06	2	73	1,5199	82,27	
Sulfid	32,07	1	0,005	0,0002	0,01	
			<b>106,29</b>	<b>1,8474</b>	<b>100,00</b>	
<b>Gesamt</b>			<b>139</b>	<b>3,7125</b>		
Ionenbilanz-Fehler	%	<b>0,96</b>				
Gesamtlösungsinhalt	mg/l	<b>139</b>				
Abdampfrückstand	mg/l	<b>164</b>				
Leitfähigkeit x 0,7	µS/cm	<b>158</b>				

grau schattierte Felder: Wert liegt unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze

### **6.2.1.3 Prüfung anhand von Ausschlusskriterien**

Bei dieser Form der Plausibilitätsprüfung wird die Tatsache genutzt, dass die Konzentrationen bestimmter redox-sensitiver Verbindungen voneinander abhängen. So liegt bei deutlicher Anwesenheit gelösten Sauerstoffs ein oxidierendes Milieu vor. Nach /HÖL 89/ kann die Konzentration an reduziertem und damit mobilem Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und Mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ ) bei  $\text{O}_2$ -Gehalten  $>5$  mg/l jeweils nicht größer sein als 0,05 mg/l.

Diese Angaben gelten allerdings (und mit Einschränkungen) nur für Wasser mit neutralen pH-Werten. Aufgrund der im sauren Milieu generell zunehmenden Löslichkeit von Eisen und der zunehmenden Löslichkeit von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind bei gleichen oxidierenden Verhältnissen auch höhere Fe-Konzentrationen möglich. Entsprechendes gilt für Mangan. Insofern liefert dieses Verfahren nur bei neutralen pH-Werten eine abschätzende Kontrollmöglichkeit. Eine genauere Analyse dieser komplexen Löslichkeitsverhältnisse erlauben - unter der Voraussetzung präziser Daten zum Redoxmilieu - thermodynamische Berechnungen (vgl. auch Abschnitt 6.2.2.3).

Nach den Ergebnissen thermodynamischer Rechnungen kann bei dem pH-Wert der in Tab. 6.2 aufgelisteten Sickerwasseranalyse von pH 4,6 die maximale gelöste Eisenkonzentration beispielsweise bis 2,9 mg/l betragen, ohne dass es zur Ausfällung von Fe(III)-Verbindungen (Eisen(III)-Hydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) kommt. Die angegebene Fe-Konzentration von 0,11 mg/l ist somit ebenso wie der Mangangehalt von 1,1 mg/l unter den gegebenen  $E_{\text{H}}$ -pH-Bedingungen möglich.

Aufgrund des deutlichen Gehaltes an gelöstem Sauerstoff ist es allerdings sicher, dass die Sulfidgehalte weit unter der angegebenen Nachweisgrenze von 0,005 mg/l liegen.

### **6.2.2 Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung mit Hilfe geochemischer Rechnungen**

Ziel der Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung ist die Kontrolle, ob die hydrochemische Komposition einer analysierten Wasserprobe hinsichtlich der mineralogisch-geochemischen Zusammensetzung des zugeordneten Haldenmaterials plausibel ist. Es wird überprüft, ob das analysierte Sickerwasser (oder haldennahe

Grundwasser) „fingerprints“ des Haldenmaterials in der hydrochemischen Zusammensetzung aufweist und ob die Hinweise auf Puffervorgänge im Hinblick auf den gemessenen pH-Wert plausibel sind. Diese Zusammenhänge lassen sich aus den Analysedaten einer Wasserprobe nicht immer direkt erkennen, weshalb der Einsatz eines geochemischen Rechenprogrammes sinnvoll ist.

Auf der Grundlage der Analysedaten werden durch das Speziationsmodul des geochemischen Rechenprogramms neben der Verteilung gelöster Spezies die Sättigungsindizes des Wassers gegenüber einer Vielzahl von möglichen Festphasen berechnet (vgl. auch **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 2, Abschnitt 2.1.2 und Kap. 3, Abschnitt 3.3.2.1**).

#### **6.2.2.1           Einschränkende Vorbemerkungen**

Bei der Auswertung der errechneten Sättigungsindizes ist zu beachten, dass der Sättigungsindex des Wasser gegenüber einer bestimmten Mineralphase zunächst lediglich besagt, ob dieses Wasser aufgrund seiner hydrochemischen Zusammensetzung und der gegebenen Milieubedingungen (i.w.  $E_H$ , pH) diese Festphase aus thermodynamischer Sicht zu lösen vermag oder nicht.

Als Hinweis auf einen Kontakt eines Wassers mit einem Gestein sind Gleichgewichtsbedingungen und somit Sättigungsindizes von  $SI = 0$  von Gesteinskomponenten (Mineralphasen) zu bewerten. Aus kinetischen Gründen sind solche Idealbedingungen in der Natur insbesondere in Strukturen mit kurzer Verweildauer (wie z.B. auch Halden) nur selten verwirklicht.

Ein Sättigungsindex  $Si = 0$  bedeutet jedoch nicht zwingend, dass das Wasser tatsächlich mit dieser Mineralphase in Kontakt getreten ist und diese gelöst hat, sondern lediglich, dass die Elemente, aus denen sich die Festphase zusammensetzt, im Wasser in so hohen Konzentrationen vorliegen, dass eine Lösung der Festphase nicht in Frage kommen kann. Ebenso wenig kann aus positiven Sättigungsindizes ( $Si > 0$ ) abgeleitet werden, dass Ausfällungen der betreffenden Mineralphasen tatsächlich stattfinden.

Obenstehendes lässt sich am Beispiel des Eisenoxids Hämatit ( $Fe_2O_3$ ) veranschaulichen:

Bei Hämatit handelt es sich häufig um ein Alterungsprodukt primärer Eisenphasen (i.d.R. Eisen(III)-Hydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), welches verglichen mit anderen eisenhaltigen Mineralen eine nur sehr geringe Löslichkeit aufweist ( $\log k = -4.008$ ). Dies bedeutet, dass bereits geringe Spuren an  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Wasser dazu führen, dass stark positive Sättigungsindizes durch das geochemische Rechenprogramm ermittelt werden. Folgerichtig wurde für die in Tab. 6.2 aufgeführte Beispielanalyse des Sickerwassers der Halde an der Haberlandmühle für Hämatit ein Sättigungsindex von mehr als 12 errechnet (vgl. Tab. 6.5).

Dies bedeutet,

- dass das Wasser eine  $10^{12}$ -fach geringere  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration aufweisen müsste, um überhaupt Hämatit lösen zu können und
- dass dementsprechend im Falle eines Kontaktes mit Hämatit Lösungsvorgänge auszuschließen sind.

Nicht zulässig ist dagegen die Annahme,

- dass das Wasser tatsächlich mit Hämatit in Kontakt getreten sein muss (obwohl dieses im vorliegenden Fallbeispiel aus mineralogischer Sicht anzunehmen ist)
- dass die  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalte im Sickerwasser aus der vorherigen Auflösung von Hämatit stammen (im vorliegenden Beispiel resultieren die Gehalte an gelöstem Eisen mit Sicherheit maßgeblich aus der Pyritverwitterung) oder gar
- dass es aufgrund des hohen Sättigungsindex zur Ausfällung von Hämatit kommt. Hämatit stellt unter unseren Klimabedingungen eine sekundäre Bildung aus amorphen bis schlecht kristallisierten Eisenhydroxiden dar und fällt im Allgemeinen nicht als primäre Phase aus.

Es ist daher immer zu prüfen, welche der übersättigt vorliegenden Mineralphasen sich unter den vorliegenden Bedingungen tatsächlich und relativ zeitnah bildet. Hierzu zählen beispielsweise die obengenannten primären Eisenhydroxid-Verbindungen, z.B. amorphes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Bezüglich dieser Eisenphase sollte der Sättigungsindex somit kleiner 0 sein. Da der Sättigungsindex jedoch vom Redoxpotential und damit vom



Eisen(III)/Eisen(II)-Verhältnis abhängt, hängt die Aussagekraft solcher Bewertungen von der Güte der in-situ-Messungen und der Probenahme ab.

Da Wasseranalysen immer eine elementspezifische analytische Ungenauigkeit aufweisen, ist es jedoch möglich, dass bei natürlichen Lösungen geringe Über- oder Untersättigungen ( $-0,5 < SI < 0,5$ ) errechnet werden können.

Weiterhin ist bei der Auswertung thermodynamischer Rechnungen folgendes zu beachten:

- Mikrobielle Prozesse, die insbesondere bei Anwesenheit von Stickstoff-, Schwefel-, Eisen- und Manganverbindungen eine Rolle spielen, indem Lösungs- und Fällungsprozesse katalysiert werden, bleiben bei geochemischen Rechnungen unberücksichtigt. Betrachtet werden allein abiotische chemische Löslichkeiten.
- Zeitliche Limitierungen von Reaktionsumsätzen infolge kinetisch gesteuerter Prozesse werden ebenfalls nicht berücksichtigt (vgl. auch Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 2, Abschnitt 2.1.4.3). Im Gegensatz zu Grundwässern ist dies bei Haldensickerwässern zum Teil problematisch, da die Verweilzeit des Sickerwassers im Haldenkörper (und damit auch die Kontaktdauer des Wassers mit den Mineralphasen) kurz ist, so dass Untersättigungen ( $SI < 0$ ) eine Wechselwirkung zwischen Sickerwasser und Mineralphase nicht ausschließen. Dies trifft insbesondere für reaktionsträge Festphasen (wie z.B. Feldspäte) zu.
- Die Berechnung ersetzt nicht die logische Prüfung, welche Prozesse und Wechselwirkungen relevant sind und welche Reaktionen den thermodynamischen Berechnungen zugrunde gelegt wurden.

Aufgrund der oben angeführten Einschränkungen ist es kaum möglich, zu beweisen, dass eine bestimmte Sickerwasserprobe definitiv das Gesteinsmaterial einer Halde durchsickert hat und damit die geochemische Situation in der Halde repräsentiert. Vielmehr muss die Fragestellung nach der Repräsentativität des Sickerwassers in umgekehrter Form (und damit abgeschwächt) folgendermaßen formuliert werden:

*„Bestehen irgendwelche Hinweise oder Unstimmigkeiten, die dazu führen, dass die Repräsentativität des Sickerwassers angezweifelt werden muss?“*

Unstimmigkeiten liegen beispielsweise dann vor, wenn trotz niedrigen pH-Wertes und geringen Karbonatgehaltes im Haldenmaterial die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Haldensickerwasser hoch ist. Hier wäre anzunehmen, dass das analysierte Sickerwasser nicht (ausschließlich) das geochemische Haldenmilieu repräsentiert.

Weiterhin setzt die Repräsentativitätsprüfung des Sickerwassers eine möglichst umfangreiche Kenntnis des mineralogischen Inventars im Haldenmaterial voraus. Ist dies gegeben und werden die obengenannten Einschränkungen beachtet, so bildet die Plausibilitäts- und Repräsentativitätsprüfung des Sickerwassers einen wichtigen Mosaikstein zum Verständnis der geochemischen Prozessabläufe in der Halde. Die beschriebenen Zusammenhänge deuten jedoch bereits darauf hin, dass die umgekehrte Vorgehensweise, d.h. die Berechnung (Prognose) einer Sickerwasserzusammensetzung auf der alleinigen Basis der Zusammensetzung eines Haldenmaterials äußerst unzuverlässig ist.

#### **6.2.2.2 Berechnung**

Die Repräsentativitätsprüfung erfolgte im vorliegenden Fall durch den Vergleich der aus der hydrochemischen Analyse des Sickerwassers der Halde an der Haberlandmühle errechneten Sättigungsindizes  $> -0,5$  (annähernde Gleichgewichtsbedingungen bis Übersättigung) und den Ergebnissen mineralogisch-mikroskopischer Untersuchungen am Material der Halde an der Haberlandmühle /GEOS 99/. Die entsprechende PHREEQC-Eingabedatei ist in Tab. 6.3 dargestellt.

Generell ist bei der Erstellung einer Eingabedatei zu beachten, dass

- sämtliche Konzentrationen in der gleichen Einheit (hier: mg/kg Wasser) angegeben werden,
- definiert wird, in welcher Form anionische Verbindungen analysiert wurden (z.B. S(VI) als  $\text{SO}_4^{2-}$ ), da anderenfalls falsche Stoffmengen [mmol/l] durch PHREEQC errechnet werden,

- festgelegt wird, welche Komponente zum Ausgleich der Ladungsbilanz herangezogen werden soll. Da der Ladungsbilanzausgleich durch Hinzufügen bzw. Entfernen von entsprechenden Anteilen dieses Ions vorgenommen wird (vgl. Leitfadefachband Sickerwasserpfad, Kap. 3, Abschnitt 3.3.2.1), sollte ein Massenion gewählt werden, welches in höherer Konzentration vorliegt, da die notwendige Konzentrationskorrektur hierbei nur geringe Auswirkungen auf die hydrochemische Zusammensetzung der Probe hat. Im vorliegenden Fall wird aus diesem Grund Sulfat für den Ladungsbilanzausgleich gewählt (*charge*).

Problematisch ist in thermodynamischen Berechnungen die Behandlung von Elementen, die in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze auftreten. Dies betrifft im vorliegenden Fall Arsen, Hydrogenkarbonat und insbesondere Sulfid. Wie bereits erwähnt, spricht die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff (8 mg/l) deutlich dagegen, dass Sulfid in Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze auftritt. Dennoch wurde für die vorliegende Aufgabenstellung in der Eingabedatei eine Sulfid-Konzentration von 0,005 mg/l angesetzt, da Rechnungen, bei denen der Sulfidgehalt gleich Null gesetzt wird, keine Hinweise auf tatsächlich im Haldenmaterial vorhandene Sulfidminerale ergeben würden. Es muss dabei allerdings in Kauf genommen werden, dass unrealistische Sättigungen an schwefelhaltigen Mineralen und gediegenem Schwefel errechnet werden. Dies ist bei der Auswertung der Rechenergebnisse zu berücksichtigen.

Die Elemente Kobalt und Chrom konnten in die Speziationsberechnung nicht einbezogen werden, da für sie in der verwendeten WATEQ4F-Datenbank keine thermodynamischen Daten vorliegen. Die Wahl einer anderen im Lieferumfang von PHREEQC enthaltenen Datenbank bietet keine Lösung. So enthält die Datenbank phreeqc.dat ebenfalls keine Daten zu Cr und Co (darüber hinaus fehlen dort Daten zu Uran). Andererseits berücksichtigt die Minteq-Datenbank zwar Chrom und Kobalt, der Umfang an thermodynamischen Daten für Mineralphasen ist allerdings für die gegebene Aufgabenstellung viel zu gering.

Angesichts der nur sehr geringen Konzentrationen beider Elemente ist ihre Vernachlässigung im Hinblick auf die Ionenbilanz und die zu errechnende Verteilung der wässrigen Spezies vertretbar. Allerdings muss dabei in Kauf genommen werden, dass keine Sättigungen bezüglich chrom- oder kobalthaltiger Minerale errechnet werden können.

Eine genauere Betrachtung der WATEC4F-Datenbank zeigt zudem, dass mehrere Mineralphasen, die in den Halden gefunden werden, nicht mit thermodynamischen Daten in den Datenbanken erfasst sind. Dies ist bei der Auswertung der Rechenergebnisse ebenfalls zu berücksichtigen. Werden solche Elementen bzw. Mineralphasen für wesentlich erachtet, müssen die entsprechenden Daten erhoben werden und können über die Eingabedatei der Datenbasis hinzugefügt werden.

Tab. 6.3: Eingabedaten im PHREEQC-Format zur Berechnung der hydrochemischen Spezieszusammensetzung und der Sättigungsindizes von Wasserproben (Halde an der Haberlandmühle, Johannegeorgenstadt, 05.12.98).

Probe	Sickerwasser	Bemerkungen
	<b>05.12.98</b>	
<b>Parameter</b>		
temp	5,5	
pH	4,6	
pe	9,7	
redox	pe	
units	mg/kgw	
Al	0,94	
As	0,0005	#<Nachweisgrenze
Ba	0,03	
Pb	0,0013	
Cd	0,013	
Ca	11	
Fe	0,11	
K	2,0	
Cu	0,14	
Mg	11	
Mn	1,1	
Na	1,9	
Ni	0,25	
Zn	3,7	
U	0,0436	
Cl	5,5	
F	0,37	
C(4)	3,0 as HCO3	
		#<Nachweisgrenze
N(5)	6,4 as NO3	
P	0,01 as PO4	
Si	18 as SiO2	
S(6)	73 as SO4	charge
S(-2)	0,005	#<Nachweisgrenze

### **6.2.2.3 Rechnergebnis und Auswertung**

#### **6.2.2.3.1 Verteilung der gelösten Spezies**

Tab. 6.4 enthält eine Aufstellung der mit PHREEQC errechneten Verteilung der wichtigsten gelösten Spezies in der Sickerwasserprobe der Halde an der Haberlandmühle vom 05.12.98. kennzeichnet die Gesamtlösungsinhalte der verschiedenen Elemente (Fettruck), ggf. differenziert nach den jeweiligen Oxidationsstufen in mol/kg<sub>Wasser</sub>. Die verschiedenen gelösten Spezies eines Elementes sind kursiv dargestellt.

Tab. 6.4: Speziesverteilung in der Sickerwasserprobe der Halde an der Haberlandmühle vom 05.12.98

<b>H+</b> 2,66E-05 <b>H2O</b> 5,55E+01	<b>F</b> 1,95E-05 AlF+2 1,59E-05 AlF2+ 1,64E-06 F- 2,93E-07	<b>P</b> 1,05E-07 H2PO4- 6,45E-08
<b>Al</b> 3,48E-05 AlF+2 1,59E-05 Al+3 8,82E-06 AlSO4+ 7,67E-06 AlF2+ 1,64E-06 AlOH+2 6,85E-07 Al(SO4)2- 1,29E-07	<b>Fe(2)</b> 1,85E-06 Fe+2 1,75E-06 <b>Fe(3)</b> 1,22E-07 Fe(OH)2+ 1,00E-07	<b>Pb</b> 6,27E-09 Pb+2 4,96E-09 PbSO4 1,28E-09
<b>As(3)</b> 1,53E-19 <b>As(5)</b> 6,67E-09	<b>K</b> 5,12E-05 K+ 5,10E-05 KSO4- 1,46E-07	<b>S(-2)</b> 1,56E-07 H2S 7,61E-08 CdHS+ 7,55E-08 <b>S(6)</b> 8,06E-04 SO4-2 7,44E-04 MgSO4 2,69E-05 CaSO4 1,93E-05 AlSO4+ 7,67E-06 ZnSO4 4,75E-06 MnSO4 1,04E-06 HSO4- 1,03E-06 NiSO4 2,96E-07 NaSO4- 2,12E-07 CuSO4 1,65E-07 KSO4- 1,46E-07 Al(SO4)2- 1,29E-07
<b>Ba</b> 2,18E-07 Ba+2 1,78E-07	<b>Mg</b> 4,53E-04 Mg+2 4,26E-04 MgSO4 2,69E-05	<b>Si</b> 1,87E-04 H4SiO4 1,87E-04
<b>C(4)</b> 4,92E-05 CO2 4,85E-05 HCO3- 6,33E-07	<b>Mn(2)</b> 2,00E-05 Mn+2 1,90E-05 MnSO4 1,04E-06 <b>Mn(3)</b> 1,89E-22 <b>Mn(6)</b> 0,00E+00 <b>Mn(7)</b> 0,00E+00	<b>U(3)</b> 0,00E+00 <b>U(4)</b> 4,29E-26 <b>U(5)</b> 8,47E-16 <b>U(6)</b> 1,83E-07 UO2+2 1,12E-07 UO2SO4 4,15E-08 UO2(HPO4)2-2 1,95E-08
<b>Ca</b> 2,75E-04 Ca+2 2,55E-04 CaSO4 1,93E-05	<b>N(5)</b> 1,03E-04 NO3- 1,03E-04	<b>Zn</b> 5,66E-05 Zn+2 5,18E-05 ZnSO4 4,75E-06
<b>Cd</b> 1,16E-07 CdHS+ 7,55E-08 Cd+2 3,56E-08	<b>Na</b> 8,27E-05 Na+ 8,24E-05 NaSO4- 2,12E-07	
<b>Cl</b> 1,55E-04 Cl- 1,55E-04	<b>Ni</b> 4,26E-06 Ni+2 3,96E-06 NiSO4 2,96E-07	
<b>Cu(1)</b> 1,47E-13 <b>Cu(2)</b> 2,20E-06 Cu+2 2,04E-06 CuSO4 1,65E-07		

Die Berechnung zeigt, dass die Elemente und Komponenten zwar in zahlreichen Spezies (Komplexen) auftreten, jedoch die grundlegenden Ladungsverhältnisse der Ionenbilanzrechnung (Tab. 6.2) entsprechen. Die Speziesverteilung liefert jedoch kaum Aussagen zu den Beziehungen zwischen Sickerwasser und Haldenmaterial.

#### **6.2.2.3.2 Sättigungsindizes**

Tab. 6.5 enthält als Ergebnis der PHREEQC-Rechnungen eine Aufstellung derjenigen Mineralphasen, deren errechnete Sättigungsindizes über dem Wert  $-0,5$  liegen, womit eine annähernde Sättigung bzw. Übersättigung der Sickerwasserprobe angezeigt wird.



Tab. 6.5: Errechnete Sättigungsindizes (Sickerwasserprobe, Halde an der Haberlandmühle, Johannegeorgenstadt, 05.12.98)

<b>Festphase</b>	<b>SI</b>	<b>log IAP</b>	<b>log KT</b>	<b>chem. Formel</b>	<b>dt. Bezeichnung/ Bemerkung</b>
Alunite	-0,24	0,94	1,18	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	Alaun
Anilite	8,21	-22,61	-30,82	$Cu_{0,25}Cu_{1,5}S$	Cu-Komplexsulfid
Barite	0,26	-10,09	-10,35	$BaSO_4$	Schwerspat
Blaublei I	11,21	-6,23	-17,44	$Cu_{0,9}Cu_{0,2}S$	Cu-Komplexsulfid
Blaublei II	8,35	-13,79	-22,14	$Cu_{0,6}Cu_{0,8}S$	Cu-Komplexsulfid
Chalcedony	0,07	-3,73	-3,79	$SiO_2$	Chalcedon
Chalcocite	6,26	-28,91	-35,18	$Cu_2S$	Kupferglanz
Chalcopyrite	15,1	-7,5	-22,6	$CuFeS_2$	Kupferkies
Covellite	12,54	-3,72	-16,26	$CuS$	Covellin
Cristobalite	0,14	-3,73	-3,87	$SiO_2$	Cristobalit
CupricFerrite	3,78	38,68	34,9	$CuFe_2O_4$	Cupro-Spinell
CuprousFerrite	4,58	6,74	2,16	$CuFeO_2$	Delafossit
Diaspore	0,36	8,51	8,14	$AlOOH$	
Djurleite	6,8	-27,25	-34,05	$Cu_{0,066}Cu_{1,868}S$	Cu-Komplexsulfid
$Fe(OH)_2,7Cl_{0,3}$	4,63	15,11	10,48	$Fe(OH)_{2,7}Cl_{0,3}$	
Galena	0,2	-6,33	-6,53	$PbS$	Bleiglanz
Goethite	4,38	17,64	13,26	$FeOOH$	
Greenockite	4,05	-5,47	-9,52	$CdS$	
Hematite	10,67	35,28	24,61	$Fe_2O_3$	
Kaolinite	0,32	9,56	9,25	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Maghemite	1,86	35,28	33,42	$Fe_2O_3$	
Magnetite	5,25	38,61	33,36	$Fe_3O_4$	
Pyrite	22,27	17,7	-4,57	$FeS_2$	
Pyrophyllite	0,72	2,11	1,39	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
Quartz	0,56	-3,73	-4,29	$SiO_2$	
Silicagel	-0,48	-3,73	-3,25	$SiO_2$	
Sphalerite	2,49	-2,31	-4,8	$ZnS$	Zinkblende
Sulfur	16,13	21,48	5,35	$S$	elementarer Schwefel
Wurtzite	0,39	-2,31	-2,7	$ZnS$	
ZnS(a)	-0,32	-2,31	-1,99	$ZnS$	

### a) Hauptkomponenten

Das Abraummaterial der Halde an der Haberlandmühle besteht zum überwiegenden Teil aus Muskovit-Quarz-Schiefer, der unter den regionalmetamorphen Bedingungen der Grünschieferfazies entstanden ist. Daneben treten vereinzelt granitoide Gesteine auf. Die Analyse des teufenorientiert gewonnenen Probenmaterials (Abb. 6.1) zeigt, dass nur geringe Schwankungen hinsichtlich der geochemischen Zusammensetzung bestehen. Horizonte mit signifikant abweichender Mineralkomposition treten nicht auf, das Haldenmaterial ist vergleichsweise homogen. Insofern wäre eine Differenzierung in verschiedene Materialhomogenbereiche (Chemotope, vgl. Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 4) im vorliegenden Fall nicht erforderlich.

