



BRAUNSCHWEIGER
GEOWISSENSCHAFTLICHE
ARBEITEN

29

Dagmar Schönwiese

Untersuchungen eines Uranvorkommens
in der Oberpfalz auf Eignung als Natürliches
Analogon für das Verhalten radioaktiver Elemente
im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers

2007



BRAUNSCHWEIGER
GEOWISSENSCHAFTLICHE
ARBEITEN

29

Dagmar Schönwiese

**Untersuchungen eines Uranvorkommens
in der Oberpfalz auf Eignung als Natürliches Analogon für das Verhalten
radioaktiver Elemente im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers**

Als Dissertation genehmigt von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).



BRAUNSCHWEIGER
GEOWISSENSCHAFTLICHE
ARBEITEN

erscheinen in unregelmäßiger Folge
im Selbstverlag des
Instituts für Umweltgeologie (vormals Inst. für Geowissenschaften)
der Technischen Universität Braunschweig

Redaktion:

Institut für Umweltgeologie
Technische Universität Braunschweig
Pockelsstr. 3 (Okerufer)
38106 Braunschweig

ISSN: 1614-4570

© Institut für Umweltgeologie – TU Braunschweig, 2007

Druck und Einband, Wolfram Schmidt, Braunschweig

Titelbild: Bei dem Titelbild handelt es sich um ein mit dem SEM-EDX Verfahren aufgenommene BSE-Image einer tonhaltigen Sedimentprobe (HB11-03/1,51-1,54) aus Heselbach. Deutlich weiß hervortretenden Mineralkörner sind Pyrit und Markasitminerale. Vereinzelt sind Gipskristalle vorhanden. Die hellgraue Matrix wird von Orthoklasen und Tonmineralen aufgebaut; bei den dunklen Partien handelt es sich um Kohlepartikel.

**Untersuchungen eines Uranvorkommens
in der Oberpfalz
auf Eignung als Natürliches Analogon
für das Verhalten radioaktiver Elemente
im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers**

Von der Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltgeologie
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

Von Dagmar Schönwiese
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. Walter Pohl
2. Referent: Prof. Dr. Dieter Zachmann
eingereicht am: 23.05.2006
mündliche Prüfung (Disputation) am: 28.08.2006
Druckjahr: 2007

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, Prof. Dr. Walter Pohl, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

BRASSER, Th.; NOSECK, U.; SCHÖNWIESE, D. (2002): Uranium migration in argillaceous sediments as analogue for transport processes in the far field of repositories (Heselbach Site, Germany)-in Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.; Wolkersdorfer, Ch.: Uranium in the aquatic environment. S.139-146; Berlin, Springer

SCHÖNWIESE, D.; BRASSER, Th.; NOSECK, U. (2005): Site characterisation of the potential natural analogue site Heselbach in Bavaria/Germany-in Merkel, B.J.; Hasche-Berger, A.: Uranium in the Environment. S. 127-135; Berlin, Springer

SCHÖNWIESE, D.; NOSECK, U. & BRASSER, Th. (2006): Application of Transport Models on Radionuclide Migration in Natural Rock Formations – Heselbach site. - GRS-217, Köln [in Vorbereitung]

Tagungsbeiträge

SCHÖNWIESE, D.; BRASSER, Th.; NOSECK, U. (2004): Urananreicherung im Raum Heselbach/Bayern, ein Natürliches Analogon?- in Schiedek, Th.; Kaufmann-Knoke, R.; Ebhardt, G.: Hydrogeologie regionaler Aquifersysteme. Tagung der FH-DGG, Darmstadt (05/2004)

Danksagung

Mein Dank geht an Prof. Dr. W. Pohl vom Institut für Umweltgeologie der Technischen Universität Braunschweig, der bei der Auswahl der Lokation entscheidend mitwirkte und mir ermöglichte, auf diesem wissenschaftlich interessanten Gebiet zu promovieren.

Herrn Prof. Dr. Zachmann danke ich für die Übernahme des Koreferates, der Durchführung von Probenanalysen und der langjährigen Unterstützung in jeglichen Belangen der Laboranalytik.

Bei der GRS mbH möchte ich mich für die mir über viele Jahre entgegengebrachte Unterstützung bedanken. Mein Dank geht an die Bereichsleitung Braunschweig, an Herrn Prof. W. Brewitz, der mir die Einrichtung eines Arbeitsplatzes, die Nutzung von Computerlizenzen, Laboreinrichtungen und Bibliotheksbüchern ermöglichte.

Ferner geht mein Dank an das BMWi, welches das Forschungsvorhabens „Anwendung von Transportprogrammen auf die Nuklidmigration in natürlichen Gesteinsformationen mit Feldmessungen“ (FZK: 02 E 9551), in dessen Rahmen diese Dissertation entstand, förderte.

Allen lieb gewonnenen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der GRS mbH, die mir in den letzten Jahre in zahlreicher Art und Weise geholfen haben, kann ich gar nicht genug dankbar sein:

- Eine große Unterstützung in allen Belangen von der ersten bis zur letzten Minute waren meine Projektpartner Herr Dr. U. Noseck und Herr Dr. Th. Brassler. An beide meinen allerherzlichsten Dank!
- Für die Fachgespräche und hilfreichen Anmerkungen bin ich den Mitarbeitern der Abteilung Geochemie, insbesondere Herrn Dr. H. Moog und Herrn Dr. S. Hagemann dankbar.
- Ohne das Labor-Team wäre diese Arbeit nicht denkbar gewesen. Vielen Dank für die Mühe, den Einsatz und die vielen, schönen gemeinsame Stunden zur Mittagszeit!
Euch allen vielen, vielen Dank!

Dem Institut für nukleare Entsorgung (INE) in Karlsruhe möchte ich für die Autoradiographieaufnahmen und den EXAFS- und XANES- Messungen, Herrn Dr. Fachinger vom Forschungszentrum Jülich für die radiochemischen Arbeiten meinen Dank aussprechen.

Weiterhin geht, für die Möglichkeit der Geländenutzung, mein Dank an Herrn Lohbauer und Herrn Köhler aus Heselbach. Ohne ihre Unterstützung hätten zahlreiche Bohrungen, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, nicht abgeteuft werden können.

Für den großen körperlichen Einsatz im Gelände danke ich Herrn K.-P. Schleicher und Herrn R. von der Heyde.

Mein besonderer Dank geht an meinen Kollegen und Freund Herrn Dr. J. Führböter, der mich nicht nur während dieses Projektes, sondern auch davor und danach in vielerlei Hinsicht unterstützte.

Bei meinem Mann Holger Schnitt bedanke ich mich besonders für die aufgebrachte Geduld und für die vielen aufmunternden Worte während der Endphase dieser Arbeit.

Meinen Eltern

Erika und Günter Schönwiese

Zusammenfassung

Die Endlagerung radioaktiver Substanzen in tiefen Gesteinsformationen ist in Deutschland nach wie vor eine ungeklärte Fragestellung. Neben der unzureichenden gesellschaftlichen Akzeptanz gibt es auch nicht ausreichend geklärte technische und wissenschaftliche Aspekte. Zu diesen gehört die Frage, wie hoch der Eintrag von radioaktiven Substanzen aus einem schadhafte Endlager in die Biosphäre und Umwelt tatsächlich sein könnte. Für den Fall, dass technische und geologische Barrieren eines Endlagers versagen und dass belastete Wässer in die Deckschichten gelangen, ist eine effiziente Rückhaltung der Radionuklide von besonderer Wichtigkeit. Tone und Kohlen können radioaktive Elemente sehr effizient festlegen und damit den Eintrag in die Biosphäre vermindern. Aus diesem Grund sind, neben speziellen Laborexperimenten, Untersuchungen über Transport und Ausfällung radioaktiver Elemente in natürlichen Systemen über geologische Zeiträume für die Beurteilung der Gefährdungspotentiale von besonderem Interesse.

Eine gute Möglichkeit das Migrations- und Immobilitätsverhalten radioaktiver Elemente in natürlichen Systemen zu studieren, bieten „Natürliche Analoga“. Darunter versteht man natürliche Anreicherungen radioaktiver Elemente in Gesteinsschichten, die aufgrund ihrer lithologischen Zusammensetzung potentiellen Endlagerdeckgebirgsschichten vergleichbar sind.

Natürliche Analoga zur Uranrückhaltung sind Systeme, in welchen Uran mit dem Grundwasserstrom in Gesteinsschichten migriert und darin zurückgehalten wird bzw. wurde, vergleichbar der Bildung vieler Uranlagerstätten. Damit die Ergebnisse der Untersuchung Natürlicher Analoga für die Beurteilung von Endlagern nutzbar sind, müssen wichtige Randbedingungen erfüllt sein. Besonders problematisch ist die Möglichkeit einer genauen Rekonstruktion jener geologischen und hydraulischen Bedingungen, welche in geologischer Vergangenheit wirksam waren. In Deutschland gibt es deshalb nur wenige potentiell nutzbare Natürliche Analoga, obwohl Tausende oberflächennaher Uranvorkommen bekannt sind.

Die Urananreicherung in den randlichen Sedimenten der miozänen Weichbraunkohlenmulde von Wackersdorf/Oberpfalz/Deutschland wurde im Rahmen dieser Dissertation auf Eignung als Natürliches Analogon untersucht. In der unmittelbaren Umgebung von Wackersdorf gibt es im angrenzenden kristallinen Grundgebirge zahlreiche Uranvorkommen. Auch bunte klastische, überwiegend terrestrische Sedimente der oberen Trias (Keuper) haben erhöhte Urangehalte. Eingelagerte Aquifere (z.B. der „Burgsandstein“) stehen im direkten Kontakt mit den tertiären Braunkohlemulden. Auf Grund der topographischen und geologischen Verhältnisse verlief der Grundwasserstrom in geologischer Vergangenheit ebenso wie heute aus dem Keupersandstein in die Braunkohlensedimente hinein. Damit war ein stetiger Anstrom von Uran in die Kohlenmulden verbunden, wodurch ein Teil der entdeckten Urananreicherungen erklärt werden kann. Die Weichbraunkohlen von Wackersdorf wurden anfangs bergmännisch, von 1915 bis 1982 im Tagebau gewonnen. Damit verblieben nur randliche Bereiche geringer Kohleführung, bestehend aus Sanden, Schluffen und kohligem Tonen. In diesen Sedimenten liegt die untersuchte Urananreicherung westlich von Heselbach. Heute ist der ehemalige Tagebau teilweise mit Abraum und Kraftwerksasche verfüllt, rekultiviert oder renaturiert, weite Flächen liegen als Restsee vor.

Die Untersuchungen umfassten geologische, geochemische, hydrogeologische, hydrologische und radiometrische Aspekte.

Besonders wichtig war die Identifizierung der vorliegenden Uranphase(n) und ihrer Bindungsformen. Mit Hilfe spektroskopischer, nasschemischer und mineralogischer Untersuchungen konnte eine sechswertige immobile Uranphase nachgewiesen werden. Sowohl Analytik als auch geochemische Modellierung belegen jedoch, dass eigenständige sechswertige Uranminerale beim Immobilisierungsprozess keine Rolle spielen. Reduziertes

Uran in Form vierwertiger, sekundär gebildeter Uranminerale ist nicht präsent. Die Ergebnisse sequentieller Extraktion deuten darauf hin, dass der überwiegende Anteil des Urans höchstwahrscheinlich als Uranylion an organischem Material komplex gebunden vorliegt oder mit sekundären Sulfatmineralphasen assoziiert ist.

Hydrologische Untersuchungen (stabile Isotope, Tracer-Test) ergaben für den uranhaltigen Teil des Untersuchungsgebietes nahezu stagnierende Grundwasser-Fließbedingungen. Tritium-Gehalte dieses Bereiches belegen ein Grundwasseralter von mindestens 30 Jahren. Dieses Alter lässt vermuten, dass ein Zusammenhang mit der Wiederaufspiegelung des Grundwassers nach der jahrzehntelangen Absenkung während des Kohlenabbaues im angrenzenden Tagebau besteht. In dieser Periode müssen teilweise oxidische Bedingungen im Sediment geherrscht haben.

Radiometrische Analysen beweisen eine epigenetische Anreicherung von Uran. Die Aktivitätsungleichgewichte der Uran- und Thorium-Isotope der Uran-Zerfallsreihe lassen auf einen überwiegend jungen Uraneintrag innerhalb der letzten 300.000 Jahre schließen.

Diese Ergebnisse können durch zwei verschiedene Uran-Transport-Szenarien interpretiert werden, welche durch Strömungs- und Transportmodellierung mit Hilfe eines vertikalen 2D-Finiten Elemente-Modells auf ihre Plausibilität überprüft wurden. Demnach können für die Urananreicherung bei Heselbach sowohl (1) ein geringer, aber über einen langen Zeitraum kontinuierlicher Uraneintrag, als auch (2) mehrere kurze, bedingt durch den Eiszeit-/Warmzeitwechsel im Quartär periodisch wiederkehrende, stark mit Uran angereicherte Grundwasserzuflüsse verantwortlich sein.

Die Eignung des Untersuchungsgebietes als Natürliches Analogon ist nur in wenigen Teilaspekten gegeben, sowohl infolge der aktuellen und tagebaubedingten anthropogenen Überprägungen als auch wegen der großen Unsicherheiten bei der Festlegung von Randbedingungen für die Vergangenheit. Als Untersuchungsgebiet für natürliche Uran-Immobilisierungsprozesse durch organische Substanzen könnte die Lokation Heselbach jedoch auch in Zukunft von Interesse sein.

Summary

The storage of radioactive substances in deep geological formations in Germany is still a controversial issue. The main problem nowadays exists in its social acceptance, but there are also not sufficiently clarified technical and scientific aspects. One of these aspects concerns the question how high the release of radioactive substances from a defective radioactive waste disposal site into the biosphere and environment could be. If technical and geological barriers of a radioactive waste disposal site should fail and contaminated water enters sedimentary cover rocks, an efficient retention of the radionuclides is highly desirable. Clays and coals can immobilise radioactive elements very efficiently and thus decrease its release into the biosphere. For this reason, laboratory experiments and investigations of transport and retention processes of radioactive elements in natural systems over geological time are of special interest for the evaluation of potential hazards.

“Natural analogues” offer a good possibility to study the migration and immobilisation processes of radioactive elements in the geological environment. Natural enrichments of radioactive elements in rock formations can be called “Natural analogues”, if they have a comparable lithological composition to the overburden of a potential radioactive waste disposal site.

Natural analogues for uranium retention are systems, in which uranium migrated or migrates with the groundwater flow into rock formations and is deposited, similar to the formation of many uranium deposits. In order to be applicable to the evaluation of a potential radioactive waste disposal site, natural analogues must have certain properties and fulfill several boundary conditions. Particularly critical is the possibility of an exact reconstruction of geological and hydraulic conditions, which were effective in geological past. Therefore, only a few potentially usable natural analogues are known in Germany, although thousands of uranium mineralisations exist near the surface.

In this thesis, the uranium enrichment at the margin of the Miocene lignite basin of Wackersdorf/ Oberpfalz/Germany was investigated concerning its suitability as a natural analogue for uranium migration and immobilisation processes.

Numerous uranium mineralisations exist in the environs of Wackersdorf in the adjacent crystalline basement. Also, multicoloured clastic predominantly terrestrial sediments of the upper Triassic (Keuper) have increased uranium contents. Interstratified aquifers (for example the “Burgsandstein”) are in direct contact with the Tertiary lignite basins. Due to topographic and geological conditions, present and past groundwater flow was directed from the Keupersandstein into the lignite basins. This caused a constant uranium influx, explaining the uranium enrichment in lignite and country rocks. The lignite seams of Wackersdorf were at first mined underground on a small scale. Later, from 1915 to 1982 open pit exploitation changed the landscape on a large scale. Therefore, only marginal sediments remained, consisting of lignituous sands, silt and clay. These sediments contain the investigated uranium enrichment at Heselbach. Today the former open pits are partly refilled with overburden and/or power station ash; wide areas appear as a renaturated lake scenery.

The investigations covered geological, geochemical, hydrogeological, hydrologic and radiometric aspects. The identification of the available uranium phases and its association with sediment phases was one of the main interests. With the help of spectroscopic, wet-chemical and mineralogical investigations the presence of a hexavalent immobile uranium phase could be proved. Both analytical work and geochemical modelling confirm that independent hexavalent uranium minerals do not play a role within the immobilization process. Reduced uranium in form of tetravalent, secondarily formed uranium minerals is not present. The results of sequential extraction analyses suggest that the predominant part of the uranium is most likely present as uranyl-ions bound complexly to organic material or is associated with secondary sulphate mineral phases.

Hydrological investigations (stable isotopes, tracer-test) imply almost stagnating groundwater flow conditions for the uranium-bearing investigation locality. Tritium contents confirm a groundwater age of at least 30 years. This age is probably related to the rise of groundwater levels after the adjacent open pit mining ceased, that caused a lowering of the groundwater level for many decades. In this period partial oxidised conditions in the sediments must have prevailed.

Radiometric analyses prove an epigenetic enrichment of uranium. The activity disequilibrium states of the uranium and thorium isotopes of the uranium decay chain reveal a predominantly young uranium influx within the last 300.000 years.

These results can be interpreted by two different uranium transport scenarios, which were checked to their plausibility by flow and transport modelling with the help of a vertical 2D-finite element model. The results show that either i) a low, but continuous uranium influx over a long period or ii) several shorter, periodically uranium-enriched groundwater flows may be responsible for the uranium enrichment in the lignite formation at Heselbach. Plausibly, this can be attributed to ice age/interglacial climate change during the Quaternary.

The suitability of the investigation area as natural analogue is given only in few aspects, both due to the present post-mining and the former open pit mining conditions. In addition, there remain large uncertainties concerning the definition of boundary conditions for the geological past. However, the Heselbach location could be of future interest as an investigation area for natural uranium immobilisation processes by organic substances.

Vorveröffentlichungen
Danksagung
Zusammenfassung
Summary

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Konkrete Fragestellung und Vorgehensweise am Standort Heselbach	2
1.3	Regionale Fachliteratur	4
2	STAND DER FORSCHUNG UND GRUNDLAGEN	5
2.1	Natürliche Analoga	5
2.1.1	Definition des Begriffs Natürliche Analoga (NA)	5
2.1.2	Anforderungen an ein Natürliches Analogon	5
2.1.3	Untersuchte Prozesse in NA-Studien	7
2.1.4	Beispiele für NA-Studien	7
2.1.4.1	NA für Migration und Retardation von Radionukliden im Deckgebirge (Fernfeld) eines Endlagers	8
2.2	Geochemie des Urans	9
2.2.1	Mobilisierung von Uran	9
2.2.2	Retardation von Uran	10
2.2.3	Isotopenchemie des Urans und Thoriums	11
3	EINFÜHRUNG IN DAS UNTERSUCHUNGSGBIET	15
3.1	Geographische Lage des Untersuchungsgebietes	15
3.2	Geologie und Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes	16
3.2.1	Geologie des Untersuchungsgebietes	16
3.2.2	Zeitlicher Ablauf der geologischen Entwicklung des Deckgebirges	16
3.2.3	Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes	18
3.2.4	Stratigraphie des eigentlichen Untersuchungsgebietes	19
3.2.4.1	Keuper	19
3.2.4.2	Tertiär	19
3.2.4.2.1	Die Wackersdorfer Braunkohle	19
3.2.4.3	Quartär	19
3.3	Anthropogene Einflüsse	20
3.3.1	Geschichte des Braunkohle-Tagebaus Wackersdorf	20
3.3.2	Baumaßnahmen 2002-2003	22
3.4	Bohrpunkte und Messnetz	23
3.4.1	Durchführung der Bohrkampagnen 2002 und 2003	23
3.4.2	Lage, Bezeichnung und Ausbau der Bohrpunkte	23
4	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	26

4.1	Sedimentcharakterisierung	26
4.1.1	Hydraulische Durchlässigkeiten	26
4.1.2	Abschätzung der effektiven Porenvolumina	30
4.2	Chemische Gesteinsanalytik	31
4.2.1	Röntgenfluoreszenz-Analytik (RFA)	32
4.2.2	Inductive coupled plasma (ICP)-Analytik	34
4.2.3	Kationenaustauschkapazität	41
4.2.4	Kohlenstoffbestimmung	44
4.2.5	Röntgendiffraktometrie (XRD)	45
4.2.5.1	Röntgenmineralogie der Gesamtgesteinsproben	45
4.2.5.2	Röntgenmineralogie der Tonproben	45
4.3	Charakterisierung der vorliegenden Uranphase	47
4.3.1	Autoradiographie	47
4.3.2	Elektronenmikroskopie	48
4.3.3	XANES- und EXAFS-Messungen	49
4.3.4	Chemische Trennung von U(IV) und U(VI)	51
4.3.5	Sequentielle Extraktion	52
4.3.5.1	Verfahren nach Percival	52
4.3.5.2	Optimiertes SE-Verfahren für Heselbacher Sedimentproben	59
	Ergebnisse	60
4.4	Hydrologische und hydrogeologische Untersuchungen	62
4.4.1	Grundwasserdynamik	62
4.4.1.1	Grundwasserdruckspiegel	62
4.4.1.2	Abstandsgeschwindigkeiten	63
4.4.1.3	Tracerversuch	64
4.4.2	Grundwasserchemie	66
4.4.2.1	On-site-Messungen	66
4.4.2.2	Laboranalytik	70
4.4.3	Natürliche Isotope	78
4.4.3.1	Stabile Isotope	78
4.4.3.2	Tritium	81
4.4.3.3	Tritium-Helium-Altersdatierung	85
4.5	Radiometrische Untersuchungen	87
4.5.1	Methodik	87
4.5.1.1	Probenbehandlung	87
4.5.1.2	Messmethodik, Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung	87
4.5.2	Radiometrische Untersuchungen an Sedimenten	87
4.5.2.1	Aktivitätsverhältnisse in Keuper-Sedimentproben	88
4.5.2.2	Aktivitätsverhältnisse in Sedimentproben des tertiären Rinnenrandes	89
4.5.2.3	Altersdatierung der Urananreicherung	92
4.5.3	Radiometrische Untersuchungen an Grundwasserproben	94
4.6	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	96
5	MODELLIERUNG	101
5.1	Szenarientwickung	101
5.1.1	Qualitatives Genese-Modell	101
5.1.2	Uran-Transport-Szenarien	104
5.2	Geochemische Modellierung	106
5.2.1	Auswahl des Thermodynamischen Datensatzes	107
5.2.2	Ergebnisse	107

5.2.2.1	Anthropogener Einfluss	107
5.2.2.2	Sättigungsindices von Uranmineralen	108
5.2.2.3	Maximal lösliche Urankonzentration im Keupergrundwasser	109
5.3	Strömungs- und Transportmodellierung	111
5.3.1	Grundlagen	111
5.3.1.1	Strömung	111
5.3.1.2	Transport	112
5.3.2	Modellaufbau	114
5.3.3	Strömungs- und Transportparameter	115
5.3.3.1	Strömungsparameter	115
5.3.3.1.1	Materialparameter für das Strömungsmodell	115
5.3.3.1.2	Randbedingungen für das Strömungsmodell	116
5.3.3.2	Transportparameter	116
5.3.3.2.1	Materialparameter für die Transportmodellierung	117
5.3.3.2.2	Randbedingungen für die Transportmodellierung	118
5.3.3.2.3	Sensitivitätsanalyse	118
5.3.4	Ergebnisse und Plausibilitätsbetrachtung der Modellierung	119
5.3.4.1	Strömungsmodellierung	119
5.3.4.2	Transportmodellierung	122
5.3.4.2.1	Sensitivitätsanalyse	128
5.3.5	Zusammenfassung der Modellergebnisse	130
6	BEWERTUNG DER LOKATION HESELBACH IN HINBLICK AUF DIE NUTZUNGSMÖGLICHKEIT ALS NA FÜR URAN-TRANSPORTPROZESSE	132
7	LITERATUR	135
8	ANHANG (CD ROM)	146
	Abkürzungen	
	Abbildungsverzeichnis	
	Tabellenverzeichnis	

1 Einleitung und Fragestellung

1.1 Hintergrund

Die sichere Entsorgung und Endlagerung radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland ist nach wie vor eine ungeklärte Fragestellung und bedarf, da radioaktive Elemente für den Menschen und die Natur ein erhebliches Gefährdungspotential darstellen, eines sorgfältigen Umgangs mit dieser Problematik.

Radioaktive Abfälle fallen überwiegend bei der Energiegewinnung mittels Kernkraftwerken an, entstehen aber ebenso in Wiederaufarbeitungsanlagen, beim Militär, in der Industrie, Medizin und Forschung (www.bfs.de).

Die ursprünglich in schwach-, mittel- und hochradioaktiv unterteilte Abfälle unterscheidet man heute nach ihrer unterschiedlichen Wärmeentwicklung pro Gebinde. Abfälle mit vernachlässigbarer oder geringer Wärmeentwicklung [mW-W] werden in Deutschland zurzeit im Forschungsbergwerk Asse und im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM) verbracht.

Für stark Wärme entwickelnde Abfälle, deren Wärmeabgabe pro Gebinde im Kilowattbereich liegt und von denen weltweit nach Abschätzungen der Internationale Atomenergiebehörde (IAEA) Ende 2005 ca. 200.000 Tonnen vorliegen werden, ist noch kein endgültiges Endlagerkonzept realisiert.

Vielmehr sind seit Jahrzehnten Forschungsinstitutionen damit beschäftigt, Vor- und Nachteile unterschiedlicher Endlagerkonzepte für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle zu diskutieren. Zurzeit wird das Konzept der Endlagerung in geologischen Formationen von mehreren Hundert Metern Tiefe favorisiert (Chapman, McKinley 1990). Alternativ angedachte Konzepte, wie Weltraum- (Rice et al. 1981), Polkappen-(USDOE 1980) oder subozeanische Lagerung (NEA 1988) haben sich gegenüber dem Tiefenlagerungskonzept nicht durchsetzen können (Miller et al. 2000).

Generell basiert das Konzept der Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen auf der Fernhaltung der Radionuklide von der Biosphäre unter Einsatz des so genannten Multibarrierenkonzeptes.

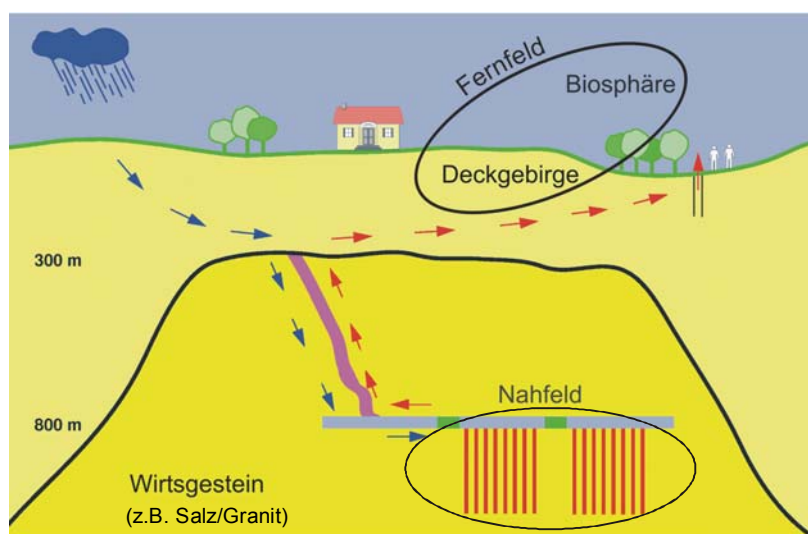


Abb. 1: Beispiel für ein Nah- und Fernfeld (Deckgebirge und Biosphäre) eines potentiellen Endlagers für Tiefenlagerung Wärme entwickelnder Abfälle mit Darstellung einer evtl. Wasserwegsamkeit (verändert nach Buhmann et al. 1995). Rote Pfeile = Möglicher Austritt kontaminierter Lösungen.

Darunter versteht man eine Kombination geologischer, geotechnischer und technischer Barriersysteme, die zusammen eine möglichst große Langzeitsicherheit eines Endlagers gewährleisten sollen.

Zunächst wird der radioaktive Abfall durch Konditionierungsprozesse in eine endlagerfähige Form überführt. In der Regel erfolgt die Endlagerung von Abfällen vernachlässigbarer oder geringer Wärmeentwicklung in Metallfässern bzw. in Beton- oder Bitumenummantelungen. Stark Wärme entwickelnde Abfälle werden dagegen in flüssiges Glas eingeschmolzen [www.bfs.de]. Der verfestigte, eingekapselte radioaktive Abfall wird in Kokillen (technische Barriere) verstaut, mit Ton ummantelt oder anderweitig durch Versatzmaßnahmen (geotechnische Barrieren) von der Umwelt isoliert. Ein Transport dieser radioaktiven Abfälle erfolgt üblicherweise in speziell dafür konzipierte Pollux- oder Castor Behälter (technische Barrieren).

Für den Fall, dass alle geotechnischen und technischen Barrieren untertage unwirksam werden und radioaktive Stoffe mit dem Grundwasser in Kontakt gelangen, ist das Wirtsgestein in der unmittelbaren Umgebung eines Endlagers als geologische Barriere für die Rückhaltung der Radionuklide entscheidend. Gut geeignet sind Wirtsgesteine, die ein Endlager umschließen und vor Wasserzuströmen schützen (z.B. Salzformationen), hohe Sorptionskapazitäten aufweisen und so eine rasche Ausbreitung der Radionuklide in der Geosphäre unterbinden (z.B. Tonformationen) oder durch Reduktionsprozesse retardierend auf die Radionuklide im Grundwasser wirken (z. B. Braunkohlehorizonte).

Im Gegensatz zu permanent toxischen Abfällen verringert sich die Radioaktivität der Abfälle entsprechend der Halbwertszeit der jeweiligen Nuklide. Nach einem Zeitraum von ~1 Million Jahren (Ma) ist der überwiegende Anteil der Radionuklide zerfallen und somit für die Biosphäre unschädlich. Langzeitsicherheitsanalysen eines potentiellen Endlagers (performance assessment studies, PA), welche die potentielle Gefährdung für Mensch und Natur, die von einem möglichen Endlager ausgeht, berechnen, erstrecken sich aus diesem Grund über diesen Zeitraum. Die Modelle der PA-Studien verwenden Prozess- und Parameterannahmen, die einer kontinuierlichen Verifizierung und Verbesserung bedürfen. Die Erforschung von Natürlichen Analoga (NA) ist ein geeignetes Instrumentarium, eine Überprüfung der in PA-Studien getroffenen Annahmen vorzunehmen.

Die aus NA-Studien gewonnenen Erkenntnisse über das Lösungs- und Migrationsverhalten sowie Immobilisierungsvorgänge von Radionukliden in natürlichen Systemen stellen ein Analogon für den Transport und die Rückhaltung der Radionuklide im Fernfeld eines potentiellen Endlagers dar und erlauben, unter geeigneten Bedingungen, quantitative Aussagen über auftretenden Prozesse in der Natur.

1.2 Konkrete Fragestellung und Vorgehensweise am Standort Heselbach

Das Institut für Umweltgeologie (IUG) der Technischen Universität Braunschweig untersuchte im Rahmen des BMWi-Forschungsvorhabens „Anwendung von Transportprogrammen auf die Nuklidmigration in natürlichen Gesteinsformationen mit Feldmessungen“ (FZK: 02 E 9551) vom 09/2001 bis 07/2005 in Zusammenarbeit mit der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH eine lokale Urananreicherung in tertiären Sedimentschichten der Lokalität Heselbach (Oberpfalz, Bayern).

Ziel der Untersuchungen war es, die natürliche Urananreicherung in Heselbach in Hinblick auf eine potentielle Eignung als Natürliches Analogon (NA) zu untersuchen und zu bewerten. In der vorliegenden Dissertation wird diesbezüglich eine Beurteilung der positiven und negativen Aspekte des Standortes vorgenommen und letztendlich eine Abschätzung einer möglichen Übertragbarkeit der lokal gewonnenen Erkenntnisse auf die Belange der NA-Forschung durchgeführt.

Die Strukturierung der Vorgehensweise mit Zielsetzung, Methodik, Modellentwicklung und Ergebniszusammenfassung ist in Abb. 2 zusammengefasst dargestellt.

ZIELE	Zielsetzung	
	Ermittlung geologischer und hydrogeologischer Systemparameter	
	Charakterisierung und Quantifizierung der Urananreicherung	
	Erstellung von Transport-Szenarien	
	Prüfung des Standortes als potentielles Natürliches Analogon	
METHODIK	Teil 1: Experimentelle Untersuchungen	
	Gesteinsanalytik	Hydraulik
	<ul style="list-style-type: none"> • Mineralogie • Chemische Gesteinsanalytik • Autoradiographie • Spektroskopie • Sequentielle Extraktion <p style="text-align: center;">↓</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Meteorologische Parameter • Charakterisierung der durchfluss-wirksamen Gesteinsparameter • Tracertest <p style="text-align: center;">↓</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • Identifizierung der U-Transportprozesse • zeitliche Einordnung der Transportprozesse mit Hilfe von Aktivitätsungleichgewichten der Uran-Zerfallsreihe <p style="text-align: center;">↓</p>	
	Identifizierung der mobilen und immobilen Uranphase ↘	Hydrogeologische und hydrologische Untersuchungen ↓
Datenpool		
Teil 2: Modellierung		
MODELLENTWICKLUNG	Hydrogeologisches Modell	Numerische Modellierung
	<ul style="list-style-type: none"> • Abstrahierung der vorliegenden Prozesse • Identifizierung anthropogener Einflussfaktoren • Festlegung heutiger Randparameter <p style="text-align: center;">↓</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Entwicklung von Uran-Transportmodellen • Zeitliche und räumliche Zuordnung von Randparameter <p style="text-align: center;">↓</p>
	Entwicklung hydrogeologischer Modellvorstellungen für die heutige und die historische Situation	Erstellung von Uran-Transport-Szenarien
MODELL-ÜBERPRÜFUNG	<ul style="list-style-type: none"> • Quantifizierung des Uraneintrags mit Hilfe eines numerischen Strömungs- und Transportmodells für die erstellten Uran-Transport-Szenarien • Sensitivitätsanalyse 	
ERGEBNIS	Beurteilung des Standortes Heselbach als potentielles Natürliches Analogon	

Abb. 2: Vorgehensweise und Strukturierung der durchgeführten Arbeiten im Untersuchungsgebiet Heselbach.

Zunächst steht die geologische Erkundung der Lokation im Vordergrund. Die vor Ort und im Labor durchgeführten experimentellen Untersuchungen bilden die Grundlage für eine Identifizierung der wesentlichen Transport- und Rückhalteprozesse und ermöglichen eine Charakterisierung des Standortes. Die angewendeten Untersuchungsmethoden werden im ersten Teil dieser Dissertation ausführlich vorgestellt und die einzelnen Ergebnisse in eine Gesamtcharakterisierung der Lokalität überführt. Neben Erbohrung und Auswertung der lithologischen Gesteinsschichten sind die Erfassung der hydrologischen Situation vor Ort, sowie die Identifizierung der vorliegenden mobilen und immobilen Uranphasen wesentliche Untersuchungsaspekte. Radiometrische Analysen ergänzen die Datenbasis und ermöglichen die Interpretation zeitlicher Abläufe.

Aufbauend auf der im ersten Teil entwickelten Interpretation der analytischen Daten werden im zweiten Teil dieser Arbeit Modellvorstellungen beschrieben, die eine potentielle genetische Entwicklung des Standortes darlegen und dabei die hydrologische Veränderung über die Zeit berücksichtigen. Nach Abschätzung der paläohydrogeologischen Einflussfaktoren wird zunächst das geochemische Milieu für unterschiedliche Randbedingungen mit Hilfe thermodynamischer Modellierungen verifiziert. Eine anschließende Strömungs- und Transportmodellierung mit dem Programm FEFLOW (Wasy) erlaubt eine quantitative Abschätzung der eingetragenen Uranmengen und einen Vergleich der aufgestellten Uran-Transport-Szenarien.

1.3 Regionale Fachliteratur

Der Lokation Heselbach stellt ein bisher unbearbeitetes Untersuchungsgebiet dar. Zum jetzigen Zeitpunkt kann daher nicht auf Literatur, die sich mit der konkreten Fragestellung auseinandersetzt, zurückgegriffen werden.

Nach Sichtung alter Kartenmaterialien und persönlichen Aussagen des in den 50er-Jahren des letzten Jahrhunderts aktiven Prospektionsgeologen Herrn Dr. Ziehr (mündliche Mitteilung) wurde die Lage der gammaspektrometrisch identifizierten Urananreicherung in den Braunkohleflözen bei Heselbach in einem Vorläufer-Projekt seitens der GRS mbH rekonstruiert und die Abgrenzung des Untersuchungsgebietes neu definiert (Noseck et al. 2002). Originalbohrprofile und Messdaten der 1955-1957 durchgeführten Uranprospektion innerhalb der Bodenwöhrer Senke sind leider nicht zugänglich bzw. nicht mehr existent.

Aus einer Vielzahl nicht veröffentlichter Aufschluss-Beschreibungen und Profildarstellungen aus der Zeit des Braunkohle-Tagebaus, die im Stadtarchiv Amberg hinterlegt sind, ist jedoch eine Abschätzung der Lagerungsverhältnisse der lithologischen Schichten im Untersuchungsgebiet im gestörten und ungestörten Zustand möglich.

Das Kartenmaterial stammt aus der Hinterlassenschaft der Bayrischen-Braunkohlen Industrie-AG (BBI-AG) und wird durch einzelne hydrogeologische Auftragsgutachten (Tillmann 1952, Apel 1984) ergänzt.

2 Stand der Forschung und Grundlagen

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird auf das Instrumentarium der Natürlichen Analoga (NA)-Forschung und dessen Aussagekraft in Belangen der Endlagersicherheitsforschung im Allgemeinen eingegangen. Neben der eigentlichen Definition werden die Kriterien genannt, die es bei der Bewertung eines neuen Untersuchungsstandortes zu berücksichtigen gilt.

Der zweite Abschnitt behandelt die chemischen Eigenschaften natürlich vorkommenden Urans sowie dessen wichtigste Zerfallsprodukte. Die Zusammenfassung beschränkt sich auf grundlegende Prozesse; weiterführende Forschungsergebnisse werden, insofern sie für Heselbach im Detail von Belang sind, im jeweiligen Dissertationsabschnitt erwähnt.

2.1 Natürliche Analoga

2.1.1 Definition des Begriffs Natürliche Analoga (NA)

In der Wissenschaft wird der Begriff „Natürliches Analogon“ seit den 80er-Jahren des letzten Jahrhunderts zunehmend im Bereich der Endlagersicherheitsforschung verwendet. Zunächst wurde der Begriff „natural analogues“ von Côme & Chapman (1986) als ein Auftreten von Gesteinsserien und Prozessen, wie sie in einem potentiellen Endlager erwartet werden, definiert.

Einhergehend mit einer eindeutigen Festlegung dieses Terms bildete sich im Jahr 1984 die Natural Analogue Working Group (NAWG). 1989 erweiterten McKinley und die International Atomic Energy Agency (IAEA) die erste offizielle Definition um den Ansatz, dass in erster Linie die Anwendung bestehender mathematischer und konzeptioneller Modelle, sowie die Methodik der Untersuchungen und nicht detaillierte Eigenschaften des jeweiligen Standortes von Interesse sind.

Diese Beschreibung behielt bis in die 1990er Jahre hinein ihre Gültigkeit. In Hinblick auf ein einheitliches Verständnis des Begriffs verfasste 1993 der Expertenkreis für Natürliche Analoga anlässlich eines Workshops in Karlsruhe eine erneute Definition: Danach sind Natürliche Analoga Systeme der Natur, in denen über historische oder geologische Zeiträume physikalische und chemische Prozesse ablaufen oder abgelaufen sind, wie sie ähnlich in Endlagersystemen oder deren Teilbereichen (Nahfeld, Fernfeld, Biosphäre) zu erwarten sind.

Im Jahr 2000 erweiterte Miller diese Definition, in dem er dafür plädierte, neben dem bisher bestehenden Ansatz Natürliche Analoga für Langzeitsicherheitsanalysen (performance assessment, PA) zu nutzen, auch den Aspekt der nicht technischen Darstellung von Sicherheitsfragen zunehmend stärker zu berücksichtigen. Nach Millers Definition befassen sich NA-Studien mit natürlichen, anthropogen beeinflussten, archäologischen oder industriellen Systemen, die Parallelen zu geologischen Systemen mit möglichen Endlagerszenarien darstellen und die Identifizierung und quantitative Abschätzung einzelner Prozesse und Prozessgruppen ermöglichen.

2.1.2 Anforderungen an ein Natürliches Analogon

Ein Standort, der als NA geeignet ist, muss eine Vielzahl von Bedingungen erfüllen. Chapman et al. wiesen bereits 1984 darauf hin, dass die wesentlichen Prozesse eindeutig identifizierbar sein sollten. Untergeordnete Prozesse sollten bekannt sein und bei der Betrachtung relevanter Reaktionen mit berücksichtigt werden. Eine Analogie zum potentiellen Endlager muss in jedem Fall gewährleistet sein.

Neben der quantitativen Bestimmung von Migrations- und Retardierungsprozessen sollten NA-Studien den Vergleich unterschiedlicher geologischer Systeme in Hinblick auf deren

Wirkung als natürliche Barriere zulassen und günstige Gesteins-Rückhalteeigenschaften von geologischen Systemen aufzeigen. Dies beinhaltet die exakte Kenntnis der vorliegenden Mineralogie, der chemischen Zusammensetzung sowie deren Abweichung von einem potentiellen Endlager. Konzentrationen der relevanten Elemente sollten gut detektierbar sein und in der Größenordnung tatsächlicher Endlagerkonzentrationen liegen. Ferner muss das betrachtete System eindeutig als offenes bzw. geschlossenes System beschreibbar sein und quantitative Aussagen über involvierte Massen erlauben. Weiterhin sind die Zeiträume, in denen die Prozesse stattfinden, von großer Bedeutung. Die relevanten Transport- und Immobilisierungsprozesse sollten, um mit Hilfe der NA-Studie Aussagen zum Transportverhalten der Radionuklide im Fernfeld eines potentiellen Endlagers treffen zu können, dem betrachteten Zeitrahmen von Endlager-Langzeitsicherheitsanalysen (~ 1 Ma) entsprechen. Hohe Grundwasseralter und Verweilzeiten (Nierste & Bräuer 2001), wie sie im Fernfeld eines potentiellen Endlagers angenommen werden, sind wünschenswert.

Generelles Ziel ist es, die gewonnenen Erkenntnisse einzelner NA-Studien mit Daten andernorts definierter Parameter zu koppeln. Wichtig ist dabei stets die Übertragbarkeit der standortspezifisch gewonnenen Informationen auf die generellen Belange der Endlagersicherheitsforschung. Das in NA-Studien erworbene bessere Verständnis über Migrations- und Retardierungsprozesse der Radionuklide in Gesteinen und Grundwasser ist auf potentielle Endlagersysteme zu übertragen und letztendlich in eine Verbesserung der technischen Vorsichtsmaßnahmen umzusetzen. NA-Studien lassen eine Validierung der in die PA eingehenden Daten bzw. eine Reduzierung von Parameter-Unsicherheiten zu und ermöglichen so eine Verbesserung der durchgeführten Rechnungen, was wiederum zu einer Vertrauenssteigerung innerhalb der Bevölkerung führen kann.

Tab. 1: Vor- und Nachteile von NA-Studien und Laborversuchen im Vergleich (verändert nach Miller et al. 2004).

	Vorteile	Nachteile
NA-Studien	lange Zeitperioden, wie sie bei Endlager-sicherheitsanalysen benötigt werden, werden erfasst	meist keine eindeutigen Randbedingungen vorhanden
	realistische Prozessbetrachtung (inklusive Bakterien, Kolloidtransport)	Gesteinsserien der NA können nur annähernd Eigenschaften von Endlagermaterialien beschreiben
	variable Reaktionskinetik wird entsprechend der natürlichen Reaktionen berücksichtigt	Modellierung der gewonnenen Daten ist aufgrund der Komplexität schwierig
Laborversuche	eine Verwendung von identischen Materialien, wie sie im Endlager verwendet werden, ist möglich	festgelegte thermodynamische Annahmen lassen keine Variation der Reaktionskinetik zu
	exakt definierte Randbedingungen und einfache Systeme ermöglichen Modellierungen	Reaktionen müssen beschleunigt werden (z.B. durch T-Erhöhung oder Zugabe von Chemikalien)
	kurze Laufzeit der Versuche, Ergebnisse liegen schnell vor	keine Berücksichtigung räumlicher Aspekte

Aus Tab. 1 wird deutlich, dass die Kombination von Laborversuchen mit NA-Studien im Gelände zu einem besseren Verständnis natürlich ablaufender Prozesse führen kann. Während Laborexperimente leicht zu definieren und zu verändern sind, erweist sich die Auswahl eines geeigneten NA-Standortes in der Regel als schwierig. Bei der Festlegung eines NA-Standortes ist bereits im Vorfeld auf wesentliche Rahmenbedingungen zu achten. Des Weiteren ist aus wirtschaftlichen Gründen eine Kostenminimierung erstrebenswert, so dass Standorte mit scheinbar idealen Untersuchungsbedingungen z.B. durch nicht vertretbare hohe Bohrkosten als NA-Standort ausscheiden.

2.1.3 Untersuchte Prozesse in NA-Studien

Bei der Betrachtung von Migrations- und Retardationsprozessen von Radionukliden im Nah- oder Fernfeld eines potentiellen Endlagers ist eine Vielzahl von parallel stattfindenden Reaktionen zu unterscheiden. Die wichtigsten Prozesse, die in NA-Studien relevant sein können, sind in Tab. 2 zusammengefasst. Im Kapitel 1.2 wird näher auf sie eingegangen.

Tab. 2: Wichtige in NA-Studien untersuchte Migrations- und Retardationsprozesse (verändert nach Miller et al. 2000).

Migrationsprozesse	Retardationsprozesse
<ul style="list-style-type: none"> • Einfluss der Milieuparameter • Löslichkeiten • Speziationen • Kolloidaler Transport • Matrix-Diffusion • Radiolyse • Gasentwicklung und -ausbreitung 	<ul style="list-style-type: none"> • Sorption (Adsorption, Ionenaustausch) • Fällung durch Redoxreaktionen, mikrobielle Aktivität, Kopräzipitationen, Koagulationen • Chelatisierung • Biogene Akkumulation

Je nach Milieubedingungen, Mineralisation, Grundwasserchemie und Gesteinszusammensetzung erfahren die einzelnen Prozesse eine unterschiedlich starke Wichtung. Die Vielfältigkeit der Prozesse, sowie deren gegenseitige Wechselwirkungen lassen komplexe Systeme entstehen, die zuweilen schwer quantifizierbar sind.

2.1.4 Beispiele für NA-Studien

Da kein NA-Standort Informationen zu allen Aspekten und Randbedingungen eines potentiellen Endlagers liefern kann, sind für die diversen Teilbereiche unterschiedliche Studien erforderlich. Man unterscheidet zwischen NA-Studien, die über das Nah-, Fernfeld oder die Biosphäre eines potentiellen Endlagers Erkenntnisse liefern.

Bei der Erforschung radionuklidhaltiger natürlicher Systeme spielen insbesondere Uranerzvorkommen eine wichtige Rolle. Natürlich vorkommendes Uran in Pechblenden oder Uraninit weist ähnliche Eigenschaften, wie das in den pellets der spent fuel angereicherte UO_2 (Krauskopf 1988) auf. In zahlreichen NA-Studien stand häufig die Betrachtung der Stabilitätskriterien und Haltbarkeit von Abfällen und deren Verpackung im Nahfeld eines Endlagers im Vordergrund. Beispiel dafür sind Untersuchungen von vulkanischen Gläsern, die als NA für Borosilikate der Abfallverpackung dienen oder archäologische Eisen und kupferhaltige Artefakte, die Auskünfte über das Langzeitverhalten dieser in technischen Barrieren vorhandenen Elemente liefern (Miller et al. 2000). Daneben sind Untersuchungen an bitumen- oder zementhaltigen Substanzen für die Langzeitstabilität der verwendeten Verpackungsmatrix von Bedeutung (Petit 1990).

Seit Beginn der 1990er-Jahre verlagert sich das Interesse zusätzlich in den Bereich der Fernfeldbetrachtung. Dementsprechend gewannen NA-Studien, deren Hauptintention in der Identifizierung von Mobilisierungs- und Immobilisierungsprozessen in Deckgebirgsschichten besteht, zunehmend an Bedeutung.

Beispiele dafür sind NA-Studien an Salzstrukturen, die Analoga für einschlusswirksame Gebirgsbereiche darstellen (Nierste et al. 2001), oder Untersuchungen an Tonen, die als Sorptionsbarrieren wichtige Rückhalte-mechanismen für Radionuklide aufweisen (Percival 1990, Payne 1999, Noseck et al. 2002).

2.1.4.1 NA für Migration und Retardation von Radionukliden im Deckgebirge (Fernfeld) eines Endlagers

Wichtige Beispiele relevanter NA-Studien für das Fernfeld eines potentialen Endlagers aus den letzten zwei Jahrzehnten sind in Tab. 3 aufgelistet. Die Bandbreite der Informationen macht deutlich, dass eine Reihe von NA-Studien erforderlich ist, um alle in der Natur ablaufenden Migrations- und Retardationsprozesse untersuchen zu können.

Gut untersuchte NA-Standorte werden u.a. in Yanase und Isobe 1992 (Koongarra, Australien), Chapman et al. 1990 (Pocos de Caldas, Brasilien), Cramer and Smellie 1994 (Cigar Lake, Kanada), Yoshida et al. 1994 (Tono, Japan), Ménager et al. 1992 (Morvan, Frankreich), Suksi et al. 1994, Blomqvist et al. 2000 (Palmottu, Finnland), Murphy, W.M. 2000, Murrell et al. 2002 (Pena Blanca, Mexiko) beschrieben.

Tab. 3 Zusammenstellung relevanter NA-Studien, die Informationen über das Fernfeldverhalten von Radionukliden liefern (verändert und ergänzt nach Miller et al. 2004)

NA-Standort	Land	Informationen
Alligator Rivers	Australien	- Radionuklid-Transport mittels Kolloiden - U-Aufnahme von Fe-oxihydroxiden
Aspö - Laboratorium	Schweden	- Sorptionskapazität von Kluffüllungen in Graniten - Radionuklid-Rückhaltung in biogenen Calciten
Bangombe	Gabun	- Radionuklid-Transport und Rückhaltung - Geochemische Modellierung
Boom Clay	Belgien	- Chemisches Analogon für das Verhalten von Radionukliden
Brouster	Schottland, UK	- U/Th Transport im Grundwasser - Immobilisierung von U in Torfen
Tschernobyl	Ukraine	- Radionuklid-Transport
Cigar Lake	Kanada	- Radionuklid-Rückhaltung in Tonen
El Borrocal	Spanien	- U/Th-Transportprozesse in geklüfteten Graniten - Matrixdiffusion - Einfluss von Kolloiden
Grimsel	Schweiz	- U/Th-Transportprozesse in Graniten - Matrixdiffusion
Heselbach ??	Deutschland	- Radionuklid-Rückhaltung in Tonen und Braunkohlen
Loch Lomond	Schottland, UK	- Diffusion von Iodid und Bromid in Tonen
Menzenschwand	Deutschland	- Kolloidaler Transport von Radionukliden in Graniten und Gneisen
Mina Fe	Spanien	- Studien über Fe-oxihydroxide - Radionuklid-Rückhaltung in Tonen
Morro do Ferro	Brasilien	- Kolloidaler Transport von Th
Morsleben	Deutschland	- In situ kd-Werte für U
Needle's Eye	Schottland, UK	- U(VI)-Migration und Rückhaltung in Sedimenten
Oklo	Gabun	- Sekundäre Mineralisation von U
Palmottu	Finnland	- Stabilität von U-Mineralen in unterschiedlichen Redoxzonen - Matrixdiffusion
Pena Blanca	Mexiko	- U-Rückhaltung durch sekundäre Mineralbildung
Ruprechtov	Tschechien	- U/Th-Migration in Tonen
Shinkolobwe	Kongo	- Rückhaltung von U durch sekundäre Mineralbildung
Stripa	Schweden	- Matrixdiffusion
Tono Mine	Japan	- Radionuklid-Rückhaltung
Wolfcamp	USA	- Radionuklid-Verhalten in salzhaltigen Aquiferen

Die Lokation Heselbach ist ein denkbarer NA-Standort zur Untersuchung von Radionuklid-Rückhaltungsprozessen in Tonen und reduzierenden Braunkohleschichten, wie sie vergleichsweise im Deckgebirge des potentiellen Endlagers in Gorleben angetroffen werden (Klinge et al. 2002).

2.2 Geochemie des Urans

In natürlicher Umgebung bildet Uran überwiegend die zwei Oxidationsstufen U(IV) und U(VI). Liegt es als schwerlösliche vierwertige (IV)-Phase vor, wie z.B. in Uraninit oder amorpher Pechblende, vermag es bei niedrigen Temperaturen und reduzierendem Milieu über viele Millionen Jahre als solches an Ort und Stelle zu verbleiben.

Als sechswertiges Element ist es sehr mobil und gelangt über das Grundwasser, Flüsse und Seen schließlich in den Ozean (Gascoyne 1992).

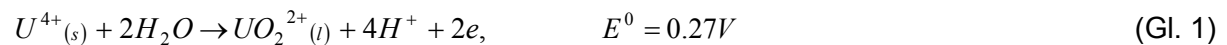
Tab. 4 veranschaulicht durchschnittliche Urangelhalte von Gesteinen und Gewässern.

Tab. 4 Typische Urangelhalte in Gesteinen und Gewässern (Gascoyne, aus Osmond & Cowart 1983)

Gestein	Granit	Kalkstein	Sand/Tonminerale	Kohle
Urangelhalt [ppm]	2,2-6,1	~2	0,7-4	10-6000
Gewässer	Grundwasser	Grosse Flüsse	Ozean	
Urangelhalt [$\mu\text{g/l}$]	0,01-10	0,8-10	3,3	

2.2.1 Mobilisierung von Uran

Eine Remobilisierung des festgelegten Urans kann als aufoxidierte sechswertige Uranphase (Uranyl = UO_2^{2+}) erfolgen (Gl.1). In dieser Wertigkeitsstufe ist Uran im Grundwasser leicht löslich und über weite Strecken transportierbar (Langmuir 1978).



mit: U_s = immobiles Uran

U_l = gelöstes Uran

E = Elektron

E^0 = Standard-Elektrodenpotential

Die Komplexierung des Uranylions im Grundwasser ist abhängig vom vorherrschenden pH-Milieu und dem Vorhandensein geeigneter Liganden (Abb. 3). Bei einem $\text{pH} > 7$ bilden sich in Anwesenheit von Karbonationen stabile Karbonatkomplexe. Im sauren Milieu ($\text{pH} < 5,0$) ist Uran überwiegend als Uranylion oder als UO_2OH^+ im Grundwasser löslich.

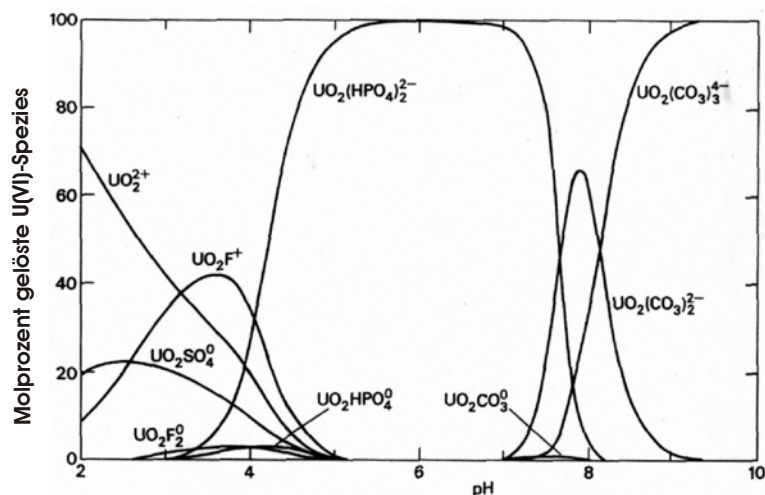


Abb. 3: Verschiedene Spezies von Uranylkomplexen in natürlichen Gewässern in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einer Urankonzentration von 10^{-8}M (2,38 ppb), F (0,3 ppm), Cl (10 ppm), SO_4 (100 ppm), PO_4 (0,1 ppm), SiO_2 (30 ppm) (Tripathi, 1979 aus Ivanovich et al. 1992).

Neben der redox- und konzentrationsabhängigen Lösung vorhandener Minerale sind als weitere wichtige Remobilisierungsprozesse die Desorption und der Ionenaustausch zu nennen. Gegebenenfalls haben synthetische Komplexbildung (NTA, EDTA) oder mikrobieller Abbau von Substanzen eine Freisetzung festgelegten Urans zur Folge (Winde 2003).

2.2.2 Retardation von Uran

Bei der Festlegung migrierender Uranylkomplexe aus natürlichen Grundwässern spielen eine Reihe von Prozessen eine wichtige Rolle (Tab. 2).

Unter dem Begriff **Sorption** wird zum einen eine reine Anlagerung (Adsorption) des Urans an Oberflächen von Tonmineralen, Zeolithen, sekundären Mineralbildungen oder organischen Partikeln des Sedimentes verstanden. In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts konnte beispielsweise die Oberflächenanlagerung des Uranylion an die amphoteren Hydroxylgruppen von Phyllosilikaten nachmodelliert werden (Arnold, T. et al. 1998, McKinley et al. 1995, Thompson et al. 1998, Del Nero et al. 1999, Waite et al. 1994, 2000, Sylvester et al. 2000 und Barnett et al. 2000, 2002).

Zum anderen beinhaltet der Begriff Sorption eine Inkorporierung des Elementes in das Kristallgitter durch Kationenaustauschprozesse. Es ist bekannt, dass in der Natur häufig durch Ionenaustauschreaktionen das Uranylion in Phyllosilikate (insbesondere Smekтите und Vermiculite) eingebunden wird (Turner et al. 1996).

Uran, welches sorbiert vorliegt, ist bereits durch geringe Konzentrations- oder Milieuänderungen leicht remobilisierbar und daher in Hinblick auf die Gefährdung von Mensch und Natur von besonderem Interesse.

Für die Bildung zahlreicher Uranakkumulationen besteht jedoch der wichtigste Anreicherungsprozess in der **Ausfällung** von Uran durch Reduktion von U(VI) zu U(IV) und der damit verbundenen Bildung schwerlöslicher, vierwertiger Uranminerale. Als Elektronendonatoren kommen für diese Redoxreaktion neben HS⁻, FeS₂, Fe²⁺, CH₄ (Lovely et al. 1991, Abdelouas et al. 1998, Liger et al. 1999) auch kohlige Substanzen, Erdgase, Bitumina und Organismenreste (von Borstel 1984) in Frage.

Ferner kann bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes die Bildung eigenständiger sechswertiger Uranphasen stattfinden. Hierzu zählen sekundäre Uranphasen wie Uranylhydroxide, -karbonate, -phosphate, -arsenate, und -silikate.

Im reduzierenden Milieu ist nach der primären Fixierung sechswertigen Urans eine allmähliche Umwandlung in UO₂ denkbar. Dabei wird angenommen, dass der Prozess der Uranreduktion über das metastabile Mischoxid (U₃O₈) verläuft, welches durch Disproportionierungsprozesse in die vier bzw. sechswertige Wertigkeitsstufe zerfällt (Wersin et al. 1994, Laukenmann 2002).

Die Reduktion des U(VI) zu U(IV) durch die Aktivität von Mikroben ist bereits seit längerem bekannt und wird von zahlreichen Autoren (Lovely et al. 1991, Abdelouas et al. 1998, 2000, Fredrickson et al. 2000, Gu et al. 2003, Jeon et al. 2004) beschrieben.

Der Einfluss huminer Substanzen bei der mikrobiell katalysierten Metallreduktion wird unter anderem von Lovely et al. 1998 erläutert.

Neben der Bildung eigenständiger vier- oder sechswertiger Uranphasen findet unter oxidischen Bedingungen häufig auch eine Ausfällung als **Kopräzipitat** statt. In Böden und oberflächennahen Sedimenten sind Fe- Mn und Al-hydroxide, sowie Kieselsäuregele wichtige Mineralneubildungen, die Uran inkorporieren und somit aus wässrigen Lösungen entfernen (Bruno et al. 1995, Bargar et al. 2000).

Kolloidal gebundenes Uran im Grundwasser kann durch **Koagulations**prozesse ausfallen und somit immobil werden.

Eine Einbindung in Form von **Chelatkomplexen** in wasserunlöslichen Huminverbindungen ist eine weitere, häufig beschriebene Fixierungsmöglichkeit (Zielinski et al. 1987, Winde 2003). Nach Zielinski erfolgt die Fixierung des Urans dabei über eine komplexierende

Bindung an die funktionelle Phenol- und/oder Carboxylatgruppe. Bei einem pH-Wert $< 6,5$ und geringer Karbonatkonzentration ist Uranylhumat bzw. -fulmat im Grundwasser schwer löslich und kann daher auch unter oxidierenden Bedingungen zur Fällung von sechswertigem Uran beitragen (Laukenmann 2002).

Im Meerwasser können neben den beschriebenen chemischen Prozessen auch marine Organismen (Benthos, Plankton, Biofilme) durch **biogene Ausfällungen** für eine Fixierung von Uran aus der mobilen Phase verantwortlich sein (Kaufmann et al. 1971, Gascoyne 1992).

2.2.3 Isotopenchemie des Urans und Thoriums

Natürliches Uran bildet die Isotope, ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U , wobei das Isotop ^{234}U nicht ursprünglich vorhanden ist, sondern erst durch den Zerfall des ^{238}U -Isotopes entsteht. Die Isotope ^{235}U und ^{238}U bilden jeweils eigenständige Zerfallsreihen.

Abgesehen von der Ausnahme fossiler Naturreaktor in Oklo, Gabun (Bracke 2001) steht das ^{235}U -Isotop mengenmäßig zum ^{238}U in einem konstanten Verhältnis von 0,72 %.

Die Masse des entstehenden ^{234}U -Isotopes ist gegenüber der des ^{238}U sehr gering (einige 10^{-4} %), was bedeutet, dass der weitaus größte Massenanteil des natürlich vorkommenden Urans vom Isotop ^{238}U gebildet wird.

Thorium ist in der der Natur fast ausschließlich als ^{232}Th anzutreffen und aufgrund seiner schwerlöslichen Verbindungen im Gegensatz zum Uran als immobil zu betrachten.

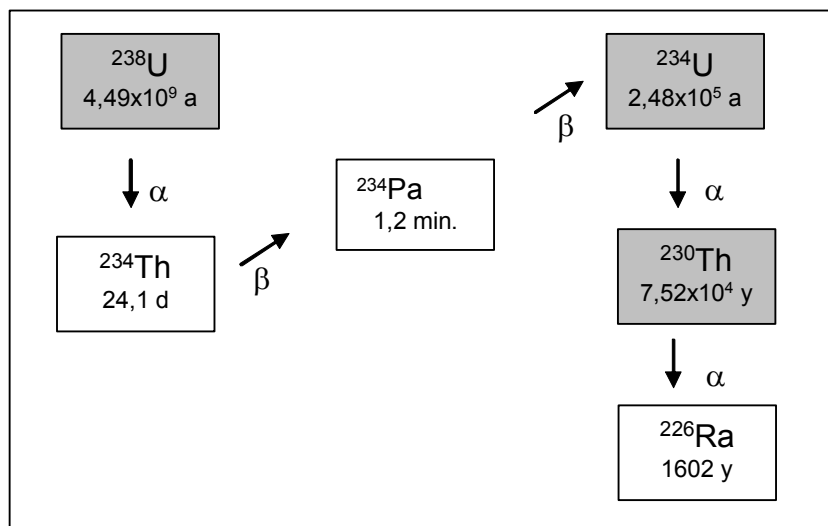


Abb. 4: Die für die Migrationsprozessbestimmung und Altersdatierung wichtigen Zerfallsprodukte der ^{238}U -Zerfallsreihe (grau unterlegt) mit Halbwertszeiten (a = Jahr, d = Tag, min. = Minuten) und Zerfallsprozessen.

Für die Untersuchung von Uran-Migrationsprozessen in natürlichen Sedimenten ist die Betrachtung der Aktivitäten innerhalb der ^{238}U -Zerfallsreihe (Abb. 4) von besonderer Wichtigkeit.

Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass sich in einem gestörten, uranhaltigen System proportional zur Halbwertszeit des Tochterisotopes ein säkulares Gleichgewicht der Isotope erneut einstellt. D.h. die Aktivität des langlebigen Mutterisotopes entspricht in diesem Fall der Aktivität des kurzlebigeren Tochterisotopes.

Unter der Annahme, das Thorium sich immobil verhält und das gemessene ^{230}Th nur in-situ durch den Zerfall des Urans entstanden ist, können Abweichungen vom Gleichgewicht An- bzw. Abreicherungsprozesse innerhalb der Sedimente veranschaulichen.

Zur Identifizierung der relevanten Migrationsprozesse werden üblicherweise die ermittelten Aktivitätsverhältnisse im sog. Thiel-Diagramm (Thiel et al. 1983) dargestellt. Das in Abb. 5

dargestellte Diagramm veranschaulicht die von Osmond und Ivanovich 1992 beschriebenen wesentlichen Vorgänge und die daraus resultierenden Ungleichgewichte in Sedimentproben. Während die schwarz markierten Pfeile An- und Abreicherungen im Sediment verdeutlichen, demonstrieren die Kurven den Verlauf der Aktivitätsverhältnisse zum säkularen Gleichgewicht (Mittelpunkt) hin. Die Diagonale zeigt ein $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von 1 an und trennt den Bereich der Uranabreicherung (rechts und unterhalb der Diagonalen) von dem Bereich der Urananreicherung (links und oberhalb der Diagonale). Eine rasch erfolgte Auflösung, Mobilisierung und Anreicherung von im Gleichgewicht stehendem Uran verdeutlicht die horizontal verlaufende Linie in der Mitte des Diagramms (Pkt. A und B). Langsame Prozesse, die über viele Millionen Jahre ablaufen können, führen jedoch zu einer bevorzugten Lösung des ^{234}U gegenüber dem ^{238}U . Diese Fraktionierung der Uranisotope produziert ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von < 1 im Sediment (Pkt. C) bzw. von > 1 im Grundwasser (Pkt. D). Uran, welches anderenorts aus solchen Wässern ausfällt, weist entsprechend erhöhte $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ auf.

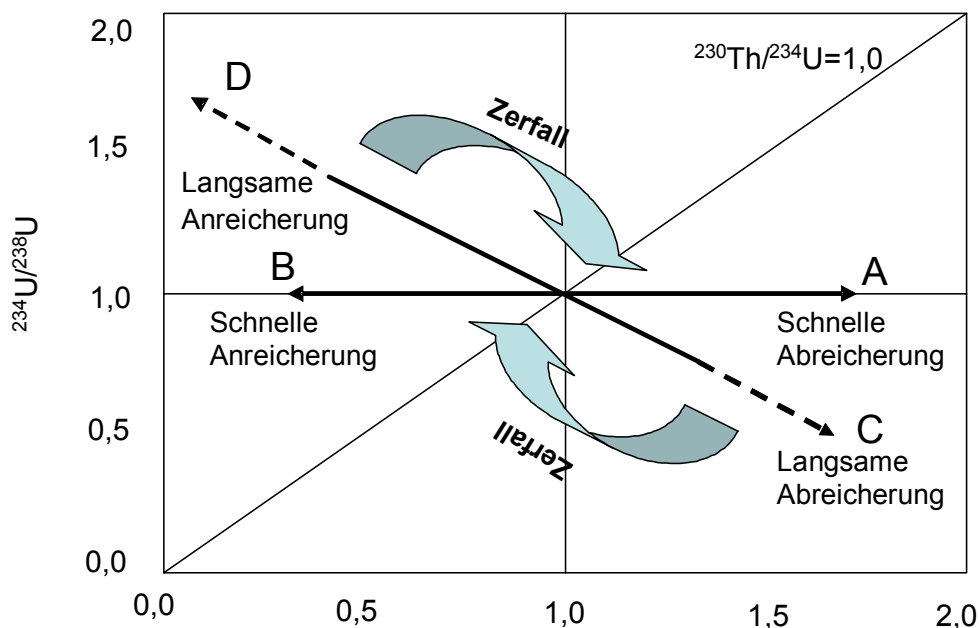


Abb. 5: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ver. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Diagramm mit Darstellung relevanter An- und Abreicherungsprozesse in Sedimenten (nach Osmond & Ivanovich 1992). Erklärung s. Text.

In Tab. 5 sind Prozesse, die eine Fraktionierung der Isotope zur Folge haben und, wie oben beschrieben, unterschiedliche Aktivitätsverhältnisse in der Natur herbeiführen können, aufgelistet. Neben der eigentlichen Lösung und Ausfällungen haben der α -recoil Prozess, sowie die damit einhergehende Gitterzerstörung und das bevorzugte Herauslösen des ^{234}U -Isotopes einen Einfluss auf die Aktivitätsungleichgewichte im Grundwasser und Sediment. Der Energiebetrag, der bei einem α -Zerfall von ^{238}U zu ^{234}Th entsteht, wird mit 72 keV angegeben und reicht aus, um eine Verschiebung des Tochterisotopes von der ursprünglichen Position innerhalb des Gitters um bis zu 20 nm zu bewirken (Kigoshi 1971). Ferner ist bekannt, dass entlang der Trajektorien Sauerstoffatome und Radikale um das ^{234}Th Atom ein lokales oxidisches Milieu herbeiführen können. Ursprünglich vierwertiges ^{238}U kann innerhalb dieses Milieus zu sechswertigem ^{234}U aufoxidiert werden (Suksi 2005).

Tab. 5: Fraktionierungsprozesse innerhalb der ^{238}U -Zerfallsreihe mit typischen Aktivitätsverhältnissen in der festen Phase (verändert nach Suksi 2001, Scott et al. 1992 und Rosholt 1983).

