

Biogeochemische Mechanismen der Uranfestlegung in Wetlands

Angelika Schöner¹, Martin Sauter² & Georg Büchel¹

¹Angewandte Geologie, Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität, Burgweg 11, 07749 Jena, angelika.schoener@uni-jena.de

²Angewandte Geologie, Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen

Für natürliche Feuchtgebiete wurde eine Urananreicherung in den Substraten Torf und organikreiche Böden oft beschrieben. Die daraus abgeleitete Idee einer Übertragung auf „constructed wetlands“ als Technologie zur Wasserbehandlung bei niedrigen Urankontaminationen ist weltweit erst für etwa ein Dutzend künstlicher Wetlandsysteme dokumentiert. Die Mechanismen, die eine Rückhaltung von Uran bewirken, und die Ursachen für die häufig ungenügende Effizienz wurden dabei nur unzureichend erforscht. Dieses Projekt ist auf die Signifikanz für den zukünftigen Einsatz künstlicher Wetlands für Urankontaminationen in Bergbauwässern und geogen belasteten Grundwässern ausgerichtet. Wirksame Mechanismen der Uranfestlegung werden anhand von Geländestudien an natürlichen Wetlands und dokumentierten Fallbeispielen dargestellt.

Data from natural wetlands indicate that uranium is frequently accumulated in their substrates peat and organic rich soil. This observation suggests the transferability of the phenomenon on constructed wetlands. Water treatment with constructed wetlands, aiming at low uranium contaminations is mine drainage or geogenic enriched ground waters, is shown only in a dozen projects worldwide. However, the mechanisms for uranium retention were not investigated in more detail, as well as the reasons for numerous malfunctions. This project aims at the significance of future wetland applications. Based on the investigation of natural wetlands and the assessment of recorded case studies, relevant processes for uranium immobilisation are discussed.

1 Einleitung

1.1 Wetlands zur Uranrückhaltung

Aus der Lagerstättenexploration ist bekannt, dass natürliche Feuchtgebiete (Wetlands) in den Substraten Torf und organikreiche Böden hohe Urankonzentrationen anreichern können (z. B. ZIELINSKI & MEIER 1988). Die Übertragbarkeit dieses Phänomens auf „constructed wetlands“ scheint eine innovative Lösung zu sein. So wurde die Uranrückhaltung in ersten Pilotanlagen in Form von künstlichen Wetlands in Australien (z. B. NOLLER *et al.* 1994), USA (DUSHENKOV *et al.* 1997) und seit 1999 auch in Sachsen (GERTH *et al.* 2000a) geprüft. Weltweit ist inzwischen ungefähr ein Dutzend künstlicher Wetlandsysteme zur Uranabtrennung dokumentiert, die jedoch überwiegend unzureichende Effizienz aufweisen. Die Ursachen wurden meistens nicht näher erforscht, da eine technische Problemlösung im Mittelpunkt stand, im Gegensatz zur prozessorientierten Fragestellung. Die Mechanismen, welche die Rückhaltung von Uran in Wetlands bewirken, sind in den wesentlichen Punkten nach wie vor ungeklärt sind. Sie können jedoch, ebenso wie die Langzeitstabilität, nur auf

Basis von Prozessstudien erfasst bzw. prognostiziert werden. Hier setzt dieses Projekt mit systematischen Geländeuntersuchungen auf der Basis hydrogeochemischer Erkundungen und Beprobungen an (SCHÖNER 2006 - in Vorbereitung). Als Untersuchungsobjekte boten sich natürliche Wetlands in Thüringen und Sachsen an, die sich u. a. auf dem ehemaligen Uranbergbaugebiet der Wismut GmbH gebildet haben.

1.2 Verfügbare Daten

Zahlreiche Literaturstudien zu Wetlands und zum zweiten wesentlichen Thema Uran, aber nur wenige Studien zu „Uran-Wetlands“ verdeutlichen, dass Uranrückhaltung in Wetlands mit organischem, aber auch anorganischem Substrat prinzipiell funktioniert. Beobachtungen an natürlichen Wetlands, in denen anaerobe, reduzierende Bedingungen vorliegen, belegen, dass Uran unter diesen Bedingungen fixiert werden kann. Nicht gezeigt wurde bisher eine rundum zufrieden stellende Anwendung künstlicher „Uran-Wetlands“ über längere Zeiträume. Bei den Literaturaussagen zu den Mechanismen der Uranfixierung handelt es sich vielfach um Vermutungen, da sie i. d. R. nicht eingehender untersucht

wurden. Schlussfolgerungen, die aus Geländeexperimenten mit Wetlands oder aus Pilotanlagen im Gelände oder Labor gewonnen wurden, sind am besten für weiterführende Interpretationen geeignet. Analytisch aufwändig ist der Nachweis der Spezies, in der Uran im Wetland fixiert wurde. Indirekte Nachweise z. B. mittels sequenzieller Extraktion sind aussagekräftiger als reine Stabilitätsbetrachtungen auf Grundlage der gemessenen Milieubedingungen (E_H , pH, usw.). Die Datenerhebung verdeutlicht, dass bisher nur wenige zielgerichtete Untersuchungen zu den Mechanismen durchgeführt worden sind. Es fehlen milieubezogene, systematische Untersuchungen der vielfältigen chemischen und biologischen Prozesse bei der Uranfixierung sowie ihrer Kinetik. Sind diese Mechanismen bekannt, lässt sich die Reinigungsleistung der Wetlands durch gezielte Eingriffe und Anordnungen optimieren.