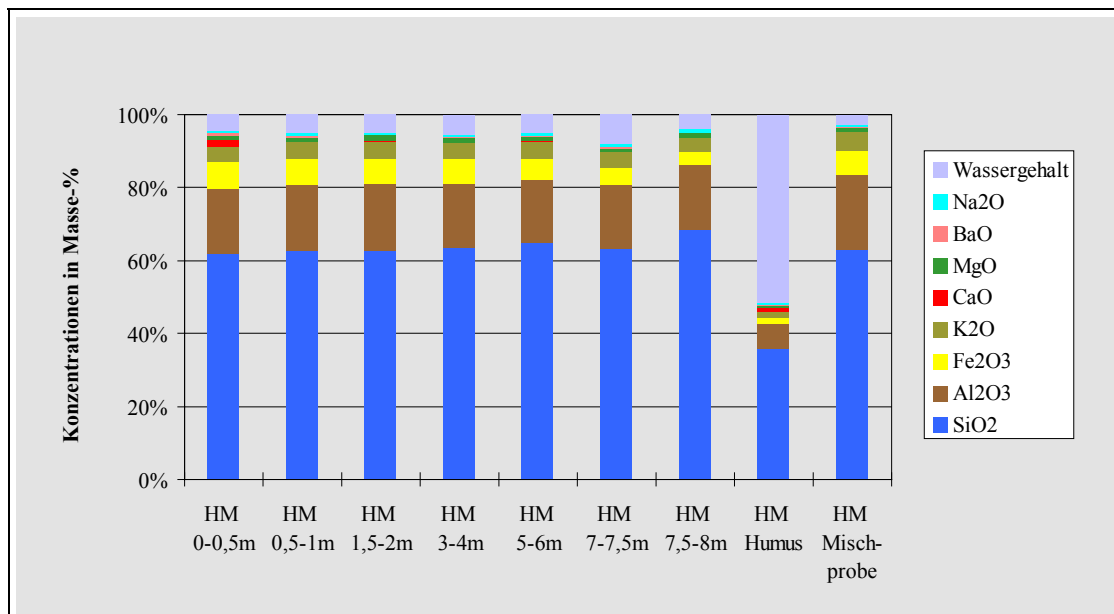


Abb. 6.1: Gehalt an Hauptkomponenten der untersuchten Feststoffe der Halde an der Haberlandmühle.

Der für das geochemische Milieu in der Halde wichtige Pyrit bzw. andere Sulfidminerale sind nur in Spuren im Haldenmaterial enthalten (Erzgehalt < 1 % der Gesamtmineralisation).

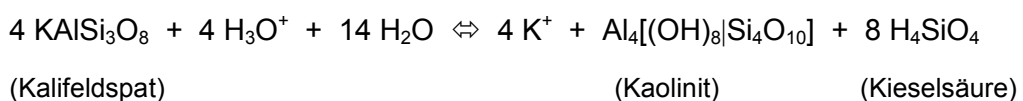
Der Vergleich der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen und der Rechenergebnisse mit PHREEQC ist in Tab. 6.6 dargestellt. Entsprechend der mineralogischen Faziesausbildung wurden folgende Hauptkomponenten im Material der Halde an der Haberlandmühle mineralogisch identifiziert:

Tab. 6.6: Vergleich der mineralogisch identifizierten Hauptkomponenten mit den anhand der errechneten Sättigungsindizes ermittelten silikatischen Mineralphasen (Halde an der Haberlandmühle, Johanngeorgenstadt, Ende 1998).

Mineralphase	Mineralogische Untersuchung: Anteil	PHREEQC-Rechnung: Sättigungsindizes
Plagioklas	1 - 7 %	Albit: -7,7 Anorthit: -14,33
Kalifeldspat	1 - 7 %	-5,09
Quarz	33 – 48 %	0,56
Kaolinit	2 – 4 %	0,32
Chlorit	3 - 8 %	14 Å: -41,68 7 Å: -45,25
Biotit	1 – 5 %	in wateq4f-Datenbank nicht enthalten
Muskovit	35 – 50 %	-1,12
Illit/Montmorillonit-Wechselagerung	in Spuren	-4,53 (Montmorillonit) -5,96 (Illit)

Folgende Aussagen lassen sich aus dem Vergleich der mineralogisch identifizierten Festphasen und der errechneten Sättigungsverhältnisse ableiten:

- Karbonate treten als Hauptphase nicht im Mineralbestand in Erscheinung und spielen - wie auch der pH-Wert und der Hydrogenkarbonatgehalt des Sickerwassers anzeigt - für die Pufferungsprozesse in der Halde keine Rolle.
- Quarz und Kaolinit sind im Sickerwasser übersättigt bzw. im Sättigungsbereich. Kaolinit stellt ein Produkt der Kalifeldspatverwitterung dar:



Als Produkt dieser Reaktion ist auch der hohe Kieselsäuregehalt ( $H_4SiO_4$ ) im Sickerwasser zu interpretieren. Auch Kalium wird mit dem Sickerwasser ausgetragen. Diese Reaktion spiegelt somit die Verwitterungs- bzw. Pufferverhältnisse in der Halde wider.

- Nach den Ergebnissen der thermodynamischen PHREEQC-Rechnung ist das Sickerwasser stark gegenüber den Feldspäten Orthoklas (Kalifeldspat) bzw. Albit und Anorthit (Plagioklase) untersättigt. Der Grund für die Untersättigung dieser Festphasen liegt einerseits in der angesichts der sehr langsamen Auflösungs geschwindigkeit dieser Minerale zu kurzen Kontaktdauer des Sickerwassers mit dem feldspathaltigem Abraummateri al. Andererseits werden die Reaktionsprodukte der Festspatverwitterung (s.o.) z.B. durch die Bildung von Kaolinit fixiert, so dass eine Untersättigung an den Ausgangskomponenten die Folge ist.
- Untersättigungen des Sickerwassers treten auch für die Schichtsilikate Chlorit, Montmorillonit und Illit auf. Die Illit/Montmorillonit-Wechselagerungen sind als Verwitterungsprodukt des primären Biotits und Muskovits zu interpretieren, wobei keine Lösungs-Fällungsreaktionen auftreten, sondern lediglich (unter Kaliumverlust) Veränderungen der Kristallstruktur erfolgen. Illit/Montmorillonit ist zudem nur in Spuren in der Halde vorhanden; deshalb trägt dieser Prozess nur untergeordnet zur Sickerwasserzusammensetzung bei. In analoger Weise wandeln sich primäre Chlorite um.
- Von den insgesamt 4 Wasserproben, die im Zusammenhang mit der Untersuchung der Halde an der Haberlandmühle analysiert wurden, wiesen zwei tatsächlich Übersättigungen gegenüber Muskovit auf. Dies hat jedoch nicht mit Lösungs-Fällungs-Prozessen von Muskovit zu tun, sondern ist als sekundärer Effekt der Anreicherung von Verwitterungsprodukten der Feldspatverwitterung zu interpretieren. Die variablen Sickerwasserkonzentrationen können auf die der Probenahme vorangegangenen starken Niederschläge (Verdünnungswirkung) zurückzuführen sein.
- Bezüglich des mineralogisch nachgewiesenen Biotits kann aufgrund fehlender thermodynamischer Daten in WATEQ4F keine Aussage getroffen werden.

Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten:

*Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Uran- und Altbergbaus*

Kapitel 6: Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an Fallbeispielen

Insgesamt besteht somit eine recht gute Übereinstimmung zwischen den errechneten Übersättigungen und den tatsächlich identifizierten Mineralphasen sowie den Prozessen der Silikatverwitterung.

#### **b) Spurenkomponenten**

Einen Vergleich der mineralogisch identifizierten Spurenkomponenten im Material der Halde an der Haberlandmühle mit den errechneten zugehörigen Sättigungsindizes enthält Tab. 6.7.

Tab. 6.7: Vergleich der mineralogisch identifizierten Spurenkomponenten mit den errechneten Sättigungsindizes des Sickerwassers (Halde an der Haberlandmühle, Johanngeorgenstadt).

<b>mineralogisch identifizierte Mineralphase</b>	<b>errechnete Sättigungsindizes,</b>	<b>Anmerkungen</b>
Pyrit	22,27	
Markasit	(-)	in wateq4f-Datenbank nicht enthalten, isochemisch zu Pyrit
Dolomit	-14,91	
Pyrrhotin	-	in wateq4f-Datenbank nicht enthalten
Chalkopyrit	15,1	
Covellin	12,54	
Sphalerit	2,49	
Arsenopyrit	-	
Galenit	0,20	
Hämatit	10,67	
CU-Komplexsulfide	unterschiedlich, vgl. Tab. 6.5	
Uraninit	-11,81	

- Für die meisten mineralogisch identifizierten Festphasen wurden mit den geochemischen Rechnungen Übersättigungen im Sickerwasser ermittelt. Die allgemein hohen Sättigungsindizes der Sulfid-Mineralen sind darauf zurückzuführen, dass - trotz der oxidierenden Milieubedingungen - die Sulfidkonzentrationen in der PHREEQC-Eingabedatei in Höhe der analytischen Bestimmungsgrenze angesetzt wurden (vgl. hierzu Abschnitt 6.2.2.1). Eine  $S^{2-}$ -Konzentration von 0,005 mg/l ist jedoch angesichts der deutlichen Gegenwart von gelöstem Sauerstoff (8 mg/l) als unrealistisch hoch einzustufen. Insofern sind die errechneten Sättigungsindizes der Sulfidphasen im Sickerwasser als

künstlich erzeugt anzusehen, auch wenn ihre Existenz im Haldenmaterial mikroskopisch nachgewiesen wurde. Dies betrifft die Minerale Pyrit, Covellin, die Kupfer-Komplexsulfide, Sphalerit (Zinkblende) und evtl. auch Galenit (Bleiglanz). Die im Sickerwasser enthaltenen Metalle lassen sich somit widerspruchsfrei über den Mineralbestand des Haldenmaterials erklären.

Weiterhin wurden Sättigungen gegenüber Sulfiden errechnet, die mineralogisch nicht im Haldenmaterial gefunden wurden. Hierzu gehören Chalcocit (Kupferglanz), Chalkopyrit (Kupferkies) und das Cadmiumsulfid Greenockit (vgl. Tab. 6.5). Möglicherweise sind diese Minerale (z.B. aufgrund fein disperser Verteilung im Haldenmaterial) mikroskopisch nicht erkannt worden. Aus lagerstättenkundlicher Sicht wäre das Auftreten dieser Sulfid-Verbindungen im Haldenmaterial zwar nicht unwahrscheinlich, solche Effekte können jedoch auch durch den rein theoretischen Rückrechnungsvorgang bewirkt werden.

Die Sättigungsindizes liefern somit lediglich Indizien für einen Kontakt des Sickerwassers mit diesen Festphasen. Aufgrund Oxidation des Sulfides bei der Mobilisation kennzeichnen sie keine Ausfällungsvorgänge der betreffenden Festphasen aus dem Sickerwasser.

Die Berechnungsergebnisse lassen sich darüber hinaus folgendermaßen interpretieren:

- Gegenüber den Karbonatphasen bzw. Produkten der Karbonatpufferung wurden deutliche Untersättigungen errechnet ( $Si_{\text{Calcit}}: -7,47$ ;  $Si_{\text{Dolomit}}: -14,91$ ;  $Si_{\text{Gips}}: -2,33$ ). Auch das Fehlen von Hydrogenkarbonat im Sickerwasser spricht für eine Abwesenheit karbonatischer Puffervorgänge in der Halde an der Haberlandmühle. Der errechnete  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ist somit ebenfalls typisch für karbonatfreie Grundwässer ( $Si_{\text{CO}_2}: -3,11$ ). Der in den Dünnschliffen identifizierte Dolomit dürfte im Kornrandbereich bereits verbraucht und somit für Reaktionen mit dem Sickerwasser nicht mehr zur Verfügung stehen.
- Die hohen Übersättigungen gegenüber elementarem Schwefel (Tab. 6.5) sind mit hoher Sicherheit auf die künstlich angesetzte Sulfidkonzentration zurückzuführen. Das Auftreten nennenswerter Mengen elementaren Schwefels in der Halde an der Haberlandmühle ist aus geochemischer Sicht auszuschließen.

- Für die mikroskopisch nachgewiesenen Minerale Markasit, Pyrrhotin und Arsenopyrit konnten keine Sättigungsindizes errechnet werden, da die verwendete WATEQ4F-Datenbank keine thermodynamischen Datensätze für diese Mineralphasen enthält. Das Fehlen thermodynamischer Daten ist insbesondere bei Arsenopyrit unbefriedigend, da es sich hierbei um eine Mineralphase handelt, die in metamorphen Gesteinen des Erzgebirges häufig anzutreffen ist.
- Die hohen Übersättigungen an Hämatit und Magnetit (Tab. 6.5) sind auf die geringen Löslichkeiten dieser Eisenoxide zurückzuführen. Aus diesem Grund werden selbst aus äußerst geringen  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentrationen massive Übersättigungen ermittelt. Die errechnete Übersättigung des Sickerwassers gegenüber diesen Mineralen ist deshalb kein Indiz für einen tatsächlichen Kontakt der Sickerwässer mit diesen Festphasen, auch wenn das Auftreten von Hämatit im Haldenmaterial mineralogisch nachgewiesen wurde und das von Magnetit als wahrscheinlich anzusehen ist. Keinesfalls sind die hohen Sättigungsindizes gegenüber Hämatit und Magnetit ein Hinweis auf eine generelle Eisenübersättigung des Sickerwassers. So ist die Wasserprobe gegenüber dem primären Ausfällungsprodukt Eisen(III)-Hydroxid ( $\text{SI Fe(OH)}_{3(\text{am})} = -0,77$ ) deutlich untersättigt. Dies spricht dafür, dass die Fe-Konzentration im Sickerwasser innerhalb eines realistischen Bereiches liegt.

Es ist anzunehmen, dass eine Reihe von Mineralphasen aufgrund geringer Anteile, sehr kleiner Aggregatgröße und fein disperser Verteilung mikroskopisch nicht identifiziert werden konnten. Hierzu zählt z.B. Baryt, dessen Existenz durch die Bariumgehalte im Feststoff und die Art der Gangmineralisation wahrscheinlich ist. Auch das Vorliegen von Alunit (hydrothermales Zersetzungsprodukt von Feldspäten), Diaspor (kontaktmetamorphes Umwandlungsprodukt von Korund) und Pyrophyllit (hydrothermale oder pneumatolytische Bildung aus Tonmineralen) kann somit nicht ausgeschlossen werden. Auch bei Greenockit, ein Cadmium-Sulfid welches sich allenfalls als gelber Anflug auf Gesteinsoberflächen oder Kristallverwachsungen mit Wurzit oder Sphalerit zeigt, jedoch kaum in idiomorpher Kristallform auftritt /STR 82/, dürfte die mikroskopische Erkennung äußerst schwer fallen. Eine weitere Fehlerquelle kann in der Auswahl und Präparation der Dünn- oder Anschliffe liegen. Dies betrifft z.B. die Minerale Gibbsit (Verwitterungsprodukt Al-haltiger Silikate, entstanden durch die langsame Hydrolyse von Feldspäten und Glimmern bei niedriger Si-Konzentration in



der Verwitterungslösung) und Goethit (Verwitterungsprodukt Fe-haltiger Minerale, entstanden durch die langsame Hydrolyse von Fe(III) und oxidierten Fe(II)-Verbindungen).

Die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen zu den Sättigungsbedingungen des Haldensickerwassers zeigen somit keine signifikanten Widersprüche zu den Untersuchungen des Haldenmaterials auf. Es ist für eine solche Betrachtung ganz wesentlich, nicht ausschließlich die errechneten Übersättigungen zu betrachten, sondern die ermittelten Konzentrationen und Sättigungsverhältnisse des Sickerwassers mit den möglichen geochemischen Prozessen abzugleichen.

Die in Abschnitt 6.2.2.1 formulierte Fragestellung nach Gründen, die eine Repräsentativität des Sickerwassers im Hinblick auf das durchsickerte Haldenmaterial in Frage stellen, kann daher verneint werden. Zusammenfassend ist es daher eher wahrscheinlich, dass die analysierte Sickerwasserprobe das Haldenmaterial geochemisch repräsentiert. Es spricht daher auch nichts dagegen, dass die Ergebnisse der Wasseranalyse zur Beurteilung des geochemischen Haldenmilieus bzw. zur Bewertung der radiologischen Relevanz des Wasserpfades herangezogen werden könnten.

### **6.3 Bilanzierung der Säurebildungs-/Karbonatpuffer-Kapazität**

Der entscheidende Faktor für die langfristige Entwicklung des pH-Milieus einer Halde ist das Verhältnis zwischen Säure-Produktionspotential und der Säure-Pufferkapazität des abgelagerten Materials. Für eine Feststoffprobe bzw. einen Homogenbereich einer Halde (Chemotop) existiert neben der stöchiometrischen Auswertung der Feststoffdaten auch die Möglichkeit zur Simulation dieses Prozesses mittels geochemischer Rechenprogramme.

Im folgenden sollen beide Verfahren am Beispiel der Halde am Abrahamschacht, nahe Marienberg vorgestellt und verglichen werden. Als Eingangsdaten stehen die in Tab. 6.8 aufgeführten Parameter und Werte zur Verfügung. Die Daten zeigen hinsichtlich der aufgeführten Parameter eine deutliche Homogenität über die Halde an; eine räumlich differenzierte Betrachtung ist somit nicht erforderlich.

Tab. 6.8: Eingangsdaten (Halde am Abrahamschacht) zur Bestimmung des Säurebildungspotentials und der karbonatischen Säurepufferkapazität.

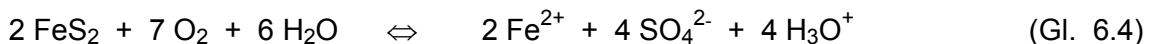
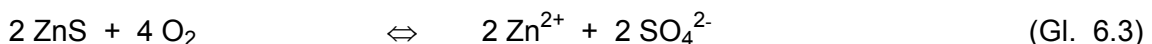
Proben	Sulfid (gesamt) mg/kg	TIC mg/kg	CO <sub>3</sub> %	Calcit CaCO <sub>3</sub> %	Ankerit CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %
1 Schurf	18	880	0,44		2,1
2 Schurf	26	1300	0,65		1,4
3 Schurf	14	1500	0,75		0,8
4 Schurf	19	2400	1,20		1,7
5 Mischpr. 1-4	17	1500	0,75	0,5	1,1
6 Archivpr.	21	1300	0,65		1,4
Mittelwert	19	1480	0,74		1,4

### 6.3.1 Analytische Berechnung

#### 6.3.1.1 Säureproduktion

Die potentielle Säureproduktion einer komplexen sulfidischen Erzparagenese wird davon beeinflusst, in welcher Oxidationsstufe der Schwefel vorliegt. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Haldenproben liefern aufgrund der geringen Mengen keine Informationen zu den dominierenden Sulfidphasen.

Die unterschiedlichen Oxidationsreaktionen der Schwefelspezies zeigen die folgenden Gleichungen für Zinksulfid (Sphalerit (ZnS)) und Eisendisulfid (Pyrit / Markasit (FeS<sub>2</sub>)).



Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass eine Säureproduktion ausschließlich durch den disulfidisch gebundenen Schwefel erfolgen kann (Gl. 6.4). Daher sollte, wie im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 5, Abschnitt 5.1.2.3.1** beschrieben, analytisch zwischen der Sulfid- und Disulfidfraktion differenziert werden. In den vorliegenden Feststoffanalysen der Halde am Abrahamschacht wurde jedoch nur Sulfidschwefel (gesamt) bestimmt (Tab. 6.8). Als ungünstige Annahme ist somit der gesamte Sulfidschwefel als potentieller Säurebildner und somit als disulfidisch

gebunden anzusetzen. Der Sulfidschwefel-Gehalt wird daher in Pyrit umgerechnet (Tab. 6.9).

$$\text{Pyritgehalt (mol / kg)} = \frac{\text{Sulfidgehalt (mg / kg)}}{\text{Molmasse Schwefel (g)} * 1000 * 2}$$

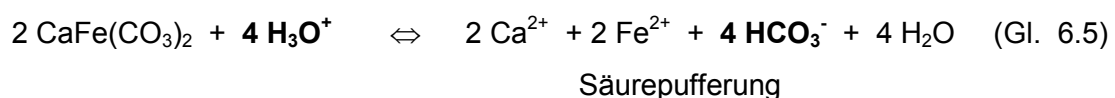
Die wichtigsten Disulfide, die in den Erzen zu einer Säureproduktion beitragen, sind die Eisendisulfide Pyrit und Markasit (FeS<sub>2</sub>). Für die Bilanzierung des Säureproduktionspotentials wird als ungünstigste Annahme der Wert von 4 Mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> je Mol Pyrit zugrunde gelegt (vgl. [Leitfadenfachband Sickerwasserpfad](#) Abschnitt [2.2.2.3](#) und [4.2.3](#)).

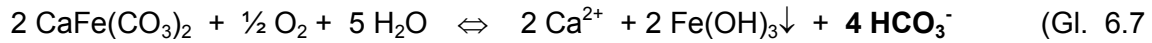
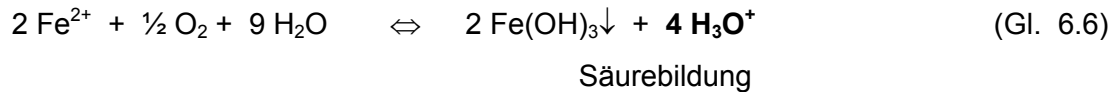
$$\text{Säureproduktionspotential (meq / kg)} = \text{Pyritgehalt (mol / kg)} * 1000 * 4$$

### 6.3.1.2 Karbonatpufferung

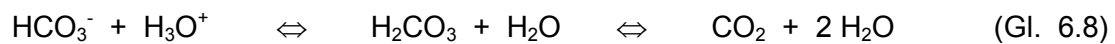
In den Feststoffen der Halde am Abrahamschacht wurden keine Pufferkapazitäten durch Säuretitation ermittelt. Die mineralogischen Untersuchungen des Haldenmaterials zeigen, dass die ermittelten Karbonatgehalte nicht als Calcit, sondern überwiegend als Ankerit (als reine Phase: CaFe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vgl. Abschnitt 6.3.2) vorliegen. Aus folgendem Grund können die im [Leitfadenfachband Sickerwasserpfad](#),, [Abschnitt 2.3.1](#) und [4.2.3](#) beschriebenen Standardumrechnungsverfahren zur Berechnung der Säurepufferkapazität aus dem Karbonatgehalt nicht angewendet werden.

Bei Auflösung des Ankerits wird im Gegensatz zu Calcit oder eisenfreiem Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) auch Eisen(II) frei, das bei ausreichender Sauerstoffverfügbarkeit entsprechend dem Eisen(II) aus dem Pyrit oxidiert werden kann, wodurch Säure produziert wird. Wie die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen, führt dies für einen reinen Ankerit mit 100 % Eisenanteil (s.o.) dazu, dass ebenso viel Säure wieder frei wird, wie durch die Karbonatpufferung verbraucht wird.





Nach der Summengleichung (Gl. 6.7) wird bei der Reaktion Säure↔Ankerit Hydrogenkarbonat gebildet. Dieses verbleibt in der Lösung und stellt in dem zu betrachtenden System den relevanten Puffer dar, der über das CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht den pH-Wert steuert. Dies bedeutet, dass die durch Pyritoxidation gebildete Säure nicht primär durch CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> des Ankerits, sondern durch das sekundär gebildete HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> gepuffert wird.



Diese komplexen Gleichgewichtsreaktionen sind mittels analytischer Berechnungen nur mit sehr hohem Aufwand nachzuvollziehen. Die Pufferwirkung des im Ankerit gebundenen Karbonates ist in der Halde am Abrahamschacht somit mittels einfacher Bilanzierungen nicht quantifizierbar. Es ist daher notwendig, die Säurepufferkapazität über den Calcitgehalt zu berechnen.

In einer Probe wurde auch Calcit nachgewiesen. Da die Nachweisgenauigkeit der quantitativen Mineralanalyse bei den vorliegenden geringen Konzentrationsbereichen erreicht ist, wird für die folgenden Betrachtungen davon ausgegangen, dass 10 % des Karbonatgehaltes als Calcit gebunden vorliegt. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass in einem solchen Fall unbedingt eine experimentelle Bestimmung des Säurepuffervermögens des Haldenmaterials durch Säuretitration zu erfolgen hat, um eine belastbare Aussage zur Karbonatpufferkapazität treffen zu können.

Tab. 6.9: Umrechnung der Basisdaten der Halde am Abrahamschacht in das Säureproduktionspotential. Aufgrund der hohen Ankeritanteile wird die karbonatische Säurepufferkapazität für einen Calcitanteil von 10 % des Gesamtkarbonates berechnet.