	Prozess		Fraktionierung	Aktivitätsverhältnisse in der festen Phase		Lokation/ Beispiel
				$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	
Uran-Abreicherung	chemisch	schnell	- keine Fraktionierung der U-Isotope - ^{230}Th im Überschuss	$\sim 1,0$	$\gg 1,0$	sehr schnelle Auflösung in oxidierender Umgebung
	chemisch + physikalisch (α -recoil, direkt)	schnell langsam	- ^{234}U geht bevorzugt in Lösung - ^{230}Th im Überschuss, wenn U-Abreicherung innerhalb der ^{230}Th Halbwertszeit (75 ka) stattfindet	$\leq 1,0$	$> 1,0$	schnelle Auflösung in schwach oxidierender Umgebung
	chemisch + physikalisch (durch α -recoil verursachte Gitterschäden)	schnell langsam	- ^{234}U geht besonders bevorzugt in Lösung (je langsamer die Lösung des Urans stattfindet, desto stärker ist die relative Anreicherung von ^{234}U im Grundwasser	$< 1,0$	$\geq 1,0$	mittel bis tiefe Horizonte; reduzierendes Milieu
	physikalisch (α -recoil direkt, durch α -recoil verursachte Gitterschäden) + chemisch (Oxidationsprozesse entlang der Trajektorien)	langsam schnell	- ^{234}U geht besonders bevorzugt in Lösung - ^{234}U (IV) geht nach Oxidation zu ^{234}U (VI) leicht in Lösung - ^{230}Th im Überschuss, wenn U-Abreicherung innerhalb der ^{230}Th Halbwertszeit (75ka) stattfindet	$\ll 1,0$	$\gg 1,0$	Sehr schnelle Auflösung durch plötzlichen Eh - Wechsel nach vorheriger langfristiger Festlegung
Uran-Anreicherung	physikalisch (Sorption) oder chemisch (Fällung)	langsam schnell	- $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Aktivitätsverhältnisse entsprechen denen der Grundwässer - ^{230}Th zunächst nicht vorhanden; wird im Laufe der Zeit gebildet	$> 1,0$	$< 1,0$	breites Tiefenspektrum; Bei Änderung des pH- Eh Milieus Anreicherung von Uran

Unter der Voraussetzung, dass nach dem Uraneintrag ein geschlossenes System vorliegt, kann das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis zur Altersdatierung des Migrationsprozesses genutzt werden (Thiel et al. 1983). In dem Fall, dass Uran relativ rasch (in einer deutlich unterhalb der Halbwertszeit des ^{230}Th liegenden Zeitspanne) angereichert wurde und keine

nachträgliche Änderung der Massenbilanz des Urans erfolgte, entspricht der Anstieg der ^{230}Th - Konzentration der abgelaufenen Zeit. Unter Kenntnis des aktuell vorliegenden $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Aktivitätsverhältnisses kann das Alter der Migrationsprozesse zurückgerechnet werden (Gl. 2).

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \left[1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} \right] * \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} * \left[1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right] \quad (\text{Gl. 2})$$

mit. $\lambda_{230/234}$ = Zerfallskonstanten für die Isotope ^{230}Th und ^{234}U
 t = Zeit
 e = Eulersche Zahl

3 Einführung in das Untersuchungsgebiet

3.1 Geographische Lage des Untersuchungsgebietes

Die Lokation Heselbach befindet sich 30 km nördlich von Regensburg und ca. 6 km südöstlich der Kreisstadt Schwandorf am östlichen Rand des ehemaligen Braunkohletagebaues Wackersdorf-Nord. In nördlicher Richtung liegt in ca. 30 km Entfernung die Stadt Weiden, in östlicher Richtung befindet sich in ca. 40 km Entfernung die Grenze zur Tschechischen Republik. Das Untersuchungsgebiet liegt direkt an der Bundesstraße B85 westlich der Ortschaft Heselbach (Gemeinde Wackersdorf) und wird durch die Bundesstraße in einen nördlichen und südlichen Abschnitt unterteilt.

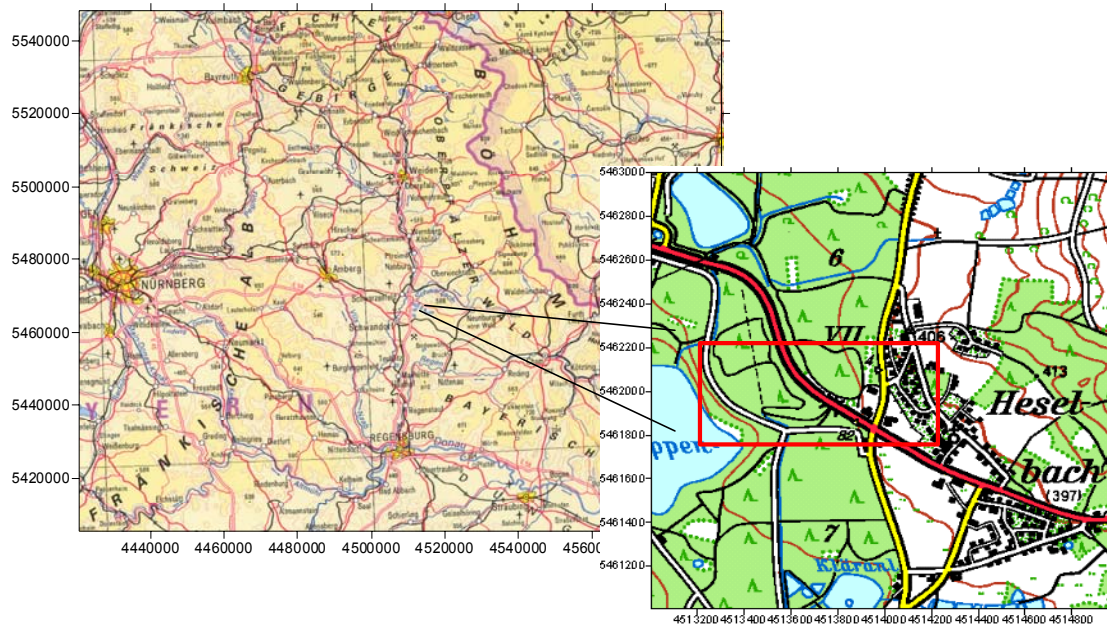


Abb. 6: Lage des Untersuchungsgebietes westlich von Heselbach (Rechteck); dunkelrot = B85; Ausschnitt aus der TK-Bayern 1:50.000.

Die Außengrenzen des eigentlichen Arbeitsgebietes werden im Gauß-Krüger-System mit den Koordinaten: R 4513300-4514100 und H 5461800-5462200 umfasst. Es ist insgesamt ca. 0,3 km² groß, wobei der überwiegende Anteil der Bohrungen entlang einer ca. 100 m langen W-E verlaufenden Profillinie nördlich der B85 abgeteufelt wurde. Das topographische Höhengniveau innerhalb des Untersuchungsgebietes reicht von 393 m üNN der Keupersandstein-Anhöhen im Osten, über den tertiären Rinnenrand mit ca. 385 m üNN bis zum nahe gelegenen Knappensee im Abstrombereich auf 364 m üNN hinab. Bei ca. 75 % der Gesamtfläche handelt es sich um Fichtenwälder, die im Zuge der Tagebau-Rekultivierungsmaßnahmen in den 1970/80er Jahren aufgeforstet wurden. Die übrigen 25 % verteilen sich auf die eigentliche Ortschaft Heselbach und angrenzende Firmengrundstücke. Die überwiegende Anzahl der Bohrungen befindet sich heute auf dem Privatgelände der Firma „Autohaus Lohbauer“. Während des Projektvorhabens führte die Erweiterung des Autohauses zur Versiegelung der Oberfläche durch eine großflächige Verlegung von Beton-Verbundsteinpflaster (Kap. 3.3).

3.2 Geologie und Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes

3.2.1 Geologie des Untersuchungsgebietes

Das Untersuchungsgebiet befindet sich inmitten der Bodenwöhrer Senke in einer mit mächtigen Sedimentpaketen aufgefüllte Halbgrabenstruktur, die im NE scharf durch die Pfahl-Störung begrenzt wird. Entlang der Pfahl-Störung wurde das kristalline Grundgebirge (Bayrischer- und Oberpfälzer Wald) auf das Vorland überschoben. Eine südliche Bruchbegrenzung fehlt, so dass die mesozoischen Sedimente der Bodenwöhrer Senke gleichmäßig mit 2° - 5° in Richtung Regensburg ansteigen (Abb. 7)

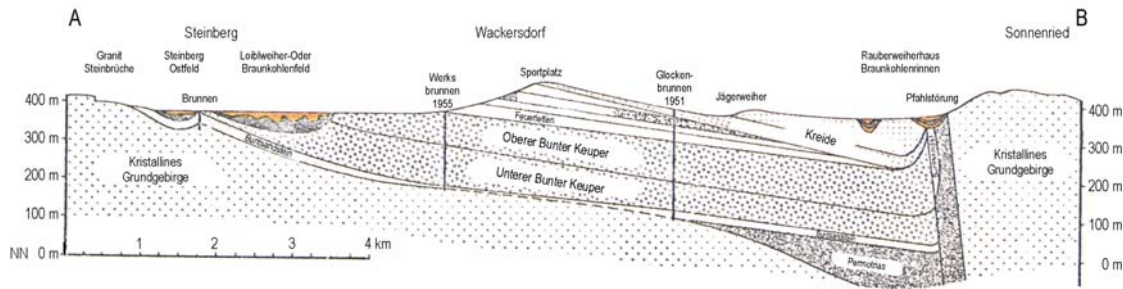


Abb. 7: Profillinie A-B (s. Abb. 8) durch die Bodenwöhrer Senke (Korn 1994).

3.2.2 Zeitlicher Ablauf der geologischen Entwicklung des Deckgebirges

Zur Zeit des Perms kam es in der Region der heutigen Bodenwöhrer Senke aufgrund tektonischer Aktivitäten entlang der Haupt-Störungszone des Pfahls zur Bildung von pull-apart-Becken, deren sedimentäre Füllungen aufgrund der folgenden Abtragungen (Abb. 7) heute nur noch lokal begrenzt anzutreffen sind.

Während die Trias sich besonders durch mächtige terrestrische Keuperschüttungen (bis 200 m) auszeichnete, kamen im Lias erstmals marine Sedimente zur Ablagerung. Zunächst handelte es sich dabei um küstennah gebildete Wattensande, die gegen Ende des Lias in schwarze Mergel übergingen und zur Zeit des Malm ihre größte Ausdehnung bis zum Böhmischem Massiv fanden. Durch die pulschollenartige Heraushebung des ostbayrischen Grundgebirges im Süden der Bodenwöhrer Senke während der Unterkreide wurden die Sedimente zunehmend abgetragen und das kristalline Grundgebirge freigelegt. Nach einer Absenkungsphase im Oberen Cenoman (vor Ma) kam es erneut zur Ausbildung mariner Ablagerungsverhältnisse. Das Kreide-Meer transgredierte nach Norden bis über die Pfahlstörung hinaus. Ab dem Oberturon (Ma) kam es zur submarinen Einsenkung und Füllung des Bodenwöhrer Halbgrabens. Die jüngeren Kreideablagerungen wurden durch die im älteren Tertiär kräftig einsetzenden Hebungen abgetragen, so dass heute eine Schichtlücke diesen Zeitraum kennzeichnet.

Ebenfalls ins Tertiär (Paläogen) fallen die Hauptbewegung des Pfahls und die damit einhergehende Überschiebung des Grundgebirges auf das Vorland. Die Hebung des Gesamtgebietes führte jenseits des Pfahls zur Freilegung des Kristallins. Zeitgleich fand eine Absenkung des tertiären Molassebeckens statt und ermöglichte eine rasch rückschreitende Einsenkung des Ur-Naab-Rinnensystems (Tillmann 1964) Seine Basis lag bei Schwandorf ca. 100-150 m unter dem heutigen Naabniveau (Tillmann 1956).

Aufgrund epirogener Bewegungen erlahmte die starke Erosionstätigkeit ab dem Mittel-Miozän und das Talsystem wurde zum Ablagerungsraum.

Je nach hydrographischer/morphologischer Situation lagerten sich Sande, Tone oder Biomassen ab.

Tab. 6: Zeitliche Übersicht über die geologische Entwicklung des Deckgebirges der Bodenwöhrer Senke.

Ma	Periode	Epoche	Fazies	Lithologie	Klima	Tektonische Aktivität
2,6	Quartär	Holozän	Abtragung junger tertiärer Sande	Fließerden	periglazial	keine
65	Tertiär	Pliozän	festländisch	Sande	warm / humid	2. Hebung des Gesamtgebietes
		Miozän		Braunkohle		Bildung des Ur-Naab-Canyon
		Oligozän	Abtragung	Hiatus		Hauptbewegung am Pfahl
		Eozän				
		Paläozän				
146	Kreide	Ober	Abtragung	Hiatus		1. Hebung des Gesamtgebietes
			festländisch	Geröll, sandig-kieselig		Einsenkung des Bodenwöhrer Halbgrabens
			küstennah / marin	Sande, Tone		Transgression bis über die Phahlstörung hinaus
		Unter	Abtragung, Verkarstung	Hiatus	tropisch	Hebung d. Ostbayerischen Grundgebirges
208	Jura	Malm	vollmarin	Kalke, Dolomite, Mergel		keine
		Dogger		Tonmergel, marine Feinsande		
		Lias	ab Lias ε vollmarin	Tonmergel, Wattensande		
235	Trias	Keuper	festländisch limnisch	mittel-grob-körniger, feldspatreicher, z.T. feinkörniger Sandstein	arid; semi-arid	keine

Die Bildung von Braunkohlen- und Tonlagen endete mit der erneuten Hebung des vorderen Bayrischen Waldes an der Donaurandbruch- und Keilberggrandbruchstörung. Einsetzende Erosion räumte unter Nutzung des alten Abflussnetzes Teile der weichen Humitschichten wieder aus, die abgelegenen Seitentäler blieben jedoch in der Regel verschont. Eine obermiozäne Senkung der Region führte zur Auffüllung der Rinnen mit Sanden, Schluffen und Tonen des sog. Hangendtertiärs.

Gegen Ende des Tertiärs überdeckten sandige Schluffe die Rinnenfüllung, bevor diese während des Quartärs teilweise erneut erodiert wurden. Heute findet eine Überdeckung teils durch Schutt und Fließerden des Grundgebirges, teils durch Hangendtertiärreste und Kieselrelikte der Kreide statt (Meyer 1993).

3.2.4 Stratigraphie des eigentlichen Untersuchungsgebietes

3.2.4.1 Keuper

Bei den Keuper-Sedimenten der Bodenwöhrer Senke handelt es sich um mittelgrobkörnige Arkosen und Sandsteine. Der im Untersuchungsgebiet anstehende Burgsandstein ist weitreichend kaolinitisiert und zeichnet sich durch zwischengeschaltete rot-rotbraune Tonlagen aus.

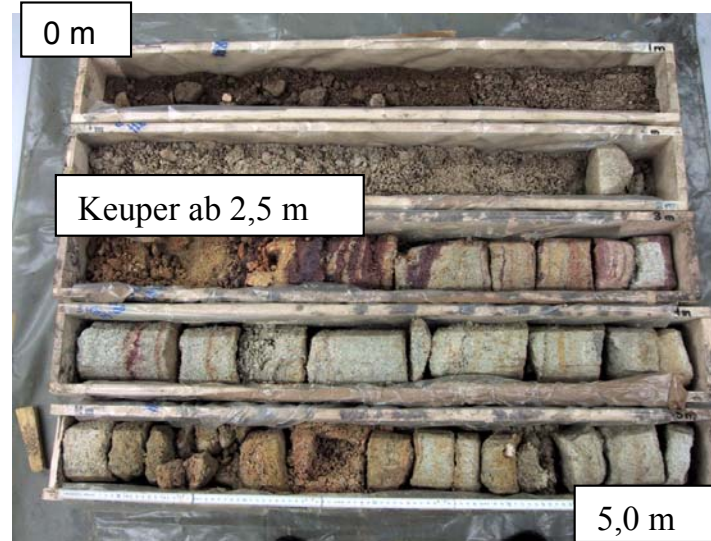


Abb. 9: Bohrung HB08-02: Überdeckung (0-2,5 m); Burgsandstein ab 2,5 m

3.2.4.2 Tertiär

3.2.4.2.1 Die Wackersdorfer Braunkohle

Die im Untersuchungsgebiet anstehenden Wackersdorfer Braunkohleflöze entstanden zur Zeit des jüngeren Tertiärs im Oberen Miozän (18-20 Ma). Der Wackersdorfer Seitenast war das bedeutendste Braunkohlenvorkommen der Oberpfalz. Zwei Flöze, das Unter- und das Oberflöz werden durch ein mächtiges Tonzwischenmittel getrennt (Ziehr 1961). Während das Unterflöz bis zu 15 m mächtig wird, erreicht das Oberflöz Mächtigkeiten zwischen 15 und 23 m. Im Bereich des Nordfeldes erreicht die tertiäre Rinne mit insgesamt maximal 40 m eine vergleichsweise geringe Tertiärmächtigkeit. Die Abgrenzung der tertiären Sedimente zum unterlagernden Keuper erfolgt durch eine grüngraue, z.T. sandig ausgebildete Liegendtonschicht, welche sich faziell nicht vom Zwischenmittelton unterscheidet. Das Besondere an der Wackersdorfer Braunkohle ist deren partiell erhöhter Urangehalt. Im Rahmen der Uranprospektion der 50er Jahre wurde erstmals Uran in den Braunkohleflözen von Wackersdorf nachgewiesen (Ziehr 1961).

Das eigentliche Untersuchungsgebiet befindet sich am östlichen Rand der Wackersdorfer Braunkohletagebauflächen. Kohleflözreste und Liegendtonablagerungen streichen geringmächtig aus und der Übergang zum Keupersandstein wird erfasst.

3.2.4.3 Quartär

Quartäre Sedimente kamen innerhalb der Bodenwöhrer Senke in Form von Schottermassen, Hangschutt und Fließerden zur Ablagerung. Vor ca. 800 ka war das

Klima so weit abgekühlt, dass es in den Folgejahren zur Ausbildung von vier bis fünf Eiszeitzyklen kam (Tillmann 1956). Der Ablagerungsraum des Untersuchungsgebietes war im Gegensatz zum Norden Deutschlands und des Alpenrandgebietes im Süden zwar stets gletscherfrei, erfuhr aber dennoch durch Permafrostböden und geschmolzene Schneemassen eine klimatische Überprägung.

3.3 Anthropogene Einflüsse

Das Untersuchungsgebiet befindet sich inmitten einer einstigen Braunkohlebergbauregion. Es gehört zu dem ehemaligen Schwandorfer-Braunkohlerevier, welches die Abbaugelände Rauberweiher im Norden und Wackersdorf östlich von Schwandorf umfasste. Über mehrere Jahrzehnte hatte der Bergbau einen bedeutenden wirtschaftlichen Einfluss auf die gesamte Region und veränderte durch den Tagebau die Gestalt der Landschaft in entschiedenem Maße. In den letzten Jahren veränderten zudem Baumaßnahmen auf dem Gelände des Autohauses Lohbauer die ursprünglichen Lagerungsverhältnisse am tertiären Rinnenrand.

3.3.1 Geschichte des Braunkohle-Tagebaus Wackersdorf

Große Veränderungen der geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse sind die Folge von Jahrzehnte langer Bergbautätigkeit in der Region. Allererste Braunkohlefunde sind bereits aus dem Jahr 1800 bekannt. Bis zum Jahr 1845 wurden jedoch nur geringe Mengen vereinzelt abgebaut. Nach einer 20 Jahre andauernden Stillstandsphase wurde 1865 der Kohleabbau erneut aufgenommen, doch erst mit Gründung der Bayrischen-Braunkohle-Industrie-AG (BBI-AG) 1906, die aus der vormaligen "Bayerische Braunkohlen und Brikett-Industrie-Gewerkschaft Klardorf" hervorging, gewann die Wackersdorfer Braunkohle zunehmend an Bedeutung.

Im Jahr 1915 beschloss die BBI-AG den Untertagebau als Tagbaubetrieb fortzuführen und seit 1930 wurde das Dampfkraftwerk in Dachelhofen von der Bayernwerk AG mit Wackersdorfer Kohle beliefert. Die Kohle-Förderungsrate stieg nun stetig auf bis zu 1 Mio. t Braunkohle im Jahr 1945 an. Unter dem Gebiet von Alt-Wackersdorf erstreckte sich das mit 17 Mio. t Kohle wirtschaftlich bedeutende Nordfeld. Dies hatte die Umsiedlung der Gemeinde in den Jahren 1951-1953 zur Folge.

In den 1950er-Jahren konnte dank des technischen Fortschritts mit Hilfe von Schaufelradbagger und Förderbandanlagen die Kohlefördermenge erneut massiv gesteigert werden (auf 3,9 Mio. Tonnen im Jahr 1960). Insgesamt förderte die BBI AG im Laufe ihrer 76 jährigen Abbaugeschichte 180 Mio. t Braunkohle.

Von 1974 bis zur Einstellung der Braunkohleförderung 1982 wurde die Wackersdorfer Braunkohle in der Kohleumschlaganlage mit tschechischer Kohle vermengt, bevor sie den Dampfkraftwerken Schwandorf und Frauenaarach zugeführt wurde. Ein Großteil der offenen Kohlegruben wurde mit der in den Kraftwerken als Rückstandsprodukt anfallenden Grobasche verfüllt. Zusätzlich kamen Elektrofilterasche und Gips zur Ablagerung. Insbesondere im Westfeld und in der Region des Knappensees wurden Rotschlämme aus den Vereinigten Aluminium-Werken von Schwandorf deponiert. Nicht verfüllte Gruben bilden heute nach dem Anstieg des Grundwassers eine großzügige Seenlandschaft, welche die Funktion eines Naherholungsgebietes für die Region besitzt.

Das eigentliche Untersuchungsgebiet umfasst Bereiche des ehemaligen Zentralfeldes und des nördlichen Ostfeldes. Der überwiegende Teil jedoch, darunter auch die Urananreicherung, befindet sich im Bereich des ehemaligen Nordfeldes (Abb. 10).

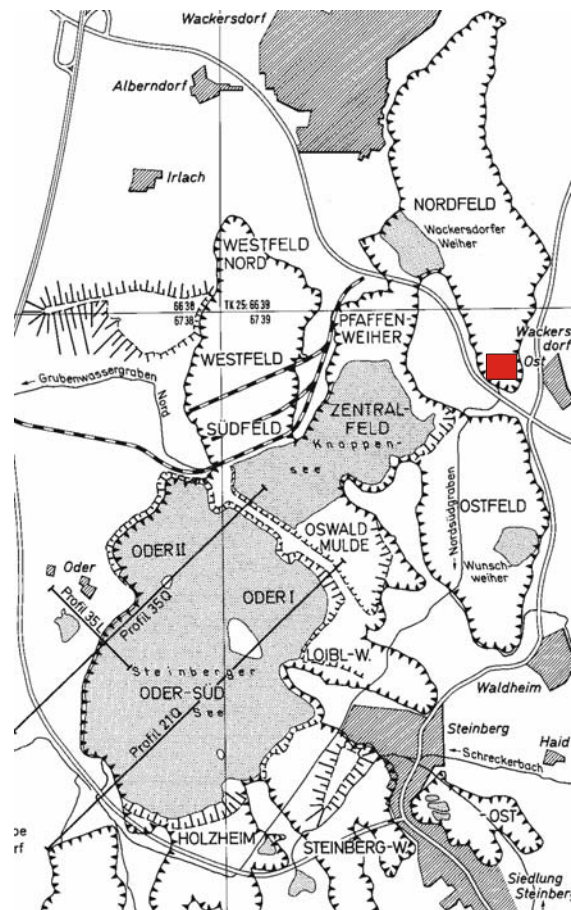


Abb. 10: Die Kohlefelder der Bayerischen-Braunkohle-Industrie-AG (BBI-AG) bei Wackersdorf nach der Rekultivierung (aus Meyer et al. 1998) mit Darstellung der Auskohlungsgrenze und der Lage der Urananreicherung (rotes Rechteck).

Tagebau im Nordfeld

Die erste Planung, die Braunkohleförderung auf das Nordfeld auszudehnen, erfolgte bereits im Jahr 1938. 1942 wurden insgesamt 28 Untersuchungsbohrungen durchgeführt, deren Ziel es war, Flözmächtigkeit und Ausdehnung zu ergründen. Die eigentlichen Aufschlussarbeiten begannen 1946 mit der Abtragung und dem Abtransport des anstehenden Abraums, sowie der Anlegung eines 5 km langen Hochwasser-Schutzgrabens (Korn, 1994). Zur Gewinnung der ersten Braunkohle kam es am 16. März 1948. In demselben Jahr beschloss die Gemeinde Wackersdorf die Umsiedlung der Ortschaft, um den Abbau weiterer 17 Mio. t Braunkohle aus dem Nordfeld zu ermöglichen. Dafür wurden 1950-1953 die Häuser von Alt-Wackersdorf und der Bergarbeiter-Kolonie Wackersdorf-Ost abgerissen und die Bewohner nach Neu-Wackersdorf umgesiedelt. Im Nordfeld erhöhte sich rasant die Fördermenge und statt der bisherigen Kettenförderung kamen 800 m lange Förderbänder zum Einsatz. 1955 wurden in den Tagebau-Randzonen des Nordfeldes und Igelweiher Urananreicherungen nachgewiesen, deren Abbau jedoch aufgrund der geringen Mengen und der damit verbundenen hohen Aufbereitungskosten nicht in Frage kam. Zur Wiederherstellung der natürlichen Vorflutverhältnisse wurde 1963/1964 mit dem Bau des 3,3 km langen Nordsüdgrabens begonnen (Abb. 10). Das Nordfeld war zu diesem Zeitpunkt bereits in großen Bereichen abgebaut und verkippt. Die letzte Kohle wurde im Nordfeld nach 22 Jahren Abbaugeschichte im April 1969 gefördert. Damit war die qualitativ hochwertige Oberflözkohle, die sich mit maximal 8 % Aschegehalt gut zur Brikettherstellung eignete, vollständig ausgekohlt (Meyer 1993). Bereits 1970

waren große Teile des Nordfeldes wieder zugeschüttet. Die endgültige Verkipfung wurde im Oktober 1974 beendet.

Tagebau im Ostfeld

Der erste Braunkohlen-Abbau im Ostfeld begann 1928/1929 und erstreckte sich bis ins Jahr 1953; ab 1949 wurde das Ostfeld mit Abraum verkippt.

Tagebau im Zentralfeld

Aus dem Zentralfeld wurde von 1920 bis 1932/1933 kontinuierlich Braunkohle gefördert. Abgebaut wurde hier nur das Oberflöz, da aufgrund der starken Vertonung das Unterflöz nicht für die Brikettherstellung geeignet war (Korn 1994). Eine Verfüllung der ausgekohnten Tagebaue mit Kraftwerkasche wurde im großen Maßstab seit dem Bau des Asche-Spül-Bunkers 1952 am Rand des Zentralfeldes durchgeführt. Eine zweite Abbauphase innerhalb des Zentralfeldes begann 1964, endete aber bereits wieder zwei Jahre später.

3.3.2 Baumaßnahmen 2002-2003

Auf dem Privatgelände der Firma Lohbauer, auf welchem sich heute der unmittelbare Übergang der tertiären Rinne zum Keupersandstein befindet, fanden in den Jahren 2002 und 2003 umfangreiche Baumaßnahmen statt. Im Zuge der Firmenerweiterung wurde das ursprüngliche Gelände mit einer mehrere dm-mächtigen Aufschüttungsschicht (Kalkschotter) überdeckt und mit Beton-Verbundsteinen gepflastert (Abb. 11). Dies führte dazu, dass nunmehr 25 % der Untersuchungsfläche versiegelt vorliegt und z.T. über ein Drainagesystem entwässert wird.

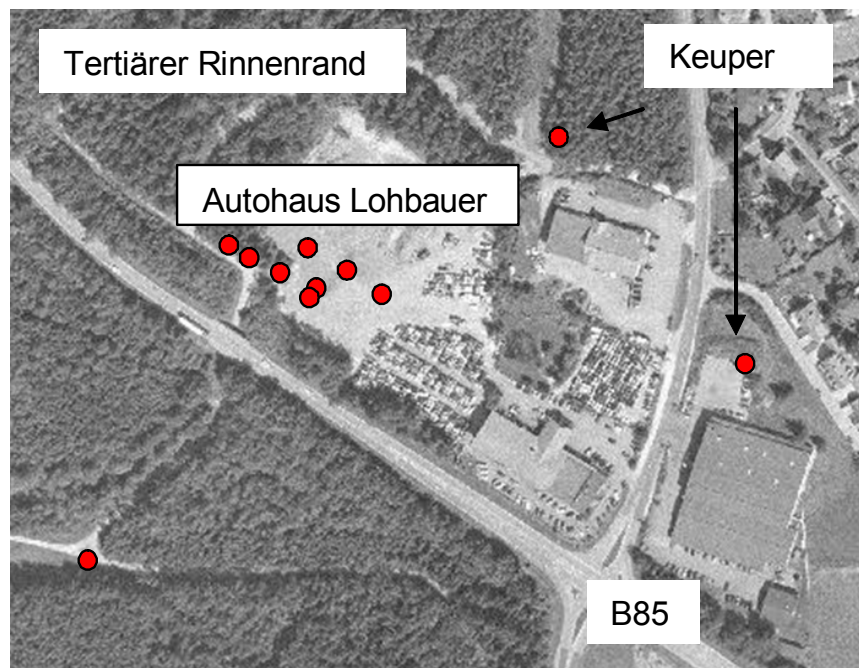


Abb. 11: Satellitenaufnahme des Untersuchungsgebietes bei Heselbach aus dem Jahr 2002. Kreise = Bohrpunkte.

3.4 Bohrpunkte und Messnetz

3.4.1 Durchführung der Bohrkampagnen 2002 und 2003

Basierend auf vorangegangenen Untersuchungen (Noseck 2002) wurden im Januar 2002 im Untersuchungsgebiet Heselbach zehn Kernbohrungen im Trockenbohrverfahren abgeteuft. Ziel war es, die bereits im Nordfeld lokal erfasste Urananreicherung in den kohlehaltigen Sedimenten des Wackersdorfer Braunkohlereviere gezielt zu erbohren, um im laufenden Vorhaben genauere Erkenntnisse über das Vorliegen der Uranphasen und deren Mobilisierungs- bzw. Immobilisierungsprozesse innerhalb der tertiären Sedimente zu erzielen.

Die im Zeitraum vom 13.-15. September 2003 vom Institut für Umweltgeologie der TU-Braunschweig ebenfalls im Trockenbohrverfahren zusätzlich abgeteuft Bohrung (HB11-03) hatte neben der Gewinnung von neuem Bohrkernmaterial das primäre Ziel, mit Hilfe eines Tracertestes Aussagen über das hydrogeologische Regime innerhalb der tertiären Rinne treffen zu können. Die Verfilterung beschränkt sich daher auf die uranführende Braunkohleschicht. Insgesamt standen dem Projekt damit 14 Grundwassermessstellen, mit insgesamt 112 Bohrkernmetern für analytische Untersuchungen zur Verfügung.

Bei allen Bohrungen im Arbeitsgebiet handelt es sich um Flachbohrungen, deren Endteufen zwischen 2,65 und 13 Meter liegen. Tiefste Bohrung ist HB10-02 im Abstrom. Die Basis dieser Bohrung liegt bei 363,63 üNN und erreicht damit das Höhengniveau des in unmittelbarer Nähe befindlichen Knappensees (364 üNN).

Während der Bohrkampagne wurden direkt im Gelände erste gammaspektrometrische Vermessungen an den Bohrkernen mittels eines tragbaren Spektrometers vorgenommen. Dabei wurde die Gammastrahlung aus Folgeprodukten der Uranzerfallreihe erfasst (hauptsächlich ^{214}Bi).

3.4.2 Lage, Bezeichnung und Ausbau der Bohrpunkte

Erkundungsbohrungen aus dem Jahr 1999 haben die Bezeichnung B0X-99. Die im Zuge des Projektes neu abgeteuften Bohrungen wurden nach der Signatur HB0X-02 benannt.

Insgesamt werden folgende drei Bereiche durch das Messnetz erfasst:

- **Grundwasseranstrom:** Drei der zehn Bohrungen (HB01-02, HB02-02 und HB08-02) haben den Keupersandstein erbohrt und charakterisieren den Anstrombereich.
- **Tertiärer Rinnenrand:** Sechs Bohrungen (HB03-02 bis HB07-02 und HB11-03) wurden im Urananreicherungsgebiet im Nordfeld der tertiären Rinne abgeteuft.
- **Grundwasserabstrom:** Zwei Bohrungen innerhalb der tertiären Rinne liegen außerhalb der Urananreicherung. Dies ist zum einen die Bohrung HB10-02 am Knappensee; sie charakterisiert den Bereich des Grundwasserabstroms zum Vorfluter hin. Zum anderen handelt es sich um die Bohrung HB09-02; diese Bohrung wurde im Bereich des ehemaligen Ostfeldes abgeteuft.

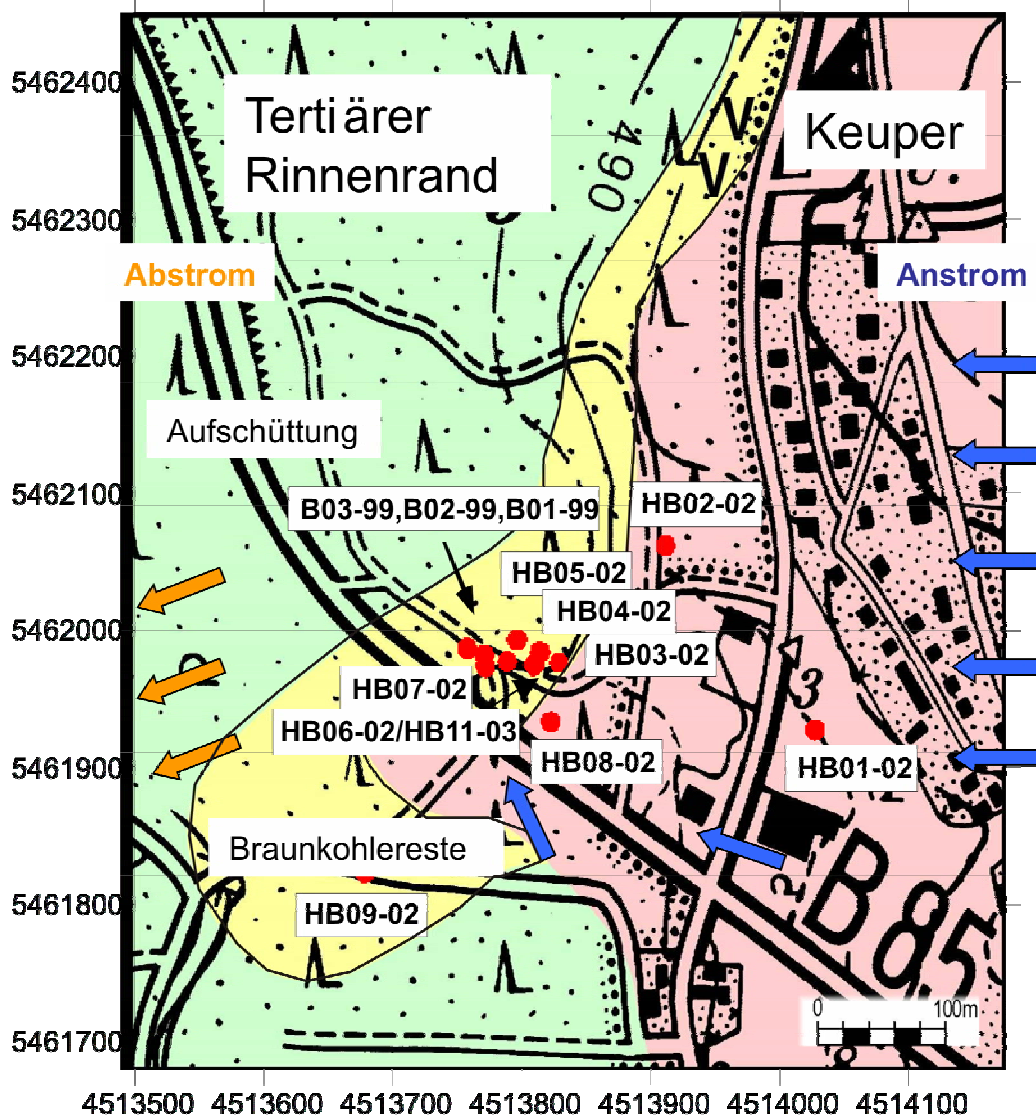


Abb. 12: Lage der Bohrpunkte (rot) mit Zuordnung der Bereiche: Anstrom, tertiärer Rinnenrand und Abstrom.

Direkt nach Gewinnung der Sedimentkerne wurden alle Bohrungen zu 2" Grundwasser-Messstellen ausgebaut. Verfiltert wurde im Bereich der mittels Gammastrahlung ermittelten Uranhorizonte, was z.T. eine Verfilterung über verschiedene lithologische Einheiten zur Folge hatte. Eine Ausnahme stellt Bohrung HB11-03 dar. Diese Bohrung besitzt einen Durchmesser von 4" und ist ausschließlich in der Braunkohleschicht verfiltert, um den Eintrag eines Tracers innerhalb dieser Sedimentschicht zu ermöglichen. Eine Übersicht über Lage, Endteufe und vorgenommene Verfilterung zeigen Abb. 12 und Tab. 7. Detaillierte Ausbauprofile sind dem Anhang zu entnehmen. Bohrungen, die sich auf Privatgelände befinden (HB01-02, HB03-02 bis HB06-02, HB08-02, HB11-03 und B01-99), sind Unterflur ausgebaut. Alle übrigen Messstellen wurden mit verzinkten Schutzrohren gesichert und mit handelsüblichen Seba-Kappen verschlossen.

Tab. 7: Übersicht über die Lage, Endteufe und Verfilterung der Bohrungen im Untersuchungsgebiet Heselbach

Bohrung	Rechtswert	Hochwert	Höhe [ü NN]	Endteufe [m u GOK]	Filterstrecke [m u GOK] von bis		
HB01-02	4514027	5461927	392,38	9,40	2,3	8,3	Keuper- bohrungen = Anstrom
HB02-02	4513911	5462061	393,48	11,00	4,3	10,3	
HB08-02	4513823	5461933	388,13	5,00	1,3	4,3	
HB03-02	4513829	5461976	387,44	6,00	2,2	5,2	Nordfeld- bohrungen = uranhaltiger tertiärer Rinnenrand
HB04-02	4513814	5461983	386,48	8,00	1,7	6,7	
HB05-02	4513796	5461992	385,72	11,40	3,3	8,3	
HB06-02	4513809	5461974	386,94	6,90	0,9	5,9	
HB11-03	4513811	5461974	386,95	2,65	0,9	1,9	
HB07-02	4513772	5461973	386,16	7,00	1,8	5,8	
B01-99	4513789	5461976	386,38	6,00	2	5,0	
B02-99	4513771	5461981	386,17	7,95	4	6,0	
B03-99	4513758	5461986	385,89	10,30	6	9,0	
HB09-02	4513679	5461823	385,37	8,50	1,5	6,5	Ostfeld
HB10-02	4513265	5461990	376,63	13,00	4	11,0	Abstrom

4 Experimentelle Untersuchungen

Die in Kapitel 4 vorgestellten experimentellen Untersuchungen liefern die Datengrundlage für die anschließende Modellentwicklung zweier Uran-Transportszenarien sowie die Bewertung der Lokation als potentieller NA-Standort.

Die wichtigsten Untersuchungsmethoden und deren Ergebnisse werden in den folgenden fünf Unterkapiteln

- Sedimentcharakterisierung
- Chemische Gesteinsanalytik
- Charakterisierung der vorliegenden Uranphasen
- Hydrologische und hydrogeologische Untersuchungen
- Radiometrische Untersuchungen

betrachtet. Im Anschluss erfolgt für das Untersuchungsgebiet eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse in Form einer Gebietscharakterisierung.

Bereits an dieser Stelle wird auf die beiliegende CD-Rom verwiesen. Detaillierte Vorgehensweisen und Messergebnisse sind dort neben den erstellten Bohrprofilen dem Anhang zu entnehmen, sofern sie nicht im Text erläutert sind.

4.1 Sedimentcharakterisierung

Die **sedimentologischen Untersuchungen** beschreiben in erster Linie petrophysikalische Eigenschaften und sind in Hinblick auf die Ermittlung der Gesteinsdurchlässigkeiten und nutzbaren Porenvolumina für die Betrachtung der Transportprozesse in Heselbach von Wichtigkeit.

4.1.1 Hydraulische Durchlässigkeiten

Eine Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeiten (K_f -Werte) der Sedimente erfolgte durch die Kombination von Gelände- und im Labor durchgeführter Untersuchungsmethoden. Vorort wurden sowohl Slug & Bail Tests, als auch ein Kurzpumpversuch durchgeführt. Im Labor erfolgte eine zusätzliche Bestimmung mittels Korngrößenverteilungskurven bei sandigen Proben bzw. der Ermittlung der spezifischen Permeabilität an tonhaltigem Material.

Bestimmung des K_f -Wertes mit Hilfe von Slug & Bail Tests

In Grundwassermessstellen, deren Filterverrohrung vollständig unterhalb des Grundwasserdruckspiegels lag, wurden Slug & Bail Tests durchgeführt. Dazu wurde ein normierter Slug-Körper von 1 m Länge in das Bohrloch eingebracht und die Veränderung des Druckspiegels über die Zeit verfolgt. Die Auswertung nach der Methode von Bouwer & Rice (1976) ergab für den Keupersandstein einen K_f -Wert von $1,54 \cdot 10^{-5}$ m/s. Durchlässigkeitsbeiwerte in den vertonten Braunkohlehorizonten variieren im Bereich von $1,1 \cdot 10^{-6}$ und $6,8 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Bestimmung des K_f -Wertes mit Hilfe von Korngrößenanalysen

Die Korngrößenverteilung der Keupersande wurde mit Hilfe einer kombinierten Sieb- und Schlämmanalyse ermittelt (DIN 18123). Dabei wurden die Korngrößen der einzelnen Fraktionen des grobkörnigen Anteils ($> 0,125$ mm) durch Siebung, die des Feinkornanteils ($< 0,125$ mm) mittels Schlämmanalyse erfasst. Abb. 13 macht an zwei Proben der Bohrung HB08-02 deutlich, dass der überwiegende Kornanteil (82 % bzw. 77 %) aus sandigem Material besteht. 8 % bzw. 5 % sind der Schlufffraktion und 10 % der Tonfraktion zuzuordnen. Daraus resultieren ungleichförmige Körnungslinien, die eine schlechte Sortierung der Sedimente anzeigen.

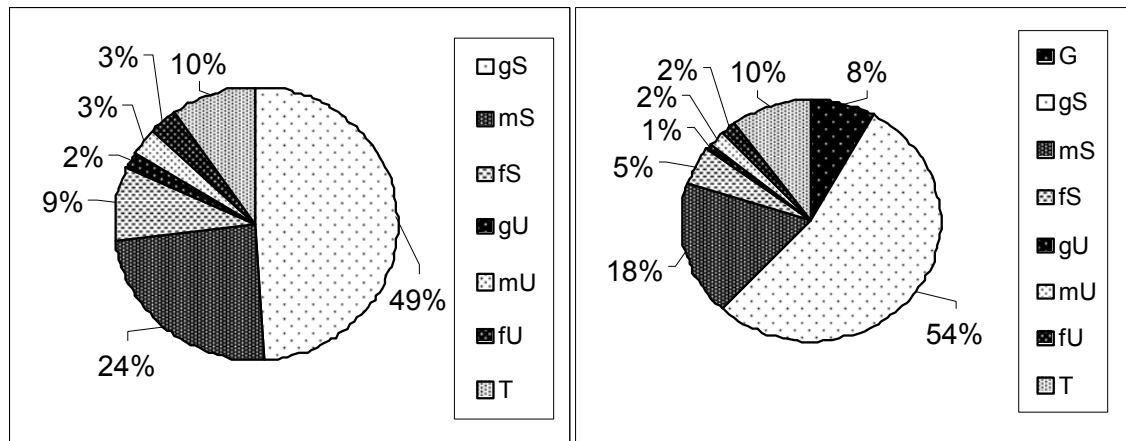


Abb. 13: Korngrößenverteilung der Keuperprobe HB08-02/2,10-2,20 (links) und HB08-02/4,40-4,45 (rechts).

Aufgrund des großen Ungleichförmigkeitsgrades der Heselbacher Keuperproben (Abb. 14) von $U > 145$ ist eine einfache Berechnung des K_f -Wertes nach der Formel von Hazen nicht möglich. Zur Berechnung wurde die von Beyer (1964) erstellte abgewandelte Formel angewendet (Gl. 3), die unterschiedliche Ungleichförmigkeitsgrade durch variierende Proportionalitätsfaktoren C berücksichtigt. Für $U > 20$ gilt:

$$K_f = 0,006 \cdot (d_{10} [mm])^2 \cdot [m/s] \quad (\text{Gl. 3})$$

mit: d_{10} = Korndurchmesser [mm] bei 10%igem Gewichtsanteil

Für den Keupersandstein des Untersuchungsgebietes ergeben sich daraus K_f -Werte zwischen $1,8 \cdot 10^{-6}$ und $6 \cdot 10^{-8}$ m/s.

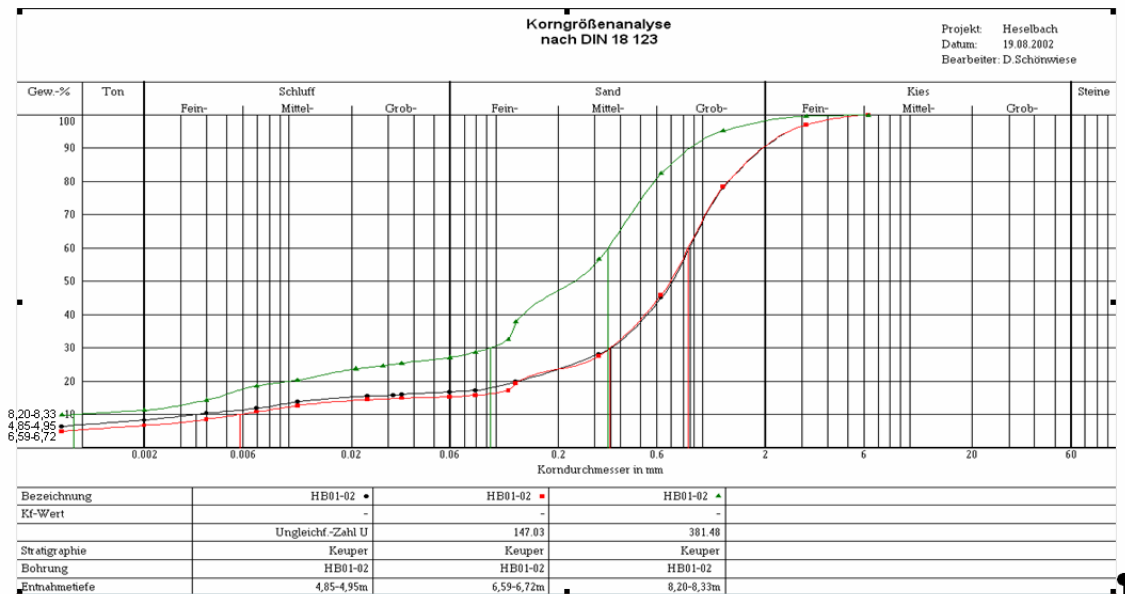


Abb. 14: Korngrößenverteilung der Keuperproben aus Bohrung HB01-02.

Bestimmung des K_f -Wertes mit Hilfe der spezifischen Permeabilität

Am Bohrkernmaterial des vertonten Braunkohlehorizontes der Bohrung HB11-03 (Abb. 15) erfolgte im Labor die Bestimmung der spezifischen Permeabilität.



Abb. 15: Für die spezifische Permeabilitätsmessung ausgewähltes Probenmaterial der Bohrung HB11-03; Tiefe 1,00-1,035 m; rechts wassergesättigte Probe nach Durchführung des Versuches.

Eine vertikale Stechprobe wurde mit einer Länge von 39 mm und einem Durchmesser von 50 mm gewonnen. Vor Einbau der Sedimentprobe in die Messapparatur erfolgte mit Hilfe eines angepassten Platzhalters, sowie einer Jacket-Ummantelung eine Stabilisierung der Probe. Nach Einbau in die Durchflusszelle wurde die Probe einem äußeren Manteldruck ausgesetzt. Aufgezeichnet wurde die Durchflussmenge [$\text{cm}^3/\text{min.}$], welche in regelmäßigen Abständen durch Gewichtsbestimmungen ermittelt wurde. Weitere technischen Angaben zu diesem Versuch sind dem Anhang der beiliegenden CD-ROM zu entnehmen.

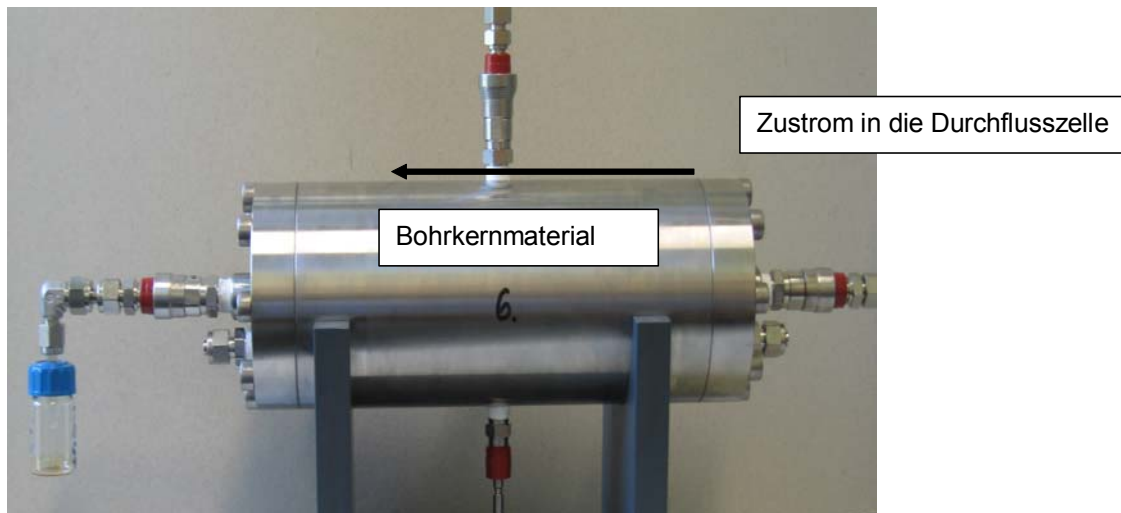


Abb. 16: Messapparatur zur Bestimmung der spezifischen Permeabilität an Sedimentproben.

Bei der Permeabilität handelt es sich um eine gesteinspezifische Konstante, welche die Poreneigenschaften eines Gesteins unabhängig vom vorliegenden Fluid beschreibt (Hölting 1996). Sie wird als k bezeichnet und mit der Einheit Darcy [D] angegeben. Unter Einbeziehen der Fluideigenschaften (Dichte, Viskosität, Temperatur) sowie der Porenausbildung der leitenden Schicht ergibt sich die tatsächliche Durchlässigkeit eines Gesteins. Nach Langguth & Voigt (2004) bzw. Todd (1959) besteht für die Umrechnung der Permeabilität in K_f -Werte [m/s] ein linearer Zusammenhang. Wichtige Grundwasserparameter des verwendeten Grundwassers, sowie die daraus errechneten vertikalen Durchlässigkeitsbeiwerte für die Heselbacher Braunkohleprobe sind in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8: Grundwasser-Parameter (Temperatur; dynamische Viskosität, Dichte) sowie die ermittelten K_f -Werte für die untersuchte Braunkohleprobe der Bohrung HB11-03.

Zeit [h]	GW-Parameter			K_f -Wert [m/s]
	T [°C]	μ [Pas]	σ [g/cm ³]	
0	20	$9,69 \cdot 10^{-04}$	0,9984	$7,26 \cdot 10^{-07}$
30				$6,12 \cdot 10^{-09}$
75				$2,89 \cdot 10^{-09}$

Zu Beginn des Versuches lag die Probe nicht vollständig wassergesättigt vor. Nach 75 h erreichte das Sediment eine vollständige Aufsättigung und einen konstanten Wert für die hydraulische Durchlässigkeit von $2,89 \cdot 10^{-9}$ m/s.

Die Ergebnisse aller durchgeführten Untersuchungen und die daraus resultierenden K_f -Werte sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Zusammenfassung der im Gelände und Labor ermittelten K_f -Werte [m/s] unterschiedlicher Sedimentschichten in Heselbach.

Methodik/ Lithologie	Gelände		Labor	
	Kurzpump- versuch ¹	Slug and Bail Test ²	Korngrößen- verteilung ³	Permeabilitäts- messung
Braunkohle	-	$1 \cdot 10^{-6}$ - $6,8 \cdot 10^{-7}$	-	-
Braunkohlenton	-	$1 \cdot 10^{-6}$ - $6,8 \cdot 10^{-7}$	-	$2,89 \cdot 10^{-9}$
Keupersandstein	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-8}$	-

¹⁾ Auswertung mit Hilfe der Wiederanstiegskurve nach Theis

²⁾ Auswertung nach der Methode von Bouwer & Rice

³⁾ Berechnung erfolgte nach der Methode von Beyer

4.1.2 Abschätzung der effektiven Porenvolumina

Der Hohlraum zwischen Gesteinskomponenten, der für die Wasserbewegung zur Verfügung steht, wird als effektives oder nutzbares Porenvolumen (n_e) bezeichnet. Er ist abhängig von der jeweiligen Kornzusammensetzung, Kornform und Lagerungsdichte des Sedimentes und nimmt mit feiner werdender Korngröße aufgrund der zunehmenden Adhäsion der Wassermoleküle ab (Matthes & Ubell 2003).

Tab. 10: Übersicht über effektive Porenvolumina n_e [%] in Sedimenten (aus Hölting 1996) mit Zuordnung der Heselbacher Sedimentproben.

Sedimente	n_e [%]	Zuordnung der Heselbacher Sedimente
Ton	< 5	Liegendton; vertonte Braunkohle (5 %)
Feinsand	10-20	Braunkohle (5-20 %) Hangendtertiär (10-25 %) Burgsandstein (10-30 %)
Mittelsand	12-25	
Grobsand	15-30	
kiesiger Sand	16-28	im Untersuchungsgebiet nicht vorhanden
Feinkies	15-25	
Mittelkies	14-24	

4.2 Chemische Gesteinsanalytik

Bei der chemischen Gesteinsanalytik lag der Fokus neben der Bestimmung der Hauptelementzusammensetzung insbesondere auf der Verteilung der Uran- und Thoriumkonzentrationen innerhalb der Sedimente.

Die Probenauswahl für die chemische Analytik stützte sich auf das Ergebnis der vorab durchgeführten Gamma-Scannung der Bohrkerns (Anhang CD Rom) und der sich daraus ergebenden Uranverteilung. Mit Hilfe eines tragbaren Szintillometers wurde die γ -Emissionslinie des ^{214}Bi -Isotopes (bei 609 keV), dessen Nachweisbarkeit eine hohe Empfindlichkeit aufwies, erfasst. ^{214}Bi ist ein Nuklid der ^{238}U -Zerfallreihe und war aufgrund des starken, ungestörten Signals für die Messung besonders geeignet.

Die Auswertungen der Gamma-Scannung zeigen in zwei deutlich zu unterscheidenden Peaks eine Urananreicherung, wie Abb. 17 am Beispiel der Bohrungen HB11-03 und HB07-02 verdeutlicht. Die obere Uran-Anreicherung liegt innerhalb des Braunkohlehorizontes, eine weitere ist im unterlagernden Tonhorizont identifizierbar.

Die Probendicke variierte zwischen 2 und 4 cm. Neben Proben aus den ermittelten Gammahorizonten wurden auch Referenzproben aus Horizonten ohne Gammaaktivität für die detaillierte chemische Gesteinsanalytik ausgewählt. Keuper-, Aufschüttungs- und Hangendtertiärmaterial wurden ebenfalls analysiert.

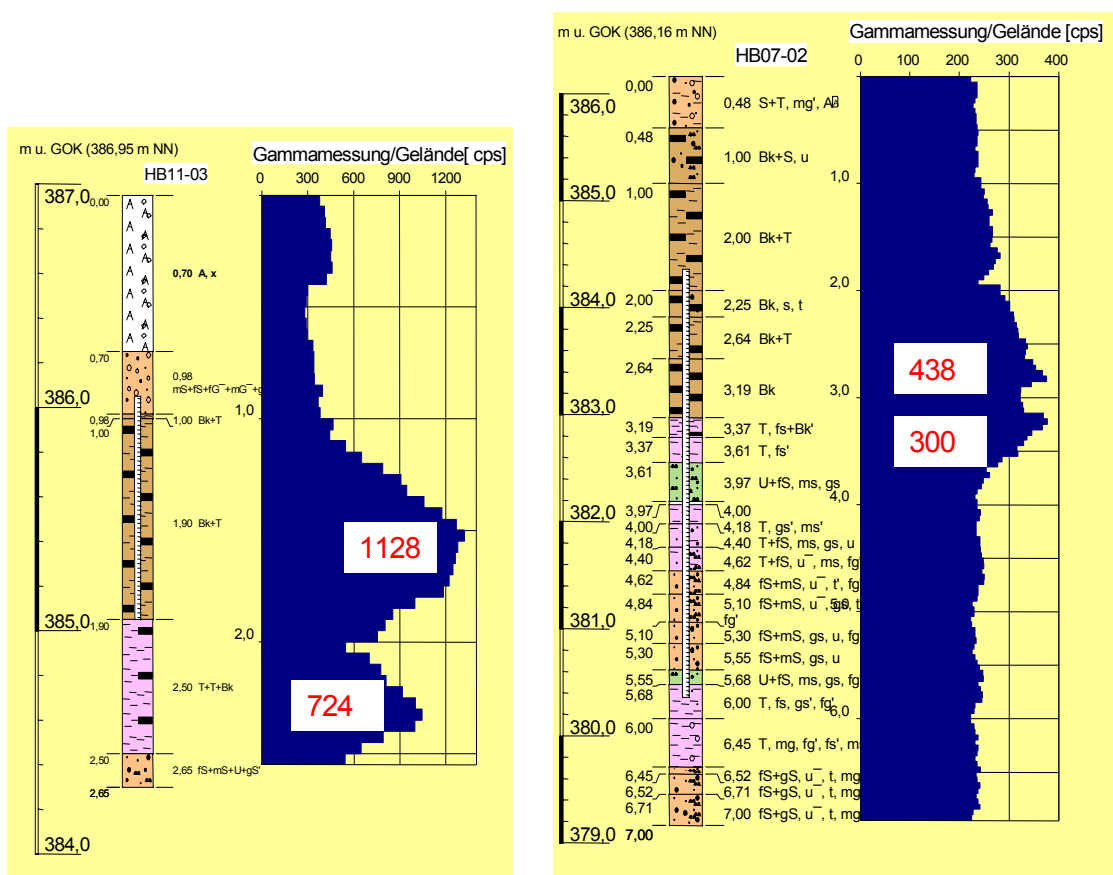


Abb. 17: Geologische Profile der Bohrungen HB11-03 und HB07-02 mit Gamma-counts [cps] und der aus der ICP-MS Analytik ermittelten Urankonzentrationen (rot, in ppm).

In HB11-03 wurden bis 1128 ppm U im Braunkohlehorizont und 724 ppm U im unterlagernden Ton mittel ICP-MS nachgewiesen. HB07-02, 30 m weiter in Richtung

Rinnenzentrum lokalisiert, weist trotz insgesamt deutlich niedrigerer Urangelhalte (max. 438 ppm U) ein ähnliches Verteilungsmuster auf.

4.2.1 Röntgenfluoreszenz-Analytik (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalytik handelt es sich um eine physikalische Analysemethode, die es ermöglicht, flüssige und feste Proben ohne vorherige Aufbereitung auf ihre Elementzusammensetzung hin zu untersuchen. In nur einem Messgang kann dabei die Probenzusammensetzung qualitativ und quantitativ bis zu einer Nachweisgrenze von wenigen ppm erfasst werden.

Atome, die auf geeignete Weise angeregt werden, senden elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Frequenz aus. Diese für das jeweilige chemische Element charakteristische Strahlung wird erfasst und ausgewertet.

An über 30 Proben wurde eine Gesamtgesteinsanalyse mittels RFA-Analytik durchgeführt, die einen Vergleich der Hauptbestandteile der unterschiedlichen Sedimentschichten in Heselbach ermöglicht.

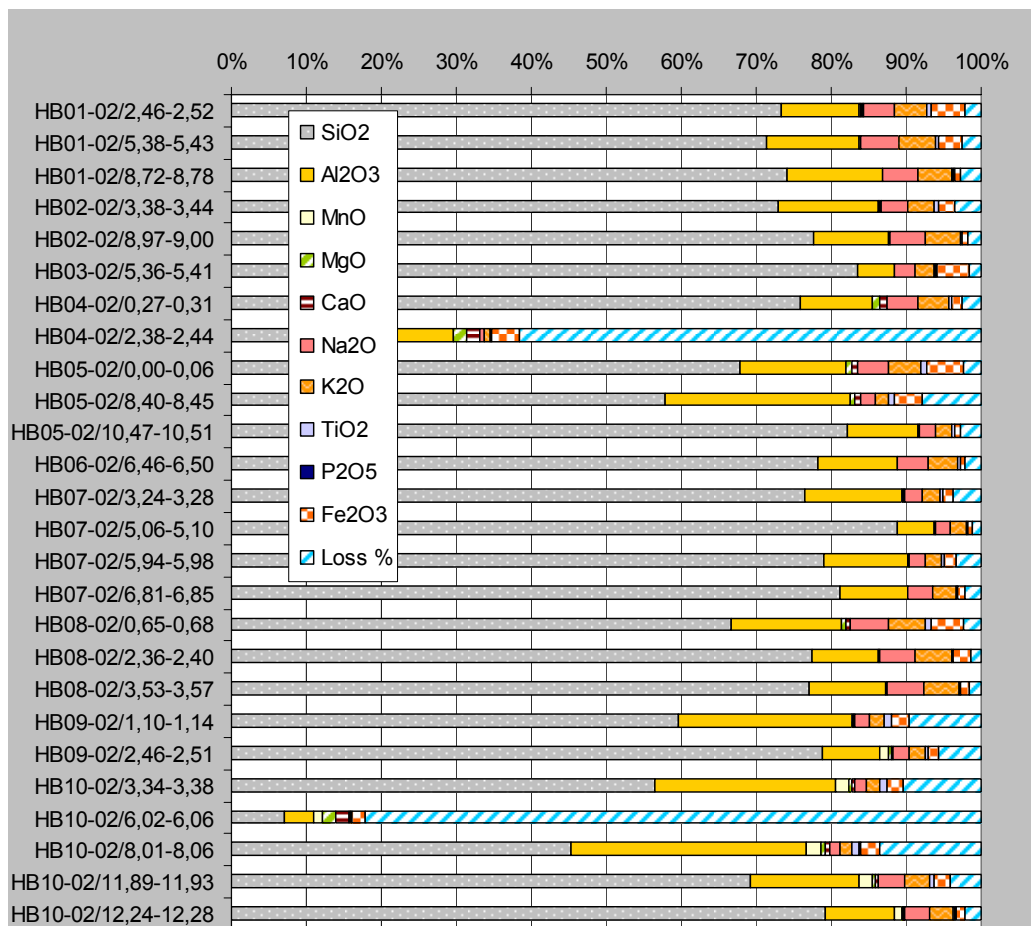


Abb. 18: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Urangelhalten zwischen 0-20 ppm.

Proben mit Urangelhalten < 20 ppm (Abb. 18) zeichnen sich durch besonders hohe SiO_2 -Anteile (46-90 %) aus. Es handelt sich dabei in erster Linie um Material aus dem Keupersandstein und dem Hangendtertiärbereich. Der Al_2O_3 -Anteil variiert zwischen 4,9-32,5 % und bildet somit den zweithäufigsten Sedimentbestandteil. Ausnahmen stellen zwei Proben aus dem Braunkohlehorizont dar (HB04-02 und HB10-02). In diesen Proben dominiert mit 63 % bzw. 85 % der leicht flüchtige Wasser- und Gasanteil (Loss).

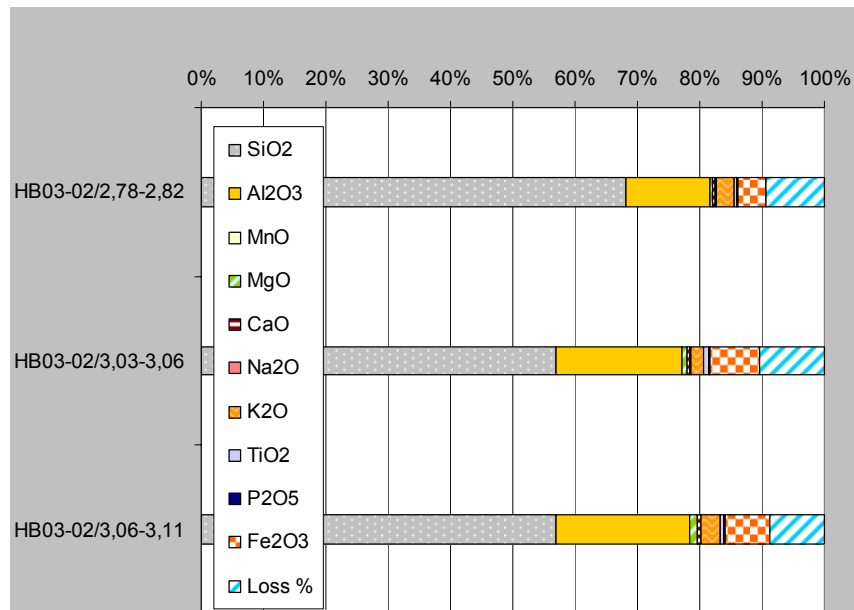


Abb. 19: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Uragehalten zwischen 200-400 ppm.

Die RFA-Ergebnisse von Proben mit einem Uragehalt zwischen 200 und 400 ppm sind in Abb. 19 dargestellt. In diesen tonigen Proben ist der Fe_2O_3 -Gehalt mit max. 8,1 % des Gesamtanteils deutlich höher als in allen anderen Proben. Röntgenanalysen (Kap. 4.2.5) an Proben aus dieser Sedimentschicht haben die Anwesenheit von Pyrit und Markasit nachgewiesen.

Die am stärksten mit Uran angereicherten Sedimente (> 400 ppm, Abb. 20) weisen hohe Konzentrationen (30-50 %) flüchtiger Bestandteile auf. Dementsprechend gering (< 45 %) ist der ermittelte SiO_2 -Gehalt. Ebenfalls auffällig niedrig ist der ermittelte Fe_2O_3 -Anteil, der max. 2,5 % der Gesamtgesteinszusammensetzung ausmacht.

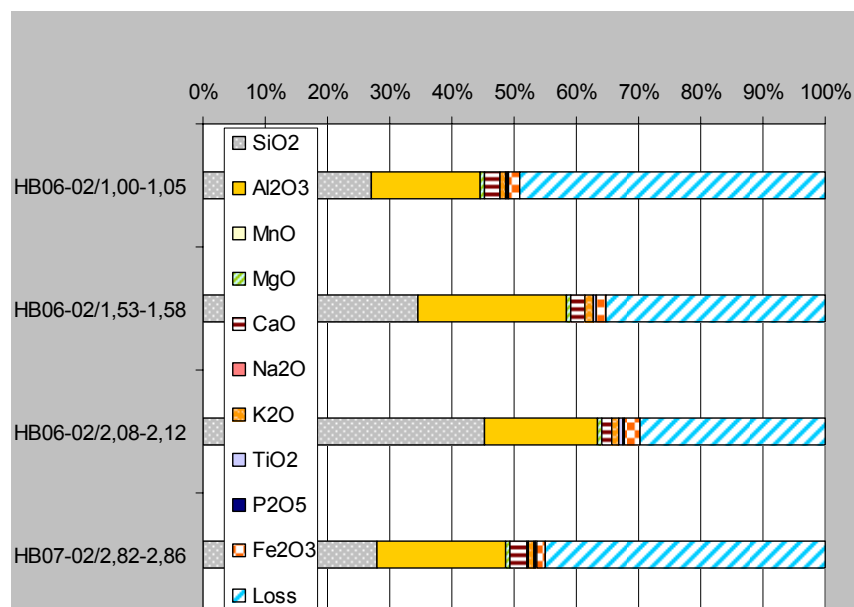


Abb. 20: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Uragehalten > 400 ppm.

4.2.2 Inductive coupled plasma (ICP)-Analytik

Für die ICP-Analytik wird die Gesamtprobe mit Hilfe eines Flusssäure-Perchlorsäure-Druckaufschlusses komplett in Lösung gebracht und die einzelnen Elemente in einem ICP-Massenspektrometer (Micromass Platform) detektiert. Korrelationen ausgewählter Elemente zueinander werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Die Gehalte der Spurenelemente Uran und Thorium sind in Tab. 11 wiedergegeben.

Tab. 11: Uran- und Thoriumgehalte der Gesamtgesteinsanalysen aus Heselbach.

Bohrung	Probenteufe [m]	²³⁸ U [ppm]	²³² Th [ppm]	Bohrung	Probenteufe [m]	²³⁸ U [ppm]	²³² Th [ppm]
HB01-02	2,46-2,52	3,4	20,3	HB06-02	2,81-2,85	54,0	12,3
	5,38-5,43	3,0	20,2		6,46-6,50	5,1	14,0
	8,72-8,78	2,2	15,9	HB07-02	1,68-1,72	72,6	10,2
HB02-02	3,38-3,44	4,2	17,0		2,77-2,78	375,0	10,6
	8,97-9,00	1,4	6,4		2,82-2,86	437,7	7,5
HB03-02	2,77-2,78	375,0	12,9		3,00-3,02	394,0	11,9
	2,78-2,82	367,6	10,4		3,22-3,24	300,0	24,9
	2,96-2,99	166,3	13,2		3,24-3,28	95,1	17,5
	3,02-3,03	738,0	9,4		3,24-3,28	16,9	11,1
	3,03-3,06	324,2	16,8		5,06-5,10	4,3	6,0
	3,06-3,11	345,1	10,0		5,94-5,98	4,7	8,7
	5,36-5,41	17,9	6,5		6,81-6,85	3,3	4,6
HB04-02	0,27-0,31	2,4	23,4	HB08-02	0,65-0,68	3,1	102,8
	2,38-2,44	8,4	4,5		2,36-2,40	2,5	11,0
	7,48-7,52	23,1	11,4		3,53-3,57	1,6	6,1
	7,61-7,66	20,7	6,2	HB09-02	1,10-1,14	3,9	10,1
HB05-02	0-0,06	4,1	88,0		2,46-2,51	3,0	12,6
	6,42-6,46	58,8	15,0	HB10-02	3,34-3,38	4,1	10,3
	8,40-8,45	6,0	13,2		6,02-6,06	3,2	2,4
	10,47-10,51	8,8	8,8		8,01-8,06	4,7	11,2
HB06-02	1,00-1,05	722,0	7,7		11,89-11,93	3,2	18,1
	1,05-1,055	767,0	4,5		12,24-12,28	1,7	9,8
	1,53-1,58	485,3	7,2	HB11-03	1,51-1,54	1127,8	9,6
	2,07-2,08	429,0	12,3		2,34-2,37 (hell)	559,7	14,9
	2,08-2,12	446,3	23,9		2,34-2,37 (bn)	501,3	21,7
	2,80-2,81	45,2	9,9		2,34-2,37 (sw)	1111,4	37,6

Grau unterlegt = Daten zur Berechnung der geogenen Hintergrundkonzentration.

Die in Tab. 11 grau unterlegten Uran- und Thoriumgehalte sind zur Festlegung der geogenen Hintergrundkonzentration geeignet, da sie dem in unmittelbarer Umgebung anstehendem Keupersandstein bzw. den nicht mit Uran angereicherten tertiären Sedimenten der Bohrungen HB09-02 und HB10-02 entnommen wurden.