2 Diskussion der Wirkungsweise von „Uran-Wetlands“

2.1 Prozessabläufe bei der Uranfestlegung in Wetlands

Die Prozesse der Uranrückhaltung in Wetlands werden durch die Art des zuströmenden Wassers und die Wassermenge, durch die Vegetation, die Art des Substrates und die mikrobielle Aktivität bestimmt. Ein hydrogeologischer Aspekt ist die Aufrechterhaltung einer langsamen, auch vertikalen Durchströmung, um in dem gesättigten bis überstauten Substrat eine ausgedehnte Kontaktzeit zwischen Wasser und Oberflächen zu ermöglichen (DAVIS 1998). Als Hauptmechanismus für die Eliminierung von Uran aus dem Grundwasser streben einige der wenigen Anwendungen künstlicher Wetlands die Pflanzenaufnahme von Uran an (DUSHENKOV *et al.* 1997, GERTH *et al.* 2000a, b, OVERALL & PARRY 2004). Bei den bisherigen Einsatzbeispielen wird jedoch vorrangig die „reduktive Uranfällung“ als nachhaltigste Methode der Uranfestlegung angesehen (HALLETT *et al.* 1997, KIEBIG & HERMANN 2000, VESELIC *et al.* 2001). Diese propagierte Zielsetzung der Wasserbehandlung, eine Reduktion mit nachfolgender Präzipitation stabiler Uranminerale, stützt sich auf Laboruntersuchungen zum Verhalten von Uran im aquatischen Milieu (z. B. LANGMUIR 1978) bzw. in kohlenstoffreichen Systemen (US EPA 1999). Weiterhin wurde in natürlichen, uranakkumulierenden Wetlands und Naturaloga die Anreicherung

organischen Kohlenstoffs als gemeinsames Merkmal erkannt. Mit diesen Prämissen erfolgt eine Ausrichtung speziell auf sog. Kompost-Wetlands bzw. „anaerobe“ Wetlands, da sie ein reduzierendes Milieu ermöglichen. Im Einsatz für Bergbauwässer ist insbesondere Sulfatreduktion bedeutend (WALTON-DAY 1999). Sie kann als einziger Prozess signifikante Mengen metallischer Spurenelemente entfernen, indem Metallsulfide ausgefällt werden. Dieser Mechanismus ist für Uran nicht möglich, da sich in der Natur keine Uransulfide bilden. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die Reduktion von Uran, häufig parallel zur mikrobiellen Sulfatreduktion, in einer Präzipitation relativ stabiler Minerale, v. a. Uranoxide, münden kann, solange reduzierende Bedingungen aufrecht erhalten werden. Die Bedeutung dieses Prozesses nach Intensität und Reinigungsleistung wurde in künstlich errichteten Wetlands im Feldmaßstab bisher kaum gezeigt (indirekt z. B. in GERTH *et al.* 2006).

Mikrobiologische Prozesse sind ein maßgeblicher Effekt bei der Uranfixierung in Wetlands. Neben der bakteriellen Reduktion (Bioreduktion) hat die Bindung von Uran an der mikrobiellen Zelloberfläche (Biosorption) bzw. der Transport in die Zelle (Bioakkumulation) eine hohe Kapazität. Vor allem im Vergleich zu anorganischen Eliminationsverfahren, z. B. über Ionenaustauscher oder Aktivkohle, können mikrobiologisch unterstützte Verfahren eine deutlich höhere Menge an Uran im Bezug auf die Trockensubstanz entfernen, wobei sich die Mengen je nach Mechanismus stark unterscheiden. Die in der Literatur dokumentierten Akkumulationsraten wurden überwiegend unter Laborbedingungen erreicht. Sie können in Wetlands nur angesetzt werden, wenn das Milieu für die jeweiligen Prozesse optimal ist und eine hohe Anzahl der erforderlichen Organismen vorliegt. Die Erprobung erfordert Geländestudien. Die meisten mikrobiologischen Prozesse sind unter dem Aspekt primärer Aufkonzentrierung von Uran im Wetland zu betrachten. Sie haben den Effekt, dass Uran aus der Lösung entfernt wird und am oder im Feststoff (z. B. Bakterienzelle) angereichert wird. Biosorbiertes Uran sinkt spätestens beim Tod des Mikroorganismus zusammen mit der Zelle oder mit Detritus ab und wird so dem Substrat eingliedert (SUZUKI *et al.* 2005). Es kann jedoch resuspendiert oder remobilisiert werden. Nachfolgelösungen sind daher zwingend erforderlich. Bei den bekannten mikrobiologischen Rückhalte-mechanismen für Uran kann nur durch Bioreduktion und Biomineralisation in Form von

U(IV)-Mineralen eine Langzeitstabilität gewährleistet werden. Die Festlegung der Minerale erfolgt im Substrat und setzt voraus, dass reduzierende Verhältnisse aufrecht erhalten werden.