	Sulfid (gesamt)	Pyrit (FeS <sub>2</sub> )	Säure- Produktions- potential	TIC	1/10 als CO <sub>3</sub>	theoretische Karbonat- Puffer- kapazität	theoret. Puffer/ Säure- Verhältnis
Probe	mg/kg	mol/kg	meq/kg	mg/kg	mol/kg	meq/kg	
1	18	0,00028	1,12	880	0,007	7	7
2	26	0,00041	1,62	1300	0,011	11	7
3	14	0,00022	0,87	1500	0,012	12	14
4	19	0,00030	1,19	2400	0,020	20	17
5	17	0,00027	1,06	1500	0,012	12	12
6	21	0,00033	1,31	1300	0,011	11	8
Mittelwert	19	0,00030	1,20	1480	0,012	12	11

Für diesen Standort liegen jedoch nur Analysen zum anorganisch gebundenen Kohlenstoff TIC vor. Daher wird für dieses Berechnungsbeispiel 1/10 des TIC-Gehaltes in pufferwirksames Karbonat umgerechnet:

$$\text{pufferwirksamer CO}_3\text{-Gehalt (mol / kg)} = \frac{\text{TIC (mg / kg)}}{10 * \text{Molmasse C (g)} * 1000}$$

Die in der Halde produzierte, aber auch die mit den Niederschlägen in die Halde eingetragene Säure reagiert zunächst mit den in den Gesteinen enthaltenen Karbonaten. Es wird - da das gebildete HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vor einer weiteren Pufferung durch das Sickerwasser aus der Halde abgeführt werden kann - als ungünstige Annahme davon ausgegangen, dass ein Mol Karbonat lediglich ein Mol Säure abpuffert (vgl. **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad**, Kap. 4, Abschnitt 4.2.3):

$$\text{Karbonatische Säurepufferkapazität (meq / kg)} = \text{CO}_3\text{-Gehalt (mol / kg)} * 1000$$

Damit wird für die weitere Bilanzierung Säurebildung-Pufferkapazität davon ausgegangen, dass zur Neutralisation der Säureproduktion aus 1 Mol Pyrit 4 Mol Karbonat benötigt werden. Um den Effekt einer lediglich partiellen Pufferwirksamkeit des errechneten Karbonatgehaltes und potentielle Säureeinträge mit dem

Niederschlagswasser bei der Bewertung der langfristigen Puffereigenschaften der Halde zu kompensieren, wird für eine Einstufung der Halde als "langfristig nicht versauernd" als karbonatische Säurepufferkapazität das dreifache des Säureproduktionspotentials gefordert (vgl. **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad,, Kap. 4. Abschnitt 4.2.3 und 4.2.5)**)

In der Halde am Abrahamschacht liegen die theoretischen karbonatischen Säurepufferkapazitäten um ca. das 10-fache über dem Säureproduktionspotential. Das Haldensickerwasser weist dennoch pH-Werte zwischen 6,2 und 6,4 auf, die gerade noch im Bereich der Karbonatpufferung anzusiedeln sind. Diese pH-Werte zeigen somit, dass die tatsächliche Pufferwirkung in der Halde nicht der bilanzierten Reaktion mit deutlichem Überschuss an Calcit (bzw. Dolomit) entspricht. Die getroffenen Annahmen zum Calcitanteil der Karbonatphase (10 %) stimmen somit möglicherweise nicht. In diesem Fall ist es sinnvoll, die Pufferwirkung des Ankerites mit Hilfe numerischer Berechnungen zu bestimmen, um Aussagen zum Versauerungspotential der Halde vornehmen zu können.

### **6.3.2 Numerische Berechnung**

Wie die analytische Berechnung der Säure-Puffer-Bilanz gezeigt hat, sind bei einer solchen Bilanzierung die unterschiedlichen Reaktionen der jeweiligen Komponenten zu berücksichtigen. Während die analytische Berechnung jedoch nur Einzelreaktionen zu betrachten vermag, besteht mittels numerischer Modelle die Möglichkeit, das komplexe Gesamtsystem simulativ zu untersuchen, wobei zudem noch spezifische geochemische Rahmenbedingungen berücksichtigt werden können.

Die Eingangsdaten für die Anwendung eines geochemischen Rechenprogramms sind im Prinzip die gleichen wie für die analytische Berechnung und in Tab. 6.10 aufgeführt. Das Reaktionssystem wird von den beteiligten Feststoffen und deren Mengen bestimmt. Die folgenden Reaktionen werden berücksichtigt:

- Pyrit reagiert mit Luftsauerstoff und wird oxidativ unter Bildung von Sulfat und Eisen(III)hydroxid gelöst
- Die Säure reagiert mit Ankerit unter Bildung von gelöstem Calcium, Eisen(III)hydroxid und Produkten des  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$  - Puffersystems

Ein Problem ist, dass die Standarddatenbanken keine thermodynamischen Daten für Ankerit enthalten, was mit dem variablen Mg:Fe-Verhältnis der Ankerit-Zusammensetzung zusammenhängt. Im Prinzip entspricht die Struktur derjenigen von Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), wobei Eisen das Magnesium substituiert. Ab Eisenanteilen > 20 % spricht man von Ankerit. Für die numerischen Berechnungen wurden daher die thermodynamischen Daten von Dolomit übernommen. Die Annahmen die den berechneten Bilanzgleichungen zugrunde liegen, beziehen sich dabei aber auf eine Mineralzusammensetzung mit einer 100 %igen Eisensubstitution, was hinsichtlich des Säurebildungspotentials den worst case darstellen dürfte.

Grundsätzlich bestehen für die Simulation des vorliegenden Reaktionssystems zwei Möglichkeiten: zum einen kann der Prozess in einem Schritt als Gesamtheit (ein Reaktionssystem) betrachtet werden, in dem alle Komponenten im Gleichgewicht stehen (Ansatz A); zum anderen besteht die Möglichkeit die einzelnen Reaktionsschritte sequentiell zu berechnen (Ansatz B).

**6.3.2.1            Ansatz A**

Der einfache integrale Ansatz erlaubt keine Differenzierung zwischen den Einzelwirkungen der berechneten Reaktionen und somit auch keine Überprüfung der Auswirkungen der Einzelschritte auf das geochemische Milieu. In dem betrachteten Fall des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Pyrit, Sauerstoff, Ankerit und Eisenhydroxid (Tab. 6.10) wird dadurch auch eine Oxidationsreaktion zwischen Sauerstoff und Ankerit berücksichtigt, der unter diesen Bedingungen instabil ist und für den somit immer eine vollständige Auflösung berechnet wird.

Tab. 6.10: Eingabedatei für die summarische Berechnung von Pyritoxidation und Karbonatpufferung.

```

TITLE Simulation Säurebildung - Karbonatpuffer,
      Halde am Abrahamschacht

SOLUTION 1 Gesamtreaktion
temp      10.0
pH        7.00

PHASES
  Ankerite
  CaFe(CO3)2 = Ca+2 + Fe+2 + 2CO3-2
  log_k    -16.54
  delta_h  -11.09 kcal

EQUILIBRIUM_PHASES 1 in mol/kg
  Pyrite   0.0      0.0003
  Ankerite 0.0      0.062
  O2(g)    0.0
  Fe(OH)3(a) 0.0

END

```

Für alle beteiligten Phasen wurde ein Sättigungsindex von 0 vorgegeben, das heißt, dass die Reaktion bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung ablaufen soll. Die Menge an den Ausgangsprodukten Pyrit und Ankerit ist limitiert und entspricht mit 0,0003 mol und 0,062 mol den mittleren Gehalten in den untersuchten Haldenproben (TIC vollständig umgerechnet in Ankerit). Als Initiallösung wurde ein neutrales salzfreies Wasser mit pH 7 bei 10°C vorgegeben.

Als Resultat der mit PHREEQC durchgeführten Berechnung ergibt sich ein Wasser mit pH 7,71 und einem stark oxidierende Bedingungen anzeigenden Redoxpotential (850 mV). Das bedeutet, dass das Pufferpotential des Ankerits das Säurebildungspotential des Pyrits übersteigt. Weitere Informationen zu den berechneten Prozessen liefert die Ausgabedatei, die in Auszügen in Tab. 6.11 aufgeführt ist.



Die in dem Reaktionssystem enthaltenen Mengen und Stoffumsätze (*Moles in assemblage*) zeigen, dass die vorgegebenen Pyrit- und Ankeritmengen vollständig aufgelöst worden sind. Auch Sauerstoff wurde verbraucht, wohingegen Eisenhydroxid ausgefallen ist.

Die errechneten Lösungskonzentrationen zeigen jedoch auch, dass für den Gleichgewichtszustand Bedingungen errechnet wurden, die von den natürlichen Zuständen weit entfernt sind. Durch die vollständige Auflösung des Ankerits ergeben sich sehr hohe Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen (unter den gegebenen pH-Bedingungen liegt C in Wirklichkeit fast ausschließlich als Hydrogenkarbonat vor). Dies führt zu einer Übersättigung der Lösung an Calcit ( $S_i = 2,72$ ), welches somit rein theoretisch ausfallen müsste. Auch der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck liegt mit  $\log p_{\text{CO}_2} = -1,08$  deutlich über den Werten die z.B. für Grundwässer typisch sind ( $\log p_{\text{CO}_2} \sim -2$ ).

Tab. 6.11:Auszug aus den Berechnungsergebnissen zum Ansatz A mit den Eingabedaten aus Tab. 6.10.

Moles in assemblage						
Phase	SI	log IAP	log KT	Initial	Final	Delta
Ankerite	-12.70	-28.81	-16.11	6.200e-02		-6.200e-02
Fe (OH) 3 (a)	0.00	18.29	18.29	1.000e+01	1.006e+01	6.230e-02
O2 (g)	0.00	88.43	88.43	1.000e+01	9.982e+00	-1.787e-02
Pyrite	-261.13	-352.09	-90.96	3.000e-04		-3.000e-04
-----Solution composition-----						
Elements	Molality		Moles			
C	1.243e-01	1.240e-01			=	7580 mg HCO <sub>3</sub> /l
Ca	6.217e-02	6.200e-02			=	2491 mg/l
Fe	3.252e-09	3.243e-09			=	0,0002 mg/l
S	6.016e-04	6.000e-04			=	58 mg SO <sub>4</sub> /l
-----Saturation indices-----						
Phase	SI	log IAP	log KT			
Anhydrite	-1.44	-5.77	-4.34	CaSO <sub>4</sub>		
<b>Ankerite</b>	<b>-12.70</b>	-28.81	-16.11	CaFe (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
Aragonite	2.57	-5.69	-8.26	CaCO <sub>3</sub>		
<b>Calcite</b>	<b>2.72</b>	-5.69	-8.41	CaCO <sub>3</sub>		
CH <sub>4</sub> (g)	-149.99	-196.16	-46.17	CH <sub>4</sub>		
<b>CO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>-1.08</b>	-19.30	-18.22	CO <sub>2</sub>		
Fe (OH) 3 (a)	0.00	18.29	18.29	Fe (OH) 3		
Fe <sub>3</sub> (OH) 8	-14.26	32.75	47.01	Fe <sub>3</sub> (OH) 8		
FeS (ppt)	-160.13	-200.06	-39.93	FeS		
Goethite	5.76	18.29	12.53	FeOOH		
Greigite	-589.89	-752.21	-162.32	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		
Gypsum	-1.18	-5.78	-4.59	CaSO <sub>4</sub> :2H <sub>2</sub> O		
H <sub>2</sub> (g)	-44.27	-44.21	0.05	H <sub>2</sub>		
H <sub>2</sub> S (g)	-152.24	-196.24	-44.00	H <sub>2</sub> S		
Hematite	12.60	36.58	23.98	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
JarositeH	-20.86	16.08	36.94	(H <sub>3</sub> O) Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>		
Mackinawite	-159.39	-200.06	-40.67	FeS		
Maghemite	3.40	36.58	33.18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Magnetite	0.27	32.76	32.49	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Melanterite	-20.81	-23.22	-2.41	FeSO <sub>4</sub> :7H <sub>2</sub> O		
O <sub>2</sub> (g)	0.00	88.43	88.43	O <sub>2</sub>		
Portlandite	-10.39	13.62	24.00	Ca (OH) <sub>2</sub>		
<b>Pyrite</b>	<b>-261.13</b>	-352.09	-90.96	FeS <sub>2</sub>		
Siderite	-12.33	-23.12	-10.79	FeCO <sub>3</sub>		
Siderite (d) (3)	-12.67	-23.12	-10.45	FeCO <sub>3</sub>		
Sulfur	-114.07	-152.03	-37.96	S		

Die fast vollständige Oxidation des Eisens(II) bewirkt die Ausfällung des Eisenhydroxides und resultiert in sehr geringen gelösten Eisenrestkonzentrationen (0,0002 mg/l). Diese Entfernung von Eisen führt wiederum zu einer Untersättigung der nur in begrenztem Maße vorhandenen Phasen Ankerit und Pyrit.

Der ermittelte pH-Wert entspricht somit dem Ankerit-Gleichgewicht bei vollständiger Eisenhydroxidausfällung. Der in Abschnitt 6.3.1.2 beschriebene Karbonatpuffer ( $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ ) puffert somit bei einem Ankerit-Überschuss im neutralen bis schwach basischen Milieu ab. Um zu prüfen, wie groß die zur Pufferung der gebildeten Säure erforderliche Mindestmenge an Ankerit theoretisch sein muss, wurden mehrere Berechnungen unter sukzessiver Verringerung des verfügbaren Karbonatreservoirs durchgeführt, während die Pyritmenge konstant gehalten wurde (Tab. 6.12).

Tab. 6.12: Gleichgewichtseinstellung bei variablen Ankeritmengen.

Ankerit Lösung mol	Pyrit Lösung mol	O <sub>2</sub> Lösung mol	Fe(OH) <sub>3</sub> Fällung mol	pH
<b>0,062</b>	0,0003	0,018	0,062	<b>7,71</b>
0,03	0,0003	0,0099	0,03	7,71
0,003	0,0003	0,0032	0,0033	7,01
<b>0,0009</b>	0,0003	0,0026	0,0012	<b>6,14</b>
0,0006	0,0003	0,0026	0,0009	4,71
0,0005	0,0003	0,0025	0,0008	3,79

Tab. 6.13: Auszug aus den Berechnungsergebnissen mit einer auf 0,0009 mol reduzierten Ankeritmenge.

-----Solution composition-----					
Elements	Molality	Moles			
C	1.800e-03	1.800e-03	=	110	mg HCO <sub>3</sub> /l
Ca	9.000e-04	9.000e-04	=	36	mg/l
Fe	3.053e-08	3.053e-08	=	0,002	mg/l
S	6.000e-04	6.000e-04	=	58	mg SO <sub>4</sub> /l
-----Saturation indices-----					
Phase	SI	log IAP	log KT		
Ankerite	-18.36	-34.47	-16.11	CaFe (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Calcite	-2.37	-10.78	-8.41	CaCO <sub>3</sub>	
CO <sub>2</sub> (g)	-1.65	-19.87	-18.22	CO <sub>2</sub>	
Fe (OH) <sub>3</sub> (a)	0.00	18.29	18.29	Fe (OH) <sub>3</sub>	
Gypsum	-1.94	-6.54	-4.59	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
JarositeH	-13.34	23.60	36.94	(H <sub>3</sub> O) Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	
O <sub>2</sub> (g)	0.00	88.43	88.43	O <sub>2</sub>	
Pyrite	-253.62	-344.57	-90.96	FeS <sub>2</sub>	
Siderite	-12.90	-23.69	-10.79	FeCO <sub>3</sub>	

Die Berechnungen zeigen, dass bei einem dreifachen Ankeritüberschuss (in mol) der Puffer gerade noch zur Kompensation der gebildeten Säuremenge ausreicht und sich ein pH-Wert von ca. 6 einstellt. Dieses Ergebnis impliziert, dass die tatsächlich vorhandene Ankeritmenge von 0,062 mol/kg die zur Pufferung erforderliche Menge von 0,0009 mol/kg um etwa das 70-fache übersteigt.

Die diesen Berechnungen zugrunde gelegten Annahmen und Rahmenbedingungen entsprechen jedoch nicht den derzeitigen Bedingungen in der Halde. Trotz des derzeit vorhandenen Ankerit-Pyrit-Verhältnisses von 0,062 : 0,0003 werden im Haldensickerwasser pH-Werte von ca. 6,3 und nicht pH 7,7 gemessen. Auch ist zu berücksichtigen, dass die oxidative Lösung des Ankerits kinetisch gehemmt ist und unter natürlichen Bedingungen und nur zu sehr geringen Anteilen abläuft. Darüber hinaus sollte die Bilanzierung des Pyrit-Karbonat-Gleichgewichtes auf Basis der derzeitigen Verhältnisse und nicht für das Stadium nach der vollständigen Aufzehrung des Puffers erfolgen.

### 6.3.2.2            **Ansatz B**

In dem zweiten, aufwendigeren Berechnungsansatz werden die Stoffreaktionen in insgesamt vier getrennte Einzelschritte zerlegt, wobei jeweils die sich ergebende Lösungszusammensetzung die Ausgangslösung für die Folgereaktion bildet:

1. Pyrit reagiert mit Luftsauerstoff.
2. Das aus Pyrit freigesetzte Eisen(II) reagiert mit Luftsauerstoff, wodurch Eisen(III)hydroxid ausfällt.
3. Die gebildete Säure reagiert mit Ankerit.
4. Das aus Ankerit freigesetzte Eisen(II) reagiert mit Luftsauerstoff und Eisen(III)hydroxid fällt aus.

Die Oxidation des bei der Pyritoxidation und der Ankeritpufferung freigesetzten Eisens erfolgt somit in jeweils getrennten Reaktionsschritten. Dass in der Halde oxidierende Bedingungen mit weitgehender Ausfällung des Eisens vorliegen, bestätigen die geringen Eisenkonzentrationen des Sickerwassers.

Betrachtet wurden wiederum vollständige Gleichgewichtseinstellungen bis zum Sättigungsindex  $S_i = 0$ . Reaktionsablauf und Stoffumsätze können jedoch über die Verfügbarkeit der Gasphase Luft gesteuert werden. Die Luftzusammensetzung wurde nur hinsichtlich des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes angepasst, für den ein in Böden und Grundwasser typischer Wert von  $\log p_{\text{CO}_2} = -2$  ( $p_{\text{CO}_2} = 0,01$ ) vorgegeben wurde. Die Eingabedatei für die Berechnung zeigt Tab. 6.14.

Tab. 6.14: Eingabedatei für die sequentielle Berechnung von Pyritoxidation und Karbonatpufferung.

```

TITLE Simulation Säurebildung - Karbonatpuffer, Halde am Abrahamschacht
SOLUTION 1 Säurebildung
temp      10.0
pH        7.00
GAS_PHASE 1 Luft
  pressure      1.0
  volume        0.02
  temperature    10.0
  CO2(g)        0.01
  O2(g)         0.2
  N2(g)         0.79
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Pyrite        0.0    0.0003
Save Solution 1
END.....

TITLE Eisenhydroxidfällung 1
USE solution 1
GAS_PHASE 2 Luft
  pressure      1.0
  volume        0.02
  temperature    10.0
  CO2(g)        0.01
  O2(g)         0.2
  N2(g)         0.79
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Fe(OH)3(a)    0.0
Save Solution 2
END.....

TITLE Karbonatpuffer
USE Solution 2
PHASES
  Ankerite
  CaFe(CO3)2 = Ca+2 + Fe+2 + 2CO3-2
  log_k      -16.54
  delta_h    -11.09 kcal
EQUILIBRIUM_PHASES 3
  Ankerite    0.0    0.062
  Fe(OH)3(a)  0.0
Save Solution 3
END.....

TITLE Eisenhydroxidfällung 2
USE solution 3
GAS_PHASE 4 Luft
  pressure      1.0
  volume        0.1
  temperature    10.0
  CO2(g)        0.01
  O2(g)         0.2
  N2(g)         0.79
EQUILIBRIUM_PHASES 4
  Fe(OH)3(a)    0.0
END
    
```

Die einzelnen Reaktionsschritte der Simulation bewirken folgendes:

1. Mit der zur Verfügung gestellten Sauerstoffmenge wird im ersten Schritt ca. 1/5 des Pyritreservoirs oxidiert, wobei - bedingt durch die limitierte Sauerstoffverfügbarkeit - lediglich der Sulfidschwefel zu Sulfat oxidiert wird. Das Eisen ist als Eisen(II) mit 3,6 mg/l gelöst. Das resultierende Wasser besitzt einen pH von 4,24. Übersättigungen treten nicht auf und der CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Wasser entspricht in etwa dem der Atmosphäre.
2. Die Sauerstoffmenge in Schritt 2 genügt, um die Hälfte des gelösten Eisens zu oxidieren. Das oxidierte Eisen fällt als Eisenhydroxid aus. Zwar sind die Übersättigungen anderer Eisenphasen (von Goethit bis Hämatit) größer, diese Eisenphasen werden jedoch unter natürlichen Bedingungen nicht gebildet. Durch die Eisenhydroxidfällung wird OH<sup>-</sup> gebunden und der pH-Wert fällt auf 3,56. Es verbleibt ein Eisengehalt von 1,7 mg/l.
3. Die in den Teilreaktionen der Schritte 1 und 2 gebildete Säure reagiert im Schritt 3 mit Ankerit. Dabei wird mit 0,0007 mol 1/95 des gesamten Pufferreservoirs gelöst. Die resultierenden Lösungsparameter sind als sehr künstlich zu betrachten, da diese Reaktion von der folgenden Oxidation nur aus modelltechnischen Gründen getrennt wurde. Ohne die Folgereaktion würde der pH bis auf Werte um 9,0 steigen. Durch den pH-Anstieg fällt - auch ohne weiteren Luftzutritt - das nur im sauren Milieu lösliche Eisen(III) aus. Diese Zwischenlösung ist an Calcit und auch Siderit übersättigt, da unter diesen basischen Milieubedingungen das Karbonatgleichgewicht zum CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hin verschoben ist.
4. Wird im letzten Schritt das gelöste Eisen oxidiert, fällt dieses nahezu quantitativ aus und es stellt sich ein pH-Wert von 6,1 ein. Unter diesen Bedingungen verschiebt sich das Karbonatgleichgewicht in Richtung H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und der CO<sub>2</sub>-Partialdruck steigt an. Die errechneten Werte von  $\log p_{\text{CO}_2} = -1,8$  entsprechen natürlichen Bedingungen.

Für die beprobten Haldensickerwässer errechnen sich (bei pH-Werten zwischen 6,23 und 6,36) Werte für  $\log p_{\text{CO}_2} = -1,4$  bis  $-1,6$ . Die Alkalinitäten (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>) von Modellwasser und tatsächlichem Sickerwasser entsprechen sich exakt ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Die resultierende Lösung enthält mit 26 mg/l Calcium und 12 mg/l Sulfat

deutlich geringere Konzentrationen als das Sickerwasser der Halde. Die ermittelten Konzentrationen können jedoch z.B. auf die hier nicht berücksichtigte Lösung von Gips zurückgeführt werden.

Aus dem Vergleich der Stoffumsätze der Pyritoxidation und der Karbonatlösung ergibt sich für diesen Modellansatz ein Karbonatreservoir, das 20-mal größer ist als die mögliche Säureproduktion.

### **6.3.2.3 Fazit**

Die Detailanalyse des Prozesses von Säurebildung und Pufferung ergibt somit gegenüber dem vereinfachten Ansatz A, den geringeren Karbonatüberschuss. Zwar sind die reaktionsverfügbaren Luftvolumina in dem Berechnungsschema gezielt gewählt worden, jedoch kann so der Reaktionsablauf nachvollziehbar und ohne unnatürliche Konzentrations- und Sättigungsbedingungen abgebildet werden. Auch mit diesem somit als konservativ zu bewertenden Ansatz ergibt sich, dass für die Halde am Abrahamschacht die vorhandene Pufferkapazität das Säureproduktionspotential deutlich übersteigt und eine Versauerung des Haldensickerwassers nicht zu erwarten ist. Insofern können die heutigen Radionuklid- und Schwermetallgehalte im Sickerwasser zur Bewertung der radiologischen Relevanz (bzw. des chemotoxischen Gefährdungspotentials) des Wasserpfades zugrunde gelegt werden. Das Beispiel zeigt aber auch, dass im vorliegenden Fall ein so komplexes Puffersystem vorliegt, dass dessen spezifischen Eigenschaften nur über die numerische Berechnung bewertet werden können.

Als Vergleich, welchen Einfluss die Phase Ankerit gegenüber Calcit auf die Karbonatpufferkapazität hat, wurden beide Rechenansätze auch für Calcit durchgeführt. Für Ansatz A ergibt sich für einen entsprechenden Puffer-pH von 6,2 ein Calcitpuffer-Säure-Verhältnis von 160. Über Ansatz B wird ein Calcitpufferüberschuss um Faktor 70 errechnet. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass (unter der Annahme nahezu vollständiger Eisenoxidation) die Pufferwirkung von Ankerit als Karbonatphase etwa 3-mal schlechter als von Calcit ist.

Im Rahmen der Orientierungsuntersuchung und der Bewertung der Puffereigenschaften der Halde wurde auf Basis der relevanten Oxidations- und Pufferreaktionen ein molares Karbonat-Pyrit-Verhältnis von 12 gefordert, um eine



Versauerung der Halde bzw. des Haldenbereiches mit hoher Sicherheit ausschließen zu können.

In Tab. 6.15 sind die in den verschiedenen Rechenansätzen umgesetzten Pyritmengen den zur Pufferung verbrauchten Karbonatmengen gegenübergestellt. Die Betrachtung der Reaktionsgleichungen und die analytische Berechnung machen für eine Calcitpufferung im pH-Bereich der Hydrogenkarbonatstabilität 4 mol Karbonat zur Pufferung der von 1 mol Pyrit gebildeten Säure erforderlich. Diesen Vorgaben entspricht der numerische Berechnungsansatz A bei einer Pufferung auf pH 8. Für eine Pufferung auf das pH-Niveau pH 6 sind entsprechend geringere Calcitmengen erforderlich.

Tab. 6.15: Vergleich der in den verschiedenen Rechenansätzen umgesetzten Pyritmengen und der zur Pufferung verbrauchten Karbonatmengen.

		Calcit			Ankerit		
		Ansatz A	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz A	Ansatz B
Pyrit	mol	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Karbonat	mol	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
pH		6,26	8,11	9,02	6,14	7,01	6,09
Verhältnis	Puffer/ Säure	2,5	<b>4,0</b>	5,9	6,0	10	20,3

Der Ansatz B berücksichtigt auch die komplexen Wechselwirkungen mit den Gasphasen Stickstoff und Kohlendioxid. Unter den gewählten Rahmenbedingungen ergibt sich hier ein höherer Pufferbedarf.