Bezogen auf die geogene Hintergrundkonzentration ergibt sich für Uran ein maximaler Anreicherungsfaktor von 302 in der Bohrung HB11-03 (Tab. 12). Ebenfalls hohe Anreicherungen (208, 201) wurden in Bohrung HB06-02 und HB03-02 festgestellt. Dabei variiert der Urangehalt im cm-Bereich (Beispiel 3,02-3,11 m (Abb. 21)) und muss demzufolge auf kleinströmige Eh/pH-Wechsel innerhalb der Gesteinsschichten oder auf lokale Anwesenheit fixierend wirkenden Materials zurückgeführt werden. Da das Uran nicht nur am Rand, sondern auch im Inneren dieser Tonlage angereichert wurde, müssen kleinströmige Mikrostrukturen den Wasser- und/oder Gastransport durch dieses Tonpaket zulassen. Diffusionsprozesse sind neben dem Durchstrom des Grundwassers ebenso denkbar und können im Laufe der Zeit eine merkliche Urananreicherung bewirken.

Tab. 12: Maximale Anreicherungsfaktoren für Uran und Thorium in Sedimentproben aus Heselbach bezogen auf den regionalen Hintergrundwert.

Bohrung		Max. Anreicherungsfaktor	
		U	Th
HB01-02	Anstrom	1,3	1,5
HB02-02		1,6	1,2
HB08-02		1,2	7,4
HB03-02	Tertiärer Rinnenrand	200,5	1,0
HB04-02		6,3	1,9
HB05-02		16,0	7,1
HB06-02		208,4	1,9
HB07-02		118,9	2,0
HB11-03		302,0	3,0
HB09-02	Abstrom	1,1	1,0
HB10-02		1,3	1,5



Abb. 21: Bohrkernmaterial der Bohrung HB03-02 3,00m-3,30m mit den ermittelten Urangelhalten [ppm].

Durch die Ermittlung von linearen Korrelationskoeffizienten werden gemeinsame geochemische Eigenschaften verschiedener Elemente deutlich. Der Korrelationskoeffizient nach Pearson ist eine dimensionslose Zahl zwischen -1 (negative Korrelation) und +1 (positive Korrelation) und beschreibt den linearen Zusammenhang zweier Merkmale bzw. Elemente zueinander. Nimmt der Korrelationskoeffizient den Wert 0 an, stehen die betrachteten Wertepaare in keinem linearen Verhältnis. Für eine Korrelationsanalyse wurden die Proben aus Heselbach hinsichtlich ihrer Lithologie bzw. ihrer Lage unterschieden. Es erfolgte eine Unterteilung in sandige Proben (25), reine Tonproben (29) und braunkohlehaltige Proben (25) (Tab. 13).

Die aufgelisteten Korrelationskoeffizienten zeigen für die Proben aus sandigem Material eine deutliche Korrelation des Urans mit Phosphor (0,83). Dies deutet darauf hin, dass Uran im Liefergebiet an Apatit gebunden vorliegen könnte; dem widerspricht allerdings der negative Korrelationskoeffizient für Calcium (-0,06). In den Ton- und Braunkohleproben korreliert Uran erwartungsgemäß am besten mit den Elementen Magnesium, Aluminium und Calcium, in den reinen Tonproben zusätzlich mit Mangan.

Tab. 13: Korrelationskoeffizienten der Hauptelemente mit Total Organic Carbon (TOC) und Uran der Sedimentproben aus Heselbach.

Proben- anzahl	Sandproben		Tonproben		Braunkohleproben	
	25		29		25	
	TOC	U	TOC	U	TOC	U
Al	-0,33	-0,30	0,04	0,24	-0,60	0,56
Ca	0,12	-0,06	-0,05	0,38	0,39	0,46
Na	0,07	0,41	-0,01	0,004	-0,34	0,19
K	-0,47	-0,36	-0,17	-0,05	-0,96	0,04
Mg	-0,17	-0,20	-0,2	0,68	-0,39	0,62
Ti	-0,09	-0,13	0,02	0,32	-0,78	0,30
Fe _{ges}	-0,13	0,59	-0,23	0,36	-0,45	-0,05
Fe(II)	n.b.	n.b.	0,88	0,65	0,13	0,44
Mn	-0,17	0,05	-0,25	0,65	-0,47	0,01
P	-0,09	0,83	-0,22	0,10	0,01	0,37

n.b.= nicht bestimmt

Die Spurenelementanalytik der Ton- und Braunkohleproben ergab für nahezu alle Spurenelemente eine positive Korrelation mit Uran (Abb. 22). Mit einem Spitzenwert von 183,7 ppm in Probe HB06-02/2,06 wurde für Chrom im braunkohlehaltigen Sediment von Heselbach eine verstärkte Anreicherung festgestellt. Uran und Chrom korrelieren in diesen (0,74) und in den Tonproben (0,44) miteinander; im Sandstein ist dagegen keine Korrelation (0,02) feststellbar.

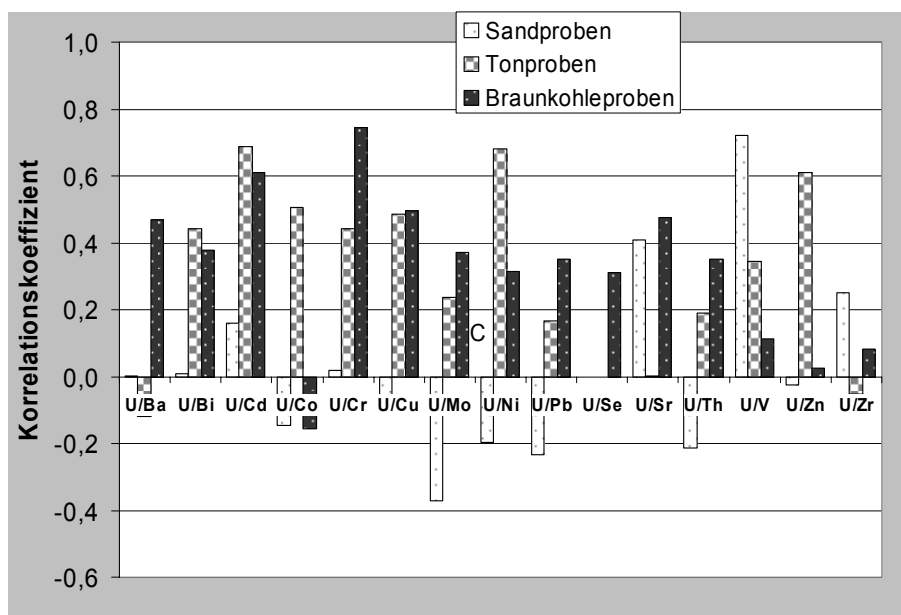


Abb. 22: Korrelationskoeffizienten von Uran mit Spurenelementen der Sedimentproben aus Heselbach.

In Abb. 23 sind die TOC/U-Korrelationskoeffizienten für unterschiedliche Bohrungen dargestellt. Es wird deutlich, dass im An- und Abstrombereich des Untersuchungsgebietes kein (-0,04) bzw. ein negativer (-0,99) linearer Zusammenhang zwischen den betrachteten Parametern besteht. Im uranhaltigen tertiären Rinnenbereich dagegen wird eine gute bis sehr gute Korrelation (0,85-1,00) erzielt.

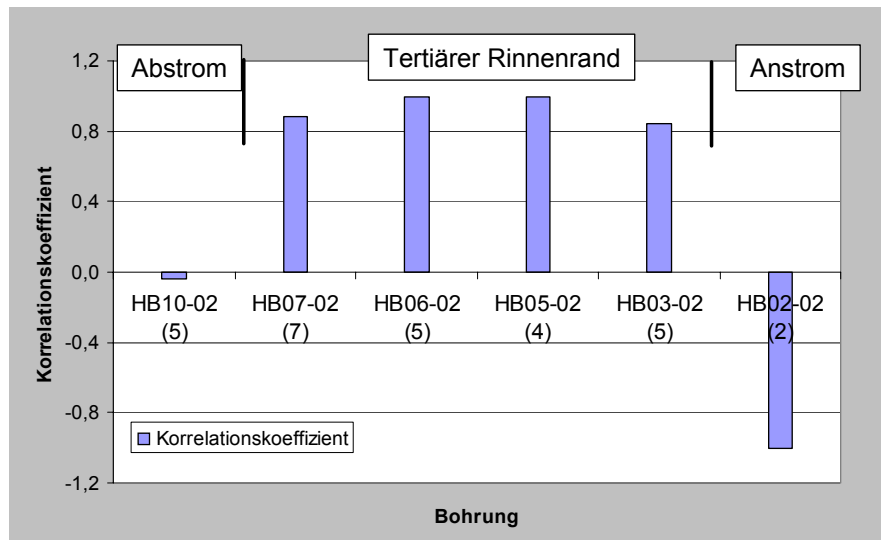


Abb. 23: TOC/U-Korrelationskoeffizienten von Proben unterschiedlicher Bohrungen. In Klammern ist die Probenanzahl angegeben.

Ergänzend zu den Gesamtgesteinsanalysen wurde an 12 ausgewählten Proben zusätzlich der zweiwertige Eisen (Fe II)- und der Sulfid- (S^{2-})gehalt analysiert. Für die Fe(II)-bestimmung wurde das Sediment in Stickstoff-Atmosphäre unter Zugabe von H_2SO_4 einem Flusssäure-Aufschluss unterzogen und anschließend in gesättigter Borsäure aufgenommen. Das Fe(II) wurde in den Bipyridinkomplex überführt und photometrisch erfasst. Die Gesamteisenbestimmung erfolgte mittels RFA-Analytik. Entsprechend der unterschiedlichen Analyseverfahren, sowie der Probeninhomogenität kommt es zu geringen Abweichungen, so dass sich rechnerisch in einigen Proben Fe(II)-Anteile $> 100\%$ ergeben. Alle Ergebnisse sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Tab. 14: Übersicht über Eisen- und Urangelhalte ausgewählter Sedimentproben.

Bohrung	Teufe [m]	Fe _{ges} [Gew. %]	Fe (II) [Gew. %]	Fe(II) in [Gew. %] von Fe _{ges}	U [ppm]
HB02-02	3,38-3,44	1,50	0,14	9,30	4,2
HB03-02	2,78-2,82	3,22	2,23	69,42	368,0
	3,03-3,06	5,63	1,15	20,36	324,0
HB04-02	3,06-3,11	4,97	1,23	24,80	345,0
	7,48-7,52	4,24	0,23	5,50	23,1
HB05-02	6,42-6,46	5,68	1,25	22,04	58,8
	8,40-8,45	2,55	0,65	25,49	6,0
HB06-02	2,08-2,12	1,76	1,79	101,84	446,0
	2,81-2,85	4,59	0,20	4,40	54,0
HB07-02	2,82-2,86	1,08	1,09	101,03	438,0
	3,24-3,26	1,33	0,91	68,44	95,1
	3,26-3,28	0,99	0,23	22,86	16,9
HB10-02	6,02-6,06	1,19	1,27	106,56	3,2
	8,01-8,06	1,89	1,62	86,03	4,7

mit Fe_{ges}= Gesamteisen

Ein Zusammenhang zwischen reduziert vorliegenden Eisenphasen mit erhöhten Urangelhalten wird aus Abb. 24 ersichtlich.

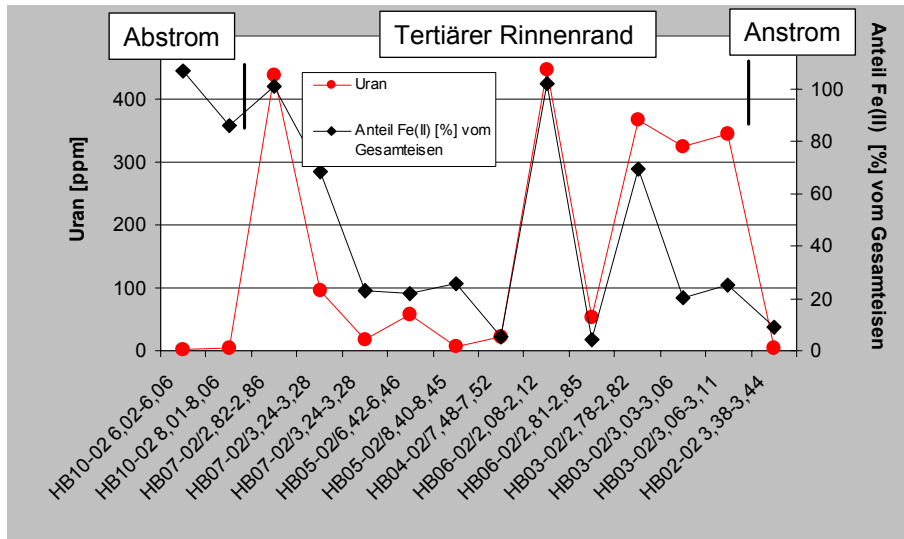


Abb. 24: Korrelation Fe(II) [Gew. %] vom Gesamteisen mit Uran [ppm].

Bohrungen, die sich innerhalb des tertiären Rinnenrandbereiches befinden und in denen Eisen zu 100 % reduziert vorliegt (HB06-02 und HB07-02), weisen sehr hohe Urankonzentrationen auf. Allerdings ist das reduzierende Milieu kein alleiniges Kriterium für eine Uranakkumulation. Auch in Sedimenten, die nur 20-70 Gew. % Fe(II)-Anteil aufweisen (HB03-02) ist Uran deutlich angereichert. Insgesamt ergibt sich für die tertiären Rinnenrandproben ein hoher U/Fe(II) Korrelationsfaktor von 0,74. Mögliche Prozesse, die diese Korrelation erklären könnten, sind zum einen eine Reduktion des U(VI) zu U(IV) und eine anschließende Mitfällungsreaktion (Kopräzipitation) an FeS₂-Mineralen (Pyrit, Markasit), Sorptionsprozesse an diesen Mineralen oder eine rein zufällige Koexistenz dieser Elemente.

Zur Bestimmung des Sulfatgehaltes (SO₄²⁻) wurde an allen 12 Proben ein S 4-Extraktionsaufschluss durchgeführt. Dafür wurde 1g der Probe mit 10ml H₂O versetzt, 24h geschüttelt und anschließend < 0,2µm filtriert. Der Gehalt an Gesamtschwefel (S_{ges.}) ergibt sich durch Messungen nach Durchführung eines Vollaufschlusses (HF, HClO₄, HNO₃). Analysiert wurde mittels ICP-OES. Aus der Differenz S_{ges.}-SO₄²⁻ errechnet sich der Sulfidgehalt (S²⁻) der Probe.

Die ermittelten Gehalte von Sulfid und Sulfat sind in Abb. 25 den Urangelhalten gegenübergestellt. Die Abbildung macht deutlich, dass Proben mit erhöhten Sulfat- oder Sulfidgehalten nicht zwingend hohe Urangelkonzentrationen beinhalten. Umgekehrt, findet man die höchsten Urangelhalte in Proben, die verhältnismäßig wenig Schwefelanteile aufweisen.

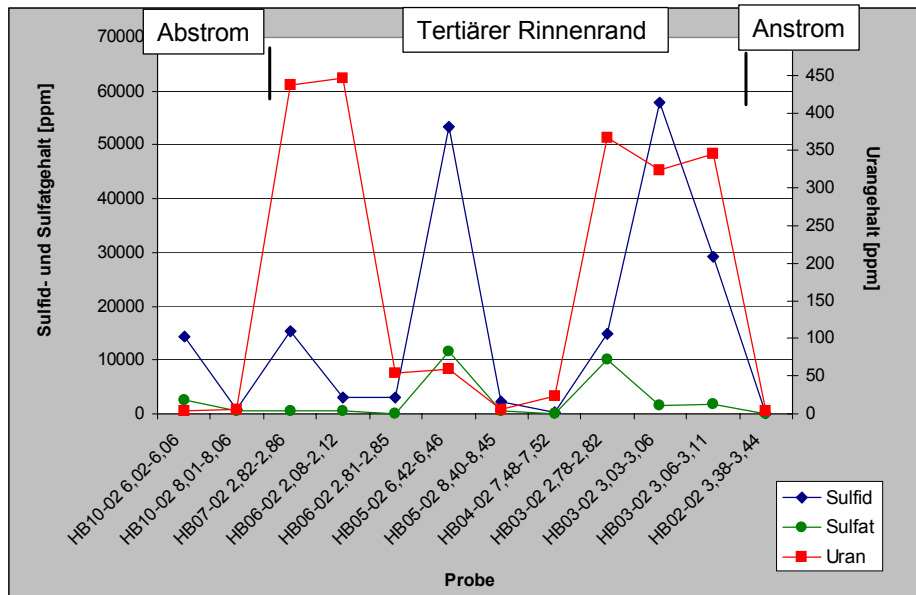


Abb. 25: Sulfid-, Sulfat- und Urangehalte [ppm] Heselbacher Sedimentproben.

Die Korrelationsanalyse von Uran mit Schwefel zeigt dementsprechend unabhängig vom Oxidationszustand des Schwefels (Tab. 15) keinen positiven Trend.

Tab. 15: Korrelationskoeffizienten der redoxsensitiven Elemente Eisen und Schwefel mit Uran in tertiären Rinnenrandproben aus Heselbach.

	Fe _{ges}	Fe(II)	Fe(III)	S _{ges.}	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	U
Fe _{ges}	-	-0,01	0,89	0,81	0,85	0,16	0,22
Fe(II)	-0,01	-	-0,47	0,42	0,31	0,72	0,74
Fe(III)	0,89	-0,47	-	0,52	0,61	-0,20	-0,15
S _{ges.}	0,81	0,42	0,52	-	0,99	0,67	-0,22
S ²⁻	0,85	0,31	0,61	0,99	-	0,55	-0,19
SO ₄ ²⁻	0,16	0,72	-0,2	0,67	0,55	-	-0,28

mit Fe_{ges}= Gesamteisen, S_{ges}= Gesamtschwefel

Eine Adsorption oder Kopräzipitation von Uran an/mit FeS₂-Mineralen kann aus diesem Grund bereits an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Uran und Fe(II) liegen zwar im reduzierenden Milieu gemeinsam vor, bilden aber keine gemeinsame Phase.

Vielmehr ist davon auszugehen, dass in vertonten, ruhigen Randbereichen der tertiären Rinne ein geeignetes Milieu für die Bildung von Pyrit/Markasit vorgeherrschte bzw. heute noch vorherrscht. Vermutlich wurde das Uran unabhängig davon mit dem Grundwasser antransportiert und gelangte entsprechend der Wegsamkeiten in die jeweiligen Sedimentabschnitte.

Eine detaillierte Auswertung der redoxsensitiven Elemente Eisen und Schwefel lässt die unterschiedliche Verteilung der Oxidationszustände dieser beiden Elemente erkennen. Während Eisen im Abstrombereich zu nahezu 100 % reduziert vorliegt, sind am unmittelbaren tertiären Rinnenrand mit einer Ausnahme nur noch 5-25 % erhalten geblieben (Abb. 26). Hier kam es in den Sedimenten zur Aufoxidation von Fe(II) zu Fe(III). Der Sulfidgehalt dagegen zeigt keine Veränderungen gegenüber den Vergleichsproben aus dem Abstrombereich und liegt im gesamten Untersuchungsgebiet zwischen 60 % und 98 % des Gesamtschwefelgehaltes.

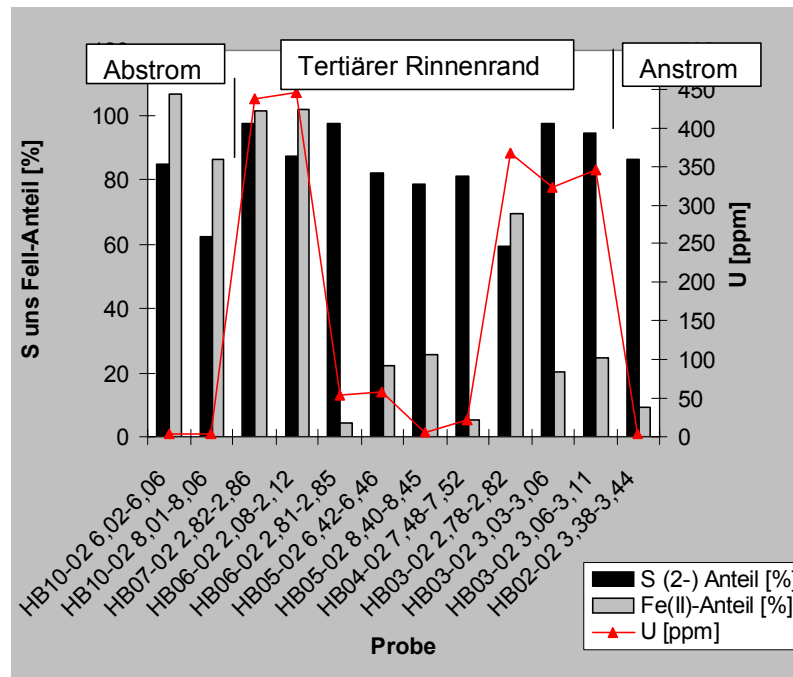


Abb. 26: Sulfid- und Fe(II)-Anteile vom Gesamtschwefel- bzw. Gesamteisenanteil [%] mit den ermittelten Urangehalten [ppm] in Sedimentproben aus Heselbach.

Die hohen Fe(III)-Anteile am tertiären Rinnenrand lassen zunächst die Vermutung zu, Uran könnte zusammen mit einer sekundär gebildeten oxidierten Eisenphase vorkommen. Tab. 15 zeigt jedoch für die Korrelation von Uran mit Fe(III) eine leicht negative Tendenz (-0,15). Eine gemeinsame Uran/Fe(III)-Phase, wie z.B. Eisenoxyhydroxid scheint demzufolge ebenso wenig wie eine Uran/Fe(II)-Phase bei der Urananreicherung in Heselbach eine wichtige Rolle zu spielen.

4.2.3 Kationenaustauschkapazität

Der Ionenaustausch ist einer der wichtigsten in Böden und Sedimenten ablaufenden Prozesse und daher maßgeblich an der Ausbildung der Milieu-Parameter beteiligt. Ein Verfahren, die Adsorption von Ionen im Sediment mengenmäßig zu erfassen, ist die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK). Dabei ist zwischen der KAK (Summe aller austauschbaren Kationen) und dem Anteil einzelner Kationen (AK) zu unterscheiden.

Generell erfolgt die Bestimmung der KAK zunächst durch die Belegung aller im Sediment vorhandenen austauschbaren Kationenplätze mit einem im Sediment nicht vorhandenen Ion (Sr oder Ba). Anschließend werden überschüssige z.B. an Kolloide gebundene Ionen durch Zugabe von destilliertem Wasser entfernt. Zur Ermittlung der KAK werden die eingesetzten Ionen durch Zugabe von Mg-Ionen zurückgetauscht. An zehn ausgewählten Proben aus Heselbach wurden die austauschbaren Ionen Ca, Mg, K und Na, sowie die potentielle Kationenaustauschkapazität bestimmt.

Tab. 16: Verwendete Elutionslösungen bei der Bestimmung der AK und KAK an Sedimentproben aus Heselbach.

Durchgang	Lauf A / Bestimmung der AK von Mg, Ca, Na, K	Lauf B / Bestimmung der KAK
Elutionsmittel	BaCl ₂ -Lösung (bei pH 8,1 gepuffert)	MgSO ₄ -Lösung
Vorgang	Adsorption von Ba-Ionen und Desorption der Kationen	Rücktausch der adsorbierten Ba-Ionen durch Mg-Ionen

Probenaufbereitung

Für die Bestimmung der AK und KAK wurde die errechnete Menge feuchte Probe (Gewicht auf Trockensubstanz bezogen = 1g) mit Quarzsand auf 5 g aufgefüllt. Das Proben-Quarzgemisch wurde in einem Achatmörser mit 30 ml Lösung versetzt und in ein 50 ml Zentrifugenglas überführt. Eine weitere Bearbeitung fand entsprechend der Vorschrift DIN ISO 13536 statt.

Ergebnisse

Die höchsten KAK-Werte wurden erwartungsgemäß in den kohlehaltigen Proben HB06-02/2,08-2,12 und HB07-02/2,82-2,86 festgestellt. Mit 89 und 87 cmol-z/kg liegen die ermittelten KAK-Werte allerdings unter den in der Literatur zitierten Angaben für organisches Material (100-500 cmol-z/kg; zitiert in Voigt 1990). Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei den Sedimentproben aus dem Heselbach Braunkohlehorizont um stark vertontes Material handelt. Kaolinit ist ein wichtiger Bestandteil der Wackersdorfer Zwischenmitteltone (Tillmann & Kirschhock 1954; Schönwiese 2004) und besitzt eine geringe KAK von 3-50 cmol-z/kg (zitiert in Voigt 1990). Die vergleichsweise hohe KAK reiner organischer Substanz wird durch Zumischung dieser Tonminerale somit deutlich herabgesetzt.

Dass es sich bei den vorliegenden Tonen hauptsächlich um das Tonmineral Kaolinit handelt, belegen neben den XRD-Analysen die ermittelten Austauschkapazitäten der reinen Tonproben HB03-02/3,03-3,11. Der KAK-Wert ist < 25 cmol-z/kg und schließt das Vorhandensein quellfähiger Tonminerale wie Montmorillonit und Vermiculit aus. Die Anwesenheit von Illit oder Allophanen (KAK 10-50 cmol-z/kg; zitiert in Voigt 1990) ist jedoch denkbar. Zur genaueren Identifikation der einzelnen Tonkomponenten wurden aus diesem Grund röntgenographische Aufnahmen von tonigem Material angefertigt (Kap. 4.2.5).

Tab. 17: Ergebnisse der AK- und KAK-Untersuchungen von Sedimentproben aus Heselbach

Bohrung	Teufe [m]	Lithologie	AK [cmol•z/kg]				Summe [cmol•z/kg]		pH-Wert Sediment [CaCl ₂]
			Mg	Ca	Na	K	LAUF A	LAUF B	
HB02-02	3,38-3,44	tS, hgr	2,55	8,05	0,05	0,63	11,28	13,81	n.b.
HB03-02	2,78-2,82	T, sw	2,04	3,20	0,06	0,18	8,90	9,80	n.b.
	3,03-3,06	T, gr, dicht	3,67	15,30	0,06	1,13	20,16	24,72	3,63
HB03-02	3,06-3,11	T, gr, dicht	3,17	13,70	0,23	1,04	18,14	22,38	3,50
	6,42-6,46	BkT	1,51	12,51	0,1	1,01	15,13	50,00	2,59
HB06-02	2,08-2,12	T mit Bk, sw	3,58	50,98	0,1	0,37	55,03	88,74	4,80
	2,81-2,85	T, mit Shbn	2,64	11,66	0,13	0,95	15,4	28,6	4,57
HB07-02	2,82-2,86	Kohleflöz	6,11	60,54	1,61	0,70	68,98	82,38	4,20
	3,24-3,28	Bk, sw; sT-Lage, bn	2,72	18,94	0,29	0,98	22,93	30,14	4,88
	3,24-3,28	S, bn	0,65	3,99	0,03	0,25	4,92	9,04	n.b.

n.b.= nicht bestimmt

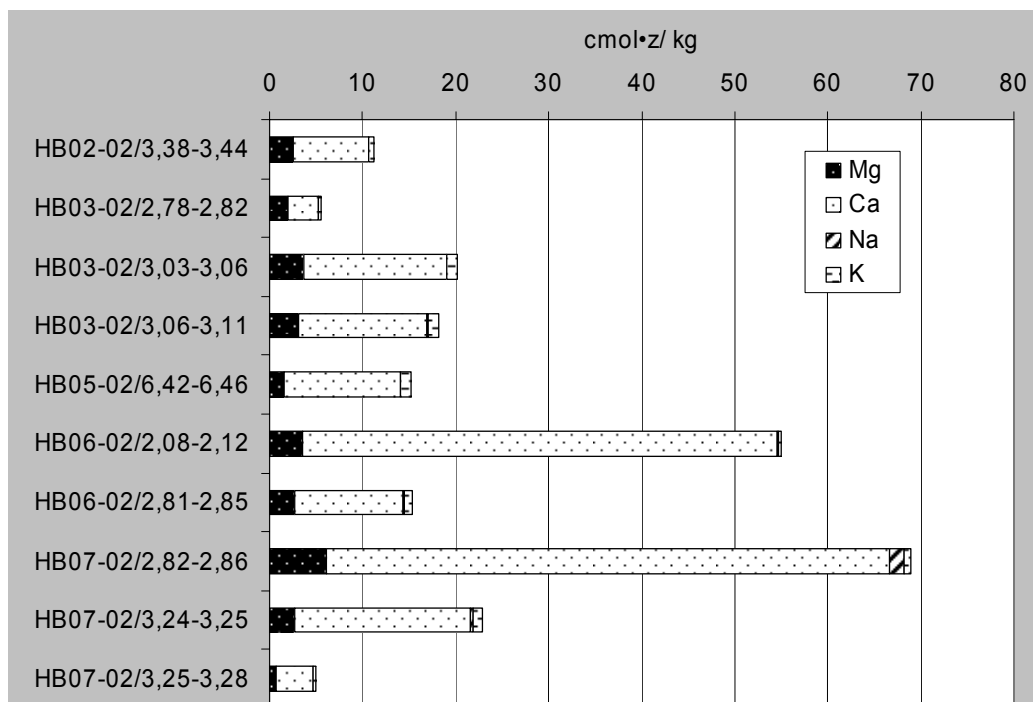


Abb. 27: AK von Mg-, Ca-, Na- und K-Ionen von Sedimentproben aus Heselbach.

Tab. 18: Anteile der einzelnen Kationen [%] an der KAK.

Bohrung	Teufe [m]	KAK [cmol·z/kg]	Anteil Mg [%] an KAK	Anteil Ca [%] an KAK	Anteil Na [%] an KAK	Anteil K [%] an KAK
HB02-02	3,38-3,44	13,81	18,46	58,29	0,36	4,56
HB03-02	2,78-2,82	9,80	20,82	32,65	0,61	1,84
	3,03-3,06	24,72	14,85	61,89	0,24	4,57
HB03-02	3,06-3,11	22,38	14,16	61,22	1,03	4,65
	6,42-6,46	50	3,02	25,02	0,20	2,02
HB05-02	2,08-2,12	88,74	4,03	57,45	0,11	0,42
	2,81-2,85	28,60	9,23	40,77	0,45	3,32
HB06-02	2,82-2,86	82,38	7,42	73,49	1,95	0,85
	3,24-3,26	30,14	9,02	62,84	0,96	3,25
HB07-02	3,26-3,28	9,04	7,19	44,14	0,33	2,77

Die Tatsache, dass alle Sedimentproben einen großen Anteil an adsorbiertem Calcium (max. 73 %) und 3-20 % Magnesium aufweisen, weist auf organisches Material als wichtigsten Adsorbenten hin. Kalium, das überwiegend selektiv von Dreischichtmineralen (Illit) gebunden wird, ist mit max. 4,6 % der adsorbierten Ionen nur untergeordnet vertreten. Natrium kann gänzlich vernachlässigt werden.

4.2.4 Kohlenstoffbestimmung

Die Kohlenstoffgehalte der Sedimentproben wurden mit einem Leco CS 144 Gerät nach DIN 10694 ermittelt. Dabei wurden die Proben im Induktionsofen unter Sauerstoffzufuhr verbrannt. Unbehandeltes Material ergibt den Gesamtkohlenstoffanteil, zuvor mit HCl behandelte Probe den organischen Anteil des Kohlenstoffes. Aus der Differenz der Messwerte errechnet sich der anorganische Kohlenstoffgehalt.

Ergebnisse

Die durchgeführten Kohlenstoffuntersuchungen belegen die Dominanz des organischen Kohlenstoffanteils. Anorganischer Kohlenstoff macht weniger als 1,3 Gew. % der Sedimente aus. Die TOC-Gehalte dagegen erreichen im Abstrombereich in HB10-02 bis zu 44,6 Gew. %, in den vertonten Braunkohleproben des tertiären Rinnenrandes bis max. 33,9 %. Proben des Keupersandsteins besitzen TOC-Gehalte von < 0,11 % der Gesteinsmatrix.

In den Bohrungen HB07-02 und HB06-02 ist ein direkter Zusammenhang zwischen den hohen Urangelhalten und dem organischen Anteil erkennbar (Abb. 28), die Bohrung HB04-02 zeigt jedoch trotz einem nennenswert hohen TOC-Gehalt keinen erhöhten Urangelhalt in der analysierten Probe. In der Bohrung HB03-02 geht ein hoher Urangelhalt in den Sedimentproben von bis zu 368 ppm mit niedrigen TOC-Gehalten von max. 1,7 % einher. In dieser Bohrung kam es trotz der Tatsache, dass aufgrund der Lage am unmittelbaren tertiären Rinnenrand Braunkohle nur noch in Spuren vorhanden ist, zur deutlichen Urananreicherung.

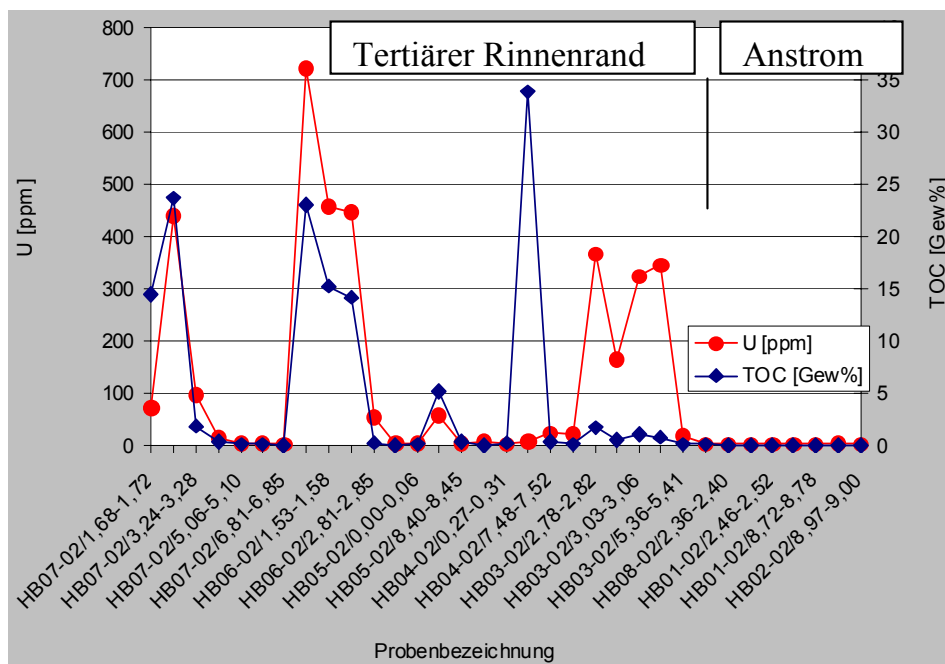


Abb. 28: Korrelation von Uran- mit TOC-Gehalten in Sedimentproben des Anstrom und tertiären Rinnenrandes.

Die analytischen Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmung machen zwar den Zusammenhang zwischen Organik und der Anreicherung von Uran deutlich (s. auch Abb. 23), zeigen aber auch, dass dieser Parameter alleine nicht für eine Identifizierung der immobilisierten Uranphase ausreichend ist. Es bedarf offensichtlich nur einem geringen Anteil von TOC (wenige %) im Sediment, um eine merkliche Rückhaltung von Uran zu erzielen.

4.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenographische Untersuchungen stellen eine einfache Methode dar, den Mineralbestand von Gesteinsproben in der Übersicht zu erhalten. Als Analysengerät stand ein Zählrohr-Goniometer der Firma Philips (X'Pert-MPD) mit computerunterstütztem Analyseverfahren zur Verfügung. Die Reflexermittlung der Minerale erfolgte mit der $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) einer Kupfer-Anode. Erfasst werden Minerale, deren Gewichtsanteil mind. 3-5 % der Gesamtgesteinszusammensetzung beträgt. Von den getrockneten, pulverisierten und homogenisierten Proben aus Heselbach wurden zunächst Pulverpräparate angefertigt und Diffraktogramme erstellt. Die für die Tonmineralanalytik ausgewählten Proben erfuhren eine separate Behandlung. Nach Abtrennung der Sedimentkörner $> 2 \mu\text{m}$ wurde die Tonfraktion im Bereich von 4-35 Θ jeweils unbehandelt, glycolisiert und geblüht vermessen.

4.2.5.1 Röntgenmineralogie der Gesamtgesteinsproben

Die Röntgenanalysen der Keuperproben verdeutlichen deren einheitliche Zusammensetzung. Die Analysen aus den Bohrungen HB01-02, HB02-02 und HB08-02 (Burgsandstein) zeigen als wesentliche Bestandteile Quarz, Orthoklas und Muskovit, in vertonten Bereichen zusätzlich Kaolinit.

Probenmaterial aus dem tertiären Rinnenrandbereich weist je nach Anteil an organischen Bestandteilen und lokalen Standortbedingungen unterschiedliche Mineralbildungen auf. So zeigen z.B. stark TOC-haltige Proben häufig Gips-Ausblühungen. Eisen ist in Form von Pyrit-, Markasit- oder Jarositkristallen mineralisiert. Das vorherrschende Eh-pH-Milieu ist dabei von besonderer Wichtigkeit. Während es sich bei Pyrit (FeS_2) um ein Mineral mit einem weiten Stabilitätsfeld handelt, wird Markasit (FeS_2) bevorzugt aus sauren Lösungen gebildet (Matthes 1993), wie sie in den kohlehaltigen Sedimenten aus Heselbach vorliegen. Jarosit ist ein typisches Mineral der Oxidationszone von Fe-Sulfidhorizonten. Proben, die Jarosit enthalten, weisen eine geringe Entfernung zur Oberfläche auf (2,78 bzw. 2,81 m). Sauerstoffzutritt hat bei diesen Proben wahrscheinlich eine Umwandlung von Pyrit und Markasit zu Jarosit bewirkt. Zweiwertiges Eisen wurde zu dreiwertigem Eisen aufoxidiert, bevor es durch folgende Reaktion zur Jarositbildung kommen konnte (Merkel et al. 1997).

Die oberflächennahen Proben der Bohrungen HB05-02 und HB08-02 zeigen als einzige Proben Albit und Klinochlor im Diffraktogramm. Diese Minerale sind nicht autochthon entstanden, sondern belegen ein anderes Herkunftsgebiet. Das Material stammt wahrscheinlich aus den Metamorphiten des Oberpfälzer oder Bayerischen Waldes und wurde als Aufschüttungsmaterial verwendet.

4.2.5.2 Röntgenmineralogie der Tonproben

Sechs ausgewählte Sedimentproben wurden hinsichtlich des Tonmineralbestandes untersucht. Alle Proben stammen aus Bohrkernen des tertiären Rinnenrandes; vier Proben wurden dem Zwischenmittel bzw. Liegendton entnommen, zwei weitere den tonigen Partien des Braunkohlehorizontes. Die Tabelle im Anhang gibt einen Überblick über die identifizierten Tonminerale und belegt die Gleichförmigkeit der Tonmineralzusammensetzung dieser Sedimentschichten.

Alle Proben bestehen überwiegend aus Kaolinit, untergeordnet aus Illit und Halloysit. Während Kaolinit unter tropisch-subtropischen Klimabedingungen bei schwach sauren bis neutralen pH-Bedingungen aus Feldspäten entsteht und somit zur Zeit des Tertiärs günstige Entstehungsbedingungen vorfand, entsteht Illit unter K^+ -Abgabe aus Muskovit. Dieser Prozess findet in Böden und Sedimenten der gemäßigten Breiten häufig statt (Heim und Jasmund 1990). Quellfähige Tonminerale wurden nicht nachgewiesen. Dieses Ergebnis

wird durch die geringe Kationenaustauschkapazität der Tonproben von $< 25 \text{ cmol-z/kg}$ bestätigt.

<u>Original-Mineral</u>		<u>Verwitterungsprodukt</u>
Quarz: SiO_2	→	Quarz: (SiO_2)
K-Feldspat: $\text{K} [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	→	Kaolinit: $\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Muskovit: $\text{KAl}_2 [(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	→	Illit: (weniger K/höheres Si/Al-Verhältnis)
Pyrit / Markasit: (FeS_2)	→	Jarosit: $\text{KFe}_3[(\text{OH})_6/(\text{SO}_4)_2]$



 Verwitterung/Oxidation

Abb. 29:: Zusammenstellung der in Heselbach nachgewiesenen Minerale und deren Verwitterungsprodukte.

4.3 Charakterisierung der vorliegenden Uranphase

Um Transportrechnungen vornehmen zu können, ist die Beschreibung bzw. Identifizierung der vorliegenden immobilen und mobilen Uranphasen eine der wichtigsten Aufgaben. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel verschiedene Methoden erläutert, die zur Klärung dieser Frage beitragen können und an Heselbach Proben durchgeführt wurden. Im ersten Teil wird die immobile Uranphase untersucht, im zweiten Abschnitt wird mittels sequentieller Extraktion eine Identifizierung der mobilen Phasen vorgenommen.

4.3.1 Autoradiographie

Einen ersten Überblick über die makroskopische Verteilung radioaktiver Substanzen im Sediment erhält man mittels der Autoradiographie. Dieses Verfahren ist geeignet, die lokale Verteilung der strahlenden Elemente innerhalb eines Bohrkernfragmentes festzustellen. Durch die auftreffende Strahlung der radioaktiven Elemente (α und β -Strahlung) werden die AgBr-Teilchen der Fotoplatten ionisiert und freie Elektronen gebildet. Diese sind in der Lage, freie Ag^+ -Ionen zu metallischem Silber zu reduzieren. Konzentrationsunterschiede werden durch unterschiedliche Grau- Schwarztonungen der Fotoplatten sichtbar.

Autoradiographische Aufnahmen von Heselbacher Sedimentproben wurden im Institut für nukleare Entsorgung (INE) in Karlsruhe durchgeführt (Geckeis 2002). Die daraus resultierende Filter-Ablichtung eines Bohrkernschnittes der Bohrung HB03-02 zeigt Abb. 30 (links). Grün sind Bereiche, in denen durch radioaktive Strahlung eine Verfärbung der Fotoplatte stattgefunden hat, der Probenrand erscheint blau eingefärbt. In der rechten Abbildung ist, entsprechend der Profillinie A-B, der relative Aktivitätsverlauf innerhalb der Sedimentschicht semi-quantitativ erkennbar.

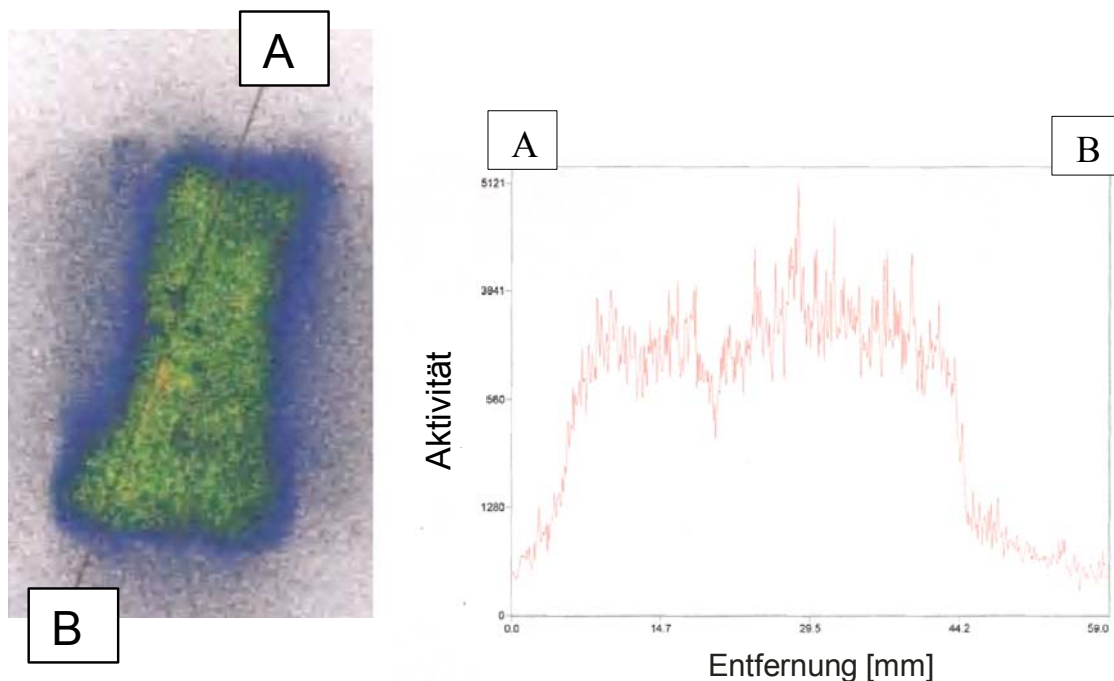


Abb. 30: Autoradiographische Aufnahme des Bohrkernschnittes HB03-02/2,78-2,82.

Die Auswertung der Autoradiographie-Aufnahmen zeigen deutlich, dass eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Uranphase über den gesamten Kernquerschnitt vorliegt. Zwar gibt es Bereiche, in denen eine leicht erhöhte radioaktive Strahlung vorherrscht, doch können keine einzelnen Spots, wie sie etwa bei eigenständigen, lokal auftretenden Uranmineralphasen zu erwarten wären, identifiziert werden.

4.3.2 Elektronenmikroskopie

Ausgewählte uranhaltige Proben wurden mit dem SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersiv X-ray) Verfahren untersucht. Dieses kombinierte Verfahren besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop, an dem zusätzlich ein Röntgenspektrometer angeschlossen ist. Es handelt sich um ein hoch auflösendes Verfahren, welches unter idealen Bedingungen (ruhige Arbeitsumgebung, optimale Präparation der Probe) eine Differenzierung bis in den 10-100 nm-Bereich zulässt. Die Methodik der Rasterelektronenmikroskopie eignet sich neben der Strukturanalyse von Fossilien und Sedimentkörnern ebenso zur Bestimmung von kristallinen Mineralen im Mikroskalenbereich. In natürlichen Proben werden Partikel $< 1 \mu\text{m}$ dabei jedoch unzureichend erfasst, so dass eine Mindestgröße der kristallinen Phase Voraussetzung ist. Ein integriertes EDX-Gerät ermöglicht zusätzlich ein Element-mapping bzw. eine punktuelle Elementanalytik (Reed 1996, Amthauer 2001)

Zu den essentiellen Bestandteilen eines Rasterelektronenmikroskops gehören eine Elektronenquelle, ein Elektronenstrahl-Fokussiergerät, eine Rasterschablone, eine Detektoreinheit und ein Display. Ein Abbild der Probe kann entweder durch Sekundärelektronen (SE-Images) oder durch Rückstreuielektronen (BSE-Images) erfolgen. Während ersteres in der Regel für topographische, 3D-Aussagen herangezogen wird, eignen sich BSE-Images für die Ermittlung der Elementverteilung (Reed 1996).

Da in den Heselbacher Sedimenten die Uranphasenbestimmung im Vordergrund steht, wurden von den Proben BSE-Images erstellt. Abb. 31 zeigt zwei typische Beispiele der erzeugten Bilder.

Präparation der Proben

Aus den unter Stickstoff gelagerten Kernscheiben wurden 1 cm^3 große Stücke herauspräpariert und im Exsikkator unter leichtem Unterdruck mit dünnflüssigem Harz getränkt. Nach einigen Stunden Aushärtung wurde die Oberfläche abgesägt, kurz angeschliffen und mit Kohlenstoff bedampft.

Messgerät und Messeinstellung

Die Untersuchungen wurden im Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (IBMB), Fachgebiet Struktur und Anwendung der Baustoffe an der TU Braunschweig durchgeführt. Als Analysengerät stand ein Field-Emission Scanning Electron Microscope der Marke JSM-6700F der Firma Jeol zur Verfügung. Detektiert wurde mit Hilfe der $U_{M\alpha}$ -Linie.

Ergebnis

Die im BSE-Image deutlich weiß hervortretenden Mineralkörner sind Minerale mit einer hohen mittleren Ordnungszahl (MOZ). Es handelt sich dabei um Pyrit und Markasit (MOZ = 20,7). Ihre Größe variiert von wenigen μm bis zu mehreren Millimetern. Vereinzelt wurden Gipskristalle (MOZ = 12,4) identifiziert. Die hellgraue Matrix wird von Orthoklasen (MOZ = 11,9) und Tonmineralen (MOZ Kaolinit = 10,4) aufgebaut; bei den dunklen Partien handelt es sich um Kohlepartikel (Abb. 31, links). In der Probe aus dem unteren Horizont (Liegendton) überwiegt deutlich die tonige Matrix. Dennoch kann diese Probe nicht als homogener Ton bezeichnet werden. Braunkohlepartikel und Pyritminerale sind auch in diesen Proben zahlreich vorhanden (Abb. 31, rechts).

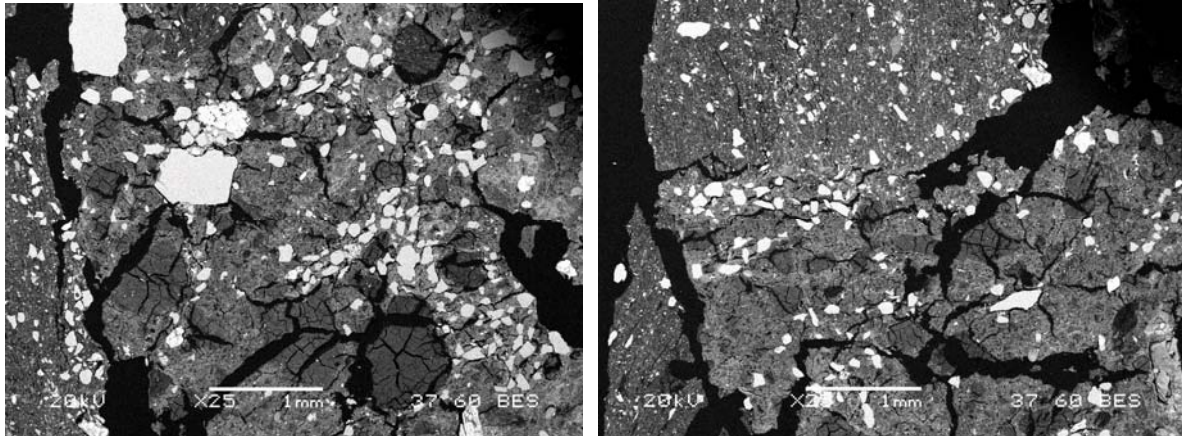


Abb. 31: BSE-Images von tonhaltigen Sedimentproben aus Heselbach links = HB11-03/1,51-1,54; rechts = HB11-03/2,34-2,37.

Uran wurde weder als eigenständige Mineralphase noch an Partikel adsorbiert nachgewiesen. Ursache dafür könnte zum einen die nachgewiesene gleichmäßige Verteilung und damit einhergehend eine zu geringe lokale Konzentration von Uran sein (Kap.4.3.1) oder eine generell zu feinkörnige Ausbildung der Mineralphasen unterhalb der Nachweisgrenze.

4.3.3 XANES- und EXAFS-Messungen

Bei XANES- (X-Ray Absorption Near Structure) und EXAFS- (X-Ray Absorption Fine Structure) Messungen handelt es sich um spektroskopische Verfahren, bei denen die Absorption der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge bzw. Energie gemessen wird. Dabei wird diejenige Strahlung, die eine ausreichende Energie besitzt, um Elektronenübergänge zwischen der L- und K-Schale zu bewirken, absorbiert. Der Anstieg der Adsorptionskoeffizienten wird im Spektrum als so genannte Adsorptionskante deutlich. Die Strukturen im Bereich von ca. 10 eV unterhalb bis ca. 50 eV oberhalb der Adsorptionskantenenergie werden mit dem XANES-Verfahren erfasst. Oberhalb dieses Energiebetrags bis ca. 1 keV werden die EXAFS-Spektren aufgezeichnet (Amthauer et al. 2001).

Aufgrund vorhandener Wechselwirkungen zwischen der Strahlung mit den Nachbaratomen kommt es zur Verstärkung oder Abschwächung der Absorption, was im Spektrum an der so genannten Feinstruktur erkennbar ist. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie sind somit Aussagen über die chemischen Bindungslängen und die Umgebung eines bestimmten Atoms möglich.

Uranhaltige Sedimentproben aus dem Braunkohle- und Tonhorizont von Heselbach wurden am Institut für Nuklearentsorgung (INE) am Forschungszentrum Karlsruhe in Hinblick auf eine Klärung der tatsächlichen Bindungsform des Urans untersucht.

In Abb. 32 ist die detektierten $U L_{III}$ -Linien der XANES-Messungen dargestellt. Es wird deutlich, dass das XANES-Spektrum der Heselbach Probe (rot dargestellt) über einen weiten Energiebereich (ca. 14 eV) verläuft. Diese Struktur ist typisch für sechswertiges Uran in der Sedimentprobe. Im Vergleich dazu zeigen die Spektren zweier Sedimentproben aus Tschechien (NA Ruprechtov) die gleichzeitige Präsenz von vier- und sechswertigem Uran.

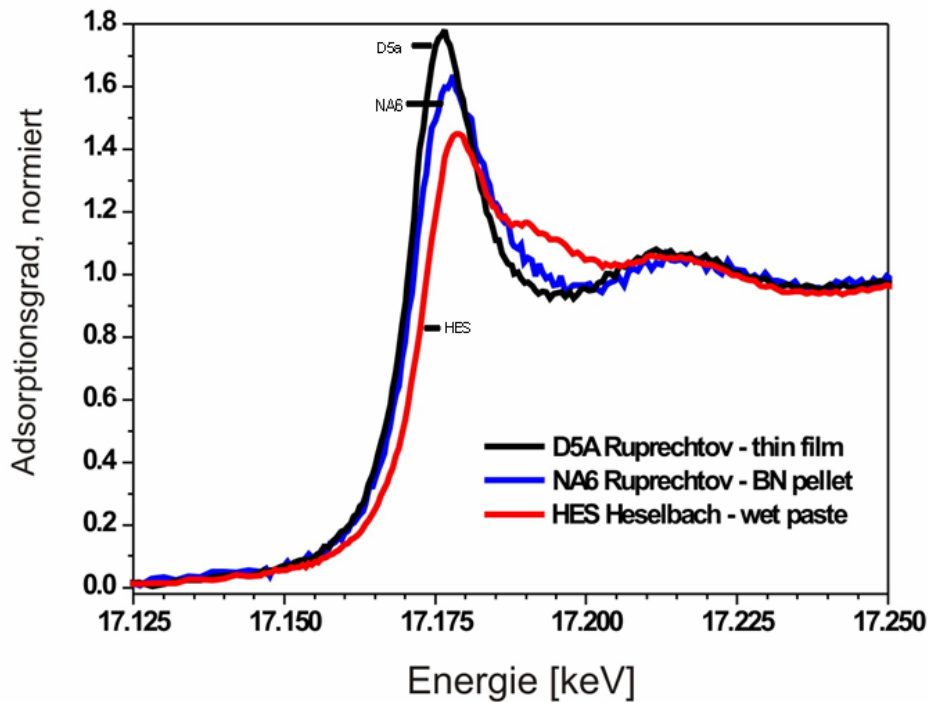


Abb. 32: Darstellung der normierten U L_{III} -XANES-Spektren von drei unterschiedlichen Sedimentproben (Dardenne et al. 2004).

Die EXAFS-Spektren (Abb. 33) der Heselbach Probe lassen sich am besten mit einem Modell korrelieren, in dem drei unterschiedliche Bindungslängen berücksichtigt werden. Identifiziert wurden typische Bindungslängen für Sauerstoffatome (1,78 und 2,42 Å), wie sie in einem Uranylion (UO_2^{2+}) vorliegen (Tab. 19). Zusätzlich zu den Sauerstoffbindungen wurde eine weitere Bindungslänge von 3,08 Å identifiziert. Dieser Abstand ist für eine anorganische Bindung zu kurz. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Bindung um Uranylagerungen an funktionelle Gruppen organischen Materials.

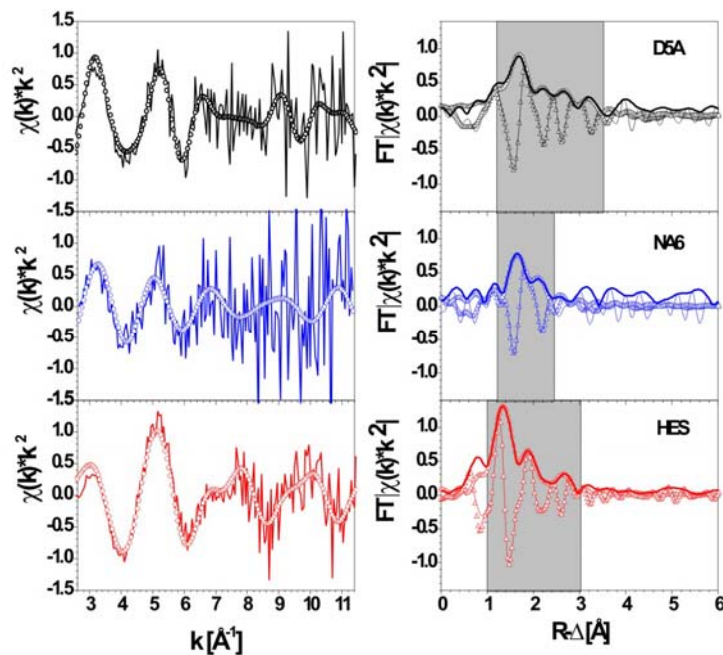


Abb. 33: Darstellung der U L_{III} -EXAFS-Spektren von drei verschiedenen Sedimentproben. Unten = Sedimentprobe aus Heselbach; oben und mittig = Vergleichsmessungen an Proben aus dem NA Ruprechtov (Dardenne et al. 2004).

Tab. 19: Metrische, durch EXAFS-Messungen ermittelte Parameter Heselbacher Sedimentproben.

Bindungspartner des Urans	R(Å) (± 0,01 Å)	N (± 0,2)	σ^2 (Å ²) * 10 ⁻³
O	1,78	2,1	1
O	2,42	4,8	13
X	3,08	1,5	1

mit R = Bindungslänge; N = Koordination; σ^2 = EXAFS Debye-Waller Faktor; O = Sauerstoffatom, X = unbekanntes Atom

4.3.4 Chemische Trennung von U(IV) und U(VI)

Zwei repräsentative Sedimentproben wurden dem Bohrkern HB11-03 für eine Untersuchung auf die vorliegenden Uranwertigkeiten entnommen und an der Universität Helsinki, Department of Chemistry, bearbeitet.

Probenbehandlung

Die Sedimentproben wurden unter Argon-Atmosphäre mit konz. HCl versetzt. Dabei ging der überwiegende Anteil des Urans in Lösung. Zur Bestimmung des Oxidationszustandes des Urans erfolgte anschließend die Trennung der beiden Wertigkeitsstufen über eine Ionenaustauschersäule.

U(VI) wird dabei zunächst an der Säule sorbiert, während U(IV) als erste Fraktion ausgewaschen wird. Die anschließende Zugabe von 0,1 M HCL remobilisiert das fixierte U(VI) von der Säule.

An den so gewonnenen Fraktionen wurde die Urankonzentration mittels ICP-MS erfasst. Der prozentuale Anteil des Urans an der Gesamturankonzentration lieferte mit 99 % U(VI) ein eindeutiges Ergebnis (Tab. 20). Uran liegt in den Heselbacher Sedimenten in der oxidierten, sechswertigen Form vor.

Tab. 20: Ergebnisse der chemischen Trennung von U(IV) und U(VI) an Sedimentproben der Bohrung HB11-03.

Probe	Anteil U(IV) [%]	Anteil U(VI) [%]
HB11-03/1,53-1,57	< 1%	> 99%
HB11-03/2,34-2,37	< 1%	> 99%

4.3.5 Sequentielle Extraktion

Für die Beurteilung der Mobilitätseigenschaften von Elementen ist deren Bindungsform innerhalb der Sedimente ausschlaggebend. Es reicht daher nicht, ihre Gesamtkonzentration zu kennen (Kap. 4.2). Um eine Aussage über die Bindungsverhältnisse des Urans in den Heselbacher Sedimenten treffen zu können, wurden 2003 zunächst acht unterschiedliche Proben nach dem Verfahren von Percival (1990) sequentiell extrahiert. Basierend auf den hierbei erzielten Ergebnissen wurde anschließend ein speziell auf die Heselbacher Sedimente zusammengestelltes Verfahren an zwei zusätzlichen Proben durchgeführt (2004).

4.3.5.1 Verfahren nach Percival

In Hinblick auf die Radionuklidbestimmung an den Heselbacher Sedimenten wurde zunächst ein Verfahren ausgewählt, welches insbesondere für uranhaltige Proben entwickelt und angewendet wird. Percival (1990) hat für Proben aus dem Cigar-Lake-Uranvorkommen in Kanada ein fünf-stufiges Verfahren zusammengestellt, welches effektiv Uran extrahiert und sich unempfindlich gegenüber leichten Konzentrations-, Extraktionszeit- oder Temperaturveränderungen erwies. Dabei wird ein- und dieselbe Probe mit zunehmend aggressiveren Lösungen versetzt. In jeder Phase werden unterschiedliche Bindungsformen angegriffen. Je nach Akkumulation kann Uran einer oder mehreren Phasen zugeordnet werden. Welche Phase welcher Bindungsform entspricht ist in Tab. 21 dargestellt; ein detailliertes Flusschema mit Reagenzkonzentrationen und Extraktionszeiten ist dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 21: Übersicht über die erfassten Phasen und die verwendeten Reagenzien der sequentiellen Extraktion nach Percival.

Phase	Bezeichnung	Reagenz	Bindungsform
1	austauschbare und karbonatische Phase	1 M Na-acetat (pH 5)	adsorptiv gebunden, leicht löslich oder in Karbonaten (außer Siderit) enthalten
2	organisch-sulfidische Phase	H ₂ O ₂ (30 %); Na ₂ CO ₃ (2,5 %)	in organischer Substanz oder in Sulfiden gebunden
3	leicht reduzierbare Phase	0,25M NH ₂ OHHCL in 0,25M HCL	an Fe-Oxid-Hydroxid gebunden (amorphe Substanzen)
4	schwer reduzierbare Phase	0,68 M tri-Nacitrat-dihydrat mit 16 g/l Na-dithionit	an Fe-Oxide gebunden (kristalline Substanzen)
5	Residualphase	Vollaufschluss mit H ₂ O ₂ (30 %); HNO ₃ (65 %); HClO ₄ ; H ₂ F ₂	in Silikaten und akzessorischen Mineralen gebunden

Alle fünf Stufen der sequentiell extrahierten Proben wurden auf folgende Elemente untersucht:

- 1) Fe, Mn, P, S, Cu, Cr mittels ICP-OES (ARL 3520 bzw. Fisons Maxim)
- 2) U und Th mittels ICP-MS (Micromass Platform)

Methodenbeschreibung

Die detaillierte Beschreibung der durchgeführten Arbeitsschritte sind der CD-Rom zu entnehmen.

Probenauswahl

Basierend auf den gammapektrometrischen Messungen wurden acht Sedimentproben aus vier Bohrungen des tertiären Rinnenrandbereiches für eine sequentielle Extrahierung ausgewählt. In Tab. 22 sind die bearbeiteten Proben mit den wichtigsten Analysergebnissen der Gesamtgesteinsanalytik aufgelistet.

Tab. 22: Zusammenstellung einiger Analysenergebnisse der Gesamtgesteinsanalysen der sequentiell extrahierten Proben aus Heselbach

	Teufe [m]	Lithologie	Fe _{ges} [%]	Fe(II) [%]	Fe(II)-Anteil [%] von Fe _{ges}	U [ppm]	TOC [%]	Wassergehalt [%]	pH Sed. [CaCl ₂]
HB03-02	2,78-2,82	T, sw	3,22	2,23	69,25	368	1,747	10,67	2,60
	3,03-3,06	T,dicht, gr-sw	5,63	1,15	20,42	324	1,047	21,17	3,63
	3,06-3,11	T,dicht, gr-sw	4,97	1,23	24,75	345	0,73	25,83	3,50
HB05-02	6,42-6,46	Kohle, bindige Anteile	5,68	1,25	22,01	58,8	5,25	18,72	2,59
HB06-02	2,08-2,12	T mit Kohle; sw	1,76	1,79	101,70	446	14,21	36,77	4,81
	2,81-2,85	T mit S-Partien, h bn	4,59	0,20	4,36	54,0	0,21	20,58	4,80
HB07-02	2,82-2,86	Kohleflöz	1,08	1,09	100,92	438	23,67	44,78	4,57
	3,24-3,28	Übergang Kohle / sT Lage, bn	1,33 / 0,99	0,91 / 0,23	68,42 / 23,23	95,1 / 16,9	1,83 / 0,41	18,20	4,20

Aufbereitung der Proben

Der für die sequentielle Extraktion bestimmte Anteil der Sedimentproben wurde in einer Glove-box unter Argon-Atmosphäre weiterbearbeitet. Hier wurden zunächst vom Rand mehrere mm entfernt, um möglichst ungestörtes Kernmaterial der Extraktion zu unterziehen. Um in den einzelnen Extraktionsschritten für die anschließenden radiometrischen Messungen eine genügend hohe Konzentration der Isotope zu erhalten, wurde ein Ansatz von 7,24 g Trockensediment für die erste Stufe eingewogen.

Der erste Arbeitsschritt der sequentiellen Extraktion wurde einschließlich Filtration unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Da bereits im 2. Schritt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugegeben wurde, konnten alle weiteren Arbeitsschritte außerhalb der Glove-box erfolgen.

Ergebnisse

Eine Übersicht über alle ermittelten Konzentrationen der acht Elemente ist im Anhang zu finden. Eine Umrechnung in die prozentualen Anteile verdeutlicht die Verteilung auf die einzelnen Phasen. Einen Gesamtüberblick dafür liefert Tab. 23.

Tab. 23: Übersicht über die Prozentanteile der Elementkonzentrationen [%] in den fünf Phasen der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

	Bohrung	HB03-02			HB05-02	HB06-02		HB07-02	
		Teufe m] Phase	2,78- 2,82	3,03- 3,06	3,06- 3,11	6,42- 6,46	2,08- 2,12	2,81- 2,85	2,82- 2,86
P	1	5,5	0,6	1,3	3,6	0,0	0,5	1,3	0,4
	2	64,1	45,7	37,0	32,4	34,0	52,3	63,8	41,5
	3	11,6	14,4	28,3	32,6	9,0	0,0	10,3	3,6
	4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	5	18,8	39,3	33,4	31,4	57,0	47,3	24,5	54,5
S	1	47,6	2,7	3,2	36,0	0,7	1,0	5,1	2,6
	2	45,7	53,3	67,1	58,0	69,2	50,3	89,0	23,5
	3	1,4	3,8	1,8	1,5	2,2	5,6	1,6	0,6
	4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	5	5,3	40,2	28,0	4,5	27,9	43,1	4,3	73,3
Mn	1	52,4	8,4	10,3	51,4	33,9	18,5	33,9	21,1
	2	0,3	0,1	0,0	0,1	2,5	0,0	38,2	0,0
	3	19,3	38,0	22,1	33,3	36,3	5,8	9,6	15,8
	4	1,9	2,6	1,7	1,8	2,3	3,8	1,8	5,8
	5	26,1	50,8	65,8	13,3	25,0	71,9	16,5	57,2
Fe	1	46,8	1,8	1,6	34,1	0,4	0,0	0,5	0,0
	2	0,0	0,0	0,0	0,1	7,9	0,0	44,0	0,1
	3	37,9	40,3	52,8	49,0	31,2	16,6	4,3	9,1
	4	1,5	2,5	1,9	1,3	12,0	58,5	1,3	5,8
	5	13,9	55,3	43,7	15,5	48,5	24,9	50,0	85,0
Th	1	32,6	4,6	1,0	27,3	0,1	0,6	0,2	0,7
	2	1,0	0,9	1,2	1,9	30,8	4,3	80,2	8,0
	3	6,1	10,7	7,9	10,1	1,6	7,0	3,9	3,6
	4	8,6	40,9	37,3	53,5	40,3	55,8	6,7	72,3
	5	51,7	42,9	52,6	7,3	27,3	32,3	8,9	15,4
U	1	87,0	33,9	31,1	70,9	19,1	18,2	24,2	27,8
	2	11,0	61,2	65,7	27,1	78,6	55,0	74,4	70,1
	3	0,8	3,9	2,7	0,6	1,2	8,1	1,3	0,4
	4	0,4	0,8	0,3	0,6	0,5	16,2	0,1	0,2
	5	0,8	0,2	0,2	0,8	0,6	2,5	0,0	1,4
Cu	1	0,8	1,1	1,4	1,7	0,6	1,5	0,8	0,3
	2	5,5	3,0	4,1	3,3	11,8	0,3	55,7	6,5
	3	33,2	25,1	37,6	37,6	27,4	12,6	12,2	24,7
	4	8,7	2,0	5,4	5,4	8,1	16,1	4,8	10,0
	5	51,8	68,9	51,4	52,0	52,0	69,5	26,5	58,6
Cr	1	16,0	0,7	0,8	9,0	0,6	0,0	0,2	0,6
	2	19,3	9,1	12,7	7,4	71,7	10,2	67,9	63,0
	3	11,6	9,1	13,4	38,6	6,6	3,3	2,8	3,4
	4	2,7	4,4	4,2	3,0	2,7	12,2	0,6	2,0
	5	50,4	76,7	68,9	42,1	18,4	74,3	28,4	31,1

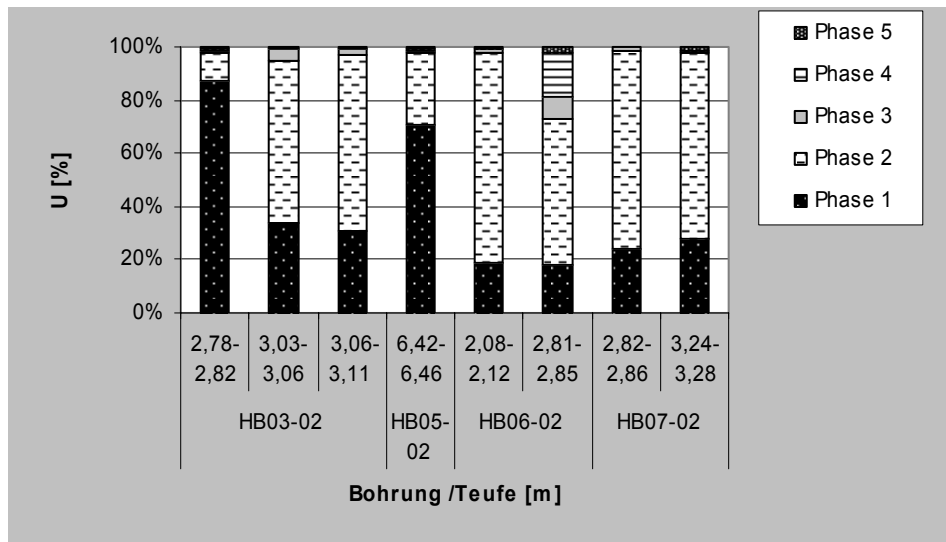


Abb. 34: Uran-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

Wie aus Abb. 34 ersichtlich wird, sind nahezu 95 % der vorliegenden Urankonzentrationen, unabhängig von der Gesamturankonzentration, auf die Phasen 1 und 2 verteilt. Lediglich die sandige, aufoxidierte Probe HB06-02 2,81-2,86 m (nur 4,4 % des Eisens liegt reduziert vor) zeigt eine Uranverteilung von 24,3 % auf die Phasen 3 und 4.

