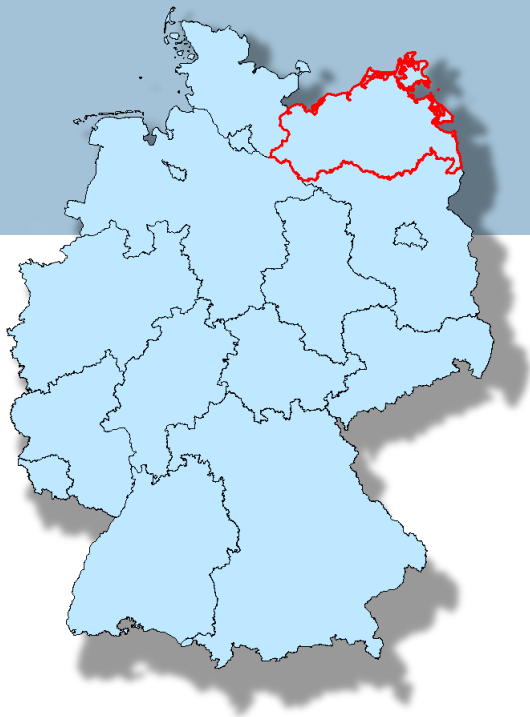


# Uran – Herkunft und Verhalten im Grundwasser



Arbeitsgruppe Uran LUNG

Wiesbaden, 24.09.2014



Historie

Nitratabbau im Grundwasser und  
Sulfat-Bildung

Arbeitshypothese Uran

Nachweis der Arbeitshypothese

Ausblick

## Am Anfang stand eine Haarprobe .....

### I. Meßergebnisse

Untersuchungsmaterial: **Haare**  
 Probengefaß: **PE-Beutel**  
 Bemerkungen:

Analyse-Nr.: **57492**

#### Mineralstoffe

Element	Einheit	Referenzbereich	Patient	Referenzbereich		
				UG	OG	>5*OG
Calcium	µg/g	220 - 2500	<b>708</b>			
Magnesium	µg/g	18 - 200	<b>35,9</b>			
Phosphor	µg/g	75 - 300	<b>101</b>			

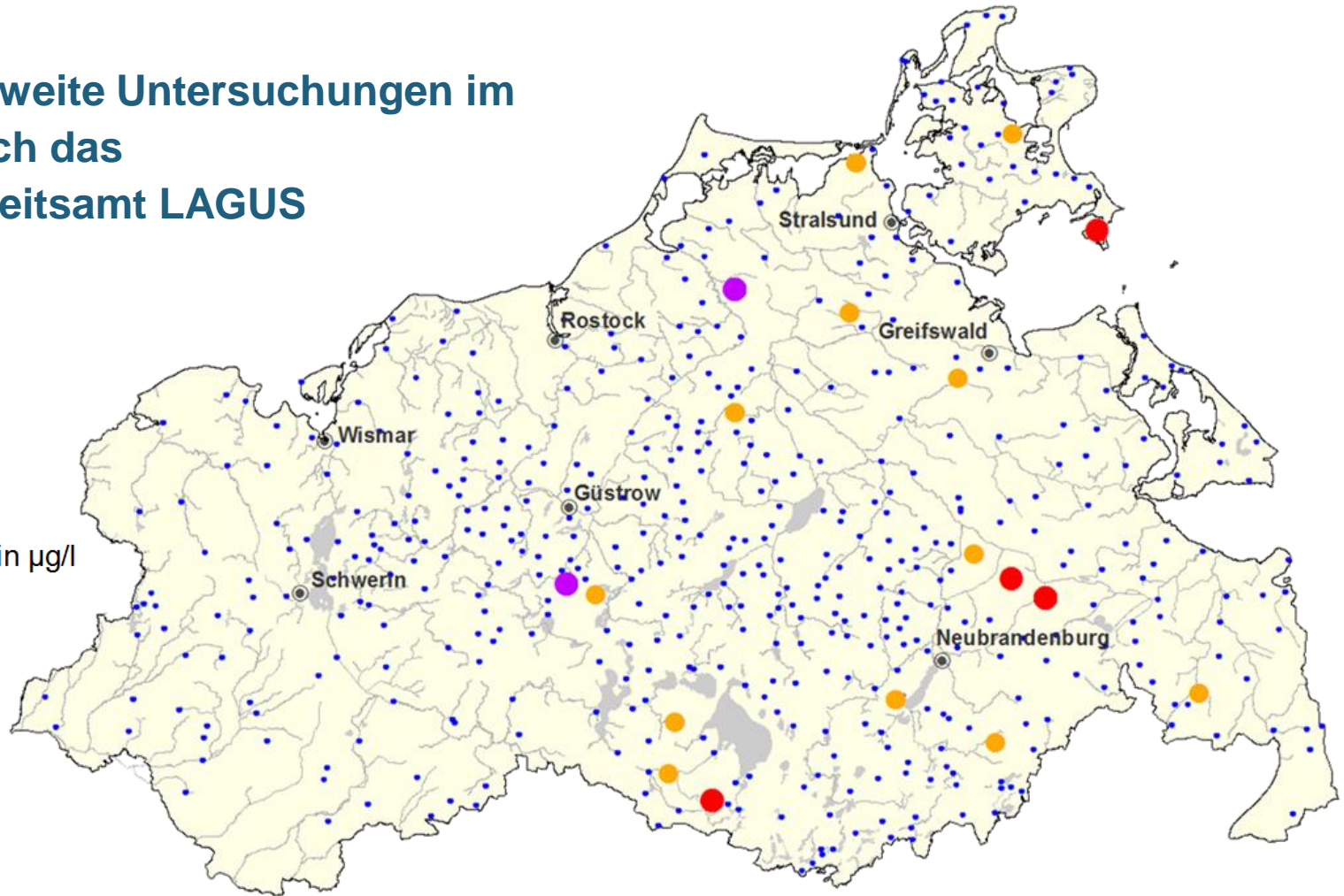
#### Toxische Elemente

Element	Einheit	Referenzbereich	Patient	Referenzbereich		
				UG	OG	>5*OG
Aluminium	µg/g	- 30	<b>10,9</b>			
Arsen	µg/g	- 2	<b>0,07</b>			
Beryllium	µg/g	-	<b>&lt; 0,006</b>	Wert unterhalb der Nachweisgrenze!		
Bismut	µg/g	-	<b>0,00173</b>			
Blei	µg/g	- 5	<b>4,03</b>			
Cadmium	µg/g	- 0,3	<b>0,285</b>			
Chrom	µg/g	- 2,19	<b>0,46</b>			
Nickel	µg/g	- 2	<b>&lt; 0,3</b>	Wert unterhalb der Nachweisgrenze!		
Platin	µg/g	- 0,04	<b>&lt; 0,002</b>	Wert unterhalb der Nachweisgrenze!		
Quecksilber	µg/g	- 2	<b>0,39</b>			
Thallium	µg/g	- 0,04	<b>0,0003</b>			
Uran	µg/g	- 0,01	<b>0,102</b>			

seit 2004 landesweite Untersuchungen im  
Reinwasser durch das  
Landesgesundheitsamt LAGUS

**Uran im Reinwasser**  
maximale Konzentration in  $\mu\text{g/l}$

- <5
- 5 - 10
- 10 - 20
- >20





Mecklenburg-Vorpommern

Die Uranbelastung von Trinkwasser in Mecklenburg-Vorpommern

04.08.2008

Schweriner Volkszeitung  
vom 06.08.2008

## Uran aus dem Hahn: Giftwasser in MV

Foodwatch-Studie warnt / Richtwerte gefordert

Experten schlagen Alarm: Fast jeder zehnte Brunnen ist laut einer bundesweiten Studie mit Uran vergiftet. Auch in Mecklenburg-Vorpommern fließt mancherorts giftiges Wasser aus den Hähnen.

Schwerin

allerdings nur in der Mineralwasserverordnung fixiert. Foodwatch fordert darum einen generellen Richtwert auch für Leitungswasser – und das Bundesgesundheitsministerium reagierte: Man prüfe derzeit einen Grenzwert von zehn Mikrogramm pro Liter.

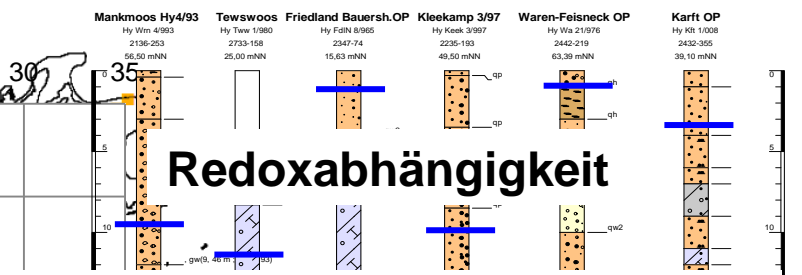
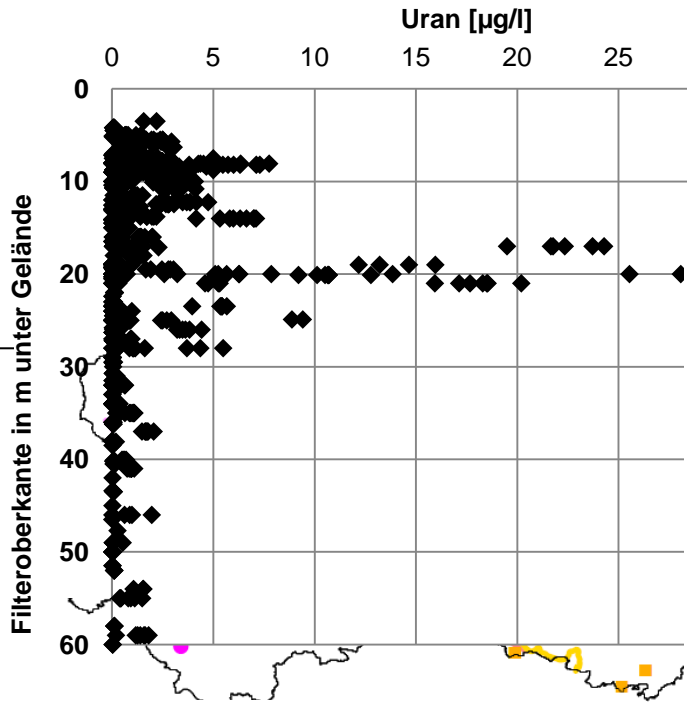
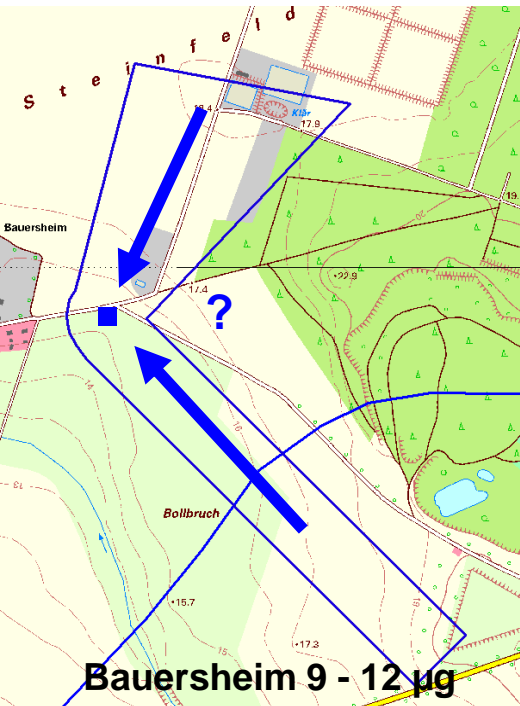
Diesen überschreiten die Wasserwerke in Reimershagen (30,8

den Kommunen dabei Hilfestellung leisten, den Empfehlungen schnellstens nachzukommen.“