Die als Ankerit erforderlichen Karbonatmengen liegen um den Faktor 2 bis 3 über den in Calcit gebundenen Karbonatmengen. Für die Rahmenbedingungen im Ansatz B reicht der molare Pufferüberschuss von 12 nicht mehr aus. Auch nach Ansatz A wird ein pH von 7 erst mit einem 10-fachen Pufferüberschuss erreicht. Dieser Vergleich zeigt, dass

- die numerischen Berechnungen und die analytische Betrachtung für die Karbonatphase Calcit sehr gut übereinstimmen.
- der Puffer-Säure-Faktor 12 für die Karbonatphase Calcit auch im Rahmen numerischer Betrachtungen Bestand hat.

- für die Karbonatphase Ankerit (bei Eisengehalt entsprechend der Formel  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) der Puffer-Säure-Faktor 12 nicht mehr den - z.B. zur Berücksichtigung von verminderter Mineralverfügbarkeit - erforderlichen Sicherheitsfaktor darstellt.
- bereits im Rahmen der Orientierungsuntersuchung die Bestimmung der Säureneutralisationskapazität und unter Umständen auch der dominierenden Karbonatphase in der Halde erforderlich ist.

### 6.3.2.4 Vergleich mit der Halde an der Haberlandmühle

Das Sickerwasser aus der Halde an der Haberlandmühle zeigt durch seinen pH-Wert (pH 4,6) und seine Zusammensetzung, dass eine karbonatische Pufferung hier nicht mehr wirksam ist. Um zu prüfen, ob dieser Befund mit einer Bilanzierung der Säurebildungs-/Karbonatpuffer-Kapazität mit der Feststoffzusammensetzung im Einklang steht, wurde eine analytische Berechnung testweise auch für diesen Standort durchgeführt (Tab. 6.16)

Tab. 6.16: Umrechnung der Basisdaten der Halde an der Haberlandmühle in das Säureproduktionspotential und die karbonatische Säurepufferkapazität.

Probe	Sulfid (gesamt) mg/kg	Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) mol/kg	Säure- Produktions- potential meq/kg	TIC mg/kg	$\text{CO}_3$ mol/kg	theoret. Karbonat- Puffer- kapazität meq/kg	theoret. Puffer/ Säure- Verhältnis
1 0-0,5 m	0,73	0,00001	0,05	600	0,05	50	1097
2 0,5-1 m	0,66	0,00001	0,04	<100	0,00	0	
3 1,5-2 m	1,30	0,00002	0,08	720	0,06	60	739
4 3-4 m	1,10	0,00002	0,07	560	0,05	47	679
5 5-6 m	0,87	0,00001	0,05	560	0,05	47	859
6 7-7,5 m	0,28	0,00000	0,02	<100	0,00	0	
7 7,5-8 m	0,22	0,00000	0,01	540	0,04	45	3276
Mittelwert	0,74	0,00001	0,05	426	0,04	35	950

Auch für diese Proben ergibt sich ein deutlicher Pufferüberschuss, was hinsichtlich des Sickerwasserchemismus somit zu einer völlig falschen Prognose führen würde. Ein wichtiger Grund hierfür ist, dass sowohl die Sulfidgehalte als auch die TIC-Gehalte deutlich geringer sind, als in der Halde am Abrahamschacht (vgl. Tab. 6.16). Sie liegen nur geringfügig oberhalb der analytischen Nachweisgrenze. Möglichweise wurden hier

nicht reaktionsverfügbare Karbonatgehalte erfasst, die entweder als Siderit oder im Inneren größerer Gesteinsstücke vorliegen.

Dieser Befund unterstützt die Wichtigkeit der experimentellen Bestimmung der Säureneutralisationskapazität an unzerkleinertem Gesteinsmaterial der reaktionsaktiven Feinfraktion. Die Messung des Summenparameters TIC und seine alleinige Verwendung zur Berechnung der Bilanz Karbonatpufferkapazität-Säurebildungspotenzial wird dagegen aus den oben angeführten Gründen als nicht ausreichend angesehen.

#### **6.4 Literatur**

/BEAK 96/ BEAK CONSULTANTS GMBH:

Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster). Untersuchungsprogramm UG 19/1 „Marienberg“.-  
Ergebnisbericht, Freiberg, 1996.

/BEAK 99/ BEAK CONSULTANTS GMBH:

Erfassung von Grunddaten zur geochemischen Modellierung einer Bergbauhalde – Halde Abrahamschacht Marienberg.-  
Bericht an die Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit,  
63 S, 12 Anl., Freiberg, 1999.

/BFS 99/ Bundesamt für Strahlenschutz:

Bestimmung des Gehalts an natürlichen Radionukliden in Proben von ausgewählten Halden des Uran- und Altbergbaus , ST 2-07 / 1999, Berlin, Juni 1999

/BFS 00/ Bundesamt für Strahlenschutz:

Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten, Abschlussbericht zur Verdachtsfläche Marienberg (VF 19), AS-IB-04.

/BFS 01/ Bundesamt für Strahlenschutz:

Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten, Abschlussbericht zur Verdachtsfläche Johanngeorgenstadt (VF 16), AS-IB-01.

/DVWK 79/ DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSER- UND KULTURBAU

Empfehlungen zu Umfang, Inhalt und Genauigkeitsanforderungen bei chemischen Grundwasseruntersuchungen.-  
DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft Heft 111,  
Hamburg, Parey-Verlag, 1979.

/GEOS 96/ GEOS FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH:

Abschlussbericht Messprogramm 16/3 – Johanngeorgenstadt,  
Teilfläche II.-  
Bericht an die Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit,  
Freiberg, 1996.

/GEOS 99/ GEOS FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH:

Erfassung von Grunddaten zur geochemischen Modellierung einer  
Bergbauhalde – Halde an der Haberlandmühle.-  
Bericht an die Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit,  
110 S, 8 Anl., Freiberg, 1999.

/GRS 98/ GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN UND REAKTORSICHERHEIT MBH:

Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher  
Altlasten (Altlastenkataster). Bericht zu den Untersuchungsgebieten  
UG 16/1, UG 16/2, UG 16/3 und UG 16/4 der Verdachtsfläche 16  
„Johanngeorgenstadt“.-  
GRS-A-2654\*, Köln, 1998.

/GRS 99/ Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher

Altlasten (Altlastenkataster). Bericht zum Untersuchungsgebiet UG 19/1  
„Marienberg“.-  
GRS-A-2666\*, Köln, 1999.

/HÖL 89/ HÖLTING, B.:

Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte  
Hydrogeologie.-  
3. Aufl., 396 S., Stuttgart, Enke-Verlag, 1989.

/MAT 94/ MATTHESS, G.:

Die Beschaffenheit des Grundwassers.-  
Berlin, Stuttgart (Borntraeger), 1990.

---

\* Die gekennzeichneten Literaturstellen sind im Auftrag des BfS erstellte GRS-A-Berichte bzw. Statusberichte. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere dürfen solche Berichte nur mit seiner Zustimmung zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt werden bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten:

*Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Uran- und Altbergbaus*

Kapitel 6: Demonstration ausgewählter Untersuchungsmethoden an Fallbeispielen

/STR 82/: STRÜBEL, C. & ZIMMER, S. H.:

Lexikon der Mineralogie.-

363 S., Stuttgart, Enke-Verlag, 1982.

# **Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten**

## **Leitfadefachband Sickerwasserpfad bei Halden des Alt- und Uranbergbaus**

**Kapitel 7: Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus:  
Überblick und standortspezifische Besonderheiten**

Stand: Januar 2001

## Inhaltsverzeichnis

<b>7</b>	<b>Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus: Überblick und standortspezifische Besonderheiten .....</b>	<b>4</b>
7.1	Einleitung.....	4
7.2	Uranvorkommen im Kupferschiefer (Mansfelder Revier).....	5
7.2.1	Bergbaugeschichte .....	5
7.2.2	Geologie und Mineralogie .....	6
7.2.3	Haldenvorkommen.....	7
7.2.4	Radiologische Relevanz .....	7
7.2.5	Geochemische Besonderheiten .....	8
7.3	Uranlagerstätten in paläozoischen Schiefen, Kalksteinen und Diabasen (Ronneburger Revier) .....	10
7.3.1	Bergbaugeschichte .....	10
7.3.2	Geologie und Mineralogie .....	12
7.3.3	Haldenvorkommen.....	15
7.3.4	Radiologische Relevanz .....	15
7.3.5	Geochemische Besonderheiten .....	15
7.4	Hydrothermale Ganglagerstätten (Lagerstätte Schneeberg-Schlema-Alberoda).....	16
7.4.1	Bergbaugeschichte .....	16
7.4.2	Geologie und Mineralogie .....	19
7.4.3	Haldenvorkommen.....	20
7.4.4	Radiologische Relevanz .....	20
7.4.5	Geochemische Besonderheiten .....	21
7.5	Hydrothermale Ganglagerstätten (Johanngeorgenstadt).....	21
7.5.1	Bergbaugeschichte .....	21
7.5.2	Geologie und Mineralogie .....	23
7.5.3	Haldenvorkommen.....	25
7.5.4	Radiologische Relevanz .....	26
7.5.5	Besonderheiten .....	26



Kapitel 7: Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus

7.6	Sandsteinlagerstätten der Kreide (Königstein) .....	27
7.6.1	Bergbaugeschichte .....	27
7.6.2	Geologie und Mineralogie .....	28
7.6.3	Haldenvorkommen.....	30
7.6.4	Radiologische Relevanz .....	31
7.7	Flözartige Lagerstätten in kalkig-tonigen Sedimenten des Zechsteins (Culmitzsch).....	32
7.7.1	Bergbaugeschichte .....	32
7.7.2	Geologie und Mineralogie .....	34
7.7.3	Haldenvorkommen.....	36
7.7.4	Radiologische Relevanz .....	38
7.7.5	Geochemische Besonderheiten .....	38
7.8	Uranhaltige Steinkohleflöze des Rotliegenden (Freital).....	40
7.8.1	Bergbaugeschichte .....	40
7.8.2	Geologie und Mineralogie .....	41
7.8.3	Haldenvorkommen.....	44
7.8.4	Radiologische Relevanz .....	45
7.8.5	Geochemische Besonderheiten .....	45
7.9	Literatur .....	48

## **7 Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus: Überblick und standortsspezifische Besonderheiten**

### **7.1 Einleitung**

In Kapitel 7 werden typische Bergbaureviere vorgestellt, die den Altbergbau und den WISMUT-Uranerzbergbau in Sachsen, Thüringen und Sachsen-Anhalt charakterisieren. Ziel ist es, dem Anwender des Leitfadens eine einführende Übersicht im Hinblick auf die Geschichte des Alt- und Uranerzbergbaus, Auswirkungen und lagerstättentypische Merkmale unter besonderer Berücksichtigung von Halden und ihrer radiologischen Relevanz zu den verschiedenen Bergbaugebieten zu geben und anhand ausgesuchter Reviere die Vielfalt standortsspezifischer Besonderheiten aufzuzeigen. Eine vollständige, detaillierte Behandlung aller Bergbaugebiete kann dabei nicht erfolgen, da dies den Rahmen des Leitfadens sprengen würde. Diesbezüglich sei vor allem auf die umfassenden Ausführungen in /WIS 99/ verwiesen.

Vorgestellt werden folgende Bergbaugebiete:

7.2 Mansfelder Revier (Sachsen-Anhalt)

7.3 Ronneburger Revier (Thüringen)

7.4 Lagerstätte Schneeberg-Schlema-Alberoda (Sachsen)

7.5 Lagerstätte Johanngeorgenstadt (Sachsen)

7.6 Lagerstätte Königstein (Sachsen)

7.7 Lagerstätte Culmitzsch (Thüringen/Sachsen) und

7.8 Freitaler Steinkohle-Revier (Sachsen).

## **7.2 Uranvorkommen im Kupferschiefer (Mansfelder Revier)**

### **7.2.1 Bergbaugeschichte**

Seit spätestens Ende des 12. Jhs. ging der Kupferbergbau im basalen Zechstein der Mansfelder und Sangerhäuser Mulde um. Nachdem seit dem 15. Jh. die Möglichkeit der Silbergewinnung aus Rohkupfer bestand, gehörte das Mansfelder Land im 15. und 16. Jh. zu den bedeutendsten Kupfer- und Silbermärkten Europas. In der Blütezeit des Kupferbergbaus am Ende des 15. Jh. wurden jährlich bis zu 1.000 t Rohkupfer gewonnen.

Im Jahr 1949 begann die damalige SAG WISMUT, Such- und Erkundungsarbeiten im Mansfelder Revier durchzuführen. Hierzu gehörte das Auffinden neuer Lagerstätten sowie die Untersuchung bestehender Gruben und Halden des Kupferschieferbergbaus im Hinblick auf die Uranhöflichkeit. Bereits im Juli 1950 wurden die Untersuchungen jedoch wieder eingestellt, da die uranvererzten Gangabschnitte aufgrund ihrer geringen Ausdehnung nicht bauwürdig erschienen /WIS 99/. Im Unterschied zu allen anderen Verdachtsflächen des Projektes "Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten (Altlastenkataster)" erfolgte deshalb in der Verdachtsfläche 1 (Hettstedt) kein Uranerzbergbau durch die WISMUT. Die radiologische Relevanz des Mansfelder Reviers beruht daher allein auf dem geogen bedingten Gehalt an Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen, die sich im Abraum des Kupferschieferbergbaus und den Produktionsrückständen der Kupferverhüttung befinden (Altbergbau).

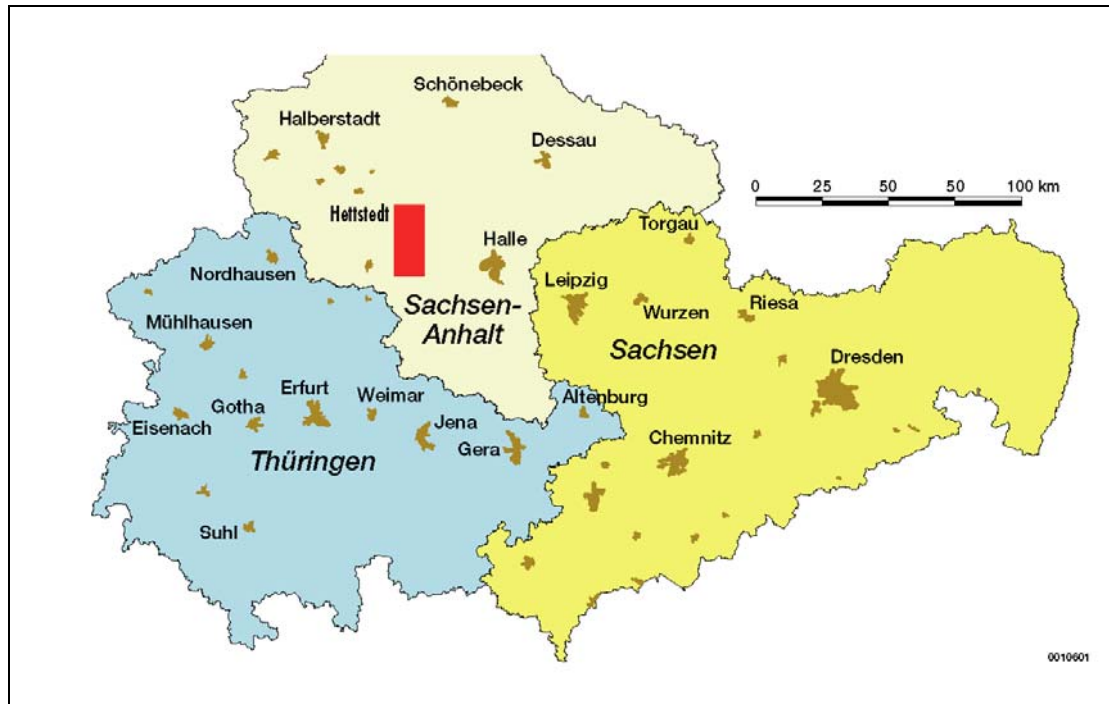


Abb. 7.1: Lage der Verdachtsfläche 01 Hettstedt (Mansfelder Revier).

### 7.2.2 Geologie und Mineralogie

Uranerzanreicherungen sind sämtlich an das Kupferschieferflöz gebunden. Die Prospektions-Untersuchungen der WISMUT ergaben, dass die Radioaktivität zum Liegenden des Kupferschieferflözes (sog. Weißliegende) sehr schnell abnimmt und einen für diese geologische Formation charakteristischen Hintergrundwert annimmt /WIS 99/.

Der Kupferschiefer, ein dunkler kohlig-bituminöser Mergelschiefer entstand in einem abgeschnürten Sedimentationsbecken euxinischen Milieus, wobei der entstehende Schwefelwasserstoff unter Mitwirkung mikrobieller Tätigkeit zur Anreicherung von mehr als 40 verschiedenen Metallen, vor allem aber Kupfer, Blei und Zink, im faulschlamm-ähnlichen Sediment geführt hat.

Infolge der im späten Jura und in der Kreide einsetzenden Bruchtektonik wurde das Kupferschieferflöz in eine große Anzahl von Horst- und Grabenstrukturen gegliedert. Die Uranvererzungen sind an die Kreuzungszonen des Kupferschieferflözes mit den die Horste und Gräben begleitenden Störungen gebunden. Diese Gangstrukturen sind

zum großen Teil mit Baryt, Kalzit und Quarz ausgefüllt. An Uranmineralen treten hier Uranschwärze, seltener Uranglimmer und Pechplende auf /WIS 99/.

Lediglich 72 von über 500 dieser Gangstrukturen wiesen bei der Prospektionsuntersuchung der WISMUT eine erhöhte Radioaktivität gegenüber der Umgebung auf. Die reichsten Gänge liegen auf den Kupferbergbau-Schachtanlagen Graf-Hohenthal, Vitzthum und Wolfschacht.

### **7.2.3 Haldenvorkommen**

Das Kupferschieferrevier im Bereich Hettstedt-Eisleben ist gekennzeichnet von einer Vielzahl kleiner Halden. Im Mittel liegt die Haldenaufstandsfläche unter 0,5 ha und die Mächtigkeit des abgelagerten Materials unter 4 m. Die Datenbank A.LAS.KA. weist für die Verdachtsfläche 1 (Hettstedt) insgesamt 1350 Halden mit einer Gesamtfläche von 570 ha aus. Der weitaus größte Teil stellt Relikte des Altbergbaus dar, lediglich 14 Halden sind dem jüngeren Kupferschieferbergbau zuzuordnen. Halden aus dem heutigen Zuständigkeitsbereich der Wismut GmbH existieren nicht.

Sämtliche Halden befinden sich im Landkreis Mansfelder Land. Sie verteilen sich im wesentlichen auf die Gemeinden Stadt Hettstedt, Bischofrode, Ahlsdorf, Arnstedt, Benndorf, Eisleben/Lutherstadt, Großörner, Helbra, Hergisdorf, Hornburg, Klostermansfeld, Mansfeld (Stadt) Sandersleben (Stadt), Walbeck, Welfesholz, Wiederstedt, Wimmelburg und Wolferode.

### **7.2.4 Radiologische Relevanz**

Von den insgesamt 1350 Halden des Mansfelder Reviers, die bis auf zwei Ausnahmen dem Altbergbau zuzuordnen sind, wurden im Rahmen des Messprogramms (vgl. BfS-Kapitel zum Messprogramm) 121 Halden der Klasse B radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) zugeordnet. 14 Halden konnten nicht klassifiziert werden.

Die Einordnung in die Klasse B radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) erfolgte bei 51 Halden aufgrund erhöhter Aktivitätskonzentrationen im Feststoff von mehr als 1 Bq/g (8 davon >2 Bq/g). 45 Altablagerungen liegen im Bereich von 0,2-1 Bq/g, weisen aber von den SSK-Empfehlungen abweichende Nutzung auf.

25 Halden wurden wegen ihrer Lage außerhalb der Objektkonturen (aufgrund von Analogieschlüssen oder bereits vorhandener Messdaten) manuell klassifiziert.

### **7.2.5 Geochemische Besonderheiten**

Die Halden des Mansfelder Reviers enthalten z.T. uranhaltige Rückstände aus dem Kupferschieferbergbau und der Kupferverhüttung. Dementsprechend lassen sie sich in zwei Gruppen gliedern:

- Halden, deren Material aus dem Abraum der über Jahrhunderten währenden Kupferbergbautätigkeit stammt und
- Schlackehalden der Kupferhütten des Mansfelder Kupferschieferbergbaus.

Als weiteres Abfallprodukt entstanden aus der Rauchgasreinigung der Kupferhütten Theisen-Schlämme, die in Absetzbecken abgelagert wurden.

#### **a) Abraumhalden**

Bei den Kupferschiefen der Mansfelder Mulde handelt es sich überwiegend um bituminöse Mergelschiefer, die in feinsten Verteilung Sulfideinsprenglinge enthalten (Chalkopyrit, Bornit, Chalkosin, Pyrit, Sphalerit, Galenit). Je nach dem Vorherrschen der Hauptmetalle lassen sich in Abhängigkeit von den Eh-pH-Werten eine oxidische Fazies (feindisperser Hämatit, ohne Kupfersulfide) sowie eine reduzierende Kupferschieferfazies unterscheiden.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des gewinnbaren Kupferschiefers ist etwa 50 % Quarz + Serizit, 30 % Kalkstein + Dolomit, 10 % Bitumen und 10 % Sulfide. Der Kupfergehalt betrug ca. 2,5 %. Als Nebenkomponten treten noch Ag, Mo, V, Au, Pt, Se und Rh auf.

Bedingt durch die hohen Karbonatgehalte besitzen die Bergematerialien (Kupferschiefer-Mergel) sehr hohe Säurepufferkapazitäten ( $>> 3.000 \text{ mmol}_{(eq)}/\text{kg}$ ). Bei den sich so einstellenden pH-Werten (pH 8,6) werden nahezu keine Metalle mobilisiert (PAS 98/). Erst nach Aufzehrung des Karbonatpuffers werden bei pH 4 bis zu 20 % der Metallgehalte an Cadmium und Zink bzw. 5-10 % der Blei-, Nickel- und Kupfergehalte

freigesetzt. Darüber hinaus enthalten die Berge z.T. Salzgehalte (NaCl), die durch die leichte Auswaschung zu Salzeinträgen in Grund- und Oberflächenwasser führen.

## **b) Schlackehalden**

Durch die Verhüttung des Kupferschiefers fielen neben dem eigentlichen Gewinnungsprodukt, dem Rohkupfer, einem sulfidischen Metallkonzentrat mit 40-44% Kupfer, 25-26% Eisen und 26-27% Schwefel, die Abfallprodukte Kupferschlacke und Theisenschlamm an.

**Kupferschlacke** enthält 46-48% SiO<sub>2</sub>, 16-20% CaO, 14-16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,18% Kupfer. Neben der Verarbeitung zu Pflastersteinen und anderen korrosionsbeständigen Produkten wurde die Schlacke auch auf Halden abgelagert.

Das Mobilisationsverhalten von Kupfersilikatschlacken (allerdings anderer Herkunft) wurde von /CRE 91/ mittels pH<sub>stat</sub>-Verfahren untersucht. Bedingt durch Verwitterungsprozesse wurden hier die ursprünglich glasigen Ca-K-Mn-Alumosilikate in eine Sekundärphase mit Calcium- und Kupfer-Zink-dominierten Karbonaten überführt. Bereits im DEV-S4-Versuch (bei pH 5,7) wurden dadurch bedingt deutliche Zink-, Kupfer- und Manganmobilisationen ermittelt. Bei der geringen Säureneutralisationskapazität des Materials von 50 mmol<sub>(eq)</sub>/kg stellt die Versauerung bis pH 4 den worst-case-Fall für die Stoffmobilisierung dar. Aus dem bereits verwitterten Material sind so deutlich erhöhte Metallmengen (vor allem Zink, Kupfer und Mangan, 450 bis 200 mg/kg) freisetzungsfähig. Es ist bei derartigen verwittertem Material jedoch nur schwer zu entscheiden, ob unter den sauren Milieubedingungen die Schwermetalle aus neugeschaffenen frischen Oberflächen mobilisiert wurden, oder ob die Verwitterungsbedingungen an der Lagerstelle eine Phasenumwandlung bewirkt haben, die die Verfügbarkeit einzelner Elemente entscheidend vergrößert hat.

**Theisenschlamm** entstand aus der Gichtgasreinigung der Hochöfen, wobei Flugstäube mit Wasser ausgewaschen wurden. Nach Eindicken der Suspension entstand ein metall- und kohlenstoffhaltiger Schlamm, der ähnlich wie die Tailings aus der Uranerzaufbereitung, in Absetzbecken sedimentiert wurde. Theisenschlamm enthält neben hohen Schwermetall- (z.B. Zn 139.000 mg/kg, Blei 121.000 mg/kg, Zinn 14.000 mg/kg) und Arsengehalten (5800 mg/kg) auch organische Schadstoffe, wie PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) oder PCDD/F (Polychlorierte

Dibenzodioxine/-furane). Für die feinkörnigen Theisenschlämme spielt neben der Lösungsmobilisation auch der partikuläre Transport durch Abschwemmungen eine Rolle. Die Verwitterung der Schlämme erfolgt nach Zersetzung der Bitumenkomponente durch Oxidation von ZnS zu ZnSO<sub>4</sub> (löslich) und von PbS zu PbSO<sub>4</sub> (schwer löslich). So wird vor allem Zink im Sickerwasser fortgeführt, wohingegen Blei zurückbleibt.