Bei der überwiegenden Anzahl der Proben macht die Phase 2 den größten Anteil der Uranverteilung aus. Eine Uranbindung bzw. ein gemeinsames Vorkommen an/mit organischem Material und/oder Sulfiden ist somit deutlich belegt. Unter Berücksichtigung der Gesamtgesteinsanalyse ist eine Phasenbildung von Uran mit Sulfiden als unwahrscheinlich anzusehen, so dass die Ergebnisse der SE 2003 für eine gemeinsame Uran-Organik-Phase sprechen. Entsprechend dieser Aussage zeigen die zwei kohlereichsten Proben (HB06-02/2,08-2,12 und HB07-02/2,82-2,86, s. Tab.22) von allen Proben mit 78,6 bzw. 74,4 % den größten U-Anteil in der 2. Phase.

Besonders auffällig zeigen sich zudem die Proben HB03-02/2,78-2,82 und HB05-02/6,42-6,46. Bei diesen zwei Proben ist Uran zu einem beträchtlichen Anteil in der ersten Phase (87 und 70,9 %) angereichert. Da keine Karbonate in den Heselbacher Sedimenten nachgewiesen wurden, kann eine Assoziation von Uran mit Karbonaten ausgeschlossen werden. Demzufolge ist neben einer Bindung an organischem Material eine adsorptive Bindung bzw. die Kopplung des Urans mit einer leicht löslichen Phase die Hauptbindungsform in den Heselbacher Sedimenten.

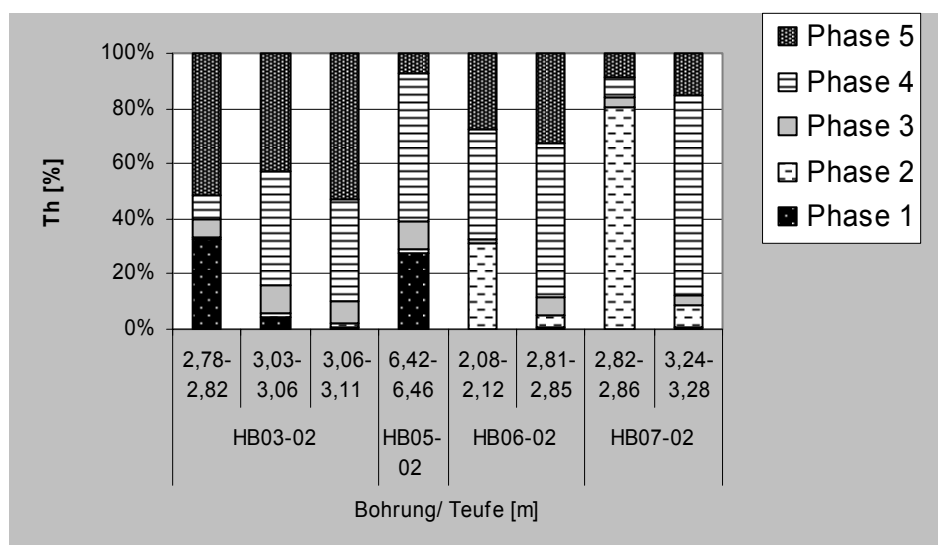


Abb. 35: Thorium-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

Die Thoriumverteilung (Abb. 35) auf die einzelnen Phasen ist im Vergleich zur Uranverteilung deutlich variabler. In den beiden kohlehaltigen Proben (TOC > 14 %) macht der Thoriumanteil in der 2. Phase 30 bzw. 80 % aus. Demgegenüber sind in den übrigen Proben die Phasen 3-5 dominierend (66,4-97,8 %). Hervorzuheben sind, wie bereits bei der Betrachtung der Uranverteilung, die Proben HB03-02/2,78-2,82 und HB05-02/6,42-6,46. Bei diesen Proben ist Thorium zu max. 32,6 % in der Phase 1 festgelegt und somit ebenfalls leicht remobilisierbar.

Da bereits in bisherigen ICP-Messungen ein gemeinsames Vorkommen von Uran- und Eisen- Konzentrationen festgestellt werden konnte, wurden Eisen und Mangan als mögliche Hauptbindungspartner des Urans besonders berücksichtigt.

In der Darstellung der Eisenverteilung auf die einzelnen Phasen der sequentiellen Extraktion (Abb. 37) ist nur für zwei Proben ein leicht mobilisierbarer Anteil in Phase 1 nachweisbar. Es handelt sich dabei um die Proben mit bereits erwähntem, erhöhtem Urananteil in Phase 1. Zudem zeigt Abb. 36, dass der pH-Wert dieser Sedimentproben deutlich geringere Werte (2,6) als in den übrigen Proben annimmt.

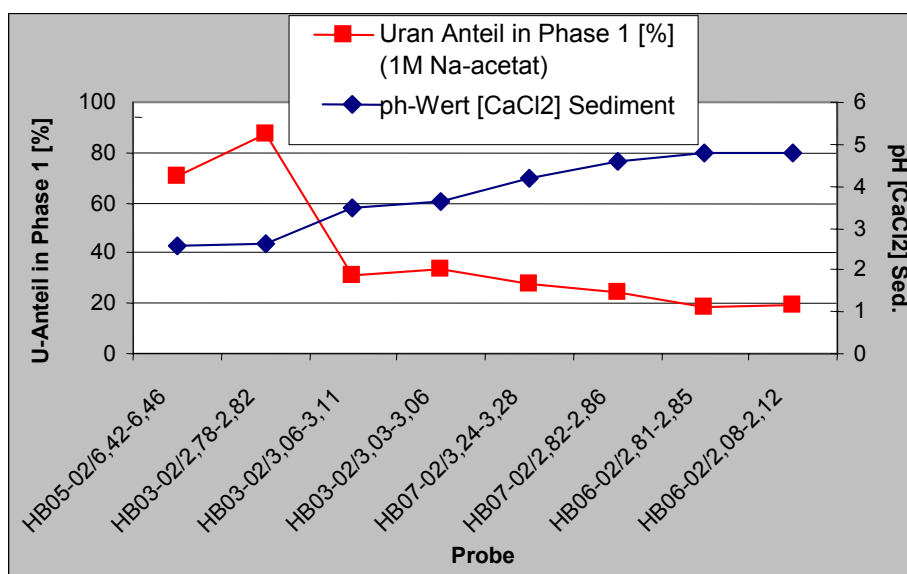


Abb. 36: Uranverteilung auf die Phase 1 (1 M Na-acetat) der sequentiellen Extraktion SE 2003 im Zusammenhang mit den pH-Werten der Sedimente.

Es kann daher in diesen Proben von einer Aufoxidation des Sedimentes mit einhergehender Versauerung und Bildung einer dreiwertiger Eisenphasen ausgegangen werden.

Möglich wäre in diesem Zusammenhang die Bildung einer gemeinsame sekundären Eisen(III)-Uranphase, die durch 1M Na-acetat Lsg. bereits in Lösung gebracht wurde.

Die kohlehaltigen Proben enthalten einen merklichen Anteil des Eisens in Phase 2 (7,9 und 44 %). Aufgrund der reduzierenden Eigenschaften der Braunkohle liegt das Eisen dieser zwei Proben zu 100 % reduziert vor (Tab. 22).

In allen übrigen Proben (bis auf die sandige, oxidierte Probe HB06-02/2,81-2,85) sind insbesondere die Phasen 3 und 5 dominierend. In der sandigen, aufoxidierten Probe liegt Eisen erwartungsgemäß als Hämatit oder Goethit in der 4. Phase vor (58,5 %).

Die mittels Röntgendiffraktometrie identifizierten Pyrit- und Markasitminerale aus dem Horizont HB03-02/3,03-3,11 konnten in der sequentiellen Extraktion in der erwarteten Phase 2 nicht wieder gefunden werden. FeS_2 wurde offensichtlich durch die Aufoxidation mit Wasserstoffperoxid und Ausschüttlung mit Na_2CO_3 nicht in Lösung gebracht. Der Eisenanteil dieser Minerale wird erst durch einen Vollaufschluss in der fünften Phase freigesetzt.

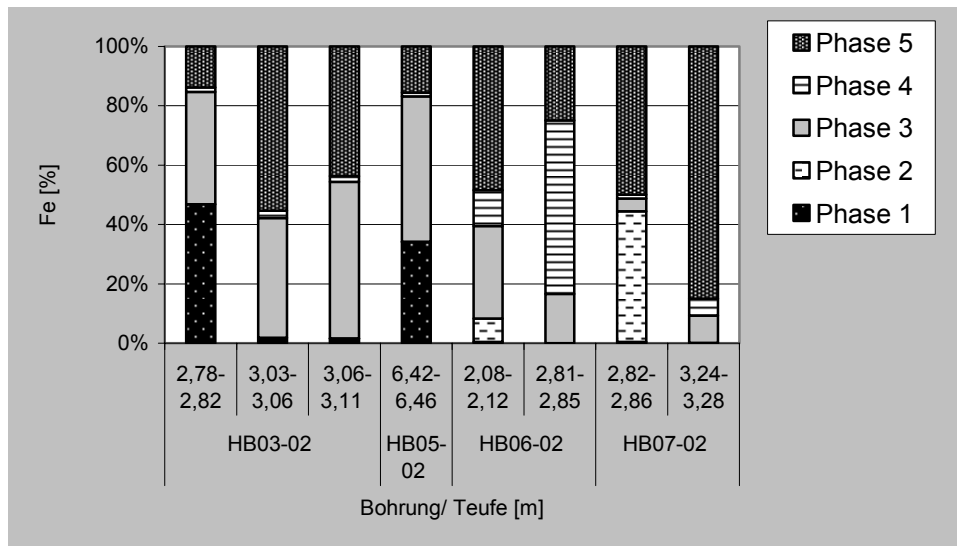


Abb. 37: Eisen-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

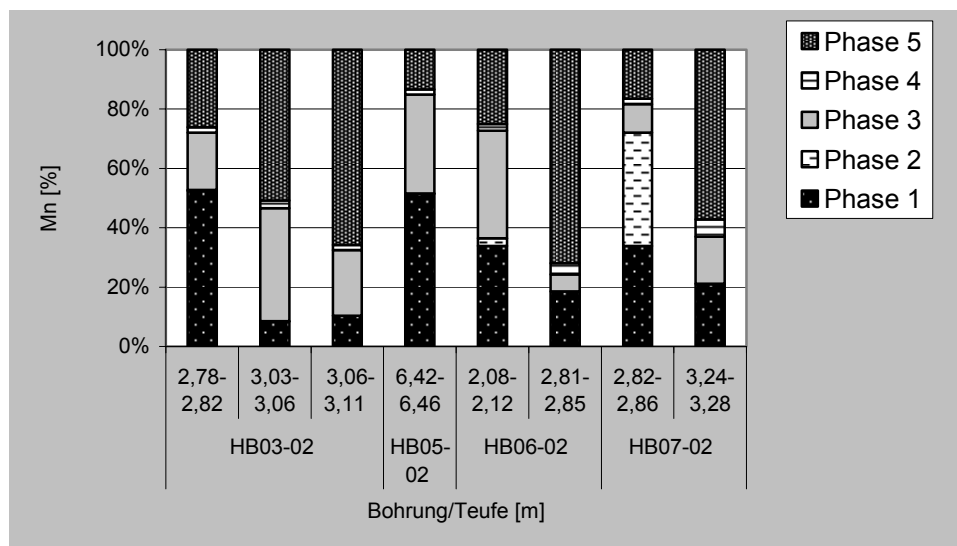


Abb. 38: Mangan-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

Die Manganverteilung (Abb. 38) unterscheidet sich von der Eisenverteilung innerhalb der Sedimente dadurch, dass alle Proben adsorptiv gebundenes bzw. leicht lösliches Mangan enthalten. Analog zum Eisen tritt es nur in kohlehaltigen Proben in der Phase 2 auf. In den übrigen Proben ist die amorphe Mn-Oxid-Phase mit durchschnittlich 30 % und die Residualphase mit max. 72 % die vorherrschende Bindungsform.

Phosphor (Abb. 39) zeigt unabhängig von der Lithologie einen deutlichen Anteil in Phase 2 der sequentiellen Extraktion. Demgegenüber stehen die Phasen 3 und 5, die mit 30,5 bis 66 % einen Grossteil des Phosphors festlegen und dieses als nur schwer verfügbar ausweisen. Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen Uran und Phosphor besteht nicht.

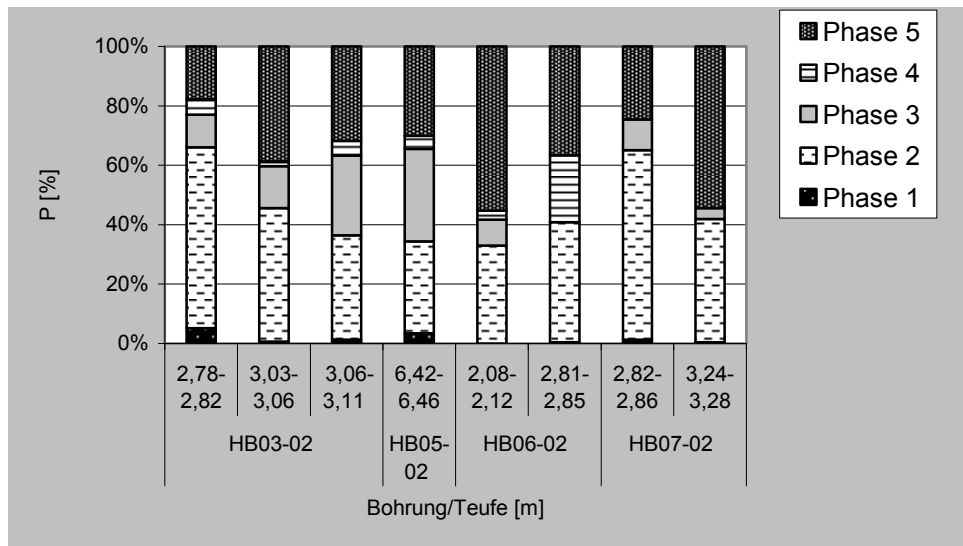


Abb. 39: Phosphor-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

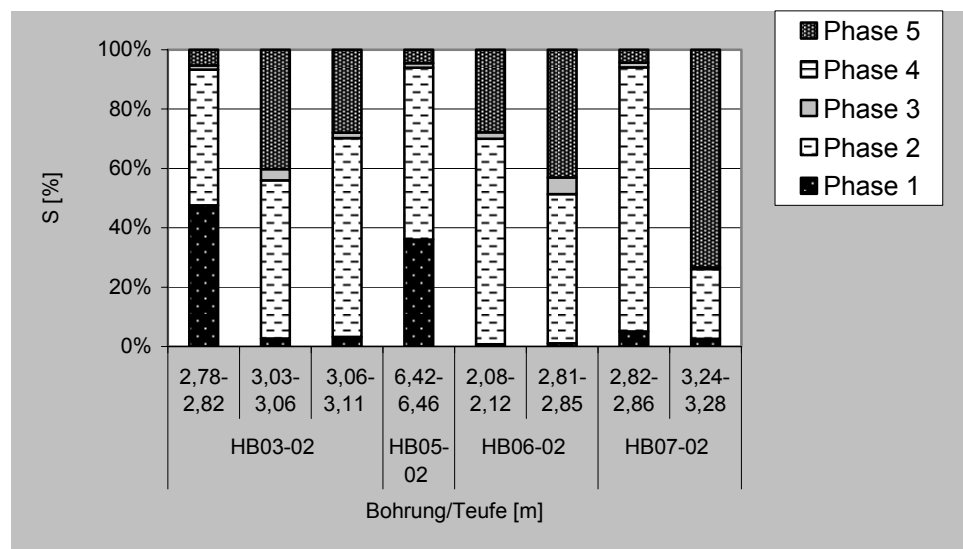
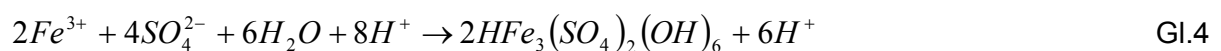


Abb. 40: Schwefel-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.

Aus Abb. 40 wird deutlich, dass Schwefel bis zu 94 % in den Phasen 1 und 2 gelöst vorliegt. Die aufoxidierten Proben HB03-02/2,78-2,82 und HB05-02/6,42-6,46 zeigen einen großen Anteil (bis 47,6 %) des Schwefels in der Phase 1, was wahrscheinlich auf Lösung der in diesen Proben röntgenographisch nachgewiesenen Gips- und Jarositminerale (Gl. 4) zurückzuführen ist. Der Schwefelanteil der Residualphase ist zum großen Teil in vorhandenen Pyrit- und Markasitkristallen festgelegt (s. Beschreibung Eisen).



4.3.5.2 Optimiertes SE-Verfahren für Heselbacher Sedimentproben

Aus den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion nach Percival wird deutlich, dass das Uran in den Sedimenten überwiegend in der leicht verfügbaren adsorbierten bzw. in der organischen + sulfidischen Phase vorliegt. Eine untergeordnete Rolle spielen zudem die amorphen Fe-Mn-Verbindungen.

Zur Klärung der tatsächlichen Bindungsform wurde im nächsten Schritt ein Verfahren gewählt, welches die drei Phasen berücksichtigt und zudem die sulfidische Phase von der organikhaltigen Phase getrennt betrachtet.

Methodenbeschreibung

Das im 2. Durchgang verwendete Verfahren basiert auf dem Extraktionsverfahren von Brümmer und Zeien (1989) und wurde in leicht veränderter Form, so wie in Tab. 24 dargestellt, an Heselbacher Sedimentproben angewendet. Dabei wird ersichtlich, dass für die 1. Phase eine besonders schonende 1 M NH_4NO_3 -Lsg. (pH-Wert 7) verwendet wurde.

Im Gegensatz zum Na-acetat (pH 5) werden mit dieser Lösung keinerlei Fe-Oxide erfasst, wie dies beim Percival-Verfahren der Fall sein könnte. Uran, welches in dieser Phase vorliegt, liegt definitiv adsorbiert vor.

Die amorphen Fe-Mn-Verbindungen werden bereits in der 2. Stufe erfasst. Wie sich herausstellte, sind kristalline Mn-Fe-Oxi-Hydroxide für die Heselbacher Sedimente nicht relevant und wurden daher nicht weiter berücksichtigt.

In der dritten Phase wurde für die Extraktion der organisch gebundenen Elemente eine 0,025M NH_4 -EDTA Lösung verwendet. EDTA als starker, mehrzähliger Ligand bildet mit zweiwertigen Kationen extrem stabile Komplexe und kann somit Uran, welches komplex gebunden vorliegt, entfernen. Die Sulfide werden dabei nicht angegriffen; sie werden erst in der Residualphase erfasst.

Tab. 24: Sequentielles Extraktionsverfahren der SE 2004 für die Sedimentproben der Bohrung HB11-03 (verändert, nach Brümmer & Zeien 1989).

Phase	Bezeichnung	Reagenz	Bindungsform
1	austauschbare Phase	1 M NH_4NO_3 (pH7)	adsorptiv gebunden
2	leicht reduzierende Phase	0,25M NH_2OHHCL in 0,25M HCL (pH6)	an Fe-Oxid-Hydroxid gebunden (amorphe Substanzen)
3	organische Phase	0,025M NH_4 -EDTA (pH 4,6)	an organischen Substanzen gebunden
4	Residualphase	Vollaufschluss mit H_2O_2 (30%); HNO_3 (65%); HClO_4 ; H_2F_2	in Silikaten und akzessorischen Mineralen gebunden

Die Arbeitsschritte 1-3 wurden zur Vermeidung einer frühzeitigen Aufoxidation der Sedimente in einer Glove-Box durchgeführt. Schritt 4 erfolgte unter atmosphärischen Bedingungen.

Probenbeschreibung

Die sequentiell extrahierten Proben aus Bohrung HB11-03 haben hohe Urangehalte und weisen beide einen beachtlichen Anteil an organischem Material auf (Tab. 25). Der pH-Wert dieser Sedimente bewegt sich mit 4,6 im üblichen Rahmen der Heselbacher Sedimente; d.h. es hat trotz der Oberflächennähe der Proben keine Oxidation stattgefunden, die eine pH-Wert-Erniedrigung zur Folge gehabt hätte.

Tab. 25: Ergebnisse der Gesamtgesteinsanalyse an Proben der Bohrung HB11-03.

Bohrung/ Teufe [m]	Lithologie	U [ppm]	Th [ppm]	TOC [%]	Sulfat- S [ppm]	S ²⁻ - [ppm]	P _{ges} [ppm]	pH Sediment [CaCl ₂]
HB11-03 1,51-1,54	Braunkohlenton; sw	1127,8	9,6	28,1	152	12508	682	4,54
HB11-03 2,34-2,37	Ton, dicht; gr-sw	1111,4	37,6	16,1	67	2763	413	4,66

mit P_{ges}= Gesamtphosphor

Ergebnisse

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion 2004 sind in Tab. 26 und Abb. 41 dargestellt.

Tab. 26: Übersicht über die Elementkonzentrationen [ppm] und Prozentanteile in den vier Extraktionsphasen der Proben der SE 2004.

	Bohrung	HB11-03		HB11-03	
	Teufe [m]	1,51-1,54	2,34-2,37	1,51-1,54	2,34-2,37
Element	Phase	ppm		% Anteil	
U	1	0,30	0,73	0,00	0,09
	2	2,81	2,74	0,22	0,34
	3	52,71	56,56	3,71	7,01
	4	1358,12	746,42	96,1	92,56
Th	1	< 0,009	< 0,009	< 0,02	< 0,02
	2	< 0,009	< 0,009	< 0,02	< 0,02
	3	47,62	10,73	99,91	99,94
	4	< 0,009	< 0,009	< 0,02	< 0,02
Fe	1	13,93	11,72	0,20	n.a.
	2	602,22	n.a.	9,24	n.a.
	3	2337,76	253,11	35,81	n.a.
	4	3585,21	8894,47	54,82	n.a.
Mn	1	2,22	2,96	3,22	n.a.
	2	44,14	n.a.	63,31	n.a.
	3	15,54	3,74	22,30	n.a.
	4	7,87	20,65	11,33	n.a.
S	1	491,23	547,22	2,30	n.a.
	2	272,74	n.a.	1,32	n.a.
	3	1132,92	55,56	5,41	n.a.
	4	19176,05	5504,45	91,02	n.a.

n.a. = nicht analysiert

Die Auswertung zeigt, dass das verwendete, milde Extraktionsmittels der Phase 1(NH₄NO₃) weniger als 0,1 % des Gesamturans in Lösung bringt. D.h. nur sehr geringe Mengen des Urans liegen demzufolge adsorptiv gebunden vor. Bei der Verwendung von Nitratlösungen ist jedoch im Gegensatz zu Acetat- oder EDTA-Lösungen deren geringere Benetzbarkeit mit den Sedimentpartikeln zu bedenken. Insbesondere für unbehandelte, natürliche Sedimentproben, deren Oberfläche nicht leicht zugänglich ist, ist eine unvollständige Lösung der Elemente daher denkbar.

Die Beobachtung der geringen Extraktion in Phase 1 widerspricht den Ergebnissen der SE 2003. Die Vermutung, dass in der ersten Phase der SE 2003 neben dem adsorbierten Anteil noch weitere leicht lösliche Minerale aufgelöst wurden und/oder sich stabile Uranacetatkomplexe gebildet haben, wird durch dieses Ergebnis bestätigt.

In der Phase 2 der SE 2004 wurde kaum Uran nachgewiesen (max. 0,34 %). Während zudem nur ca. 9 % des Eisens als amorphe Phase vorliegt, beträgt der Mangan-Anteil in dieser Phase 63 %. Eine simultane Festlegung des Urans mit aufoxidierten, amorphen Fe-Mn-Phasen, wie dies zunächst angenommen wurde, können diese Untersuchungsergebnisse nicht bestätigen.

35 % des Eisens lassen sich in Phase 3 durch EDTA-Lösung extrahieren, der überwiegende Anteil (54,8%) jedoch bildet mit Schwefel Eisensulfide, die erst in der Residualphase gelöst werden.

Der Urananteil in Phase 3 macht max. 7 % der Gesamturankonzentration aus. Thorium dagegen wird mit über 99% nahezu komplett extrahiert.

Der größte Anteil des Urans befindet sich mit 92,6 bzw. 96,1 % in der Residualphase, was entweder auf sekundäre Uranminerale hindeutet oder aber auf unvollständiges Lösen in einem der drei vorausgehenden Phasenabschnitte zurückzuführen ist.

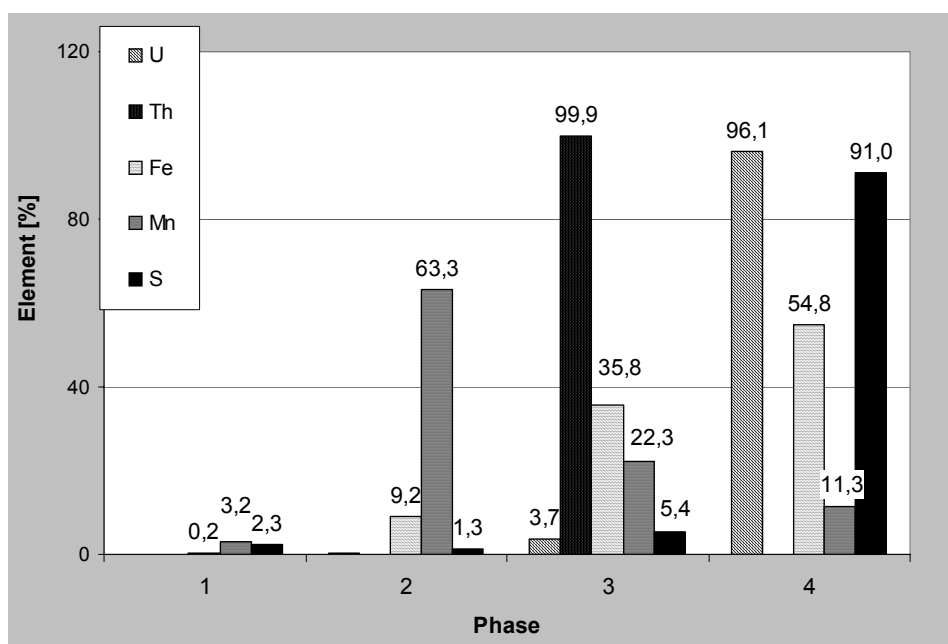


Abb. 41: Übersicht über die Prozentanteile der ermittelten Elementkonzentrationen der vier Extraktionsphasen der Sedimentprobe HB11-03/1,51-1,54.

4.4 Hydrologische und hydrogeologische Untersuchungen

4.4.1 Grundwasserdynamik

Um das Strömungsregime und somit den Urantransport einer Region beschreiben zu können, muss die Raumlage der relevanten Grundwasserleiter und wasserstauenden Schichten neben den unterschiedlichen hydraulischen Gesteinsparametern (Kap. 3.1) bekannt sein. In diesem Kapitel wird die hydrodynamische Situation des Untersuchungsgebietes, wie sie im Gelände mit Hilfe von Grundwasserdruckspiegel-Stichtagsmessungen, Langzeit-Monitoring ausgewählter Pegel und einem Tracertest erfasst wurde, dargestellt und eine Vorstellung der Grundwasserfließbewegung entwickelt.

4.4.1.1 Grundwasserdruckspiegel

In der Tab. 27 sind die ermittelten Grundwasserdruckspiegel (GWDS) der einzelnen Bohrungen aufgelistet. Die GWDS-Schwankungen innerhalb eines Jahres sind am deutlichsten im An- und Abstrombereich sichtbar. Die Bohrung HB01-02 erreicht eine max. Druckspiegeldifferenz von 3,07 m, HB10-02 von 1,40 m.

Demgegenüber stehen die Messstellen des tertiären Rinnenrandes. Hier liegen die Schwankungen im Bereich von maximal 0,5 m (HB06-02). Hier kann zwischen Herbst und Frühling nur eine geringe Erhöhung der GWDS beobachtet werden.

Tab. 27: Übersicht über gemessene GWDS [m üNN] im Untersuchungsgebiet Heselbach.

Bohrung		Frühling		Sommer		Herbst		Winter	
		04/02	04/04	07/02	07/04	10/02	09/03	01/03	01/04
HB10-02	Abstrom	370,22	368,48	369,59	-	368,90	369,10	370,30	368,23
HB09-02	Tertiärer Rinnen- rand	-	383,70	383,84	-	383,88	-	-	-
B03-99		384,96	383,33	384,70	382,90	384,59	382,95	385,15	383,43
B02-99		-	-	385,76	-	-	-	386,10	-
HB07-02		385,89	385,54	385,89	-	385,74	-	386,07	-
B01-99		386,26	385,66	385,73	385,48	385,82	385,55	386,23	385,73
HB06-02		386,06	385,73	385,93	385,54	385,78	385,56	386,08	385,68
HB05-02		384,55	384,31	384,40	-	-	-	384,68	-
HB04-02		386,22	385,83	386,05	-	385,97	-	385,17	-
HB03-02		385,69	386,11	385,73	385,78	385,79	385,72	385,87	386,24
HB08-02	Anstrom	387,59	-	386,30	-	-	-	-	-
HB02-02		389,15	388,38	388,94	388,21	388,89	388,42	389,50	387,43
HB01-02		390,49	389,56	390,03	389,35	-	392,38	390,71	389,31

Aus den ermittelten GWDS-Messungen wurden Isohypsenkarten für die Region erstellt (Beispiel, Abb. 42). Neben den Stichtagsmessungen gingen feststehende Daten, wie das Oberflächenniveau des Knappensees, in die Interpolation mit ein.

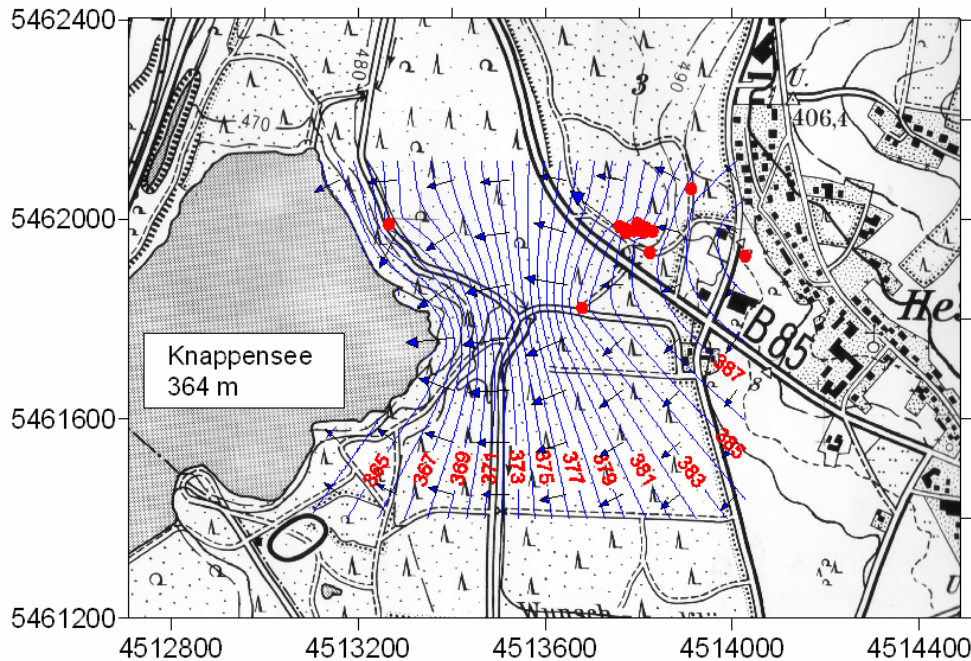


Abb. 42: Isohypsenkarte für das Untersuchungsgebiet für die Stichtagsmessung vom 27. April 2004. Kreise = als Messstellen ausgebaute Bohrpunkte.

4.4.1.2 Abstandsgeschwindigkeiten

Unter der Abstandsgeschwindigkeit (v_a) wird unter der Annahme, dass ein Wasserteilchen eine Strecke x in der Zeit t geradlinig zurücklegt, die tatsächliche Fließgeschwindigkeit von Grundwasser innerhalb eines Sedimentes verstanden. Sie berücksichtigt im Gegensatz zur Darcygeschwindigkeit (Durchgangsgeschwindigkeit) zusätzlich das nutzbare Porenvolumen des Sedimentes und kann sowohl rechnerisch als auch experimentell mit Hilfe eines Tracerversuches ermittelt werden.

Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit

Eine Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit kann nach dem Darcy-Gesetz unter Berücksichtigung des nutzbaren Porenvolumens (Gl.5) erfolgen:

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} = \frac{k_f}{n_e} * J \quad (\text{Gl.5})$$

- mit: v_a = Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
 v_f = Darcygeschwindigkeit (Durchgangsgeschwindigkeit) [m/s]
 k_f = hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
 n_e = effektive Porosität [1]
 J = hydraulischer Gradient [1]

Der hydraulische Gradient J ergibt sich aus der GWDS-Differenz zur Längendistanz und nimmt im Untersuchungsgebiet einen Wert von 0,024 an. Die k_f -Werte basieren auf Slug & Bail-Tests im Gelände, bei Bohrung HB11-03 auf Ermittlung der spezifischen Permeabilität im Labor. Daten für das effektive Porenvolumen sind der Literatur entnommen (Kap.4.1.2). Für die unterschiedlichen lithologischen Einheiten in Heselbach ergeben sich daraus Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten, wie sie in Tab. 28 dargestellt sind.

Tab. 28: Hydraulische Parameter und Abstandsgeschwindigkeiten unterschiedlicher lithologischer Einheiten in Heselbach.

Bohrung	Stratigraphie	Lithologie	J	n_e [%]	K_f [m/s]	v_f [m/s]	$v_a =$ [m/a]
HB01-02	Keuper	Sandstein	0,024	25	$1,54 \cdot 10^{-05}$	$3,7 \cdot 10^{-07}$	46,62
B03-99	Tertiärer Rinnenrand	Braunkohle	0,024	10	$5,12 \cdot 10^{-06}$	$1,2 \cdot 10^{-07}$	38,75
HB04-02	Tertiärer Rinnenrand	Braunkohle, Braunkohlenton	0,024	10	$3,15 \cdot 10^{-06}$	$7,6 \cdot 10^{-08}$	23,84
HB11-03	Tertiärer Rinnenrand	Ton	0,024	5	$2,9 \cdot 10^{-08}$ $2,9 \cdot 10^{-09}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$ $6,9 \cdot 10^{-11}$	0,04-0,44

Am schnellsten fließt das Grundwasser mit 46,6 m/a im Keupergrundwasserleiter. Im Gegensatz zum Braunkohleflöz, in dem das Grundwasser rechnerisch mehrere Zehnermeter pro Jahr zurücklegt, weisen die stark vertonten Bereiche des tertiären Rinnenrandes (HB11-03) dagegen eine geringe Abstandsgeschwindigkeit von wenigen cm auf.

Diese Berechnung basiert auf der im Labor durchgeführten Permeabilitätsmessung des Tons, die übrigen, ermittelten K_f -Werte auf Slug & Bail-Tests im Gelände. Aufgrund evtl. Störungen des Filterringraumes sind diese Zahlen als obere Richtwerte zu verstehen, geben aber im Gegensatz zur Permeabilitätsmessung, die nur einen kleinen Bereich erfasst, einen Mittelwert für die weitere Umgebung an.

4.4.1.3 Tracerversuch

Zur weiteren Klärung der hydraulischen Eigenschaften des uranhaltigen, tertiären Rinnenrandes wurde in der Bohrung HB11-03 gleichzeitig zu der erwähnten Permeabilitätsmessung ein Tracerversuch durchgeführt. Die Filterstrecke in diesem Bohrloch beträgt 1 m und ist ausschließlich auf den Braunkohlehorizont beschränkt. Oberflächenzu- und -abflüsse wurden durch Tonbarrieren unterbunden. Als Markierungsstoff diente NaCl p.a. Das zeitliche Eintreffen des Tracers wurde im 1,1 m entfernten Detektionsbohrloch HB06-02 mittels CTD-Diver kontinuierlich aufgezeichnet und regelmäßig überwacht.

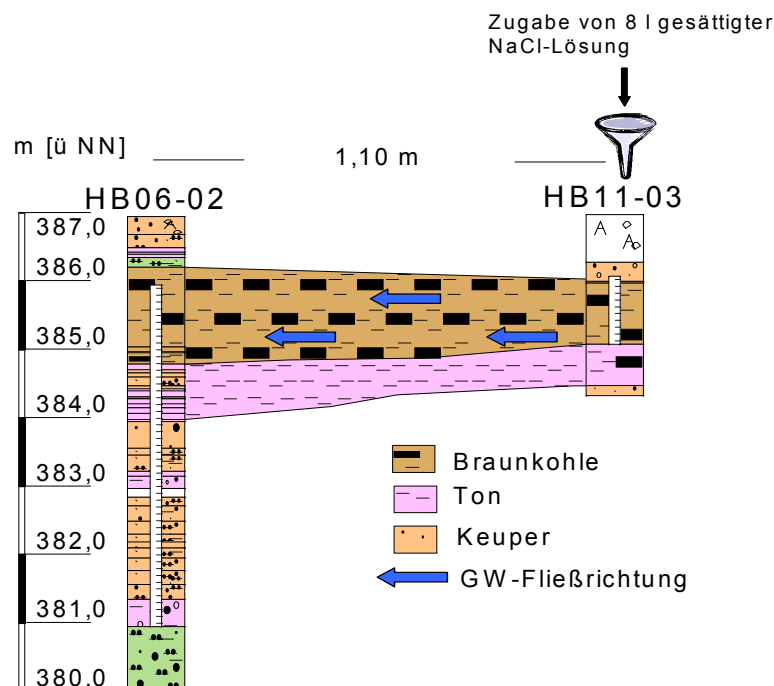


Abb. 43: Lithologie und Verfilterung des Injektions-(HB11-03) und Detektionsbohrloches (HB06-02) am tertiären Rinnenrand.

Vor Zugabe des Markierungsmittels wurde der natürlich vorherrschende GWDS ermittelt und das durch anschließendes Abpumpen gewonnene Wasser für die chemische Analytik aufbewahrt. Anschließend erfolgte das Einbringen des Tracers in die wassergesättigte Zone mit Hilfe eines eingebrachten PVC-Schlauches. 8 Liter gesättigte NaCl-Lösung, entsprechend 2,635 kg Salz, wurden dem Bohrloch zugesetzt. Dabei wurde die Ausgangspiezometerhöhe nicht überschritten, um ein Eindringen und Verbleiben des Markierungsstoffes in die ungesättigte Zone zu unterbinden. Die momentane Einspeisung und Start des Markierungsversuches erfolgte am 14.01.2004, eine stündliche Aufzeichnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erfolgte bis zum 13. Juli 2004.

Auswertung des Markierungsversuches

Das eingebrachte Markierungsmittel hat das Detektionsbohrloch HB06-02 innerhalb des Versuchszeitraumes nicht erreicht. Obwohl die Injektionsbohrung nur 1,10 m entfernt vorliegt, konnte im Laufe eines halben Jahres kein transportiertes Salz in der Nachbarbohrung registriert werden. Die aufgezeichneten Daten schwanken stark zwischen 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ um den Mittelwert (400 $\mu\text{S}/\text{cm}$), zeigen aber keinen eindeutigen Peak. Demzufolge können die Auswertung einer Durchgangskurve und eine Ermittlung der Abstandsgeschwindigkeit für den Braunkohlehorizont aus den Geländeaufzeichnungen nicht erfolgen.

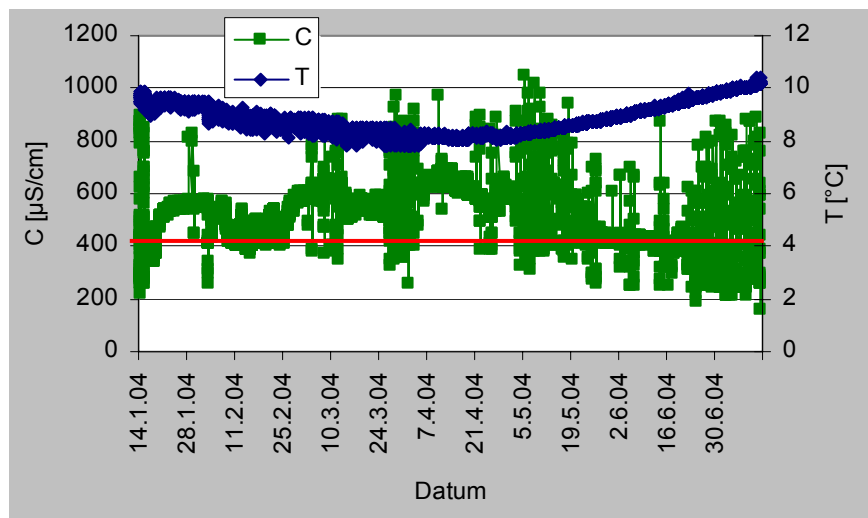


Abb. 44: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [C] und Temperatur [T] im Detektionsbohrloch HB06-02 für den Zeitraum 14.01.04-14.07.04. Rote Linie = C-background, ermittelt aus Stichtagsmessungen der vorherigen 2 Jahre.

2D-Transportberechnungen im Vorfeld des Versuches, die K_F -Werte der Slug & Bail Tests als Datengrundlage verwendeten, haben ursprünglich ein Erreichen des Markierungsstoffes innerhalb der ersten 3 Wochen vorhergesagt. Da nach 6 Monaten noch kein eindeutiger Peak detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die eingesetzten K_F -Werte zu hoch angesetzt waren. Die Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit innerhalb der Braunkohlenschicht ist deutlich geringer als angenommen.

Die parallel zum Tracerversuch stattgefundenene Messung der spezifischen Permeabilität der Tonprobe ergab eine maximale Abstandsgeschwindigkeit von 0,44 m/a (Tab. 28). Unter dieser Annahme würde das Markierungsmittel erst nach 2 1/2 Jahren, also im Juli 2006, das Detektionsbohrloch erreichen.

Letztendlich folgt aus den Geländeversuchen die Erkenntnis, dass die Sedimente des Braunkohlehorizontes am tertiären Rinnenrand nicht als grundwasserleitende Schicht betrachtet werden können. Vielmehr handelt es sich um nahezu stagnierendes Grundwasser mit sehr geringen Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeiten. Diese Annahme wird durch die beobachteten geringen GWDS-Differenzen sowie durch weitere Isotopen-Untersuchungen (Kap.4.4.3) bestätigt.

4.4.2 Grundwasserchemie

Entscheidend für einen Urantransport im Grundwasser ist dessen physikalisch-chemische Beschaffenheit. Besonders wichtig ist das vorherrschende Redox-Milieu, daneben können aber auch Begleitkationen eine Komplexierung des Urans fördern und dieses in Lösung halten. Das Kapitel Grundwasserchemie enthält die Ergebnisse der vorgenommenen on-site-Messungen und der Laboranalytik und charakterisiert das chemische Grundwassermilieu in Hinblick auf einen rezenten Urantransport in Heselbach.

4.4.2.1 On-site-Messungen

Alle Grundwasserproben wurden mit einer handelsüblichen Tauchpumpe (Comet, 12 Volt) an die Oberfläche gepumpt. Dabei wurde bis zur Konstanz der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (C) gefördert, bevor die Milieuparameter der Wässer in einer Durchflusszelle bestimmt wurden. Zusätzlich erfolgten organoleptische Untersuchungen sowie photometrische Bestimmungen von Eisen und Schwefel im Gelände. Zwischenzeitlich stand eine 1"O₂-Sonde für in-situ-Messungen zur Verfügung. Im Juli 2004 konnten ergänzend drei Bohrungen des Energie-Konzerns E.ON mit einer 4"Multiparametersonde befahren werden. Zur Beurteilung der chemischen Milieuparameter wurden in Heselbach folgende on-site-Messungen durchgeführt, auf die einzeln eingegangen wird:

- Organoleptische Untersuchungen
- pH, T [°C], C [µS/cm], Redox [mV]
- O₂ [mg/l]
- Fe_{ges}, Fe²⁺, SO₄²⁻, S²⁻ [mg/l] (photometrische Messungen)
- in-situ-Messungen mit einer Multiparametersonde

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Milieu-Parameter aus insgesamt acht Messkampagnen zeigt Tab. 29.

Bei den **organoleptischen Untersuchungen** sind die Grundwasserproben der Keuper-Bohrungen deutlich von denen der tertiären Rinne zu unterscheiden.

Das Keupergrundwasser zeichnet sich durch seine meist klare, z. T. milchige, nur leicht gelbliche Färbung und seinem neutralen Geruch aus. Die Wässer der braunkohlehaltigen Tertiärbohrungen sind braun-dunkelbraun, stark trüb und mit kleinen suspendierten Kohlepartikeln versehen. Der im Grundwasser der Abstrombohrung HB10-02 am Knappensee festgestellte H₂S-Geruch, resultiert aus der Umsetzung von Sulfiden und Sulfaten sowie dem Abbau organischer Substanz (Braunkohleflöz) und belegt reduzierende Verhältnisse in dieser Messstelle.

Die on-site Parametersätze (pH, T, C, Redox) wurden mit einem WinLAB-Elektroden-Messsatz an der Oberfläche bestimmt. Dass es sich bei den Messstellen um Flachbohrungen mit einer maximalen Tiefe von 13 m handelt, macht die **Temperaturabhängigkeit** je nach Jahreszeit (Winter 4,2°C; Sommer 14,9°C) deutlich. Aufgrund der Oberflächennähe kann es durch Sickerwasserzutritt (in Form geschmolzenen Schnees und Regens) sowie Lufttemperaturanpassung zu raschen Temperaturschwankungen kommen.

Die **spezifische elektrische Leitfähigkeit** in den Keupergrundwässern liegt mit 140-308 µS/cm im Bereich schwach mineralisierter, süßer Grundwässer (Hüttner 1994). Die Bohrungen am tertiären Rinnenrand zeigen mit einer mittleren Leitfähigkeit von 260-600 µS/cm, die Abstrombohrung HB10-02 mit 878-1254 µS/cm deutlich höhere Ionenkonzentrationen, was zum einen auf erhöhte Sulfatkonzentration durch Zersetzungsprozesse innerhalb des Braunkohleflözes, zum anderen auf das Aufschüttungsmaterial (Al-Ca reiche Schlacken, Braunkohlenflugasche) zurückzuführen ist.

Tab. 29: Zusammenstellung der on-site ermittelten Parameter Heselbacher Grundwässer.

Bohrung		Datum	pH	T [°C]	C [µS/cm]	Redox [mV]	O ₂ [mg/l]	Fe _{ges} [mg/l]	Fe ²⁺ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	S ²⁻ [mg/l]
HB01-02	Anstrom	18.04.02	5,52	10,5	420			0,09	0,03	71	0,014
		11.07.02	5,58	11,0	284	395,4	1,12	1,43	0,20	20	
		15.09.03	6,12	-	308	248,6	-	0,08	0,07	-	0,013
		13.01.04	5,08	7,3	280	>399,9	-	-	-	-	-
		15.07.04	5,08	12,8	-	300,0	-	-	-	-	-
HB02-02		18.04.02	5,60	12,1	146			0,29	0,07	140	0,066
		08.07.02	5,47	9,0	140	380,1	2,34	1,12	0,12	38	
		14.10.02	5,21	11,1	269	287,6	2,96	<NWG	65	0,026	
		22.01.03	5,31	8,0	152	334,8	0,70	-	-	63	0,020
		07.04.03	5,89	7,8	145	-	0,23	0,06	0,06	41	0,055
	17.09.03	6,16	-	252	76,8	-	0,08	0,04	59	0,012	
	15.07.04	5,49	11,1	-	135,2	-	-	-	-	-	
	B01-99	16.04.02	5,25	8,9	665						
11.07.02		5,12	9,3	456	334,8	1,40	3,30	0,18			
15.10.02		5,12	10,7	448	365,8	1,83	0,13	0,14	80	0,453	
21.01.03		5,61	4,9	443	>399,9	2,40	0,44	0,36	48	0,114	
08.04.03		5,42	8,8	433	-	1,97	0,28	0,28	145	0,084	
17.09.03		5,55	9,2	438	338,7	-	0,10	0,02	80	0,013	
14.07.04		5,39	15,7	-	-	-	--	-	-	--	
B02-99	10.07.02	5,28	9,3	421	323,5	3,72	1,08	0,14	100	-	
	21.01.03	5,27	5,2	431	335,8	4,66	0,12	0,08	90,0	0,032	
	16.04.02	6,35	9,8	392							
	10.07.02	5,41	11,4	390	354,7	5,26	0,50	0,0	60		
	21.01.03	5,43	4,2	398	>399,9	3,65	0,02	0,01	90	0,019	
	18.09.03	6,91	-	442	24,9	-	0,10	0,08	133	0,020	
	14.01.04	5,18	6,8	405	371,5-	-	-	-	-	-	
HB03-02	Tertiärer Rinnenrand	15.07.04	5,40	13,7	-	316,2	-	-	-	-	-
		16.04.02	5,49	10,2	283						
		09.07.02	6,24	10,2	359	182,3	0,44	0,13	0,13	32	
		15.10.02	5,96	13,7	267	272,8	4,34	0,04	0,0	66	0,061
		20.01.03	5,59	9,1	296	278,0	0,30	0,22	0,04	37	0,058
		08.04.03	6,61	7,3	376	-	0,12	0,12	0,10	43	0,015
		17.09.03	7,27	-	552	263,0	-	0,07	0,01	65	0,015
		14.01.03	7,07	6,2	545	206,7	-	-	-	-	-
		16.04.02	5,40	11,1	600						
		09.07.02	4,96	9,3	438	282,4	0,68	0,41	0,01	>75,0	
HB04-02	08.04.03	5,42	8,6	443	-	1,33	0,14	0,11	130	0,206	
	17.04.02	5,89	8,9	497							
HB05-02	11.07.02	5,22	9,2	453	382,6	3,06	1,68	0,64			
	09.07.02	5,14	9,8	547	301,2	1,34	3,30	0,29	66		
HB06-02	15.10.02	4,99	12,9	432	294,8	1,17	0,12	0,02	63	0,067	
	08.04.03	5,47	7,2	449	-	1,47	0,23	0,18	145	-	
	17.09.03	5,34	-	474	300,3	-	0,01	0,0	105	0,015	
	13.01.04	5,20	9,5	383	243,2	-	-	-	-	-	
	15.07.04	5,54	14,9	-	319,0	-	-	-	-	-	
HB07-02	17.04.02	6,05	9,8	606							
	10.07.02	5,20	9,1	439	> 399	2,18					
	16.10.02	5,12	11,0	445	278,3	2,53					
HB09-02	09.04.03	5,47	-	439	-	2,34	0,43	0,40	130	0,118	
	16.04.02	6,21	6,8	465							
HB11-03	10.07.02	5,90	9,1	570	37,6	0,06					
	14.01.04	6,90	-	-	250,0	-	-	-	-	-	
HB10-02	Abstrom	15.04.02	5,57	11,5	930			33,22	9,36	536	0,078
		10.07.02	5,60	9,9	1040	-10,2	0,05	40,38	16,45	600	
		16.10.02	5,60	11,1	1011	27,7	0,12	27,60	11,05	420	0,510
		22.01.03	5,67	8,8	878	-34,0	0,11	55,75	44,0	630	0,270
		18.09.03	6,84	-	1254	94,7	-	47,50	26,4	660	0,240

*) Werte der on-site Messungen bezogen auf Pt-Ag/AgCl Elektrode; zur Normierung auf Standard-Wasserstoffelektrode müssen zum angegebenen Wert 210 mV addiert werden.

Die mit Vorsicht zu interpretierenden **Redoxpotentialmessungen** (Messungen on-site erfolgt) weisen auf oxidierende Verhältnisse am tertiären Rinnenrand hin. Die am weitesten in Richtung Rinnenzentrum gelegene und am tiefsten verfiltrierte Messstelle HB10-02 zeigt die niedrigsten Eh-Werte. Nur in dieser Messstelle ist H₂S existent.

Die **pH-Werte** der Keupergrundwässer in Heselbach variieren zwischen 5,1 und 6,2. Die ermittelten Werte korrelieren mit dem in der Literatur zitierten pH-Wert (6,26) von Mischwasseranalysen des Mittleren Buntsandsteins (Rietzler 1979).

Der pH-Wert der Grundwässer der tertiären Rinnenrand-Bohrungen liegt in der Regel unter 6. Dabei ist eine Variation zwischen 4,87 bis 5,96 festzustellen. Seit der Durchführung der Pflasterarbeiten auf dem Gelände des Autohauses Lohbauer (Frühling 2003) hat sich in der Rinnenrandbohrung HB03-02 ein erhöhter pH-Wert (bis 7,27) eingestellt. Im Oberflächenwasser eines künstlich angelegten Teiches auf dem Gelände steigt der pH-Wert sogar auf 10 an. Es ist anzunehmen, dass diese pH-Werterhöhung auf den Einfluss des aufgebrachtten Aufschüttungsmaterials (Kalkschotter) zurückzuführen ist. Oberflächenwässer außerhalb des Autohaus-Geländes haben generell pH Werte > 6. Der Randbereich des Knappensees selbst ist mit einem pH-Wert von 6,12 leicht sauer; in einem im Anstrom gelegenen Bach herrscht ein nahezu neutrales Milieu (6,82).

Während in den Keupergrundwässern Kohlensäure als dominierende Säure vorliegt, ist in den tertiären Rinnenrandmessstellen durch Zersetzung des pflanzlichen Materials mit einem hohen Anteil an organischen Säuren (im vorliegenden sauren Milieu insbesondere mit Humin- und Fulvosäuren) zu rechnen.

Der **Sauerstoff-Gehalt** wurde mit Hilfe eines 1" in-situ-Datenloggers der Firma Van Essen ermittelt. Die O₂-Gehalte der Bohrungen schwanken zwischen 0,05 und 5,26 mg/l. Dabei ist ein Unterschied zwischen den beiden Teilrinnen-Abschnitten festzustellen. Südlich der B85 werden in den Bohrungen HB09-02 und HB10-02 reduzierende Bedingungen (O₂-Gehalt zwischen 0,05 und 0,12 mg/l) angetroffen. Diese Bohrungen zeichnen sich durch eine relativ mächtige Überdeckung durch Tagebau-Aufschüttungsmaterial aus. Das Grundwasser ist entsprechend geschützt. Im nördlich Untersuchungsgebiet, dem uranhaltigen Rinnenrand, variieren die Sauerstoff-Gehalte zwischen 0,12 und 5,26 mg/l. Aufgrund der Oberflächennähe wird in diesem Bereich zumindest zeitweilig Sauerstoff in das Grundwassersystem eingebracht.

Für die **photometrischen Untersuchungen** stand ein tragbares Spektro-Photometer der Firma Hach zur Verfügung. Für die Messungen bis einschließlich Juli 2002 wurden unfiltrierte Originalproben, ab Okt. 2002 filtrierte Proben (< 0,45 µm) verwendet. Die Abtrennung der Sedimentpartikel hatte eine deutliche Verringerung der Konzentrationen zur Folge. So sank z.B. der Eisengehalt in der Anstrombohrung HB02-02 zeitweise unter die Nachweisgrenze. Die Gesamt-Eisenkonzentrationen liegen zwischen 0,02 und 3,3 mg/l, der Fe²⁺-Gehalt variiert zwischen 0,02 und 0,64 mg/l.

Bei der Abstrombohrung HB10-02 handelt es sich um eine Ausnahme. Hier liegt aufgrund der dem Aufschüttungsmaterial zugemischten Braunkohlenflugasche der Gesamteisengehalt bei maximal 55,8 mg/l. Entsprechend hoch ist mit 44 mg/l auch der Fe²⁺-Gehalt. Die in Abb. 45 dargestellten Eisen-Gehalte der Grundwasserproben der im September 2003 durchgeführten Beprobung zeigen für die Messstellen am tertiären Rinnenrand ein deutlich oxidierendes Milieu. Mit Zunahme der Entfernung vom Rinnenrand in Richtung Rinnenzentrum nimmt die Filtertiefe der Messstellen stetig zu und der prozentuale Fe²⁺-Anteil steigt von 14,2 auf 75 % an.

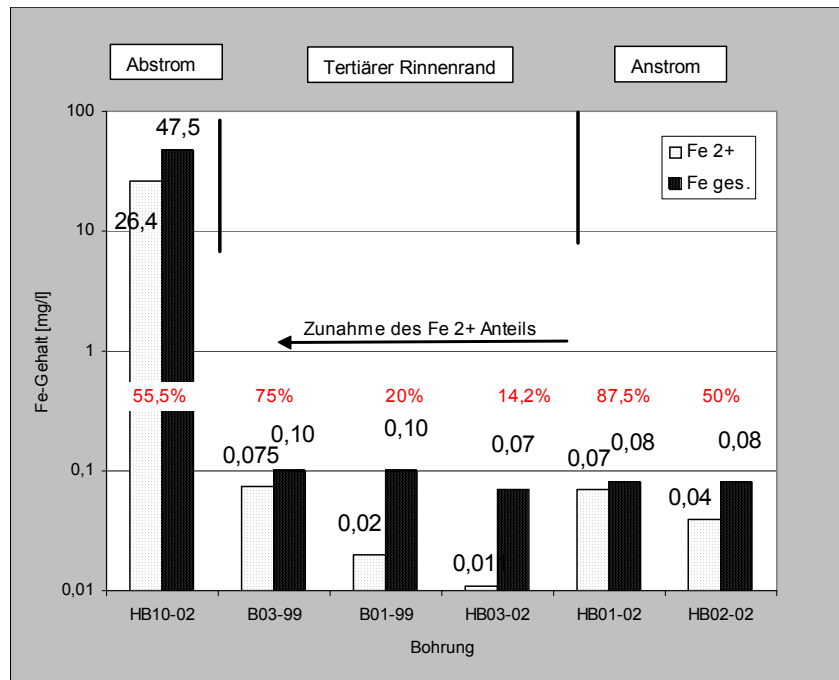


Abb. 45: Vergleich on-site ermittelter Eisen-Gehalte Heselbacher Grundwässer für Sep. 2003. Rot = Fe²⁺-Anteil [%] vom Gesamteisen-Gehalt.

In Abb. 46 ist der aufoxidierte Schwefel- (SO₄²⁻) dem reduzierten Schwefelgehalt (S²⁻) gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass nahezu der gesamte Anteil des Schwefels oxidiert vorliegt.

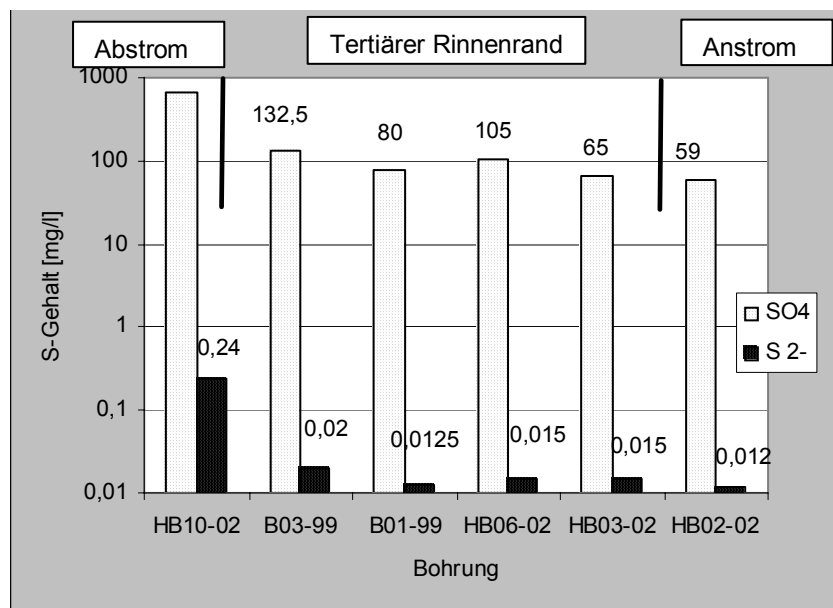
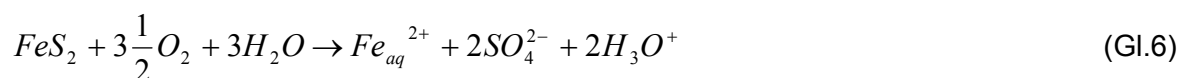


Abb. 46: Vergleich on-site ermittelter S-Gehalte (SO₄²⁻ und S²⁻) Heselbacher Grundwässer für Sep. 2003.

Der Sulfat-Gehalt im Grundwasser der tertiären Rinnenrandbohrungen (65-133 mg/l) kann durch Oxidationprozesse des vorhandenen Pyrits und Markasits erklärt werden. Bei ausreichender Versorgung mit Sauerstoff durch etwaige GWDS-Schwankungen können in Anwesenheit schwefeloxidierender Bakterien (z.B. Thiobacillus) folgende Reaktionsmechanismen ablaufen:



oder



Des Weiteren werden hohe Sulfat-Konzentrationen durch Abbau organischer Substanz erzielt. Unter reduzierenden Bedingungen kann dabei auch HS^- und H_2S entstehen, wie es im Grundwasser der Abstrom-Bohrung HB10-02 der Fall ist. Der sehr hohe Sulfat-Gehalt von 660 mg/l in dieser Bohrung ist zudem durch Zumischung gipshaltiger Aschen während der Aufschüttung zu erklären.

In vier Bohrungen wurden mit einer **Multiparametersonde** der Firma IUT Dresden in-situ-Bohrloch-Messungen durchgeführt (Tab. 30). Eine der Bohrungen (HB11-03) befindet sich innerhalb des Untersuchungsgebietes, drei weitere Bohrlöcher liefern Daten der näheren Umgebung.

Tab. 30: Übersicht über die in-situ ermittelten Milieuparameter Heselbacher Grundwässer.

Bohrung	Datum	Lithologie	Verhältnisse	T [°C]	pH	Eh [mV]
SL8	15.07.04	Sand	ungestört/Anstrom	9,22	6,08	274,3
ST16	16.07.04	Braunkohleton	gestört/tertiäre Rinne	10,26	5,61	107,1
HB11-03	14.07.04	Braunkohleton	gestört/tertiärer Rinnenrand	14,79	5,92	111,9
Bk6a	16.07.04	Braunkohle	wenig gestört/tertiäre Rinne	10,01	8,59	-227,5

Eh-Werte sind auf Pt-Ag/AgCl-Elektrode bezogen; zur Normierung auf die Standard-Wasserelektrode müssen zum angegebenen Wert 210 mV addiert werden.

Aus den gewonnenen Daten der in-situ-Messungen (Tab. 30) kann gefolgert werden, dass nur Messstellen, die in wenig gestörter Umgebung der tertiären Rinne abgeteuft wurden, negative Eh-Werte aufweisen und damit ein reduzierendes Milieu anzeigen. In Messstellen, die am tertiären Rinnenrand oder dem Burgsandstein lokalisiert sind, liegen oxidierende Verhältnisse im Grundwasser vor.

4.4.2.2 Laboranalytik

Für die Haupt- und Spurenelementanalytik kam je nach Element und Konzentration die ICP-MS oder die ICP-OES zum Einsatz.

Karbonate wurden durch Titration erfasst; die Konzentrationen von Phosphat, Nitrat und Ammoniak wurden mittels Photometrie bestimmt. Die Analyse der TC, TIC, DOC-Gehalte erfolgte mit dem C-mat 5500 Analysator der Firma Ströhlein GmbH & Co. Die Elemente Uran und Thorium wurden im Labor von Prof. Zachmann an der TU-Braunschweig mittels ICP-MS analysiert.

Zunächst wurden alle Grundwasseranalysen auf ihre Vollständigkeit und Korrektheit hin überprüft. Ein einfaches Verfahren ist die Ionenbilanzierung. Sind große Abweichungen in den Ionenbilanzen erkennbar (gemäß DVWK, 1990 > 5 %), so wurden die Analysen nicht für eine Interpretation herangezogen. Der Chemismus ausgewählter Grundwässer ist beispielhaft für die Probenahmekampagne Januar 2003 in Tab. 31 dargestellt. Alle weiteren Analysen sind dem Anhang auf CD-Rom zu entnehmen.

Tab. 31: Ergebnisse der Grund- und Oberflächenwasser-Analytik (Jan. 2003) [mg/l]

Bohrung/ Element	B01-99	B02-99	B03-99	HB02-02	HB03-02	HB10-02	HB- Bach	Knappen see
Si< 0,02µm	8,79	8,81	8,56	8,04	8,46	9,69	n.b.	n.b.
Cl	62,11	51,68	74,08	0,75	44,04	10,35	33,27	23,21
TC	21,90	21,80	21,90	20,50	15,20	42,80	n.a.	n.a.
TIC	13,20	15,30	4,50	14,60	10,40	33,30	n.a.	n.a.
TOC	8,80	6,50	21,50	5,90	4,80	9,50	n.a.	n.a.
DOC	9,05	7,88	9,85	6,05	38,2	11,30	23,7	n.a.
CO ₂	119,31	104,32	65,82	90,01	60,20	263,52	n.a.	n.a.
HCO ₃ -	15,31	12,21	10,68	15,08	14,95	58,03	n.a.	n.a.
SO ₄ ²⁻ berechnet	92,44	88,16	78,71	54,02	32,11	496,61	398,7	40,29
Ca	50,46	45,52	45,70	18,26	28,98	150,41	141,4	37,84
K	8,93	9,22	10,77	2,62	3,46	8,85	11,02	8,07
Mg	9,97	8,95	9,16	3,66	4,84	21,22	14,24	6,38
Na	14,93	15,93	13,80	1,57	5,76	3,62	17,54	10,98
NH ₄ ⁺	0,88	1,01	0,97	0,85	0,63	0,20	0,25	0,04
NO ₃ -	30,13	34,71	44,95	4,41	17,02	n.b.	5,19	29,32
PO ₄ ³⁻	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Al	0,37	0,27	0,21	0,12	0,15	0,47	0,72	0,21
Ba	n.b.	n.b.	n.b.	0,02	0,30	n.b.	n.b.	n.b.
B	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,19	n.b.
Fe	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	73,42	0,82	0,12
Mn	0,27	n.b.	0,30	n.b.	0,23	4,25	0,91	0,08
Ni	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Zn	0,23	0,24	0,19	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ti	0,11	0,11	0,15	0,07	0,06	0,56	0,56	0,08
V	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Cr	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Co	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Cu	0,39	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,14	n.b.
Sr	0,12	0,11	0,12	0,04	0,09	0,45	0,51	0,08
Cd	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Sb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
La	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
As	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pb	n.b.	0,70	n.b.	n.b.	0,01	n.b.	0,05	n.b.
Th	0,00027	0,00023	0,00020	0,00018	0,00019	0,00036	n.a.	n.a.
U	0,00105	0,00050	0,00013	0,00069	0,00109	0,00010	n.a.	n.a.

n.b.= nicht bestimmbar, n.a.= nicht analysiert

Graphische Darstellung der Grundwasseranalysen

Die Darstellung der Grundwasseranalysen mit Hilfe des Piper-Diagramms liefert eine Übersicht über die Hauptelementzusammensetzung der Heselbacher Grundwässer. Ausgewertet wurden aufgrund der vergleichbaren Probenahmemethodik Wasseranalysen von Oktober 2002 bis Juli 2004 (Abb. 47).

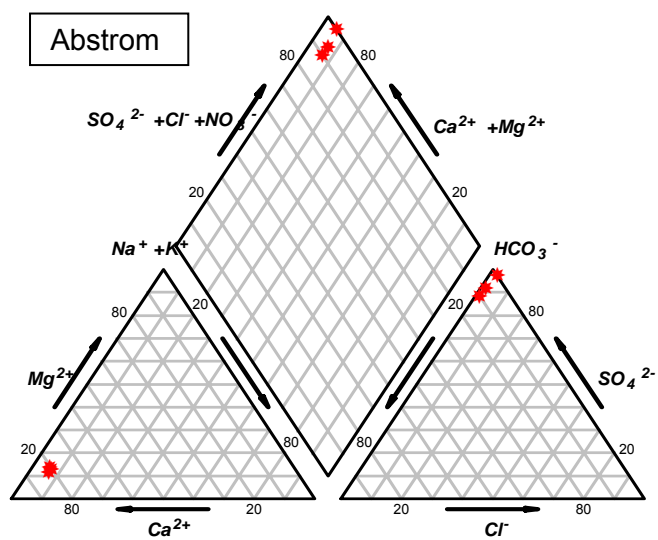
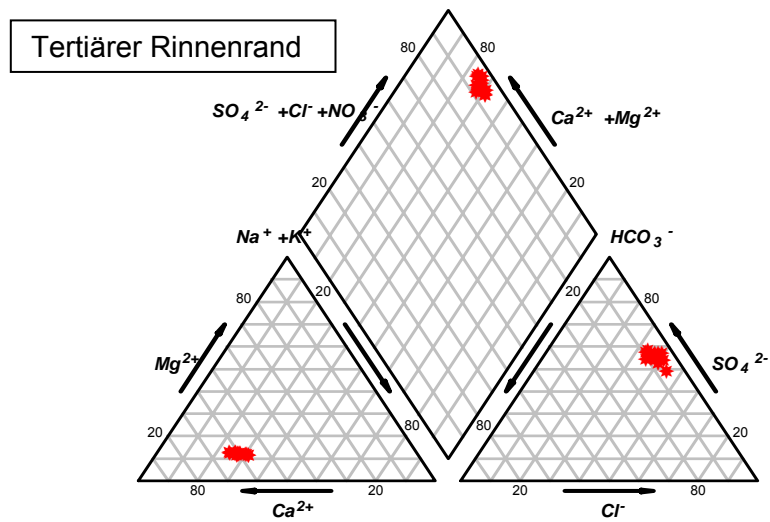
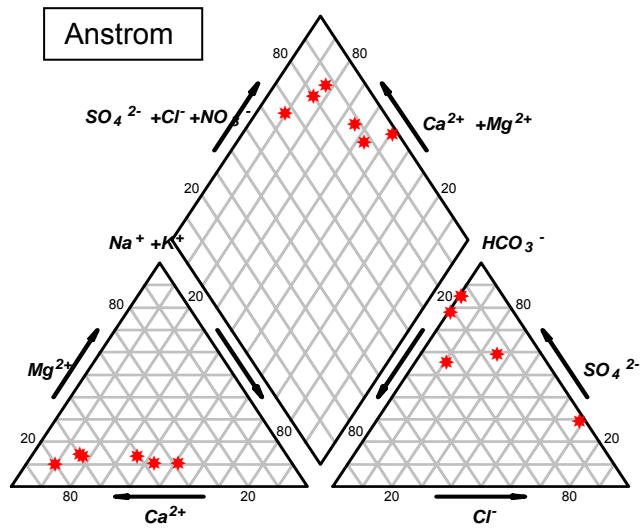


Abb. 47: Darstellung von Grundwasser-Analysen verschiedener Jahreszeiten im Piper-Diagramm. Oben = Anstrom (HB01-02); Mitte = Tertiärer Rinnenrand (B02-99 und B03-99); Unten = Abstrom (HB10-02).

Die Darstellung der Grundwasseranalysen im Piper Diagramm macht deutlich, dass die Zusammensetzung des oberflächennahen Keupergrundwasserleiters im Anstrom über einen weiten Bereich variiert. Der Grundwasserleiter reagiert direkt auf Verdünnung durch Regenereignisse, während die Grundwässer am tertiären Rinnenrand und Abstrombereich geschützt vorliegen und eine einheitliche Signatur aufweisen. Grundwässer des tertiären Rinnenrandes sind dem $\text{Ca-SO}_4^{2-}\text{-Cl}^-$ Typ zuzuordnen, während das Grundwasser im Abstrombereich dem Ca-SO_4^{2-} -Typ entspricht.