Der direkte Beitrag der organismenreichen Substratzone beruht v. a. auf physikochemischen Effekten, deutlich untergeordnet dagegen ist Pflanzenaufnahme. Bei Mikrokosmosversuchen (EGER & WAGNER 2003) und Geländestudien an natürlichen Wetlands (z. B. EGER & LAPAKKO 1988 und Zitate darin) konnte gezeigt werden, dass überwiegend rund 99 % der Rückhaltung von Uran und weiterer Metalle im Substrat erfolgte, aber nur etwa 1 % in der Vegetation. Die Rolle der Makrophyten ist daher vor allem unter dem Gesichtspunkt stimulierender Rhizosphären effekte sowie aktiver Nachlieferung von Substrat und Oberflächen zu schätzen. Als effizienter Prozess wurde in diesem Zusammenhang Kationenaustausch an *Sphagnum* beschrieben, das häufig Torfsubstrate in natürlichen Wetlands aufbaut. Zur indirekten Erfassung von Rückhaltmechanismen im Substrat eignen sich Untersuchungen mittels sequenzieller Extraktion. Ergebnisse verschiedener Studien legen dar, dass immer nur wenige Prozent des im Substrat akkumulierten Urans durch Extraktion mit Wasser zurück gewinnbar waren (z.B. KAPLAN & SERKIZ 2001, COETZEE *et al.* 2002), was in der Mehrzahl Festlegungsmechanismen impliziert, die über physikalische Prozesse hinaus gehen. Um im Substrat ein reduzierendes Milieu zu gewährleisten, sind metabolisierbarer organischer Kohlenstoff und eine hohe mikrobiologische Aktivität nötig. In Untersuchungen von Wetlands ist jedoch selten eine sehr stabile Uranfixierung über Mitfällung oder Reduktion und Mineralisation dokumentiert.

Phytoremediationsansätze können in Wetlands zur temporären Uranspeicherung und zu einem vermehrten Uranumsatz beitragen. In Wetlands wird Rhizostabilisierung (CHEN *et al.* 2005) als erstrebenswerte Methode der Phytoremediation angesehen, wobei destabilisierende Rhizosphären effekte Unwägbarkeiten darstellen, die weitere Forschung erfordern.

2.2 Faktoren für die Langzeitwirkung von „Uran-Wetlands“

Für eine Reihe von Schadstoffen wird in künstlichen Wetlands nachhaltig und generell eine relativ hohe Entfernungsrates an gelösten und partikulären Substanzen aus dem einfließenden Wasser erreicht, darunter Metalle, Feststoffe, Nährstoffe

und organische Stoffe. Grundsätzlich ist die Effizienz künstlicher Wetlands aber begrenzt und abhängig von konkreten Eliminationsmechanismen und der Größe, weshalb die angestrebten Abgabewerte für einzelne Schadstoffkonzentrationen manchmal weniger niedrig als erwünscht angesetzt werden müssen (ITRC 2003). Dies muss auch unter dem Blickpunkt der saisonal abhängigen Variabilität der Reinigungsleistung betrachtet werden. Für Uran gibt es bisher sehr wenige Untersuchungen, wodurch Aussagen zur Langzeitwirkung und Nachhaltigkeit erschwert sind.

Eine erfolgreiche Anwendung von Wetlands setzt voraus ist, dass die Reinigungsleistung über den angestrebten Einsatzzeitraum gewährleistet werden kann. Erst eine hinreichende Kenntnis der jeweiligen Reinigungsmechanismen ermöglicht eine Optimierung der Wetlandssysteme. Die wichtigsten Faktoren, die die Dauerhaftigkeit der Uranrückhaltung in Wetlands beeinflussen, sind Sulfatreduktion, Fließraten und Dimensionierung. Die Nachhaltigkeit des Gesamtsystems „Wetland“ kann daraus aber nur bedingt abgeleitet werden. Ein Wunschziel wären Feuchtgebiete, die sich selbst regulieren und neue „Lagerstätten“ generieren. Die Frage der Langzeitwirkung ist jedoch ein noch ungenügend geklärtes Problem, das in Ausrichtung auf verschiedene Zeitskalen durch weitere Fallstudien rezenter und fossiler Wetlands zu behandeln ist. Aufgrund der niedrigen Kosten beim Langzeiteinsatz und der relativ einfachen Konstruktion sind künstliche Wetlands trotz dieser Einschränkungen oft die beste Wahl zur Behandlung oder zumindest Vorbehandlung von Bergbauwässern und Grundwässern mit Uran und anderen Schadstoffen, deren Konzentrationen (geringfügig) erhöht sind und zugleich langfristig anfallen.