### **7.3 Uranlagerstätten in paläozoischen Schiefen, Kalksteinen und Diabasen (Ronneburger Revier)**

#### **7.3.1 Bergbaugeschichte**

Bis Mitte des 20. Jhs. war der Raum Ronneburg - abgesehen von einigen Sand- und Schuttgruben und extensivem mittelalterlichen Bergbau auf polymetallische Vererzungen an der Zechsteinbasis - frei von bergbaulicher Tätigkeit. Ende der 40er Jahre erfolgte ein breit angelegtes Erkundungsprogramm durch sowjetische Geologen, da unter anderem die Existenz schwach radioaktiver Quellen eine Uranhöflichkeit im Ronneburger Raum erwarten ließ. Nachdem 1949 vielversprechende Uranvererzungen in den z.T. karbonathaltigen paläozoischen Schiefen entdeckt worden waren, begann im September 1950 der über- und untertägige Bergbau, zunächst im Tagebau Ronneburg (1951-53). Später folgten die Tagebaue Lichtenberg (1958-1976) und Stolzenberg (1954-57) sowie die Bergwerksbetriebe Reust, Schmirchau, Paitzdorf, Beerwalde und Drosen (vgl. Tab. 7.1 und Tab. 7.2).

Tab. 7.1: Bergwerke im Ronneburger Revier. Nach /SCH 93/.

Bergwerk	Fläche der Grubenfelder	abgebaute Uranvorräte
Lichtenberg	16 km <sup>2</sup>	66.605 t
Paitzdorf	10 km <sup>2</sup>	21.792 t
Beerwalde	5,5 km <sup>2</sup>	7.284 t
Drosen	6,3 km <sup>2</sup>	2.569 t



Tab. 7.2: Tagebaue im Ronneburger Revier. Nach /WIS 99/.

Tagebau	Fläche	Abraumvolumen
Ronneburg	3 ha	0,27 Mio. m <sup>3</sup>
Stolzenberg	7 ha <sup>2</sup>	0,90 Mio. m <sup>3</sup>
Lichtenberg	171 ha	160 Mio. m <sup>3</sup>

Das Ronneburger Revier stellt eines der letzten großen Gebiete intensiver Uranerzförderung durch die WISMUT dar. Von 1950 bis 1990 wurden insgesamt 51 Mio. t Uranerz gefördert und über 220 Mio. t Bergematerial aufgehäuft. Nachdem 1990 die Uranerzförderung eingestellt wurde, fanden in der Folgezeit Sicherungsmaßnahmen zum Schutz der Tagesoberfläche statt. Anfang 1993 wurden die Bergbaubetriebe Drosen (einschließlich des Betriebs Beerwalde) und Ronneburg (einschließlich Schmirchau und Paitzdorf) zum größten WISMUT-Sanierungsbetrieb Ronneburg zusammengefasst.

Insgesamt sind 1539 ha übertägige Betriebsflächen zu sanieren. Hiervon entfallen 459 ha auf Halden und 160 ha auf Tagebaurestlöcher. Charakteristisch für den Sanierungsbetrieb Ronneburg ist der Einsatz von Großgeräten bei Abtrag, Transport und Einbau des Haldenmaterials. Bis 1997 wurden 33 Mio. m<sup>3</sup> Haldenmaterial umgelagert, wobei bevorzugt ein Einbau in den Tagebau Lichtenberg zusammen mit Schrott und Abbruchmaterial der Betriebsanlagen erfolgte. Im September 2000 waren 47 % des Tagebaurestlochs Lichtenberg bereits verfüllt /WIS 00/.

Bei den untertägigen Anlagen wurden bis 1997 Grubenhohlräume mit einer Gesamtlänge von 1003 km abgeworfen, 4,6 Mio. m<sup>3</sup> verfüllt und knapp 1 Mio. m<sup>3</sup> geflutet.

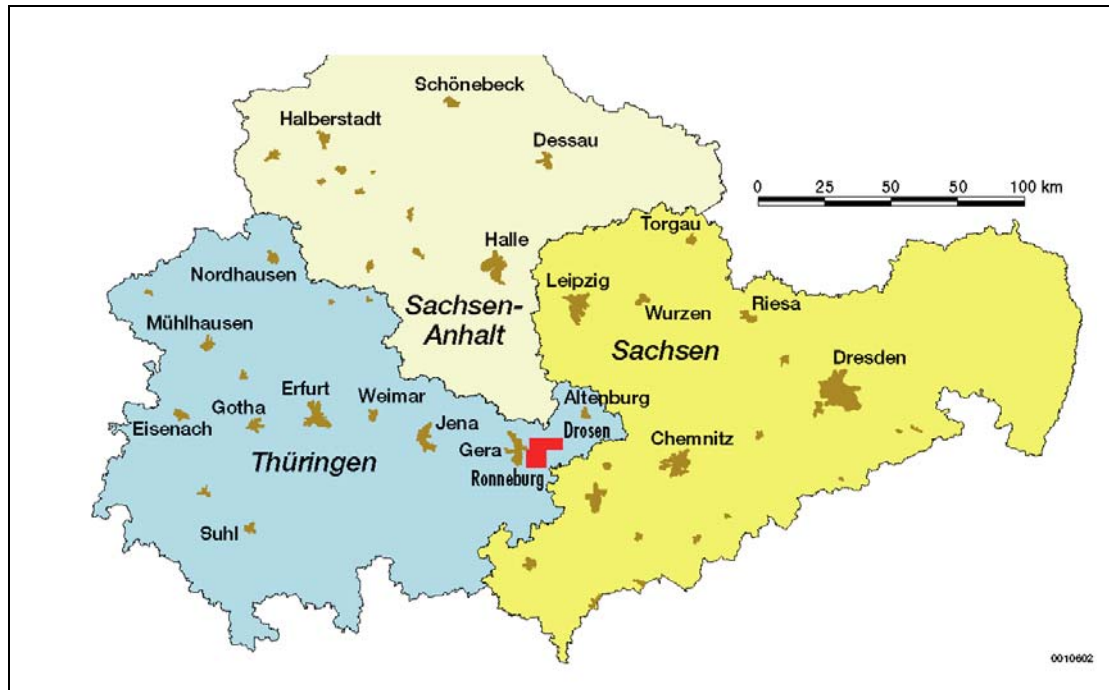


Abb. 7.2: Lage der Verdachtsflächen 05 Ronneburg und 05a (Ronneburger Revier).

### 7.3.2 Geologie und Mineralogie

Der Großteil der Lagerstätte liegt im Bereich des Ronneburger Horstes, dem nordöstlichen Teil des Bergaer Antiklinoriums des Thüringisch-Fränkischen Schiefergebirges (Abb. 7.3). Die Uranvererzung ist – mit wechselnden Gehalten – im wesentlichen an ein ca. 250 m mächtiges Schichtpaket vom obersten Ordovizium (Ashgill) bis zum Unterdevon (Eifel) gebunden [WIS 99]. In Tab. 7.3 sind die Schichtenfolgen, die einen hohen Uranerzanteil aufweisen, zusammengestellt.

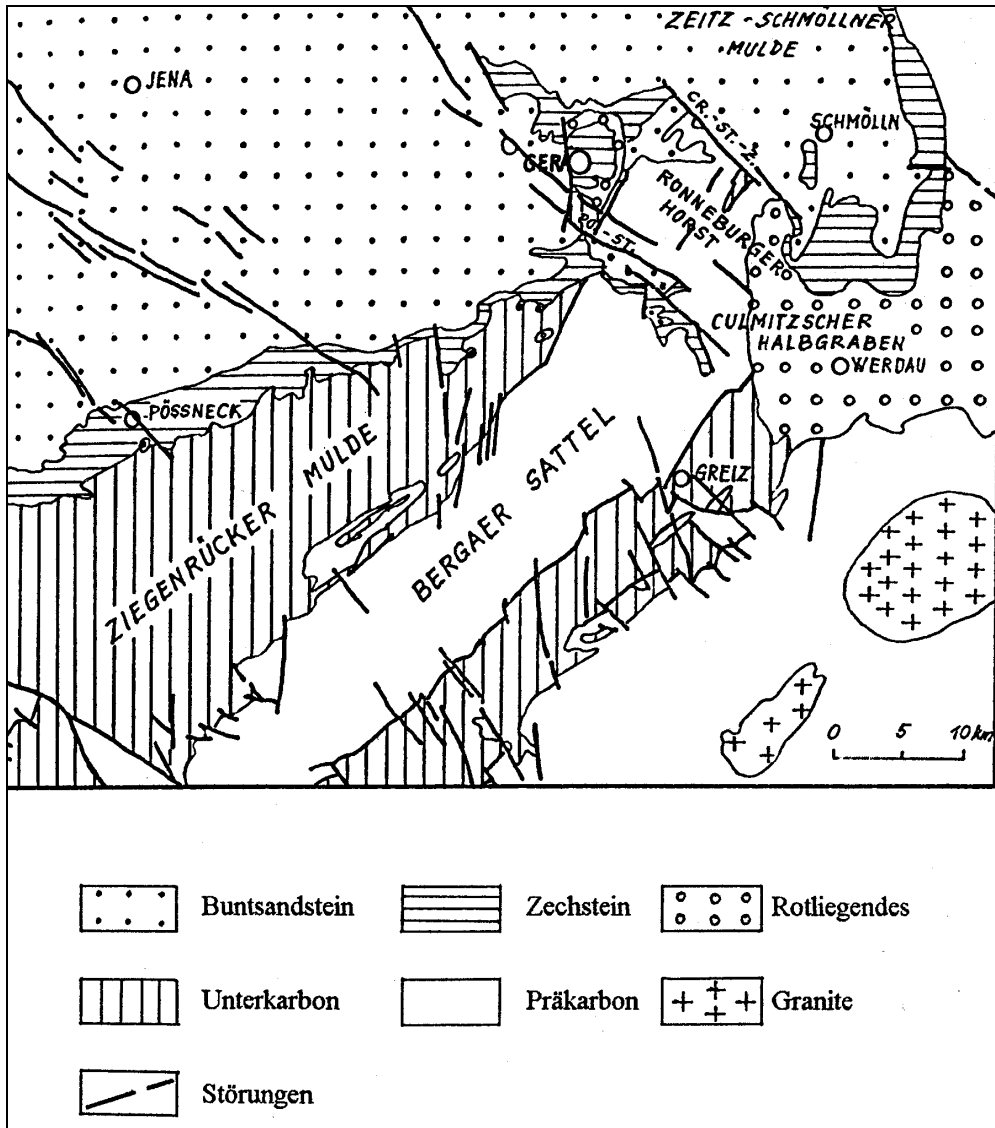


Abb. 7.3: Geologische Übersichtsskizze von Ostthüringen. Aus /SCH 93/.

Tab. 7.3: Uranerzführende Schichtenfolge im Ronneburger Revier. Nach /WIS 99/.

Abteilung	Stufe	Stratigraphische Einheit (Folge)	Lithologische Beschreibung
U. Devon	Givet	Schwärzschiefer	dunkle Tonschiefer
	Zlichow-Eifel	Tentakulitenschiefer	Ton- und Schluffschiefer m. sand.-quarzit. Lagen
	Prag	Tentakulitenkalk	Knollenkalke, Kalktonschiefer
	Lochkov	Obere Graptolithenschiefer	schwarze Alaunschiefer z.T. karbonatisch-kieselig
Silur	Ludlow/Pridoli	Ockerkalk	dolomitisierte Kalke, Tonschiefer
	Llandovery/Wenlock	Untere Graptolithenschiefer	Wechsellagerung Alaun- und Kieselschiefer
U. Ordoviz.	Ashgill	Lederschiefer	Sandige Tonschiefer, z.T. karbonatisch

Hinsichtlich des geochemischen Stoffbestandes lassen sich die in Tab. 7.3 aufgelisteten Schichtglieder in zwei Gruppen einteilen:

- Mächtige, weitgehend karbonatfreie Tonschiefer. Kennzeichnend sind weitgehend euxinische (d.h. sauerstoffarme bis -freie) Sedimentationsbedingungen unter Bildung von H<sub>2</sub>S. Ebenfalls charakteristisch für diese Faulschlamm-Fazies ist die dunkle Färbung, die sowohl aus erhöhten Pyritgehalten (insb. Alaunschiefer d. U. Graptolithenschiefer), als auch aus eingelagertem organischem Material resultiert. Dieser Gruppe gehören Teile des Lederschiefers, die Unteren Graptolithenschiefer, Teile des Ockerkalks, die Tentakulitenschiefer und die Schwärzschiefer an.
- Geringmächtigere karbonathaltige Schiefer, Knollenkalke, Kalk und Dolomit. Dieser Gruppe gehören die karbonatischen Horizonte des Lederschiefers der oberen Graptolithenschiefer, des Ockerkalks sowie die Tentakulitenkalke an.

### **7.3.3 Haldenvorkommen**

Von den insgesamt 32 Halden der Verdachtsflächen 05 (Ronneburg) und 05a (Drosen), die in der A.LAS.KA-Datenbank aufgeführt sind, fallen aufgrund des späten Endes des Bergbaubetriebes in der Lagerstätte Ronneburg allein 20 Halden in den heutigen Zuständigkeitsbereich der WISMUT. Hierzu zählen auch die sehr großen, z.T. bereits in das Tagebaurestloch Lichtenberg umgelagerten Objekte Absetzerhalde (210 ha), Nordhalde (70 ha), Halde Gessen und Halde Drosen (beide je 25 ha) sowie die Halde Beerwalde (24 ha).

Bei 11 der 12 Halden, die keine heutigen WISMUT-Liegenschaften darstellen, handelt es sich um ältere Objekte, deren Betrieb in aller Regel bereits Mitte der 50er Jahre eingestellt wurde. Ihre Aufstandsflächen liegen unter 0,5 ha, die Mächtigkeiten des Abraummaterials betragen weniger als 3 m. Meist stammt ihr Material aus den Anfang der 50er Jahre angelegten Versuchsschürfen der Erkundungsarbeiten zur Lagerstätte Ronneburg. Etwa die Hälfte ist mit geringmächtigen Schluff- oder Sandabdeckungen versehen. Sämtliche Alt-Halden liegen im Bereich der Ortschaften Ronneburg, Kauern und Rückersdorf. Eine Ausnahme stellt die 12. Halde, die Halde Stolzenberg im Landkreis Altenburger Land dar. Sie ist jüngeren Datums (Betriebsende 1977) und weist deutlich größere Abmessungen (6,9 ha Grundfläche und 1,04 Mio. m<sup>3</sup> Abraummateriale) auf.

### **7.3.4 Radiologische Relevanz**

Für alle 12 Alt-Halden, die nicht in den heutigen Zuständigkeitsbereich der WISMUT fallen, erfolgte eine radiologische Bewertung durch das BfS. Nach den Ergebnissen des Messprogramms wird lediglich die Halde Stolzenberg als radiologisch relevant angesehen (Aktivität der Feststoffproben >1Bq/g), die demzufolge als Klasse B-Objekt (radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) eingestuft wurde. Drei Halden konnten aufgrund fehlender Messdaten nicht bewertet werden.

### **7.3.5 Geochemische Besonderheiten**

Typisch für das Ronneburger Revier sind dunkle Tonsteine mit hohem Pyritanteil. Aufgrund der großen Schichtmächtigkeiten sind diese Gesteine weitaus häufiger als

die karbonatreicheren Sedimente. Dadurch, dass den Eisensulfiden im Bergematerial selten Karbonate in ausreichender Menge gegenüberstehen, weist ein Großteil der Halden im Ronneburger Revier eine sehr starke Tendenz zur Versauerung auf. Aufgrund fehlenden karbonatischen Puffermaterials sind pH-Werte im Sickerwasser um pH 3 keine Seltenheit. Daneben hat der hohe Pyritgehalt aufgrund exothermer Oxidationsreaktionen in der Vergangenheit mehrfach zu Schwelbränden in Halden geführt. Höhere Sickerwasser-pH-Werte können dagegen teilweise in karbonatreicheren Haldenmaterial auftreten.

Im Zusammenhang mit der Verfüllung des Tagebaurestlochs Lichtenberg wurden umfangreiche Untersuchungen zum Neutralisations- und Säuregenerierungspotential an dem zum Einbau vorgesehenen Haldenmaterial durchgeführt. Haldenmaterial, bei dem ein hohes Säurebildungspotential identifiziert wurde, wurde nach entsprechender Konditionierung durch Kalk zur pH-Pufferung in tiefere Zonen des Tagebaurestlochs Lichtenberg eingebaut. Auf diese Weise sollen nach der späteren Flutung Oxidationsreaktionen gehemmt werden. Dies betrifft insbesondere die Gessenhalde, die speziell für die Laugung von Armerzen geschüttet worden war und das höchste Säurebildungspotential aller Halden im Ronneburger Revier aufwies. Ihr Material wurde inzwischen vollständig in den Tagebau Lichtenberg eingelagert /WIS 99/.

## **7.4 Hydrothermale Ganglagerstätten (Lagerstätte Schneeberg-Schlema-Alberoda)**

### **7.4.1 Bergbaugeschichte**

Der Raum Schlema-Schneeberg stellt eines der ältesten und bedeutendsten Bergbaureviere Sachsens dar. Abgebaut wurden Silber-, Zinn-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Wismuterze. Nach der anfänglichen eher spärlicher Gewinnung von Zinn aus Zinnseifen setzte im 14. Jh. ein intensiver Silberbergbau ein, der seine Blütezeit im 15. Jh. hatte. Die Jahresproduktion an Silber betrug zu dieser Zeit im Schneeberger Revier bis zu 18 t. Der Silberbergbau ging in der Folgezeit zugunsten der Kobaltgewinnung immer stärker zurück, so dass gegen Ende des 16. Jhs. der Kobaltbergbau den Silberbergbau übertraf. Kobalt wurde zur Blaufarbenherstellung bis zum Beginn des 20. Jh. genutzt. Ab Mitte des 17. Jhs. kam diesbezüglich dem Blaufarbenwerk in Oberschlema eine bedeutende Rolle zu. Ab dem 19. Jh. setzte

aufgrund zunehmender Globalisierung des Metallhandels ein ständiger Preisverfall ein, der zum Niedergang des Erzbergbaus im 20. Jh. führte. 1932 wurde deshalb der Bergbaubetrieb im Schneeberg-Schlemaer Revier bis auf eine unbedeutende Wismutförderung eingestellt.

Anfang des 20. Jhs. wurden im Markus-Semmler-Stollen, dem bedeutendsten Wasserhaltungsstollen des Schneeberger und Schlemaer Reviers, radioaktive Quellen entdeckt, die 1918 zur Errichtung des Radonbades in Oberschlema führten.

Uranerz wurde ab dem Ende des 18. Jhs. nur in sehr geringen Mengen, meist zur Farbherstellung, abgebaut. Die bekannte Existenz dieser Lagerstätten war jedoch der Grund, warum bereits 1945 umfangreiche Erkundungsmaßnahmen durch sowjetische Geologen im Bereich des Erzfeldes Schneeberg-Schlema-Alberoda begannen. Die Gamma- und Emanationsaufnahmen ergaben eine Vielzahl von Anomalien, die die Existenz von bauwürdigen Uranerzgängen erhoffen ließen. Die Bauwürdigkeit der Lagerstätte bestätigte sich nach der Aufwältigung von Altbergwerken, neuen Auffahrungen und einer Vielzahl von Explorationsbohrungen. Bereits 1946 begann - zunächst unter bevorzugter Nutzung bestehender Auffahrungen - der Uranerzbergbau durch die SAG Wismut.

Die in den nachfolgenden Jahren sprunghaft expandierende Ausbeutung des Erzfeldes führte Ende der 40er Jahre insbesondere in Oberschlema zu erheblichen Beeinträchtigungen der ortsansässigen Bevölkerung. Abgesehen davon, dass die Anzahl der im Bergbau Beschäftigten die ursprüngliche Einwohnerzahl Schlemas um ein Vielfaches überstieg, führte der Raubbau an den im Bereich Oberschlemas tagesnah ausstreichenden Erzgängen zu massiven Schäden an der Tagesoberfläche. Aufgrund von irreparablen Schäden an der Bausubstanz mussten viele Gebäude im Ortskern abgerissen werden. Hiervon war auch das Radonbad Oberschlemas betroffen, das aus diesen Gründen 1950 geschlossen werden musste.

Im Jahre 1956 wurde der Uranerzbergbau im Bereich des Bergbaubetriebes Schneeberg weitgehend eingestellt. Zwei Jahre später kam der Abbau auch im Betriebsteil Oberschlema weitgehend zum Erliegen, wobei eine Restfläche noch bis 1960 abgebaut wurde. Die Verwahrung der Grubenhohlräume und Schächte sowie die Demontearbeiten dauerten bis 1961 an. Dagegen endete die Uranerzförderung im Bergbaubetrieb Aue, dem viertgrößten aller WISMUT-Betriebe, erst 1989. In diesem

Jahr wurden immerhin noch über 143.000 t Roherz gefördert. Mit einem durchschnittlichen Urangehalt von über 0,4 % war es das reichste Erz aller WISMUT-Betriebe.

Bis zur Einstellung des Uranbergbaus wurden in den Lagerstätten die folgenden Uranmengen (yellow cake) gewonnen:

Schneeberg	200 t
Oberschlema	6.600 t
Niederschlema-Alberoda	73.000 t

Zur Abwicklung der Sanierungsarbeiten wurde Anfang der 90er Jahre der Sanierungsbetrieb Aue gegründet, der die ehemaligen Bergwerksbetriebe Schlema-Alberoda und Pöhlta umfasst. Die derzeit andauernden Sanierungsarbeiten betreffen die Verfahrung und Flutung der Grubenfelder (Schlema-Alberoda: 32 km<sup>2</sup>; Pöhlta: 30 km<sup>2</sup>, Flutung bereits abgeschlossen /WIS 00b/), die Sanierung von Halden (vgl. Abschnitt 7.4.2) sowie den Rückbau von ehemaligen Betriebsanlagen und die Sanierung von Betriebsflächen.

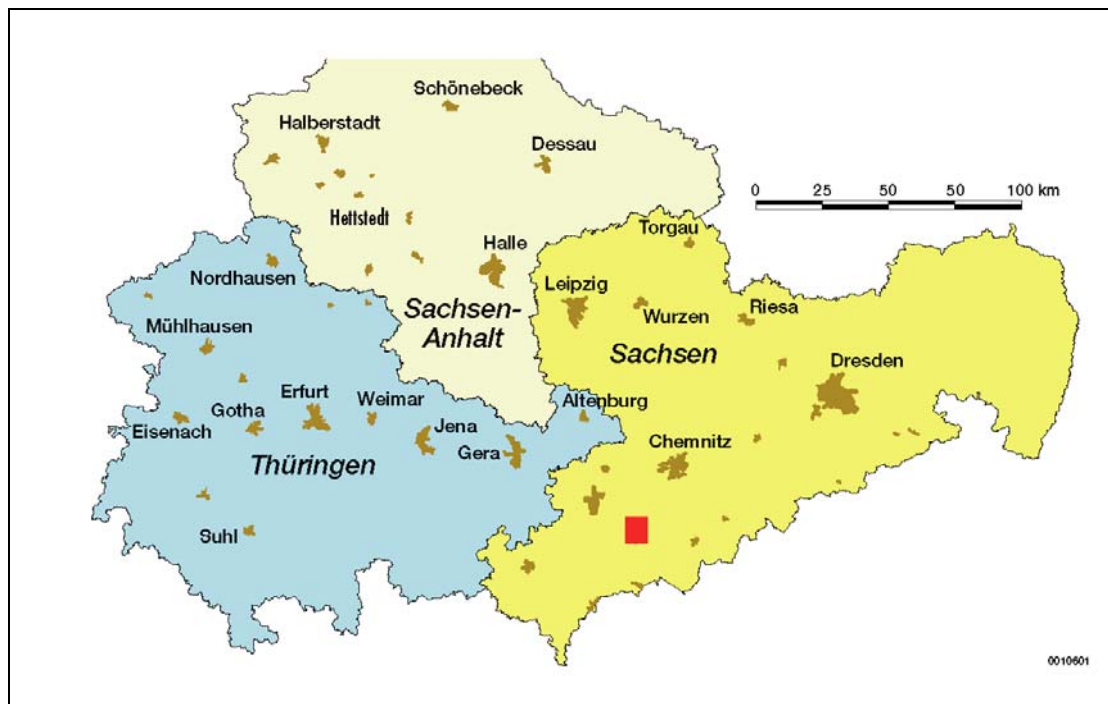


Abb. 7.4: Lage der Verdachtsfläche 15 Schneeberg-Aue.



#### **7.4.2 Geologie und Mineralogie**

Das Erzfeld Schneeberg-Schlema-Alberoda liegt am NW-Rand der Fichtelgebirgs-Erzgebirgs-Antiklinale der Saxothuringischen Zone des variszischen Gebirges. Im Kreuzungsbereich einer Muldenstruktur mit einer Störungszone sind im Kontakthof des Aue-Gleesberg-Granitmassivs hydrothermale Ganglagerstätten ausgebildet. Das Deckgebirge des Granits besteht aus kontaktmetamorph überprägten Gesteinen des Silur bis Devon, die in ordovizische Schiefer eingefaltet sind. Die ordovizischen Gesteine werden hauptsächlich durch Phyllite und Quarzite repräsentiert; Silur und Devon sind vorwiegend durch Kieselschiefer, kohlenstoffhaltige Tonschiefer und teilweise phyllithaltige Alaunschiefer, Kalkschiefer sowie durch basische Magmatite (Diabase) vertreten.

Die Gesteine des Erzfeldes werden von einer Vielzahl von Störungen und Gangstrukturen unterschiedlicher Richtungen durchzogen, die den hydrothermalen Lösungen als Bewegungsbahnen und zum Absatz ihres Mineralinhaltes dienen. Durch NW-SE-streichende Störungen wird das Erzfeld in die drei Teillagerstätten Schneeberg, Oberschlema und Niederschlema-Alberoda gegliedert.