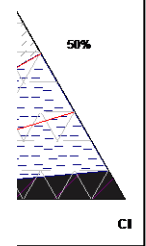
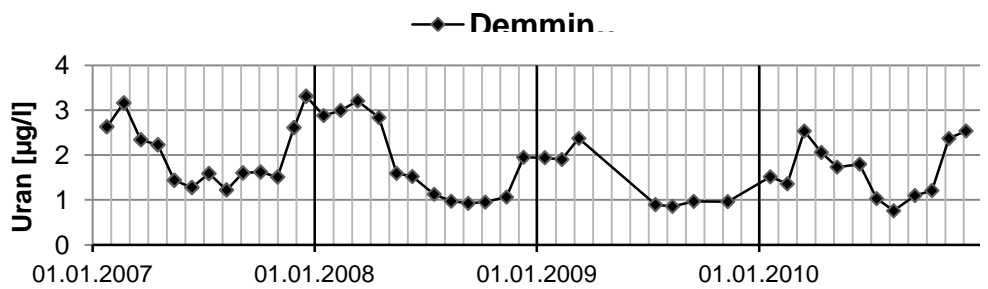
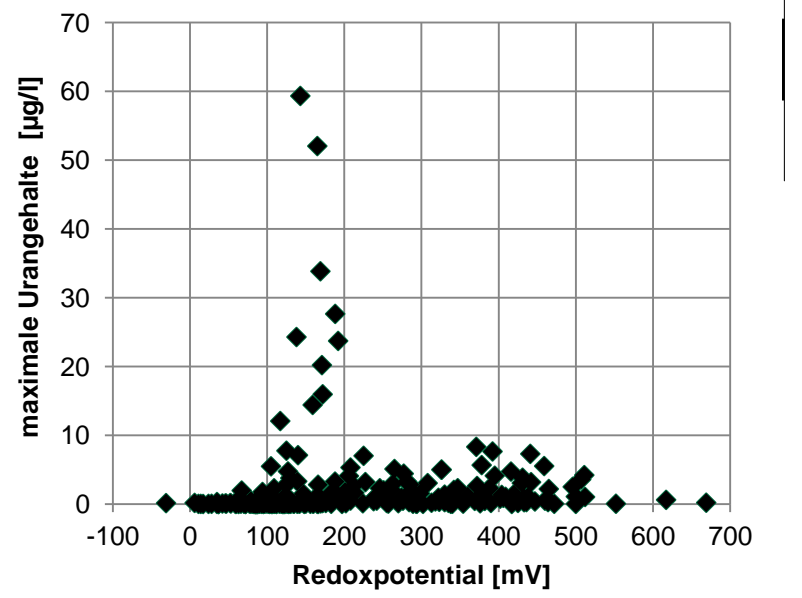
Möglich ist die Senkung der kritischen Uran-Werte unter anderem durch den Einbau spezieller Filter und das Mischen von verschieden stark belastetem Wasser. Einige Betreiber haben auch bereits Brunnen stillgelegt, zumal der Uran-Wert auch vom Bo-

- seit 2007 Uran-Messung in allen Umweltmedien (LUNG-Labor)
- 2009 Beteiligung des LUNG

# Aktivitäten und Irrwege.....







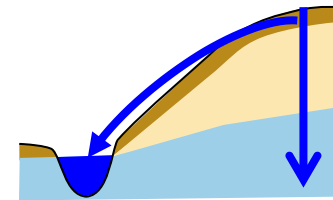
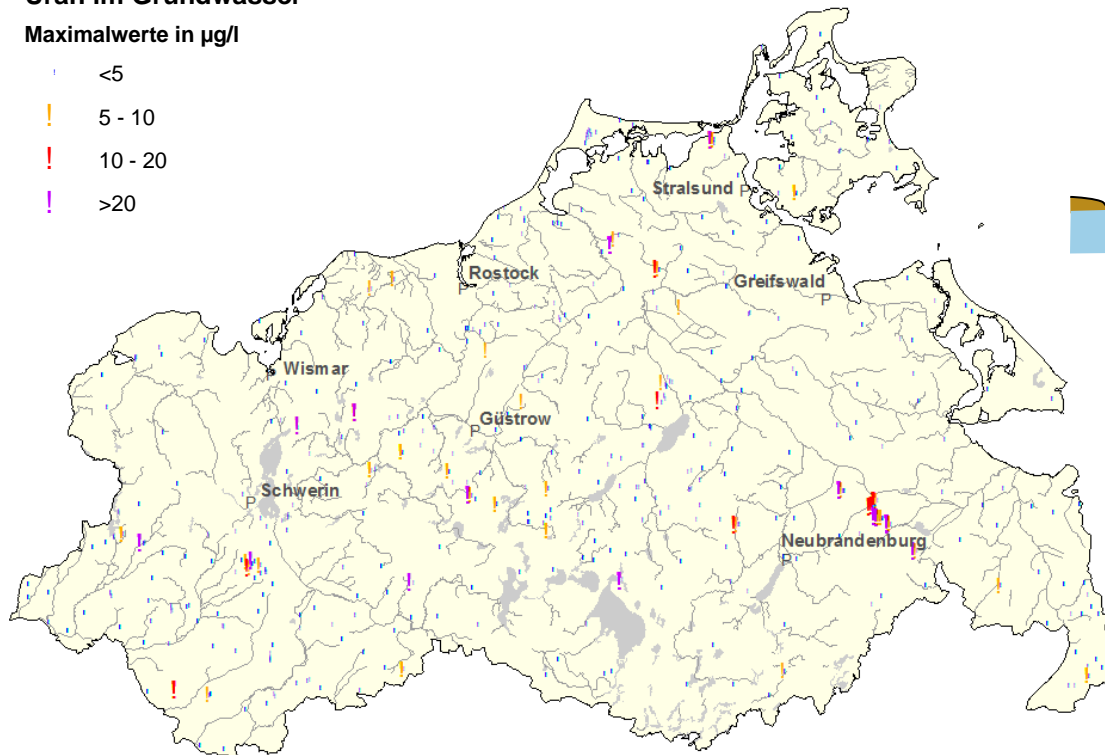
maximale Uran-Gehalte in den Landesmessstellen M-V 2007-2011 [µg/l]



## Uran im Grundwasser

Maximalwerte in  $\mu\text{g/l}$

-  <5
-  5 - 10
-  10 - 20
-  >20

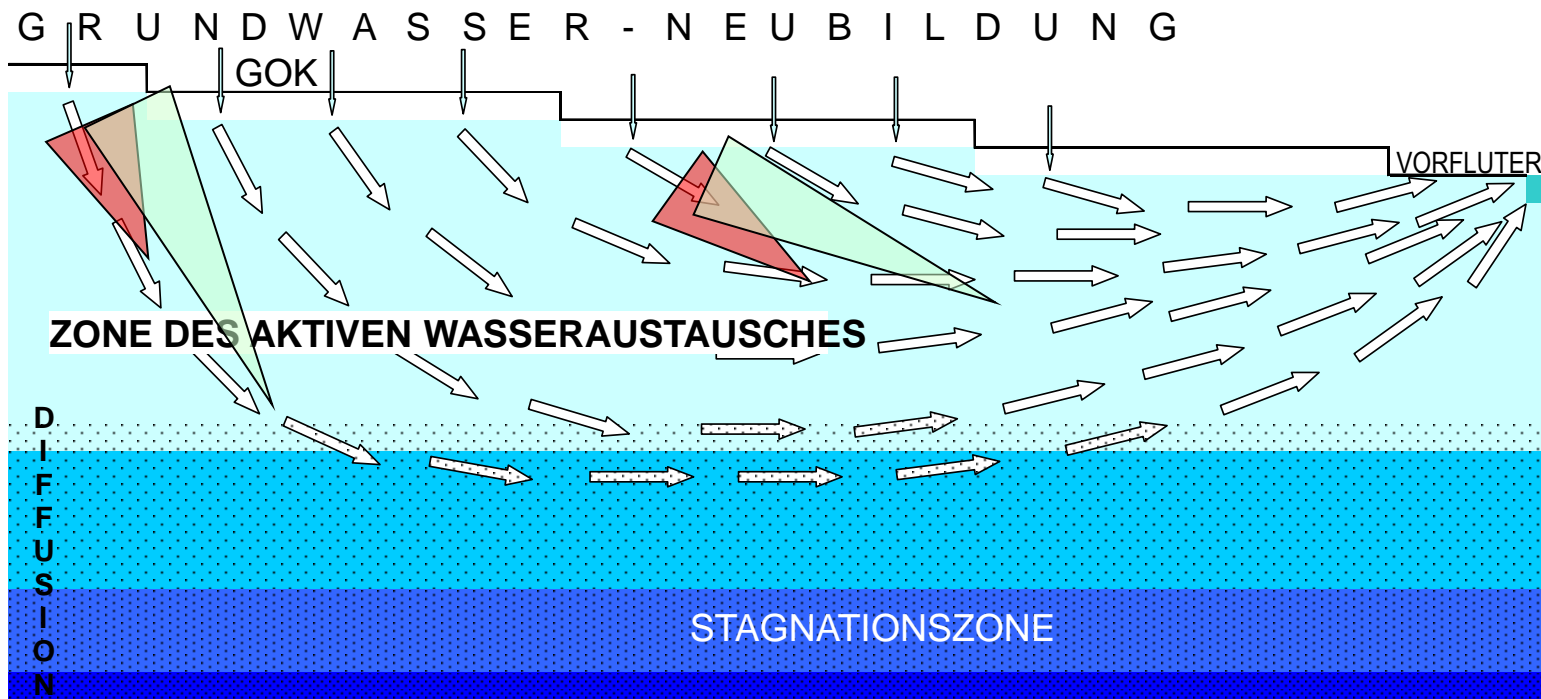


Trinkwasser  
Grundwasser  
Uranisotopenverhältnisse  
Böden  
Gesteinsuntersuchungen  
Dränausläufe  
Fließgewässer  
Seesedimente

- **2012 Besuch Asse – Kontakt mit TU Clausthal**
- **2013 Modellrechnung TU Clausthal**

# Das geogene System **ohne** anthropogenen Nitrateintrag

Eintrag von **molekularem, gelöstem Sauerstoff  $O_{2(aq)}$  Oxidationsmittel**  
Eintrag von **gelöstem organ. Kohlenstoff  $DOC_{(aq)}$  Reduktionsmittel**