3 Prozessorientierte Untersuchungen natürlicher Wetlands

3.1 Vorerkundungen

Im Rahmen von Geländeuntersuchungen im Umfeld der Betriebe Ronneburg und Seelingstädt des ehemaligen Uranbergbaugebietes der Wismut GmbH wurden insgesamt mehr als 20 Standorte, auf denen sich Wetlands natürlich bzw. im Zuge der Bergbautätigkeit gebildet haben, hydrogeologisch vorerkundet. Davon wurden 17 Wetlands hydrogeochemisch untersucht. Sie sollen als Analogmodelle gelten, aus denen

wirksame Prozesse abgeleitet werden sollen, die auch auf künstliche Wetlands übertragbar sind. Die Analytik an Sediment- und Wasserproben zielte darauf, das Rückhaltevermögen dieser Wetlands für Uran zu beurteilen. Fast alle Standorte erwiesen sich als nicht geeignet für prozessorientierte Gelände- und Laboruntersuchungen. Uran ist in den mineralischen Bodenhorizonten der meisten Wetlands im Vergleich zu den Oberböden der Umgebung nicht angereichert, was den ursprünglichen Erwartungen und Aussagen widersprach.

Bei den vorerkundeten Voluntärwetlands handelt es sich um junge Bildungen mit einem Alter von wenigen Monaten bis zu 30-45 Jahren. Wie die Sedimentansprache und die niedrigen TOC-Gehalte (total organic carbon) verdeutlichen, auch im Vergleich mit TN (total nitrogen) und TS (total sulfur), wurde bisher in die meisten Wetlands nur wenig organische Substanz als pflanzliche Streu eingetragen und in Form von Huminstoffen stabilisiert. In den Wetlands in Thüringen wurden überwiegend mineralische, semiterrestrische bis subhydrische Sedimente, jedoch keine definiert organischen Horizonte gefunden. Diese Sedimente sind bisher nicht für die Ansiedlung arten- und individuenreicher mikrobiologischer Gesellschaften geeignet, da der Gehalt an oxidierbarem Kohlenstoff zu gering ist. Wahrscheinlich ist durch den Mangel an Biomasse die Entwicklung von Mikroorganismen, die die reduktive Ausfällung von Uran katalysieren könnten, in den Wetlands gehemmt.

Für die weiterführenden Untersuchungen wurden erst nach Ausdehnung des Untersuchungsgebietes drei Standorte gefunden, die im Wetlandsubstrat erhöhte Urankonzentrationen mit Merkmalen sekundärer Anreicherung aufweisen und von den Standortverhältnissen her gut für prozessorientierte Studien geeignet waren.

3.2 Hydrogeochemische Wetland-Untersuchungen

Im Umfeld der industriellen Absetzanlagen Helmsdorf und Culmitzsch, innerhalb der Sanierungsbereiche der Wismut GmbH, haben sich mehrere kleine Wetlands entwickelt, aus denen Objekte für weitergehende Untersuchungen ausgewählt werden konnten. Drei Wetlands erfüllten die bei den Voruntersuchungen angesetzten Auswahlkriterien mit mächtigen, organischen Substraten und oberflächlich einspeisenden Sickerwässern sowie ebenso lokalisierbaren Abflussbereichen. Sie zeigten deutliche Urananrei-

cherungen im Substrat im Vergleich zu Sedimenten der Umgebung und zur Zustromkonzentration. Zur Untersuchung der wirksamen Prozesse bei der Uranfestlegung erfolgte eine auf hydrogeochemischen Methoden basierende Beschreibung der Bedingungen, bei denen Uran deutlich akkumuliert werden konnte, und daraus eine Ableitung der Rückhaltemechanismen. Grundlage der Detailuntersuchungen war die Durchteufung und Beprobung des organischen Substrates der Wetlands im Vertikalprofil, um getrennt voneinander Feststoff und Wasserphase aus insgesamt 22 Wetlandhorizonten analysieren zu können. Die Sedimentproben wurden mit einem flusssäurehaltigen Chemikaliengemisch aufgeschlossen und der anorganische Elementinhalt bestimmt. Das Profil in Helmsdorf wurde in zehn Probenhorizonte, die aus Torfmooshumus aufgebaut sind, bis 41 cm Tiefe untergliedert. Dieser ist oberflächennah stark humifiziert und zersetzt, im unteren Bereich sehr stark zersetzt. Dort geht er mit zunehmendem anorganischem Anteil in einen Nassgleyhorizont über, der zuunterst kiesreich ist. Von dem Substratprofil in Culmitzsch wurden fünf Schichten beprobt, die bis in 42 cm Tiefe zu unterschiedlichen Mengenanteilen Ton und relativ stark humifizierten Torfmooshumus sowie Streu enthalten. In Zinnborn wurden sieben Probenhorizonte unterschieden. Darin wurden etwa 40 cm mäßig humifizierte und zersetzte *Sphagnum*-Torfe, die oben locker gelagert und unten als Gleyhorizont ausgebildet sind, über stärker humifiziertem Torfmooshumus mit anorganischen Beimengungen bis in 83 cm Tiefe beprobt.