In den Gängen treten die folgenden Mineralabfolgen auf (vgl. auch 7.5.2):

- Quarz-Formation
- Quarz-Sulfid-Formation (kb-Formation)
- Kammquarz-Calcit-Pechblende-Formation (kku-Formation)
- Magnesiumcarbonat-Stinkspat-Pechblende-Formation (mgu-Formation)
- Baryt-Siderit-Formation mit Co-Ni-Diarseniden
- Calcit-Arsen-Silber-Formation
- Calcit-Gänge
- Oxidationszone (relativ schwach entwickelt)

Entsprechend dieser Assoziationen treten in den Lagerstätten Schwermetalle vor allem in oxidischer (U, Fe, Mn), arsenidischer (Fe, Ni, Co), sulfidischer (Fe, Cu) sowie auch elementarer Form (As, Bi, Ag) auf. Außerdem wird das verbreitete Auftreten karbonatischer Gangart deutlich.

Auch während des Bergbaus der Wismut wurden Kobalt, Nickel, Wismut, Silber, Blei, Zink, Kupfer und Selen zeitweise mitgewonnen. Hauptminerale dieser Nebenerze waren Skutterudit, Safflorit, Rammelsbergit, Nickelin, ged. Wismut, ged. Silber, Argentit, Proustit, Pyrargyrit, Galenit, Sphalerit, Chalkopyrit, und Clausthalit.

Das wichtigste Uranmineral der Gänge des Erzfeldes ist Uranpechblende (Uraninit). Untergeordnet tritt auch Coffinit auf, der einen Urananteil von bis zu 5 % ausmacht.

### **7.4.3 Haldenvorkommen**

Nach dem Ende des Uranerzbergbaus durch die WISMUT verblieben im Bereich Schlema-Alberoda 42 Halden mit einer Gesamtaufstandsfläche von 313 ha. Viele davon liegen in unmittelbarer Nähe von Wohnbebauung, ein Teil war zur Auffüllung der Einbrüche und Bergsenkungen im Stadtgebiet von Oberschlema verwendet worden.

Im Bereich des Sanierungsbetriebsteils Schlema-Alberoda werden die Halden zwar meist an Ort und Stelle belassen, jedoch profiliert, d.h. aus Standsicherheitsgründen auf Hangneigungen von meist abgeflacht. Zur Verringerung der Belastungen durch radioaktiven Staub, Radonexhalationen sowie zur Reduktion Niederschlagsinfiltrationen erhält ein Großteil dieser Hinterlassenschaften eine Einschichtabdeckung aus bindigem Material. Die Halde 250 wurde komplett zur Auffüllung der durch den Bergbau bedingten Geländedepression in Oberschlema umgelagert /WIS 99/. Halden der älteren Bergbaubetriebe Schneeberg und Schlema liegen dagegen nicht mehr im Zuständigkeitsbereich der WISMUT GmbH.

### **7.4.4 Radiologische Relevanz**

Das Revier Schneeberg-Schlema-Alberoda entspricht in etwa der Verdachtsfläche 15 Schneeberg-Aue. Zu dieser Verdachtsfläche weist die Datenbank A.LAS.KA. insgesamt 273 Halden aus, wobei die Daten zu 26 Halden, die WISMUT-Liegenschaften darstellen, einbezogen sind, aber nicht durch das Ersterfassungs-, Verifikations- und Messprogramm des BfS bewertet wurden.

Von den verbleibenden 247 Halden wurden 29 Objekte der Klasse B radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) zugeordnet. Bei 23 dieser Halden war der

Grund eine erhöhte Aktivitätskonzentration im Feststoff > 1 Bq/g. 6 Halden liegen im Aktivitätsbereich von 0,2-1 Bq/g, weisen aber von den SSK-Empfehlungen abweichende Nutzung auf. Die Aufstandsflächen der Klasse-B-Halden schwanken zwischen 0,03-6,4 ha, meist liegen sie jedoch unter 1 ha.

#### **7.4.5 Geochemische Besonderheiten**

Insgesamt ergibt sich aus den oben angeführten Gangformationen eine enorme Vielfalt der mineralogischen Zusammensetzung des Haldenmaterials (insgesamt sind 170 Minerale nachgewiesen worden). Mit dem Mineralabsatz ist auch das Nebengestein der Gänge z.T. erheblich verändert und umgewandelt worden (Verquarzung, Bleichung, Chloritisierung, Hämatitisierung, Kaolonisierung). Auch schwankt der Karbonatgehalt im Haldenmaterial stark. Im Regelfall dürfte ausreichend karbonatische Pufferkapazität zur Verfügung stehen, um einer starken Versauerung entgegenzuwirken. In einzelnen Fällen sind jedoch auch niedrige pH-Werte im Haldensickerwasser nicht auszuschließen, insbesondere dann, wenn karbonatarme und pyrithaltige Tonschiefer und Alaunschiefer des Silur und Devons im Abraummaterial vorherrschen.

### **7.5 Hydrothermale Ganglagerstätten (Johanngeorgenstadt)**

#### **7.5.1 Bergbaugeschichte**

Der Abbau von Erzen (zunächst Eisen und Zinn) im Raum Johanngeorgenstadt ist seit etwa Mitte des 16. Jhs. überliefert und begann damit im Vergleich zu anderen Gebieten des Altbergbaus in Sachsen relativ spät. In den folgenden 100 Jahren konzentrierte sich der Abbau immer stärker auf Silbererze. Der beständig zunehmende Zuzug von Bergleuten führte im Jahre 1654 zur Gründung Johanngeorgenstadts. Anfang des 18. Jhs. wurde die Blütezeit des Silberbergbaus erreicht (maximale Gewinnung im Jahr 1716 mit über 2300 kg Silber). 1789 wurde das Element Uran von Klapproth in Erzen einer Johanngeorgenstädter Fundgrube entdeckt. Mitte des 19 Jhs. waren die Silberlagerstätten weitgehend ausgebeutet, wodurch sich der Bergbau nunmehr stärker auf die Gewinnung von Wismut, Kobalt und Nickel verlagerte. Daneben wurden in geringen Mengen auch Uranerze abgebaut. Wenngleich immer mehr an Bedeutung verlierend, dauerte der Alt-Erzbergbau im Raum Johanngeorgenstadt bis 1945 an.

Die vergleichsweise moderne Ausstattung der Johanngeorgenstädter Gruben (elektrische Beleuchtung und Grubenbahnen, vorhanden Druckluftanlagen zum Bohren etc.) war einer der Hauptgründe dafür, dass bereits im selben Jahr der Uranerzbergbau durch sowjetische Besatzungstruppen aufgenommen und später von der SAG WISMUT fortgeführt wurde. Damit stellt der Raum Johanngeorgenstadt das älteste Gewinnungsgebiet neuzeitlichen Uranerzbergbaus dar (Gewinnungsobjekt 01 der WISMUT). Bereits zur Jahreswende 1948/1949 waren 26 Schächte in Betrieb. 1949 erreichte das Gewinnungsobjekt 01 seine maximale Ausdehnung. Ab dem Jahr 1954 wurde der Uranerzbergbau auch auf das benachbarte Staatsgebiet der CSSR ausgedehnt (Revier von Potucky, Breitenbach). Im August 1958 wurde der Uranerzbergbau im Johanngeorgenstädter Revier eingestellt, da die Lagerstätte mit dem Erreichen der Granitoberfläche vollständig abgebaut war.

Während des relativ kurzen aber intensiven Abbauperioden durch die SAG WISMUT waren sowohl die Bergleute als auch die Bevölkerung Johanngeorgenstadts massiven gesundheitlichen Beeinträchtigungen ausgesetzt. So wurde bis 1952 trocken gebohrt, was zu erheblichen Gesundheitsgefahren der Bergleute durch  $\text{SiO}_2$ - und radioaktiven Staub führte. Das Landschaftsbild Johanngeorgenstadts war geprägt durch eine Vielzahl von Haldenansammlungen und Schlammteichen. Die explosive Entwicklung der Einwohnerzahl, ständiger Kraftfahrzeugverkehr, staubführende Abwetter, kontaminierter Schmutz und Radonexhalationen charakterisierten Ende der 40er und Anfang der 50er Jahre die unerträglichen Lebensbedingungen der ortsansässigen Bevölkerung. Die intensive, auch oberflächennahe Bergbautätigkeit führte zur Ausbildung eines ca. 2 km<sup>2</sup> großen Senkungstropfes, wodurch – ähnlich wie in Schlema - eine Vielzahl von Gebäuden irreparabel beschädigt wurden. Mitte der 50er Jahre wurde aus diesem Grund nahezu die gesamte Altstadt Johanngeorgenstadts abgerissen. Das Altstadtgebiet von Johanngeorgenstadt ist heute mit über 30 Jahre altem Fichtenbestand bewachsen.

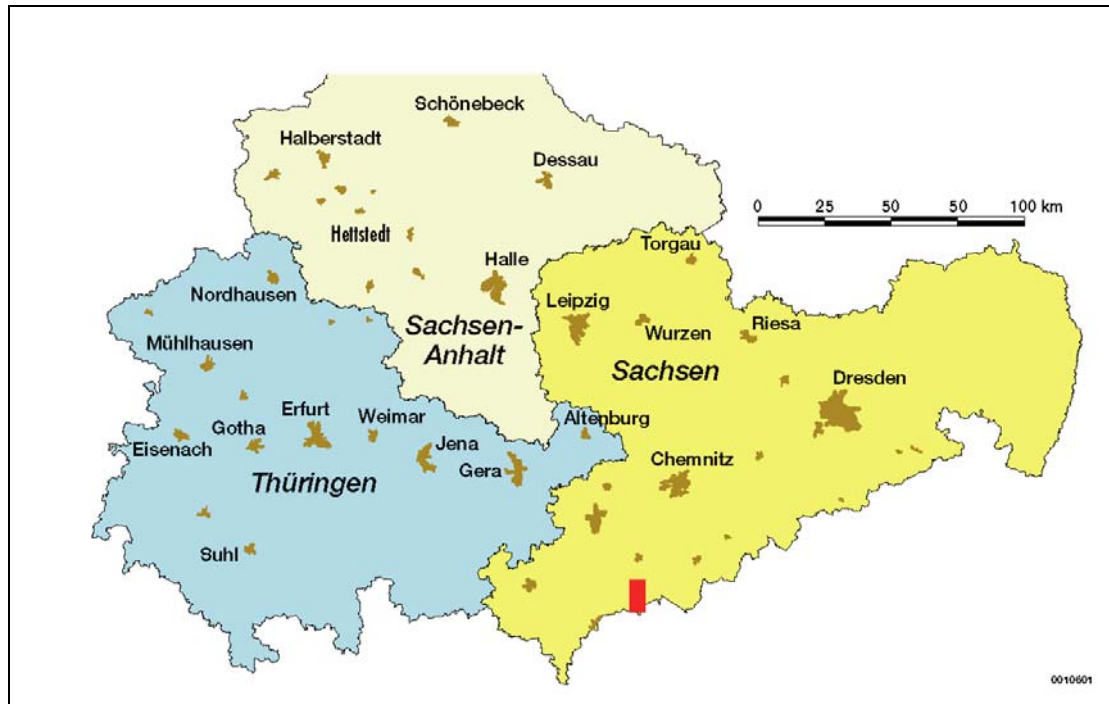


Abb. 7.5: Lage der Verdachtsfläche 16 Johanngeorgenstadt.

## 7.5.2 Geologie und Mineralogie

Der Raum Johanngeorgenstadt liegt im Bereich der Südvogtländisch-Westerzgebirgischen Querzone, einer Nordwest-Südost-streichenden Struktur des Erzgebirgs-Antiklinoriums. Diese Querzone ist Teil der 180 km langen und 30 bis 80 km breiten und asymmetrisch gebauten Nordost-Südwest-streichenden Fichtelgebirgisch-Erzgebirgischen Antiklinalzone. Bedingt durch das Abtauchen der Antiklinalzone nach Südwesten treten im Westerzgebirge jüngere Gesteine auf als im Nordosten des Erzgebirges. Die Gesteine des Westerzgebirges sind vorwiegend durch Glimmerschiefer und Phyllite geprägt, die Einlagerungen von Muskovitgneisen, Metabasiten und Quarziten enthalten. Durch permokarbonische Granitintrusionen sind die regionalmetamorphen kambro-ordovizischen Gesteine im Bereich der Kontaktzonen mit den Plutonen (Kirchberger und Eibenstocker Massive) zusätzlich thermometamorph überprägt worden. Bei den Gesteinen der Kontaktzone handelt es sich um Kontaktschiefer, die als Andalusitfelse oder Fleck- Garben- oder Fruchtschiefer mit Einlagerungen von Amphiboliten und Erzlageren ausgebildet sind /GEOS 99/.

Die Uranerzlagerstätte des Raums Johanngeorgenstadt ist an die östliche, äußere Kontaktzone des Eibenstock-Massivs gebunden. Hier treten kontaktmetamorph veränderte Phyllite kambro-ordovizischen Alters (Halbmeiler und Frauenbach-Folge) auf. Die Vererzung konzentriert sich in Gangabschnitte, deren Nebengestein durch Quarzite, Amphibolite, und pyritreiche Kontaktschiefer gebildet wird. Das Granitmassiv selbst enthält dagegen keine bauwürdigen Uranvererzungen /WIS 99/. Die Uranvererzungen treten im Johanngeorgenstädter Revier vorwiegend als Pechblendeerze auf und sind an lateral rasch vertaubende Erzlinsen gebunden, die selten größer als 100 m<sup>2</sup> sind /WIS 99/.

Die Mineralisation der Gänge kann hydrothermalen Formationen zugeordnet werden, die auch für andere Bereiche des Westerzgebirges typisch sind (vgl. auch Abschnitt 7.4.2). Hierbei handelt es sich um

- die **q- und kb-Formation** (Quarz-Feldspat- und Quarz-Sulfid-Ganggruppe), die nur zweitrangige Erzminerale aufweist und im Hinblick auf die Uranerzhöflichkeit unbedeutend ist,
- die **kku-Formation** (Kammquarz-Calcit-Pechblende- Ganggruppe), die überwiegend in den herzynisch (SE-NW) streichenden Gängen auftritt,
- die **biconi-Formation** (Wismut-Kobalt-Nickel- Ganggruppe), die bevorzugt in E-W-gerichteten Strukturen auftritt und sich durch pyritreiche Wismut-Kobalt-Nickel-Uranerze auszeichnet und
- die **mgu-Formation** (Magnesiumkarbonat-Pechblende-Stinkspat-Ganggruppe), die im Hinblick auf die Uranvererzung von geringerer Bedeutung ist als die beiden vorgenannten hydrothermalen Formationen.

Typische Gangarten (begleitende Nicht-Erzminerale) und Erzminerale sind in Tab. 7.4 aufgelistet.

Tab. 7.4: Häufige Gangarten und Erzminerale in den verschiedenen hydrothermalen Formationen im Westerzgebirge. Nach /WIS 99/.

Ganggruppe/Formation	häufige Gangarten	Häufige Erzminerale
<b>q- und kb-Formation</b>	Plagioklas, Kalifeldspat, Turmalin	Sphalerit, Arsenopyrit, Wolframit, Molybdänit
<b>kku- und mgu Formation</b>	Fluorit, Calcit, Ankerit, Dolomit, Siderit, Kammquarz, Chalcedon	Pechblende, Hämatit, Chalcopyrit, Galenit
<b>biconi-Formation</b>	Calcit, Quarz	ged. Wismut, ged. Silber, ged. Arsen, Safflorit, Rammelsbergit, Chloanthit, Smaltin, Nickel, Sphalerit, Galenit, Pyrit, Proust

### 7.5.3 Haldenvorkommen

Das Gebiet um Johannegeorgenstadt entspricht der gleichnamigen Verdachtsfläche Nr. 16. Für diesen Bereich weist die Datenbank A.LAS.KA. insgesamt 371 Halden mit stark schwankenden Flächengrößen zwischen 0,01 und 25 ha aus. Es handelt sich fast ausschließlich um Hinterlassenschaften des Altbergbaus oder des frühen Uranerzbergbaus. Die Betriebszeiträume endeten in aller Regel noch in den 50er Jahren. Typisch für den Raum Johannegeorgenstadt waren Halden, die als Spitz- oder Kegelhalden in der Nähe der Stollenausgänge geschüttet wurden. Häufig kommen Hanganschüttungen vor. Ihre ursprüngliche Form wurde jedoch durch Umlagerungen des Haldenmaterials im Zuge umfangreicher Rekultivierungsmaßnahmen hin zu sanfteren Konturen verändert.

Aufgrund des frühen Endes des WISMUT-Uranerzbergbaus im Gewinnungsobjekt 01 fällt keine bergbauliche Hinterlassenschaft im Revier Johannegeorgenstadt in den heutigen Zuständigkeitsbereich der WISMUT GmbH. Demzufolge wurden umfassende Sanierungstätigkeiten in großem Stil bislang nicht aufgenommen. Zwar wurden seit 1959 und insbesondere in den 80er Jahren des 20. Jhs. insgesamt 29 Halden mit einer Gesamtfläche von 181 ha durch den VEB Bergsicherung Schneeberg mit Kiefern,

Fichten, Lärchen und Roterlen aufgeforstet. Abdeckungsmaßnahmen beschränkten sich im wesentlichen auf das Aufbringen von Mutterboden. Trotz der Rekultivierungsmaßnahmen sind viele ehemalige Halden als landschaftliche Fremdkörper morphologisch nach wie vor erkennbar.

#### **7.5.4 Radiologische Relevanz**

Als Ergebnis des Messprogramms wurden insgesamt 71 Halden der Klasse B (radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) zugeordnet. Hierzu zählen auch alle großen Aufschüttungen mit Aufstandsflächen von mehr als 5 ha. Die meisten Halden (57 Objekte) wurden in diese Klasse eingestuft, da sie maximale Aktivitätskonzentrationen im Feststoff von mehr als 1 Bq/g aufwiesen. Hierzu gehört auch die im **Leitfadenfachband Sickerwasserpfad, Kap. 6, Abschnitt 6.2** als Beispielfall verwendete Halde an der Haberlandmühle. 12 Hinterlassenschaften liegen im Aktivitätsbereich von 0,2-1 Bq/g weisen aber eine von den SSK-Empfehlungen abweichende Nutzung auf. In weiteren zwei Fällen führten die erhöhten Aktivitäten gelöster Nuklide im Sicker-, Oberflächen- oder Grundwasser zu einer Einordnung in die Klasse B.

#### **7.5.5 Besonderheiten**

Charakteristisch für das Haldenmaterial ist das Auftreten lokaler Aktivitätsanomalien. Dies ist weitgehend auf die vergleichsweise primitiven Uranerzsortierungsmethoden des frühen WISMUT-Bergbaus zurückzuführen. So kommen in an sich relativ gering radioaktiven Schüttungen immer wieder Nester uranhaltiger Erzbrocken vor. Typisch sind diese Anomalien insbesondere in Haldenbereichen, die nahe früherer Schachtanlagen liegen, wo es durch Transportverluste zu Agglomerationen höher kontaminierten Bruchwerks kam. Es ist somit damit zu rechnen, dass Halden des Johannegeorgenstädter Raums hinsichtlich der Radionuklidinventars, wahrscheinlich aber auch hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung, größere Inhomogenitäten als in anderen Revieren aufweisen.

Das Haldenmaterial des Raums Johannegeorgenstadt zeichnet sich weiterhin zumindest lokal durch geringe Karbonatgehalte aus. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Haldenmaterial vorwiegend der karbonatarmen q- und kb-Formation



angehört. Ausreichende karbonatische Pufferkapazitäten sind daher im Abraummateriale der Halden im Revier Johanngeorgenstadt nicht generell zu unterstellen. Auch bei der in Abschnitt 6.2 vorgestellten Halde an der Haberlandmühle sind die geringen anfänglich vorhandenen Karbonatgehalte seit langem erschöpft. Sowohl die pH-Werte um 4,5, als auch hohe Kieselsäuregehalte im Sickerwasser sprechen für silikatische Pufferung.

## **7.6 Sandsteinlagerstätten der Kreide (Königstein)**

### **7.6.1 Bergbaugeschichte**

Die Lagerstätte Königstein liegt im südöstlichen Teil des Freistaates Sachsen, im Landkreis Pirna, innerhalb des Elbsandsteingebirges im Landschaftsschutzgebiet Sächsische Schweiz. Bei einer Gesamtausdehnung von etwa 25 km<sup>2</sup> sind durch den Bergbau ca. 7 km<sup>2</sup> zwischen den Ortschaften Struppen und Thürmsdorf im Norden und Langenhennersdorf und Bielatal im Süden erschlossen worden. Das Grubengebäude wies eine maximale Längserstreckung von 4,5 km bei einer maximalen Breite von 1,5 km auf. Die Lagerstätte ist bis in eine Teufe von 298 m durch vier Hauptsohlen aufgeschlossen. Durch die bergmännische Tätigkeit wurde ein Hohlraum von insgesamt 8,7 Mio. m<sup>3</sup> geschaffen.

Im Bergwerk Königstein wurde Uran im Zeitraum zwischen 1967 und 1991 durch untertägigen Bergbau gewonnen. 1967 begann der Uranerzabbau in traditioneller Abbaweise. Vorherrschend war der Kammer-Pfeilerbau mit hydraulisch erhärtendem Versatz. Das Abbaufahren wurde entsprechend der Vererzungssituation und den lokalen Gegebenheiten variiert. So erfolgte z.B. der Abbau in zentralen Bereichen mit großer Erzmächtigkeit mehrscheibig, während in den geringmächtigen Flankenbereichen nur die Erstvortriebe realisiert und die dazwischen verbliebenen Pfeiler belassen wurden.

Ab 1984 erfolgte die Umstellung auf ausschließlich chemische Urangewinnung in Form schwefelsaurer in situ-Laugung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen von 2 g/l bis 3 g/l. Mit einem Anteil von ca. 77 % war die untertägige Blocklaugung vorherrschend. Sie wurde im Anstehenden bei relativ guter Durchlässigkeit und in Magazinen, d.h. durch Sprengarbeit zerkleinertem Haufwerk, bei geringer Durchlässigkeit angewendet.

Daneben wurde noch eine übertägige Haufenlaugung, durch die bei der untertägigen Blockvorbereitung anfallende Erze verarbeitet wurden (Restgehalt Uran ca. 100g/t), und eine Schlammlaugung durchgeführt, bei der das Uran aus den bei der Schachtwasserreinigung anfallenden Erzschlämmen gewonnen wurde. Insgesamt waren rd. 800.000 m<sup>3</sup> Schwefelsäurelösung im Umlauf (Umlauflösung), die ständig bewegt werden musste, um ein unkontrolliertes Austreten in der Grube zu vermeiden.

Bis einschließlich 1991 wurden durch konventionellen Abbau und Laugung 18.100 t Uran gewonnen. Daneben wurden 12,9 Mio. t Nicht-Uranerze gefördert. Derzeit befinden sich noch ca. 10.000 t Uran in der Lagerstätte.

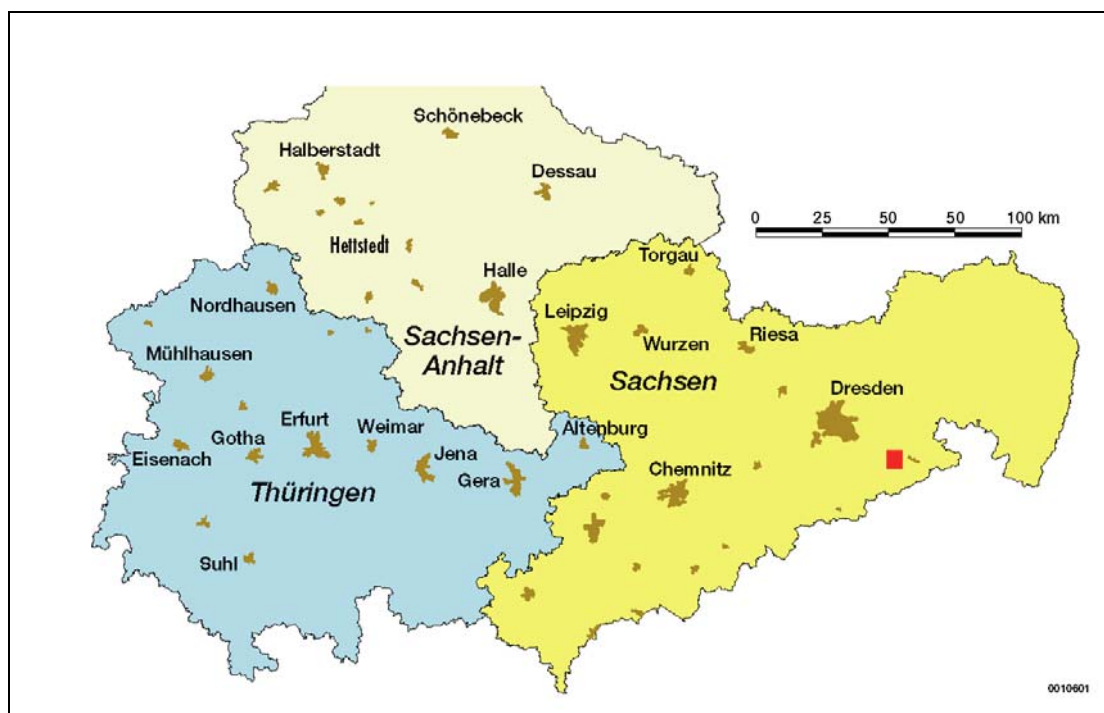


Abb. 7.6: Lage der Verdachtsfläche 28 Königstein.