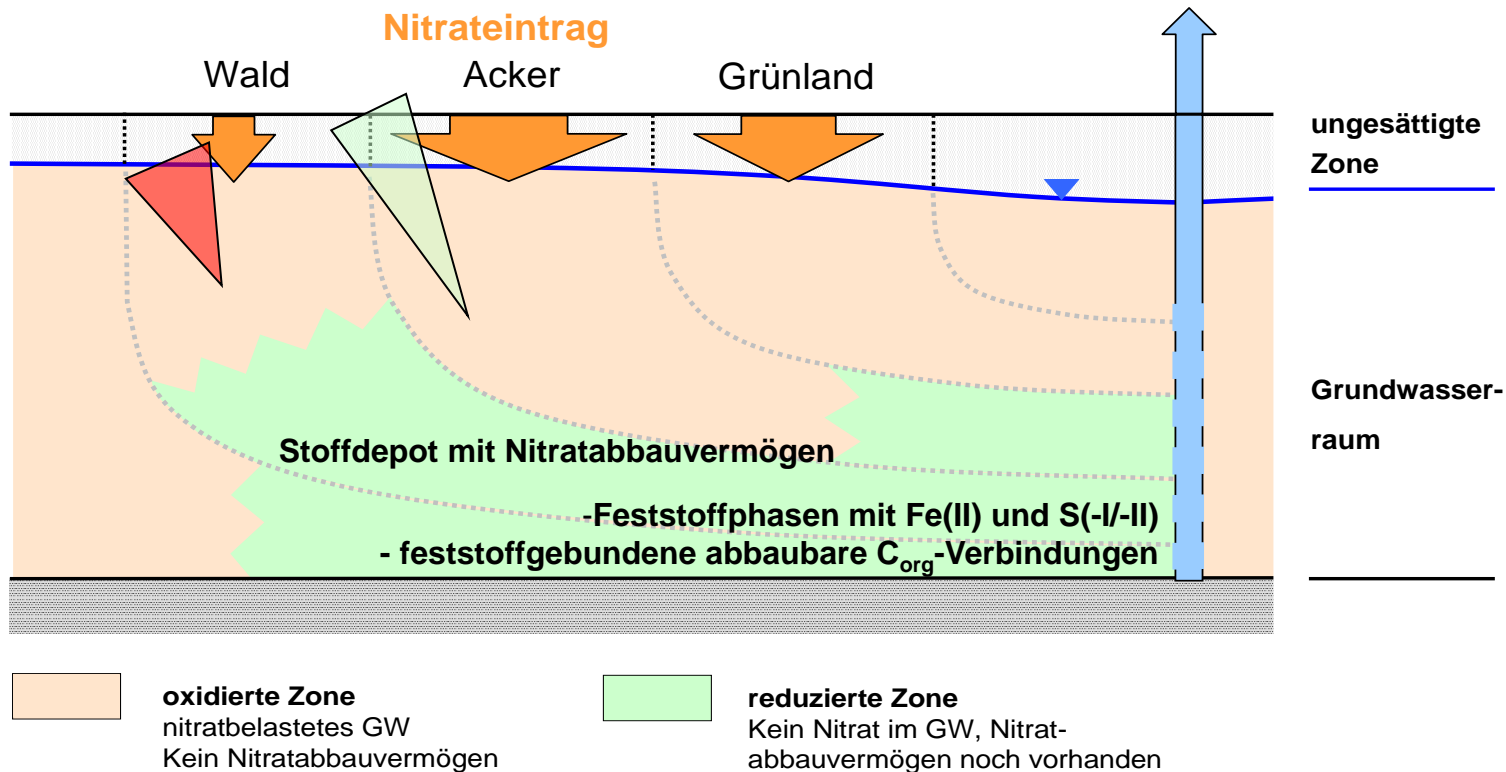
In Grundwasserleitern hat sich seit der letzten Eiszeit ein Feststoffdepot mit Nitratabbau-Vermögen aufgebaut:

- Feststoffphasen mit Fe(II) und S(-I/-II) (Pyrit)
- Feststoffgebundene abbaubare  $C_{org}^-$  Verbindungen



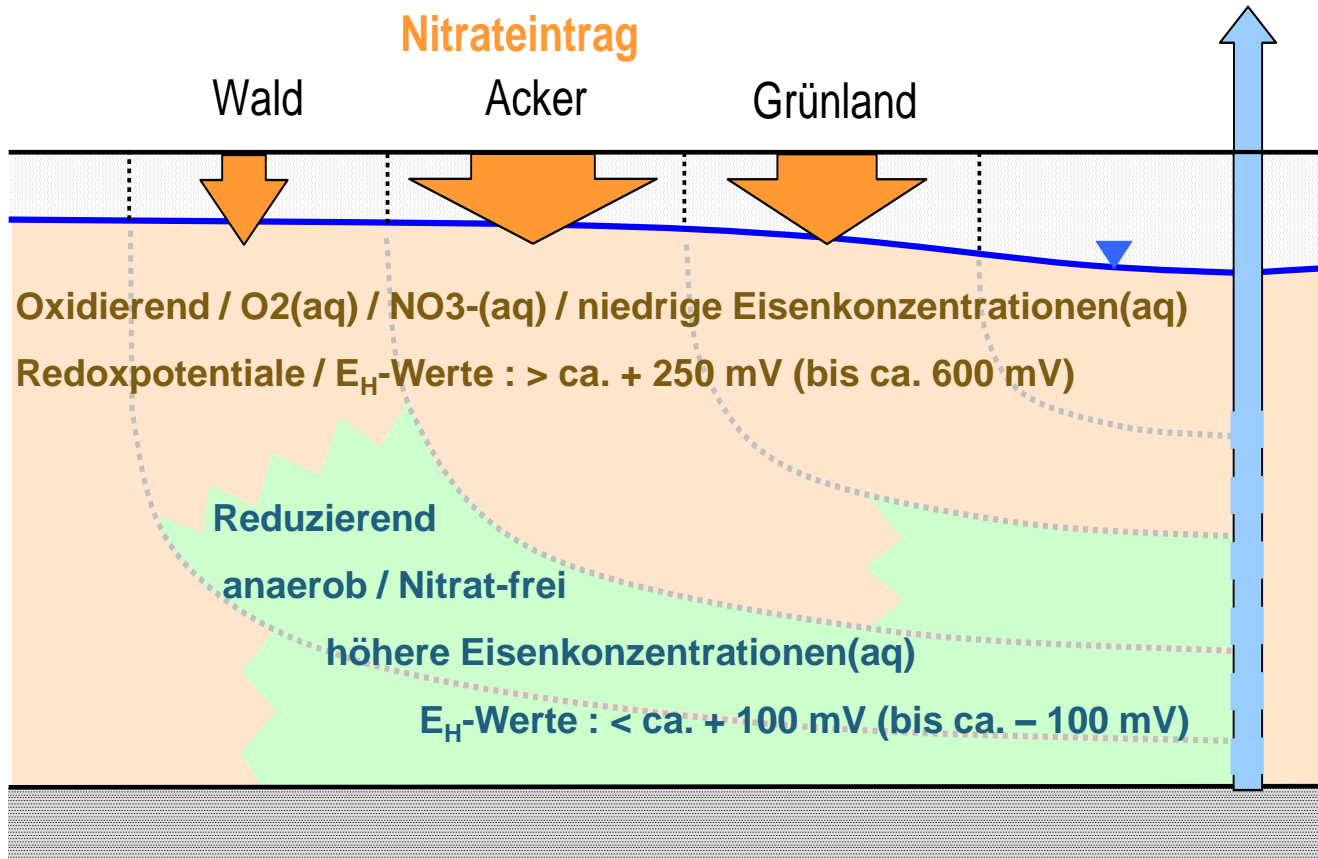
# Das System **mit** anthropogenem Nitrateintrag (Dünge-Überschuss)

- Eintrag von **molekularem, gelöstem Sauerstoff  $O_{2(aq)}$**  Oxidationsmittel
- Eintrag von **gelöstem organ. Kohlenstoff  $DOC_{(aq)}$**  Reduktionsmittel
- Eintrag von **Nitrat /  $NO_3^-$**  Oxidationsmittel

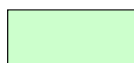


# Schichtung des Grundwassers

## Redoxkonversion & Redoxsprung



**oxidierte Zone**  
nitratbelastetes GW  
Kein Nitratabbauvermögen



**reduzierte Zone**  
Kein Nitrat im GW, Nitrat-  
abbauvermögen noch vorhanden

Die Lage der Redoxgrenze zeigt an, bis in welche Tiefenlage das Denitrifikationsvermögen bereits aufgebraucht ist.

## Autotrophe Denitrifikation

= Nitrat-Umwandlung unter Mitwirkung von natürlichen, feinverteilten, Sulfid-haltigen Gesteinsbestandteilen wie Pyrit.

Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) ist ein Eisensulfid, das auch als Schwefelkies oder Katzungold bekannt ist.

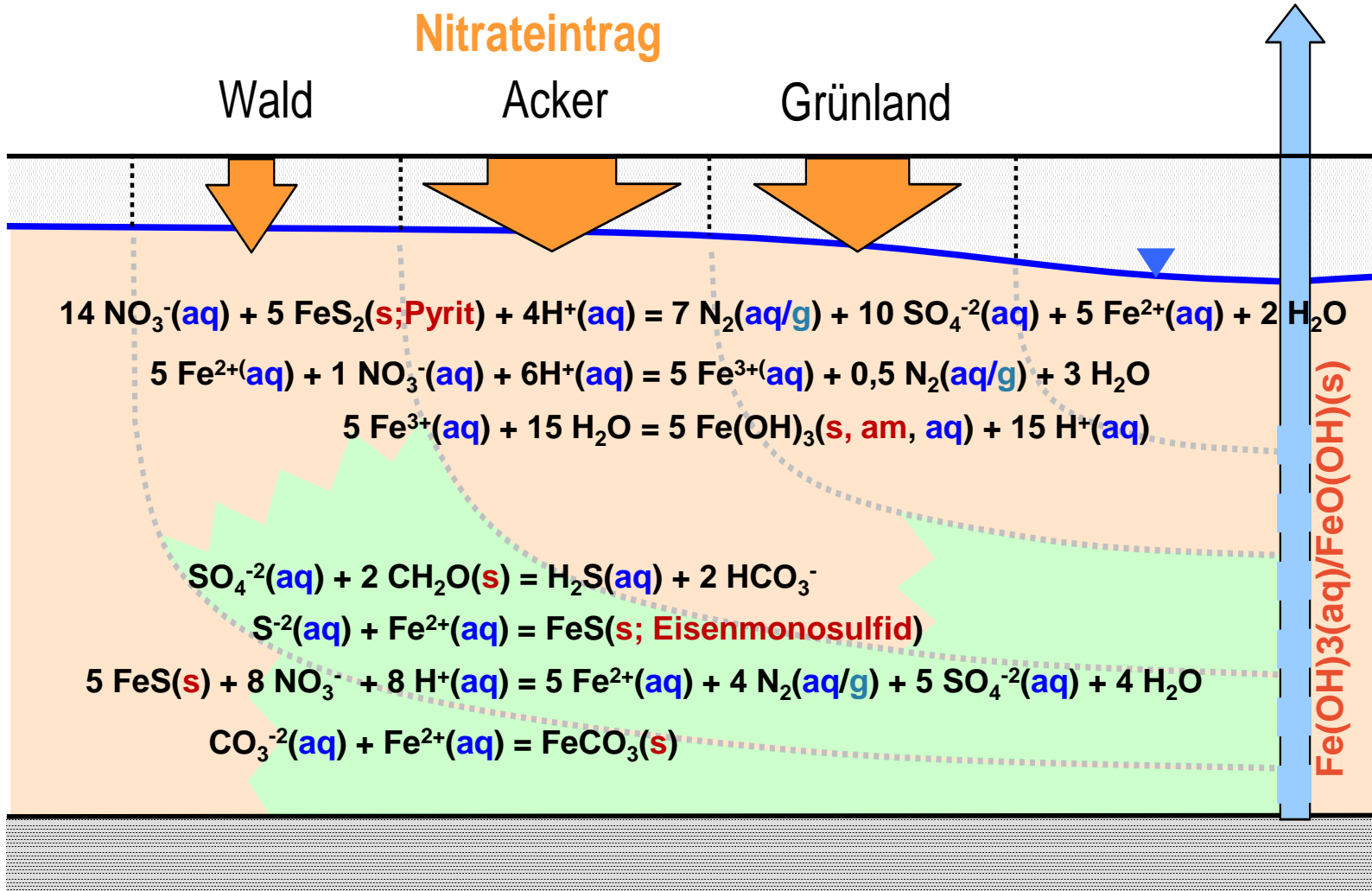
Reaktion im Grundwasser:



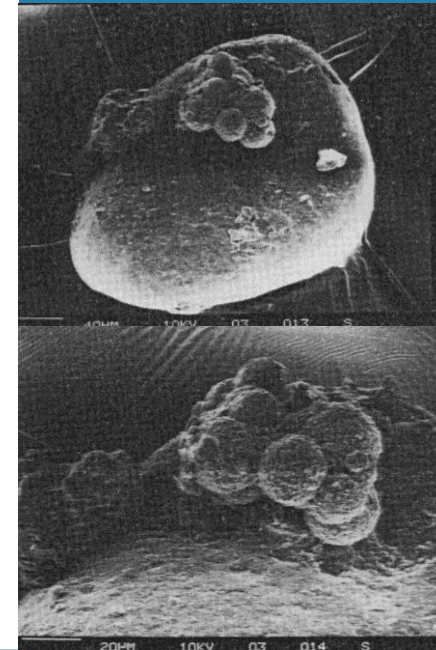
Abbildung aus Wikipedia 2012

# Roll front:

## Mobilisation/Demobilisation/Remobilisation von Eisen bei der Redoxkonversion

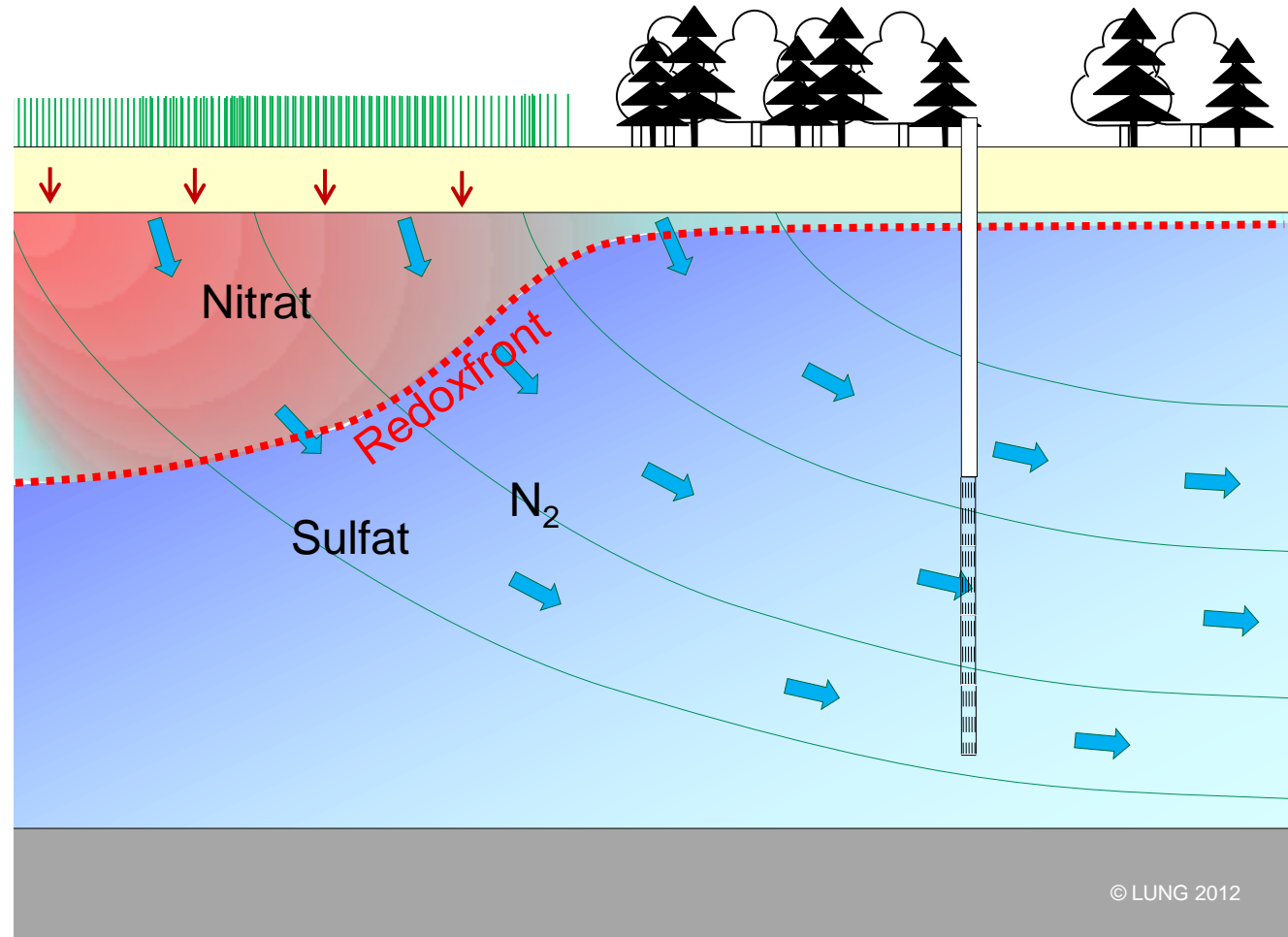


Amorphes, also leicht lösliches Eisenmonosulfid an einem Quarzkorn unter dem Rasterelektronenmikroskop



# Anstieg und Transport des Sulfats

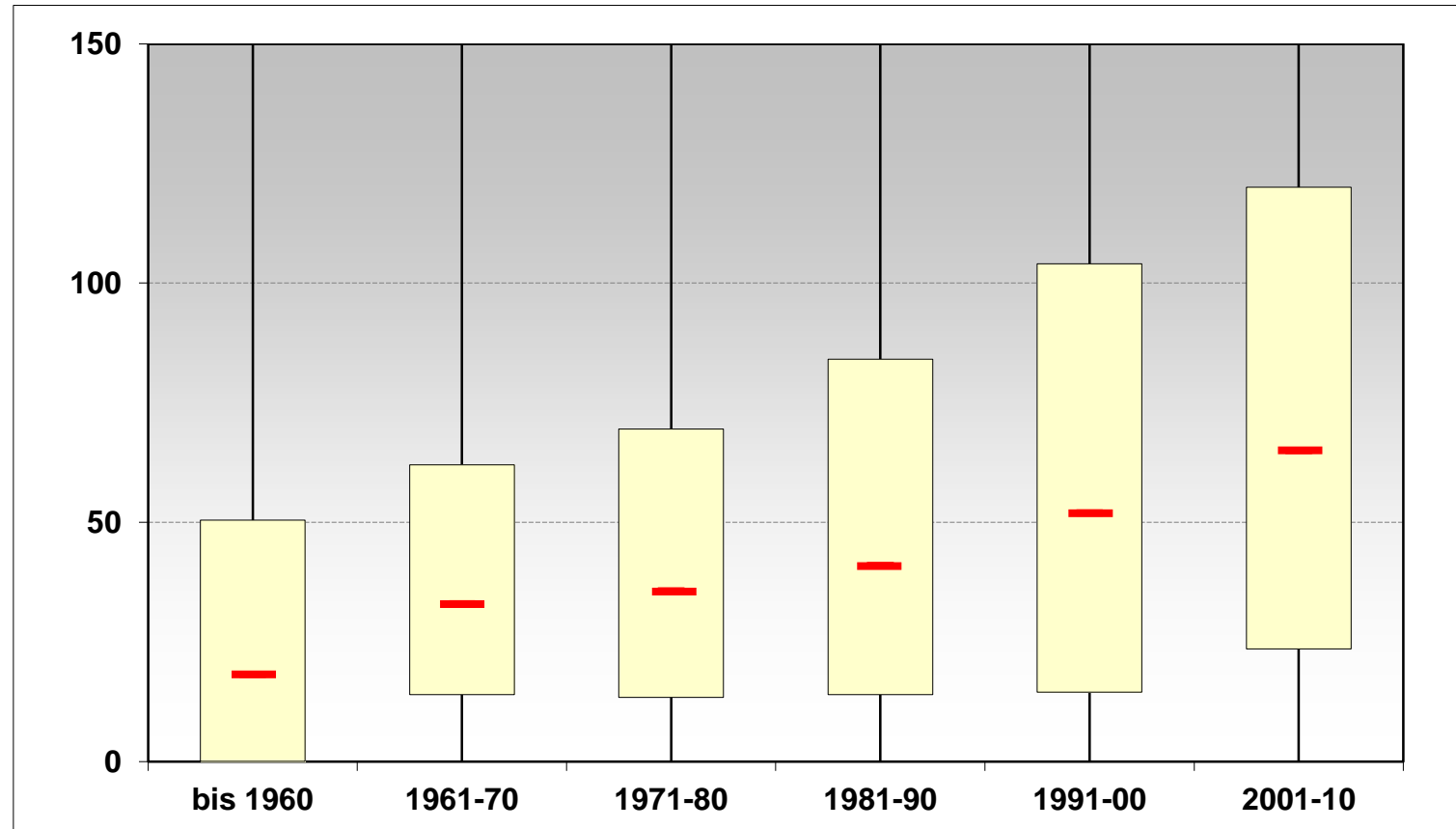
Das neu gebildete Sulfat wird mit dem Grundwasserabstrom weiter verfrachtet und gelangt so in die Förderbrunnen.



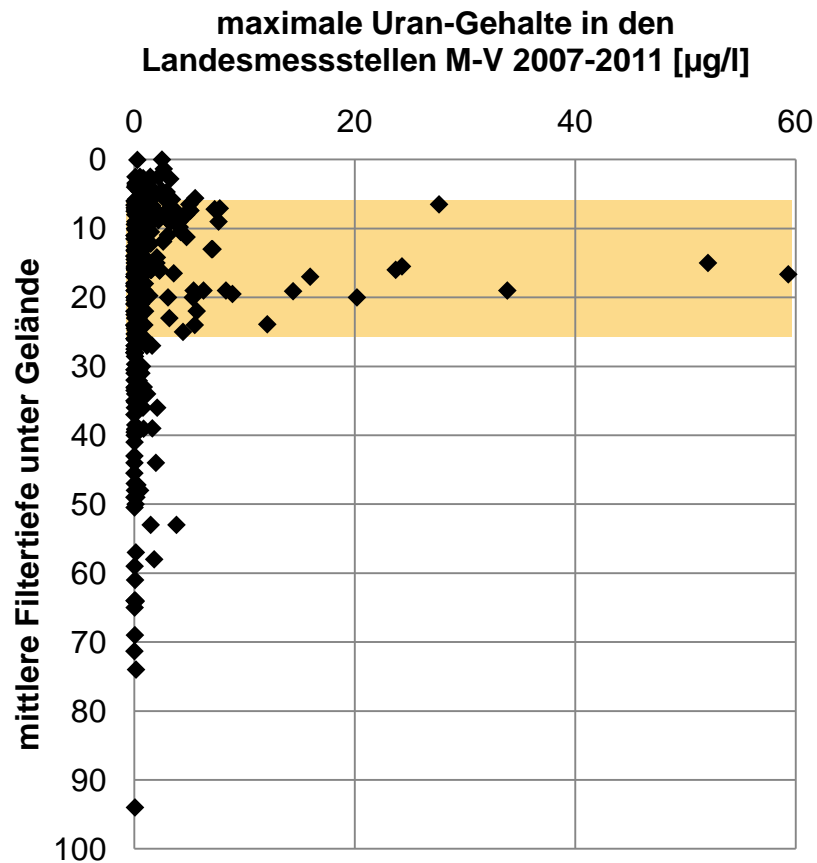
# Entwicklung der Sulfatgehalte in M-V

Die Auswertung sämtlicher im Archiv des LUNG MV verfügbaren Sulfatwerte aus Grundwasser zeigt einen ständigen, langsamen Anstieg des Medianwertes.