Nach den ermittelten Redoxwerten (elektrochemische E_H -Messungen) und den jeweils gemessenen pH-Werten zu urteilen, müsste in den meisten der untersuchten Horizonte thermodynamisch eine Reduktion von Uran erfolgen. Gleichgewichtsberechnungen mit Hilfe des Modellierwerkzeuges PhreeqC auf Grundlage horizontweiser Porenwasseranalysen liefern für einzelne Horizonte eine Übersättigung oxidierter und reduzierter Uranminerale. Rein thermodynamisch konnte mit den gemessenen E_H -Werten für einige Horizonte der Wetlands die Präzipitation oxidierter und auch reduzierter Uranminerale simuliert werden.

Um die Immobilisierungsfaktoren für Uran einzuengen, wurde aus den Verhältnissen der Urankonzentrationen zu anderen Wasserinhaltsstoffen oder aquatischen Parametern mittels einer Korrelationsanalyse Hinweise auf Komplexbildung und ähnliche Prozesse gesucht. In gleicher Weise

wurden die Elementkonzentrationen in der Festphase in Beziehung gesetzt, um Hinweise auf Sorption oder Mitfällung des Uranylkatons mit möglichen Liganden zu finden. Generell findet die stärkste Sorption des Uranylkatons an Oberflächen bei schwach sauren bis neutralen pH-Werten statt (DUFF & AMRHEIN 1996). Bei niedrigeren pH-Werten wird Uran v.a. als freies oder komplexiertes Uranylion in der Lösung transportiert (LANGMUIR 1978). Eine Rolle spielt dabei die Konzentration möglicher Liganden im Porenwasser, sowie die Qualität und Fläche sorbierender Oberflächen im Substrat bzw. im kolloidalen Bereich. Die Analyseergebnisse lieferten in allen drei Wetlands keine erhöhte Korrelation von Uran mit anderen Elementen. Das könnte als Hinweise genommen werden, dass Uran mit den analysierten Substratelementen in keinem erkennbaren kausalen Zusammenhang steht, der die zu beobachtende sekundäre Anreicherung von Uran bewirkt hat. Die Dominanz eines einzigen Prozesses, z. B. Sorption an Aluminium-Hydroxiden oder Mitfällung mit Eisenmineralen, ist unwahrscheinlich. Durch Normierung der Feststoffanalysen mit Silizium ähneln sich die Beziehungen zwischen Uran und den anderen Analyten, ausgedrückt als Spearman-Korrelationskoeffizient r , in den Wetlands Helmsdorf und Culmitzsch stärker. Da in beide Wetlands Tailingssickerwässer mit ähnlichem Chemismus einfließen, implizieren diese Korrelationen, dass der primäre Chemismus der Porenwässer durch Referenzierung auf Silizium mit geringeren Sekundäreinflüssen dargestellt werden kann.

Anorganische Komplexbildungen des gelösten Urans sind aus der statistischen Bewertung der chemischen Daten überwiegend nur undeutlich ableitbar. Die Korrelationsmatrix der Porenwässer zeigt an, dass Uran in Helmsdorf und Zinnborn mit der Härte gering bis mittelhoch korreliert ist. Mit dem Phosphation ist Uran in Helmsdorf negativ korreliert. In Zinnborn ist Uran mit Cl^- , SO_4^{2-} und F^- mittel bis hoch korreliert.

3.3 Einige Ergebnisse der prozessorientierten Untersuchungen

Die Mechanismen der Uranrückhaltung in Wetlands umfassen verschiedene Prozesse, die eine initiale „Fangwirkung“ für Uran von der längerfristigen Festlegung unterscheiden lassen. Für den Transport des Urans in die untersuchten, natürlichen Wetlands scheinen Uranyl-

Karbonatkomplexe eine Rolle zu spielen (EXAFS-Analytik). Im Substrat der Wetlands wurde Uran bei der sequenziellen Extraktion in bedeutenden Mengen als leicht remobilisierbare Spezies bestimmt, die adsorptiv festgelegt wurde (SCHÖNER *et al.* 2005). In Culmitzsch sind beispielsweise zwischen 17 und 37 % des Gesamturans allein mit Wasser eluierbar, bei einem Mittelwert der wasserlöslichen Fraktion von 24 %.

REM-Untersuchungen lassen vermuten, dass die Biosorption von Uran oder Uran-Aluminium-Aggregaten für die initiale Uranakkumulation bedeutend ist (SCHÖNER *et al.* 2006). Für die längerfristige Festlegung kann das jedoch nicht gelten, da die mikrobielle Biomasse bei Änderung der Umweltbedingungen rasch zersetzt wird. Im Substrat ist Uran nur in sehr geringem Ausmaß durch Phytoextraktion in pflanzlicher Biomasse akkumuliert. Das meiste Uran dagegen ist wahrscheinlich sorptiv an Biomasse wie Torfmoos-Partikel gebunden. Wenn diese Biomasse zersetzt wird, ist die Remobilisierung des Urans die wahrscheinlichste Folge. In der organischen Bodenfraktion, die Schluff-Korngrößen entspricht, wurde das meiste Uran wiedergefunden. Es handelt sich besonders um aluminiumreiche Partikel, die bei REM-Aufnahmen keine typische Tonmineralstruktur aufweisen, sondern eher als kolloidale Bildungen anzusehen sind. Die biotischen Strukturen, an denen Uran detektierbar ist, sind anhand der REM-Aufnahmen nicht eindeutig zu identifizieren. Die Kombination mit mikroskopischen Aufnahmen lässt am ehesten auf Pilzhyphen, Algen und Moos-Protonemen schließen (SCHÖNER *et al.* 2006). Um die exakten Wege der Uranentfernung aus der Wasserphase noch deutlicher einzuengen, würden sich weitere, ergänzende mikrobiologische Untersuchungen eignen.