### 7.6.2 Geologie und Mineralogie

Die Lagerstätte Königstein befindet sich im südöstlichen Teil des Elbtalgrabens, der zum südöstlichen Rand der mit kretazischen Sedimenten gefüllten muldenförmigen Pirnaer Senke gehört. Diese liegen diskordant auf einem kristallinen Sockel. Entsprechend dem Eintauchen dieses Fundaments fällt die Lagerstätte flach mit 2° bis 3° nach NNE ein. Die Erzmächtigkeiten schwanken zwischen 20 m und 30 m im Zentralfeld und einigen Dezimetern an den Flanken. Bei einer Teufe des Erzlagere von

+25 mNN im Norden und +230 mNN im Süden reicht die Überdeckung von etwa 300 m bis 150 m.

Die Uranvererzung - es handelt sich bei der Lagerstätte um Bildungen des sog. "red-bed-typs" - ist als feinste Imprägnation an die Sandsteine und Schluffsteine des Cenoman (lokal auch an den unteren Turon-Ton) gebunden und als flach lagernder Erzkörper mit Flöz- bzw. Linsencharakter ausgebildet. Die Vererzung ist nicht ausschließlich sulfidisch, ca. 20 % ist durch hydrothermale Überprägung oxidiert.

Insgesamt werden - vom Hangenden zum Liegenden - drei lithologisch unterschiedliche Erzhorizonte ausgehalten:

1. Erzhorizont: marines Cenoman, lokal unterer Turon-Ton  
überwiegend Sandsteine (z.B. Quadersandstein)
2. Erzhorizont: lagunäre Fazies  
Wurmsandstein
3. Erzhorizont: terrestrisches Cenoman  
Wechselagerung aus Sandstein, Schieferton und Siltstein

Die Genese der Uranerze ist sehr komplex und schließt komplizierte Kombinationen ein, die bei den unterschiedlichen Teilprozessen der Akkumulation, Oxidation und Umlagerung von Uran gleichzeitig ablaufen. Als sichere Herkunftsorte des Urans gelten die Markersbacher Granite und Quarzporphyre, die durch erhöhte Gehalte und hinreichend hohe Mobilität des Urans (bis 32 % mobiles Uran) gekennzeichnet sind.

Bei einem durchschnittlichen Urangehalt der Lagerstätte von 530 g/t traten Maximalgehalte bis zu 3000 g/t auf. Dabei dominiert Pechblende in Paragenese mit Pyrit, Markasit und Hämatit. Neben Coffinit treten Sphalerit, Galenit und Chalkopyrit sowie verschiedene Nickelminerale, in der Oxidationszone auch Limonit auf. Die Gesamtmenge an Sulfiden beträgt 2 bis 3 %. An Spurenelementen im Uranerz und in den Sulfiden treten Zn, Pb, Cu, Mo und As auf, z.T. auch Ni, Co und Cr.

Uranfreie Minerale umfassen Sulfide, Oxide und Hydroxide, Karbonate, Sulfate, Wolframate, Molybdate sowie Silikate. Organische Stoffe sind wesentliche und wichtige Bestandteile in den Nebengesteinen und Erzen der Lagerstätte. Sie kommen in unterschiedlichen lithologischen Zusammensetzungen vor. Im oberen Cenoman ist ihre

Verteilung ungleichmäßig. Die höchsten Gehalte finden sich in den kohlehaltigen Tonen, Schluffen und Sandsteinen.

### **7.6.3 Haldenvorkommen**

Bereits zu Beginn der Bergbautätigkeit am Standort Königstein im Jahr 1964 wurde festgeschrieben, dass Halden nur in natürlichen Schluchten und nicht als Kegelhalden anzulegen sind. Die ersten bei der Teufe des Schachtes 387 im Bereich Nikolsdorf angefallenen Bergmassen wurden in Schachtnähe, im Gebiet des Wolfgrundes in den Nikolsdorfer Wänden (Halde 387/1) und in einem weiteren Tal (Halde 387/2) sowie auf einem sogenannten Erzplatz verbracht. Die beim Abteufen des Schachtes 398 angefallenen Berge wurden im angrenzenden Gebiet auf einer Hangfläche verteilt. Alle Halden wurden weitgehend der vorhandenen Oberflächenstruktur der Umgebung angepasst. Die Halden wurden mit einer mindestens 0,3 bzw. 0,5 m mächtigen Kulturbodenschicht abgedeckt. Diese Altaufhaldungen nehmen bei einem Volumen von 0,2 Mio. m<sup>3</sup> eine Fläche von zusammen 9,5 ha ein. Anschließend erfolgte eine Neuaufforstung.

Die Schüsselgrundhalde (1967 angelegt), die mit 3,7 Mio. m<sup>3</sup> die Hauptmenge des Bergematerials aufgenommen hat, liegt an der östlichen Begrenzung des Betriebsgeländes. Sie wurde als Anschüttung von Bergematerial an eine natürliche Talböschung gebildet und hat eine Aufstandsfläche von 24,2 ha. Die Mächtigkeit der Haldenablagerungen beträgt 10-30 m, im Maximum 40 m.

Die Schüsselgrundhalde diente zunächst der Verbringung tauber Bergmassen aus der Streckenauffahrung und dem konventionellen Abbau. Mit der Anwendung der übertägigen Haufenlaugung im Jahr 1969 wurde bis zur Einstellung dieser Technologie auch ausgelaugtes Haufwerk auf die Halde verbracht. Ab 1984 wurden regelmäßig auch Schlämme aus dem Abstoßprozess der Umlauflösung, die durch die Kalkneutralisation saurer Überschusswässer entstanden, auf der Halde eingelagert.

Für die Sanierung wurde der Verbleib der Halde am Ort mit einer Abdeckung des Haldenplateaus und Begrünung als die günstigste Variante herausgearbeitet. Ende 1996 war das Böschungssystem einschließlich des Aufbringens einer Abdeckschicht fertiggestellt.

#### **7.6.4 Radiologische Relevanz**

Zur Verdachtsfläche 28, Königsstein, bestehen insgesamt 6 Datensätze zu Halden. Hierin enthalten ist auch die Schüsselgrundhalde, die mit über 24 ha die weitaus größte Hinterlassenschaft des Uranerzbergbaus darstellt. Die Flächen der 5 anderen Halden sind wesentlich kleiner (0,15-2,5 ha). Bereits zu Beginn der 90er Jahre wurden hier durch die WISMUT umfangreiche Sicherungs- und Rekultivierungsmaßnahmen durchgeführt (vgl. Abschnitt 7.6.3). Im allgemeinen wurden die Haldenkörper eingeebnet, mit Abdeckungen aus Mutterboden mit einer Mächtigkeit zwischen 0,3 und 1 m versehen und aufgeforstet. Aus diesem Grund wurde keine der Halden der Verdachtsfläche 28 in das Messprogramm des BfS einbezogen. Halden der Klasse B existieren demzufolge nicht. Auf weitere Ausführungen zu geochemischen Besonderheiten des Haldenmaterials im Bereich der Lagerstätte Königstein kann daher im Rahmen dieses Leitfadens verzichtet werden.

## **7.7 Flözartige Lagerstätten in kalkig-tonigen Sedimenten des Zechsteins (Culmitsch)**

Der Culmitscher Lagerstättenkomplex liegt auf der Hochfläche des Ostthüringer Schiefergebirges. Das Gebiet gehört zum Freistaat Thüringen und greift im Südosten auf das Gebiet des Freistaates Sachsen über. Es befindet sich ca. 20 km südöstlich von Gera, umgeben von den Orten Sorge-Settendorf, Trünzig, Groß- und Kleinkundorf, Zwirtzschen, Friedmannsdorf, Wolfersdorf und Gauern.

### **7.7.1 Bergbaugeschichte**

Die Erkundung und Erschließung der Zechsteinlagerstätten in den Tagebauen Sorge mit den Teilbereichen Sorge-Settendorf und Trünzig-Katzendorf sowie den Tagebauen Culmitsch und Gauern begann 1950.

Im Februar 1951 begann der Abbau der südlichen Teile der Lagerstätte Sorge im Tagebau Sorge-Settendorf. Das nahe an der Oberfläche lagernde Erz (Abbauteufe von 3–6 m) war zum Jahresende 1952 abgebaut. Zeitlich und räumlich schloss sich der Abbau im Norden der Lagerstätte Sorge an und endete im Jahr 1957 mit der Schließung des Tagebaues Trünzig-Katzendorf (Abbauteufe von 8–20 m). Auch der Abbau der Lagerstätte Gauern, im Jahre 1952 entdeckt und erkundet, erfolgte bis zur völligen Erschöpfung des Vorkommens 1957 (Abbauteufen von 6–8 m).

Die Lagerstätte Culmitsch wurde im Juni 1955 durch den Tagebau Nord aufgeschlossen. Mit sechs Abraumschichten (ca. 43 m) wurde der 1. Erzhorizont und nach drei weiteren Abraumschichten (ca. 22 m) der 2. Erzhorizont angeschnitten. Im Jahre 1966 war der 1. Erzhorizont ausgeerzt und im Februar 1967 wurden die Gewinnungsarbeiten im 2. Erzhorizont eingestellt. Alle ökonomisch vertretbar zu gewinnenden Erze waren abgebaut.

Die geringe Mächtigkeit und die durch Verwitterungserscheinungen bedingte geringe Festigkeit gestattete die rationelle Gewinnung der Abraumschichten mittels Löffelbagger ohne zusätzliche Auflockerung. Mit zunehmender Mächtigkeit des

Deckgebirges im NE-Teil des Tagebaues Trünzig-Katzendorf und Culmitsch waren dann auch Bohr- und Sprengarbeiten notwendig.

Dem Abbau fielen Häuser und Gehöfte des Ortes Sorge-Settendorf, der gesamte Ort Katzendorf und große Teile des Ortes Gauern zum Opfer. Im Jahre 1959 wurde der Tagebau Trünzig-Katzendorf in eine industrielle Absetzanlage für Uranerzrückstände umgewandelt. Ab 1963 wurde ebenfalls der Tagebau Culmitsch umgebaut. Aus Sicherheitsgründen wurde bis 1968 auch der Ort Culmitsch, zwischen den aus dem Tagebau entstandenen Schlammbecken gelegen, abgerissen.

Zwischen 1954 und 1990 wurden in den Lagerstätten die folgenden Uranmengen gefördert:

Sorge	2.300 t
Culmitsch	9.200 t
Gauern	430 t

Die Rekultivierung der Halden im Raum Culmitsch begann 1961 auf Basis einer bodenkundlichen Beurteilung, ohne dass radiologische Aspekte beim Haldenmaterial Beachtung fanden. Die untersuchten Proben wurden zu ca. 70 % für eine forstliche und ca. 10 % für eine landwirtschaftliche Nutzung eingestuft. Die Rekultivierung umfasste Planierungsarbeiten zum Haldenabtrag und zum Auffüllen von Vertiefungen.

Die Sanierung der kontaminierten Haldenbereiche ist durch Umlagerung in ein Absetzbecken vorgesehen. Zur Sanierung der Absetzanlagen wurde die Verwahrung am Ort unter Anwendung zielgerichteter Maßnahmen zur Konsolidierung der Bergematerialien mit Aufbringen einer Endabdeckung, d. h. die Trockenverwahrung in situ, als Vorzugsvariante festlegt.

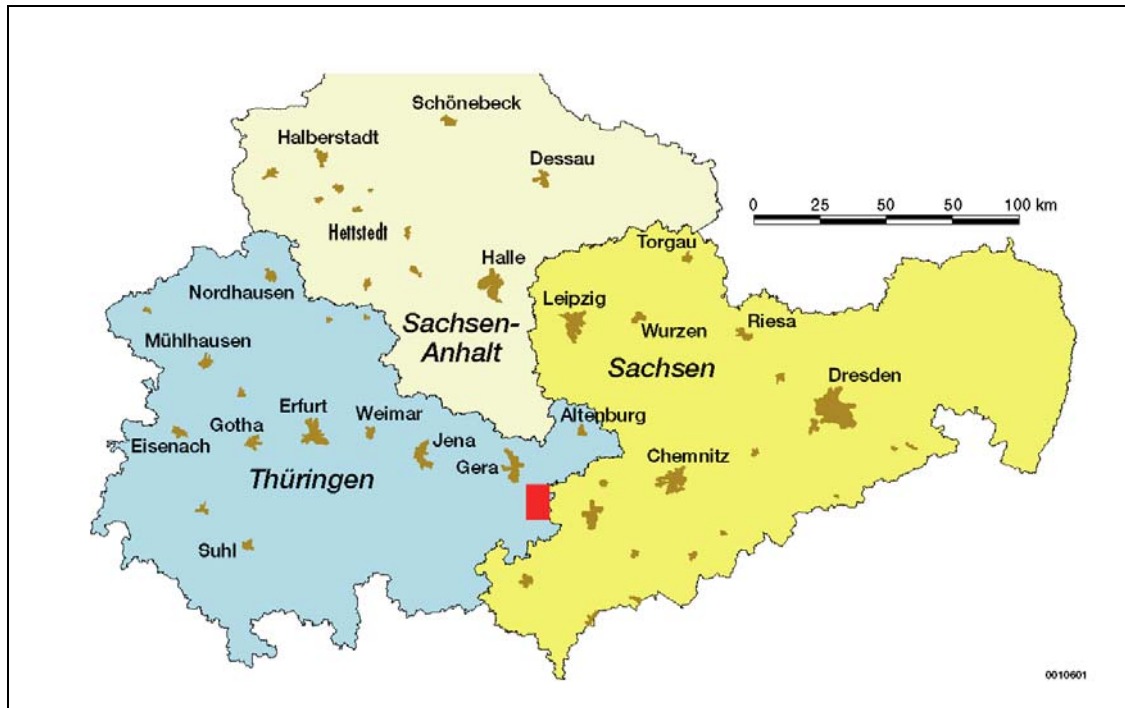


Abb. 7.7: Lage der Verdachtsfläche 06 Seelingstädt (Lagerstätte Culmitzsch).

### 7.7.2 Geologie und Mineralogie

Aus regionalgeologischer Sicht befindet sich der Culmitzscher Lagerstättenkomplex in der Kernzone des Bergaer Sattels, ca. 4 km südlich des Ronneburger Horstes, der die Uranlagerstätte Ronneburg enthält (vgl. Abb. 7.3). Die beiden uranerzführenden Horizonte, die in mehreren Tagebauen erschlossen wurden, sind dem Culmitzscher Halbgraben zuzuordnen, der einen schmalen, NW-SE-streichenden Tafeldeckgebirgsrest darstellt, dessen permotriassische Plattformablagerungen diskordant auf unterkarbonische Schichten bzw. ordovizischen Tonschiefern des Grundgebirges lagern. Die Schichtenfolge zeigt ein nach Norden bzw. Nordosten gerichtetes Einfallen.

Die Ablagerungen des Zechsteins bilden eine Wechselfolge von rotbraunen Sand-, Silt- und Tonsteinen, deren Basis von Konglomeraten gebildet wird (Tab. 7.5). Den markantesten Horizont bildet der im Untersuchungsgebiet 10 m bis 15 m mächtige Culmitzscher Sandstein mit Geröll- und Feldspatanteilen. Diese Randfazies des Zechstein wurde unter arid-kontinentalen Sedimentationsbedingungen abgelagert.



Tab. 7.5: Lithostratigraphie des Culmitzscher Halbgrabens.

Stratigraphie		Symbol	Lithologie	Mächtigkeit
Quartär	Hanglehm Auelehm Schotter	Qh	Lehm, Gerölle, Kies, Sand	2,5 - 3,5 m
	Lößlehm	Qp	Lehm, Schluff	0 - 3 m
Trias	Buntsandstein	T	Sandstein, geröllführend (Kies)	9 - 22 m
Perm (Zechstein)	Obere Letten	OL	Tonsteine, bunt	7 - 12 m
	Plattendolomit	CA3	Dolomit, z.T. erodiert oder verwittert	0 - 5 m
	Obere Rote Folge	ORF	Sandsteine, rot	8 m
	<b>Obere Graue Folge</b>	<b>OGF</b>	<b>Tonsteine, grau Sandsteine, grau</b>	<b>8 - 10 m</b>
	Culmitzscher Sandstein	CS	Sandsteine, rot	10 - 15 m
	Untere Rote Folge	URF	Sandstein, rot	0 - 10 m
	<b>Untere Graue Folge</b>	<b>UGF</b>	<b>Dolomit Tonsteine, grau Sandsteine, grau</b>	<b>0 - 10 m</b>
	Basiskonglomerat	BK	Konglomerat, grau	0 - 6 m
Ordovizium	Phycodenschiefer	OPhs	Tonschiefer, phyllitisch, sandig, gebändert	600 m
	Magnetitquarzit	OPhq	Quarz, grauwackenartig	7 m
	Dachschiefer	OPhd	Tonschiefer, phyllitisch	250 m

Die kontinentalen Rotsedimente schließen zwei dunkle, kohlenstoffreiche marine Schichtpakete (Graue Folgen, vgl. Tab. 7.5) aus feinklastischem Material ein, denen Dolomitlagen und -konkretionen zwischengelagert sind. Diese Schichten beinhalten Vererzungszonen mit hohen Gehalten an Uran, überwiegend in Form feindisperser Uranschwärze. Auch bei höchster Radioaktivität konnten bei dieser Art der Uranvererzung weder makroskopisch noch mikroskopisch Uranerzminerale festgestellt werden, so dass von einer primären adsorptiven Bindung an organisch-tonige Substanzen ausgegangen werden konnte. Assoziiert damit ist eine Sulfidmineralisation mit den Hauptkomponenten Zink, Blei, Kupfer, Eisen, Arsen, Cobalt und Nickel. Neben den genannten Sulfiden treten seltener Arsenkies, Bornit, Chalkosin, Covellin, Bournouit, Fahlerze, Bravoit, Argenitit und Kobaltglanz auf. Die Sulfidvererzung hatte jedoch keine wirtschaftliche Bedeutung.

Abweichend davon konnte im Bindemittel des Basiskonglomerates und in inkohlten Koniferenstammresten der Lagerstätte Culmitzsch Uranpechblende nachgewiesen

werden. Mit der Uranpechblende treten Sulfidminerale bei verschiedenen Verwachsungen in Form von Galenit, Sphalerit, Chalkopyrit und Pyrit-Markasit auf.

In der abgebauten Oxidationszone der Lagerstätten Sorge und Culmitzsch waren Uranglimmer (Tobemit, Autunit) stark verbreitet. In der Lagerstätte Gera-Süd wurde neben der feindispersen Uranvererzung, eine „Dolomitvererzung“ festgestellt. Das Uran bildete schwarzglänzende Coffinit-Verwachsungen mit Pyrit.

### **7.7.3 Haldenvorkommen**

Die Abbaumassen wurden entweder an den Tagebaurändern aufgehaldet oder im Falle der kleineren Tagebaue Sorge-Settendorf und Gauern zur Rückverfüllung benutzt. Außerhalb der Tagebaukonturen, und somit z.T. unter den Haldenaufstandsflächen, stehen die Erzlager in zunehmendem Maße ausdünnend noch an.

Aufgrund der geringen Mächtigkeiten der Deckschichten im Südteil der Lagerstätte Sorge und der Lagerstätte Gauern hatten die angrenzenden Außenhalden nur ein geringes Volumen. Erst mit zunehmenden Abbautiefen im Tagebau Trünzig-Katzendorf mussten große Außenhalden (Westhalde, Osthalde, Nordhalde) gekippt werden. Gleichzeitig wurden mit fortschreitender Erzgewinnung Innenhalden angelegt.

Die größten Halden mit Höhen von 30–60 m entstanden rings um den Tagebau Culmitzsch (Gesamthaldenvolumen 97 Mio. m<sup>3</sup>). Mit dem Aufschluss der Lagerstätte Culmitzsch entstanden zuerst die Wald- und SW-Halde, dann die Lok- und Jas- Halde und ab 1957 die Gauernhalde im Bereich des gleichnamigen Tagebaues (Abb. 7.8). Die Haldenschüttung erfolgte schichtweise. Nach Einstellung der Verkipfung in den Tagebau (Innenkippe 0,5 Mio. m<sup>3</sup>) wurde der Abraum ab 1963 in die Schüttdämme eingebaut. Ab diesem Zeitpunkt gelangte dann Abraum auf die Außenhalden, wenn seine Menge die Aufnahmekapazität der Schüttdämme überschritt. Dadurch bedingt, wurde das Bergematerial auf verschiedene z.T. kleinvolumige Schüttkörper verteilt, die sich zudem mit den Tailings teilweise verzahnen.

Der überwiegende Teil der Halden wurde vor 1990 rekultiviert. Ihre Hochflächen wurden zumeist eingeebnet und sind mit Gras bewachsen, die Böschungen sind bewaldet.

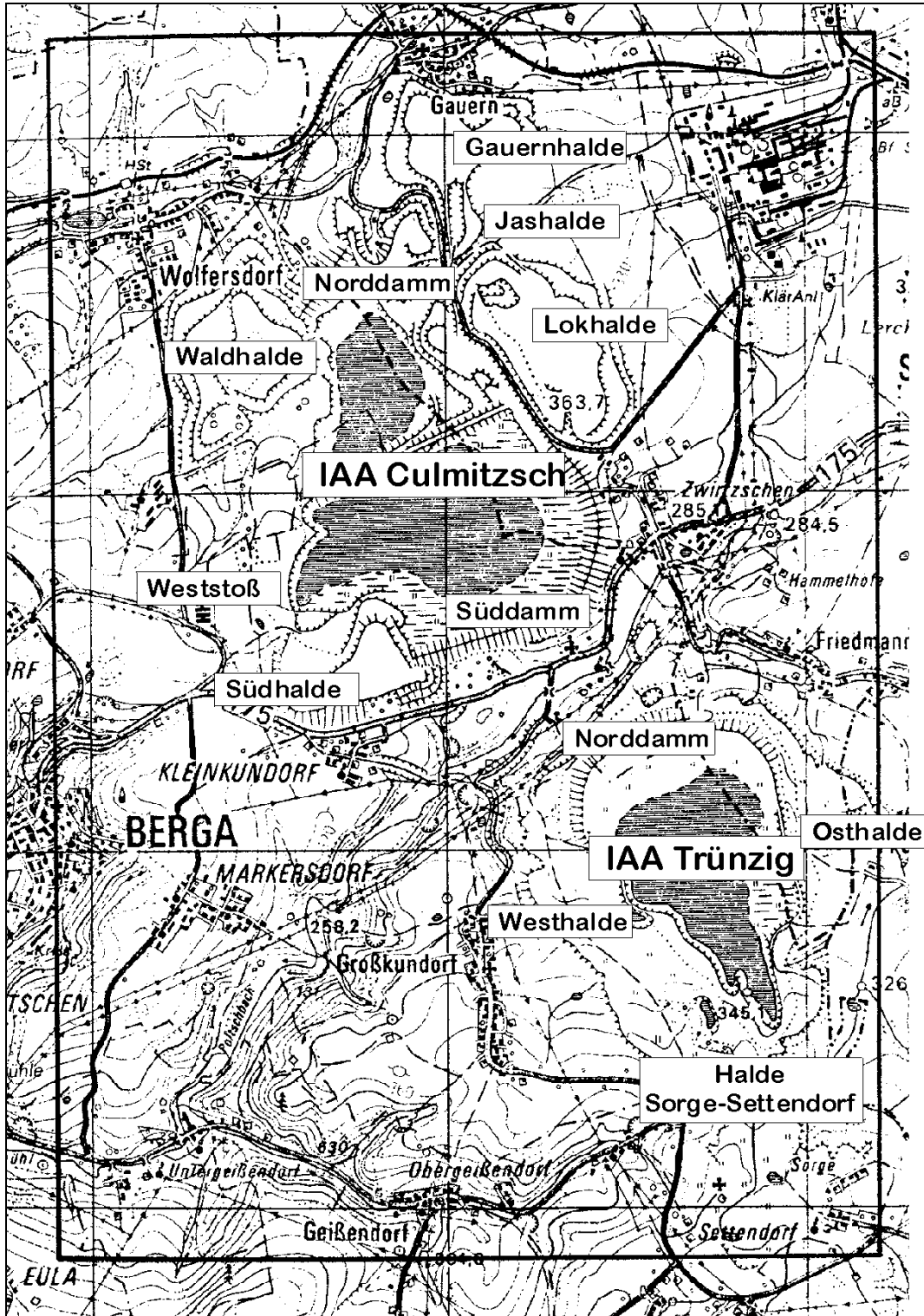


Abb. 7.8: Lageplan der IAA und Halden im Bereich der Lagerstätte Culmitzsch. Nach /SCU 93/.

#### **7.7.4 Radiologische Relevanz**

Der Culmitzscher Lagerstättenkomplex gehört der Verdachtsfläche 06 (Seelingstädt) des Altlastenkatasters an. In der Datenbank A.LAS.KA werden Daten zu insgesamt 13 Halden geführt. Hierin enthalten sind auch 4 Halden (Wald-Halde, SW-Halde, Lok-Halde und Jas-Halde), die im heutigen Zuständigkeitsbereich der WISMUT GmbH liegen.

Von den 9 Halden, die keine heutigen WISMUT-Liegenschaften darstellen, wurden 5 vor allem aufgrund ihrer Größe (17 - 105 ha) in das Messprogramm aufgenommen. Alle 5 Halden wurden der Klasse B zugeordnet. Die Einordnung als radiologisch relevant und untersuchungsbedürftig geschah in 4 Fällen aufgrund erhöhter Aktivitätskonzentrationen im Wasserpfad. Hierzu gehört auch die oben erwähnte Gauernhalde. Allein die Westhalde der IAA Trünzig wurde wegen Überschreitung einer Aktivität in den Feststoffproben von 1 Bq/g der Klasse B zugeordnet .