Die Darstellung der Heselbacher Grundwässer im Schöller-Diagramm (Abb. 48) macht deutlich, dass alle Grundwasserproben trotz unterschiedlicher Gesamtkonzentrationen eine ähnliche Ionenverteilung aufweisen.

Die Keuperprobe (HB02-02) enthält die geringsten Konzentrationen an Hauptelementen, gefolgt von der Übergangsbohrung Keuper-Tertiär HB03-02 (grün markiert). Alle übrigen Bohrungen des tertiären Rinnenrandes zeichnen sich durch einen nahezu identischen Wasserchemismus aus, wobei Ionenaustauschprozesse innerhalb der Braunkohle- und Tonschichten des Tertiärs eine leichte Erhöhung der Chloridkonzentration gegenüber den Anstromwässern zur Folge haben. Die Abstromprobe (HB10-02) ist an allen Hauptelementen, besonders aber an Ca und SO_4^{2-} angereichert, was ebenfalls durch die erhöhten Werte der Leitfähigkeitsmessungen belegt wird.

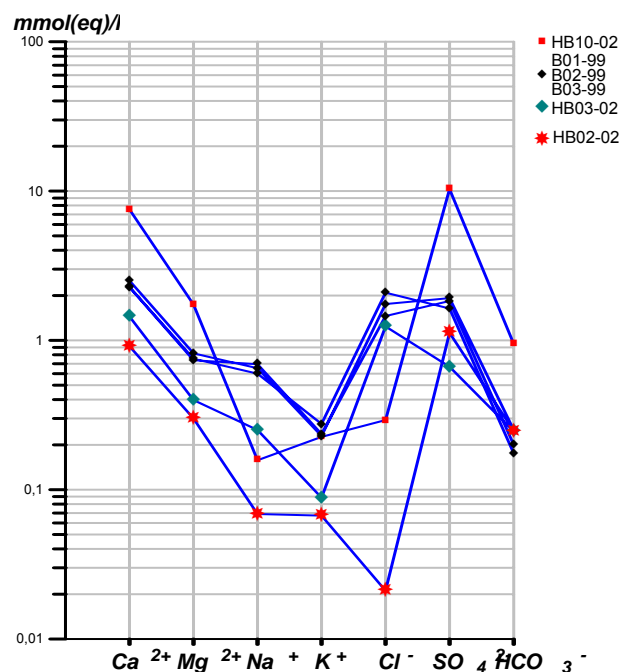


Abb. 48: Darstellung Heselbacher Grundwässer (Jan. 2003) im Schöller-Diagramm.

Uran- und Thoriumgehalte

Die Uran- und Thorium-Gehalte der Fraktion $< 0,45 \mu\text{m}$ sind in Tab. 31 zusammengestellt. Im Anstrombereich (HB01-02, HB02-02 und SL8) variieren die Uran- und Thoriumgehalte zwischen 0,01 und 1,7 ppb. Generell liegen die Urangelhalte der Bohrung HB02-02 ein wenig höher als in HB01-02. Sehr variabel dagegen reagiert die am tertiären Rinnenrand gelegene Bohrung HB03-02. Bei dieser, unmittelbar im Übergangsbereich zum Keuper angesiedelten Bohrung, schwanken die Urangelhalte um zwei 10er-Potenzen. Die Thorium-Konzentrationen dagegen bleiben konstant.

Bereits 25 m entfernt, in der Bohrung HB06-02, liegen sowohl die Uran- als auch die Thorium-Gehalte wieder in der Größenordnung der Anstromkonzentration. Weiter in Richtung des ehemaligen Tagebaus sinkt die Konzentration rasch ab. In der Abstrombohrung HB10-02 ist schließlich nur noch 1/6 des ursprünglich antransportierten Urans messbar.

Uran- und Hydrogenkarbonatgehalte

Zur Klärung der Frage, ob Uran im Grundwasser von Heselbach rezent transportiert wird, ist die Kenntnis des Karbonatanteils hilfreich. Die Analytik ergab für die Grundwässer der Keuper-Messstellen Hydrogenkarbonatgehalte von 4-35 mg/l (Abb. 49), was dem Hintergrundwert des Burgsandsteins entspricht. Grundwasserproben der ungestörten tertiären Rinne variieren im Bereich von 7 -58 mg/l HCO_3^- . Proben der Bohrung HB03-02 am unmittelbaren tertiären Rinnenrand weichen mit max. 348 mg/l deutlich davon ab. In dieser Bohrung kann bereits fixiertes Uran erneut mobilisiert werden und bei vorliegendem pH als UO_2CO_3^0 (Abb. 3) in Lösung gehen.

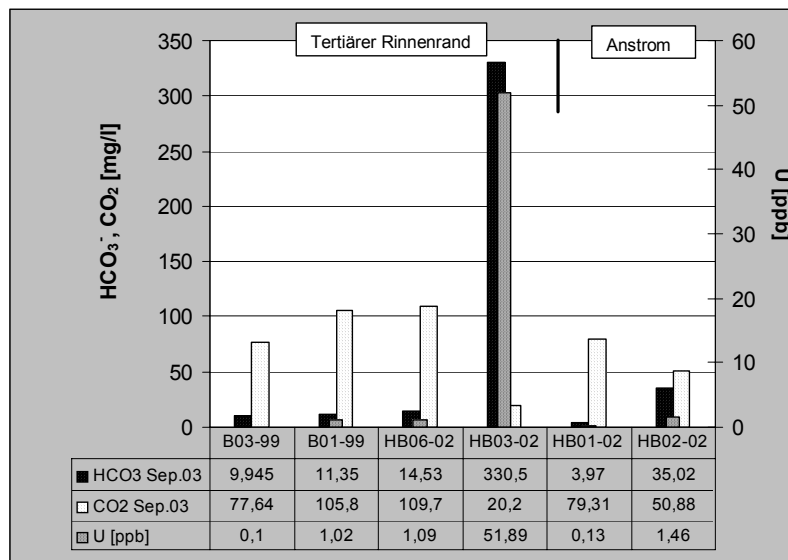


Abb. 49: Hydrogenkarbonat-, Kohlendioxidgehalte [mg/l] und Urankonzentrationen [ppb] Heselbacher Grundwässer der September-Beprobung 2003.

Unter dem vorherrschenden Milieu (max. 348 mg/l HCO_3^- - und O_2 -Gehalte bis 4,3 mg/l) steigt die Urankonzentration in HB03-02 bis auf 134 ppb (Abb. 50) an.

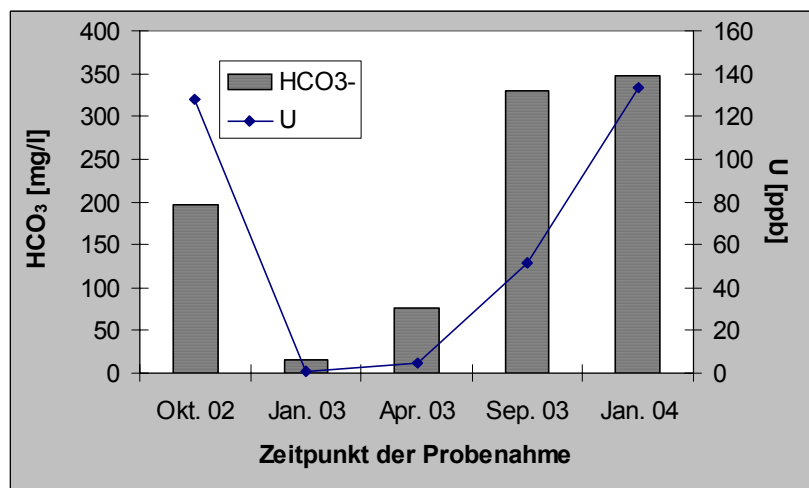


Abb. 50: Uran- und Hydrogenkarbonatgehalte des Grundwassers der Bohrung HB03-02.

Im Grundwasser ist meist nur eine geringe Menge (10-20 mg/l) freies CO_2 gelöst (Matthess 1973). Die erhöhten Gehalte an CO_2 in den Heselbacher Grundwässern sind auf Zersetzungsprozesse in den kohlehaltigen Sedimentschichten zurückzuführen.

Tab. 32: Uran- und Thorium-Gehalte [ppb] im Grundwasser und eines Oberflächenteiches von Heselbach; TL = Teich Lohbauer.

Bohrung	HB10-02	B03-99	B02-99	HB07-02	B01-99	HB04-02	HB06-02	HB11-03	HB03-02	HB01-02	HB02-02	SL8	Bk6a	TL
	Abstrom	Tertiärer Rinnenrand						Anstrom		Messtellen außerhalb des Untersuchungsgebietes			OW	
Probenahme	²³⁸ U [ppb]													
Okt 02	0,35	n.a.	n.a.	0,81	1,25	n.a.	1,31	n.a.	127,88	n.a.	1,73	n.a.	n.a.	n.a.
Jan 03	0,10	0,13	0,46	n.a.	1,05	n.a.	n.a.	n.a.	1,09	n.a.	0,69	n.a.	n.a.	n.a.
Apr 03	n.a.	n.a.	n.a.	0,17	3,19	0,18	0,39	n.a.	4,47	n.a.	0,26	n.a.	n.a.	n.a.
Sep 03	0,10	0,10	n.a.	n.a.	1,02	n.a.	1,09	n.a.	51,89	0,13	1,46	n.a.	n.a.	1,87
Jan 04	n.a.	0,11	n.a.	n.a.	2,22	n.a.	0,66	1,05	133,58	0,08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Jul 04	n.a.	0,34	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,66	10,75	n.a.	0,01	0,41	0,20	0,93	n.a.
	²³² Th [ppb]													
Okt 02	0,74	n.a.	n.a.	0,01	0,21	n.a.	0,45	n.a.	0,28	n.a.	0,26	n.a.	n.a.	n.a.
Jan 03	0,38	0,20	0,23	n.a.	0,27	n.a.	n.a.	n.a.	0,19	n.a.	0,18	n.a.	n.a.	n.a.
Apr 03	n.a.	n.a.	n.a.	0,08	0,24	0,11	0,09	n.a.	0,11	n.a.	0,12	n.a.	n.a.	n.a.
Sep 03	0,12	0,08	n.a.	n.a.	0,14	n.a.	0,09	n.a.	0,14	0,09	0,09	n.a.	n.a.	0,78
Jan 04	n.a.	< 0,01	n.a.	n.a.	0,16	n.a.	0,03	0,41	0,02	0,04	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Jul 04	n.a.	< 0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	< 0,01	< 0,01	n.a.	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	n.a.

n.a. = nicht analysiert; OW= Oberflächenwasser

Uran- und Stickstoffgehalte

Stickstoff ist in Sedimenten im Allgemeinen an organische Materie gebunden (DVWK 1996) und liegt in Form von Ammoniak- bzw. Ammoniumionen vor.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff entsteht, katalysiert durch mikrobielle Tätigkeit (Nitrosomonas, Nitrobacter), aus Ammonium über das Zwischenprodukt Nitrit schließlich Nitrat (Nitrifikation).

Dieser Prozess ist besonders deutlich in Grundwässern des tertiären Rinnenrandes von Heselbach erkennbar. Mit Zunahme der Flözmächtigkeit ins Rinnenzentrum nimmt entsprechend der Nitratgehalt im Grundwasser zu (Abb. 51).

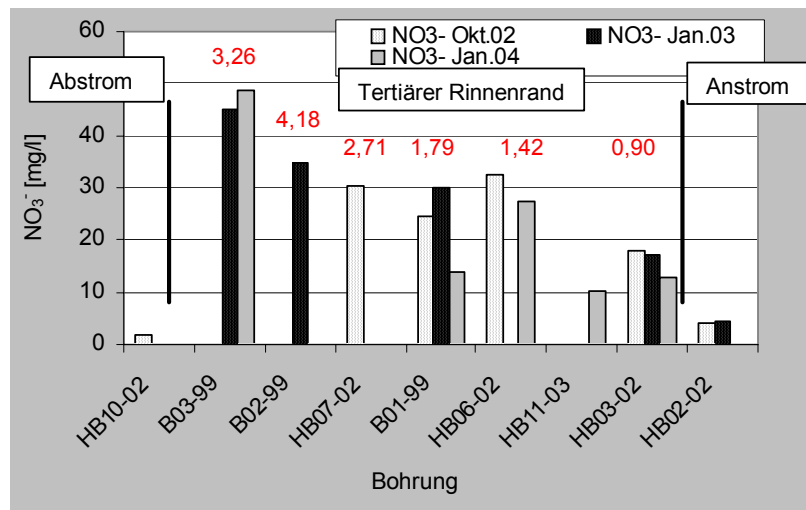


Abb. 51: Nitratgehalte Heselbacher Grundwässer; rot = Flözmächtigkeit [m]. Die relative Abnahme der Flözmächtigkeit in Bohrung B03-99 ist durch teilweisen Abbau während des Tagebaus und einer Auffüllung mit Aufschüttungsmaterial in diesen Bereich zu erklären.

Analog dazu weisen die Grundwässer nur geringe Ammoniumkonzentrationen von max. 1 mg/l (Abb. 52) auf.

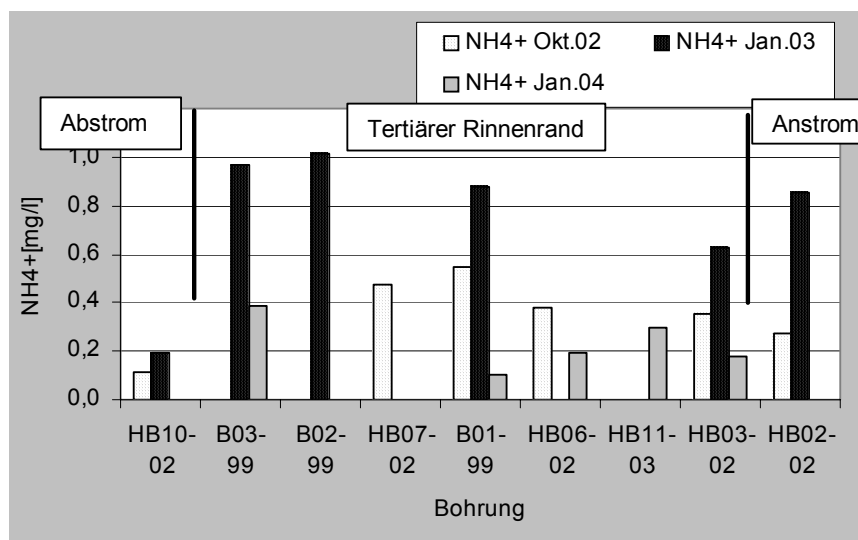
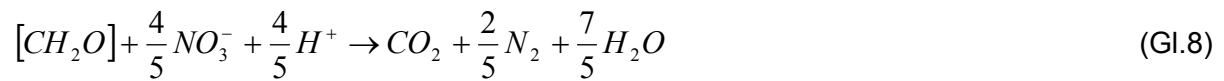


Abb. 52: Ammoniumkonzentrationen [mg/l] Heselbacher Grundwässer.

Unter anaeroben Bedingungen dagegen kommt es ebenfalls in Anwesenheit von Bakterien zur Reduktion der Nitrationen (Denitrifikation). Dabei können sich Ammoniumionen oder elementares Stickstoffgas (Gl.8) als Endprodukte bilden.



Ein Beispiel für Denitrifikationsprozesse liefert die Messstelle HB10-02 im Abstrombereich, dessen Grundwasser sich durch geringe bis nicht detektierbare Nitratkonzentrationen und hohen CO_2 -Konzentrationen auszeichnet.

Während die Denitrifikation bereits in einem oxidierenden Redoxmilieu von +300 bis +600 mV stattfindet, erfolgt der Prozess der Desulfurikation im Grundwasser erst bei einem Eh-Wert von -200 bis 100 mV (Hölting 1995). Entsprechend hohe Sulfatgehalte (on-site Parameter) sind entsprechend in den Heselbacher Grundwässern nachweisbar.

4.4.3 Natürliche Isotope

Messungen von natürlichen Umweltisotopenkonzentrationen in Grundwässern dienen zum einen einer Charakterisierung und Typisierung, zum anderen einer Differenzierung lokaler Grundwassereinzugsgebiete (Moser & Rauert 1980). Zudem können Grundwasseraltersdatierungen Hinweise auf Verweildauer bzw. Mischungsverhältnisse innerhalb eines Grundwasserleiters erbringen.

Zur Klärung der Frage, ob in Heselbach das Grundwasser im Braunkohlehorizont als ein eigenständiger Grundwasserhorizont vorliegt oder aber kontinuierlich vom Keupergrundwasserleiter gespeist wird, wurden an ausgewählten Grundwasser-Proben Isotopenbestimmungen durchgeführt. Untersucht wurden:

- die stabilen Isotope $^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
- das radiogene Isotope ^3H sowie
- das radiogene Isotop ^3H mit dessen Zerfallsprodukt ^3He

4.4.3.1 Stabile Isotope

Ergebnisse stabiler Isotopenmessungen werden als Verhältniszahl der zwei am häufigsten in der Natur vorkommenden Isotope zueinander angegeben. Da bei der Interpretation von Grundwässern nicht die absoluten Verhältnisse, sondern deren Variationen ausschlaggebend sind, werden die gemessenen Isotopenverhältnisse auf einen international anerkannten Standard bezogen (hier V-SMOW = Vienna standard mean ocean water). Dabei wird eine An- bzw. Abreicherung der schweren Isotope in Form von δ -Promill-Werten angegeben (Gl.9). Negative Abweichungen vom Standard zeigen eine relative Abreicherung, positive Werte dementsprechend eine relative Anreicherung des schweren Isotops.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Probe}} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Probe}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Referenz}}} \right) - 1 \cdot 1000 \text{‰} \quad \text{V-SMOW} \quad (\text{Gl.9})$$

mit: ^{18}O , ^{16}O = Konzentration des jeweiligen Isotopes
Referenz = V-SMOW (Vienna standard mean ocean water)

Für hydrogeologische Interpretation haben sich u.a. Analysen der messtechnisch einfach zu bestimmenden stabilen Isotope $^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in der Praxis durchgesetzt. Die Unsicherheit der Messwerte liegt für $\delta^2\text{H}$ -Bestimmungen bei 1,0 ‰, für $\delta^{18}\text{O}$ -Daten bei 0,1 ‰.

Durch saisonale Einflüsse variiert die Isotopenzusammensetzung in Niederschlagswässern in der Form, dass in den kalten Wintermonaten Niederschlagswasser an schweren Isotopen abgereichert ist. Dansgaard (1964, in Mazur 2004) erklärt diese Tatsache mit Hilfe unterschiedlicher Effekte. Aufgrund der geringen Temperatur reichern sich bereits während der Kondensation von Wasserdampf (Wolkenbildung) die leichteren Isotope relativ an (Temperatur-Effekt). Zusätzlich bewirken kältere Temperaturen eine Abschwächung des Evaporationsvorganges während des Abregnens. Die Tatsache, dass bei kalten Temperaturen die Niederschlagsintensität i.d.R. zunimmt, bewirkt zudem eine Abreicherung der schweren Isotope aufgrund des Mengeneffektes. Dem Jahreszyklus angepasst schwanken die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte in Regen- und Schneeproben der Wetterstation Regensburg, wie in Abb. 53 dargestellt, beträchtlich.

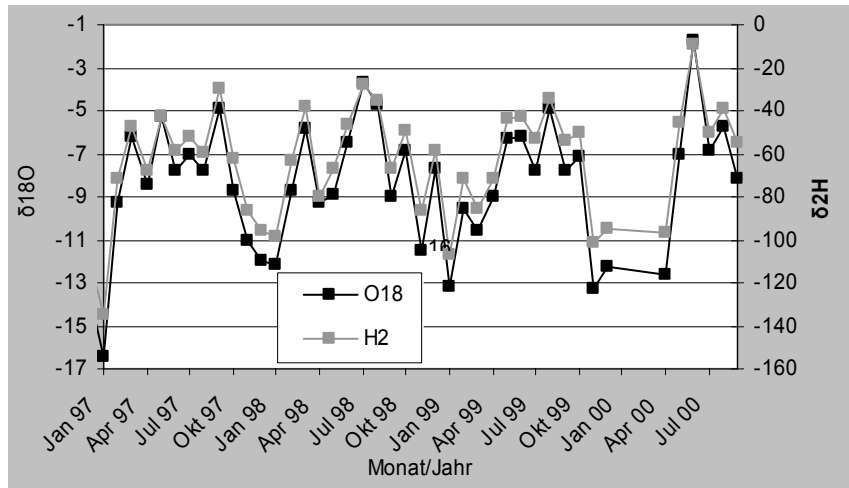


Abb. 53: Jahreszeitlicher Verlauf der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Monats-Niederschlagsproben der Wetterstation Regensburg für den Zeitraum 1997-2000 (ISOHIS-Datenbasis, IAEA).

In Tab. 33 sind neben den Referenzwerten der Wetterstation Regensburg die Ergebnisse der stabilen Isotopenuntersuchungen sieben ausgewählter Grundwasser-Proben des Untersuchungsgebietes zusammengestellt. Vergleichsweise wurden die Konzentrationen des konservativen Chloridions hinzugefügt.

Tab. 33: Stabile Isotopendaten (V-SMOW) von Grundwasserproben aus Heselbach sowie Referenz-Niederschlagsdaten der Wetterstation Regensburg.

Bohrung		1. Probenahme-kampagne Januar 2003		2. Probenahme-kampagne Januar 2004	
		$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]
HBO2-02	Anstrom	-9,33	-64,30	-9,30	-65,10
HBO3-02	Tertiärer Rinnenran- d	-10,03	-71,40	-8,70	-61,50
HB11-03		-	-	-14,10	-104,20
BO1-99		-9,90	-71,10	-15,90	-119,20
BO2-99		-9,95	-70,10	-	-
BO3-99		-9,98	-70,00	-	-
HB10-02	Abstrom	-9,47	-66,50	-9,50	-68,40
Wetterstation/ Regensburg		$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]		
Januar-Ø		-12,27	-93,75	-	-
Jahres-Ø		-9,60	-71,30		

Da die genannten Effekte sowohl die Wasserstoff- als auch Sauerstoffisotope betreffen, besteht in Niederschlagswässern generell folgender Zusammenhang der stabilen Isotope (Gl.10):

$$\delta^2\text{H} = 8,17 * \delta^{18}\text{O} + 11,27 \tag{Gl.10}$$

Entlang dieser Geraden (WMWL= World Meteoric Water Line) liegt die typische Zusammensetzung meteorischer Grundwässer (nach Craig verändert von Rozanski et al. 1993).

Abb. 55 verdeutlicht die Isotopendaten der in Heselbach gemessenen Grundwässer in der üblicherweise verwendeten graphischen Darstellung des $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramms. Alle Wässer sind erwartungsgemäß nahe der WMWL angeordnet. Ein Einfluss von Evaporation hätte eine relative Anreicherung der schwereren Isotope zur Folge und würde im Diagramm durch

eine Abflachung der Geraden erkennbar sein. Wie Abb. 54 belegt, ist dieser Effekt in den oberflächennahen Grundwässern von Heselbach nicht zu beobachten.

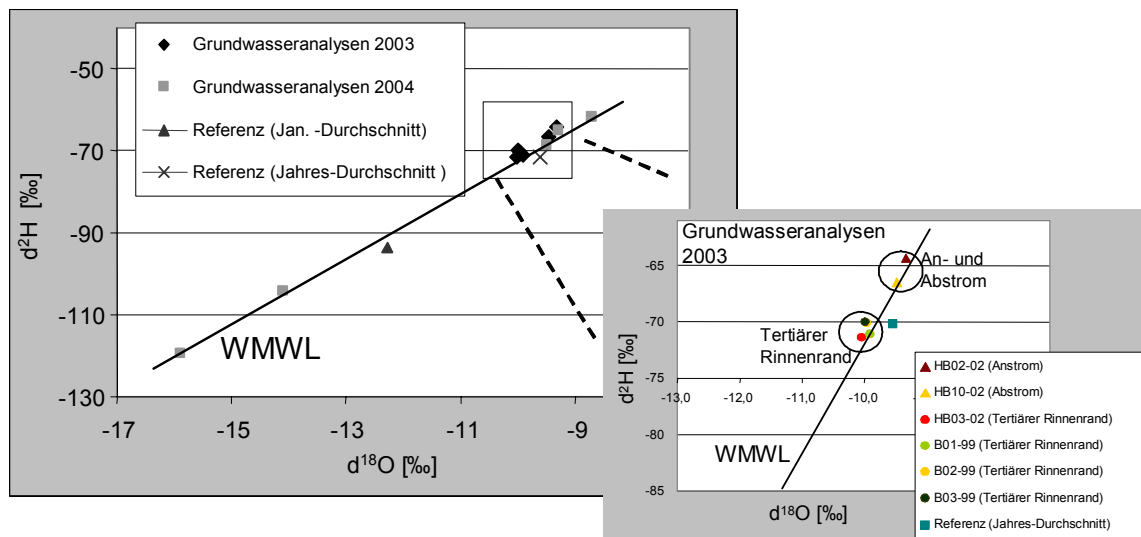


Abb. 54: Zusammensetzung der stabilen Isotope in Grundwässern aus Heselbach für die Probenahmekampagnen 2003 und 2004. Referenz = Messdaten der Wetterstation Regensburg (ISOHIS-Datenbasis, IAEA).

Die stabile Isotopen-Analytik lässt weiterhin eine deutliche Unterscheidung zweier unterschiedlicher Grundwassertypen zu.

Zum einen handelt es sich um das Keupergrundwasser (HB02-02), welches in seiner Zusammensetzung kaum variiert und eine Mischung rezenter Niederschlagswässer darstellt. Diesem Grundwassertyp kann ebenfalls die Abstrombohrung (HB10-02) zugeordnet werden. Zum anderen dokumentieren Isotopenzusammensetzungen am tertiären Rinnenrand, die im Vergleich zum Keupergrundwasser negativere $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte annehmen, einen separaten Grundwassertyp.

Korrelationen mit Niederschlagsdaten der projekteigenen Wetterstation dokumentieren starke Regenfälle zwei Tage vor und während der Probenahmekampagne im Januar 2004 (Anhang). Die Drainage der versiegelten Fläche schaffte es nicht, die auftreffenden Wassermassen bei starken Regenereignissen (bis zu 20 mm/d) komplett oberflächlich abzuführen. Es kommt zur Vermischung des älteren Grund- mit frischem Oberflächenwasser und somit zu einer Verschiebung der Isotopensignatur.

Grundwasser-Proben des tertiären Rinnenrandes dieser Probenkampagne liegen zum einen exakt auf der WMWL, zum anderen belegen die Signaturen der stabilen Isotope eine Zunahme von frischen Oberflächenwässern in Richtung des Pflastergefälles; d.h. dort wo bei starken Regenfällen sich aufgrund der Topographie das Oberflächenwasser sammelt, findet der stärkste Frischwassereintrag und somit die stärkste Veränderung der ursprünglichen Isotopensignatur statt (Abb. 55).

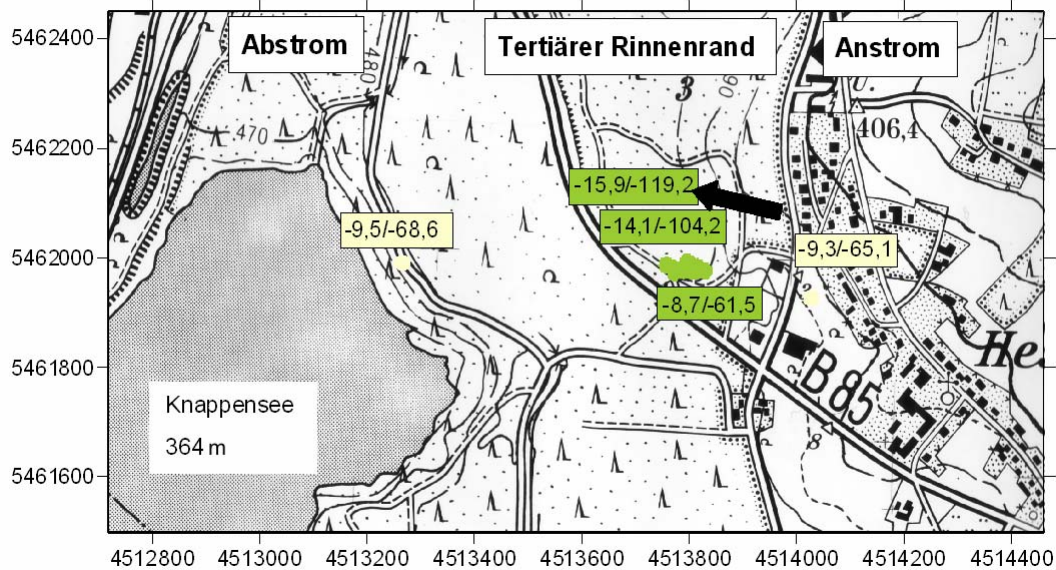


Abb. 55 Stabile Isotopenzusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$) [‰] Heselbacher Grundwässer der Januar 2004 Beprobung. Beige = Proben aus dem An- und Abstrombereich, grün = Proben des tertiären Rinnenrandes; Pfeil = Richtung des Pflastergefälles.

Der Mischungsanteil zwei verschiedener Grundwässer in einer bekannten Probe kann durch folgende einfache lineare Berechnung quantifiziert werden:

$$\delta_{\text{Probe}} = \chi * \delta_A + (1 - \chi) \delta_B \quad (\text{Gl.11})$$

mit: δ_{Probe} = Messwert $\delta^{18}\text{O}$ oder $\delta^2\text{H}$ [‰] der Probe
 δ_A und δ_B = Messwerte $\delta^{18}\text{O}$ oder $\delta^2\text{H}$ [‰] der Endgliedern der Mischungsreihe
 χ = Mischungsanteil

Unter Verwendung der Sauerstoff-Isotopendaten ergibt sich daraus für die Grundwasserprobe der Messstelle HB10-02 im Abstrombereich ein Grundwasser-Mischungsverhältnis von 77 % Keupergrundwasser aus Bohrung HB02-02 mit 23 % tertiären Rinnenrand Grundwassers (B02-99). Berechnungen mit Hilfe des konservativen Tracers Chlorid ergeben sogar ein Mischungsverhältnis von 87 % Keupergrundwasser zu 13 % Rinnenrand Grundwasser. Demzufolge besteht unterhalb der tertiären Rinne eine hydraulische Verbindung der Abstrombohrung mit dem Keupergrundwasserleiter im östlichen Untersuchungsgebiet.

4.4.3.2 Tritium

Für die Altersdatierung von jüngeren Grundwässern (bis 40 Jahren) spielt seit einigen Jahrzehnten das radiogene Tritium (^3H) eine bedeutende Rolle. Tritium entsteht in geringem Maße kontinuierlich in der Atmosphäre durch Reaktion von Neutronen mit Stickstoffatomen (^{14}N), wird dort in Wassermoleküle eingebaut und gelangt über den Niederschlag in den Grundwasserzyklus der Erde.

Die von 1952/1953 bis zu Beginn der 80er Jahre durchgeführten nuklearen Kernwaffentests ließen den Tritiumgehalt der Atmosphäre auf ein Vielfaches ansteigen. Im Jahr 1963 wurden in Süddeutschland im Oberflächen- bzw. Grundwasser Spitzenwerte von bis zu 6090 TU (Abb. 56) registriert.

Ein TU entspricht dabei einer Konzentration von $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$. Aufgrund der geringen Halbwertszeit des Tritiums von 12,32 a ist es möglich, bei bekannter Initialkonzentration mit Hilfe des heute aktuell nachgewiesenen Gehaltes im Grundwasser deren Entstehungsalter zurückzurechnen.

Eine altersmäßige Bestimmung des Grundwassers setzt jedoch die Kenntnis über den zeitlichen Eintrag des Tritiums in das Grundwasser voraus (Input-Funktion c_{in}). Mit unterschiedlichen Modellansätzen kann die Output-Funktion berechnet werden, die dem ermittelten ^3H -Gehalt der Grundwasserprobe am nächsten kommt.

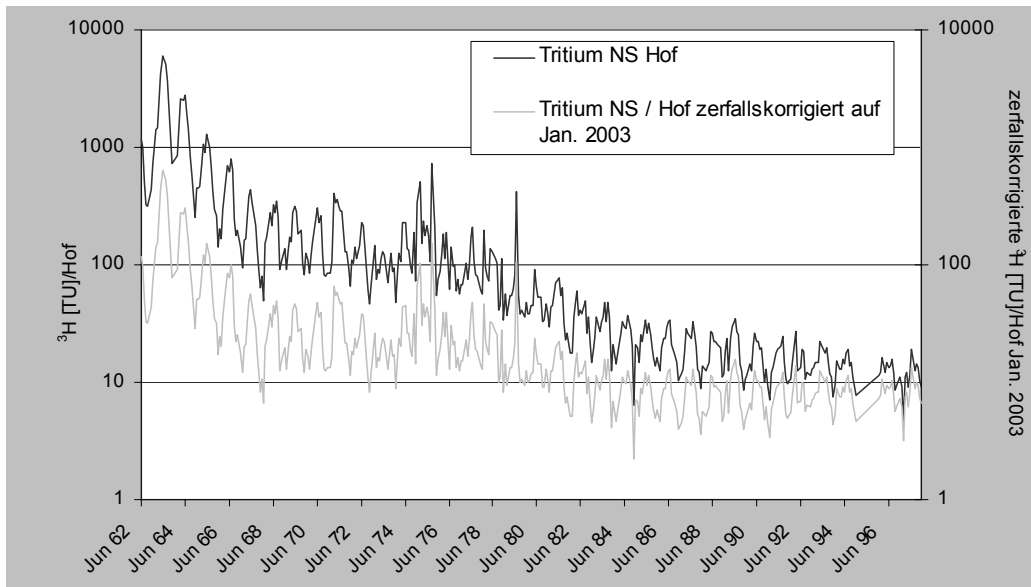


Abb. 56: Tritiumgehalte [TU] im Niederschlag und Schnee der Wetterstation Hof mit zerfallskorrigierter Kurve für Januar 2003.

Die in Tab. 34 zusammengestellten Tritiumgehalte beider Probenahmeaktionen zeigen eine deutliche Diskrepanz. Während die Keupergrundwasserprobe das Ergebnis der Vorjahresbeprobung bestätigt, zeigen die tertiären Rinnenrandbohrungen 2004 unerwartet niedrige Tritiumgehalte. Dieser Effekt kann mit einer starken Verdünnung der Grundwässer am tertiären Rinnenrand zum Probenahmezeitpunkt im Januar 2004 erklärt werden (Kap.4.4.3.1). Für die weitere Betrachtung und anschließende Interpretation werden daher nur die Daten aus dem Jahr 2003 berücksichtigt.

Tab. 34: Tritiumgehalte [TU] Heselbacher Grundwässer

Bohrung	Stratigraphie/ Lage	Entnahmetiefe [m u GOK]	Probenahme- Datum	^3H [TU] +/- Fehler
HB02-02	Anstrom	8,0	Januar 2003	9,5 +/-0,5
			April 2004	9,9 +/-0,6
HB03-02	Tertiärer Rinnenrand	3,4	Januar 2003	21,7+/-1,0
			April 2004	10,2 +/-0,6
HB11-03	Tertiärer Rinnenrand	1,9	n.a.	n.a.
April 2004			5,9 +/-0,5	
B01-99	Tertiärer Rinnenrand	3,6	Januar 2003	19,8+/-0,9
April 2004			7,4 +/-0,5	
B02-99	Tertiärer Rinnenrand	7,5	Januar 2003	19,3+/-0,9
			April 2004	9,5 +/-0,5
B03-99	Tertiärer Rinnenrand	7,5	Januar 2003	21,9+/-1,0
			April 2004	9,5 +/-0,5
HB10-02	Abstrom	9,0	Januar 2003	10,1+/-0,5
			April 2004	0,8 +/-0,4

n.a. = nicht analysiert

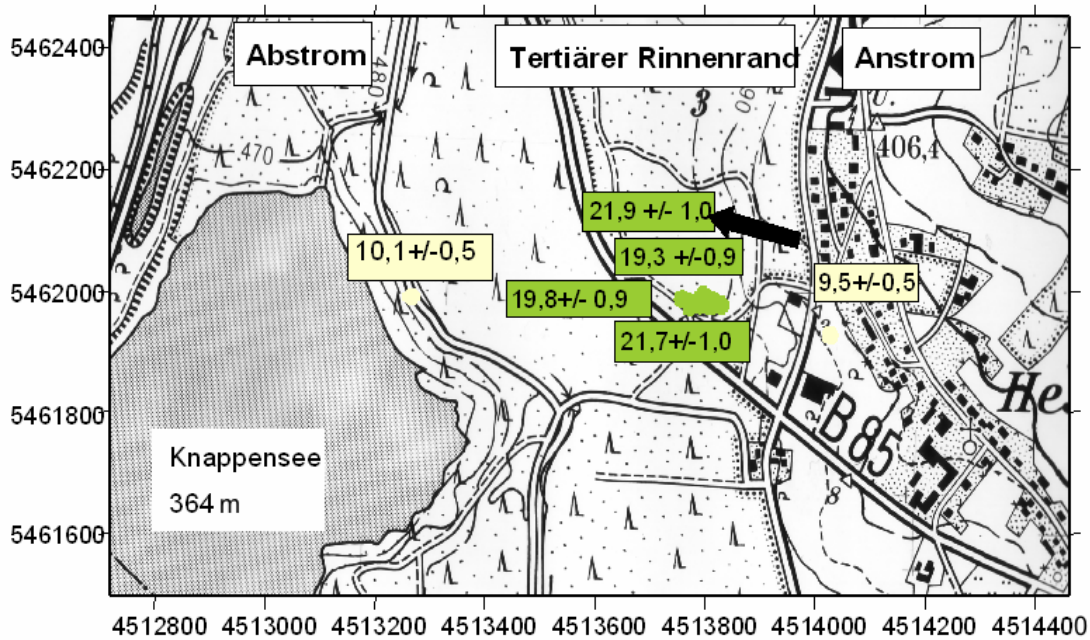


Abb. 57: Tritiumgehalte Heselbacher Grundwässer der Januar 2003 Beprobung. Beige = Grundwasserproben aus dem Abstrombereich, grün = Grundwasserproben des tertiären Rinnenrandes.

Modellansatz 1: Piston-flow Modell

Annahme: Es finden keine Dispersions-, Diffusions- und Austauschprozesse statt, d.h. die Input-Funktion ist nur vom radioaktiven Zerfall abhängig. Alle Grundwasserteilchen bewegen sich gleichschnell. Dann gilt:

$$a_t^3 H = a_o^3 H \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Gl.12})$$

- mit: a_t^3 = gemessene Tritiumkonzentration [TU]
- a_o^3 = Initial-Tritiumkonzentration [TU]
- λ = Halbwertszeit [a]
- t = verstrichene Zeit [a]

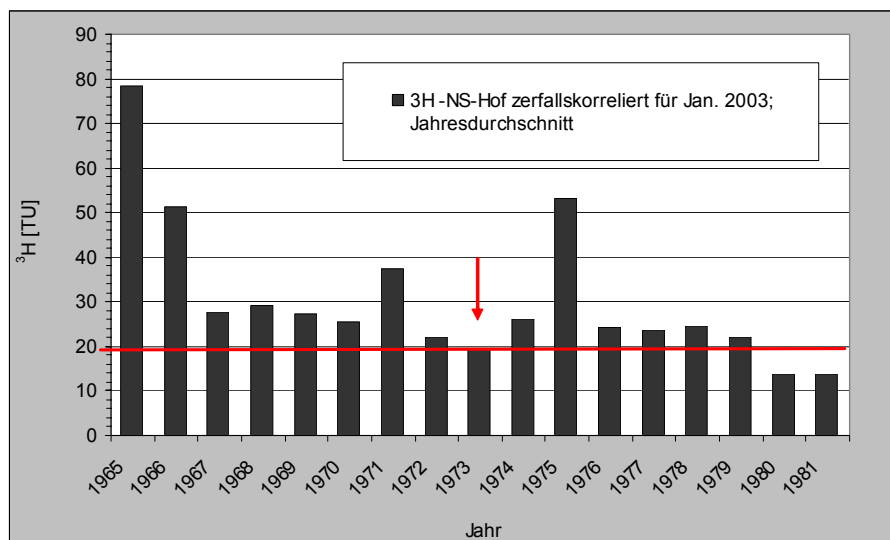


Abb. 58: Auf das Jahr 2003 zerfallskorrigierte ³H-Gehalte [TU] in Niederschlägen der Wetterstation Hof. Rote Linie = Durchschnitt gemessener ³H-Gehalte [TU] von Grundwässern des tertiären

Rinnenrandes (Januar 2003).

Grundwässer, die nach 1980 gebildet wurden, weisen heute eine Tritium-Konzentration unterhalb von 14 TU (Abb. 58) auf und können die Werte der tertiären Rinnenrandwässer (im Durchschnitt 20,6 TU) nicht erklären. Nach dem Piston-Flow Modell errechnet sich für die Heselbacher Grundwässer der tertiären Rinnenrandbohrungen ein Entstehungsalter von mindestens 24 Jahren. Am exaktesten kann der heutige Tritiumgehalt durch Grundwasserneubildungen aus dem Jahr 1973 erklärt werden, vorausgesetzt, es hat keine nachträgliche Verdünnung stattgefunden.

Modellansatz 2: Mischungsmodell

In der Regel errechnet sich das Grundwasseralter jedoch aus einem Gemisch aus Grundwässern verschiedener Jahrgänge.

Betrachtet man die geschichtliche Entwicklung der Braunkohleförderung in der Region, so kann für das Untersuchungsgebiet eine weitere hydraulische Modellvorstellung entwickelt werden, die davon ausgeht, dass sich die Grundwasserdruckspiegelverhältnisse, wie sie heute im Untersuchungsgebiet vorliegen, erst nach 1970 neu eingestellt haben.

Aus historischen Aufzeichnungen ist bekannt, dass das Nordfeld zu diesem Zeitpunkt bereits zugeschüttet war und der Abbau auf südlichere Gebiete verlegt wurde (Kap. 3.3). Bis 1970 ist aufgrund der Tagebau-Aktivitäten von einer Grundwasserspiegel-Absenkung in dieser Region auszugehen. Nach Abschluss der Tagebau-Aktivitäten kam es zur Einstellung eines neuen Grundwasserdruckspiegelniveaus und Grundwasser mit damaliger Isotopenzusammensetzung füllte allmählich von unten den Porenraum der Gesteinsschichten auf.

Geht man weiter davon aus, dass Grundwasser aus vier aufeinander folgenden Jahren (Beispiel 1970-1973) zu je einem gleichen Anteil an der Porenraumfüllung beteiligt war, so ergibt sich für diese Mischwässer auf das Jahr 2003 bezogen eine errechnete Tritium-Konzentration von 24,2 TU (Tab. 35). Eine Auffüllung der tertiären Rinne mit Grundwasser zu Beginn der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts gekoppelt mit einer anschließenden geringfügigen Verdünnung durch Niederschlagswässer kann die rezent gemessenen TU-Gehalte der Wässer ebenso erklären, wie ein einmaliger Eintrag im Jahr 1973 (s.o.).

Hydrogeologisch betrachtet ist die allmähliche Auffüllung über mehrere Jahre jedoch die wahrscheinlichere Variante.

Deutlich wird auf jeden Fall, dass das Grundwasser im Braunkohlehorizont nach erfolgter Auffüllung stagnierend an Ort und Stelle verblieben ist und keine Fließbewegungen innerhalb des uranföhrnden Horizontes stattgefunden haben.

Tab. 35: Tritium Inputfunktionen der Jahrgänge 1970-1973 sowie der daraus ermittelte Tritium-Durchschnitts-Gehalt für das Jahr 2003 in TU unter der Annahme, dass diese vier Jahrgänge zum gleichen Anteil an der Grundwasserneubildung beteiligt waren.

Jahr	A_0	A_t 1970	A_t 1971	A_t 1972	A_t 1973
1970	157,2	148,7	140,6	133,0	125,8
1971	218,1		206,2	195,1	184,5
1972	121,9			115,3	109,1
1973	102,9				97,3
Durchschnitt A_t 1973					129,18
Durchschnitt A_t 2003					24,2

4.4.3.3 Tritium-Helium-Altersdatierung

Der in der Tritium-Helium Altersdatierung ermittelte, durch den Tritiumzerfall entstehende ^3He -Gehalt ermöglicht eine Berechnung der Zeitspanne zwischen Niederschlagseintrag und Probenahme und liefert somit das absolute Alter des beprobten Grundwassers.

Für die Ermittlung des tritiogenen ^3He (^3He trit.) ist es jedoch notwendig, der gemessenen Gesamtheliumkonzentration die aus anderen Quellen stammende ^3He -Konzentration abzuziehen. Es handelt sich dabei um:

- das mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende He (He-equi.)
- das unter Druck als Überschussanteil gelöste Helium (He-excess) und
- dem aus dem Mantel oder dem U/Th Zerfall stammende terrigene Helium (He-terr.)

Aus Temperatur und Salzgehalt des Wassers, sowie dem Luftdruck (bzw. Höhe über NN) wird der atmosphärische Helium (He_equi.)-Anteil errechnet. Der zusätzlich ermittelten ^{20}Ne -Gehalt erlaubt die Bestimmung des He_excess-Anteils. Daraus ergibt sich für das ^4He eine berechenbare terrigene Komponente. Diese wiederum steht mit dem terrigenen ^3He im konstanten Verhältnis ($2 \cdot 10^{-8}$) und erlaubt die Ermittlung des $^3\text{He}_{\text{terr}}$. Nach Abzug dieser drei Komponenten von der Gesamtheliumkonzentration ergibt sich der verbleibende, auf den Tritiumzerfall zurückzuführende ^3He -Anteil (Abb. 59).

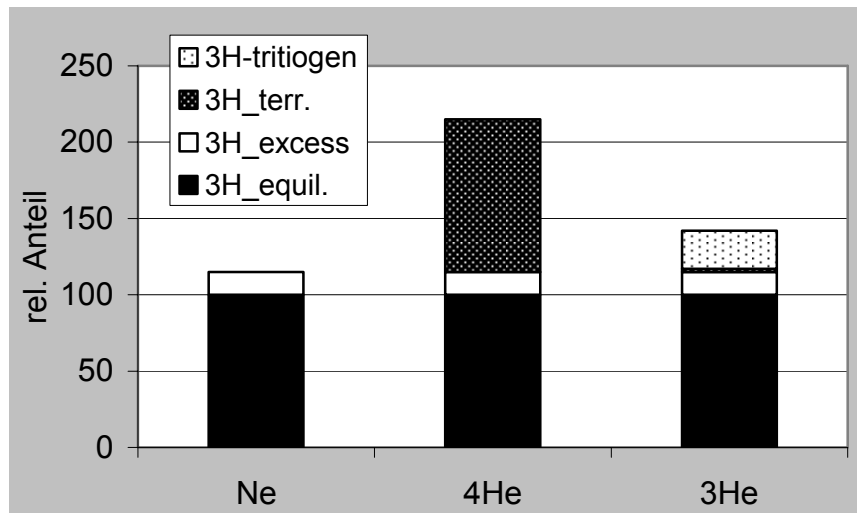


Abb. 59: Übersicht über die ermittelten Gasanteile einer Grundwasserprobe für eine $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Altersdatierung (www.noblegas.uni-bremen.de)

Nach Durchführung der beschriebenen Korrektur der Messwerte kann die Berechnung des $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Grundwasseralters nach folgender Formel von Clark & Fritz 1997 (Gl.13) erfolgen:

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} * \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}}{^3\text{H}} \right) \quad (\text{Gl.13})$$

mit: $t = ^3\text{H}/^3\text{He}$ -Grundwasseralter [a]
 $t_{1/2}$ = Halbwertszeit ^3H [12,43 a]
 ^3He [TU] = berechnete Heliumkonzentration
 ^3H [TU] = gemessene Tritiumkonzentration

Eine Altersdatierung mit Hilfe dieser Methode ist mit einem Fehler von max. 10 % behaftet (www.noblegas.uni-bremen.de). Weitere detaillierte Erläuterungen zu dieser Messmethode finden sich auf der der Internetseite des USGS (www.usgs.gov/lab/3h3he/background).

In Heselbach wurde die Messstelle B03-99 im Januar 2004 für eine $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Altersdatierung beprobt. Ausschlaggebend für die Wahl dieses Bohrlochs waren die vergleichsweise tiefe Verfilterung (6-9 m) und deren Beschränkung auf tonige und braunkohlehaltige Schichten des Tertiärs.

Tab. 36: Messdaten und berechnetes Tritium-Heliumalter der Grundwasserprobe der Messstelle B03-99.

Bohrung	Entnahmetiefe [m u GOK]	^3H [TU]	^3He [TU]	Initiales Tritium [TU]	Tritium- He-Alter [a]	GW-Neubildungs- jahr
B03-99	7,5	21,27	25,00	46,27	13,9	1990

Für das Grundwasser in der tertiären Rinne ergibt sich ein $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alter von 13,9 Jahren, was nach entsprechender Rückrechnung einem Entstehungsjahr von 1990 entspricht. Allerdings hätte, um dieses Ergebnis erklären zu können, der Niederschlag aus dem Jahr 1990 mindestens einen TU-Gehalt von 46,3 aufweisen müssen (Tab. 36). Diese hohen TU-Gehalte sind für Niederschlagwässer in Europa zu Beginn der 1990er-Jahre unrealistisch; die aufgezeichneten TU-Werte liegen deutlich unterhalb von 30 TU (z.B. Wetterstation Regenburg im Jahresdurchschnitt 1990: 22,4 TU). Eine Erklärung für dieses Ergebnis könnten Mischungsvorgänge von ganz jungem Oberflächenwasser (^3He -frei) mit älterem Grundwasser liefern, so dass ein zu junges Grundwasserentstehungsalter analysiert wurde. Berechnungen verschiedener Mischungskombinationen zeigen jedoch keine Möglichkeit, die ein solches Ergebnis erklären könnte.

Grundwasser aus den 1970er-Jahren, was hohe Tritiumkonzentration von 21,3 TU beinhalten könnte, müsste eine ^3He -Konzentrationen zwischen 80 und 124 TU aufweisen. Der ermittelte ^3He -Gehalt von 25 TU weicht deutlich davon ab und deutet auf eine vorzeitige Entgasung der Grundwasserprobe hin.

Generell sollte, um eine Entgasung der Grundwasser-Probe ausschließen zu können, ein schnelles Nachfließen des Grundwassers innerhalb des beprobten Horizontes gewährleistet sein. Ein Atmosphärenkontakt mit dem Grundwasser wird so vermieden. In Heselbach ist dies aufgrund der schlechten hydraulischen Leitfähigkeit (Kap. 4.1) des Braunkohlehorizontes nicht in dem gewünschten Maße gegeben, so dass hier eine teilweise Entgasung des Grundwassers nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Annahme führt zu dem Schluss, dass erhebliche Anteile des ^3He -Gehaltes zum Zeitpunkt der Probenahme bereits heraus diffundiert waren und demzufolge mit dieser Methode ein zu junges Grundwasserentstehungsalter suggeriert wird.

4.5 Radiometrische Untersuchungen

Sowohl an Sediment- als auch an Grundwasserproben aus Heselbach wurden radiometrische Untersuchungen durchgeführt. Bestimmt wurden Isotope der ^{238}U -Zerfallsreihe, mit dem Ziel, Gleichgewichts- bzw. Ungleichgewichtszustände zwischen Mutter- und Tochterisotopen zu ermitteln. Eine Beurteilung der Uranmigration (An- oder Abreicherung) sowie eine zeitliche Einordnung der Transportprozesse sind aus diesen Ergebnissen ableitbar (Kap.2.2). Ausführliche Grundlagen werden u.a. in Attendorn & Bowen 1997, Dickin 1995, Lieser 2001, Militzer et al.1998 beschrieben.

An Grundwasser-Proben aus Heselbach wurden die Radionuklide ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th bestimmt, an den Sedimentproben (bulk) erfolgte zusätzlich die Konzentrationsbestimmung des ^{226}Ra -Isotopes.

4.5.1 Methodik

4.5.1.1 Probenbehandlung

Die Messung der Sedimentproben aus Heselbach erfolgte im Forschungszentrum Jülich (FZJ). Die Grundwässer wurden vom IUT (Institut für Umwelttechnologie GmbH)-Berlin untersucht.

Alle Radionuklide wurden α -spektrometrisch erfasst, wobei je nach Institut eine unterschiedliche Aufbereitungsmethodik der Proben, so wie im sie im Anhang aufgeführt ist, stattgefunden hat.

4.5.1.2 Messmethodik, Nachweisgrenzen und Fehlerbetrachtung

Die α -spektrometrischen Messungen der Uran-, Thorium- und Radium-Isotope am FZJ erfolgten auf 20 cm großen Probeträgern in einer Gitterionisationkammer der Fa. MAB.

Bei einer Messzeit von 24 h wird eine Nachweisgrenze von 0,003 Bq erreicht.

Im Zuge der Fehlerbetrachtung sind systematische Fehler und statistische Unsicherheiten der Messmethodik zu unterscheiden. Fehler, die während der Probenaufbereitung durch Wägung, Volumenmessungen etc. auftreten, werden als systematische Fehler zusammengefasst und mit einem Wert von max. 10,3 % angegeben. Die statistische Unsicherheit wurde für die Isotope ^{226}Ra , $^{228,232}\text{Th}$ und $^{235,238}\text{U}$ als $n^{0,5}$ angenommen (n = Zählrate). Da die α -Spektren der Isotope ^{234}U und ^{230}Th sich überlagern und die Flächen mathematisch entfaltet wurden, wird der Fehler dieser Isotope mit $2n^{0,5}$ angegeben. Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Addition beider Fehlerarten und Rundung auf eine ganze Zahl.

Am IUT-Berlin wird mit einem Alpha-Spektrometer der Firma Solist Ortec EG&G gemessen.

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,0005 Bq, der relative Fehler wird insgesamt mit 15 % angegeben.

4.5.2 Radiometrische Untersuchungen an Sedimenten

Mit Hilfe der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ - und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse (Activity Ratios= AR) können Immobilisierungs- und Mobilisierungsprozesse innerhalb eines Sedimentes identifiziert werden. Die AR der Sedimentproben zeigen ferner, ob es sich dabei um einen raschen oder langsamen Prozess handelt und ob ein singulärer oder multivarianter Vorgang stattgefunden hat.

Insgesamt wurden sechs Keuperproben und 21 Sedimente des tertiären Rinnenrandes radiometrisch untersucht.

4.5.2.1 Aktivitätsverhältnisse in Keuper-Sedimentproben

Die Urankonzentrationen und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Keuperproben sind in Tab. 37 zusammengestellt.

Tab. 37: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse und Urankonzentrationen der Keuper-Sedimentproben

Bohrloch	Teufe [m]	U [ppm]	$\pm\delta$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U-AR}$	$\pm\delta$
HB01-02	1,10-1,15	0,24	0,02	0,95	0,11
HB01-02	5,20-5,25	0,15	0,01	1,02	0,08
HB01-02	9,15-9,17	1,15	0,27	0,75	0,02
HB02-02	3,40-3,45	1,81	0,05	0,79	0,03
HB02-02	10,90-10,92	0,21	0,01	0,89	0,06
HB08-02	3,30-3,35	0,66	0,02	0,79	0,04

In allen sechs Keuperproben ist Uran nur in geringer Konzentration (bis 1,8 ppm) vorhanden. Fünf der sechs Proben zeigen $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse von < 1 ($\sim 0,8$), was auf eine bevorzugte Lösung des ^{234}U -Isotopes aus dem Keupersediment zurückzuführen ist. Erklärt werden kann das unterschiedliche Lösungsverhalten der beiden Uranisotope sowohl durch physikalische, als auch chemische Prozesse (Kap. 2.2).

Eine Entstehung der rezent vorliegenden, an ^{234}U -Isotopen abgereicherten Aktivitätsverhältnisse, wie sie im Keupersandstein nachgewiesen wurden, ist nur möglich, wenn Uran über mehrere Millionen Jahre im Keupersandstein festgelegt war und so der Abreicherungsprozess des ^{234}U genügend lange wirksam sein konnte.

Uran muss in Heselbach demnach über lange Zeiträume im Keupersandstein zwischengelagert gewesen sein, bevor es erneut remobilisiert und in den Braunkohlehorizont transportiert wurde. Für die Ausbildung von Aktivitätsverhältnissen um den Wert 0,8 ist ein alleiniger alpha-recoil Prozess nicht ausreichend (mündliche Aussage, Suksi 2005). Eine zusätzliche Lösung und Abtransport von ^{234}U ist durch lokale Aufoxidationsprozesse während des Zerfallvorganges (Kap.2.2) daher sehr wahrscheinlich. In diesem Fall würde aus dem ursprünglich immobil vorliegenden, vierwertigen ^{238}U das leichter lösliche, sechswertige ^{234}U entstehen. Bedingung dafür ist das ursprüngliche Vorhandensein reduzierender Bedingungen und die Präsenz von vierwertigem Uran innerhalb der Keuper Sedimente.

Durch eine plötzliche Änderung des chemischen Milieus kann eine schlagartige Aufoxidation und Remobilisierung großer Mengen des immobilen Urans aus dem Keupersandstein erfolgen. Ein denkbarer Prozess, der zu einer deutlichen Änderung des chemischen Milieus führen kann, ist ein Klimawandel innerhalb der Region. Möglich wäre in diesem Zusammenhang, dass in Zeiten des Quartärs, während der Auftauperioden der Eiszeiten, gewaltige Wassermassen den Keupersandstein durchströmten und aufgrund des erhöhten, gelösten Sauerstoff-Gehaltes das im Keuper fixierte, vierwertige Uran aufoxidiert und abtransportiert haben (Kap. 5.1).

4.5.2.2 Aktivitätsverhältnisse in Sedimentproben des tertiären Rinnenrandes

Die Ergebnisse der ermittelten Aktivitätsverhältnisse der tertiären Sedimentproben sind in den Abb. 60 und Abb. 60 dargestellt.

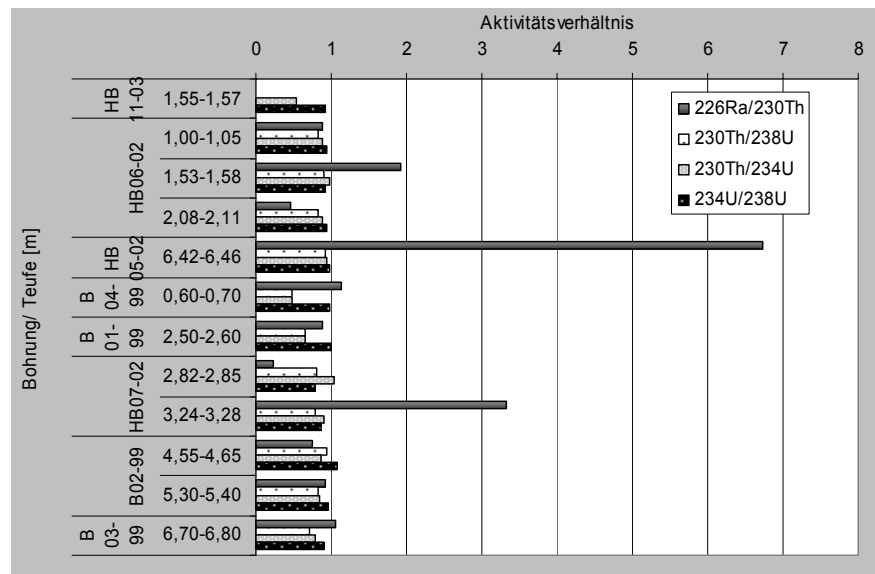


Abb. 60: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Sedimentproben des Braunkohlehorizontes am tertiären Rinnenrand

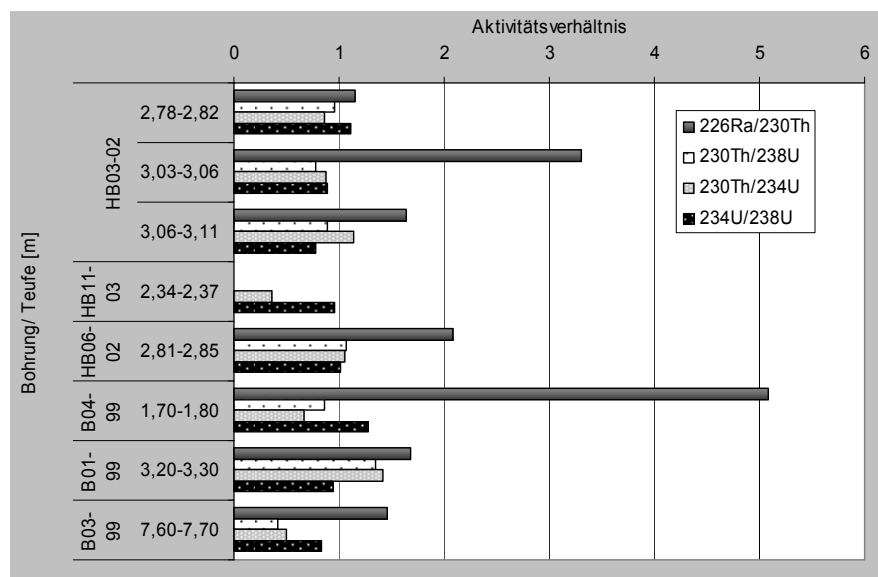


Abb. 61: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Sedimentproben des Liegendtons am tertiären Rinnenrand

Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der tertiären Rinnenrandproben variieren zwischen 0,79 und 1,28.

Die abgereicherten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse entsprechen den im Keupersandstein identifizierten Verhältnissen (s.o), so dass es sich bei diesen Proben wahrscheinlich um in jüngster Zeit rasch gelöstes und antransportiertes Uran aus dem Keupersandstein handelt. Aktivitätsverhältnisse > 1 wurden nur an drei Proben nachgewiesen. Hierbei kann es sich um Urananreicherungen handeln, die sich aus stagnierenden Wässern gebildet haben, z.B. durch langsame Migration der Wässer durch den Porenraum und der

erst späteren Uranfixierung aufgrund eines Eh-pH-Wechsels im Sediment. Der überwiegende Teil der Proben aus dem tertiären Rinnenrand weist jedoch $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse von nahe eins auf. Dies bedeutet, dass der Uraneintrag entweder bereits vor langer Zeit stattfand, so dass sich ein säkulares Gleichgewicht bereits erneut eingestellt hat, oder aber das Uran im Grundwasser bereits mit einem „Originalisotopenverhältnis“ von nahe eins antransportiert wurde.

Erstere Annahme deutet auf eine Verweilzeit des Urans von mindestens einer Millionen Jahre hin, was allerdings die geringen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisse nicht bestätigen (Kap. 4.5.2.3).

Die zweite Annahme schließt den Uraneintrag aus dem Keupersandstein aus. Möglich wäre aber ein Uraneintrag aus einer anderen Quelle, dessen $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis nicht wie im Keupersandstein abgereichert ist, sondern im Liefergestein bei eins liegt. Beispiele wären langfristig festgelegte sechswertige Uranphasen, oder Gesteine, in denen keine leaching-Prozesse, z.B. durch Fehlen eines permanenten Wasserstroms, stattgefunden haben. Neben der These, dass Uran aus dem Keuper remobilisiert wurde, muss dem zufolge auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass das eingebrachte Uran aus dem weiteren Hinterland (Oberpfälzer- oder Bayrischer Wald) stammt und weite Entfernungen zurücklegte.

Das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis variiert unabhängig von der Lithologie über einen weiten Bereich (0,36 bis 1,42), wobei der überwiegende Anteil der Proben (80%) ein $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $< \text{eins}$ aufweist, was einen geologisch jungen Uraneintrag (innerhalb der letzten 500 ka) anzeigt.

Das $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis weicht am stärksten vom Gleichgewicht ab. Ursache dafür ist wahrscheinlich die generell bessere Löslichkeit des Radiums gegenüber der des Thoriums (Gascoyne in Ivanovich 1992). Im reduzierenden Milieu, bei Abwesenheit von Karbonaten und/oder Sulfaten, ist Radium gut löslich und daher im Gegensatz zum Thorium transportabel. Ein Großteil der Proben zeigt ein $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis von deutlich über eins. Besonders stark vertonte Proben aus tieferen Horizonten weisen hohe $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse (5,09; 6,4) auf. In diesen Proben wurde das aus oberflächennahen Bereichen gelöste, mobile Radium erneut abgelagert. Denkbar sind in diesem Zusammenhang Ionenaustauschprozesse an Tonen.

Zur besseren Veranschaulichung werden die Aktivitätsverhältnisse der drei langlebigen Nuklide ^{234}U , ^{238}U und ^{230}Th üblicherweise im Thiel-Diagramm dargestellt. Lösungs- und Akkumulationsprozesse von Uran können daraus abgeleitet werden. Analysen, die oberhalb der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Gleichgewichts-Linie liegen und somit $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse $< \text{eins}$ aufweisen, deuten auf Urananreicherungen hin; ^{230}Th hat sich noch nicht bis zum Gleichgewicht mit dem Mutterisotop nachgebildet. Proben unterhalb dieser Linie dagegen belegen eine Lösung von Uran. Die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse nehmen Werte $> \text{eins}$ an, da Thorium immobil ist und im Sediment verbleibt.

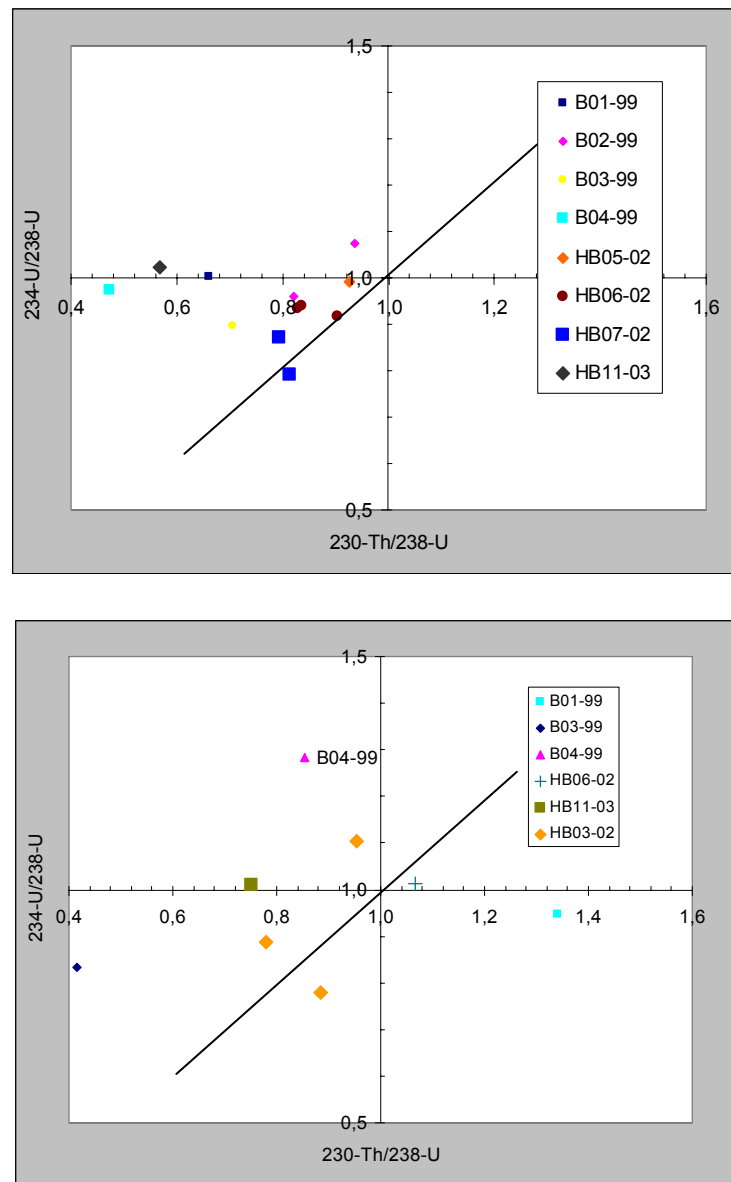


Abb. 62: Thiel-Diagramm mit Darstellung von Sedimentproben aus Heselbach; oben = Proben aus dem Braunkohlehorizont; unten = Proben aus dem Tonhorizont.

Die Proben aus dem Braunkohlehorizont (Abb. 62, oben) liegen überwiegend im linken, unteren Quadranten, oberhalb der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Gleichgewichtslinie und belegen einen jungen, raschen Akkumulationsprozess für Uran in dieser Schicht. Würden die Proben ähnliche Aktivitätsverhältnisse zeigen (Punktwolke), so könnte von einem einmaligen Uraneintrag ausgegangen werden. Da die Aktivitätsverhältnisse aber über einen weiten Bereich streuen, ist ein mehrstufiger Prozess wahrscheinlich.

Innerhalb des Liegendtons variieren die Aktivitätsverhältnisse über einen großen Bereich was für unterschiedliche Prozessabläufe spricht. Die Proben im rechten Diagrammfeld unterhalb der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Gleichgewichtslinie belegen Lösungsvorgänge von Uran aus dem Sediment. An diesen Proben könnte eine Oxidation der Sedimente stattgefunden haben, welches zur erneuten Mobilisierung von Uran geführt hat. Zwei der fünf Analysen ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis $>$ eins), die im linken, oberen Diagrammfeld angeordnet sind, deuten darauf hin, dass die Urananreicherung im Ton langsamer als im Braunkohlehorizont stattgefunden hat. Neben dem raschen advektiven Transport des Urans mit dem Grundwasser, wäre hier zusätzlich die Diffusion als weiterer Uranmigrationsprozess denkbar.