4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen drei ausgewählter, natürlicher Wetlands im Sanierungsgebiet des ehemaligen Uranbergbaugebietes der Wismut GmbH zeigen, dass Uran in der Wasserphase im Zuge der Wetlandpassage deutlich verringert werden kann. Es ist gelungen, Uran direkt und indirekt in den Wetlandsubstraten nachzuweisen. Es wurde oberflächennah und überwiegend in Torfhorizonten akkumuliert. Die genaue Identifikation der Uran-Spezies und Bindungsformen bleibt schwierig.

Beim Versuch, maßgebliche Rückhalteprozesse einzuengen, wurden mit direkten Methoden

(z. B. EXAFS-, XPS-, und XRD-Analysen) und mit indirekten Methoden (z. B. einer Extraktion des anorganischen Schwefels) Hinweise auf die in Laborstudien favorisierten Prozesse der Uranrückhaltung gesucht, wie Reduktion und Ausfällung von Uranmineralen oder Sorption an Sekundärmineralen bzw. an Huminstoffen. Es konnte gezeigt werden, dass die mikrobielle Sulfatreduktion in den Wetlands keine bedeutende Rolle für die hohen Uranakkumulationen spielt. Ebenso wenig war die Sorption und Mitfällung mit typischen Sekundärmineralen wie Eisenhydroxiden und die Bildung von Uranyl-Humatkomplexen zu belegen. Uran konnte als sechswertige Uranylspezies bestimmt werden, wobei eine deutliche Assoziation zu Aluminium-Aggregaten, die mit den Untersuchungsmethoden nicht zu identifizieren waren, vorliegt. Diese Al-U-Cluster sind teilweise an biotische Strukturen gebunden (Pilze, Algen, Moos-Protonemen). Bei einer sequenziellen Extraktion wurde Uran vor allem aus der organischen Bodenfraktion zurückgewonnen, wobei es zu 82 % im Durchschnitt aller Wetlands remobilisierbar ist (SCHÖNER *et al.* 2005). Autoradiographische Untersuchungen des Substrates enthüllten eine feine Verteilung festgelegter Uranspezies (SCHÖNER *et al.* 2004b). Insgesamt zeigen die Analysen, dass organischer Kohlenstoff eine wichtige Voraussetzung für Urananreicherungen darstellt, wobei es sich um komplexe Beziehungen zwischen C_{org} und U handelt (SCHÖNER *et al.* 2004a).

Weitere Prozessstudien sind zwingend notwendig, um Entwicklungen im Jahresverlauf beschreiben zu können. Über klimaabhängige Rückkoppelungseffekte kann ein Wetland zu unterschiedlichen Jahreszeiten als Senke oder Quelle für Uran gelten (OLIVIE-LAUQUET *et al.* 2001). Im Stadium der „Kindheitsphase“ eines Wetlands ist ein ganzjähriges Monitoring daher unumgänglich, wenn die Auswirkung saisonaler Prozesse verstanden werden will (ITRC 2003). Die Kinetik des Uran-Eliminationsprozesses erfordert ebenfalls eine regelmäßige Überprüfung bzw. Wartungseingriffe, solange die entscheidenden Mechanismen nicht erkannt und damit nicht gezielt manipuliert werden können.

In Synthese mit den Ergebnissen der Literaturauswertung sind Rhizosphäreneffekte im Sinne eines Synergismus aus Vegetation und Mikroorganismen eine der Grundvoraussetzungen für langzeitstabile Prozesse zur Uranrückhaltung in einem Wetland. Nachfolgend zur Sorption sollten geeignete, in hohen Mengen vorhandene und aktive Bakterien prinzipiell eine Fixierung von

Uranfestphasen v. a. über Bioreduktion erlauben. Nicht alle Mineralisationen gewähren eine stabile Uranfestlegung. Zu untersuchen bleibt, wodurch die Bildung schwer- oder unlöslicher Uranpräzipitate forciert werden könnte; die bisherigen Beobachtungen lassen noch keine Gesetzmäßigkeiten ableiten. Die Entwicklung eines dauerhaft reduzierenden Milieus in Wetlands ist durch die Standortwahl und konstruktive Maßnahmen zu fördern. Dienlich sind wasserspeichernde Pflanzen und Redoxpuffer wie Mackinawit (ABDELOUAS *et al.* 2000). Konstruktiv muss auch verhindert werden, dass Fließhemmungen auftreten, die die Reaktivität des Systems herabsetzen würden. Auch technisierte Eingriffe, z. B. der Einsatz von Bioreaktoren oder die Nachschaltung reaktiver Wände, könnten dazu dienen, aus der Lösung angereichertes Uran in eine stabile Form überzuführen. Die Studie (SCHÖNER 2006 - in Vorbereitung) demonstriert die Notwendigkeit von „Bio-Geo-Interaktionen“ im Sinne einer Kombination von künstlichen Wetlands mit biologischen Maßnahmen (ggf. technologisch eingeleitete Biosorption, Phytostabilisierung oder Bioreduktion). Die Langzeitperspektive bleibt jedoch die Schaffung sich selbstregulierender Wetlandssysteme mit einer adaptierten und synergistischen Biozönose aus Substrat, Bakterien und Pflanzen.