#### **7.7.5 Geochemische Besonderheiten**

Entsprechend der lithologischen Ausbildung der jeweils abgebauten Schichten schwankt die Zusammensetzung der Halden in weiten Grenzen:

35–55 % Ton, Tonsteinersatz, Schluff,

20–30 % Sand, Sandsteinersatz,

25–50 % Bruchstücke von Sandstein, Tonstein, Dolomit, Quarz, Tonschiefer.

Die Nebengesteine der Erzlager mit teilweise abbauwürdigen Uragehalten wurden auch auf die Halden verkippt, so dass stellenweise und völlig unregelmäßig Bereiche mit erhöhten Radionuklidgehalten (mittlere Gehalte bis 44 ppm Uran, 1,6 Bq/g Radium) und somit erhöhter Radioaktivität auftreten. An der Nordspitze der Waldhalde wurde eine Armerzhalde angelegt, in der bis 240 ppm U und eine spezifische Aktivität von maximal 7,2 Bq/g Ra nachgewiesen wurde. Solche Ablagerungen und auch unter den Halden vorhandene Lagerstättenreste tragen zu erhöhten Konzentrationen an Uran und Radium in den am Haldenrand austretenden Sickerwässern und im Grundwasser bei.

Die Schwefelgehalte in den Halden liegen deutlich unter den Werten anderer Lagerstätten (z.B. Ronneburg) und auch in den Materialien der Vererzungszonen mit den höchsten Anteilen an Sulfidschwefel reicht der überwiegend als Dolomit vorliegende Karbonatgehalt in den Haldengesteinen aus, um eine Versauerung der Sickerwässer auch langfristig zu verhindern.

In den Uranerzen der Lagerstätten Sorge, Culmitzsch, Gauern und Gera-Süd herrschte weitgehend radioaktives Gleichgewicht, soweit sie nicht direkt durch die Oxydationszone erfasst wurden. Während im Feststoff das Radium z.T. gegenüber dem Uran relativ angereichert ist, übersteigen in den Wässern die Uranaktivitäten die Radiumaktivitäten deutlich /KLI 95/. Uran stellt somit die deutlich mobilere Komponente dar.

## **7.8 Uranhaltige Steinkohleflöze des Rotliegenden (Freital)**

### **7.8.1 Bergbaugeschichte**

Der Steinkohlenbergbau im Freitaler Raum wurde urkundlich erstmalig 1542 erwähnt. Lange Zeit vorher war jedoch schon extensiver bäuerlicher Bergbau betrieben worden. Im 17. Jahrhundert stieg der Verbrauch von Steinkohle durch den Freiburger Silberbergbau sprunghaft an. 1786 wurde dafür eine eigene Steinkohlengrube eröffnet. Burgk bei Freital war die erste Gemeinde der Welt mit Gasbeleuchtung nachdem bereits 1828 ein Gaswerk erbaut worden war, das örtliche Kohlen nutzte. Zur Entwässerung der Gruben wurden zahlreiche Stollensysteme angelegt, darunter der heute wieder aufgewältigte, 6,1 km lange Elbestolln (Bauzeit 1817 bis 1836) /GEOS 99/. Der gesamte Bergbau im Döhlener Becken umfasste eine Fläche von ca. 25 km<sup>2</sup>.

Zu Beginn des letzten Jahrhunderts ließ der Absatz an Kohle immer mehr nach. Auf der rechten Weißeritzseite stellten 1930 die Bergwerke ihre Förderung ein. Linksseitig war nur noch das staatliche Werk in Zaukerode in Gewinnung. Der Mangel an Kohle ließ jedoch nach dem II. Weltkrieg den Steinkohlenbergbau wieder aufleben, wobei neben der Nutzung bestehender Gruben sogar neue Schächte abgeteuft wurden. 1959 war der Steinkohlenbergbau zur Energiegewinnung weitgehend beendet. Ab 1959 wurde nur noch in Gittersee Steinkohle gefördert, bis dieser Schacht Anfang 1968 in die SDAG Wismut übergang und die Förderung von Energie-Kohle damit endgültig eingestellt wurde. Das Freitaler Gebiet ist heute weitgehend ausgekohlt.

Nachdem im Jahre 1946 erstmals radioaktive Anomalien durch Emanationsaufnahmen am Pietzsch-Stolln bei Dresden/Coschütz entdeckt worden waren, begann die SAG Wismut 1947 mit Erkundungsarbeiten. 1949 stellte man bauwürdige Uranvererzungen in den Kohlen im Revier Heidenschanze fest, zwei Jahre später auch in Gittersee und Bannewitz. Die Urangewinnung, die auf das Gebiet südlich der Weißeritz beschränkt war, erfolgte mit Unterbrechungen vom Beginn der 50er Jahre bis 1989. Die Vorrichtung und der Abbau erfolgte im traditionellen Strebbruchbau, teilweise unter komplizierten bergmännischen Bedingungen, wie steile Lagerung, geringe Abbaumächtigkeiten sowie Abbau unter dem „Alten Mann“ des jahrhundertealten

Steinkohlenbergbaus. Die Aufbereitung des Uranerzes erfolgte in Crossen und später auch in Seelingstädt.

Zwischen 1968 und 1989 wurden bis zu 200.000 t Erzkohle (Kohle zur Urangewinnung) gefördert /GEOS 99/. Der Durchschnittsgehalt lag bei 0,086 % Uran. Insgesamt wurden im Freitaler Revier von 1947 bis 1989 rund 3.600 t Uran gewonnen.

Bereits Mitte 1989 begann die Sanierung des Baufeldes Gittersee. 1990 wurde mit der Sanierung des Grubenfeldes Bannewitz durch den inzwischen gegründeten Sanierungsbetriebes Königstein, Betriebsteil Gittersee der WISMUT GmbH begonnen. Schwerpunkte bilden dabei die Verwahrung des Grubengebäudes (Sicherung, Flutung, Schachtverfüllung) sowie die Konturierung und Abdeckung der Halden Gittersee und Bannewitz.

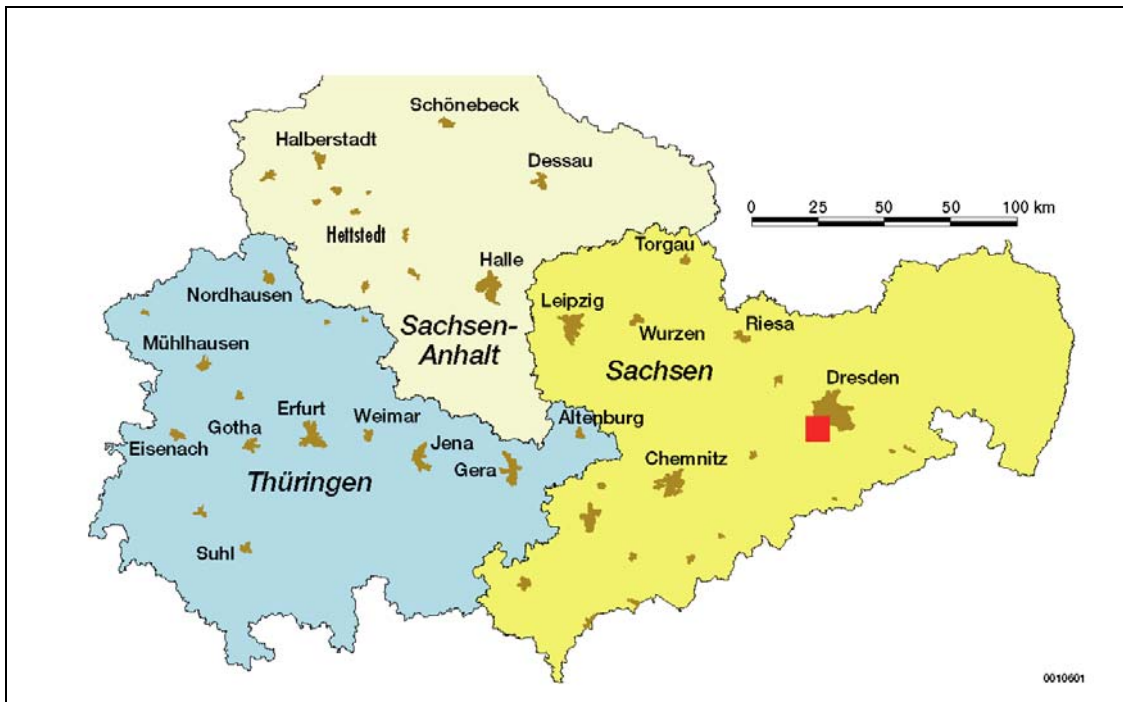


Abb. 7.9: Lage der Verdachtsfläche 21 Freital.

### 7.8.2 Geologie und Mineralogie

Bei dem Döhlener Becken handelt es sich um eine intramontane, limnische Rotliegend-Senke, die sich in NE-SW-Richtung in einer Länge von ca. 22 km erstreckt. Ihre Breite beträgt durchschnittlich 5 bis 6 km. Es handelt sich um eine parallel zum Elbelineament

verlaufende Schwächestruktur, die durch NW-SE-streichende Rücken in mehrere Spezialmulden gegliedert ist. Die Döhlener Senke weist eine asymmetrische Muldenstruktur mit einem breiten NE-Flügel und einem schmalen SW-Flügel auf. Sie wird durch Staffelbrüche mit Sprunghöhen bis zu 300 m durchzogen. Flexuren führten zu teilweise steiler Lagerung der im Allgemeinen mit 10-30 ° nach SW einfallenden Flöze. Die großen NW-SE-streichenden Verwerfungssysteme entstanden im höheren Unterperm.

Das Inventar des Döhlener Beckens besteht aus einer 700 bis 800 m mächtigen Wechselfolge von pyroklastischen und sedimentären Gesteinen, wie Effusiva und Tuffen, Schiefertonen, Sandsteinen und Konglomeraten. Der Schichtenaufbau ist in Tab. 7.6 dargestellt. In diese Wechselfolge sind sieben Steinkohlenflöze mit Mächtigkeiten zwischen 0,5 und maximal 9 m eingeschaltet. Partiiell wird die Döhlener Senke von Tafeldeckgebirge (Elbe-Kreide-Senke) überlagert. Das Basement der Döhlener Senke wird durch jung- und altpaläozoischen Gesteine (Gneise, Phyllite, Magmatite) gebildet.

Tab. 7.6: Lithostratigraphie des Döhlener Beckens.

Stratigraphische Bezeichnung	Lithologie
Bannewitz-Hainsberger Schichten	Brekzientuffe, Konglomerate, Quarzporphyr
Niederhäslich-Schweinsdorfer Schichten	bunte Schieferletten und Mergel
Döhlener Schichten	Sandsteine, Steinkohlenflöze, Brandschiefer, graue Schiefertone und Sandsteine.
Unkersdorf-Potschappler Schichten	Porphyrite und Tuffe, Konglomerate

In den *Döhlener Schichten* treten sieben Steinkohlenflöze auf, die wechselnde Mächtigkeit und Abbauwürdigkeit aufweisen (vgl. Abb. 7.11). Das tiefste Flöz führt den Namen „Hauptflöz“, da es die größte durchschnittliche Mächtigkeit besitzt und zu allen Zeiten Hauptgegenstand des Bergbaues war.



Nennenswerte Uranvererzungen treten im Hauptflöz und in den Flözen 3 und 5 auf. Im Hautflöz liegt der Urangehalt bei Erzmächtigkeiten von 1,20 bis 2,80 m zwischen 0,05 und 0,2 % Der Brandschiefer in Flöz 3 enthält 0,05 bis 0,1 % U. Das Flöz 5 weist im Bannewitzer Revier Uran-Konzentrationen bis 0,3 % auf /GEOS 99/.

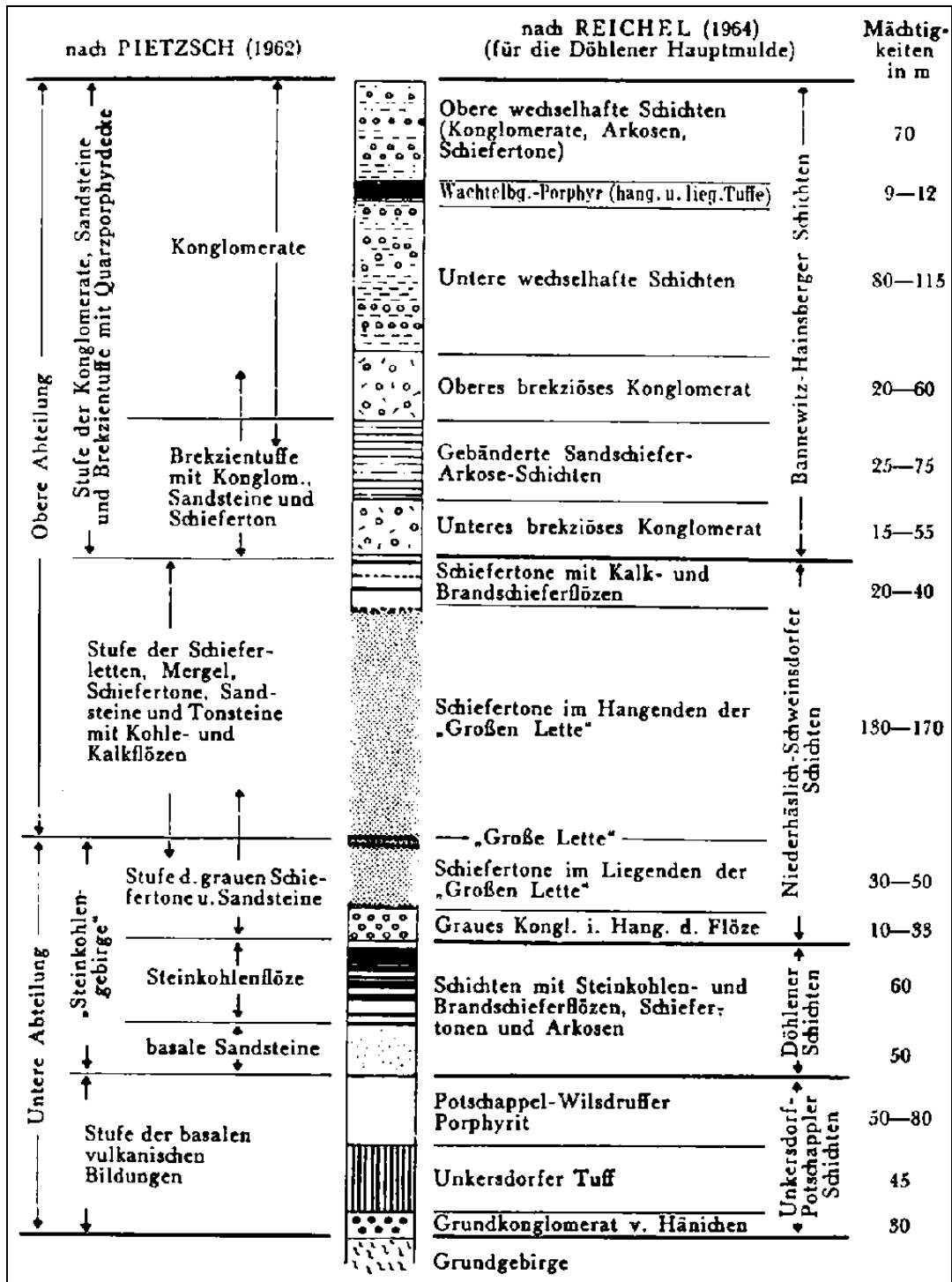


Abb. 7.10: Stratigraphisch - petrographisches Normalprofil durch das Unterperm der Döhlener Senke. Aus /GEOS 99/.

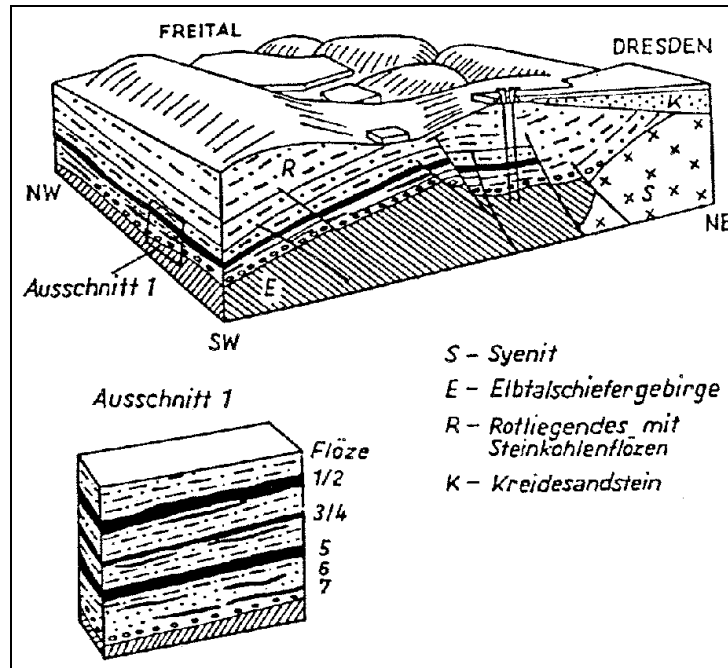


Abb. 7.11: Schematische Darstellung der Steinkohlen-Uran-Lagerstätte Freital. Aus /GEOS 99/.

Der Uranerzbergbau der SDAG Wismut konzentrierte sich vorwiegend auf die sog. Grauharte Kohle der Mittelbank des Hauptflözes, die speziell im Ostteil der Lagerstätte auftritt. Ähnliche Kohlenlagen die durch matten Glanz, Härte, muscheligen Bruch und Glanzkohlenstreifen gekennzeichnet sind, treten auch in der Oberbank des Hauptflözes und den tieferen Flöze auf. Die Grauharte Kohle repräsentiert eine Faulschlammfazies in mehr oder weniger abgeschnürten ehemaligen Becken. Die Uran-Mineralisation ist einerseits syngenetisch, andererseits sehr wahrscheinlich auch epigenetisch durch Grundwasser oder durch Flüsse aus dem nahen Erzgebirge bzw. den Syeniten des Meißner Massivs postunterpermisch eingetragen worden. Die uranföhrnden Erzkörper haben flöz- und linsenartige Form mit einer streichenden Erstreckung bis zu mehreren 100 m und Mächtigkeiten bis zu 3 m. Im Westteil der Lagerstätte sind dagegen nur sporadische Vorkommen bekannt.

### 7.8.3 Haldenvorkommen

Die Datenbank A.LAS.KA weist für die Verdachtsfläche 21 (Freital) insgesamt 63 Halden aus. Ein Großteil davon liegt im Bereich der Stadt Freital. Es handelt sich meist um Hinterlassenschaften mit vergleichsweise geringer Größe, Halden mit

Aufstandsflächen von mehr als 1 ha bilden die Ausnahme. Bei den beiden größten Halden, die Halde Gittersee (10,5 ha) und die Halde Marienschacht (4,77 ha), handelt es sich um heutige WISMUT-Liegenschaften.

Die Halden des Freitaler Reviers enthalten eine Vielzahl verschiedener Materialien, die im weitesten Sinne aus Rückständen der Steinkohlegewinnung, -aufbereitung und -verbrennung bestehen. Es handelt sich um Schlacken, Aschen, Kohlschlämme, Waschberge und Nebengestein (vgl. Abschnitt 7.8.5). Vielfach wurde dieses Material (bes. Schlacken) nachträglich zum Verkehrswegebau und als Auffüllmaterial bei Baumaßnahmen verwendet.

#### **7.8.4 Radiologische Relevanz**

Fußend auf den Ergebnissen der Erfassungs- und Verifikationsphase wurden insgesamt 44 Halden im Rahmen des Messprogramms des BfS untersucht. 40 Halden wurden der Klasse B radiologisch relevant, weiterer Untersuchungsbedarf) zugeordnet. Diese Einstufung wurde in zwei Fällen aufgrund hoher Aktivitätskonzentrationen des Wasserpfades vorgenommen. 11 Halden liegen im Aktivitätsbereich von 0,2-1 Bq/g und weisen eine von den SSK-Empfehlungen abweichende Nutzung auf. Der mit 26 Halden größte Teil wurde aufgrund von maximalen Aktivitätskonzentrationen im Feststoff von mehr als 1 Bq/g als radiologisch relevant eingestuft. Eine Halde wurde (aufgrund von Analogieschlüssen bzw. bereits vorhandener Messdaten) manuell klassifiziert.

#### **7.8.5 Geochemische Besonderheiten**

Kennzeichnend für die Halden des Döhlener Beckens ist der naturgemäß hohe Anteil kohligler Substanz. In Kombination mit Pyritgehalten von oft mehreren Prozent führte dies in der Vergangenheit infolge exothermer Reaktionswärme (Selbstentzündung) bei der Pyritoxidation wiederholt zu Schwelbränden im Haldeninneren, die zum Teil Jahrzehnte andauerten.

Weiterhin charakteristisch ist die Materialinhomogenität der Haldenkörper, die aus der Verkippung verschiedenster Substrate resultiert. Die typischen Haldenmaterialien im

Steinkohlenrevier des Döhlener Beckens lassen sich in die folgenden Gruppen gliedern:

- **Abraumaterial**, d.h. taubes Gestein, welches die Lithologie der flöznahe Gesteinsschichten des Rotliegenden widerspiegelt. Es handelt sich hierbei vorwiegend um Brandschiefer, kohlige Schiefertone, Arkosen, Schiefertone und Tuffgesteine.
- **Waschberge** stellen Rückstände aus der Kohleaufbereitung (Kohlenwäsche) dar. Ihre Korngröße liegt im Kies bis Mittelsandbereich. Der Mineralbestand wird bei schwankenden Anteilen an kohligem Restsubstanz hauptsächlich aus Quarz und Muskovit aufgebaut.
- **Schlacken und Aschen**, die entweder Rückstände aus der Verbrennung von Kohle und Brandschiefern darstellen (z.B. Kessel- und Koksofenschlacken) oder sich nach Schwelbränden innerhalb einer Halde sekundär gebildet haben. Typisch für die grobkörnigen Schlacken sind rotbraune Farben und blasige konglomeratisch-brekziöse Strukturen, die auf die Verbackung eines ursprünglich lockeren Haufwerks bei hohen Temperaturen zurückzuführen sind (Versinterung). Aschen sind deutlich feinkörniger und weisen meist gelbliche oder graue Farben auf. Durch Versinterungsprozesse können Aschen stark verfestigte Substrate bilden /GEOS 99/.

Das Material aller drei Gruppen kann infolge von Schwelbränden mit Temperaturen über 1000 °C eine sekundäre mineralogische Veränderung erfahren haben. Charakteristisch ist hierbei der Übergang von ursprünglich kristallinen Silikaten in (röntgenographisch nicht erfassbare) amorphe Glasphasen, was zur Inkorporation von Radionukliden und Schwermetallen führen kann. Da die Auflösung von Gläsern bevorzugt im stark basischen Milieu stattfindet, welches in Halden im allgemeinen nicht auftritt, kann es zu einer langfristigen Radionuklid- bzw. Schwermetall-Immobilisierung kommen. Weiterhin typisch ist das Auftreten von mineralogischen Hochtemperaturmodifikationen, wie Spinell, Mullit und Christobalit.

Trotz allgemein hoher Pyritkonzentrationen sind niedrige pH-Werte im Sickerwasser der Halden im Freitaler Revier eher die Ausnahme. Dies hat dabei zweierlei Ursachen. Zum einen erfolgt eine Schwefelsäureneutralisation durch Karbonate bzw. durch

Leitfaden zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten:

*Leitfadenfachband Sickerwasserpfad bei Halden des Uran- und Altbergbaus*

Kapitel 7: Wichtige Reviere des Uranerz- und Altbergbaus

Branntkalk in gebrannten Substraten. Zum anderen reagieren die Gläser der Schlacken alkalisch. Beides führt dazu, dass die Haldensickerwässer häufig auf neutrale pH-Bereiche abgepuffert werden.

## **7.9 Literatur**

/CRE 91/: Cremer, S.:

Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von Deponien und belasteten Böden - Ermittlung relevanter Parameter des hydrogeochemischen Milieus für die Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens.-

113 S., Diss. Univ. Bochum.

/GEOS 99/:GEOS FREIBERG INGENIEURGESELLSCHAFT MBH:

Erfassung von Grunddaten zur geochemischen Modellierung einer Bergbauhalde – Beckerschacht-Halde.-

Bericht an die Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit,  
100 S, 9 Anl., Freiberg, 1999.

/KLI 95/ KLINGEL, R., KLINGER, C. & THEIN, J:

Zur Mobilität von Uran und Radium.-

In: MERKEL, B., HURST, S., LÖHNERT, E.P. & STRUCKMEIER, W.: Uranium-Mining and Hydrogeology, Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Okt. 1995: S. 315-324, Köln, 1995.

/PAS 98/ PASCHKE, A.:

Untersuchungen zum Elutionsverhalten von Abfällen und Reststoffen mit Hilfe des pHstat-Verfahrens.-

Vortrag auf dem Fachgespräch Feststoffuntersuchung 1998, BEW Essen.

/SCH 93/: SCHMIDT, H. & REINHARDT, C.:

Ergebnisse zum WISMUT-Umweltkataster im Uranbergbauggebiet von Ronneburg.-

In: Veröffentlichungen Museum für Naturkunde Gera, Naturwiss. Reihe,  
H. 20/1993, S. 7-39, Gera, 1993.

/SCU 93/: SCHULZE, G.:

Bestandsaufnahme und Charakterisierung der stofflichen Auswirkungen des Uranbergbaus und der Uranerzaufbereitung (Standort Seelingstädt) am Beispiel des Wasserpfades.-

In: Veröffentlichungen Museum für Naturkunde Gera, Naturwiss. Reihe, H. **20**/1993, S. 7-39, Gera, 1993.

/WIS 99/: WISMUT GMBH:

Die Chronik der Wismut.-

2738 S. (CD-ROM); Chemnitz, Juni 1999