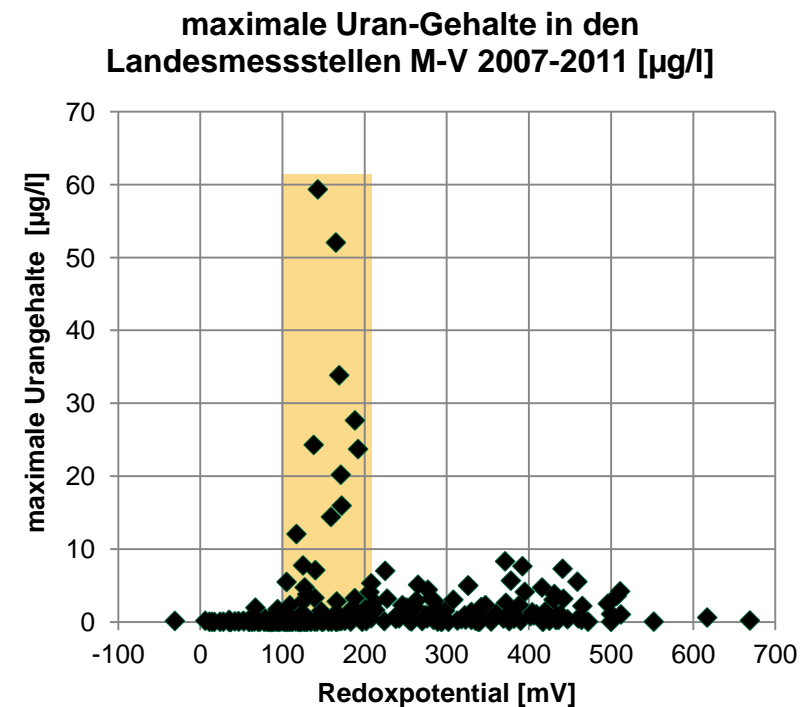
Sulfat - Medianwerte



## Tiefenabhängigkeit

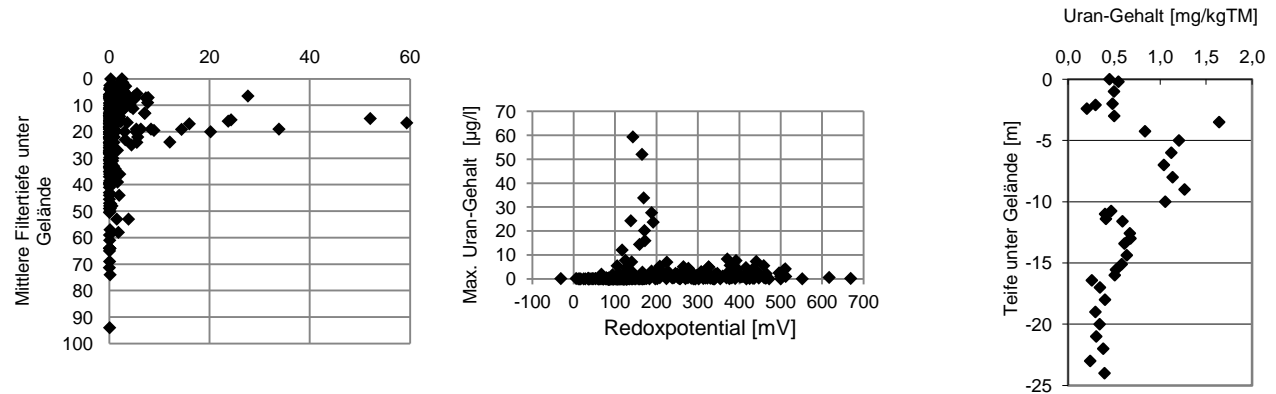
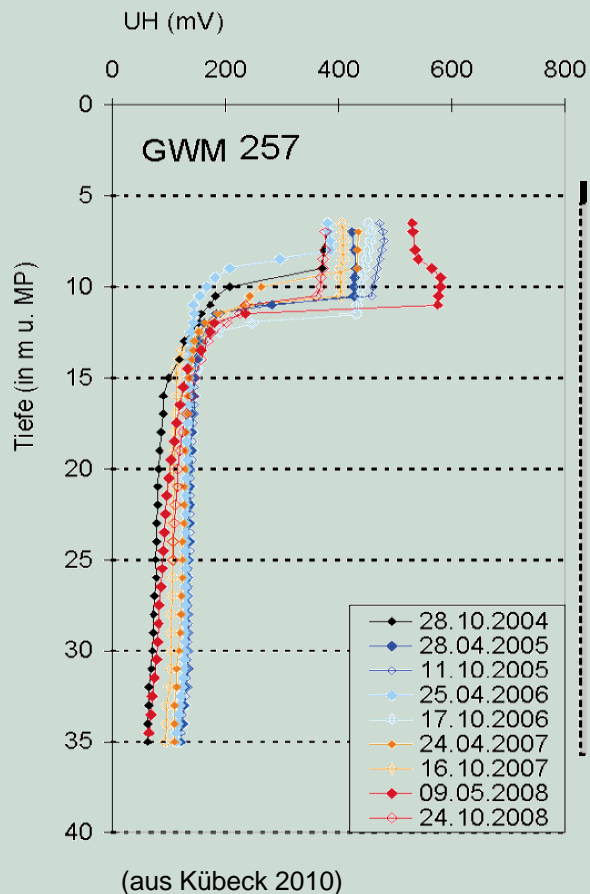


## Redoxabhängigkeit



# Arbeitshypothese: Starke Schichtung des Grundwassers

## Redox-Tiefenprofil (Beispiel)



## Kooperation mit der TU Clausthal

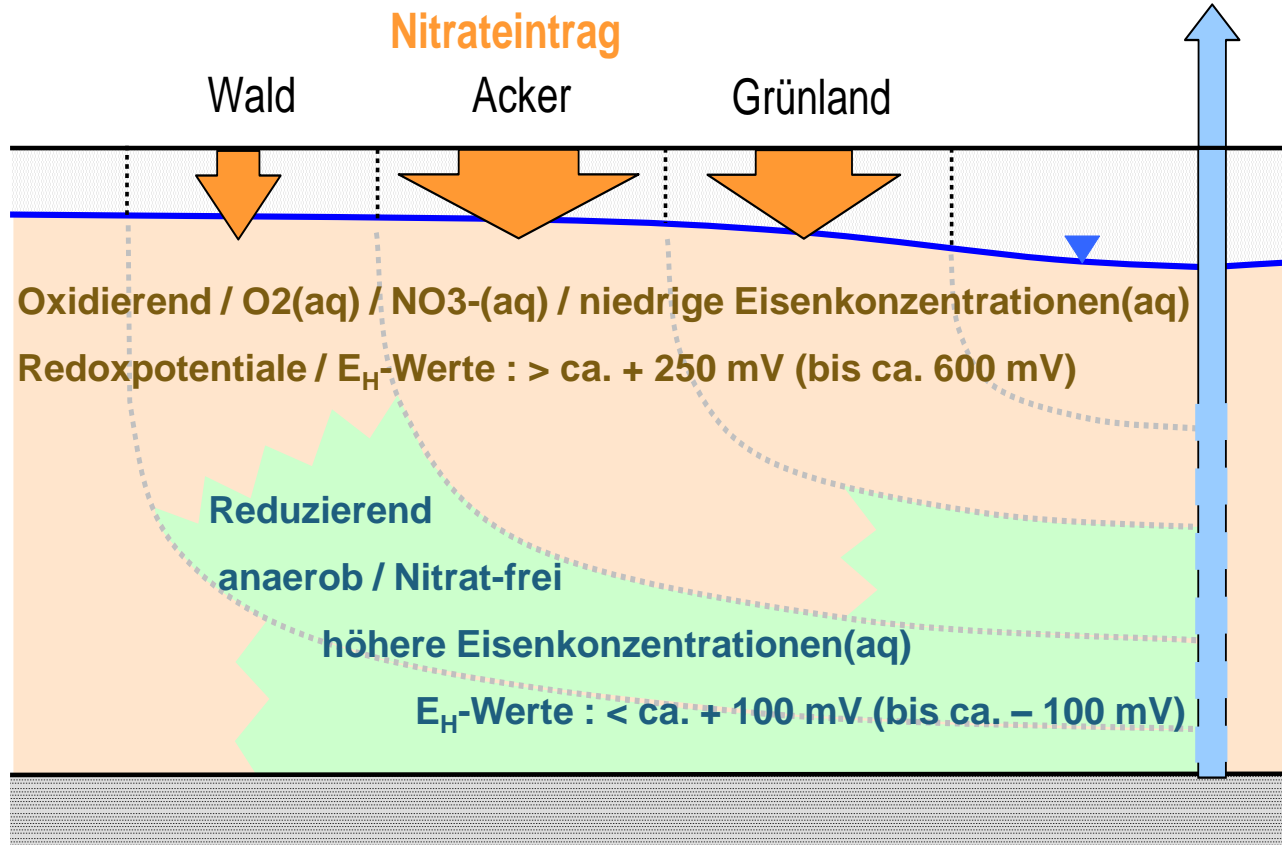
Hydrogeochemisches 3D-Stofftransportmodell:

Erste, vorläufige, rein generische Modellierung  
der Mobilisation/Demobilisation/Remobilisation  
von Uran (roll front)