5 Dank

Die Beprobung der Wetlands erfolgte nach freundlicher Genehmigung durch die Wismut/Wisutec GmbH. Die Autoren danken Dr. J. Römer (Forschungszentrum Karlsruhe) für die Erstellung der Autoradiogramme, Dr. E. Bozau (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle) für die Unterstützung des Schwefelextraktionen und Dr. D. Begerow (Universität Tübingen) sowie Prof. B. Büdel (TU Kaiserslautern) für Diskussionen der REM- und Mikroskopie-Aufnahmen biotischer Strukturen. Die Arbeit wurde teilweise durch das Thüringer Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst unterstützt.

6 Literatur

- ABDELOUAS, A., LUTZE, W., GONG, W., NUTTALL, H.E., STRIETELMEIER, B.A. & TRAVIS, B.J. (2000): Biological Reduction of Uranium in Groundwater and Subsurface Soil.– *The Science of the Total Environment*, 250(1-3): 21-35.
- CHEN, B., ROOS, P., BORGGARD, O.K., ZHU, Y.-G. & JACOBSEN, I. (2005): Mycorrhiza and Root Hairs in Barley Enhance Acquisition of Phosphorus and Uranium from Phosphate Rock but Mycorrhiza De-

- creases Root to Shoot Uranium Transfer.– *New Phytologist*, 165(2): 591-598.
- COETZEE, H., WADE, P. & WINDE, F. (2002): Reliance on Existing Wetlands for Pollution Control around the Witwatersrand Gold/Uranium Mines of South Africa - Are They Sufficient?– In: MERKEL, B.J., PLANER-FRIEDRICH, B. & WOLKERSDORFER, C. (Hrsg.), *Uranium in the Aquatic Environment*, S. 59-64, Springer.
- DAVIS, L. (1998): *A Handbook of Constructed Wetlands. A Guide to Creating Wetlands For: Agricultural Wastewater, Domestic Wastewater, Coal Mine Drainage, Storm Water in the Mid-Atlantic Region.*– www.epa.gov/owow/wetlands/pdf/hand.pdf, Version 02.04.1998; US Government Printing Office.
- DUFF, M.C. & AMRHEIN, C. (1996): Uranium(Vi) Adsorption on Goethite and Soil in Carbonate Solutions.– *Soil Science Society of America Journal*, 60: 1393-1400.
- DUSHENKOV, S., VASUDEV, D., KAPULNIK, Y., GLEBA, D., FLEISHER, D., TING, K.C. & ENSLEY, B. (1997): Removal of Uranium from Water Using Terrestrial Plants.– *Environmental Science and Technology*, 31: 3468-3474.
- EGER, P. & LAPAKKO, K. (1988): Nickel and Copper Removal from Mine Drainage by Natural Wetland.– *AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING AND RECLAMATION* (Hrsg.): *Mine drainage and surface mine reclamation conference*, 17-22 April 1988, Pittsburgh, PA, Vol. 1, S. 301-309, American Society for Surface Mining and Reclamation.
- EGER, P. & WAGNER, J. (2003): *Wetland Treatment Systems - How Long Will They Really Work?*– SPIERS, G., BECKETT, P. & CONROY, H. (Hrsg.): *Sudbury 2003 - Mining and the Environment*, 26-28 May 2003, Sudbury, <http://www.xcd.com/sudbury03/>.
- GERTH, A., BÖHLER, A., KIEBIG, G. & KÜCHLER, A. (2000a): *Passive Biologische Behandlung Von Bergbauwässern.*– WISMUT 2000 – Bergbausanierung, 11.-14. Juli 2000, Schlema, Deutschland, S. 1 (Poster).
- GERTH, A., BÖHLER, A., KIEBIG, G. & KÜCHLER, A. (2000b): *Passive Reinigung Radioaktiv Belasteter Wässer* *UmweltMagazin*, 2000b.
- GERTH, A., HEBNER, A., G., K. & ZELLMER, A. (2006): *Passive Treatment of Minewater at the Schlema-Alberoda Site.*– In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. (Hrsg.), *Uranium in the Environment - Mining Impact and Consequences*, S. 409-414, Springer.
- HALLETT, C.J., LAMB, H.M. & PAYNE, C.A. (1997): *The Potential Use of Passive Treatment Technology for the Removal of Uranium from Minewaters - an Assessment of Solid-Aqueous Equilibria.*– In: YOUNGER, P.L. (Hrsg.), *Minewater Treatment Using Wetlands*, S. 139-149, Lavenham Press.
- ITRC (2003): *Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment Wetlands.*– <http://www.itrcweb.org/Documents/WTLND-1.pdf>, Version April 2005; The Interstate Technology and Regulatory Council Wetlands Team, USA.
- KAPLAN, D.I. & SERKIZ, S.M. (2001): *Quantification of Thorium and Uranium Sorption to Contaminated Sediments.*– *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(3): 529-535.
- KIEBIG, G. & HERMANN, E. (2000): *Nachfolgelösungen Für Die Konventionelle Wasserbehandlung.*– WISMUT 2000 – Bergbausanierung, 11.-14. Juli 2000, Schlema, Deutschland, S. 1-14.
- LANGMUIR, D. (1978): *Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits.*– *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 547-569.
- NOLLER, B.N., WOODS, P.H. & ROSS, B.J. (1994): *Case Studies of Wetland Filtration of Mine Waste Water in Constructed and Naturally Occurring Systems in Northern Australia.*– *Water Science and Technology*, 29(4): 257-266.
- OLIVIE-LAUQUET, G., GRUAU, G., DIA, A., RIOU, C., JAFFREZIC, A. & HENIN, O. (2001): *Release of Trace Elements in Wetlands: Role of Seasonal Variability.*– *Water Research*, 35(4): 943-952.
- OVERALL, R.A. & PARRY, D.L. (2004): *The Uptake of Uranium by *Eleocharis Dulcis* (Chinese Water Chestnut) in the Ranger Uranium Mine Constructed Wetland Filter.*– *Environmental Pollution*, 132: 307-320.
- SCHÖNER, A. (2006 - in Vorbereitung): *Hydrogeochemische Prozesse Der Uranfixierung in Natürlichen Wetlands Und Deren Anwendbarkeit in Der "Passiven" Wasserbehandlung.*– Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität, Jena.
- SCHÖNER, A., NOUBACTEP, C. & SAUTER, M. (2004a): *Assessment of Uranium Retention in Wetlands: Characterisation of Bonding Strength, Considerations to Optimise Reductive Precipitation.*– JARVIS, A.P., DUDGEON, B.A. & YOUNGER, P.L. (Hrsg.): *International Mine Water Association Symposium: Mine Water 2004 - Process, Policy and Progress*, 19-23 September 2004, Newcastle, Vol. 2, S. 19-24, University of Newcastle upon Tyne, United Kingdom.
- SCHÖNER, A., SAUTER, M. & BÜCHEL, G. (2004b): *Untersuchungen Zur Rückhaltung Von Uran in Wetlands.*– In: MERKEL, B., SCHAEUBEN, H. & WOLKERSDORFER, C. (Hrsg.), *Gis - Geoscience Applications and Developments / Treatment Technologies for Mining Impacted Water* (Conference Proceedings), S. 141-146, Wissenschaftliche Mit-