4.5.2.3 Altersdatierung der Urananreicherung

Detrituskorrektur

Für die zeitliche Einordnung des Uraneintrages ist nur die Menge an Uran von Wichtigkeit, welches über das Grundwasser nachträglich in die Sedimente eingebracht wurde. Hierfür muss der so genannte Detritusanteil, der sich bereits vor dem eigentlichen Uraneintrag im Sediment befand, von der gemessenen Gesamturankonzentration der Proben abgezogen werden. Aufgrund der Tatsache, dass sich Thorium weitestgehend immobil verhält und das $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis als konstant angesehen wird, kann über die vorhandene ^{232}Th -Konzentration die tatsächliche Detrituskonzentration des Urans ermittelt werden. Üblicherweise wird für die Detrituskorrektur der durchschnittliche $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Wert von 4,26 für Granite (Cherdynstev 1971) verwendet. Für die tertiären Sedimente in Heselbach war aufgrund der Kenntnis der ^{232}Th - und ^{238}U -Gehalte der Sedimente im Abstrombereich (HB09-02 und HB10-02) die Ermittlung einer gebietseigenen Hintergrundkonzentration möglich. Der durchschnittliche $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Wert beträgt hier 3,41. Aus der Beziehung zwischen der Aktivität A, der Masse m, der Zerfallskonstante λ und der Konzentration c (Gl.14.1-Gl.14.4).

$$A = \frac{c \cdot \lambda}{m} \quad (\text{Gl.14.1})$$

lässt sich der Korrekturfaktor für den Detritusanteil ermitteln (Gl.15.1 - 15.3).

$$\frac{A(^{232}\text{Th}) \cdot \frac{m_{232}}{\lambda_{232}}}{A(^{238}\text{U}) \cdot \frac{m_{238}}{\lambda_{238}}} = 3,41 \quad (\text{Gl.14.2})$$

$$\frac{A(^{232}\text{Th})}{A(^{238}\text{U})} = 3,41 \cdot 1,0258 \cdot 0,3189 = 1,116 \quad (\text{Gl.14.3})$$

$$\frac{A(^{238}\text{U})}{A(^{232}\text{Th})} = \frac{1}{1,116} = 0,896 \quad (\text{Gl.14.4})$$

Die gemessenen Aktivitäten verringern sich entsprechend des berechneten Detritusfaktors, wie in den nachstehenden Gleichungen beispielhaft an Probe B01-99/2,50-2,60 demonstriert, und ergeben nach der Korrektur die in Tab. 38 dargestellten Werte.

$$^{238}\text{U}_{\text{korrigiert}} [\text{Bq/g}] = ^{238}\text{U}_{\text{gemessen}} [\text{Bq/g}] - \text{Detritusfaktor} \cdot ^{232}\text{Th} [\text{Bq/g}] \quad (\text{Gl.15.1})$$

$$^{238}\text{U}_{\text{korrigiert}} [\text{Bq/g}] = 8,310 - 0,896 \cdot 0,103 = 8,2177 [\text{Bq/g}] \quad (\text{Gl.15.2})$$

Analog dieser Rechnung werden auch die Aktivitäten der übrigen Isotope berechnet, so dass für die Alterdatierung nur diejenigen Uran- und Thoriumkonzentrationen betrachtet werden, welche tatsächlich aus dem Transportprozess und dem anschließenden Zerfall stammen.

Tab. 38: Detrituskorrigierte ^{238}U -, ^{234}U -, ^{230}Th -Aktivitäten [Bq/g] und Aktivitätsverhältnisse von radiometrisch vermessenen Heselbacher Sedimentproben.

Probe	Teufe [m]	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
B01-99	2,50-2,60	8,22	8,25	5,40	1,00	0,65
B02-99	4,55-4,65	2,83	3,05	2,64	1,08	0,87
	5,30-5,40	3,89	3,73	3,18	0,96	0,85
B03-99	6,70-6,80	1,78	1,59	1,24	0,89	0,78
	7,60-7,70	4,58	3,79	1,84	0,83	0,49
B04-99	0,60-0,70	8,58	8,37	4,04	0,98	0,48
	1,70-1,80	1,28	1,65	1,08	1,29	0,66
HB03-02	2,78-2,82	2,39	2,65	2,28	1,11	0,86
	3,03-3,06	2,32	2,05	1,80	0,88	0,88
HB05-02	6,42-6,46	0,24	0,24	0,22	0,99	0,92
HB06-02	1,00-1,05	5,53	5,20	4,62	0,94	0,89
	1,53-1,58	3,79	3,47	3,42	0,92	0,98
	2,08-2,11	4,88	4,53	3,96	0,93	0,87
HB07-02	3,24-3,28	1,12	0,97	0,88	0,87	0,91

Bei der Altersdatierung von Sedimentproben mit Hilfe der Uran-Zerfallsreihe wird die Tatsache ausgenutzt, dass das Tochterisotop ebenfalls radioaktiv ist. Im Fall, dass ein natürliches, geschlossenes System über einen langen Zeitraum ungestört vorliegt, strebt das Mutter-Tochter Aktivitätsverhältnis dem säkularen Gleichgewicht entgegen. Ist das säkulare Gleichgewicht erreicht, so sind die Aktivitäten der Mutter- und Tochterisotope gleich groß und das Aktivitätsverhältnis nimmt den Wert eins an. Die Akkumulation des Tochterisotopes bzw. das Maß der Abweichung vom säkularen Gleichgewicht kann für die Datierung des letzten Uraneintrags genutzt werden (Kap.2.2).

Tab. 39: Errechnetes Uran/Thoriumalter [ka] an Heselbacher Sedimentproben

		$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ Modell-Alter [ka]	Fehler (1 deriv.) ±
Bohrung	Teufe [m]		
B01-99	2,50-2,60	116	58
B02-99	4,55-4,65	210	110
	5,30-5,40	220	130
B03-99	6,70-6,80	180	110
	7,60-7,70	75	36
B04-99	0,60-0,70	72	36
	1,70-1,80	110	49
HB03-02	2,78-2,82	200	120
	3,03-3,06	260	130
HB05-02	6,42-6,46	290	140
HB06-02	1,00-1,05	260	130
	2,08-2,11	240	120
HB07-02	3,24-3,28	300	150

Die in Tab. 39 aufgelisteten Ergebnisse des $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Akkumulationsalters schwanken im Bereich zwischen 72-300 ka. Aufgrund des hohen systematischen und mathematischen Fehlers der Messmethode (Kap. 4.1.5.2), sowie der anschließende Fehlerfortpflanzung bei der Bildung von Aktivitätsverhältnissen ist ein erheblicher Fehler bei der Berechnung des $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ - Modellalters [ka] zu berücksichtigen. Für genauere Altersangaben wäre eine Verringerung des Messfehlers durch längere Messzeiten oder vorheriger Trennung

der Isotope unerlässlich. Trotz des großen Fehlers kann ein Uraneintrag in die tertiäre Rinne innerhalb der letzten 300 ka mit Sicherheit angenommen werden. Eine rein syngenetisch entstandene Urananreicherung ist definitiv auszuschließen.

Betrachtet man hingegen die tertiäre Rinne nicht als geschlossenes System, sondern geht von einem mehrstufigen Eintrag aus, so kann das ermittelte Uran-Thoriumalter der Sedimentproben nicht das absolute Anreicherungsalter wiedergeben. In solch einem Fall ist es denkbar, dass Uran, welches vor über 500 ka in die tertiäre Rinne transportiert wurde, mit dem ^{230}Th -Isotop bereits im Gleichgewicht steht, während ganz junges Uran (Eintrag z.B. vor 10 ka) ein deutliches Ungleichgewicht mit seinem Tochterisotop bildet. Proben, deren Urananreicherung rechnerisch z.B. 100 ka alt ist, können demzufolge älteres Uran in Kombination mit ganz jungem Uran enthalten.

4.5.3 Radiometrische Untersuchungen an Grundwasserproben

Gemessene Aktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe in Oberflächen- und Grundwässern des Untersuchungsgebiets sind tabellarisch im Anhang aufgelistet. Eine graphische Darstellung der Aktivitätsverhältnisse erfolgt in Abb. 63 und Abb. 64.

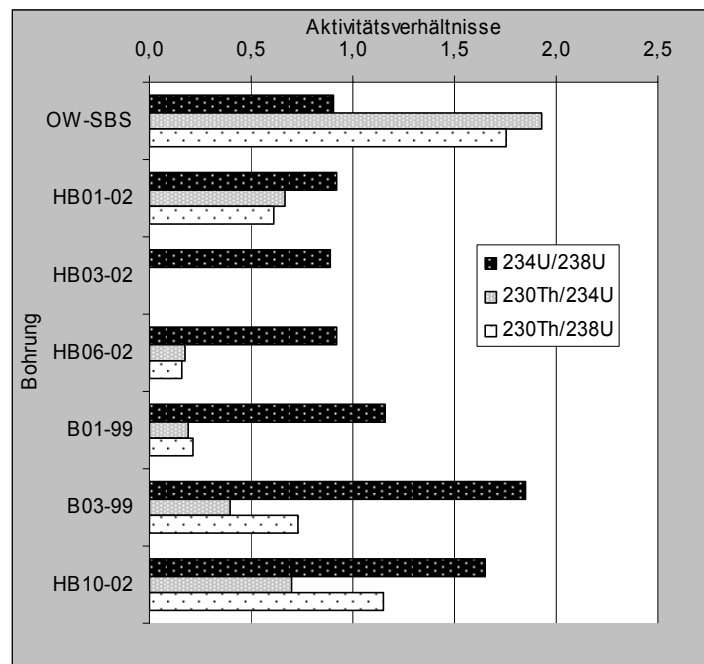


Abb. 63: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Oberflächen (OW-SBS= Oberflächenwasser Steinbergersee)- und Grundwasserproben aus Heselbach.

Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der Grundwässer aus dem Keupersandstein liegen bei eins bzw. < eins. In der Regel weisen Grundwässer aufgrund der bevorzugten Lösens des ^{234}U -Isotopes $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse > eins auf (Kap. 2.2.3). Verhältnisse im Grundwasser < eins belegen die vorherige Fixierung des Urans im Sediment des Anlieferungsgebiet über eine lange Zeitperiode. D.h. Fraktionierungsprozesse hatten lange genug Zeit, wirksam zu sein und haben zu einer Abreicherung des ^{234}U -Isotopes im Sediment geführt, bevor eine Remobilisierung des Urans stattgefunden hat.

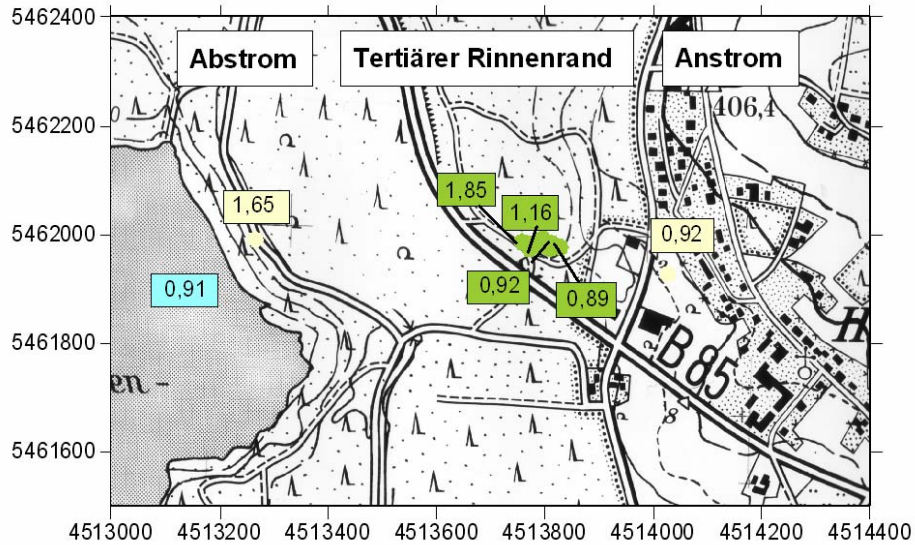


Abb. 64: Untersuchungsgebiet mit den ermittelten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnissen der Grund- und Oberflächenwasserproben von September 2003.

Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in Grundwasserproben des tertiären Rinnenrandes variieren im Bereich von 0,89 bis 1,85, die $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisse von 0,003-0,40. Dabei ist in Richtung des Rinnenzenstrums die Tendenz zu höheren Aktivitätsverhältnissen erkennbar. Die in Abb. 64 dargestellten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in Grund- und Oberflächenwässern zeigen die geringsten Verhältnisse im Übergang zum Keupersandstein direkt am Rinnenrand.

Da die hydrogeologischen Untersuchungen (Kap. 4.4) die Aussage zulassen, dass das Grundwasser die tertiäre Rinne nach Beendigung der Bergbautätigkeiten gleichmäßig innerhalb von wenigen Jahren von der Sohle auffüllte, ist davon auszugehen, dass das Grundwasser aus ein und derselben Herkunft stammt. Die gemessenen Aktivitätsverhältnisse sollten sich daher nicht bzw. nur unwesentlich unterscheiden.

Der nachgewiesene Unterschied in den Aktivitätsverhältnissen am tertiären Rinnenrand kann mit einer Zumischung und somit mit einer Verdünnung mit frischem Oberflächenwasser bzw. rezentem Keupergrundwasser (AR = 0,91, 0,92) erklärt werden. In Grundwasserproben aus tieferen, geschützten Bereichen, zum tertiären Rinnenrand hin, haben sich die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Originalaktivitätsverhältnisse bewahrt.

4.6 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen lässt sich für den potentiellen NA-Standort Heselbach eine Gebietscharakterisierung vornehmen.

Charakterisierung der hydraulischen Verhältnisse

Aus den Korngrößenuntersuchungen konnte für den Keupersandstein ein Durchlässigkeitsbeiwert von $1,54 \cdot 10^{-5}$ m/s ermittelt werden. Dieser Wert ist charakteristisch für den Anstrom-Bereich des Untersuchungsgebietes und liegt erwartungsgemäß in der Größenordnung einer mäßigen Grundwasserdurchlässigkeit. Rechnerisch ergibt sich daraus für den Keupersandstein eine Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit von max. 47 m/a.

Die Abstandsgeschwindigkeit innerhalb der uranföhrnden Braunkohleschicht nimmt deutlich geringere Werte an, als zunächst angenommen.

2D-Transportberechnungen im Vorfeld eines Tracertestes, welche K_f -Werte der Slug & Bail-Untersuchungen als Datengrundlage verwendeten, haben ursprünglich ein Erreichen des Markierungsstoffes im Detektionsbohrloch innerhalb von 3 Wochen kalkuliert. Geländeuntersuchungen in Form eines Tracertestes konnten diese Annahmen nicht bestätigen. Vielmehr zeigen sowohl der Tracertest als auch die parallel durchgeföhrte Messung der spezifischen Permeabilität an einer Tonprobe, dass der Liegendtonhorizont und vertonte Bereiche des Braunkohlehorizontes als Barriere fungieren. Bei einem Durchlässigkeitsbeiwerte von $2,9 \cdot 10^{-9}$ m/s kann nicht von einem Grundwasserzustrom und somit einem direkten Uraneintrag aus dem unterlagernden Keuper in die tertiäre Rinne ausgegangen werden. Unter Einbeziehen der experimentell bestimmten Durchlässigkeit der Tonprobe ergibt sich eine neu berechnete Abstandsgeschwindigkeit von max. 0,44 m/a. Die Sedimente am tertiären Rinnenrand können demzufolge nicht als grundwasserleitende Schicht angesehen werden. Vielmehr handelt es sich um nahezu stagnierendes Grundwasser.

Diese Annahme wird durch geringe Grundwasserdruckspiegeländerungen (max. 0,5 m) am tertiären Rinnenrand bestätigt. Zudem belegen Tritium-Untersuchungen, dass das Grundwasser am tertiären Rinnenrand im Gegensatz zum rezenten Keupergrundwasser aus den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts stammt.

Im Gegensatz zum Braunkohlehorizont ist innerhalb des Hangendtertiärs hydraulisch betrachtet bei Durchlässigkeitsbeiwerten von 10^{-5} bis 10^{-6} m/s ein Stofftransport möglich. Prinzipiell kommt somit die erbohrte Deckschicht der tertiären Rinne für einen Uraneintragsweg in Frage.

Charakterisierung der Grundwasserchemie

Eine Klassifizierung nach der chemischen Zusammensetzung der Hauptelemente ergibt für die Keupergrundwässer des Anstrom-Bereiches eine Zuordnung zum Na-Ca-SO₄²⁻-Cl-Typ. Entsprechend der mineralogischen Zusammensetzung der Sedimente (Quarz, Feldspäte) zeichnen sich diese Wässer durch eine geringe Nitrat- und Eisen-Konzentration aus. Sauerstoff-Gehalte von 0,1-2 mg/l belegen zumindest zeitweise reduzierende Verhältnisse.

Die geringen Uran- und Sauerstoff-Gehalte der Keuperwässer sprechen nicht, wie ursprünglich angenommen, für einen rezenten Urantransport in die Heselbacher Sedimente. Insgesamt sind die Keupergrundwässer nur schwach mineralisiert (< 280 µS/cm) und variieren kaum in ihrer Zusammensetzung. Der pH-Wert (5,2-6,05) ist leicht sauer und unterscheidet sich nicht von dem der tertiären Rinnenrandbohrungen.

Die Grundwässer des tertiären Rinnenrandes enthalten DOC-Gehalte < 12 mg/l, wenig Hydrogenkarbonat (bis 15 mg/l) und trotz hoher Urangehalte in den Sedimenten nur geringe Urankonzentrationen von 0,1-1,3 ppb im Grundwasser. Die Grundwässer sind im Piper-Diagramm als Ca-SO₄²⁻-Cl-Wässer einzustufen. Der pH-Wert liegt im leicht sauren Bereich (4,9-5,6); der Sauerstoffgehalt ist < 5 mg/l und die spezifische Leitfähigkeit variiert im Bereich von 260-600 µS/cm. In allen Bohrungen wurde Nitrat als Oxidationsprodukt organischer Materie nachgewiesen.

In Hinblick auf einen möglichen rezente Urantransport ist besonders die Bohrung HB03-02 von Interesse. Die Analysenergebnisse der Grundwasserproben dieser Bohrung zeigen einen erhöhten Urangehalt [bis 134 ppb], der mit einem ebenfalls leicht erhöhten Sauerstoffgehalt [4,45 mg/l] einhergeht. Eisen liegt in diesem Bohrloch im Gegensatz zu den anderen Tertiärbohrungen überwiegend oxidiert vor. Eine zumindest stellenweise Aufoxidation und Lösung des im Sediment fixierten Urans ist somit sehr wahrscheinlich. Die Hydrogenkarbonat-Konzentration der Bohrung HB03-02 liegt bei max. 348 mg/l und übersteigt die Durchschnittskonzentration der Tertiären Rinnenrandbohrungen (\varnothing 15 mg/l) um das 23fache. Verfolgt man die Profillinie in Richtung der ehemaligen Tagebauflächen, so fallen sowohl die Hydrogenkarbonat-, als auch die Urankonzentrationen rasch ab. Das in HB03-02 remobilisierte Uran legt folglich nur geringe Entfernungen innerhalb des Braunkohlehorizontes zurück.

Ferner ist eine Eingruppierung der Grundwässer in Heselbach aufgrund einer unterschiedlichen stabilen Isotopenzusammensetzung möglich. Die Isotopensignatur des Keupergrundwassers mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten um -9,30 [‰] und $\delta^2\text{H}$ von -64,70 [‰] entsprechen einer heutigen Mischung rezenter Niederschlagswässer.

Die tertiären Rinnenrandgrundwässer dagegen weisen eine deutlich abgereicherte Isotopenzusammensetzung auf ($\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -9,95 bis -15,90 [‰]; $\delta^2\text{H}$ Werte von -70,0 bis -119,2 [‰]). Diese Abreicherung belegen zum einen das unterschiedliche Entstehungsalter der Wässer, zum anderen wird der Einfluss anthropogener Aktivität im Untersuchungsgebiet deutlich. Starke Niederschlagsereignisse verdünnen die ursprüngliche Isotopensignatur der Grundwässer in dem Maße, dass entsprechend der räumlichen Anordnung der Bohrungen der Bereich am Ende des Geländegefälles den stärksten Verdünnungseffekt aufweist. Es ist anzunehmen, dass die neu angelegte großräumige Pflasterfläche ein für Starkregen-Ereignisse nicht ausreichendes Drainagesystem besitzt und das oberflächlich ablaufende Niederschlagswasser von der Geländeoberfläche über das Hangendtertiär in die Bohrungen gelangt. Eine Verdünnung mit an schweren Isotopen abgereicherten Wässern erfolgt besonders während der kalten Jahreszeit. In den Wintermonaten bewirken kühlere Temperaturen (Temperatureffekt), dass sich bereits in den Wolken die leichteren Isotope relativ anreichern. Zusätzlich ist der Evaporationsvorgang während des Abregnens eingeschränkt. Die Tatsache, dass bei kalten Temperaturen die Niederschlagsintensität zunimmt, hat ebenfalls einen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung. Der so genannte Mengeneffekt bewirkt die Abreicherung der schweren Isotope im Niederschlag. Starke Regenfälle im Januar 2004 einige Tage vor der Probennahme können in Heselbach für eine Verschiebung der Isotopensignatur verantwortlich sein.

Charakterisierung der Sedimente

Charakteristisch für die Heselbacher Sedimente ist deren einheitliche mineralische Gesteinszusammensetzung. Wesentliche Bestandteile der sandigen Sedimente sind Quarz (SiO_2 -Anteile 46-90%), Orthoklas, Muskovit und in verwitterten Bereichen zusätzlich Kaolinit. Der Al_2O_3 -Anteil variiert zwischen 4,9-32,5% und bildet die zweithäufigste Komponente. Proben aus dem Braunkohlehorizont bestehen bis zu 44% aus TOC, am direkten tertiären Rinnenrand bis zu 34%. Anorganischer Kohlenstoff (Karbonate) ist nur in Spuren (< 1,3%) vorhanden. Neben vereinzelt Gipsausblühungen weisen die Braunkohleproben unterschiedliche Mengen an Eisenmineralen auf. Es handelt sich dabei um die Minerale Pyrit, Markasit und Jarosit, die eine kleinräumige Variabilität des Eh-pH-Milieus innerhalb der Sedimente dokumentieren.

Die höchsten Eisen-Konzentrationen (bis zu 7%) wurden im Liegendton nachgewiesen. Der Liegendton besteht aus den Tonmineralen Kaolinit und Illit, untergeordnet kommt Halloysit vor. Quellfähige Minerale sind nicht vorhanden. Anhand der Tonmineralanalyse, sowie Auswertungen der Kationenaustauschkapazität (Tonproben < 25 cmol · z/kg) ist von einer geringen Sorptionsfähigkeit der Tone auszugehen.

Erhöhte Thoriumgehalte in einzelnen, oberflächennahen Proben sind nicht autochthonem Material zuzuordnen, sondern stammen aus ortsfremden Aufschüttungsmaterial, welches während des Tagebaus im Nordfeld verkippt wurde.

Charakterisierung der vorliegenden Uranphase

Die auffällige Doppelpeak-Verteilung des Urans innerhalb der Sedimente (Abb. 17) ist, da sie mehr oder weniger stark in allen Bohrungen anzutreffen ist, keine Einzelercheinung, sondern ein Ausdruck für einen generell ablaufenden Prozess vor Ort.

Auffällig ist, dass sich in allen Bohrungen am Fuße des Braunkohlehorizontes kein bzw. deutlich weniger Uran angereichert hat. Ferner wird deutlich, dass sich das Uran im oberen Drittel der Tonlage befindet. Ein Uraneintrag von der Sohle in die tertiäre Rinne ist aus diesem Grund nicht anzunehmen.

Eine Möglichkeit, die zur heutigen Uranverteilung geführt haben könnte, besteht in einem faziell bedingten lithologischen Wechsel der Sedimentausbildung, so dass sich die Urananreicherung bereits während des Eintrags auf bevorzugte Horizonte beschränkte. Dieser Ansatz wird allerdings weder augenscheinlich noch durch die chemische Gesteinsanalytik bestätigt.

Denkbar wäre ferner eine verstärkte Wasserbewegung im unteren Bereich der Braunkohleschicht. Bereits ein geringer Sohlfluss innerhalb des Horizontes kann bewirken, dass in diesem Bereich deutlich weniger Uran mit dem Sediment reagiert und demzufolge weniger angereichert wird. Möglich wäre in diesem Zusammenhang auch durch Erhöhung des Zustroms die spätere Ausräumung bereits abgelagerter Uranmengen.

Am besten lässt sich die vorliegende Uranverteilung mit Hilfe eines mehrstufigen Prozesses erklären. Dabei wird angenommen, dass Uran zunächst über einen advektiven Transport über das Hangendtertiär in die braunkohlehaltigen Schichten gelangte und dort zur Ablagerung kam. Anschließend Diffusionsprozesse über die Zeit können für eine erneute Remobilisierung des Urans aus dem Braunkohlehorizont und eine Abwanderung in die unterlagernden Tonschichten verantwortlich sein.

Die Ergebnisse der Gesamtgesteinsanalysen (ICP-MS) ergeben für die Heselbacher Sedimentproben eine maximale Urankonzentration von 1128 ppm. Dabei belegen die starken Variationen von mehr als 500 ppm innerhalb einer Probe (HB11-03/2,34-2,37) die extreme Heterogenität der Sedimente.

Der gemittelte Hintergrundwert für den Keupersandstein beträgt für Uran 2,64 und für Thorium 13,84 ppm. Daraus errechnet sich ein Th/U-Verhältnis von 5,24 (Mittelwert für Sandstein: 4,2, aus Apel in Meyer, R.F.K. 1993:). Das mobile Uran ist im Verhältnis zum Thorium demnach leicht abgereichert. Dies entspricht der bisherigen Hypothese, dass Uran im Keupersandstein aus dem Kristallin kommend sekundär zwischengelagert wurde, bevor es erneut mobilisiert wurde und in den tertiären Braunkohlehorizont gelangte. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in Keuperproben von $\sim 0,8$ bestätigen dies. Um diese Aktivitätsverhältnisse zu erzielen, muss eine Abreicherung des mobileren ^{234}U -Isotopes über einen langen Zeitraum stattgefunden haben. Neben dem α -recoil Prozess ist in diesem Zusammenhang die Aufoxidation von vier- zu sechswertigem Uran zu nennen.

Bezogen auf die geogene Hintergrundkonzentration ergibt sich für Uran ein maximaler Anreicherungsfaktor von 428 in der Bohrung HB11-03. Ebenfalls hohe Anreicherungen (291; 280) wurden in Bohrung HB06-02 und HB03-02 festgestellt. Dabei variiert der Urangehalt im cm-Bereich und muss demzufolge auf kleinsträumige Eh/pH-Wechsel innerhalb der Gesteinsschichten oder auf lokale Anwesenheit fixierend wirkenden Materials zurückgeführt werden. Da das Uran nicht nur am Rand, sondern auch im Inneren der Tonlagen angereichert wurde, müssen kleinsträumige Mikrostrukturen den Wasser- und/oder Gastransport durch dieses Tonpaket zulassen. Diffusionsprozesse (s.o.) sind neben dem advektiven Transport über das Grundwasser ebenso denkbar und können die vorliegende Urananreicherung bzw. -verteilung bewirken.

Die Ermittlung der in Heselbach vorliegenden Uranphase stützt sich sowohl auf nass-chemische, als auch auf spektroskopische Untersuchungsmethoden.

Wie sequentielle Extraktionen zeigen, ist Uran in den Proben HB03-02/2,78-2,82 und HB05-02/6,42-6,46 in der SE-2003 mit über 65 % auffallend leicht verfügbar. Mit dem erhöhten Urangehalt einhergehend zeigen diese Proben in Phase 1 (1 M Na-acetat) ebenfalls erhöhte Fe-, Mn-, Cr-, Th- und Schwefelanteile. Weiterhin fallen diese zwei Sedimentproben durch ihren niedrigen CaCl_2 -pH-Wert (2,6) auf. Sie unterscheiden sich damit deutlich von den übrigen Proben. Die Absenkung des pH-Wertes innerhalb dieser Proben kann durch

Oxidation der vorhandenen Pyritminerale und der Entstehung von Schwefelsäure erklärt werden. Ob diese Proben nicht ausreichend vor Sauerstoff geschützt aufbewahrt wurden, oder ob es bereits in-situ zur Aufoxidation der Sedimente gekommen ist, ist schwer zu beurteilen. Mit gleichzeitiger Bildung dreiwertigen Eisens sind die Bedingungen für eine Jarositbildung gegeben, was sowohl die erhöhten Eisen- als und Schwefelkonzentrationen der Phase 1 erklären kann.

Da Folgeuntersuchungen der SE 2004 in Phase 1 (1 M NH_4NO_3) nur eine geringe Adsorption von Uran nachwies und auch die Kationenaustauschkapazitäten für einen geringen adsorbierten Anteil sprechen, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Verwendung von 1 M-Na-acetat Lösung (pH 5) in Phase 1 bereits zusätzliche Uran enthaltende Phasen in Lösung gingen oder der sehr stabile Acetoligand Uranyl aus seiner ursprünglichen Verbindung herauslöste.

Die nachgewiesene gute Korrelation des Urans mit zweiwertigem Eisen mittels ICP-Analytik deutete zunächst auf eine Verknüpfung des Urans mit Pyrit oder Markasitmineralen hin. Da von der Phase 1 aber ausschließlich nicht als Pyrit- oder Markasit mineralisierte Eisenphasen erfasst werden und dennoch eine Korrelation mit Eisen offensichtlich ist, ist anzunehmen, dass das Uran in der 1. Phase dieser Proben in Kombination mit einer bereits aufoxydierten, leicht löslichen dreiwertigen Eisenphase vorliegt (sekundäre Eisen-Suphatphasen, z.B. Jarosit).

Kopräzipitationsvorgänge von Uran mit FeS oder FeS_2 Mineralen können ebenso aufgrund der negativen Korrelation mit Schwefel in der Residualphase ausgeschlossen werden.

Je saurer das Milieu, desto größer ist der Urananteil in Phase 1 und desto leichter ist Uran wieder remobilisierbar. Da insbesondere organikreiche Sedimentproben einen pH-Wert < 3 aufweisen, wäre in diesen Proben als möglicher Urananlagerungsprozess die Adsorption an organischen Substanzen zu nennen. Organische Substanzen sind bei niedrigen pH-Werten negativ geladen (Wade et al. 2000) und können als Sorbent für positiv geladene Uranylionen fungieren.

Durch den ebenfalls erhöhte Mn-Anteil in der Na-Acetat Lösung und durch einen guten Korrelationsfaktor (0,65) zwischen U/Mn in den Tonproben (Kap. 4.1.2) sind ebenso Indizien für eine U/Mn Korrelation gegeben, doch liegen Mn-oxide im Gegensatz zu organischen Substanzen bis zu einem pH ~ 8 positiv geladen vor und können Uranylionen somit erst oberhalb dieses pH Wertes sorbieren (Wade et al. 2003). Außerdem zeigen die Ergebnisse der SE 2004 trotz eines hohen Anteils amorpher Mn-oxid-hydroxid-phasen (63 %) in Phase 2 keine Korrelation mit Uran. In Heselbach spielen die amorphen Mn-phasen bei der Bildung der Uran-Anreicherung demzufolge keine Rolle.

Vielmehr haben die Untersuchungen der SE 2003 als wesentliche Bindungsform für Uran die organische Phase identifiziert. Folgeuntersuchungen (SE 2004) konnten dieses Ergebnis allerdings nicht bestätigen, was wahrscheinlich auf eine unzureichende Lösung des Urans im verwendeten Reagenz (0,025M EDTA-Lsg.) zurückzuführen ist. Schwierigkeiten bei der Erfassung von Uran mit EDTA werden auch von Schönbuchner (2002) beschrieben. Eine mögliche Ursache könnte daran liegen, dass das Uranylion aufgrund seiner Größe sterisch keine stabilen EDTA-Komplexe bilden kann (mündliche Aussage, Schöner 2005). Für eine Klärung dieser Problematik wären zusätzliche sequentielle Extraktionen mit Alternativ-Reagenzien, die insbesondere die organische Phase näher berücksichtigen, sinnvoll.

Die Auswertung der BSE-Images zeigte keine kristallinen Uranphasen in den Heselbacher Sedimentproben. Punktuelle Elementanalytik um definierten Mineralkörnern (Pyrit, Kohle) führte bei der Suche nach Uran ebenso wenig zum Erfolg, wie ein Langzeit-Mapping mehrerer Teilbereiche. Daraus lässt sich ableiten, dass das Uran entweder nicht kristallin vorliegt oder aber sehr kleine fein verteilte Minerale unterhalb der Detektionsgrenze von $< 1 \mu\text{m}$ bildet. Autoradiographie-Aufnahmen bestätigen dieses Ergebnis, indem sie eine feine, gleichmäßige Verteilung der Uranphase über den gesamten Kern dokumentieren.

XANES-Untersuchungen identifizieren in den Heselbacher Sedimentproben Uran ausschließlich in seiner sechswertigen Form. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch die Uranwertigkeits-Separationsextraktionen. Uran wird mit dieser Methode zu mehr als 99 % als sechswertiges Uran vorgefunden. Damit einher gehen EXAFS-Spektren der Heselbach Probe. Sie zeigen typische Bindungslängen für Sauerstoffatome (1,78 und 2,42 Å), wie sie in einem Uranylion (UO_2^{2+}) vorliegen. Zusätzlich zu den Sauerstoffbindungen wurde eine

weitere Bindungslänge von $3,08 \text{ \AA}$ identifiziert. Bei diesem Abstand handelt es sich möglicherweise um Uranylanlagerungen an funktionelle Gruppen organischen Materials. Die spektroskopischen Untersuchungen und die Separationsextraktion zusammen ergeben für die Heselbacher Sedimente ein einheitliches Bild: Beide Untersuchungsmethoden zeigen, dass keine Uran(IV)-minerale in Heselbach existent sind. Eine Reduktion des U(VI) zu U(IV) hat nicht stattgefunden. Dafür, dass Uran als Uranylion $[\text{UO}_2^{2+}]$ sechswertig antransportiert und als solches auch angelagert wurde, sprechen neben den beschriebenen Ergebnissen zudem die hohen Eh-Werte der Grundwässer und die Tatsache, dass Uranylionen in Braunkohlen bevorzugt mit den Carboxylat-Gruppen der Huminsäuren reagiert. Ein Grund, warum das antransportierte Uran auch heute noch sechswertig vorliegt und nicht zu U(IV) reduziert wurde, könnte in oxidierten Horizonten die Anwesenheit konkurrierender Oxyhydroxide, wie z.B. Fe^{3+} oder Mn^{4+} oder weiterer bevorzugter Alternativen, wie z.B. Nitrat (Denitrifikation) sein (Wielinga et al. 2000). Eine Hemmung der bakteriellen Aktivität, wie dies in Ca-haltigen mit Hydrogenkarbonat gepufferten Sedimenten der Fall sein kann (Brooks et al. 2003) ist in den sauren Sedimenten von Heselbach nicht relevant.

Nach diesen Ergebnissen ist die Bildung eigenständiger sekundärer, sechswertiger Uranminerale von $< 1 \mu\text{m}$ prinzipiell denkbar. Thermodynamische Rechnungen mit dem Programm PHREEQC (Kap. 5.2) zeigen jedoch, dass für die vorliegenden Milieuverhältnisse keine Sättigung von U(VI)-phasen zu erwarten ist. Selbst durch Variationen des pH-Wertes und Eh-Erniedrigung konnte keine Kristallisation von Uran(VI)mineralen erzielt werden. Das Fehlen kristalliner Uranphasen auf den BSE-Images der Elektronenmikroskopie korreliert mit dieser Aussage.

Die kombinierte Auswertung aller Ergebnisse legt den Schluss nahe, dass es sich bei einem Großteil des vorliegenden Urans um Uranylionen handelt, die, über das Sediment fein verteilt, an Huminsäuren gebunden vorliegen. In oxidierten Bereichen ist die Kopräzipitation mit Eisen(III)phasen und/oder Sulfatphasen (z.B. Gips) denkbar.

Charakterisierung von An- bzw. Abreicherungsverfahren mit Hilfe der Radiometrie

Alle Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallreihe an Proben aus dem Braunkohlehorizont belegen einen jungen, raschen Akkumulationsprozess für Uran in diese Schicht. Aus der Tatsache, dass die Aktivitätsverhältnisse über einen weiten Bereich streuen, ist ein mehrstufiger Prozess ableitbar. Denkbar ist ein rascher, advektiver Transport über das Hangendtertiär in die tertiäre Rinne. Tonproben dagegen zeigen An- und Abreicherungsprozesse, die z.T. langsam stattgefunden haben und auf Diffusionsprozesse hindeuten.

Unter der Annahme, dass ein geschlossenes System vorliegt, ergibt die Datierung des $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -akkumulationsalters an Proben aus dem tertiären Rinnenrand ein Alter von 72-300 ka, was geologisch betrachtet, jungen Uraneinträgen entspricht. Eine rein syngenetisch entstandene Urananreicherung kann sowohl durch die vorliegenden Datierungsanalysen, als auch durch die Tatsache, dass die Urananreicherung quer zu den Gesteinschichten verläuft (Ziehr 1956) ausgeschlossen werden.

5 Modellierung

Basierend auf den experimentellen Untersuchungsergebnissen erfolgte die Entwicklung eines qualitativen Genese-Modells für das Untersuchungsgebietes vor, während und nach der Bergbautätigkeit.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel zwei Uran-Transport-Szenarien vorgestellt, die den Eintrag des Urans in die tertiäre Rinne, wie er in der Vergangenheit stattgefunden haben könnte, beschreiben. Letztere werden als Transport-Szenario 1 und 2 eingeführt und in den anschließenden Transportrechnungen (Kap. 5.3) quantitativ überprüft. Die Lage des für die Erstellung eines Modellschnitts zugrunde liegenden Querprofils A-A' verdeutlicht Abb. 65.

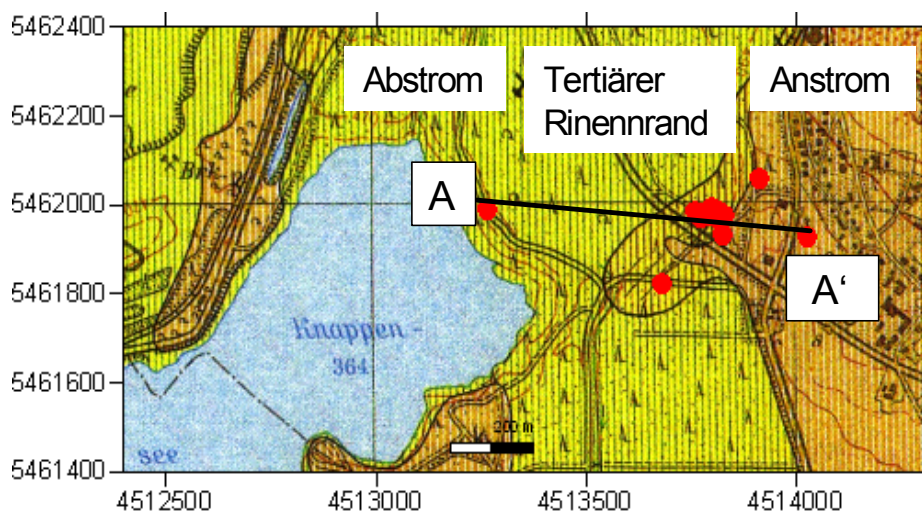


Abb. 65: Geologische Karte mit Lage des für die Erstellung der unterschiedlichen Modellvorstellungen verwendeten Querprofils A-A'.

5.1 Szenarienentwicklung

5.1.1 Qualitatives Genese-Modell

Die für die unterschiedlichen Zeiträume dominierenden Prozesse werden abstrahiert und in einem schematischen Querprofil des Untersuchungsgebiets (Abb. 66) gegenübergestellt.

Während in der oberen Abbildung die Ausgangssituation dargestellt ist, beschreiben die mittlere und die untere Abbildung die Situation während bzw. nach Abschluss der Tagebautätigkeit. Sie verdeutlichen die wesentlichen Veränderungen, die sich durch die anthropogene Beeinflussung des Gebietes ergeben haben.

Vor dem Tagebau (bis 1915) wird die tertiäre Rinne in der Region Wackersdorf von einer Liegendtonschicht zum Untergrund hin abgedichtet. Es folgt eine regelmäßige Wechsellagerung aus Flöz- und Zwischenmitteltonschichten, die von dem sandig ausgebildeten Hangendtertiär überdeckt werden.

Die im Modell verzeichnete Geländeoberfläche entspricht dem Höhenniveau historischer Karten. Zu Beginn des Miozäns, während der Bildung des Unterflözes, beschränkten sich die Naabüberflutungen auf die näheren Seitenverästelungen des

Fluss-Systems. Zu einem späteren Zeitpunkt des Miozäns stieg der Wasserstand über die ursprünglichen Randbereiche hinaus und griff auf das Gebiet des heutigen Nordfelds über. Dokumentiert wird die Trennung von Unter- und Oberflöz durch den mächtigen Hauptzwischenmittelton, der erstmals das Gebiet des Nordfeldes erreichte.

Die ursprüngliche Ausdehnung der Urananreicherung am tertiären Rinnenrand ist nicht bekannt, da bereits große Mengen des Flözes vor der Entdeckung des Urans in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts abgebaut waren. Das Fehlen von Uran in der Abstrombohrung HB10-02 macht jedoch eine Beschränkung auf den tertiären Rinnenrand deutlich.

Die Grundwässer der damaligen Zeit standen innerhalb der tertiären Rinne mit dem Sediment aufgrund fehlender klimatischer oder anthropogener Veränderungen seit vielen Jahren im Gleichgewicht, so dass der Chemismus der Grundwässer als einheitlich und ungestört angenommen werden kann.

Der skizzierte Grundwasserdruckspiegel wird im Querprofil dem Gefälle der Oberfläche angepasst.

Während der Kohle-Förderperioden (1915-1982) ist davon auszugehen, dass durch Abpumpen des anströmenden Grundwassers der Grundwasserdruckspiegel deutlich erniedrigt wurde. Dies hatte zur Folge, dass einige Bereiche des Sedimentes zwischenzeitlich atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt waren. Eine vollständige Oxidation der Sedimente hat jedoch nicht stattgefunden, was mineralogische und petrologische Untersuchungen (Kap.4.2) belegen.

Nach dem Tagebau (> 1982) hat sich der Aufbau der Rinnenstruktur dahingehend verändert, dass nur noch am unmittelbaren tertiären Rinnenrand und an Übergangsbereichen zum Knappensee Sedimente mit ungestörter Lagerung anstehen. Bis Ende der 1960er Jahre hat der Tagebau-Betrieb den Bereich des heutigen Knappensees sowie große Areale des Untersuchungsgebietes ausgeräumt und z.T. mit Aufschüttungsmaterial bis zur ehemaligen Geländeoberfläche verfüllt.

In der Bohrung am Knappensee (HB10-02) wurde anstehender Keupersandstein nachgewiesen. Zusätzlich belegen Isotopenanalysen der Grundwässer einen Zusammenhang zum Anstromgebiet im Osten. Es ist daher von einer hydraulischen Verbindung unterhalb der tertiären Rinne auszugehen. Ungewiss ist die Ausbildung der Aufschüttungs-Untergrenze zum anstehenden Keuper. Eventuell dichten nicht abgebaute tertiäre Zwischenmitteltone die Rinne zum Untergrund hin oder aber toniges Aufschüttungsmaterial (Profildarstellung) liegt direkt dem Keupersandstein auf. In beiden Fällen kann von einer Abdichtung der Rinne zum Untergrund hin ausgegangen werden. Begründet wird diese Annahme mit dem deutlich unterschiedlichen Chemismus der Grundwässer.

Zudem sprechen der durchgeführte Tracerversuch (4.4.1.3) und die gemessenen Tritiumgehalte (Kap. 4.4.3.2) für älteres, nahezu stagnierendes Grundwasser im tertiären Rinnenrandbereich, während der Keupergrundwasserleiter, durch eine heutige Isotopensignatur belegt, rezentes Wasser führt.

Ein weiterer Hinweis, dass das Aufschüttungsmaterial eine Abdichtung der tertiären Rinne bewirkt, sind episodisch anzutreffende Vernässungsbereiche, die im Übergangsbereich Hangendtertiär/Aufschüttung jedes Frühjahr im Gelände beobachtet werden. Das Aufbringen von Aufschüttungsmaterial verursachte eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Grundwässer im Abstrombereich. Die erhöhten Calcium- und Sulfatgehalte in Bohrung HB10-02 sind auf Bestandteile von Abraumschlacken zurück zu führen. Der rezente Grundwasserdruckspiegel stellte sich nach Beendigung der Bergbautätigkeiten Anfang der 1970er Jahre ein, indem Grundwasser von unten die freien Porenräume im Ton und im Braunkohletonhorizont bis zur Druckhöhe auffüllte. Ferner ist zu beachten, dass sich durch die Bergbauaktivitäten und die Errichtung eines neuen Vorfluters (Knappensee) das hydraulische Gefälle der Region verändert hat. Die seit 2002 existierende Pflasterfläche über dem Urananreicherungsgebiet hat durch Aufbringung einer karbonatischen Phase (Kalkschotter) zur Folge, dass sich der Chemismus im Grundwasser der rinnenrandnahen Bohrung HB03-02 rezent verändert. Der Anstieg

des pH-Wertes um zwei Größenordnungen in diesem Bohrloch bewirkt eine Remobilisierung von Uran aus dem Sediment und führt damit zu einer lokal erhöhten Urankonzentration im Grundwasser in diesem Rinnenrandbereich (Kap. 5.2).

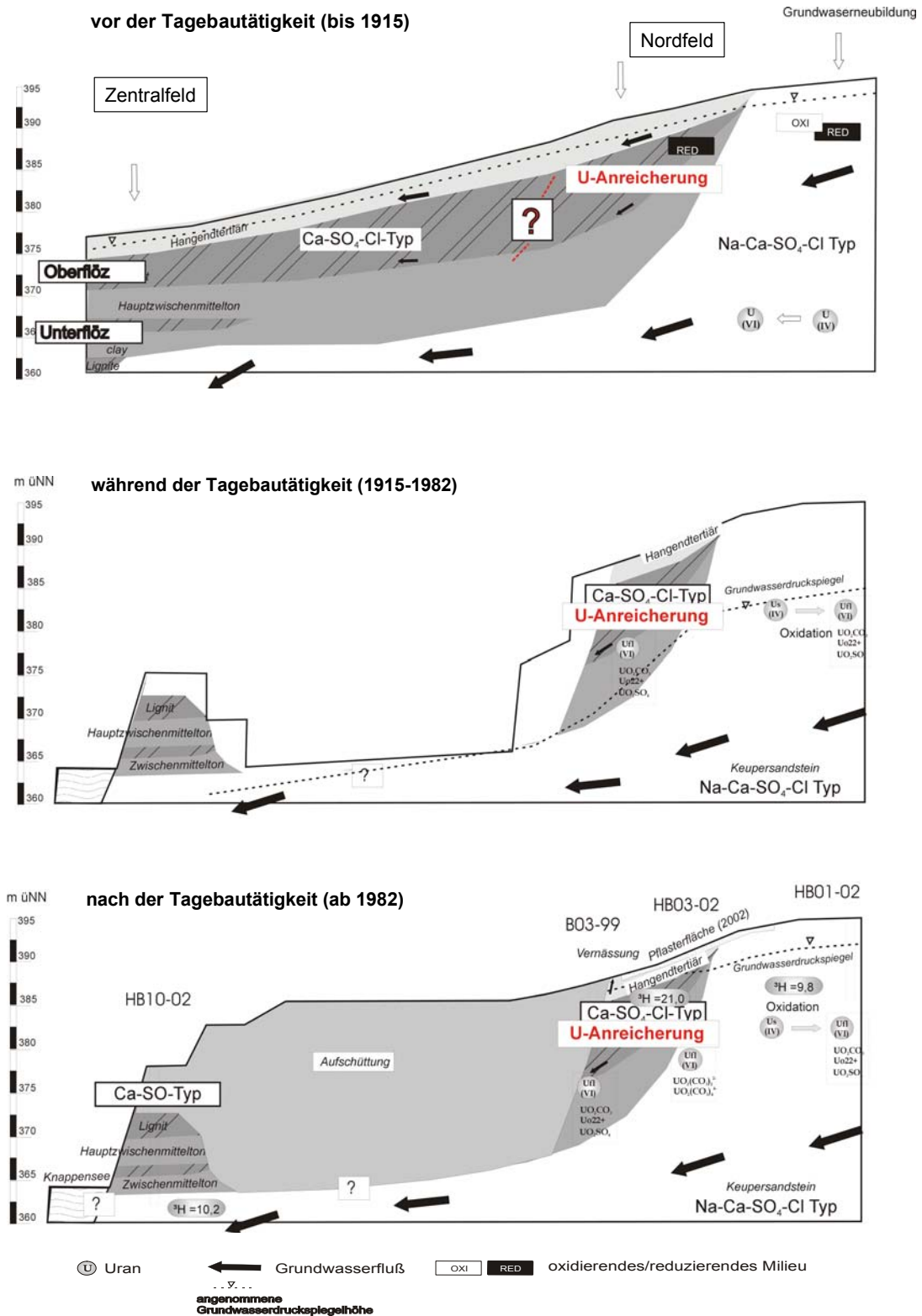


Abb. 66: Modellvorstellungen für den nördlichen Teilrinnen-Abschnitt des Untersuchungsgebietes vor, während und nach der Tagebautätigkeit. Erläuterungen im Text.

Das erbohrte uranhaltige Material ist zum großen Teil an Sedimentschichten gebunden, die durch eine charakteristische grün-grau Färbung und durch die Existenz von Pyrit-, Markasit-Mineralen oder organischem Material (reduzierendes Milieu) gekennzeichnet sind. Eine nachträgliche, vollständige in situ-Oxidation dieser Schichten durch anthropogene Veränderung kann ausgeschlossen werden. Eine Oxidation von Uran während der Probenlagerung- und aufbereitung ist ebenso unwahrscheinlich, da die Verwahrung sensitiver Bohrkernabschnitte unter Stickstoff bzw. Argon-Atmosphäre erfolgte.

Da das Uran in Heselbach in sechswertiger Form in die tertiäre Rinne eingetragen wird bzw. wurde, als solches heute noch vorliegt und eine nachträgliche, vollständige Oxidation ausgeschlossen werden kann, ist davon auszugehen, dass eine Reduktion zu vierwertigem Uran, wie dies üblicherweise in roll-front Urananreicherungen erfolgt, niemals stattgefunden hat.

Für jüngere, oberflächennahe Sedimente ist das Vorliegen sechswertiger Uranverbindungen keine Seltenheit. Beispiele hierfür sind uranhaltige junge wetlands (Schöner 2005) oder die Existenz sechswertiger Uranspezies in quartären Torfen, wie z.B. in den Torfen im schottischen Hochland bei Broubster (Read 1989).

Aus der Literatur ist ferner bekannt, dass Uran bei fortschreitender Diagenese langsam in seine stabilere vierwertige Form übergehen und dann unter reduzierenden Bedingungen U(IV)-Mineralformen bilden kann. Dabei wird angenommen, dass dieser Prozess über Mineralzwischenstufen (Kap. 2.2.2) verläuft. In Heselbach sind weder reine vierwertige, noch U(IV)/U(VI)-Mischspezies existent, so dass diese Tatsache neben der $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Altersdatierung als ein weiterer Hinweis auf einen jungen Uraneintrag interpretiert werden kann. Aufgrund seiner geringen Teufe und der fehlenden Diageneseprozesse wäre es denkbar, dass das U(VI) in Heselbach auch in Zukunft keine Umwandlung in U(IV) erfahren wird.

5.1.2 Uran-Transport-Szenarien

Quantitative Transportrechnungen setzen als Bedingung voraus, dass die wesentlichen Prozesse des zu beschreibenden Systems bekannt sind und eine Vorstellung des möglichen Transportvorgangs daraus abgeleitet werden kann. Für den Uraneintrag in die tertiäre Rinne wurden zwei denkbare Uran-Transport-Szenarien aufgestellt, die die heutige Urananreicherung beschreiben können.

Gegen einen syngenetischen Uraneintrag während der Sedimentablagerung spricht die stratigraphische Verteilung der immobilen Uranphase. Die Urananreicherung liegt nicht stratiform vor, sondern erstreckt sich über unterschiedliche Schichten bzw. Schichtteufen (Ziehr 1961), was auf einen nachträglichen Eintrag des Urans hindeutet. Zudem wurde mit Hilfe der ermittelten Isotopenverhältnisse ein rezenter Uraneintrag in die Sedimente der tertiären Rinne während der letzten 300 ka nachgewiesen, so dass ein einmaliger Uraneintrag in der Vergangenheit definitiv auszuschließen ist.

Die erste Modellvorstellung (Szenario 1) beschreibt daher einen kontinuierlichen Uraneintrag und geht von der Annahme aus, dass ein permanenter Grundwasserzustrom aus dem Keuper in den Braunkohlehorizont stattgefunden hat bzw. heute noch stattfindet.

Nach dieser Theorie hat der Uraneintrag frühestens kurz nach Ablagerung der tertiären Sedimente vor ca. 15 Ma begonnen. Da das heutige Grundwassersystem jedoch erst während des Quartärs vor 800 ka (Tillmann 1956) entstand, wird für das Szenario 1 angenommen, dass uranhaltige Grundwässer erst seit diesem Zeitpunkt kontinuierlich gelöstes Uran aus dem Keupersandstein in den Braunkohlehorizont der tertiären Rinne transportieren. In der tertiären Rinne wird es mit einer gleich bleibenden Fällungsrate im Sediment angereichert.

Radiometrische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Uranaustrag aus dem Keupersandstein erst nach langer vorheriger Fixierung durch eine plötzliche Änderung des chemischen Milieus erfolgte.

Diese Beobachtung führte zur Entwicklung einer zweiten Modellvorstellung (Szenario 2), bei der sich der Uraneintrag auf periodische Einträge beschränkt. In dieser Modellvorstellung wird davon ausgegangen, dass klimatische Veränderungen während des Quartärs die chemischen Bedingungen im Keupersandstein veränderten und zu einem plötzlichen Uraneintrag geführt haben.

Durch Flussschotter und Fließerden sind für die Bodenwöhler Senke 4 bzw. 5 Eiszeitzyklen belegt. Es ist daher denkbar, dass während der Warmperioden gegen Ende der Eiszeitzyklen kalte, frische, sauerstoffhaltige Schmelzwassermassen durch den Keupergrundwasserleiter strömten und durch die Änderung des chemischen Milieus eine Oxidation des Urans verursachten. Erst daraufhin konnte das mobil gewordene Uran in die Sedimentschichten der tertiären Rinne hinein transportiert und dort angereichert werden (Kap. 4.2).

Nach erneuter Temperaturabnahme verringerte sich der Grundwasseranstrom und die ursprünglichen Verhältnisse stellten sich bis zur nächsten Warmzeit-Periode wieder ein. Nach dieser Modellvorstellung hätte der Uraneintrag in 4-5 Schüben, jeweils in den Warmzeitperioden der Eiszeitzyklen, stattgefunden.

Tab. 40: Gliederung des Quartärs für den alpinen Bereich (verändert nach Jerz 1990) mit zeitlicher Zuordnung der möglichen Uraneinträge in Heselbach für das Urantransport-Szenario 2.

Zeitalter		Alter [ka]	Dauer der Warmzeitperiode [ka]	alpine Gliederung	Uraneinträge
Holozän	Jung-Holozän	0		Postglazial	
	Mittel-Holozän	~10			
	Alt-Holozän				
Pleistozän	Jung-Pleistozän	~15	10	Würm-I. Würm-Kaltzeit	5.Uraneintrag
		~115 ~130	15	Riß-Würm I.	4.Uraneintrag
	Mittel-Pleistozän	~130 ~300		Riß-Kaltzeit	
		~300 ~330	30	Mindel-Riß I.	3.Uraneintrag
	Alt-Pleistozän	~330 500	?	Mindel-Kaltzeit Haslach-Mindel I.	2.Uraneintrag
		~500 700 ~780 [ka]	?	Haslach-Kaltzeit Günz-Haslach I.	1.Uraneintrag

I.= Interglazial

5.2 Geochemische Modellierung

Geochemische Modellrechnungen werden häufig durchgeführt, um Wechselwirkungen der vorliegenden Speziesverteilung in aquatischen Systemen zu beschreiben, sowie Fällungs- und Lösungsvorgänge aufzuzeigen. Dabei basieren die geochemischen Rechnungen von Grundwasseranalysen in der Regel auf der Ionendissoziationstheorie, die für Lösungen mit einer Ionenstärke bis ca. 0,7 mol/l Gültigkeit besitzt (Langguth & Voigt 2004). Bei den unterschiedlichen Lösungsverfahren wird entweder der energieärmste Zustand durch Minimierung der freien Bildungsenthalpie, oder ein thermodynamisch stabiler Zustand über die Gleichgewichtskonstanten aller beteiligten Reaktionen bestimmt (Merkel 1999). Eine Beschreibung chemischer Reaktionen mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichten geht dabei stets von der Einstellung eines stationären Zustandes sowie der Massenerhaltung aus (Langguth & Voigt 2004).

In Hinblick auf die in dieser Dissertation zu bearbeitende Problematik werden die folgenden drei geochemischen Fragestellungen näher betrachtet:

- Für die Bewertung des Untersuchungsgebietes als potentielles Natürliches Analogon ist der **anthropogene Einfluss** ein wesentlicher Faktor, da dieser die ursprünglichen Verhältnisse nachhaltig verändert. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Grundwässern unterschiedlichen Beeinflussungsgrades kann rezente Veränderungen aufzeigen und ermöglicht eine Beurteilung der Lokation zum jetzigen Zeitpunkt.
- Wie im Kap. 4.2 dargelegt, ist zudem die Identifizierung der immobilen Uranphase in Heselbach eines der wesentlichen Ziele. Die durchgeführte geochemische Modellierung ergänzt die experimentellen Untersuchungen und kann mit der Berechnung der **Sättigungsindizes von Uranmineralen** die Bildung vier und/oder sechswertiger Uranminerale aufzeigen bzw. deren Existenz ausschließen.
- Bei den im Kap. 5.3 durchgeführten Transportrechnungen wird im Uran-Transport-Szenario 2 angenommen, dass sich durch Änderung des chemischen Milieus die Urankonzentration im Grundwasser des Hinterlandes erhöht. Die geochemische Modellierung ermöglicht die Bestimmung der **maximal löslichen Uranmenge** unter definierten Bedingungen und dient der sinnvollen Abschätzung der Urankonzentration als Eingangs-Parameter für die Transportmodellierung.

Die zur Beantwortung der oben aufgelisteten Fragestellungen durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen erfolgten mit dem Programm PHREEQC Interactive Version 2.8. (Parkhurst 2002).

Als Grundlage für die geochemische Modellierung werden die Grundwasseranalysen der Januar-Beprobung 2004 (Tab. 41) herangezogen. Dabei charakterisiert die Analyse der Bohrung HB01-02 den Anstrombereich; die Verhältnisse am tertiären Rinnenrand gibt die Bohrung HB03-02 wieder. B03-99 ist die am weitesten vom Rinnenrand entfernt abgeteufte Bohrung und zeichnet sich aufgrund der vorhandenen Deckschicht und tieferen Verfilterung durch eine geringe Variabilität der Grundwasseranalysen aus. Diese Bohrung charakterisiert den ungestörten Bereich innerhalb der tertiären Rinne.

Tab. 41: In die Modellierung eingehende Grundwasserzusammensetzung der Bohrungen HB01-02, HB03-02 und B03-99 (Jan. 2004)

Bohrung	Stratigraphie	B [mg/l]	Ba [mg/l]	Ca [mg/l]	Cl [mg/l]	CO ₂ [mg/l]	HCO ₃ ²⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]
HB01-02	Keuper	0,21	0,04	25,88	27,99	148,90	16,29	62,24
HB03-02	Tertiär	0,04	0,08	97,11	3,88	43,27	348,2	32,70
B03-99	Tertiär	0,04	0,04	41,67	41,07	64,35	11,11	69,22
		K [mg/l]	Mg [mg/l]	Mn [mg/l]	Na [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	PO ₄ ³⁻ [mg/l]
HB01-02	Keuper	5,93	6,54	0,74	12,35	0,17	23,26	n.b.
HB03-02	Tertiär	1,05	16,31	n.b.	9,39	0,18	12,74	0,02
B03-99	Tertiär	9,79	8,15	0,28	13,20	0,39	48,48	0,08
		Si [mg/l]	Sr [mg/l]	U [mg/l]	Zn [mg/l]	pH	Eh (V)	Temp. (C°)
HB01-02	Keuper	5,12	0,08	0,00008	0,25	5,08	0,61	10
HB03-02	Tertiär	2,70	0,25	0,13358	n.b.	7,07	0,42	10
B03-99	Tertiär	8,17	0,12	0,00011	0,24	5,18	0,58	10

n. b. = nicht bestimmbar

5.2.1 Auswahl des Thermodynamischen Datensatzes

Alle geochemischen Modellrechnungen erfolgten unter Verwendung des Datensatzes Wateq4.f (Ball & Nordstrom 1991). Dabei wurde der Originaldatensatz dahingehend variiert, dass die in ihrer Existenz nicht nachgewiesenen $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ - und $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)$ -Komplexe (Tripathi 1984, Grenthe 1989, Duerden, 1992) aus der Datenbasis entfernt wurden. Vergleichsberechnungen (im Anhang aufgelistet) wurden freundlicherweise von Dr. Hagemann (GRS mbH) mit dem Code EQ3/6 (Wolery 1992) vorgenommen, wobei als Datenbasis der Yucca Mountain Project (ymp)-Datensatz Verwendung fand.

5.2.2 Ergebnisse

5.2.2.1 Anthropogener Einfluss

Die Berechnung der rezenten Uran-Spezies-Verteilung im Keuper und tertiären Rinnenrand-Grundwasser (Abb. 67) lassen Rückschlüsse auf die Uran-Remobilisierbarkeit zu.

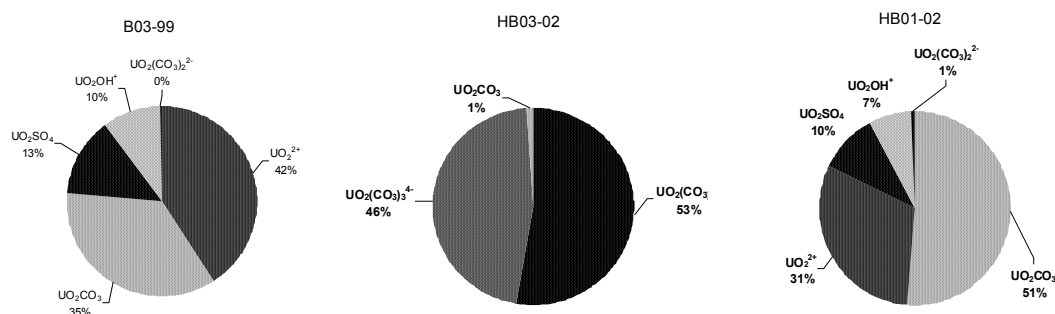


Abb. 67: Verteilung der wichtigsten mobilen sechswertigen Uran-Spezies in rezenten Grundwässern aus Heselbach.

Die mobilen, sechswertigen Uran-Spezies im Heselbach-Grundwasser der Bohrung HB01-02 zeigen, dass Uran im Anstrombereich zu 51% als Uranylkarbonat und zu 31% als Uranylion vorliegt. Untergeordnet sind die Komplexe UO_2SO_4 (10%) und UO_2OH^+ (7%) vertreten.

Ein komplett anderes Erscheinungsbild zeigt die Bohrung HB03-02. Im Grundwasser dieser tertiären Rinnenrandbohrung bildet Uran zu 99 % stabile Karbonatkomplexe ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). Damit einhergehend ist eine erhöhte Gesamtkonzentration an Uran in dieser Messstelle zu beobachten (Kap. 4.4.2). Als Ursache für diesen Effekt kommt das bei den Pflasterarbeiten aufgebrauchte Kalkschottermaterial in Frage, welches zu einer rezenten Anhebung des pH-Wertes auf pH 7 und zu einer Remobilisierung des im Sediment fixierten Urans führt.

In Bereichen der ungestörten tertiären Rinne (B03-99), die nicht von Kalkschotter überdeckt sind, liegt Uran im Sediment in stabiler Form vor. Hier konnten keine erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser festgestellt werden. Uran bildet, analog zum Anstrombereich, überwiegend Uranylionen (43%) und den Carbonatkomplex UO_2CO_3 (35%). Entsprechend des hohen Angebotes an Schwefel innerhalb des Braunkohlehorizontes nimmt der Uransulfatkomplex mit 13% einen etwas größeren Prozentanteil ein, als dies im Anstrombereich der Fall ist.

Vierwertiges Uran spielt mit einer Konzentration von 10^{-11} mol/l in den Heselbacher Grundwässern keine nennenswerte Rolle.

Die geochemischen Rechnungen belegen eine Beeinflussung durch jüngste Umbaumaßnahmen im Untersuchungsgebiet. Der Einfluss der Kalkschotterbedeckung ist unmittelbar in der Uranspeziesverteilung der Bohrung HB03-02 erkennbar.

5.2.2.2 Sättigungsindices von Uranmineralen

Für die geochemische Modellierung potentieller Uranmineralbildungen am Standort Heselbach wird das Grundwasser der unbeeinflussten Bohrung B03-99 (Tab. 41) verwendet. Die analysierten Uragehalte in Grundwasserproben dieser Messstelle variieren zwischen 0,10 und 0,34 ppb. Die Berechnung der Sättigungsindizes (SI) erfolgt unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Reaktion, sowie dem vorliegende Ionenaktivitätsprodukt (Gl.16).

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \quad (\text{Gl. 16})$$

mit: SI = Sättigungsindex
IAP = Ionenaktivitätsprodukt
K = Gleichgewichtskonstante

Bei einem SI-Wert von 0 ist ein Gleichgewichtszustand erreicht. Werte < 0 zeigen eine Untersättigung, Werte > 0 eine Übersättigung des Minerals an. In diesem Fall ist die Ausfällung des Minerals denkbar. Welche Werte die Sättigungsindizes der Uranminerale in Heselbach annehmen und ob Uranphasen übersättigt vorliegen, zeigen die in Tab. 42 aufgelisteten Eh-Variationsrechnungen.

Die Entstehung mineralisierter Uranphasen in Heselbach aus dem Grundwasser ist erst unterhalb eines Eh-Wertes von + 0,1 V möglich (Tab. 42). Bei Erreichen dieses Redoxpotentials ist zunächst die Bildung der vierwertigen Minerale (Uraninit (c) und Coffinit (c), sowie des Mischminerals U_4O_9 (c) denkbar. Unter extrem reduzierenden Bedingungen ($< -0,2$ V) ist zusätzlich die Bildung amorpher Uraninitis möglich.

Tab. 42: Sättigungsindizes wichtiger Uranminerale im Grundwasser der Bohrung B03-99 (Jan.04) bei variierenden Redoxpotentialen und einem konstanten on-site-pH von 5,12.

Mineral	Rutherfordin UO_2CO_3	Schoepit $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	U_4O_9 (c)	Coffinit USiO_4	Uraninit (amorph) UO_2	Uraninit (c) UO_2
Eh [V]	U(VI)		U(VI) + U(VI)	U(IV)		
-0,2	-26,50	-13,02	3,01	3,46	0,01	4,19
-0,1	-9,18	-9,49	6,43	3,43	-0,03	4,15
0,0	-6,21	-6,72	6,85	2,64	-0,81	3,37
0,1	-5,06	-5,58	0,75	0,23	-3,23	0,95
0,2	-4,98	-5,49	-9,59	-3,25	-6,70	-2,52
0,3	-4,98	-5,49	-20,26	-6,80	-10,26	-6,08
0,4	-4,98	-5,49	-30,94	-10,36	-13,82	-9,64
0,5	-4,98	-5,49	-41,62	-13,92	-17,35	-13,20
0,6	-4,98	-5,49	-52,30	-17,48	-20,94	-16,76

Im oxidierten Milieu, so wie sie am tertiären Rinnenrand in Heselbach vorliegen, sind die Sättigungsindizes weit vom Gleichgewicht entfernt; alle berechneten Uran-Mineralphasen liegen untersättigt vor. Sechswertige Uranphasen erreichen selbst bei starker Absenkung des Redoxpotentials keine Übersättigung.

In Kombination mit den spektrometrischen Untersuchungsergebnissen folgt daraus, dass Uran in Heselbach in sechswertiger Form gebunden vorliegt, aber keine eigenständige Mineralphasen ausbildet.

5.2.2.3 Maximal lösliche Urankonzentration im Keupergrundwasser

Für die Erstellung eines numerischen Transportmodells ist die Definition der eingetragenen Urankonzentration als Randbedingung ein wichtiger Parameter. Zu diesem Zweck wurde die Uranlöslichkeit im Keupergrundwasser der Bohrung HB01-02 unter variierenden Eh-Werten berechnet.

Tab. 43: Berechnete immobile Uranphasen im Keupergrundwasser (HB01-02) bei variierenden Redoxpotentialen und gelösten Urankonzentrationen.

Eh [V]/ U_n [mg/l]	0,2	0,4	0,6	0,8
0,01	Keine Ausfällung			
0,10	Uraninit; $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$	Keine Ausfällung		
1,00	Uraninit $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ U_3O_8			
5,00	Uraninit $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ U_3O_8			
10,00	Uraninit $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ U_3O_8 Rutherfordin	Rutherfordin	Rutherfordin	Rutherfordin

Die geochemischen Rechnungen zeigen bereits bei einer Konzentration von 0,1 mg/l Uran im Grundwasser eine Mineralbildung von Uraninit und $\text{U}_4\text{O}_9(\text{c})$ unter geringen Redoxpotentialen (0,2 V). Wird der Eh-Wert nach oben variiert, so sind erheblich höhere U-Konzentrationen löslich, bevor die Bildung einer festen Mineralphase stattfindet. Bei dem oberhalb eines Eh-Wertes von 0,2 V gebildeten

Mineral handelt es sich stets um Rutherfordin (UO_2CO_3). Berechnete Sättigungsindizes von Rutherfordin in stark oxidierenden Keupergrundwässern, wie sie während der Schmelzwassereinträge der Warmzeiten vorliegen können, sind separat in Tab. 44 aufgelistet.

Tab. 44: Sättigungsindizes (SI) des Minerals Rutherfordin unter oxidierenden Milieubedingungen (0,6 V) unter Annahme unterschiedlicher Urankonzentrationen im Keupergrundwasser (HB01-02).

U [mg/l]	5	6	7	8	9	10
Eh [V]	0,6					
SI	-0,18	-0,11	-0,05	0,00	0,04	0,08

Unter oxidierenden Bedingungen ($\text{Eh} = 0,6 \text{ V}$) sind im Keupergrundwasser Urankonzentrationen bis zu 8 mg/l möglich, ohne dass es zur Übersättigung und Ausfällung einer festen Uranmineralphase kommt. Solch hohe Urangehalte im Grundwasser sind rechnerisch denkbar, in der Natur aber unrealistisch und nicht zu erwarten (Kap.2.2.1). Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die im Sediment zur Verfügung stehenden Uranphasen des Hinterlandes die maximal in Lösung befindliche Uranmenge begrenzen, so dass von einer deutlich geringeren Urankonzentration im Grundwasser auszugehen ist.

5.3 Strömungs- und Transportmodellierung

Das primäre Ziel der Strömungs- und Transportmodellierung besteht darin, die geologische Interpretation aus den gewonnenen Geländedaten quantitativ zu überprüfen und die vorgestellten Genesemodelle der Urananreicherung in der tertiären Rinne nach zu vollziehen. Zu diesem Zweck wurde unter Verwendung der Bohrprofilaten ein abstrahierter Querschnitt entlang der Hauptströmungsrichtung in ein vertikales 2D Strömungs- und Transportmodell überführt.

Ausgehend von einem Strömungsmodell unter Einbeziehung der ursprünglichen Lagerungsverhältnisse (vor Beginn des Tagebaubetriebes), wurden für die zwei im Kap.5 vorgestellten Uran Transport-Szenarien Transportrechnungen durchgeführt und der Uraneintrag quantitativ beschrieben.

Das **Szenario 1** beschreibt einen kontinuierlichen Uraneintrag in die tertiäre Rinne über einen Zeitraum von 800 000 a. Dabei wird angenommen, dass sowohl der Chemismus der Grundwässer als auch die Anstrom-Randbedingungen dem heutigen Zustand entsprechen.