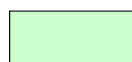
**roll front**



# Redox-abhängige Mobilität von Uran



**oxidierte Zone**  
nitratbelastetes GW  
Kein Nitratabbauvermögen



**reduzierte Zone**  
Kein Nitrat im GW, Nitrat-  
abbauvermögen noch vorhanden

## Modell-Annahmen:

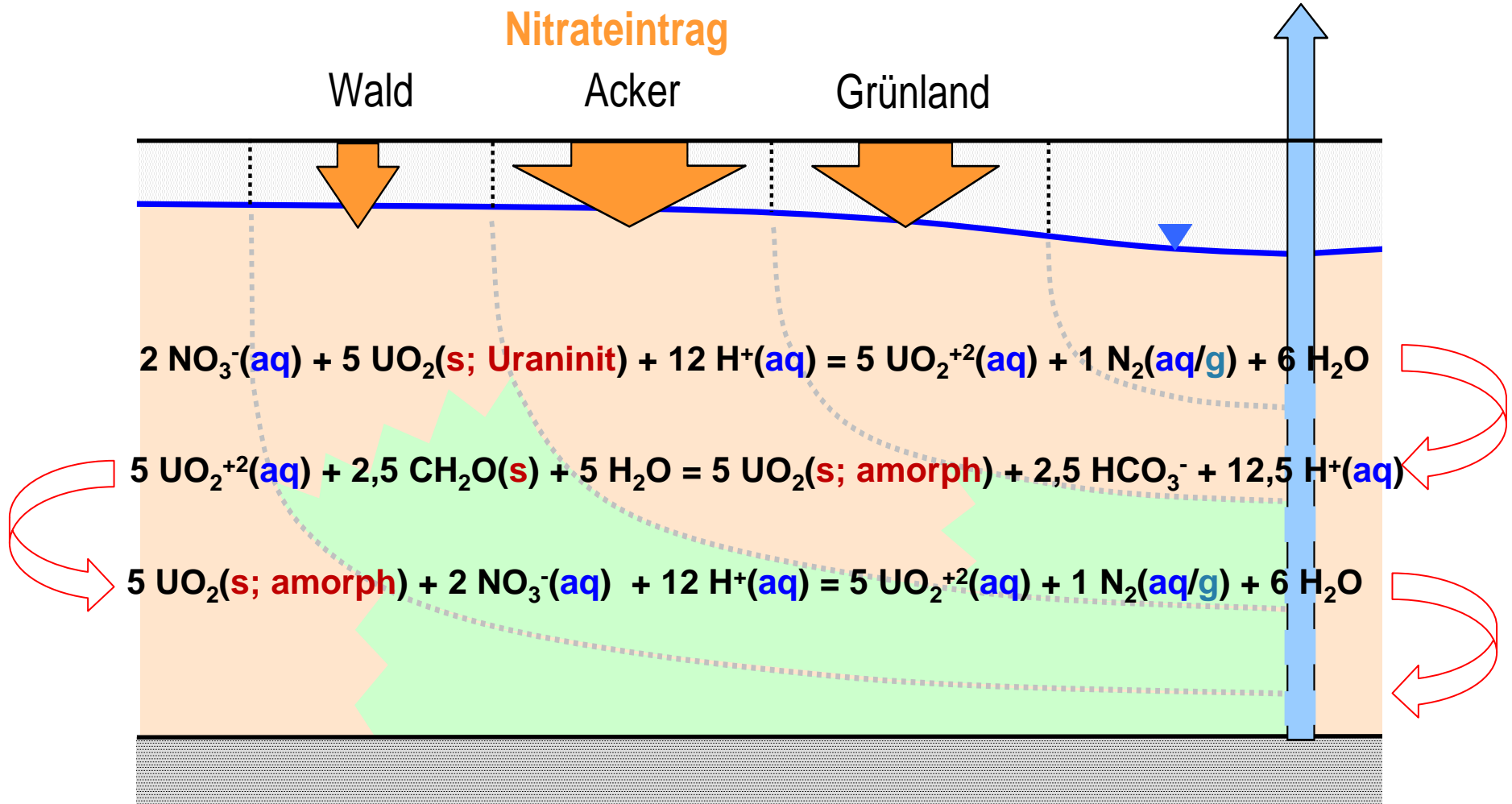
**Stoffdepot mit Uranphasen**  
(ca. 1 mg U/kg Feststoff)

**Stoffdepot ist geogen**  
(Uraninit;  $UO_{2(c)}$ ; U(IV) + ??)

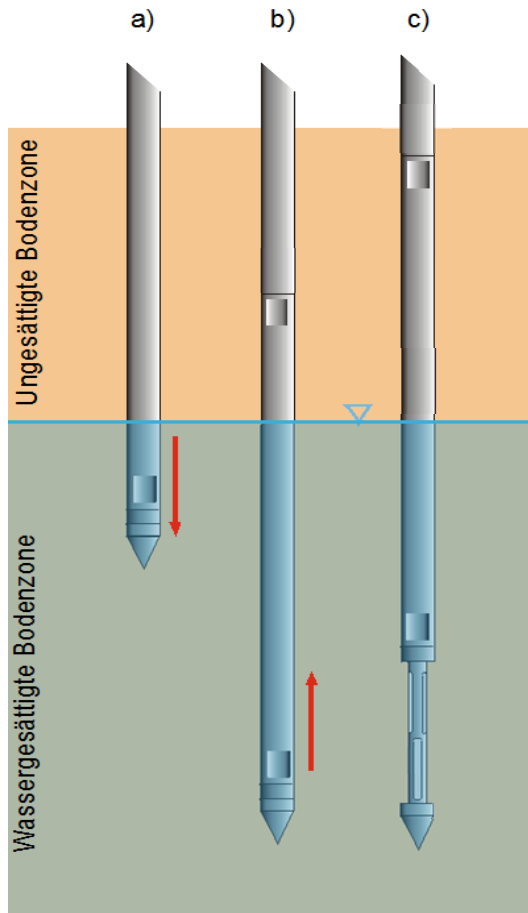
**Sicher nicht zu 100% im**  
**Grundwasser mobilisierbar**  
(Ansatz:  $\leq 10\%$ )

# Roll front:

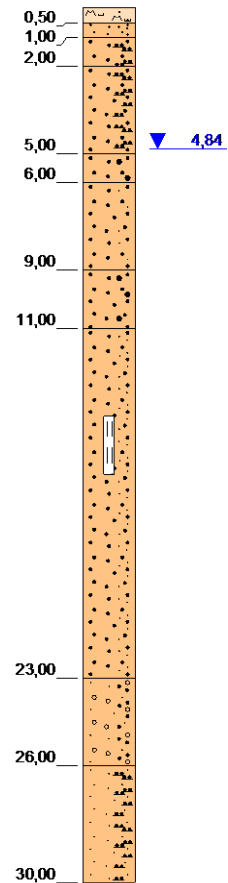
## Mobilisation/Demobilisation/Remobilisation von Uran bei der Redoxkonversion