- teilungen Institut für Geologie der TU Bergakademie.
- SCHÖNER, A., SAUTER, M. & BÜCHEL, G. (2005): Uranium Accumulation Mechanisms and Their Potential Use in Passive Treatment: A Hydrogeochemical Study of Natural Wetlands by Means of Sequential Extraction.– International Conference on Mining and the Environment, Metals and Energy Recovery "Securing the Future", 27 June - 1 July 2005, Skellefteå, Sweden, Vol. 2, S. 876-886.
- SCHÖNER, A., SAUTER, M. & BÜCHEL, G. (2006): Uranium in Natural Wetlands: A Hydrogeochemical Approach to Reveal Immobilization Processes.– In: MERKEL, B.J. & HASCHE-BERGER, A. (Hrsg.), Uranium in the Environment - Mining Impact and Consequences, S. 389-397, Springer.
- SUZUKI, Y., KELLY, S.D., KEMNER, K.M. & BANFIELD, J.F. (2005): Direct Microbial Reduction and Subsequent Preservation of Uranium in Natural near-Surface Sediment.– Applied and Environmental Microbiology, 71(4): 1790-1797.
- US EPA (1999): Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd Values. Volume II: Review of Geochemistry and Available Kd Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (³H), and Uranium.– 1-J.58 S.; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Washington.
- VESELIC, M., GANTAR, I., KARAHODZIC, M. & GALICIC, B. (2001): Towards Passive Treatment of Uranium Mine Waters.– PROKOP, G. (Hrsg.): 1st Image-Train Cluster-Meeting, 7-9 Nov. 2001, Karlsruhe, S. 116-128, Federal Environment Agency Ltd. Austria (Wien).
- WALTON-DAY, K. (1999): Geochemistry of the Processes That Attenuate Acid Mine Drainage in Wetlands.– In: PLUMLEE, G.S. & LOGSDON, M.J. (Hrsg.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, S. 215–228, Society of Economic Geologists.
- ZIELINSKI, R.A. & MEIER, A.L. (1988): The Association of Uranium with Organic Matter in Holocene Peat: An Experimental Leaching Study.– Applied Geochemistry, 3: 631-643.