In **Szenario 2** wird ein Zeitraum von 20 000 a betrachtet. Dieser Zeitraum entspricht einer durchschnittlichen Interglazialperiode während des Quartärs (Kap. 5). Für die Anfangszeit dieser Periode wird aufgrund der Schmelzwassereinträge aus dem Hinterland von einem erhöhten Wasserdargebot ausgegangen. Der Keuper-Porengrundwasserleiter ist zu dieser Zeit mit kalten, sauerstoffhaltigen Wässern aufgefüllt. Dieser Effekt wird im Modell für die ersten 1 000 a durch einen erhöhten Anstrom berücksichtigt. Zusätzlich wird aufgrund der Veränderung des Redox-Milieus der Wässer eine erhöhte Urankonzentration angenommen.

Für die übrigen 19 000 a werden, Beruhigung der hydraulischen Verhältnisse vorausgesetzt, die Randbedingungen entsprechend den ursprünglichen (heutigen) Verhältnissen festgelegt. Diese Randbedingung wird im Folgenden als moderate Anströmung definiert.

Die berechnete Menge und Verteilung der irreversibel festgelegten Uranphase dokumentiert den Eintrag innerhalb einer Interglazialperiode. Um Aussagen über die akkumulierte Gesamt-Urankonzentration treffen zu können, wird die berechnete immobile Urankonzentration entsprechend der Anzahl für das Untersuchungsgebiet angenommenen Eiszeitzyklen mit dem Faktor fünf multipliziert.

5.3.1 Grundlagen

5.3.1.1 Strömung

Grundlagen für die Beschreibung der Strömung im porösen Medium werden von zahlreichen Autoren dargestellt und erläutert (z.B. DVWK 1989, Lege et al. 1996, Kolditz 2002). Basierend auf der von Darcy entwickelten Strömungsgleichung für laminares Fließen gilt unter Annahme eines homogenen, isotropen Grundwasserleiters für den 1-dimensionalen Fall die Gl.17:

$$v_f = -K_f \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{Gl.17})$$

mit: v_f = Filtergeschwindigkeit [m/s]
 K_f = hydraulischer Durchlässigkeitskoeffizient [m/s]
 h = Grundwasserdruckspiegelhöhe [m]
 x = Ortskoordinate [m]

Für den 2D-Fall lautet die dichteunabhängige Grundwasserströmung durch poröses Material kombiniert mit dem Gesetz der Massenkonservierung:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(T \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(T \frac{\partial h}{\partial y} \right) + q = S \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{Gl.18})$$

mit: x, y = Ortskoordinaten [m]
 T = Transmissivität [m^2/s]
 q = Zugabe- bzw. Entnahme von Grundwasser
 S = Speicherkoeffizient
 h = Grundwasserdruckspiegel
 t = Zeit [s]

Unter bestimmten, vereinfachten Randbedingungen kann eine Lösung dieser Strömungsgleichung mit Hilfe analytischer Verfahren erzielt werden. In der Regel liegen jedoch komplexere Systeme vor, so dass mit Hilfe von numerischen Methoden eine iterative Anpassung der Näherungslösung notwendig ist. Eine Lösung der Differentialgleichungen ist nur mit Hilfe definierter Anfangs- und Randbedingungen möglich.

5.3.1.2 Transport

Bei der Transportmodellierung sind zusätzliche Prozesse beim Fließverhalten eines Schadstoffes zu betrachten. Im Wesentlichen sind folgende Prozesse zu unterscheiden: Die Advektion, die hydrodynamische Dispersion, die molekulare Diffusion und die Retardierung eines Stoffes (Lege et al. 1995). In speziellen Fällen kann der Abbau eines Schadstoffes durch biologische Aktivitäten oder durch den radioaktiven Zerfall zusätzlich von Bedeutung sein.

Die **Advektion** beschreibt den Transport des gelösten Stoffes mit der so genannten Abstandsgeschwindigkeit v_a der Grundwasserströmung. Der advective Stofffluss errechnet sich aus der mittleren Geschwindigkeit des Fluids, der effektiven Porosität und der Konzentration des Stoffes (Rausch et al. 2002).

$$j_{adv} = v_a \cdot n_e \cdot c \quad (\text{Gl.19})$$

mit: j_{adv} = advektiver Stofffluss parallel zur Strömungsrichtung [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
 v_a = Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
 n_e = effektive Porosität [1]
 c = Konzentration des Stoffes [kg/m^3]

Entsprechend der variierenden Strömungsgeschwindigkeiten und unterschiedlich langen Fließwege erfahren Partikel während des Transportes eine Fluktuation. Dieser Vorgang wird als **hydrodynamische Dispersion** bezeichnet und in Form eines longitudinalen (in Strömungsrichtung) und transversalen (senkrecht zur Strömungsrichtung) Dispersionswertes im numerischen Modell berücksichtigt (Gl.20).

$$D_L = \alpha \cdot |v_a| \quad \text{bzw.} \quad D_L = \beta \cdot |v_a| \quad (\text{Gl.20})$$

mit: $D_{L,T}$ = longitudinale bzw. transversale Dispersion [m^2/s]
 α/β = longitudinale bzw. transversale Dispersionslänge [m]

Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung findet ein Stofftransport aus Bereichen hoher Konzentration in Bereiche geringer Konzentration statt. Dieser als **Diffusion** bezeichnete Prozess hat zur Folge, dass auch ohne Strömungsvorgänge ein

Stoffkonzentrationsausgleich stattfindet. Mathematisch wird die stationäre Diffusion mit Hilfe des 1.Fick'schen Gesetzes beschrieben:

$$m = -D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Gl.21})$$

mit: m = Massenstrom des gelösten Stoffes pro Einheitsfläche und Zeiteinheit [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$]
 D_m = molekularer Diffusionskoeffizient [m^2/s]
 C = Konzentration [kg/m^3]
 x = Ortskoordinate [m]

Unter **Retardierung** werden die Rückhaltung und damit einhergehend die Verzögerung eines Stofftransportes im Grundwasser verstanden. Beispiele für chemische Retardierungs-Reaktionen sind Sorption, Ionenaustausch und Fällungsreaktionen.

Eine weitere Retardierung der Schadstoffkonzentration kann mit Hilfe von Bakterien durch aeroben oder anaeroben Abbau erfolgen.

Radioaktive Stoffe unterliegen ferner dem radioaktiven Zerfall. Dieser bewirkt eine Abnahme der Konzentration des Mutter-Isotops entsprechend der jeweiligen Zerfallskonstanten, sowohl in der gelösten als auch in der retardierten Phase.

Da in Heselbach Sorption bzw. Ionenaustausch wichtige Rückhalteprozesse darstellen und zudem der radioaktive Zerfall der Nuklide zu beachten ist, werden im Folgenden diese beiden Vorgänge separat betrachtet.

Unter der Annahme, dass es sich bei der Sorption- bzw. dem Ionenaustausch um einen rasch ablaufenden Prozess handelt, kann ein lokales Gleichgewicht zwischen der retardierten und der gelösten Phase angenommen werden. Das K_d -Konzept beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Phasen und kann bei geringen Stoffkonzentrationen mit Hilfe des Henry-Gesetzes wie folgt beschrieben werden:

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C} \quad (\text{Gl.22})$$

mit: K_d = Verteilungskoeffizient [m^3/kg]
 C_{ad} = Konzentration des am Gestein sorbierten Stoffes [kg/kg]
 C = Konzentration des Stoffes in Lösung [kg/m^3]

Der radioaktive Zerfall wird mit Hilfe einer Reaktion erster Ordnung berechnet. Dabei bestimmt die nuklidspezifische Zerfallskonstante, welche Menge innerhalb eines bestimmten Zeitraumes zerfällt.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Gl.23})$$

mit: N = Anzahl der Nuklide
 N_0 = Anzahl der ursprünglich vorhandenen Nuklide zum Zeitpunkt $t=0$
 λ = nuklidspezifische Zerfallskonstante [$1/\text{s}$]
 t = Zeit [s]

Die zusammengefasste Transportgleichung durch poröses Material für den mehrdimensionalen Fall (Gl. 24) findet im Transportmodul des Programms FeFlow Anwendung. In dieser Gleichung wird auch die Bildung eines Radionuklids durch den Zerfall der Mutternuklide berücksichtigt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(C_i + \frac{1-n}{n} \rho K_d C_i \right) + \vec{\nabla} \cdot (v_a C_i - D \vec{\nabla} C_i) = -\lambda_i C_i + \sum_{k(i)} \lambda_k C_k \quad (\text{Gl.24})$$

mit: i = Index für das Radionuklid i
 k = Index für das Mutternuklid k
 K_d = Verteilungskoeffizient
 C = Konzentration
 ρ = Gesteinsdichte
 λ = Zerfallskonstante

5.3.2 Modellaufbau

Die Strömungs- und Transportrechnungen für das Untersuchungsgebiet wurden mit dem *Finite-Element-Subsurface Flow und Transport Simulation System* (FeFlow) der Firma Wasy Version 5.2 (Diersch 2005) durchgeführt.

Der erste Schritt bestand darin, die im Gelände erbohrten stratigraphischen Einheiten zusammenzufassen und in einen geometrischen Aufbau des Modells umzusetzen. Die Diskretisierung des Modells erfolgte im Anschluss unter Verwendung des Triangle-Netzgenerators (Shewchuk 2004). Um die auskeilenden Schichten am tertiären Rinnenrand möglichst exakt nachbilden zu können, wurde als Elementtyp die Dreiecksform gewählt. Eine manuelle Netzverfeinerung ermöglichte eine detaillierte Auflösung des uranhaltigen tertiären Rinnenrandbereiches. Die Kantenlängen der einzelnen Elemente variieren je nach Verfeinerungsgrad zwischen 0,08 m am tertiären Rinnenrand und max. 1,5 m im Bereich des Keupersandsteins. Insgesamt wurden mit 65 973 Knotenpunkten 130 154 Elemente erzeugt. Bei einer Ost-West Erstreckung des Profils von 853 m und einer Höhendifferenz von max. 32,5 m ergibt sich für den Modellschnitt eine Gesamtfläche von 20 095 m².

Das Modell ist aus vier stratigraphischen Einheiten aufgebaut. Die unterste Modellschicht bildet den Keupersandstein (Keuper) nach, innerhalb der tertiären Rinnenstruktur folgen Ton- und Braunkohlenhorizonte (BK), die nach oben hin von der Hangendtertiärschicht abgedeckt werden (Abb. 68).

Auf vier Knotenpunkten des Modells innerhalb der uranführenden Braunkohleschicht (BK) liegen Beobachtungspunkte. An ihnen können Stoffkonzentrationen der Simulation in Form von Zeitreihen oder für definierte Zeitpunkte angegeben werden. Drei der vier Beobachtungspunkte kongruieren mit den Bohrungen B03-99, HB06-02 und HB03-02. Am unmittelbaren Übergang vom Keupersandstein zum tertiären Rinnenrand wurde ein vierter Beobachtungspunkt (ZP) hinzugefügt, um zusätzliche Informationen über diesen nicht erbohrten Rinnenrandbereich zu erhalten.

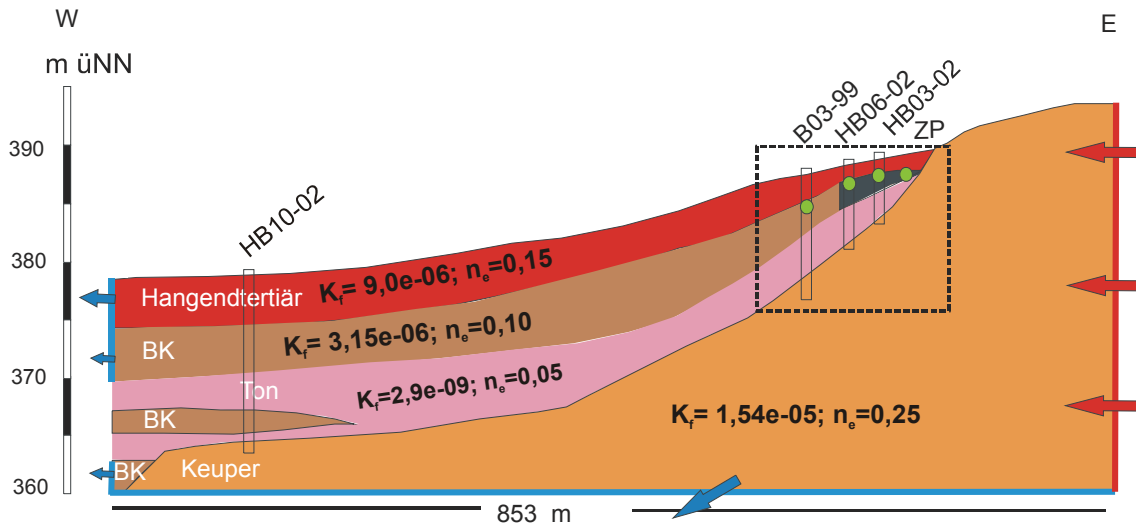


Abb. 68: Schematisches 2D-Vertikal Modell (10-fach überhöht) mit Darstellung des verfeinerten Diskretisierungsbereiches am tertiären Rinnenrand (gestricheltes Rechteck) und der hydraulischen Parameter der Modellzellen sowie Randbedingungen für die Strömungsmodellierung. Pfeile am rechten Modellrand = Anstrom über Dirichlet-, Pfeile am unteren und linken Modellrand = Abstrom über Neumann-Randbedingung. Die Beobachtungspunkte im uranhaltigen Braunkohlehorizont werden durch grüne Kreise markiert.

5.3.3 Strömungs- und Transportparameter

5.3.3.1 Strömungsparameter

5.3.3.1.1 Materialparameter für das Strömungsmodell

Die Zuordnung der hydraulischen Materialparameter auf einzelne Modellzellen erfolgte entsprechend der vorab definierten hydrostratigraphischen Einheiten (Tab.45). Dabei basiert die Zuweisung der hydraulischen Durchlässigkeit auf den Ergebnissen der Slug & Bail Tests im Gelände sowie der Laboruntersuchungen (Kap. 4.1.1). Es wurde angenommen, dass der K_f -Wert keinem Anisotropieeffekt unterliegt und somit für alle Richtungen einer Schicht denselben Wert annimmt.

Tab. 45: Materialparameter für das Strömungsmodell

Hydrostratigraphische Einheit	K_f -Wert [m/s]
Hangendtertiär	$1,00 \cdot 10^{-6}$
Braunkohle	$3,15 \cdot 10^{-6}$
Ton	$2,90 \cdot 10^{-9}$
Keuper	$1,54 \cdot 10^{-5}$

Eine Besonderheit betrifft den unmittelbaren tertiären Rinnenrand. Der anstehende Braunkohlehorizont weist in diesem Bereich einen sehr hohen Tonanteil auf. Aus diesem Grund wurde den Modellzellen vom unmittelbaren Rinnenrand nicht der K_f -Wert für Braunkohle, sondern der für toniges Material zugeordnet. In Abb. 68 ist dieser Bereich durch die dunkelgraue Einfärbung hervorgehoben.

5.3.3.1.2 Randbedingungen für das Strömungsmodell

Die Oberkante des Bilanzraumes bildet die Geländeoberfläche; als Basis wird willkürlich das Höhenniveau von 360 m üNN angenommen.

Der Grundwasserzustrom im Osten wird über den Keupersandstein mit Hilfe einer Randbedingung erster Art (Dirichlet-Randbedingung) definiert und bildet die rechte Modellgrenze. Randbedingungen der zweiten Art (Neumann-Bedingungen) beschreiben den Abstrom. Dabei wird zwischen den unterschiedlichen hydrostratigraphischen Einheiten unterschieden. Tonhorizonte gelten als undurchlässig, an deren Rändern findet kein Abstrom statt. Tab.46 gibt einen Überblick über die gewählten Randbedingungen der Strömungsmodellierung.

Tab. 46: Übersicht über konstante und zeitlich variierende Randbedingungen der Strömungsmodellierung.

	Randparameter	Szenario	
		1	2
Zufluss	Dirichlet	konstant 390 m üNN	1 000 a erhöhter Anstrom: 392 m üNN 19 000 a moderater Anstrom: 390 m üNN
Abfluss	Neumann	gleich bleibend hauptsächlich über Hangendtertiär und Keuper, untergeordnet über Braunkohle	

Die Grundwasserneubildung wurde nicht in das Strömungsmodell integriert. Zwar liegen für den heutigen Zeitpunkt Daten über eine gebietspezifische Grundwasserneubildungsrate vor, doch können für die Vergangenheit (Modellierungszeitraum) keine Angaben gemacht werden.

Es ist vielmehr davon auszugehen, dass während des Quartärs in Zeiten des Permafrostes kein Grundwasserfluss und keine Grundwasserneubildung im Untersuchungsgebiet stattgefunden haben.

Während der Warmperioden der Eiszeitzyklen ist eine Grundwasserneubildung wahrscheinlich; auf eine Integration in das Modell wurde dennoch verzichtet, da der Einfluss des Grundwassereintrages über die Oberfläche im Vergleich zu den seitlich einströmenden Zuflüssen (massive Erhöhung der Randeinströmung) als vernachlässigbar eingeschätzt wird.

Für das Untersuchungsgebiet wurde zunächst ein stationäres Strömungsmodell unter konstanten Randbedingungen erstellt. Das Ergebnis dieser Modellierung liefert den Anfangszustand für die anschließenden Transportrechnungen.

In Szenario 1 wurden, im Gegensatz zu Szenario 2, die Randbedingungen über den gesamten Zeitraum nicht variiert. Für die Rechnungen zu Szenario 2 wurde ein instationäres Strömungsmodell entsprechend Tab. 46 verwendet.

5.3.3.2 Transportparameter

Die Transportmodellierung betrachtet drei Radionuklide der Uran-Zerfallsreihe.

Für die fluide Phase werden die Konzentrationen der Isotope $^{238}\text{U}_{\text{fl}}$, $^{234}\text{U}_{\text{fl}}$ und $^{230}\text{Th}_{\text{fl}}$ berechnet. Zusätzlich wird angenommen, dass ein Teil des Urans irreversibel gebunden in einer festen Phase ($^{238}\text{U}_{\text{s}}$) vorliegt.

Alle Stoffe der flüssigen Phase unterliegen einer elementspezifischen linearen Sorption nach dem K_d -Konzept. Ferner wurde der radioaktive Zerfall entsprechend der jeweiligen Zerfallskonstanten (Kap. 2.2.3) in der Modellierung berücksichtigt.

In Hinblick auf die Ausgangsfragestellung ist die Uranfixierung und -verteilung des irreversibel gebundenen $^{238}\text{U}_{\text{s}}$ im Sediment von besonderem Interesse. Im Modell wird die Bildung dieser neuen, festen Uranphase über die Multi-Spezies Transport Eingabemaske vorgenommen und für den Braunkohlehorizont ermöglicht. Dabei

werden für die Transportrechnungen die einzelnen Reaktionen und deren kinetischen Parameter vorab definiert.

Da für eine Abschätzung der akkumulierten Uranmenge in ppm das ^{238}U -Isotop von großer Bedeutung ist und ^{234}U hinsichtlich der Masse nur eine untergeordnete Rolle spielt (Kap. 2.2.3), wurde zwecks Rechenzeitminimierung auf die Einführung weiterer Festphasen (z.B. $^{234}\text{U}_s$ und $^{230}\text{Th}_s$) verzichtet. Berücksichtigt man ferner die hohe Halbwertszeit von ^{238}U von $4,46 \cdot 10^9$ a, so wird deutlich, dass sich der radioaktive Zerfall der festen Phase während des betrachteten Zeitraumes als vernachlässigbar klein erweist und aus diesem Grund keiner expliziten Berücksichtigung bedarf.

5.3.3.2.1 Materialparameter für die Transportmodellierung

In Tab. 47 sind die für das Modellgebiet definierten Materialparameter für die Transportmodellierung zusammenfassend dargestellt. Eine Sorption von U und Th an den sandigen Sedimenten des Hangendtertiärs und des Keupersandsteins wurde nicht berücksichtigt. Als mittlere Gesteinsdichte wird eine Dichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen.

Tab. 47: Materialparameter für den Transport.

Hydrostratigraphische Einheit	Effektive Porosität (n_e)	Sorptionskoeffizient [m^3/kg]		Dispersionslänge [m]		Diffusionskoeffizient [m^2/s]
		U	Th	L	T	
Hangendtertiär	0,15	n.b.		5	0,5	10^{-9}
Braunkohle	0,10	0,18	2	5	0,5	10^{-9}
Ton	0,05	0,70	2	5	0,5	10^{-9}
Keupersandstein	0,25	n.b.		5	0,5	10^{-9}

mit : L = longitudinal; T = transversal
n.b. = nicht berücksichtigt

Effektive Porosität

Die Abschätzung der effektiven Porosität für die einzelnen hydrostratigraphischen Einheiten erfolgte aufgrund der Korngröße des jeweiligen Materials und den daraus ableitbaren Durchschnittswerten nach Hölting (1996) (Kap.4.1).

Sorptionskoeffizient

Der Sorptionswert für Uran errechnet sich aus den in der sequentiellen Extraktion bestimmten Anteilen der sorbierten Phase (Kap. 4.3.5) und den gelösten Urankonzentrationen im dazu gehörigen Grundwasser. Der daraus ermittelte K_d -Wert beträgt für den Braunkohlehorizont $0,18 \text{ m}^3/\text{kg}$ bzw. $0,70 \text{ m}^3/\text{kg}$ für den Ton. Sorptionsdaten für Thorium wurden der Literatur entnommen (Suter et al. 1998) und gehen mit einem K_d -Wert von $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ in die Modellierung ein.

Dispersion und Diffusion

Sedimentspezifische Dispersions- und Diffusionswerte liegen aus Heselbach nicht vor und werden daher ebenfalls der Literatur entnommen (Kinzelbach 1987). Die Dispersionslänge ist skalenabhängig. Für das Untersuchungsgebiet wird die longitudinale Dispersion auf 5 m festgelegt. Die transversale Dispersion entspricht üblicherweise $1/10$ der D_L und nimmt im Modell einen Wert von 0,5 m an. Der Diffusionskoeffizient wird mit einem Standardwert von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ berücksichtigt.

5.3.3.2 Randbedingungen für die Transportmodellierung

Da exakte Anfangs- und Randbedingungen für den Uraneintrag in der Vergangenheit nicht bekannt sind, müssen plausible Annahmen getroffen werden. Einen Einfluss auf die Höhe und Ausdehnung der irreversibel gebundenen Uranphase haben insbesondere folgende Parameter:

- Anstromkonzentration [mg/l]
- Parameter für die Uran-Rückhaltung

Anstromkonzentration

Für den konstanten Uraneintrag (Szenario 1) wurde eine durchschnittliche Urankonzentration des Keupergrundwassers der heutigen Situation von einem ppb zu Grunde gelegt.

Beim periodischen Eintrag (Szenario 2) hat das erhöhte Redox-Milieu der Schmelzwässer eine vermehrte Uranmobilisierung zur Folge. Aus diesem Grund werden die ersten 1 000 a mit einer erhöhten Urankonzentration im Grundwasser modelliert. Als Randbedingung werden für dieses Szenario unterschiedliche Urankonzentrationen, wie sie in natürlichen Grundwässern vorkommen können, festgelegt. Für den Zeitraum nach 1 000 a wird angenommen, dass sich die hydraulischen Verhältnisse wieder beruhigt haben und über die restlichen 19 000 a der Warmzeitperiode ein konstanter Uraneintrag von einem ppb Uran stattgefunden hat (Tab. 46).

Parameter für die Uran-Rückhaltung

Die Berechnung der irreversibel gebundenen Uranphase erfolgt unter der Annahme, dass oberhalb einer maximalen Urankonzentration im Grundwasser (C_{\max}) die Festlegung des Urans in einer Mineralphase stattfindet. Es wird angenommen, dass es sich dabei um irreversibel gebundenes Uran handelt, d.h. fixiertes Uran geht bei Absinken der gelösten Urankonzentration im Grundwasser unterhalb von C_{\max} nicht erneut in Lösung.

Für das Untersuchungsgebiet Heselbach liegt keine exakte Kenntnis der tatsächlich vorliegenden Uranphase mit den dazugehörigen thermodynamischen Daten vor, aus diesem Grund kann auch nicht auf eine bekannte maximale Urankonzentration C_{\max} zurückgegriffen werden.

Da radiometrische Analysen der Sedimentproben einen Anreicherungs- und keinen Abreicherungsprozess von Uran zeigen und die Urankonzentrationen im Grundwasser sehr geringe Werte annehmen, wird davon ausgegangen, dass unter den natürlichen Verhältnissen keine Remobilisierung des Urans erfolgt. Entsprechend wird als C_{\max} der aktuelle durchschnittliche Wert der Urankonzentration im Grundwasser von 1,0 ppb definiert.

Einen weiteren Einfluss auf die Rückhaltung hat die Reaktionskinetik mit der ein gelöster Stoff in eine feste Phase übergeht. Die sog. Fällungsrate bestimmt nicht nur die Höhe, sondern auch die räumliche Struktur der Urananreicherung. Da der Braunkohlethon eine effiziente Barriere darstellt, ist in der Natur mit einem raschen Anreicherungsprozess zu rechnen. Die für die Modellrechnungen angenommene Fällungsrate von 31,5 mg/l pro Jahr wird entsprechend hoch angesetzt.

5.3.3.2.3 Sensitivitätsanalyse

Da sowohl die hydrogeologischen als auch die hydrochemischen Bedingungen der Vergangenheit nicht genau bekannt sind, ist die Unsicherheit in der Modellierung, wie oben beschrieben, sehr groß. Um die Einflüsse der einzelnen Parameter auf das Modellergebnis besser abschätzen zu können, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt; d.h. es wird jeweils ein Parameter gegenüber dem Referenzfall

abgeändert. Auf diese Weise lassen sich Auswirkungen einzelner Eingabeparameter auf das Modellergebnis überprüfen und besser bewerten. Tab. 48 zeigt eine Zusammenstellung der ausgewählten Parameter für die einzelnen Rechenläufe.

Tab. 48: Variierende Transport-Parameter der Sensitivitätsanalyse für die Urantransport-Szenarien 1 und 2.

Szenario 1				Szenario 2				
RL	Anstrom [ppb] 800 ka	C _{max} [ppb]	Fällungsrate [mg/l/a]	RL	Anstrom 1 [ppb] 1 ka	Anstrom 2 [ppb] 19 ka	C _{max} [ppb]	Fällungsrate [mg/l/a]
1	1,5	1,0	31,5	3	5	1,0	1,0	31,50
2	1,0	0,5	31,5	4	10	1,0	1,0	31,50
				5	20	1,0	1,0	31,50
				6	30	1,0	1,0	31,50
				7	50	1,0	1,0	31,50
				8	30	1,0	0,5	31,50
				9	30	1,0	1,5	31,50
				10	30	1,0	1,0	3,15

RL = Rechenlauf; C_{max} = Urankonzentration, ab der die Bildung einer irreversibel gebundenen Uranphase (²³⁸U_s) erfolgt.

Wie aus Tab. 48 ersichtlich ist, verdeutlichen die Rechenläufe (RL) 1 und 2 sowie 3 bis 7 die Auswirkung unterschiedlich hoher Uran-Anstromkonzentrationen. Die Rechenläufe 8 und 9 zeigen den Einfluss bei Änderungen der maximalen löslichen Urankonzentration C_{max} und in Rechenlauf 10 wird mit einer um den Faktor 10 erniedrigten Fällungsrate gerechnet.

5.3.4 Ergebnisse und Plausibilitätsbetrachtung der Modellierung

5.3.4.1 Strömungsmodellierung

Eine Kalibrierung des Strömungsmodells wurde anhand der Grundwasser-Stichtagsmessung vom 23.01.2003 vorgenommen. In Abb. 69 sind die Grundwasserdruckspiegel(GWDS)-Höhen dieser Beprobung den Berechneten der Modellierung gegenüber gestellt.

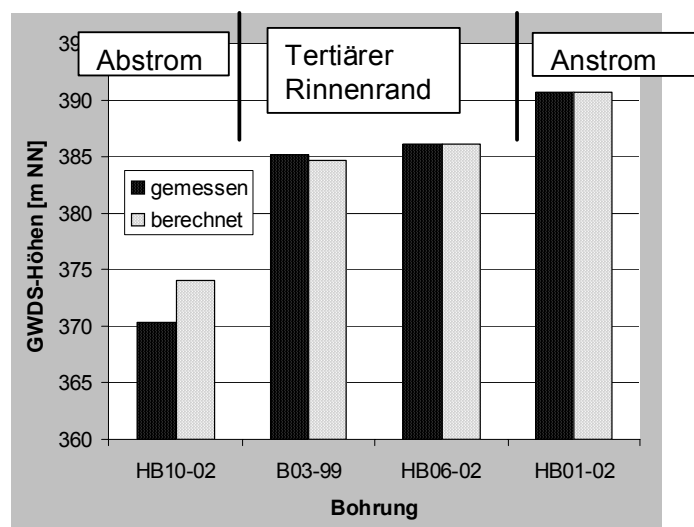


Abb. 69: Kalibrierung des Strömungsmodells anhand der GWDS-Stichtagsmessungen der Beprobung von Januar 2003.

Nach der Kalibrierung bildet das Modell die natürlichen Verhältnisse der Bohrungen im Anstrom und tertiärem Rinnenrand hinreichend genau ab. Berechnete und gemessene GWDS-Höhen der Bohrung B03-99 variierten im cm-, die der Bohrungen HB01-02 und HB06-02 nur im mm-Bereich.

Im Abstrom-Bereich dagegen (Bohrung HB10-02) liegen die gemessenen GWDS-Höhen mehrere Meter unter den berechneten Werten.

Dabei ist zu beachten, dass im Modell der ursprüngliche Zustand vor der Tagebauauskohlung dargestellt ist. Heute ist jedoch ein Großteil der Kohle durch Aufschüttungsmaterial ersetzt, zusätzlich dient der neu entstandene Knappensee als lokaler Vorfluter. Im Vergleich zu den modellierten ungestörten Verhältnissen vor der Bergbauaktivität liegt heute im Abstrombereich ein stärkeres hydraulisches Gefälle vor (Kap. 5.1). Dies erklärt die rezent niedrigeren Wasserstände der Bohrung HB10-02.

Weitere Gründe, die zu einer Differenz zwischen Modellergebnis und den gemessenen Daten im Abstrombereich führen können, bestehen in ungenauen Randparametern, einer zu groben Diskretisierung oder einer ungenauen Zuordnung der Material-Parameter. Alle experimentell ermittelten Materialeigenschaften wurden am uranhaltigen Material des tertiären Rinnenrandes bestimmt und anschließend auf das gesamte Modellgebiet übertragen. Diese Vereinfachung kann lithologische Unterschiede z.B. innerhalb der Flözausbildung nicht detailliert berücksichtigen.

Eine im Anschluss an die Kalibrierung vorgenommene Überprüfung des erstellten Modells erfolgte anhand aufgezeichneter GWDS-Höhen der Zeitreihenmessungen aus den Messstellen HB01-02 und HB06-02, die für den Zeitraum März bis September 2003 in Tagesauflösung zur Verfügung standen. Die Daten der Anstrombohrung HB01-02 dienten dabei der zeitabhängigen Randparameterdefinition.

Die berechneten Modellergebnisse sind in Abb. 70 den tatsächlich registrierten GWDS-Höhen der Messstelle HB06-02 gegenübergestellt.

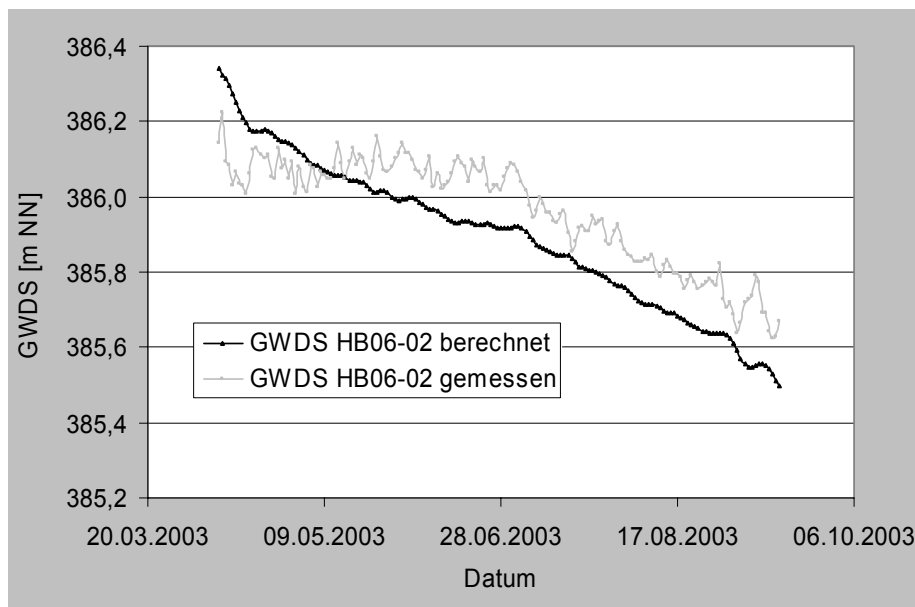


Abb. 70: Berechnete und gemessene GWDS-Höhen der Bohrung HB06-02 in Tagesauflösung im Vergleich.

Leichte Abweichungen der gemessenen gegenüber den berechneten Daten werden deutlich. Im Durchschnitt liegen die modellierten Ergebnisse 10-15 cm unter den im Gelände beobachteten GWDS-Höhen.

Die Schwankungen und Differenzen können darauf zurückgeführt werden, dass die natürlichen Niederschläge einen Oberflächeneintrag von Wasser bewirken, der im Modell nicht berücksichtigt ist.

Für eine Berechnung des Uraneintrags am tertiären Rinnenrand über mehrere (hundert)tausend Jahre sind diese Abweichungen nicht relevant. Wie die Strömungsmodellierung zeigt (s.u.), haben selbst erhebliche Änderungen im Anstrom keinen signifikanten Einfluss auf das Strömungsfeld. Die Genauigkeit der Modellvorlage für den nicht bergbaulich veränderten Zustand reicht aus, um Modellrechnungen für die zwei vorgestellten Uran-Transport-Szenarien durchzuführen und Abschätzungen der eingetragenen Uranmenge vornehmen zu können.

Das Ergebnis der Strömungsmodellierung unter moderaten Anstrombedingungen (Szenario 1) ist in Abb. 71 dargestellt. Es wird deutlich, dass sich der uranföhrnde Braunkohlehorizontbereich kontinuierlich unterhalb des Grundwasserdruckpiegels befindet.

Abb. 72 dokumentiert das Fließverhalten des anströmenden Keupergrundwassers in die tertiäre Rinne hinein. Die maximale Grundwasser-Fließgeschwindigkeit wird mit 14 m/a in Bereichen unterhalb der tertiären Rinne, in denen das Keupergrundwasser gespannt vorliegt erreicht. Mit ähnlicher Geschwindigkeit durchströmt das Grundwasser im Hangendtertiär am unmittelbaren Übergangsbereich zum Keupersandstein die tertiäre Rinne. Im weiteren Verlauf des Hangendtertiärs nimmt die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers rasch ab. Im hinteren Abschnitt dieses Horizontes werden nur noch Fließ-Geschwindigkeiten von wenigen Metern pro Jahr erzielt.

Im Braunkohlehorizont erreicht das Grundwasser eine maximale Fließgeschwindigkeit von 1,5 m/a, im Tonhorizont sogar nur noch wenige cm/a. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den durchgeführten Geländeexperimenten, die nahezu stagnierendes Wasser innerhalb des tertiären Rinnenrandes anzeigen.

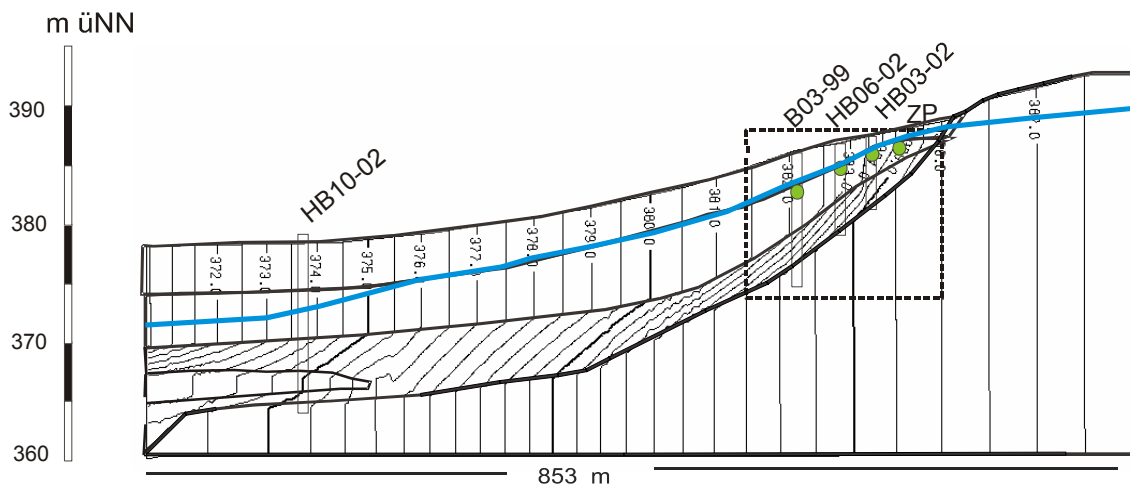


Abb. 71: Isolinien der berechneten Grundwasserdruckpiegel für einen moderaten Anstrom unter heutigen Verhältnissen [390 m üNN, 10-fach überhöht]. Blau= berechneter Grundwasserdruckpiegel, grün= Beobachtungspunkte im Uran föhrenden Horizont.

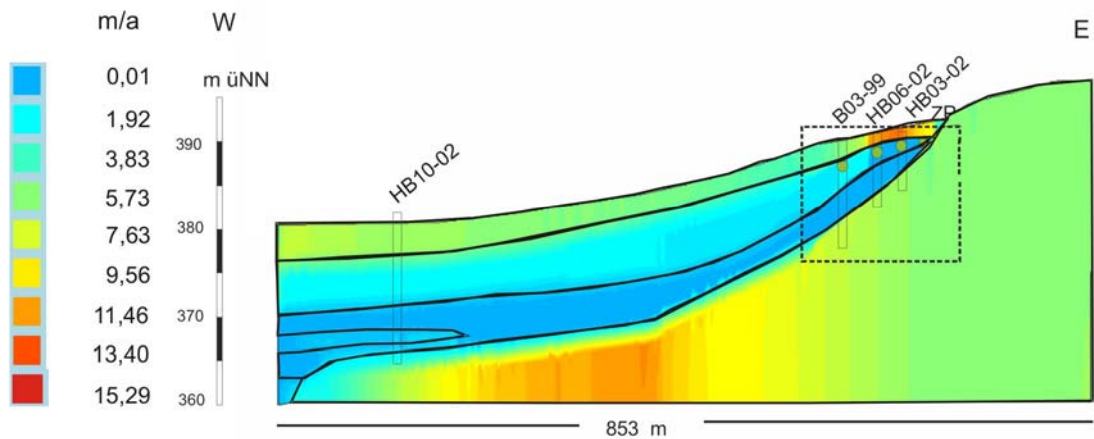


Abb. 72: Darstellung der berechneten Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten [m/a] für einen moderaten Anstrom unter heutigen Verhältnissen [390 m üNN, 10-fach überhöht].

Die Strömungsmodellierung unter erhöhten Anstrombedingungen (Szenario 2) zeigt keine wesentlichen Veränderungen des Strömungsfeldes bzw. der Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten. Es ist lediglich eine Anpassung der Isolinien auf das vorgegebene Höhenniveau zu beobachten.

5.3.4.2 Transportmodellierung

Berechnung der Urananreicherung

Die Umrechnung der von Feflow ausgegebenen Konzentrationen [mg/l] auf [mg/kg] für die immobile Uranphase erfolgt mit Hilfe der mittleren Gesteinsdichte. Diese wird für den stark vertonten Braunkohlehorizont der Heselbach Sedimente mit $2,5 \text{ g/cm}^3$ angenommen.

Szenario 1

Rechnungen mit der im ersten Rechenlauf (RL 1) angenommenen realistischeren C_{max} -Konzentration von 1,0 ppb, in Kombination mit einer leicht erhöhten UranAnstromkonzentration von 1,5 ppb, zeigen eine kontinuierliche Uranfestlegung im Sediment. In diesem Fall werden nach 800 ka maximal 1557 ppm $^{238}\text{U}_s$ im Sediment des tertiären Rinnenrandes angereichert. Die Konzentration der irreversibel gebundenen Uranphase in den vier Beobachtungspunkten variiert zwischen 509 und 910 ppm.

Die numerischen Transportrechnungen eines kontinuierlichen Uraneintrags mit der heutigen Urankonzentration im Grundwasser von 1 ppb als Randbedingung sind nur sinnvoll, wenn die angenommene C_{max} -Konzentration von 1,0 ppb auf einen Wert < 1 erniedrigt wird (hier auf 0,5 ppb). Anderenfalls wird die C_{max} -Konzentration niemals erreicht und eine Überschreitung und Bildung der festen Uranphase wäre generell nicht möglich. Unter dieser Annahme (RL 2) ergeben die Transportrechnungen eine maximale $^{238}\text{U}_s$ -Konzentrationen im Sediment von 720 ppm. An den Beobachtungspunkten variieren die Gehalte zwischen 208 und 365 ppm $^{238}\text{U}_s$ (Tab. 49).

Tab. 49: Konzentration der irreversibel gebundenen Uranphase $^{238}\text{U}_s$ [ppm] sowie der im Gleichgewicht sorbiert vorliegenden Uranphase ($^{238}\text{U}_{ad}$) [ppm] in den Beobachtungspunkten für unterschiedliche Rechenläufe (RL) nach einem kontinuierlichen Uraneintrag über 800 ka.

Beobachtungspunkt/ RL	B03-99		HB06-02		HB03-02		ZB	
	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$
RL 1	509	0,17	650	0,18	820	0,19	910	0,20
RL 2	208	0,07	264	0,09	333	0,11	365	0,12

Die Modellergebnisse aus Tab. 49 zeigen, dass Uran zum überwiegenden Teil als irreversibel gebundenes Uran festgelegt wird. Der sorbiert vorliegende und demzufolge leicht remobilisierbare Urananteil U_{ad} variiert zwischen 0,07 ppm im RL 2 und 0,20 ppm im RL 1 und macht maximal 0,04 % der Uranfestlegung aus.

Aus Abb. 73 wird deutlich, dass der überwiegende Anteil des irreversibel gebundenen Urans in der tertiären Rinne als dünner Streifen entlang der Grenze Hangendtertiär/Braunkohlenhorizont festgelegt wird. Das uranhaltige Grundwasser füllt entsprechend des Strömungsfeldes den freien Porenraum des Braunkohlehorizontes über das Hangendtertiär von oben auf und führt bei Überschreitung von C_{max} zur Bildung von $^{238}\text{U}_s$.

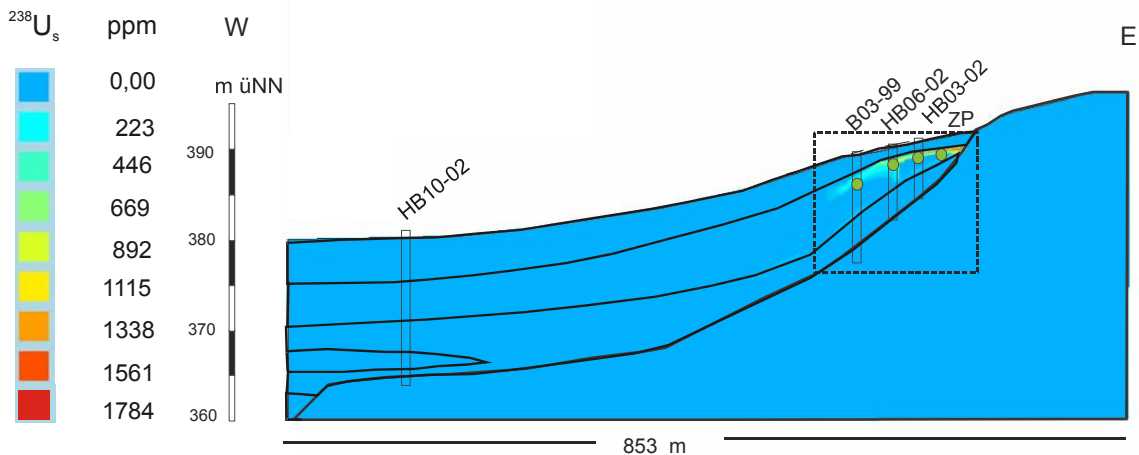


Abb. 73: Die irreversibel gebundene $^{238}\text{U}_s$ -Konzentration (RL 1) nach einem kontinuierlichen Uraneintrag über 800 ka (10-fach überhöht).

Der Grundwasserzustrom und somit der Urantransport innerhalb des Hangendtertiärs beschränkt sich auf die ersten 150 m des tertiären Rinnenrandes. Im westlichen Rinnenabschnitt durchströmt das Grundwasser nur in geringem Maße das Sediment; Die maximale Urankonzentration C_{max} für eine Uranfestlegung wird in diesem Bereich zu keinem Zeitpunkt überschritten.

Die ab Bohrung HB06-02 definierte bessere Durchlässigkeit bewirkt eine gleichmäßigere Verteilung der Grundwässer innerhalb des Braunkohlehorizontes und führt somit zu einer großflächigeren Bildung von $^{238}\text{U}_s$.

Weiterhin zeigen die Modellrechnungen eine Bildung von bis zu 389 ppm irreversibel gebundenen $^{238}\text{U}_s$ im unteren Bereich des Braunkohlehorizontes. Es wird deutlich, dass neben dem Haupteintrag über das Hangendtertiär bei der Betrachtung des kontinuierlichen Eintrags über 800 ka, Uran auch von unten durch den Tonhorizont hindurch diffundiert und die C_{max} Konzentration für die Uranfestlegung an der Basis der Braunkohlenschicht überschreitet.

Die berechneten Konzentrationen der irreversibel gebundenen Uranphase im RL 1 liegen in der Größenordnung der tatsächlich nachgewiesenen Urananreicherung im Sediment. Die Modellrechnungen des RL 2 erreichen diese Konzentrationen nicht. In diesem Fall ergeben die Rechnungen eine um durchschnittlich 500 ppm erniedrigte Urankonzentration.

Um eine ausreichende Menge an Uran über die Zeit zu akkumulieren, ist demzufolge eine Eintragskonzentration von 1,0 ppb, wie sie heute im Keupergrundwasser beobachtet wird, nicht ausreichend. Unter den gewählten Modellparametern ist eine geringfügige konstante Erhöhung des Uraneinstroms auf 1,5 ppb Voraussetzung, um die reale Urananreicherung mit Hilfe der Modellrechnungen nachvollziehen zu können.

Szenario 2

Die berechneten Konzentrationen der irreversibel gebundenen Uranphasen [ppm] für die vier Beobachtungspunkte aller Rechenläufe (RL) von Szenario 2 sind in Tab. 50 aufgelistet.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass Grundwasser, welches über die ersten 1 000 Rechenjahre 30 ppb gelöstes Uran enthält, am ehesten zu Urankonzentrationen im Sediment führt, die den heutigen Verhältnissen entsprechen. Diese Modellvariante (in Tab.50 farblich unterlegt) wird im Folgenden als Referenzfall bezeichnet und detailliert vorgestellt.

Tab. 50: Konzentration der irreversibel gebundenen Uranphase $^{238}\text{U}_s$ [ppm] sowie der im Gleichgewicht sorbiert vorliegenden Uranphase $^{238}\text{U}_{ad}$ [ppm] in den Beobachtungspunkten für unterschiedliche Rechenläufe (RL) des Szenarios 2 nach fünf Schmelzwassereinträgen.

Beobachtungspunkt/ RL	B03-99		HB06-02		HB03-02		ZB	
	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$	$^{238}\text{U}_s$	$^{238}\text{U}_{ad}$
RL 3 (5 ppb)	98	0,13	157	0,15	249	0,15	322	0,13
RL 4 (10 ppb)	175	0,13	294	0,15	475	0,15	698	0,13
RL 5 (20 ppb)	369	0,13	557	0,15	903	0,15	1382	0,13
RL 6 (30 ppb)	511	0,13	778	0,15	1307	0,15	1925	0,13
RL 7 (50 ppb)	877	0,13	1404	0,15	2319	0,15	3247	0,13
RL 8 (C_{max} erniedrigt)	570	0,06	898	0,08	1930	0,09	2867	0,09
RL 9 (C_{max} erhöht)	518	1,19	830	0,18	1333	0,18	1826	0,16
Fällungsrate erniedrigt (RL 10)	672	0,13	204	0,15	224	0,16	286	0,17

RL = Rechenlauf; Rot markiert= Referenzfall

Die ermittelte Uran-Anstromkonzentration von 30 ppb entspricht der Größenordnung nach real nachgewiesenen Urankonzentrationen natürlich vorkommender, oxidierender Grundwässer. Untersuchungen z.B. an Grundwasserproben aus Marokko (Hakam et al. 2002) weisen Urankonzentrationen von bis zu 25 ppb auf.

Abb. 74 zeigt für den Referenzfall die Veränderung der im Grundwasser gelösten $^{238}\text{U}_{fl}$ -Phase während einer Interglazialperiode von 20 000a. Dabei wird die Konzentration für die Zeiträume nach 1 000a, 2 000a, 5 000a und 20 000a dargestellt. Die Farbskalierung der einzelnen Abbildungen wurde den jeweiligen Konzentrationen angepasst, um auch geringe Konzentrationen darstellen zu können.

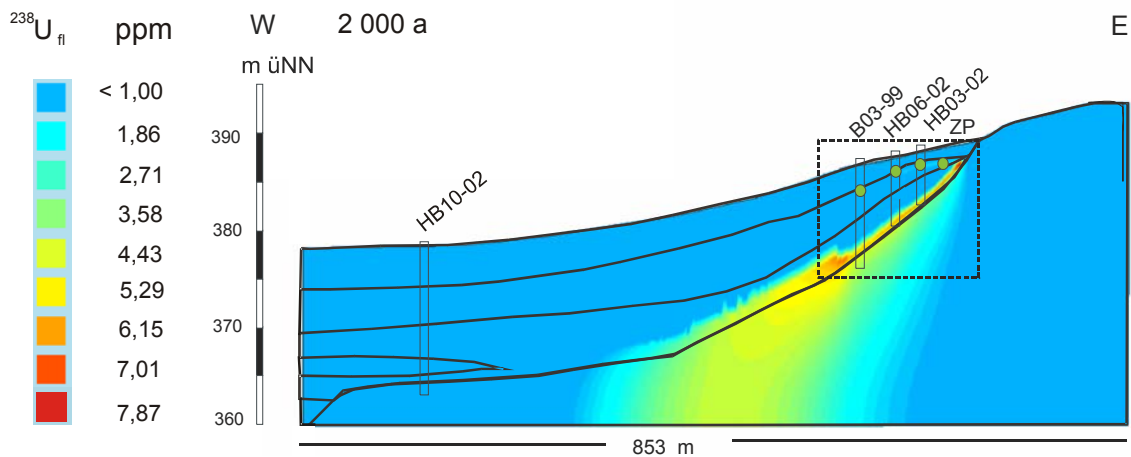
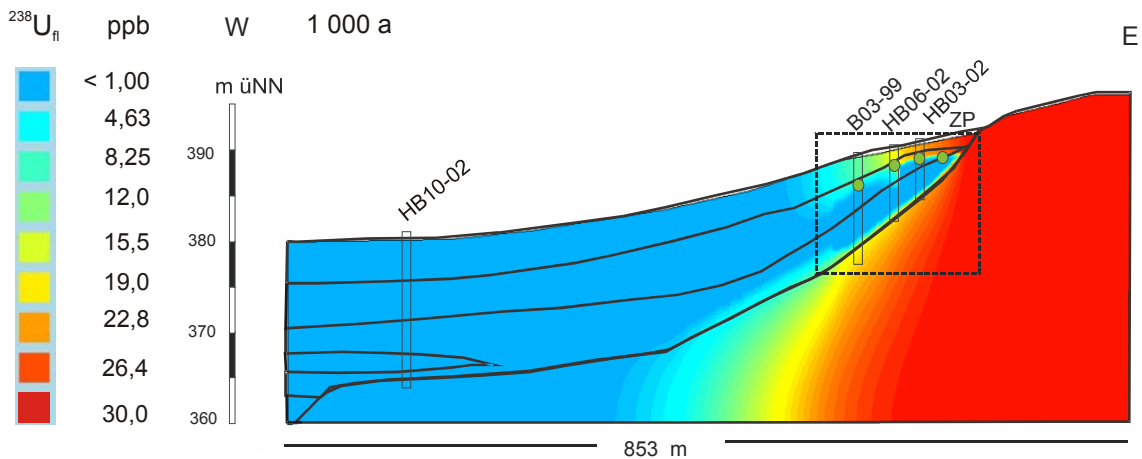
Nachdem die Modellierung eines erhöhten Uraneintrags (nach 1 000 a) abgeschlossen ist, weisen neben dem Keupersandstein auch Teilbereiche des Hangendtertiärs am tertiären Rinnenrand eine Urankonzentration von 30 ppb $^{238}\text{U}_{fl}$ auf. Der Uraneintrag beschränkt sich entsprechend des Strömungsfeldes auf die ersten 150 m des tertiären Rinnenrandes. Ein rascher Transport von Grundwasser mit erhöhten

Urankonzentrationen über das Hangendtertiär aus dem linken Modellrand hinaus ist nicht zu beobachten.

Nach 2 000 Jahren ist die Urankonzentration im Grundwasser des Hangendtertiärs und des oberen Bereiches des Braunkohlehorizontes, aufgrund der 1 000-jährigen Verdünnung durch Grundwasser mit der Hintergrundkonzentration von 1 ppb auf maximal 1,8 ppb abgesunken.

Nach 5 000 a ist keine erhöhte Urankonzentration in diesen Grundwässern mehr anzutreffen. Aufgrund der Unterschreitung der maximal löslichen Urankonzentration C_{max} ist die Bildung der irreversibel gebundenen Uranphase bereits zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen.

Innerhalb des unterlagernden Tonhorizontes ist nach 2 000 a noch bis zu 7 ppb Uran im Grundwasser gelöst. Nach 5 000 a sind noch 2-3 ppb $^{238}U_{fl}$ vorhanden. Zum Ende einer Interglazialperiode nach 20 000 a sind nur noch in den wenig durchspülten Bereichen des Liegendtons geringe Erhöhungen der $^{238}U_{fl}$ -Konzentration von bis zu 1,1 ppb anzutreffen.



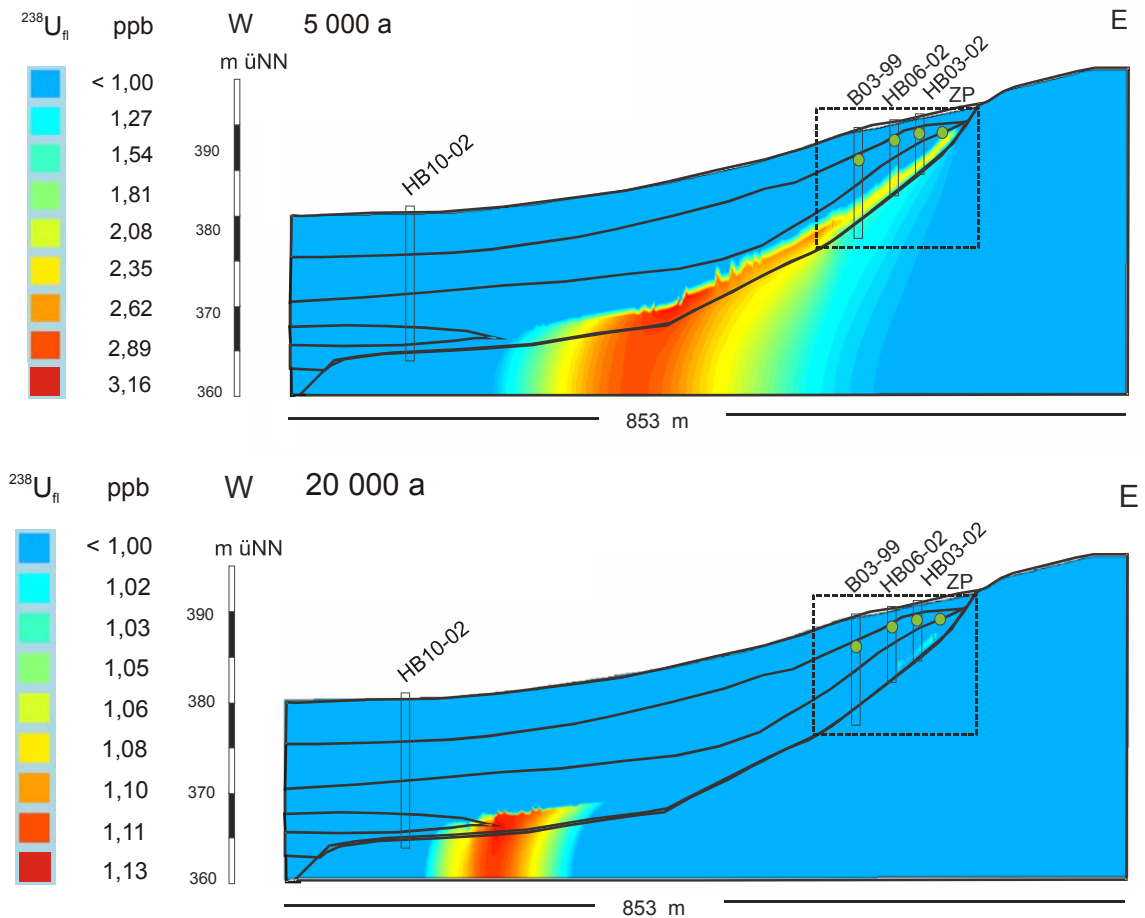


Abb. 74: $^{238}\text{U}_{\text{fl}}$ -Phase des Referenzfalls (RL 6) zu unterschiedlichen Eintragszeitpunkten während eines Interglazials in 10-fach überhöhter Darstellung.

Die berechnete irreversibel gebundene Uranphase $^{238}\text{U}_{\text{s}}$ (Abb. 75) bildet sich wie in Szenario 1 als dünner Streifen entlang der Grenze Hangendtertiär/Braunkohlenhorizont aus und variiert am tertiären Rinnenrand bis maximal 743 ppm pro Schmelzwassereintrag, was bei fünf angenommenen Interglazialereignissen einer akkumulierten immobilen Uranphase von maximal 3715 ppm entspricht.

Bei einer Modellierung der kurzfristigeren Zeiträume von 20 000 a im Szenario 2 bildet sich im Unterschied zum Szenario 1 keine irreversibel gebundene Uranphase am unteren Braunkohlehorizontbereich. Bei der Modellierung dieses Szenarios besteht der Konzentrationsgradient zwischen Keupersandstein in den Tonhorizont hinein nur über einen Zeitraum von 1 000 a. In dieser Zeit diffundiert Uran aus dem Keupersandstein in den Tonhorizont. Nach Absinken der Urankonzentration im Keupergrundwasser kehrt sich das Konzentrationsgefälle um und die erhöhte Urankonzentration innerhalb des Tonhorizontes nimmt durch Diffusion zurück in den Keupersandstein wieder ab. Aufgrund des schnellen advektiven Abtransportes des Urans im Keupersandstein bleibt der Konzentrationsgradient vom Tonhorizont in Richtung Keupersandstein kontinuierlich hoch, so dass das Uran weitestgehend aus dem Ton zurück in den Keuper diffundiert. Dadurch kommt es nicht zu einem Anstieg über die maximale Urankonzentration C_{max} im unteren Bereich des Braunkohlehorizontes.

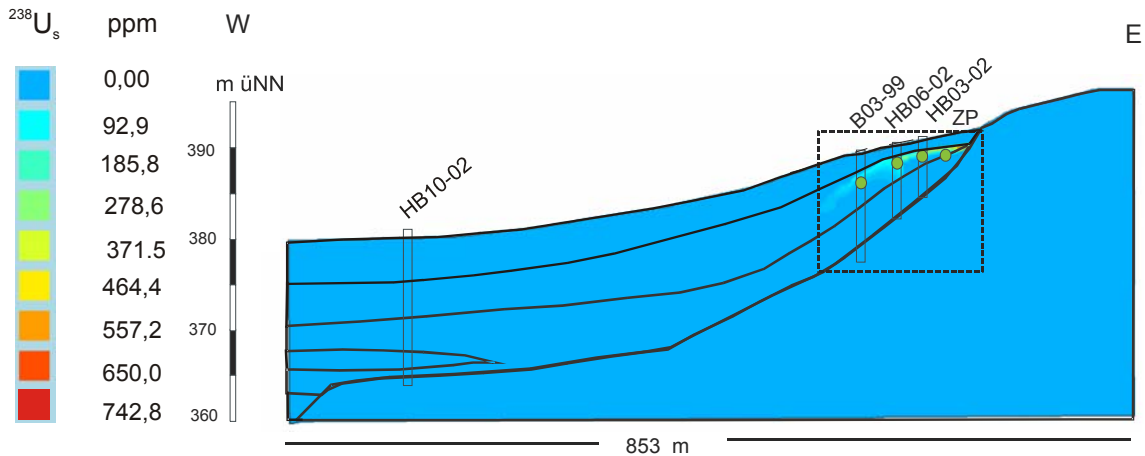


Abb. 75: $^{238}\text{U}_s$ -Phase des Referenzfalls (RL 6) nach einem einmaligen Uraneintrag über 20 000 a (10-fach überhöht).

Unter der Annahme von fünf Interglazialen entspricht sowohl die Höhe der Urankonzentrationen in den Beobachtungspunkten als auch die räumliche Anordnung der Urananreicherung den im Gelände vorgefundenen Gegebenheiten.

Ein Vergleich der in den Beobachtungspunkten berechneten mit den analytisch nachgewiesenen Uragehalten einzelner Sedimentproben (Tab. 51) macht jedoch deutlich, dass Diskrepanzen vorliegen.

Tab. 51: Vergleich der maximal experimentell ermittelten Uragehalte im Sediment der Bohrungen mit den berechneten Urankonzentrationen in den Beobachtungspunkten für den Referenzfall.

Uran [ppm]	B03-99	HB06-02	HB03-02
berechnet	511	778	1307
analysiert	292	767	738

So weist beispielsweise die Bohrung B03-99 deutlich geringere Uragehalte im Sediment auf, als dies die Transportrechnungen ermitteln (Tab. 51). Während der Referenzfall die Urankonzentrationen der Bohrung HB06-02 gut nachmodelliert, erscheinen die berechneten Uragehalte innerhalb der Bohrung HB03-02 um mehrere 100 ppm zu hoch.

Die Abweichungen können auf unterschiedliche Einflüsse zurückgeführt werden. Zum einen führt ein nicht in allen Detailgebieten exakt genug formuliertes Strömungsmodell (s. oben) zu einer unrealistischen Uranverteilungen im Sediment.

Die in der Modellierung definierte Ausdehnung des vertonten Randbereiches und die damit in die Rechnung eingehenden K_f -Werte sind einer willkürlichen Festlegung unterworfen. Dieser Effekt unterschiedlich definierter Gesteinsdurchlässigkeitsbeiwerte wird besonders im Bereich der Bohrungen HB06-02 und B03-99 deutlich. Während der Region um Bohrung HB06-02 Materialparameter für Ton zugeordnet wurden, befindet sich die Bohrung B03-99 bereits im durchlässigeren Bereich des Braunkohlenhorizontes. Aufgrund der besseren Durchströmung dieses Bereiches mit Grundwasser wird eine erhöhte Uran-Anreicherung im Sediment erzielt. Gegenüber der Realität ergeben die Transportrechnungen eine zu hohe Urankonzentration für diesen Modellabschnitt.

Zum anderen kann die Diskrepanz auf eine unzureichende Auflösung der räumlich variierenden Transport-Parameter begründet sein.

Es ist anzumerken, dass die höchsten Urankonzentrationen innerhalb der Sedimente nicht am direkten tertiären Rinnenrand, sondern in einer Probe der Bohrung HB11-03 nachgewiesen wurden. Diese Bohrung ist einige 10er-Meter vom eigentlichen Rinnenrand entfernt und weist im Vergleich zur weiter am Rinnenrand lokalisierten Bohrung HB03-02 eine über 300 ppm höhere Urankonzentration im Sediment auf (Kap.4.2.2).

Eine wie vom Modell berechnete lineare Abnahme des Uragehaltes zum Rinnenzentrum hin ist in der Realität folglich nicht gegeben.

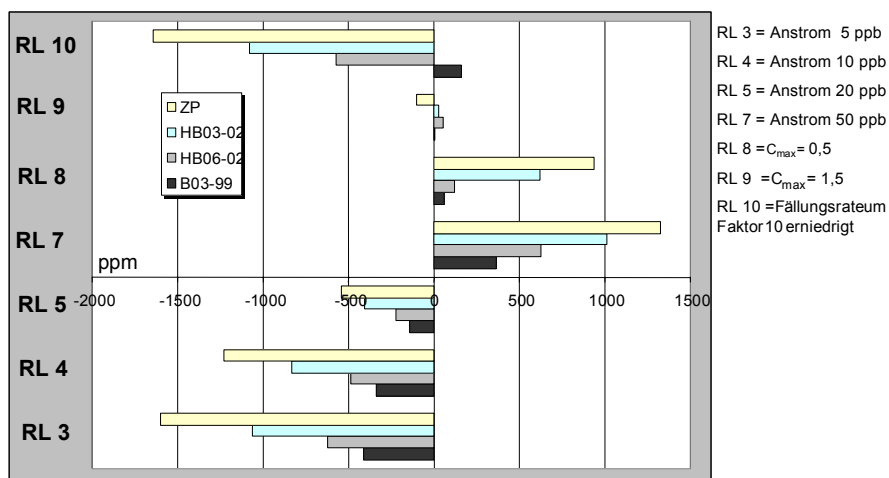
Möglicherweise ist der hohe Uragehalt innerhalb dieses Rinnenbereiches auf Grundwasser- und Uraneinträge aus verschiedenen Richtungen zurückzuführen. Ein zusätzlicher Grundwasserfluss in die tertiäre Rinne aus dem südlich lokalisierten Keupersporn wäre in diesem Zusammenhang denkbar.

Grundwassereinströme aus verschiedenen Richtungen können in einer 2D-Modellierung nicht berücksichtigt werden, hierfür wären detaillierte Kenntnis der seitlichen Fließwege und eine 3D-Darstellung des Rinnensystems erforderlich.

5.3.4.2.1 Sensitivitätsanalyse

Die Auswirkungen der Variationen der Anstromkonzentrationen, der maximalen Urankonzentration C_{max} und der Fällungsrate auf das Rechenergebnis sind in Abb. 76 für die einzelnen Beobachtungspunkte dargestellt. Als Basis wird das im Referenzfall berechnete Ergebnis definiert. Abweichungen vom Referenzfall sind jeweils in Form der errechneten Urankonzentrationsdifferenz in ppm angegeben.

Abb. 76: Abweichungen der berechneten Urankonzentrationen in ppm vom Ergebnis des Referenzfalls (RL 6) für unterschiedliche Rechenläufe.



Verglichen mit den berechneten Uragehalten des Referenzfalls ergeben sich bei einer Uran-Anstromkonzentration von 5, 10 und 20 ppb (RL 3 bis RL 5) deutlich zu geringe Urankonzentrationen mit Abweichungen zwischen 142 und 1603 ppm (28-83 %).

Bei Annahme einer Uran-Anstromkonzentration von 50 ppb (RL 7) werden unrealistisch hohe Uragehalte von bis zu 1322 ppm (69 %) über der im Referenzfall berechneten Konzentration ermittelt.

Diese starken Abweichungen der einzelnen Rechenläufe voneinander machen den großen Einfluss der Urankonzentration als gesetzte Randbedingung auf die Höhe der irreversibel gebundenen Uranphase deutlich. Bereits geringfügige Änderungen um wenige ppb in der Uran-Anstromkonzentration können das Modellergebnis der festen $^{238}\text{U}_s$ -Phase entscheidend verändern.

Bei Erniedrigung der maximalen Urankonzentration C_{\max} (RL 8) weichen die Rechenergebnisse insbesondere am direkten tertiären Rinnenrand deutlich vom Referenzfall ab.

Während in den Beobachtungspunkten HB03-02 und ZP die irreversibel gebundene Urankonzentrationen 48 bzw. 49 % über den im Referenzfall ermittelten Werten liegen, beträgt die Abweichung im weiteren Rinnenverlauf nur noch max. + 15 %. Der überwiegende Anteil des eingetragenen Urans wird frühzeitig festgelegt und gelangt nicht in die hinteren Sedimenteinheiten.

Relativ geringe prozentuale Abweichungen vom Referenzfall (von -5 bis +6,7 %) liegen dagegen bei der Erhöhung der maximalen Urankonzentration C_{\max} um + 0,5 ppb auf 1,5 ppb vor. Die in RL 9 berechnete irreversibel gebundene Urankonzentration liegt im Beobachtungspunkt ZP erwartungsgemäß unterhalb des im Referenzfall berechneten Wertes.

Im Verlauf der Strömungsrichtung zeigen die Modellrechnungen für die drei übrigen Beobachtungspunkte jedoch eine leicht erhöhte $^{238}\text{U}_s$ -Konzentration gegenüber dem Referenzfall. Dieser Effekt könnte auf der Tatsache beruhen, dass die gelöste Urankonzentration im Grundwasser erst zu einem späteren Zeitpunkt die maximale Urankonzentration C_{\max} am tertiären Rinnenrand erreicht und das gelöste Uran bis in hintere Bereiche gelangt, bevor es dem Grundwasser entzogen wird.

Aus Abb. 76 und Abb. 77 wird weiterhin deutlich, dass die Erniedrigung der Fällungsrate um den Faktor 10 (RL 10) sowohl auf die Höhe als auch auf die Ausdehnung der Urankonzentration einen maßgeblichen Einfluss ausübt. Während am direkten tertiären Rinnenrand bis zu 85 % weniger Uran festgelegt wird, kann im hinteren Rinnenabschnitt (Beobachtungspunkt B03-99) eine erhöhte Urananreicherung festgestellt werden. Analog zum RL 9 ist in diesem Rechenbeispiel durch die verlangsamte Reaktion eine Ausbreitung der mobilen Uranphase $^{238}\text{U}_{fi}$ entsprechend des Strömungsfeldes in den hinteren Rinnenabschnitt möglich.

Pro Schmelzwassereintrag erreicht die irreversibel gebundene Uran-Phase in diesem Rechenlauf Konzentrationen von maximal 570 ppm. Dies entspricht einer über 5 Interglazialzeiten akkumulierten $^{238}\text{U}_s$ -phase von 2850 ppm, im Vergleich zu 3715 ppm im Referenzfall. Ferner erstreckt sich im Unterschied zum Referenzfall die irreversibel gebundene Uranphase nahezu gleichmäßig über eine Profillänge bis zu ca. 300 m Länge. Die Urananreicherung erreicht somit eine doppelt so große Ausdehnung.