## Tiefenabhängige Probenahme

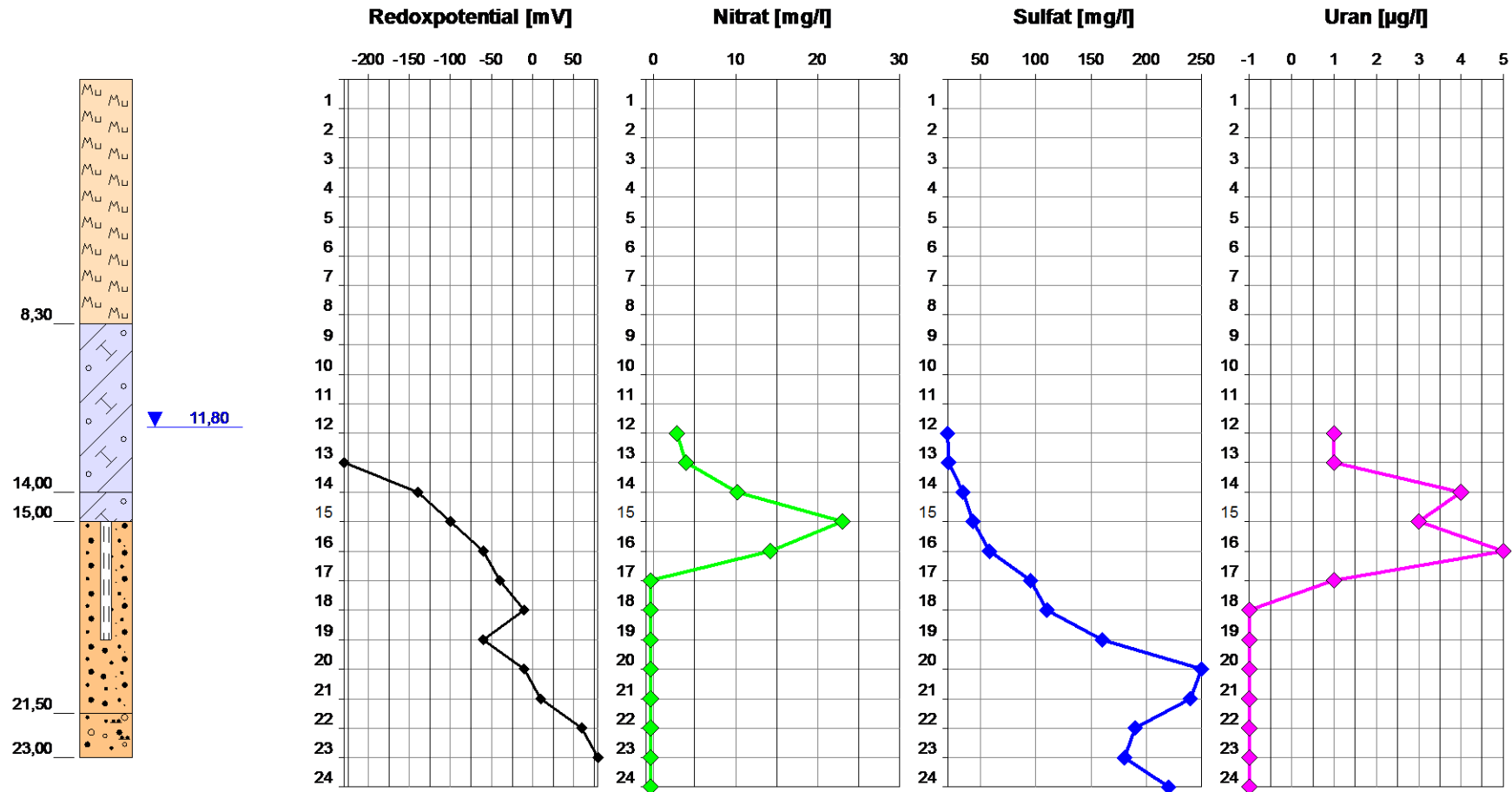


# Grundwassersondierung Schwerin Süd



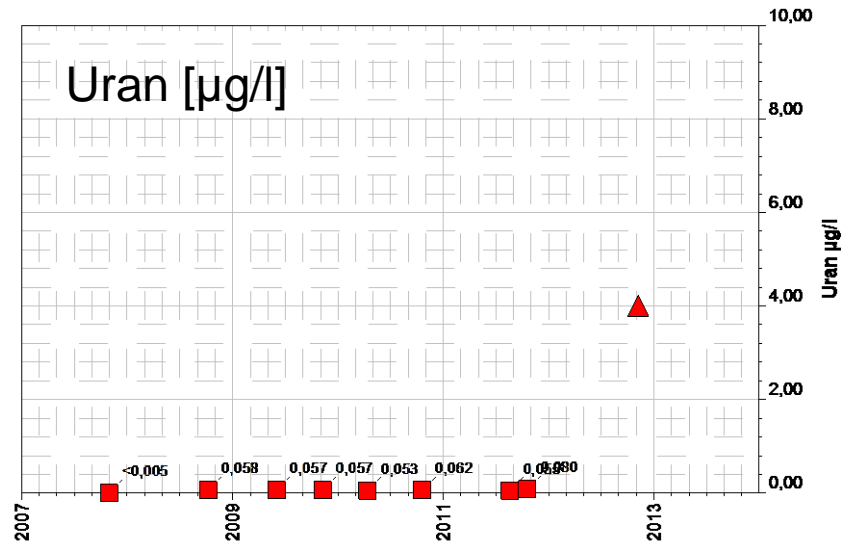
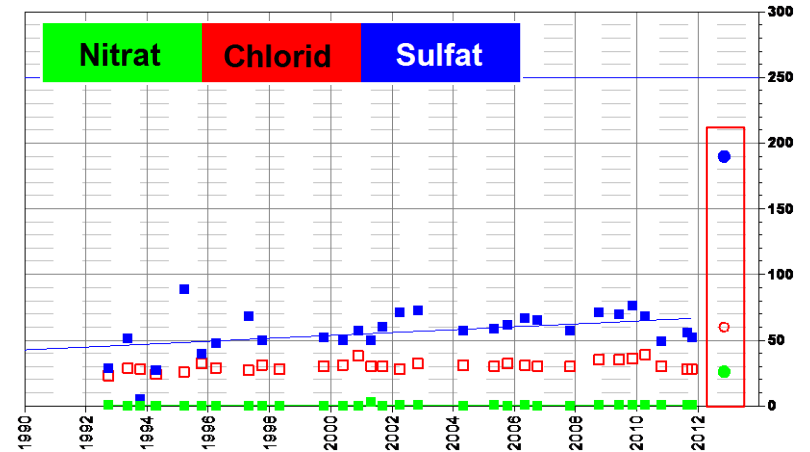
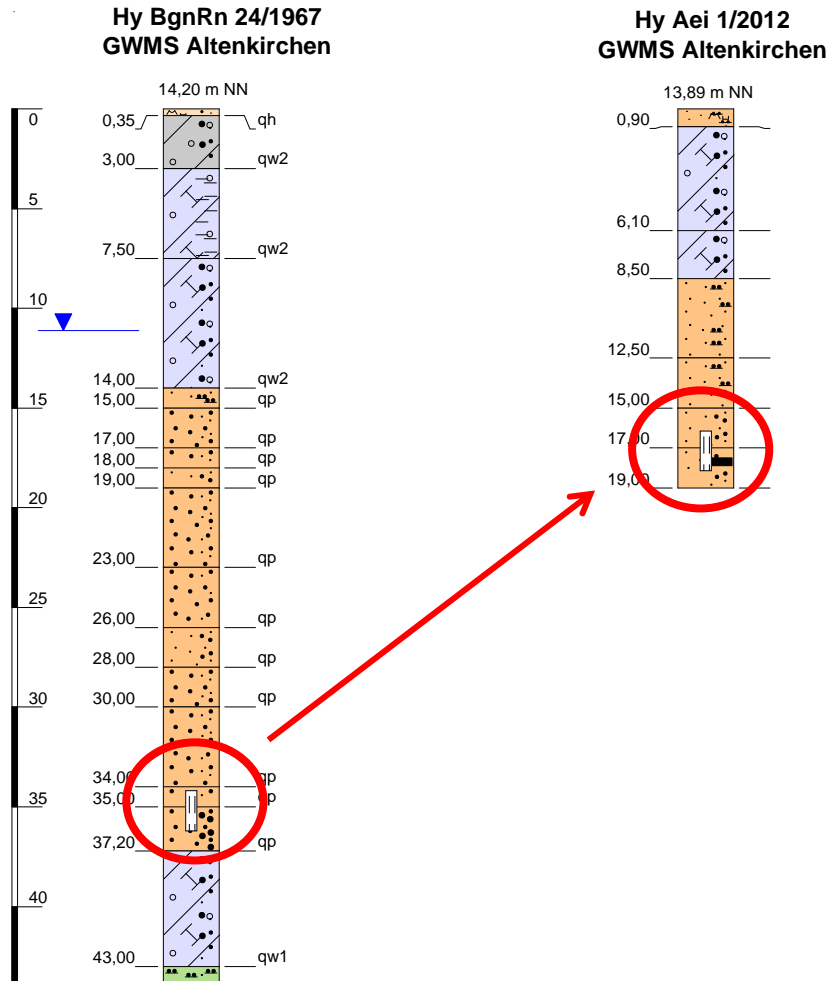
# Grundwassersondierung Tewswos

## GWMS Tewswos



# Ersatzneubau GWMS Altenkirchen (Dez. 2012)

## Änderung der Filterlage führt zu erhöhten Konzentrationen



# Gegenwärtige Befundsituation im Grundwasser in MV

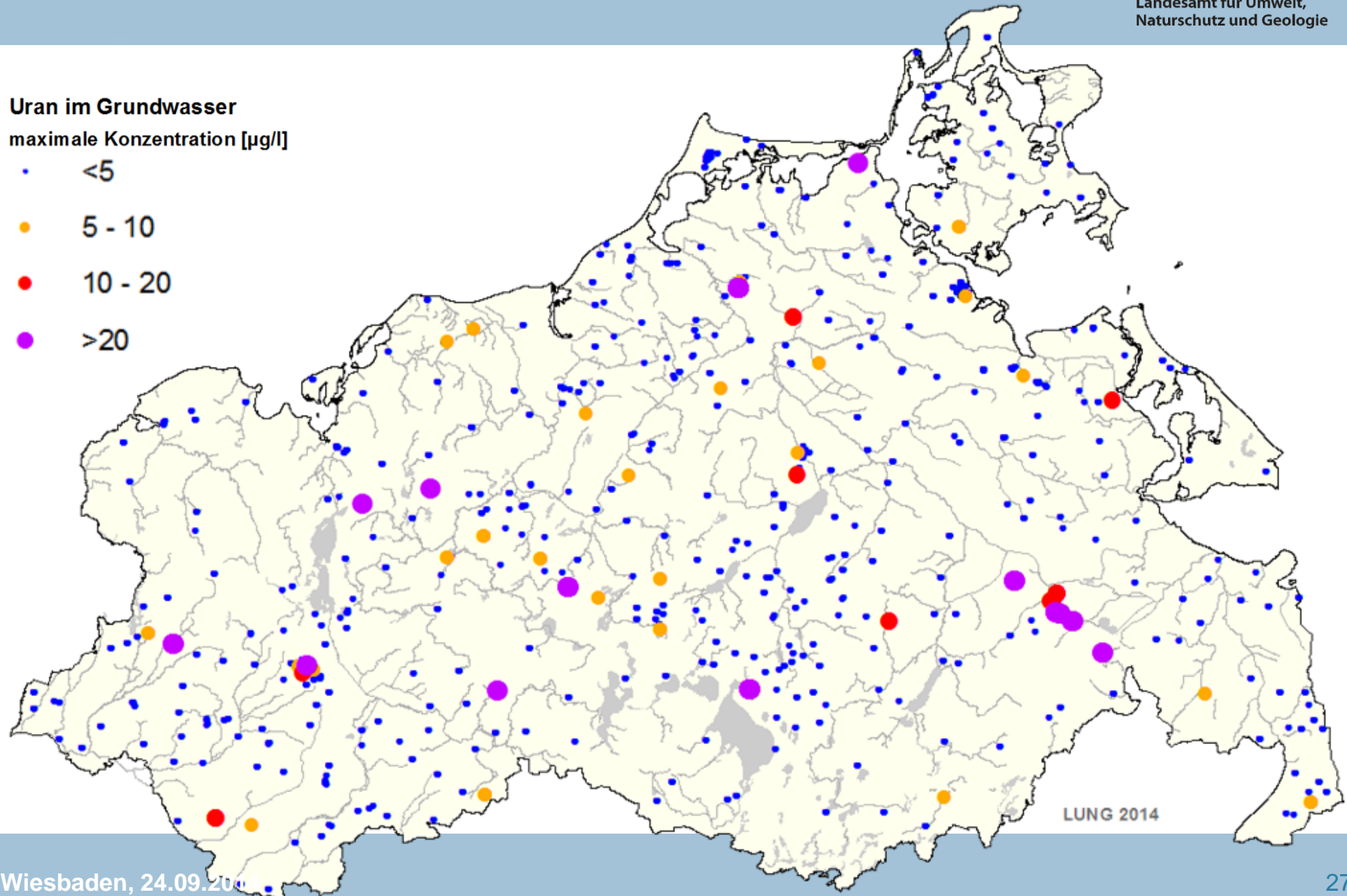
Uran im Grundwasser  
maximale Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