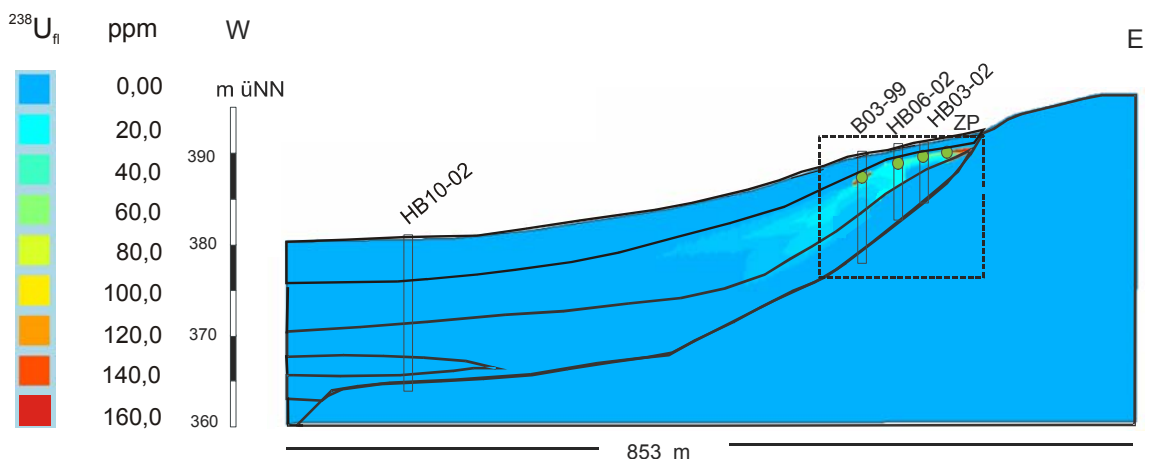


Abb. 77: $^{238}\text{U}_s$ -Phase (RL 10) nach einem einmaligen Uraneintrag über 20 000 a (10-fach überhöht).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Änderungen der Anstromkonzentration einen erheblichen Einfluss auf die Höhe der Uranakkumulation aufweisen. Änderungen der Fällungsrate variieren insbesondere die Form der Urananreicherung. Auf Änderungen der maximalen Urankonzentration C_{\max} reagiert das Modell besonders am direkten tertiären Rinnenrand.

5.3.5 Zusammenfassung der Modellergebnisse

Ziel der Modellierung war es, eine Überprüfung der aufgestellten Uran-Transport-Szenarien vorzunehmen.

Auch wenn große Unsicherheiten bezüglich der Randbedingungen vorliegen, konnten unter Auswahl plausibler Parameter mit Hilfe des erstellten 2D Vertikal-Modells die Lage, die räumliche Struktur und die Konzentration der identifizierten Urananreicherung nachvollzogen werden.

Beide Uran-Transport-Szenarien erreichen eine Größenordnung der Urankonzentrationen innerhalb der tertiären Rinnenrandsedimente, die mit den rezent vorliegenden Gehalten im Sediment in Einklang stehen. Die Modellrechnungen bestätigen die Vorstellung, dass das Uran epigenetisch entweder kontinuierlich oder periodisch durch mehrere Interglazialereignisse in die tertiäre Rinne gelangt sein könnte.

Wie die einzelnen Transportrechnungen zeigen, wird der überwiegende Anteil des im Keupergrundwasser gelösten Urans unterhalb der tertiären Rinne abgeführt. Ein kleiner Anteil gelangt über das Hangendtertiär in die tertiäre Rinne und wird dort bis auf eine Länge von 150 m in die Rinne hinein verteilt. Das eingetragene Uran wird effektiv vom tertiären Braunkohlehorizont aufgenommen. Dies wird anhand der raschen Abnahme des Uragehaltes im Sediment innerhalb der ersten 150 m zum Rinnenzentrum hin erkennbar.

Ferner belegen die Modellrechnungen für das Szenario 1, dass neben dem dominierenden advektiven Transport über das Hangendtertiär, im Falle eines kontinuierlichen Uranzustroms auch Diffusionsprozesse durch den Liegendton in den Braunkohlehorizont hinein für die Bildung irreversibel gebundenen Urans am unteren Braunkohlehorizontbereich verantwortlich sein können. Insgesamt jedoch liegen die berechneten Urankonzentrationen im Falle der heutigen Anstromkonzentration unterhalb der tatsächlich nachgewiesenen Urankonzentration im Sediment. D.h. ein kontinuierlicher Eintrag unter den heutigen Voraussetzungen kann die nachgewiesene Urananreicherung nicht erklären. Dafür ist eine Erhöhung des Urananstroms um 0,5 ppb auf kontinuierliche 1,5 ppb erforderlich.

In Transportrechnungen, die Interglazialperioden mit einem Zeitraum von 20 000 a betrachten, ist der advektive Transport über das Hangendtertiär dominierend und für die Verteilung der immobilen Urankonzentration ausschlaggebend. Die Rückdiffusion des eingetragenen Urans aus dem Ton in den Keupersandstein in Kombination mit dem raschen, advektiven Abtransport, lässt keine irreversible Uran-Phase im unteren Braukohlenbereich entstehen.

Die für das Szenario 2 berechneten Urankonzentrationen und -verteilungen geben die Verhältnisse im Untersuchungsgebiet annähernd gut wieder. Die beste Übereinstimmung mit den realen Messdaten wird bei einer periodischen Uran-Anstromkonzentration von 30 ppb erzielt, was unter stark oxidierenden Milieubedingungen einer realistischen Urankonzentration im Grundwasser entspricht.

Im Zusammenhang mit den Auswertungen der experimentell ermittelten Daten ist die im Szenario 2 vorgestellte Transportrechnung als das wahrscheinlichere Szenario zu bewerten. Ein periodischer Uraneintrag steht im Einklang mit den analysierten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsgleichgewichten innerhalb der Keuper-Sedimente (Kap. 4.5.2.1).

Dieser berücksichtigt, in Form der erhöhten Urangehalte im Grundwasser, die durch Klimaänderungen innerhalb des Quartärs verursachten Variationen des chemischen Milieus.

Eine konstante Konzentration des mobilen Urans im Grundwasser über einen langen Zeitraum, wie sie gemäß Szenario 1 angenommen wird, erreicht eine realistisch hohe Urananreicherung nur unter der Annahme, dass in der Vergangenheit eine höhere Uran-Hintergrundkonzentration vorherrschte. Neben der Tatsache, dass eine erhöhte Urankonzentration in Zeiten des moderaten Anstroms wenig wahrscheinlich ist, kann zudem nicht von einem kontinuierlichen Grundwasserfluss und somit einem advektiven Transport während der Permafrostzeiten ausgegangen werden.

6 Bewertung der Lokation Heselbach in Hinblick auf die Nutzungsmöglichkeit als NA für Uran-Transportprozesse

Aus den experimentellen Untersuchungen und Modellrechnungen resultiert abschließend eine zusammenfassende Beurteilung des Untersuchungsgebietes Heselbach in Hinblick auf dessen Nutzungsmöglichkeit als Natürliches Analogon für Uran-Transportprozesse.

Diesbezügliche Vor- und Nachteile werden im Einzelnen erläutert und gegenübergestellt.

Für eine Nutzung des Untersuchungsgebietes als NA spricht die Tatsache, dass die Urananreicherung leicht zugänglich ist und die Urangehalte im Sediment und Grundwasser in einer Größenordnung vorliegen, die eine exakte Analytik ermöglicht. Der hohe Tongehalt der relevanten Sedimentschichten erleichtert das Ausstechen zusammenhängender, orientierter Proben und bietet die Möglichkeit, ausreichend viel uranhaltiges Sedimentmaterial im Originalverbund für Folgeuntersuchungen zu gewinnen.

Verglichen mit den im Fernfeld (Deckgebirge) eines potentiellen Endlagers vorherrschenden Temperaturbedingungen wird die Lokation Heselbach als ein geeignetes Untersuchungsgebiet bewertet. Die erbohrte, sekundäre Urananreicherung entstand unter oberflächennahen Temperaturen und ist daher für potentielle Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Prozesse im Deckgebirge eines Endlagers relevant.

Weiterhin positiv zu bewerten ist die identifizierte Mineralzusammensetzung der tertiären Sedimente in Heselbach, die mit der Ausbildung typischer Deckgebirgsschichten im Fernfeld eines Endlagers korreliert. Die erbohrten tonigen Lignite weisen einen hohen organischen Anteil (bis 44 %) auf und stellen somit ein Sediment mit einer effektiven Barriere hinsichtlich der Radionuklidenausbreitung dar.

Ferner sind die, für die Untersuchung von Immobilisierungsprozessen relevanten lithologischen bzw. geochemischen Barrieren eindeutig zu lokalisieren und von den sandigen Liegend- bzw. Hangendschichten abzugrenzen.

Akzessorisch nachgewiesene Minerale wie Pyrit und Markasit belegen, dass innerhalb der Sedimente ein reduzierendes Milieu ähnlich den im Fernfeld eines potentiellen Endlagers herrschenden Verhältnissen vorliegt.

Zudem entsprechen die in Tonmineralanalysen identifizierten Minerale Kaolinit und Illit dem Tonpuffermaterial, welches üblicherweise im Nahfeld eines Endlagersystems Verwendung findet.

Ein weiterer Vorteil des Untersuchungsgebietes besteht in den nachgewiesenen Transport-Zeiträumen. Die Uran-Anreicherungsprozesse in Heselbach haben innerhalb der letzten Million Jahre stattgefunden und entsprechen damit dem Zeitraum, der bei Langzeitsicherheitsanalysen berücksichtigt wird.

Neben den zeitlichen Aspekten ist es wünschenswert, dass ein Natürliches Analogon für Transportprozesse im Fernfeld eines potentiellen Endlagers auch Informationen über Mobilisierungs- und Immobilisierungs-Prozesse von Radionukliden für die PA-Modellierung bereitstellt. Auch zu diesem Aspekt liefert die Lokation Heselbach wertvolle Informationen. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass der überwiegende Anteil des Urans an organisches Material gebunden vorliegt. Zusätzlich ist eine Immobilisierung des Urans durch Mitfällung an/in sekundäre Mineralneubildungen wahrscheinlich. Die Tatsache, dass eine eindeutige quantitative Zuordnung in primäre und sekundäre Immobilisierungsprozesse zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgenommen werden kann,

spricht gegen eine Nutzung der Lokation als NA. Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um exakte quantitative Kenntnisse der tatsächlich vorliegenden Uranspezies zu erhalten und eine Nutzung des Untersuchungsgebietes als Natürliches Analogon realistisch in Betracht ziehen zu können.

Der größte Nachteil des Untersuchungsgebietes hinsichtlich einer NA-Eignung besteht jedoch in den wechselnden Verhältnissen, die diese Region geprägt haben.

Der Tagebau und die heutige Nutzung der Landschaft haben die ursprünglichen geologischen Verhältnisse der Region massiv gestört und somit sowohl hydraulisch als auch chemisch zu einer Veränderung der ursprünglichen Verhältnisse beigetragen. Die lokal angetroffene Aufoxidation der Sedimente mit Bildung von Schwefelsäure und Eisen (III)-phasen ist dafür ebenso ein Beispiel wie die rezent nachgewiesene Bildung von mobilen Uran-Karbonatkomplexen. Während die Bildung ersterer durch partielle Sauerstoffzufuhr, verursacht durch abgesunkene Grundwasserdruckspiegelhöhen während der Bergbautätigkeiten, interpretiert werden, ist die Bildung der Uran-Karbonatkomplexe auf jüngste anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Das vor wenigen Jahren auf die Geländeoberfläche aufgebrachte Schottermaterial liefert Karbonate in ausreichender Menge, die eine Erhöhung des pH-Wertes um zwei Größenordnungen zur Folge haben. Insbesondere die jüngsten Bauarbeiten sprechen aus diesem Grund gegen eine Auswahl des Untersuchungsgebietes als NA.

Unabhängig von den anthropogenen Veränderungen in der Region verursacht die oberflächennahe Lage der Urananreicherung (0,5-4m) Störungen im Gesamtsystem. Niederschlagsereignisse und Schneeschmelzen sind Ereignisse, deren Einfluss durch Isotopenuntersuchungen (^{18}O und ^2D) belegt wurde. Die Zufuhr von oxidischen Oberflächenwässern in die uranföhrnden Schichten hat eine Erhöhung der Eh-Werte und somit eine potentielle Uran Remobilisation zur Folge.

Ferner sind die Auswirkungen natürlicher Klimaschwankungen während des Tertiärs und Quartärs nicht hinreichend genau bekannt. Die in der numerischen Modellierung durchgeführten Rechnungen lassen aufgrund der vielen getroffenen Annahmen nur semi-quantitative Aussagen zu, die nicht direkt auf PA-Belange übertragen werden können. Wann und in welchem Ausmaße die anthropogenen, klimatischen und natürlichen Veränderungen in das System eingreifen, ist nicht quantifizierbar. Dies erschwert die Festlegung räumlicher und zeitlicher Randbedingungen.

Eine zusätzliche Erschwernis stellt die Tatsache dar, dass sich große Teile des Untersuchungsgebietes auf privatem Grund befinden. Weiterführende Bohrmaßnahmen oder Probenahmen sind vorab vertraglich zu regeln und sind ggf. mit entsprechendem finanziellem Aufwand verbunden.

Tab. 52 fasst die oben dargelegten, wichtigsten Vor- und Nachteile des Untersuchungsgebiets in Hinblick auf dessen Nutzungsmöglichkeit als NA für Uran-Transportprozesse im Fernfeld eines potentiellen Endlagers zusammen.

Tab. 52: Vor- und Nachteile der Lokation Heselbach in Bezug auf eine Nutzung als NA für Uran-Transportprozesse im Fernfeld eines potentiellen Endlagers.

	Vorteile	Nachteile
Praktische Aspekte	<ul style="list-style-type: none"> Die Urananreicherung befindet sich oberflächennah und ist leicht zugänglich. Gewinnung von orientierten Sedimentkernen mit geringem Aufwand möglich. 	<ul style="list-style-type: none"> Ein Großteil der Urananreicherung befindet sich auf privatem Gelände. Eine Langzeitnutzung von Messstellen bzw. die Durchführung weiterer Bohrmaßnahmen obliegt der Genehmigung des Privateigentümers und ist mit einem finanziellen Aufwand verbunden.
Wissenschaftliche Aspekte	<ul style="list-style-type: none"> Uran ist im Sediment und Grundwasser in ausreichend hoher Konzentration vorhanden und mit unterschiedlichen Analysemethoden nachweisbar. Bildungstemperatur der Urananreicherung analog der T-Bedingungen im Fernfeld eines potentiellen Endlagers. Reduzierende Verhältnisse innerhalb der Sedimente vergleichbar mit typischen Deckschichten im Fernfeld eines potentiellen Endlagers. Mineralzusammensetzung der Barrierschichten vergleichbar mit der, typischer Deckschichten im Fernfeld eines potentiellen Endlagers. Nachgewiesene Transportzeiträume für Uran liegen im Zeitrahmen von Langzeitsicherheitsanalysen. 	<ul style="list-style-type: none"> Keine quantitative Zuordnung in primäre und sekundäre Immobilisierungsprozesse möglich Anthropogene Eingriffe in die ursprünglichen Verhältnisse (Tagebau, Pflasterung) führten sowohl zu hydraulischen als auch chemischen Veränderungen. Verdünnung der oberflächennahen Grundwässer durch Niederschlagsereignisse und Schneeschmelzen. Ungenügende Kenntnisse über klimatische Bedingungen während des Uraneintrags.

Zusammenfassend ist eine Eignung des Untersuchungsgebietes Heselbach als NA für Uran-Transportprozesse aufgrund der oben dargelegten Komplexität des Systems nur in wenigen Teilaspekten gegeben. Anthropogene Eingriffe haben die ursprünglichen geologischen und chemischen Verhältnisse der Lokation nachhaltig verändert und erschweren die Festlegung quantitativer Randbedingungen.

Weiterführende Arbeiten zur Untersuchung von Uranrückhalteprozessen, wie sie in organischen Sedimenten stattfinden, sind dagegen in Heselbach möglich und sinnvoll. In diesem Zusammenhang könnten Adsorptions-/Desorptionsversuche sowie Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von Uran mit Hilfe der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) zur Bestimmung von Aktivitätsungleichgewichtsmessungen wertvolle Beiträge über das Langzeitverhalten von Uran in natürlichen Sedimenten liefern.

Zusätzliche experimentelle Untersuchungen, wie die detaillierte Betrachtung des organischen Materials (Abtrennung der Fulvo-Huminsäuren) könnten weitere Einblicke in die Uranbindungsformen und deren Verteilung innerhalb der Sedimente liefern und so ggf. wertvolle Informationen über Rückhaltprozesse für die PA-Modellierung bereitstellen. Neben der Gewinnung von „harten“ Daten würde dies die Weiterentwicklung der Probenaufbereitungstechniken von natürlichen, organikreichen uranhaltigen Sedimentproben beinhalten.

7 Literatur

Abdelouas, A.; Lu, Y.; Lutze, W.; Nuttall, H.E. (1998): Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated groundwater. *J. Contam. Hydr.* 35, S. 217-233.

Abdelouas, A.; Lutze, W.; Gong, W.L.; Nuttall, E.H.; Strietelmeier, B.A.; Travis, B.J. (2000): Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. *Sci. Total Environ.* 250, S. 25-31.

Amthauer, G.; Pavicevic, M.K. (2001): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 2.* 262 S., Stuttgart, E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

Apel, O.V. (1981): Gutachten über die Auswirkung der Aschdeponien in dem ausgekohnten Tagebau Oder auf das Grundwasser in den Triasschichten. 17 S., Stadtarchiv Amberg.

Apel, O.V. (1982): Gutachten über die Auswirkungen der Aschedeponien in den ausgekohnten Tagebauen Knappensee und Westfeld auf das Grundwasser in den Triasschichten. 4 S., Stadtarchiv Amberg.

Apel, O.V. (1984): Gutachten über die hydrologischen Verhältnisse im Bereich der ehemaligen Braunkohlengrube Westfeld bei Wackersdorf/OPf. 13 S., Stadtarchiv Amberg.

Apel, R. (1993): Hydrogeologische Verhältnisse. In: Meyer, R.K.F., Mielke, H.: *Geologische Karte von Bayern 1:25000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 6639 Wackersdorf.* S. 127-144, München, Bayerisches Geologisches Landesamt.

Arnold, T.; Zorn, T.; Bernhardt, G.; Nitsche, H. (1998): Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chem. Geol.* 151, S. 129-141.

Attendorn, H.G.; Bowen, R.N.C. (1997): *Radioactive and Stable Isotope Geology.* 514 S., London, Chapman & Hall.

Bargar, E.; Reitmeyer, R.; Lenhart, J.J.; Davis, J.A. (2000): Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, S. 2737-2749.

Barnett, M.O.; Jardine, P.M.; Brooks, S.C.; Selim, H.M. (2000): Adsorption and Transport of Uranium (VI) in Subsurface Media. *Soil Science Society of America Journal* 64 (3), S. 908-917.

Barnett, M.O.; Jardine, P.M.; Brooks, S.C. (2002): U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: Application on a surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* 36, S. 937-942.

Bayrische Braunkohlen-Industrie AG (1956): *50 Jahre BBI, Bayrische Braunkohlen-Industrie von 1906-1956.* 127 S., München, Mandruck Theodor Dietz.

Bayrische Braunkohlen-Industrie AG (1981): *Festschrift 75 Jahre BBI.* S. 75-77.

Blomqvist, R.; Smellie, J.A.T.; Korkealaakso, J.; Jakobsson, K.; Grundfelt, B. (2000): Overview and summary of main results at Palmottu. In: v. Maravic, H.; Alexander, W.R.: *Natural analogue working group, 8th meeting, March 1999.* EC Nuclear Science and Technology Report, Luxembourg.

- Bouwer, H.; Rice, R.C. (1976): A slug test method for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research* 12 (3), S. 423-428.
- Bracke, G.; Salah, S.; Gauthier-Lafaye, F. (2001): Weathering process at the natural fission reactor of Bangombé. *Environ. Geology* 40 (4-5), S. 403-408.
- Brasser, Th.; Noseck, U.; Schönwiese, D. (2002): Uranium migration in argillaceous sediments as analogue for transport processes in the far field of repositories (Heselsbach Site, Germany). In: Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.; Wolkersdorfer, Ch.: Uranium in the aquatic environment. S.139-146, Berlin, Springer.
- Brooks, S.C.; Fredrickson, J.K.; Carrol, S.L.; Kennedy, D.W.; Zachara, J.M.; Plymale, A.E.; Kelly, S.D.; Kemner, K.M.; Fendorf, S. (2003): Inhibition of bacterial U(VI) reduction by calcium. *Environ. Sci. Technol.* 37, S. 1850-1858.
- Bruno J.; De Pablo J.; Duro L.; Figuerola E. (1995): Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59, S. 4113-4123.
- Buhmann, D.; Brenner, J.; Storck, R. (1995): Long Term Safety Assessment of Disposal Concepts for HLW and Spent Fuel in Rock Salt. In: Proc. of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM), 03.-09.09.1995, S. 617-623; Berlin.
- Busch, K.F.; Luckner, L.; Thiemer, K. (1993): *Geohydrologik. Lehrbuch der Hydrologie Band 3.*, 3. Aufl., 497 S.; Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.
- Ceyp, H. (1960): Eine Untersuchung von Deformationen im Wackersdorfer Braunkohlen-Tertiär unter spezieller Berücksichtigung des Abbaufeldes Steinberg-West. Dissertation, Würzburg, Julius-Maximilian Universität.
- Chapman, N.A.; McKinley, I.G.; Smellie, J.A.T. (1984): The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. Nagra Technical Report, NTB 84-41, Nagra, Wittingen.
- Chapman, N.A.; McKinley, I.G. (1987): The geological disposal of nuclear waste. 280 S., John Wiley & Sons; New York.
- Chapman, N.A.; McKinley I.G.; Shea, M.E.; Smellie, J.A.T. (1990): The Pocos de Caldas Project: Summary and implications for radioactive waste management. Nagra Technical Report, NTB 90-33, Wettingen, Switzerland.
- Cherdynstev, V.V. (1971): Uranium-234. Israel program for scientific translations [zitiert in Gerdes, A. 2000).
- Clark, I.; Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology.* 328 S., CRC Press LLC.
- Côme, B.; Chapman, N.A. (1986): Natural analogue working group; first meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315, Commission of the European Communities, Luxembourg.
- Cramer, J.J.; Smellie, J.A.T. (1994): Final report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study. AECL Technical Report, 10851, Whiteshell, Canada.
- Crespo, M.T.; Pérez del Villar, L.; Quejido, L.; Sánchez, A.; Cózar, J.S.; Fernández-Díaz, M. (2003): U-series in Fe-U-rich fillings from the oxidised cap of the "Mina Fe"

uranium deposit (Spain). Implications for processes in a radwaste repository. *Applied Geochemistry* 18, S.1251-1266.

Dardenne, K.; Denecke, M.A. (2004): Speciation of uranium in samples originating from uranium-rich horizons near Ruprechtov and Heselbach. ANKA-Jahresbericht 2004, Karlsruhe.

Del Nero, M.; Salah, S.; Miura, T.; Clément, A.; Gauthier-Lafaye, F. (1999): An Overview. In: Davis J.A.; Hayes K.F.: *Geochemical processes at mineral surfaces ACS symposium series*. American Chemical Society 323, S. 2-18.

Deutsch, W.J. (1997): *Groundwater Geochemistry-Fundamentals and Applications to Contamination*. 221 S., New York, Lewis.

Deutsche Geologische Gesellschaft (2002): *Hydrogeologische Modelle-Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, Heft 24, 120 S., Hannover, DGG.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1989): *Stofftransport im Grundwasser*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 83, 296 S., Hamburg-Berlin, Paul Parey.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1990): *Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 89, 216 S., Hamburg-Berlin, Paul Parey.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1993): *Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben*. Regeln zur Wasserwirtschaft, Heft 128, 36 S., Hamburg-Berlin, Paul Parey.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1996): *Hydrochemische Stoffsysteme Teil I*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 110, 324 S., Bonn, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1996): *Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen*. DVWK-Merkblätter, Heft 238, 134 S., Bonn, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH.

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau DVWK (1998): *Hydrochemische Stoffsysteme Teil II*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 117, 397 S., Bonn, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH.

Dickin, A.P. (1995): *Radiogenic Isotopic Geology*. 329 S., Cambridge University Press.

Diersch, H.J.G. (2005): *Reference Manual and White Papers Vol. 1-3*, Feflow-Handbuch der Firma Wasy mbH, Berlin.

Duerden, P.; Lever, D.A.; Sverjensky, D.A.; Townley, L.R. (1992): *Alligator Rivers Analogue Project Final Report. Vol. 1. Summary of Findings*. OECD/NEA Project by Australian Nuclear Science and Technology Organisation.

Dyck, S.; Peschke, G. (1995): *Grundlagen der Hydrologie*. 3. Aufl., 536 S., Berlin, Verlag für Bauwesen.

Eigler, G. (1984): *Braunkohle in Ostbayern*. Begleitschrift zur Sonderausstellung 1984 des Stadtmuseums Nittenau, Nittenau Bodenstein.

- Ernst, Th.; Forkel, W.; v.Gehlen, K. (1958): Zur Entstehung der Braunkohlenquarzite von Wackersdorf (OPf.). Geol. Bl. NO-Bayern, Band 8, Heft 1, S. 24-34.
- Fiala, V.; Ciml. M. (1983): Adsorption of uranium (VI) by clays - 5th meeting of the European clay groups. S. 141-14, Prag, Universität Karlova.
- Fredrickson, J.K.; Zachara, J.M.; Kennedy, D.W.; Duff, M.C.; Gorby, Y.A.; Li, S.M.; Krupka, K.M. (2000): Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. Geochim. Cosmochim. Acta 64, S. 3085-3098.
- Gascoyne, M. (1992): Geochemistry of the actinides and their daughters. In Ivanovich, M.; Harmon, R.S.: Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental problems. S. 33-55, Oxford, Clarendon Press.
- Geckeis, H. (2005): Persönliche Kommunikation (FZK-Institut für Nukleare Entsorgung) September 2005.
- Gerdes, A. (2000): Altersbestimmung und säkulare Ungleichgewichte sekundärer Kluftminerale in Graniten - eine U/Th-Isotopenstudie. 95 S. Dissertation, Clausthal, Technische Universität.
- Gmelin (1984): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Uran und Isotope, System Nummer 55, 8.Auflage; S. 339, Berlin, Verlag Chemie.
- Gu, B.; Chen., J. (2003): Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. Geochim. Cosmochim. Acta 67, S. 3575-3582.
- Hellmann, H. (1999): Lehrbuch der Hydrologie, Band 2: Quantitative Hydrologie-Wasserbeschaffenheit und Stoff-Flüsse. 468 S., Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.
- Hakam, O.K.; Choukri, A.; Reyss, J.L.; Lferde, M. (2001): Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco. Journal of Environmental Radioactivity 57, S. 175-189.
- Höltling, B. (1996): Hydrogeologie-Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 5 Aufl.; 441 S., Stuttgart, Enke.
- Hüttner, L. (1994): Wasser und Wasseruntersuchungen: Methodik, Theorie und Praxis chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren. 512 S., Frankfurt a.M., Salle.
- Hutziger, O. (1982): The Handbook of Environmental Chemistry. The Natural Environment and Biogeochemical Cycles, Vol. 1, Part A, 258 S., Berlin, Heidelberg, New York, Springer.
- International Atomic Energy Agency, IAEA (1989): Natural analogues in performance assessments for the disposal of radioactive wastes. IAEA Technical Report 304, Wien.
- Ivanovich, M.; Harmon, R.S. (1992): Uranium Series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences. 2nd edition; Oxford, Clarendon Press.
- Ivanovich, M. (1994): Uranium Series Disequilibrium: Concepts and Applications. Radiochimica Acta 64, S. 81-84.

- Jeon, B.-H.; Kelly, S.D.; Kemner, K.M.; Barnett, M.O.; Burgos, W.D.; Dempsey, B.A.; Roden, E.E. (2004): Microbial reduction of U(VI) at the solid-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 38, S. 5649-5655.
- Jerz, H. (1993): *Geologie von Bayern II. Das Eiszeitalter in Bayern.* 243 S., Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Käss, W. (1992): *Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 9: Geohydrologische Markierungstechnik.* 519 S., Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.
- Käss, W. (1998): *Tracing Technique in Geohydrology.* Rotterdam, Brookfield, A.A. Balkema.
- Kaufmann, A.; Broeder, W.S.; Ku, T.-L.; Thurber, D.L. (1971): The status of U-series methods of mollusc dating. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 35, S.1155-1183.
- Kigoshi, K. (1971): Alpha Recoil Thorium-234: Dissolution into water and the Uranium-234/Uranium-238 Disequilibrium in Nature. *Science* 173, S. 47-48.
- Kinzelbach, W. (1987): *Numerische Methoden zur Modellierung des Transportes von Schadstoffen im Grundwasser.* Münster, R. Oldenbourg.
- Kinzelbach, W.; Rausch, R. (1995): *Grundwassermodellierung: Eine Einführung mit Übungen.* Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.
- Klinge, H., Schelkes, K., Rübel, A., Suckow, A., Schildknecht, F. & Ludwig, R. (2002): The saltwater/freshwater regime in the sedimentary cover of the Gorleben salt dome. *Transport in Porous Media* 47, S. 125-148.
- Korn, H. (1994): *Geschichte der Wackersdorfer Braunkohle 1800-1982. Heimatkundliche Schriftenreihe Nr.1.* 112 S., Amberg, Flierl Druck.
- Krauskopf, K.B. (1986): Thorium and rare-earth metals as analogues for actinide elements (Thorium et métaux de terres rares analogues des actinides). *Chem. Geol.* 55, S. 323-335.
- Krauskopf, K.B. (1988): *Geology of High-Level Nuclear Waste Disposal. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Vol. 16.,* S.173-200.
- Langguth, H.R.; Voigt, R. (2004): *Hydrogeologische Methoden. 2. überarbeitete und erweiterte Ausgabe.* 1005 S., Berlin-Heidelberg, Springer Verlag.
- Langmuir, D. (1978): *Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits.* *Geochim. et Cosmochim. Acta* 42, S. 547-569.
- Langmuir, D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry.* 600 S., New Jersey, Prentice Hall.
- Laukenmann, S. (2002): *Transport und Austausch redoxsensitiver Elemente zwischen Freiwasser und Sediment in einem eutrophen Hartwassersee (Willersinnweiher/Ludwigshafen) unter besonderer Berücksichtigung des geochemischen Verhaltens von Uran.* 125 S., Dissertation, Heidelberg, Ruprecht-Karls Universität.
- Lege, T.; Kolditz, O.; Zielke, W. (1996): *Strömungs- und Transportmodellierung. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 2.* 418 S., Berlin-Heidelberg, Springer.

- Lieser, K.H. (1995): Radionuclides in the Geosphere. Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids. *Radiochimica Acta* 70/71; S. 355-375.
- Lieser, K.H. (2001): Nuclear and radiochemistry: fundamentals and applications. 2. Auflage. 462 S., Berlin, Verlag Chemie.
- Liger, E.; Charlet, L.; Van Cappellen, P. (1999): Surfaces catalysis of uranium (VI) reduction by iron(II). *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, S. 2939-2955.
- Lovely, D.R.; Phillips, E.J.P.; Gorby, Y.A.; Landa, E. (1991): Microbial reduction of uranium. *Nature* 350, S. 413-416.
- Lovely, D.R.; Fraga, J.L.; Blunt-Harris, E.L.; Hayes, L.A.; Phillips, E.J.P.; Coates, J.D. (1998): Humic substances as mediator for microbially catalyzed metal reduction. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, S. 152-157.
- Matthes, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrologie Band 2. 324 S., Berlin-Stuttgart, Gebrüder Bornträger.
- Mazor, E. (2004): Chemical Isotopic Groundwater Hydrology. 3rd edition. 453 S., New York, Marcel Dekker.
- Ménager, M-T.; Menet, C.; Petit, J.C.; Cathelineau, M.; Come, B.C. (1992): Dispersion of U, Th and REE by water-rock interaction around an intergranitic U-vein, Jalerys Mine, Morvan, France. *Appl. Geochemistry, Supplementary Issue 1*, S. 239-252.
- McKinley, J.P.; Zachara, J.M.; Smith, S.C.; Turner, G.D. (1995): The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 43, S. 586-598.
- Meinrath, G.; Kato, Y.; Kinura, T.; Yoshida, Z. (1996): Solid-Aqueous Phase Equilibria of Uranium (VI) under Ambient Conditions. *Radiochimica Acta* 75, S. 159-167.
- Merkel, B.; Hartsch, J.; Pinka, F., Peters, H. (1997): Chemische Veränderungen nach Auflösen von Uranbergwerken unter besonderer Berücksichtigung von Radionukliden. www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/gruflu.pdf.
- Meyer, R.K.F., Mielke, H. (1998): Geologische Karte von Bayern 1:25000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 6739 Bruck i. d. Opf. 164 S., München, Bayerisches Geologisches Landesamt.
- Meyer, R.K.F., Mielke, H. (1993): Geologische Karte von Bayern 1:25000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 6639 Wackersdorf. 194 S., München, Bayerisches Geologisches Landesamt.
- Miller, W.; Alexander, R.; Chapman, N.A.; McKinley, I.G.; Smellie, J.A.T. (2000): Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. *Waste Management Series, Vol.2.*, 316 S.; Amsterdam, Elsevier Science Ltd.
- Militzer H.; Weber, F. (1998): Angewandte Geophysik II. Geoelektrik, Geothermik, Radiometrie, Aerophysik. 371 S., Wien, Springer.
- Missana, T.; Garcia-Gutierrez, M.; Maffiotte, C. (2003): Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *J. of Colloid and Interface Science* 260, S. 291-301.
- Moser, H.; Rauert, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie.- Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 8, 400 S.; Berlin-Stuttgart, Gebrüder Bornträger.

- Murphy, W.M. (2000): Natural Analogs and Performance Assessment for Geologic Disposal of Nuclear Waste. Materials Research Society Symposium Proceedings 608, S. 533-544.
- Murrell, M.T.; Goldstein, S.J.; Dixon, P.R. (2002): Uranium decay series mobility at Peña Blanca, Mexico: Implications for nuclear repository stability. L.EN, Nr.19118, ISSN 1018-5593 , S. 339-347; European Commission, Luxembourg.
- Nierste, G.; Bräuer, V. (2001): Natürliche Analoga im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit bei der Verfahrens- und Kriterienentwicklung des Arbeitskreises Auswahlverfahren Endlagerstandorte. 28 S., www.akend.de/aktuell/berichte/pdf/nierste-braeuer.pdf
- Noseck, U.; Brassler, Th., Pohl, W. (2002): Tertiäre Sedimente als Barriere für die U-/Th-Migration im Fernfeld von Endlagern. 295 S.; GRS-Bericht Nr.176, Köln.
- Osmond, J.K.; Cowart, J.B.; Ivanovich, M. (1983): Uranium Isotopic Disequilibrium in Ground water as an Indicator of Anomalies. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 34/1, S. 283-308.
- Osmond, J.K.; Ivanovich, M. (1992): Uranium-series mobilisation and surface hydrology. In Ivanovich, M.; Harmon, R.S. (Eds.): Uranium Series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences. 2nd edition; Oxford, Clarendon Press
- Pavicevic, M.K; Amthauer, G.; (2001): Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften.- Band 1, 252 S., Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Payne, T.E.; Davis, J.A.; Waite, T.D. (1996): Uranium Adsorption on Ferrihydrite-Effects of Phosphate and Humic Acid. Radiochim. Acta 74, S. 239-243.
- Payne, T.E. (1999): Uranium (VI) Interactions with mineral surfaces: Controlling factors and surface complexation modelling. 331 S., Dissertation, New South Wales, University.
- Percival, J.B. (1990): Clay mineralogy, geochemistry and partitioning of uranium within the alteration halo of the Cigar Lake Uranium Deposit Saskatchewan. Dissertation, Ottawa, Carleton University.
- Petit, J-C. (1990): Migration of Radionuclides in the Geosphere: What can we learn from Natural Analogues? Radiochimica Acta 51, S. 181-188.
- Pfaff, Th., Seiler, K-P. (1990): Hydrogeologische Barrieren im Grundwasservorkommen der Bodenwöhrer Senke im Raum Wackerdorf. Z. dt. geol. Ges. 141, S. 317-324.
- Rasilainen, K.; Suksi, J. (1997): A multisystem modeling approach for uranium-series dating. Nuclear Technology 120, S. 254-260.
- Rasilainen, K.; Suksi, J.; Ruskeeniemi, T.; Pitkänen, P.; Poteri, A. (2002): Release of uranium from rock matrix - a record of glacial meltwater intrusions ? J. of contaminant Hydrology 61, S. 235-246.
- Rausch, R.; Schäfer, W.; Wagnare, Ch. (2003): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser. 185 S., Berlin-Stuttgart, Gebrüder Bornträger.
- Read, D. (1989): Geochemical modelling of the Brouster natural analogue site Caithness, Scotland. Commission of the European Communities in Nuclear science and technology. 54 S., Brüssel, Office for Official Publications of the European Communities.

Read, D.; Falck, W.E. (1995) in: Merkel, B.J.; Hurst, S.; Löhnert, E.P. & Struckmeier, W.: Uranium-Mining and Hydrogeology. Proceedings of the Int. Conference and Workshop "Uranium Mining and Hydrogeology" in Freiberg. Köln, Sven von Loga.

Reed, S.J.B. (1996): Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. 201 S., Cambridge University Press.

Rice, E.E.; Priest, C.C. (1981): An overview of nuclear waste disposal in space. In Hofmann, P.L. (editor): The technology of high-level nuclear waste disposal. US Department of Energy Technical Report, DOE/TIC-4621, S. 370-386.

Rosholt, J.N. (1983): Isotopic composition of uranium and thorium in crystalline rocks. J. Geophys. Res. 88, S. 7315-7330.

Salger, M. (1972): Neue Gesichtspunkte zum Alter der Braunkohle von Schwandorf/OPf. Geol. Bl. NO-Bayern, Band 22, Heft 1, S. 1-8.

Schönbuchner, H. (2002): Untersuchungen zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf/in uranhaltigen Haldenböden. 169 S., Dissertation, Jena, Friedrich Schiller Universität.

Schöner, A. (2005): Uranium in natural wetlands: a hydrogeochemical approach to reveal immobilization processes. In Merkel, B.J.; Hasche-Berger, A.: Uranium in the Environment. S. 389-397, Berlin-Heidelberg, Springer.

Schönwiese, D.; Brasser, Th.; Noseck, U. (2005): Site characterisation of the potential natural analogue site Heselbach in Bavaria/Germany. In Merkel, B.J.; Hasche-Berger, A.: Uranium in the Environment. S. 127-135, Berlin-Heidelberg, Springer.

Scott, R.D.; MacKenzie, A.B.; Alexander, W.R. (1992): The interpretation of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria produced by rock-water interactions. J. Geochem. Explor. 45, S.323-343.

Senko, J.M.; Istok, J.D.; Sufita, J.M.; Krumholz, L.R. (2002): In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization. Environ. Sci. Technol. 36, S. 1491-1496.

Shewchuk, J.R.: Computer Science Division, University of California at Berkeley
<http://www.cs.cmu.edu/~quake/triangle.html>; 22.10.2004

Stammose, D.; Ly, J.; Pitsch, H.; Dolo, J. M. (1992): Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral.- Applied Clay Science 7, S. 225-238.

Suksi, J.; Ruskeeniemi, T.; Saarinen, L. (1994): Selective extractions in uranium migration studies- findings from a natural analogue study at Palmottu, southern Finland. J. of contaminant Hydrology 21, S. 47-58.

Suksi, J.; Rasilainen, K.; Casanova, J.; Ruskeeniemi, T.; Blomqvist, R.; Smellie, J.A.T. (2000): U-series disequilibria in a groundwater flow route as an indicator of uranium migration processes. J. of contaminant Hydrology 47, S. 187-196.

Suksi, J. (2001): Natural uranium as a tracer in radionuclide geosphere transport studies. 53 S., Dissertation, Helsinki, University.

Suksi, J. (2005): Personal communication. Sep. 2005 in Freiberg, Universität.

Suksi, J.; Rasilainen, K.; Marcos, N. (2005). U isotopic fractionation-a process characterising groundwater systems. In Merkel, B.J.; Hasche-Berger, A.: Uranium in the Environment. S. 683-690, Berlin-Heidelberg, Springer.

Suter, D.; Biehler, D.; Blaser, P.; Hollman, A. (1998): Derivation of a Sorption Data Set for the Gorleben Overburden. Proc. DisTec '98. International Conference on Radioactive Waste Disposal. Hamburg, September 9-11, 1998. S. 581-584.

Sylvester E.R.; Hudson, E.A.; Allen, P.G. (2000): The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina and montmorillonite. *Geochem. Cosmochim. Acta* 64, S. 2431-2438.

Thiel, K.; Vorwerk, R.; Saager, R.; Stupp, H. D. (1983): ^{235}U fission tracks and ^{238}U -series disequilibria as a means to study recent mobilization of uranium in Archaean pyritic conglomerates. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 65, Band 2, S. 249-262.

Thompson, H.A.; Parks, G.A.; Brown, J.G.E. (1998): Structure and composition of uranium (VI) sorption complexes at the kaolinite-water interface. *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms and Model Applications*, S. 349-370.

Ticknor, K.V. (1993): Uranium Sorption on Geological Materials. *Radiochimica Acta* 64, S. 229-236; München, R. Oldenbourg.

Tillmann, H. (1952): Gutachterliche Stellungnahme zur Wasserversorgung der Siedlung Heselbach. 3 S., Stadtarchiv Amberg.

Tillmann, H.; Kirschhock, E. (1954): Neuere Untersuchungen im Braunkohlen-Tertiär der Oberpfalz. 1. Teil Nord-, Ost- und Westfeld der Bayer. Braunkohlen- Industrie AG. Schwandorf. *Geologica Bavarica* Nr. 21; München, Bayer. Geologisches Landesamt

Tillmann, H. (1956): Zur Geologie des Oberpfälzer Tertiärs und seiner Lagerstätten. In: 50 Jahre BBI. Bayerische Braunkohlen Industrie AG, Schwandorf, S. 109-127.

Tripathi, V.S. (1979): Comments on "Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits". *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, S. 1989-1990.

Turner, G.D.; Zachara, J.M.; Mc Kinley, J.P.; Smith, S.C. (1996): Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, S. 3399-3414.

USDOE (1980): Final environment impact statement. Management of commercially-generated radioactive waste. US Department of Energy Technical Report, DOE/EIS - 0046F, Washington.

Villemant, B.; Feuillet, N. (2003): Dating open systems by ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th method application to Quarternary reef terraces. *Earth and planet science letters* 210, S. 105-118.

von Borstel, D. (1984): Bindungsformen von Uran in kohligen Ablagerungen von Sedimenten unterschiedlichen Diagenesegrades. 156 S., Dissertation, Clausthal, Technische Universität.

Waller, M.; Brennecke, P.; Closs, K.-D. (2002): Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland- Hintergrund, Status, zukünftige Forschung. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, 2; S. 2-6.

Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N. (1994): Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (24), S. 5465-5478.

Waite, T.D.; Davis, J.A.; Fenton, B.R.; Payne, T.E. (2000): Approaches to modeling uranium (VI) adsorption on natural mineral assemblages. *Radiochim. Acta* 88, S. 937-942.

Weber, R. (1997): Untersuchungen von natürlichen radioaktiven Gleichgewichten und Ungleichgewichten am Beispiel von Absetzanlagen der industriellen Urangewinnung. 113 S., Dissertation, Marburg, Philipps Universität.

Wersin, P.; Hochella, M.F.jr.; Persson, P.; Redden, G.; Leckie, J.O.; Harris, D.W. (1994): Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, S. 2829-2843.

Wielinga, B.; Bostick, B.; Hansel, C.M.; Rosenzweig, R.F.; Fendorf, S. (2000): Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors. *Environ. Sci. Technol.* 34, S. 2190-2195.

Winde, F. (2003): Urankontamination von Fließgewässern-Prozessdynamik, Mechanismen und Steuerfaktoren. Habilitationsschrift, Jena, Friedrich Schiller Universität.

Wolff, B.M. (1999): Mobilisierung und Migration von anthropogen eingetragenem Uran und Thorium in ehemaligen bergbaugeländen in Thüringen und Sachsen. S. 128, Dissertation, Mainz; Johannes Gutenberg-Universität.

Yanase, N.; Isobe, H. (1992): Uranium distribution in mineral phases of rock extracted by a sequential procedure: effect of reagents on the minerals. In Duerden, P.: Alligator Rivers Analogue Project: Progress report Dez.1989 to Feb. 1990. Australian Nuclear Science and technology Organisation, Sydney.

Yoshida, H.; Yui, M.; Shibutani, T. (1994): Flow-path structure in relation to nuclide migration in sedimentary rocks: An approach with field investigations and experiments for uranium migration at Tono Uranium Deposit, Central Japan.

Ziehr, H. (1961): Uranhaltige Kohlen in Europa. *Glückauf* 97, S. 1370-1383.

Zielinski, R.A.; Meier, A.L. (1988): The association of uranium with organic matter in Holocene peat: An experimental leaching study. *Appl. Geochem.* 3; S. 631-643.

Zielinski, R.A.; Otton, J.K.; Wanty, R.B.; Pierson, C.T. (1987): The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, Northeastern Washington State U.S.A., *Chem. Geol.* 62, S.263-289.

Internet Adressen

Bergbau in der Oberpfalz

<http://www.amu-untertage.de/bergbau.html>; 10.11.2004

Bundesamt für Strahlenschutz

http://www.bfs.de/bfs/recht/rsh/volltext/bmu/3_55.pdf, 08.05.2005

<http://www.bfs.de/endlager> /12.05.2005

Heimat- und Braunkohle-Museum in Steinberg / Wackersdorf

<http://www.vfmg-weiden.de/s-sad.htm>, 15.05.2004

Merkel, B.; Hartsch, J.; Pinka, F., Peters, H. (1997): Chemische Veränderungen nach Auflösen von Uranbergwerken unter besonderer Berücksichtigung von Radionukliden. www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/gruflu.pdf

Natural Analogue Working group
<http://www.natural-analogues.com/> 1.4.2004

Shewchuk, J.R.: Computer Science Division, University of California at Berkeley
<http://www.cs.cmu.edu/~quake/triangle.html>; 22.10.2004

Universität Bremen, Institut für Umweltpysik, Edelgasisotope
[http://www.noblegas.uni-bremen.de /](http://www.noblegas.uni-bremen.de/) 13.09.2005

United States Geological Survey
<http://www.usgs.gov/lab/3h3he/background>; 30.01.2003

Wasserwirtschaftamt Weiden, Servicestelle Amberg
<http://www.wwa-am.bayern.de/>12.02.2004

8 Anhang (CD Rom)

- A) Karten
- B) Fotos (Bohrkerne, Gelände)
- C) Bohrprofile
- D) Sedimentologische Untersuchungen
- E) ICP-Analytik
- F) Kohlenstoff-Analytik
- G) XRD-Analytik
- H) Elektronenmikroskopie
- I) Sequentielle Extraktion
- J) Grundwasserdruckspiegel
- K) CTD-Diver
- L) On-site Parameter
- M) Radiometrie
- N) Modellierung
- O) Dissertation (pdf)

Abkürzungen

(Alphabetische Reihenfolge ohne chemische Formelzeichen)

2-D	Zweidimensional
3-D	Dreidimensional
AK	Austauschkapazität einzelner Ionen
AR	Activity Ratio
BK	Braunkohle
BSE	Backscattered Electron
C_{\max}	max. im Grundwasser lösliche Urankonzentration
CTD-diver	Elektr. Leitfähigkeit, Temperatur, Wasserstand – in situ Messgerät
DIN	Deutsche Industrie Norm
D_L / D_T	Dispersionslänge (longitudinal / transversal)
DOC	Dissolved organic carbon
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
GOK	Geländeoberkante [m üNN]
GWDS	Grundwasserdruckspiegel [m üNN]
HB03-02/2,12-2,14	Beispiel Probenbeschriftung: Probe stammt aus der Bohrung HB03-02 aus einer Teufe von 2,12-2,15 m
ka	10^3 Jahre
Kd-Wert	Verteilungskoeffizient Sediment/Grundwasser
KAK	Kationenaustauschkapazität
K_f -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-OES	Inductive coupled plasma-optical emission spectrometry
ICP-MS	Inductive coupled plasma-Massenspektrometer
IB	Ionenbilanz
J	Grundwassergefälle
n.a.	nicht analysiert
n.b.	nicht bestimmbar
n_e	effektive Porosität
MOZ	Mittlere Ordnungszahl
NA	Natürliches Analogon
NTA	Nitrilotriacetat
PA	Performance assessment
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RL	Rechenlauf
SE 2003 / SE 2004	Sequentielle Extraktion (durchgeführt 2003 / 2004)
TC	Total carbon
TK-Bayern	Topographische Karte von Bayern
TIC	Total inorganic carbon
TOC	Total organic carbon
TU	Tritium Unit ($^3\text{H}/^1\text{H}$) = 10^{-18}
U_{fi}	im Grundwasser gelöstes Uran
U_s	im Sediment festgelegtes Uran
U (IV/VI)	Uran (vier-/sechswertig)
USGS	United States Geological Survey
v_a	Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
v_f	Filter- bzw. Darcygeschwindigkeit [m/s]
V-SMOW	Vienna - Standard mean Ocean Water
WMWL	World Meteoric Water Line
XANES	X-ray absorption near structure
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZP	Zusätzlicher Beobachtungspunkt (im Modell)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Beispiel für ein Nah- und Fernfeld (Deckgebirge und Biosphäre) eines potentiellen Endlagers für Tiefenlagerung Wärme entwickelnder Abfälle mit Darstellung einer evtl. Wasserwegsamkeit (verändert nach Buhmann et al. 1995). Rote Pfeile = Möglicher Austritt kontaminierter Lösungen.	1
Abb. 2: Vorgehensweise und Strukturierung der durchgeführten Arbeiten im Untersuchungsgebiet Heselbach.	3
Abb. 3: Verschiedene Spezies von Uranylkomplexen in natürlichen Gewässern in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einer Urankonzentration von $10^{-8}M$ (2,38 ppb), F (0,3 ppm), Cl (10 ppm), SO_4 (100 ppm), PO_4 (0,1 ppm), SiO_2 (30 ppm) (Tripathi, 1979 aus Ivanovich et al. 1992).	9
Abb. 4: Die für die Migrationsprozessbestimmung und Altersdatierung wichtigen Zerfallsprodukte der ^{238}U -Zerfallsreihe (grau unterlegt) mit Halbwertszeiten (a = Jahr, d = Tag, min. = Minuten) und Zerfallsprozessen.	11
Abb. 5: $^{234}U/^{238}U$ ver. $^{230}Th/^{238}U$ Diagramm mit Darstellung relevanter An- und Abreicherungsprozesse in Sedimenten (nach Osmond & Ivanovich 1992). Erklärung s. Text.	12
Abb. 6: Lage des Untersuchungsgebietes westlich von Heselbach (Rechteck); dunkelrot = B85; Ausschnitt aus der TK-Bayern 1:50.000.	15
Abb. 7: Profilinie A-B (s. Abb. 8) durch die Bodenwöhler Senke (Korn 1994).	16
Abb. 8: Geologische Karte des Naabraumes mit dem miozänen Naab-Flusssystem (aus Korn 1994) und Lage der erbohrten Urananreicherung (Rechteck). A-B = Profilinie Abb.7.	18
Abb. 9: Bohrung HB08-02: Überdeckung (0-2,5 m); Bursandstein ab 2,5 m.	19
Abb. 10: Die Kohlefelder der Bayrischen-Braunkohle-Industrie-AG (BBI-AG) bei Wackersdorf nach der Rekultivierung (aus Meyer et al. 1998) mit Darstellung der Auskohlungs Grenze und der Lage der Urananreicherung (rotes Rechteck).	21
Abb. 11: Satellitenaufnahme des Untersuchungsgebietes bei Heselbach aus dem Jahr 2002. Rot = Bohrpunkte.	22
Abb. 12: Lage der Bohrpunkte (rot) mit Zuordnung der Bereiche: Anstrom, tertiärer Rinnenrand und Abstrom.	24
Abb. 13: Korngrößenverteilung der Keuperprobe HB08-02/2,10-2,20 (links) und HB08-02/4,40-4,45 (rechts).	27
Abb. 14: Korngrößenverteilung der Keuperproben aus Bohrung HB01-02.	28
Abb. 15: Für die spezifische Permeabilitätsmessung ausgewähltes Probenmaterial der Bohrung HB11-03; Teufe 1,00-1,035 m; rechts wassergesättigte Probe nach Durchführung des Versuches.	28
Abb. 16: Messapparatur zur Bestimmung der spezifischen Permeabilität an Sedimentproben.	29
Abb. 17: Geologische Profile der Bohrungen HB11-03 und HB07-02 mit Gamma-counts [cps] und der aus der ICP-MS Analytik ermittelten Urankonzentrationen (rot, in ppm).	31
Abb. 18: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Urangelhalten zwischen 0-20 ppm.	32
Abb. 19: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Urangelhalten zwischen 200-400 ppm.	33
Abb. 20: RFA-Analytik Heselbacher Sedimentproben mit Urangelhalten > 400 ppm.	33
Abb. 21: Bohrkernmaterial der Bohrung HB03-02 3,00m-3,30m mit den ermittelten Urangelhalten [ppm].	35
Abb. 22: Korrelationskoeffizienten von Uran mit Spurenelementen der Sedimentproben aus Heselbach.	36
Abb. 23: TOC/U-Korrelationskoeffizienten von Proben unterschiedlicher Bohrungen. In Klammern ist die Probenanzahl angegeben.	37
Abb. 24: Korrelation Fe(II) [Gew. %] vom Gesamteisen mit Uran [ppm].	38
Abb. 25: Sulfid-, Sulfat- und Urangelhalte [ppm] Heselbacher Sedimentproben.	39
Abb. 26: Sulfid- und Fe(II)-Anteile vom Gesamtschwefel- bzw. Gesamteisengehalt [%] mit den ermittelten Urangelhalten [ppm] in Sedimentproben aus Heselbach.	40
Abb. 27: AK von Mg-, Ca-, Na- und K-Ionen von Sedimentproben aus Heselbach.	42
Abb. 28: Korrelation von Uran- mit TOC-Gehalten in Sedimentproben des Anstrom und tertiären Rinnenrandes.	44
Abb. 29: Zusammenstellung der in Heselbach nachgewiesenen Minerale und deren Verwitterungsprodukte.	46
Abb. 30: Autoradiographische Aufnahme des Bohrkernschnittes HB03-02/2,78-2,82.	47
Abb. 31: BSE-Images von tonhaltigen Sedimentproben aus Heselbach links = HB11-03/1,51-1,54; rechts = HB11-03/2,34-2,37.	49
Abb. 32: Darstellung der normierten U_{LIII} -XANES-Spektren von drei unterschiedlichen Sedimentproben. Rot = Sedimentprobe aus Heselbach (Dardenne et al. 2004).	50

Abb. 33: Darstellung der U_{LIII} -EXAFS-Spektren von drei verschiedenen Sedimentproben. Rot = Sedimentprobe aus Heselbach; schwarz und blau = Vergleichsmessungen an Proben aus dem NA Ruprechtov (Dardenne et al. 2004).	50
Abb. 34: Uran-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	55
Abb. 35: Thorium-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	55
Abb. 36: Uranverteilung auf die Phase 1 (1 M Na-acetat) der sequentiellen Extraktion SE 2003 im Zusammenhang mit den pH-Werten der Sedimente.	56
Abb. 37: Eisen-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	57
Abb. 38: Mangan-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	57
Abb. 39: Phosphor-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	58
Abb. 40: Schwefel-Verteilung [%] auf die Phasen 1 bis 5 der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.	58
Abb. 41: Übersicht über die Prozentanteile der ermittelten Elementkonzentrationen der vier Extraktionsphasen der Sedimentprobe HB11-03/1,51-1,54.	61
Abb. 42: Isohypsenkarte für das Untersuchungsgebiet für die Stichtagsmessung vom 27. April 2004. Rot = als Messstellen ausgebaute Bohrpunkte.	63
Abb. 43: Lithologie und Verfilterung des Injektions-(HB11-03) und Detektionsbohrloches (HB06-02) am tertiären Rinnenrand.	64
Abb. 44: Spezifische elektrische Leitfähigkeit [C] und Temperatur [T] im Detektionsbohrloch HB06-02 für den Zeitraum 14.01.04-14.07.04. Rote Linie = C-background, ermittelt aus Stichtagsmessungen der vorherigen 2 Jahre.	65
Abb. 45: Vergleich on-site ermittelter Eisen-Gehalte Heselbacher Grundwässer für Sep. 2003. Rot = Fe^{2+} -Anteil [%] vom Gesamteisen-Gehalt.	69
Abb. 46: Vergleich on-site ermittelter S-Gehalte (SO_4^{2-} und S^{2-}) Heselbacher Grundwässer für Sep. 2003.	69
Abb. 47: Darstellung von Grundwasser-Analysen verschiedener Jahreszeiten im Piper-Diagramm. Oben = Anstrom (HB01-02); Mitte = Tertiärer Rinnenrand (B02-99 und B03-99); Unten = Abstrom (HB10-02).	72
Abb. 48: Darstellung Heselbacher Grundwässer (Jan. 2003) im Schöller-Diagramm.	73
Abb. 49: Hydrogenkarbonat-, Kohlendioxidgehalte [mg/l] und Urankonzentrationen [ppb] Heselbacher Grundwässer der September-Beprobung 2003.	74
Abb. 50: Uran- und Hydrogenkarbonatgehalte des Grundwassers der Bohrung HB03-02.	74
Abb. 51: Nitratgehalte Heselbacher Grundwässer; rot = Flözmächtigkeit [m]. Die relative Abnahme der Flözmächtigkeit in Bohrung B03-99 ist durch teilweisen Abbau während des Tagebaus und einer Auffüllung mit Aufschüttungsmaterial in diesen Bereich zu erklären.	76
Abb. 52: Ammoniumkonzentrationen [mg/l] Heselbacher Grundwässer.	76
Abb. 53: Jahreszeitlicher Verlauf der δ^2H - und $\delta^{18}O$ -Werte in Monats-Niederschlagsproben der Wetterstation Regensburg für den Zeitraum 1997-2000 (ISOHIS-Datenbasis, IAEA).	79
Abb. 54: Zusammensetzung der stabilen Isotope in Grundwässern aus Heselbach für die Probenahmekampagnen 2003 und 2004. Referenz = Messdaten der Wetterstation Regensburg (ISOHIS-Datenbasis, IAEA).	80
Abb. 55: Stabile Isotopenzusammensetzung ($\delta^{18}O/\delta^2H$) [%] Heselbacher Grundwässer der Januar 2004 Beprobung. Beige = Proben aus dem An- und Abstrombereich, grün = Proben des tertiären Rinnenrandes; Pfeil = Richtung des Pflastergefälles.	81
Abb. 56: Tritiumgehalte [TU] im Niederschlag und Schnee der Wetterstation Hof mit zerfallskorrigierter Kurve für Januar 2003.	82
Abb. 57: Tritiumgehalte Heselbacher Grundwässer der Januar 2003 Beprobung. Beige = Grundwasserproben aus dem und Abstrombereich, grün = Grundwasserproben des tertiären Rinnenrandes.	83
Abb. 58: Auf das Jahr 2003 zerfallskorrigierte 3H -Gehalte [TU] in Niederschlägen der Wetterstation Hof. Rote Linie = Durchschnitt gemessener 3H -Gehalte [TU] von Grundwässern des tertiären Rinnenrandes (Januar 2003).	83
Abb. 59: Übersicht über die ermittelten Gasanteile einer Grundwasserprobe für eine $^3H/\beta He$ -Altersdatierung (www.noble-gas.uni-bremen.de).	85

Abb. 60: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Sedimentproben des Braunkohlehorizontes am tertiären Rinnenrand	89
Abb. 61: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Sedimentproben des Liegendtons am tertiären Rinnenrand	89
Abb. 62: Thiel-Diagramm mit Darstellung von Sedimentproben aus Heselbach; oben = Proben aus dem Braunkohlehorizont; unten = Proben aus dem Tonhorizont	91
Abb. 63: Aktivitätsverhältnisse von Isotopen der Uranzerfallsreihe an Oberflächen (OW-SBS= Oberflächenwasser Steinbergersee)- und Grundwasserproben aus Heselbach	94
Abb. 64: Untersuchungsgebiet mit den ermittelten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnissen der Grund- und Oberflächenwasserproben von September 2003	95
Abb. 65: Geologische Karte mit Lage des für die Erstellung der unterschiedlichen Modellvorstellungen verwendeten Querprofils A-A'	101
Abb. 66: Modellvorstellungen für den nördlichen Teilrinnen-Abschnitt des Untersuchungsgebietes vor, während und nach der Tagebautätigkeit. Erläuterungen im Text	103
Abb. 67: Verteilung der wichtigsten mobilen sechswertigen Uran-Spezies in rezenten Grundwässern aus Heselbach	107
Abb. 68: Schematisches 2D-Vertikal Modell (10-fach überhöht) mit Darstellung des verfeinerten Diskretisierungsbereiches am tertiären Rinnenrand (gestricheltes Rechteck) und der hydraulischen Parameter der Modellzellen sowie Randbedingungen für die Strömungsmodellierung. Rote Pfeile= Anstrom über Dirichlet-, blaue Pfeile= Abstrom über Neumann-Randbedingung. Die Beobachtungspunkte im uranhaltigen Braunkohlehorizont sind grün markiert	115
Abb. 69: Kalibrierung des Strömungsmodells anhand der GWDS-Stichtagsmessungen der Beprobung von Januar 2003	119
Abb. 70: Berechnete und gemessene GWDS-Höhen der Bohrung HB06-02 in Tagesauflösung im Vergleich	120
Abb. 71: Isolinien der berechneten Grundwasserdruckspiegel für einen moderaten Anstrom unter heutigen Verhältnissen [390 m üNN, 10-fach überhöht]. Blau= berechneter Grundwasserdruckspiegel, grün= Beobachtungspunkte im Uran führenden Horizont	121
Abb. 72: Darstellung der berechneten Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten [m/a] für einen moderaten Anstrom unter heutigen Verhältnissen [390 m üNN, 10-fach überhöht]	122
Abb. 73: Die irreversibel gebundene $^{238}\text{U}_s$ -Konzentration (RL 1) nach einem kontinuierlichen Uraneintrag über 800 ka (10-fach überhöht)	123
Abb. 74: $^{238}\text{U}_{\text{fl}}$ -Phase des Referenzfalls (RL 6) zu unterschiedlichen Eintragszeitpunkten während eines Interglazials in 10-fach überhöhter Darstellung	126
Abb. 75: $^{238}\text{U}_s$ -Phase des Referenzfalls (RL 6) nach einem einmaligen Uraneintrag über 20 000 a (10-fach überhöht)	127
Abb. 76: Abweichungen der berechneten Urankonzentrationen in ppm vom Ergebnis des Referenzfalls (RL 6) für unterschiedliche Rechenläufe	128
Abb. 77: $^{238}\text{U}_s$ -Phase (RL 10) nach einem einmaligen Uraneintrag über 20 000 a (10-fach überhöht) ..	129

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Vor- und Nachteile von NA-Studien und Laborversuchen im Vergleich (verändert nach Miller et al. 2004).....	6
Tab. 2: Wichtige in NA-Studien untersuchte Migrations- und Retardationsprozesse (verändert nach Miller et al. 2000).....	7
Tab. 3 Zusammenstellung relevanter NA-Studien, die Informationen über das Fernfeldverhalten von Radionukliden liefern (verändert und ergänzt nach Miller et al. 2004).....	8
Tab. 4 Typische Urangehalte in Gesteinen und Gewässern (Gascoyne, aus Osmond & Cowart 1983).....	9
Tab. 5: Fraktionierungsprozesse innerhalb der ²³⁸ U-Zerfallsreihe mit typischen Aktivitätsverhältnissen in der festen Phase (verändert nach Suksi 2001, Scott et al. 1992 und Rosholt 1983).....	13
Tab. 6: Zeitliche Übersicht über die geologische Entwicklung des Deckgebirges der Bodenwöhrer Senke.	17
Tab. 7: Übersicht über die Lage, Endteufe und Verfilterung der Bohrungen im Untersuchungsgebiet Heselbach.....	25
Tab. 8: Grundwasser-Parameter (Temperatur; dynamische Viskosität, Dichte) sowie die ermittelten K _F -Werte für die untersuchte Braunkohleprobe der Bohrung HB11-03.....	29
Tab. 9: Zusammenfassung der im Gelände und Labor ermittelten K _F -Werte [m/s] unterschiedlicher Sedimentschichten in Heselbach.	29
Tab. 10: Übersicht über effektive Porenvolumina n _e [%] in Sedimenten (aus Hölting 1996) mit Zuordnung der Heselbacher Sedimentproben.	30
Tab. 11: Uran- und Thoriumgehalte der Gesamtgesteinsanalysen aus Heselbach.....	34
Tab. 12: Maximale Anreicherungsfaktoren für Uran und Thorium in Sedimentproben aus Heselbach bezogen auf den regionalen Hintergrundwert.....	35
Tab. 13: Korrelationskoeffizienten der Hauptelemente mit Total Organic Carbon (TOC) und Uran der Sedimentproben aus Heselbach.....	36
Tab. 14: Übersicht über Eisen- und Urangehalte ausgewählter Sedimentproben.....	37
Tab. 15: Korrelationskoeffizienten der redoxsensitiven Elemente Eisen und Schwefel mit Uran in tertiären Rinnenrandproben aus Heselbach.....	39
Tab. 16: Verwendete Elutionslösungen bei der Bestimmung der AK und KAK an Sedimentproben aus Heselbach.....	41
Tab. 17: Ergebnisse der AK- und KAK-Untersuchungen von Sedimentproben aus Heselbach.....	42
Tab. 18: Anteile der einzelnen Kationen [%] an der KAK.....	43
Tab. 19: Metrische, durch EXAFS-Messungen ermittelte Parameter Heselbacher Sedimentproben.	51
Tab. 20: Ergebnisse der chemischen Trennung von U(IV) und U(VI) an Sedimentproben der Bohrung HB11-03.....	51
Tab. 21: Übersicht über die erfassten Phasen und die verwendeten Reagenzien der sequentiellen Extraktion nach Percival.....	52
Tab. 22: Zusammenstellung einiger Analyseergebnisse der Gesamtgesteinsanalysen der sequentiell extrahierten Proben aus Heselbach.....	53
Tab. 23: Übersicht über die Prozentanteile der Elementkonzentrationen [%] in den fünf Phasen der sequentiell extrahierten Proben der SE 2003.....	54
Tab. 24: Sequentielles Extraktionsverfahren der SE 2004 für die Sedimentproben der Bohrung HB11-03 (verändert, nach Brümmer & Zeien 1989).....	59
Tab. 25: Ergebnisse der Gesamtgesteinsanalyse an Proben der Bohrung HB11-03.....	60
Tab. 26: Übersicht über die Elementkonzentrationen [ppm] und Prozentanteile in den vier Extraktionsphasen der Proben der SE 2004.....	60
Tab. 27: Übersicht über gemessene GWDS [m üNN] im Untersuchungsgebiet Heselbach.....	62
Tab. 28: Hydraulische Parameter und Abstandsgeschwindigkeiten unterschiedlicher lithologischer Einheiten in Heselbach.....	64
Tab. 29: Zusammenstellung der on-site ermittelten Parameter Heselbacher Grundwässer.....	67
Tab. 30: Übersicht über die in-situ ermittelten Milieuparameter Heselbacher Grundwässer.....	70
Tab. 31: Ergebnisse der Grund- und Oberflächenwasser-Analytik (Jan. 2003) [mg/l].....	71
Tab. 32: Uran- und Thorium-Gehalte [ppb] im Grundwasser und eines Oberflächenteiches von Heselbach; TL = Teich Lohbauer.....	75
Tab. 33: Stabile Isotopendaten (V-SMOW) von Grundwasserproben aus Heselbach sowie Referenz-Niederschlagsdaten der Wetterstation Regensburg.....	79
Tab. 34: Tritiumgehalte [TU] Heselbacher Grundwässer.....	82

Tab. 35: Tritium Inputfunktionen der Jahrgänge 1970-1973 sowie der daraus ermittelte Tritium-Durchschnitts-Gehalt für das Jahr 2003 in TU unter der Annahme, dass diese vier Jahrgänge zum gleichen Anteil an der Grundwasserneubildung beteiligt waren.	84
Tab. 36: Messdaten und berechnetes Tritium-Heliumalter der Grundwasserprobe der Messstelle B03-99.	86
Tab. 37: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse und Urankonzentrationen der Keuper-Sedimentproben	88
Tab. 38: Detrituskorrigierte ^{238}U -, ^{234}U -, ^{230}Th -Aktivitäten [Bq/g] und Aktivitätsverhältnisse von radiometrisch vermessenen Heselbacher Sedimentproben.	93
Tab. 39: Errechnetes Uran/Thoriumalter [ka] an Heselbacher Sedimentproben.....	93
Tab. 40: Gliederung des Quartärs für den alpinen Bereich (verändert nach Jerz 1990) mit zeitlicher Zuordnung der möglichen Uraneinträge in Heselbach für das Urantransport-Szenario 2.	105
Tab. 41: In die Modellierung eingehende Grundwasserzusammensetzung der Bohrungen HB01-02, HB03-02 und B03-99 (Jan. 2004)	107
Tab. 42: Sättigungsindices wichtiger Uranminerale im Grundwasser der Bohrung B03-99 (Jan.04) bei variierenden Redoxpotentialen und einem konstanten on-site-pH von 5,12.....	109
Tab. 43: Berechnete immobile Uranphasen im Keupergrundwasser (HB01-02) bei variierenden Redoxpotentialen und gelösten Urankonzentrationen.	109
Tab. 44: Sättigungsindizes (SI) des Minerals Rutherfordin unter oxidierenden Milieubedingungen (0,6 V) unter Annahme unterschiedlicher Urankonzentrationen im Keupergrundwasser (HB01-02).	110
Tab. 45: Materialparameter für das Strömungsmodell.....	115
Tab. 46: Übersicht über konstante und zeitlich variierende Randbedingungen der Strömungsmodellierung.....	116
Tab. 47: Materialparameter für den Transport.....	117
Tab. 48: Variierende Transport-Parameter der Sensitivitätsanalyse für die Urantransport-Szenarien 1 und 2.....	119
Tab. 49: Konzentration der irreversibel gebundenen Uranphase $^{238}\text{U}_s$ [ppm] sowie der im Gleichgewicht sorbiert vorliegenden Uranphase ($^{238}\text{U}_{ad}$) [ppm] in den Beobachtungspunkten für unterschiedliche Rechenläufe (RL) nach einem kontinuierlichen Uraneintrag über 800 ka	123
Tab. 50: Konzentration der irreversibel gebundenen Uranphase $^{238}\text{U}_s$ [ppm] sowie der im Gleichgewicht sorbiert vorliegenden Uranphase $^{238}\text{U}_{ad}$ [ppm] in den Beobachtungspunkten für unterschiedliche Rechenläufe (RL) des Szenarios 2 nach fünf Schmelzwassereinträgen.	124
Tab. 51: Vergleich der maximal experimentell ermittelten Urangelhalte im Sediment der Bohrungen mit den berechneten Urankonzentrationen in den Beobachtungspunkten für den Referenzfall.	127
Tab. 52: Vor- und Nachteile der Lokation Heselbach in Bezug auf eine Nutzung als NA für Uran-Transportprozesse im Fernfeld eines potentiellen Endlagers.	134