• <5

• 5 - 10

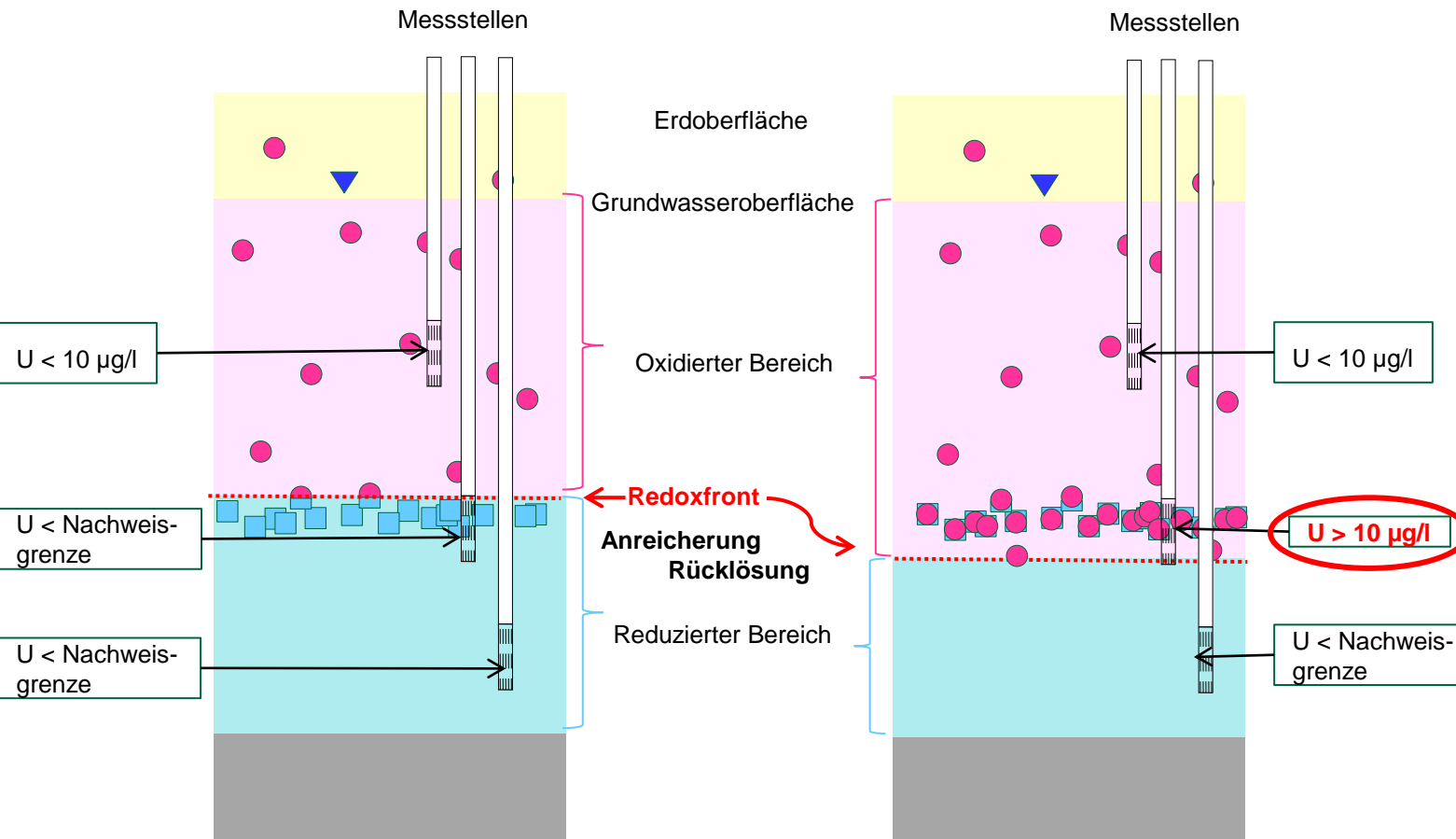
• 10 - 20

• >20



## Ausfällung

## Rüchlösung

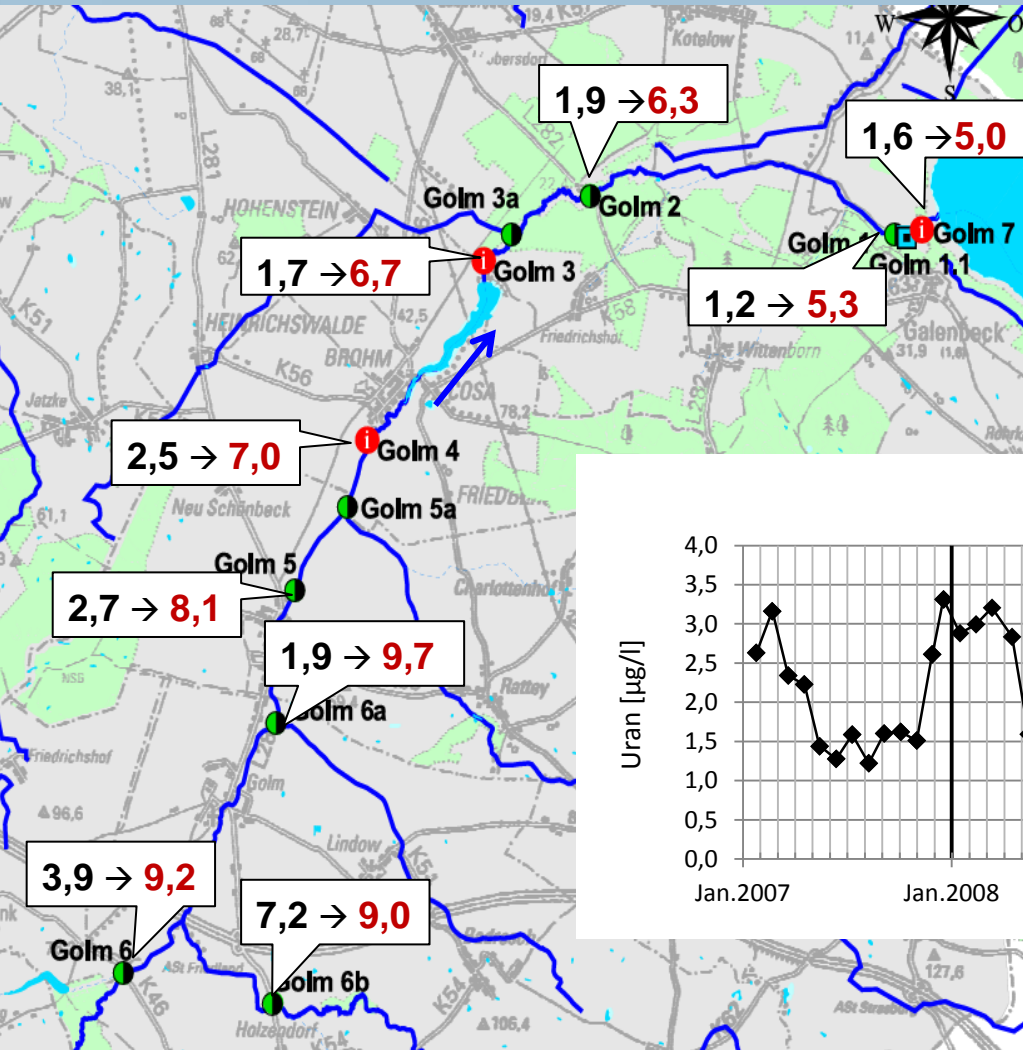


Im nebenstehenden Bild sind die beiden letzten Hauptreaktionen nach der Mobilisation des geogenen Uranminerals  $\text{UO}_2$  (s; Uraninit) dargestellt.

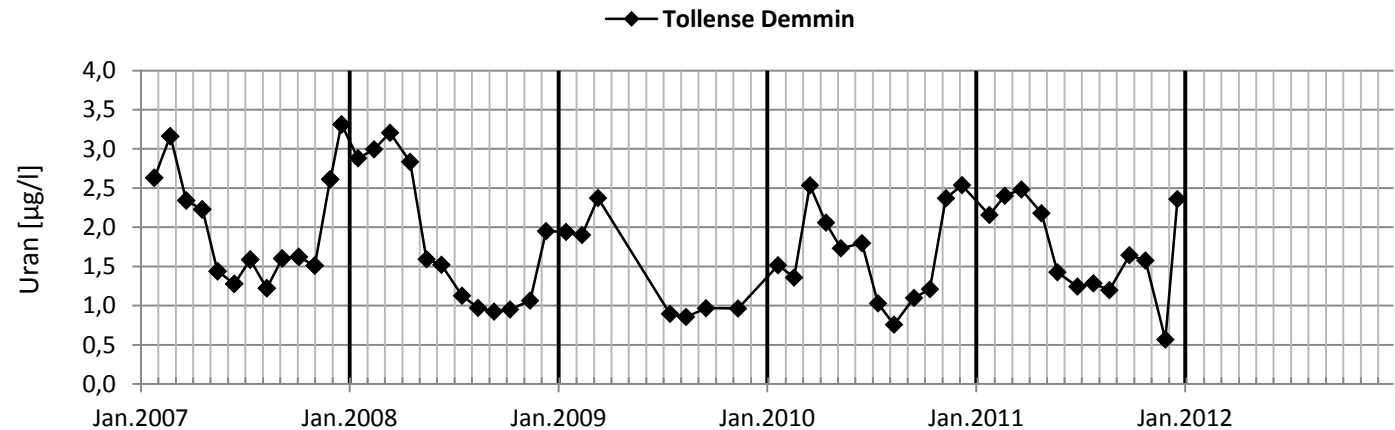
- die Ausfällung (Demobilisation) des im Wasser gelösten Urans ( $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$  ●)
- und die Rücklösung (Remobilisation) des amorphen Urandioxid ( $\text{UO}_2(\text{s}; \text{amorph})$  □)

mit der Anreicherung von Uran im Grenzbereich der Redoxfront in Bezug zu Uranbefunden in Grundwassermessstellen dargestellt.

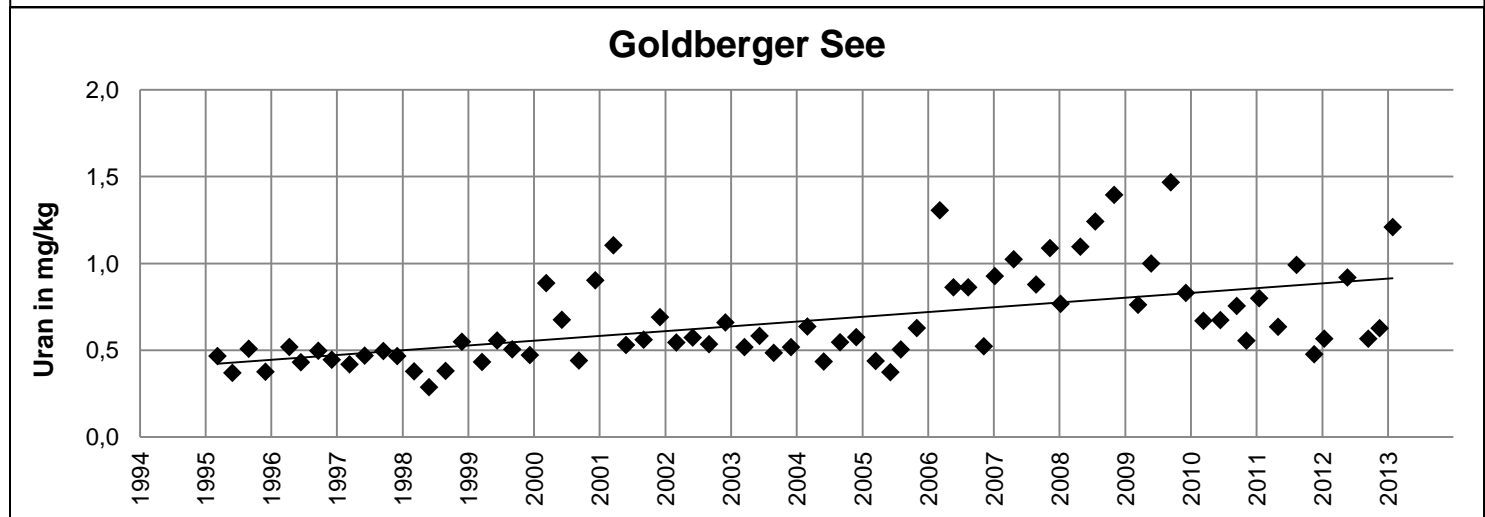
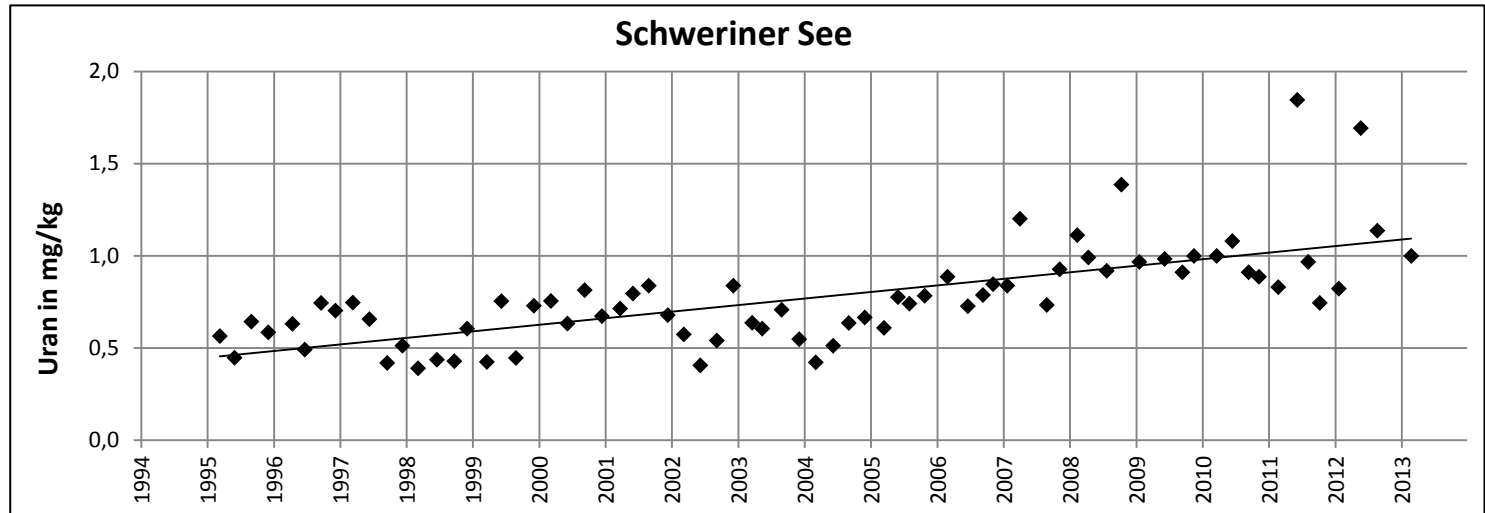




- Jahresgang
- Auswaschung des Bodens
- Pflanzenverfügbarkeit nicht gegeben



# Seesedimente: Zeitreihen



Datenquelle: Radioaktivitäts-  
überwachung des Landes  
(LUNG)

Entnahmestelle der  
Sedimentproben: Ufernähe

Seit vielen Jahren werden 12  
Seen, die alle im Laufe der  
Jahre langsam steigende  
Urankonzentrationen zeigen,  
regelmäßig beprobt.

(s. Kap. 2.4.2)

Zeit	1994 - 2013
n	882
MAX	1,99
MEDIAN	0,74

## Weitere Untersuchungen:

- Vertiefung der Feststoffanalytik  
(Kooperation mit der TU Clausthal  
und Uni Greifswald)
- Grundwassersondierungen
- Isotopenuntersuchungen



**Vielen Dank!**

**Fossile Uran-Roll Front im Sandstein**