

## Sequenzielle Extraktion von Sedimenten am Standort Retz (Niederösterreich) zur Charakterisierung der Mobilität von Uran in Grundwässern

GERHARD HOBIGER<sup>1</sup>, DANIEL ELSTER<sup>1</sup>, GERHARD SCHUBERT<sup>1</sup>, FRANKO HUMER<sup>2</sup> & RUDOLF PHILIPPITSCH<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, 1030 Wien. gerhard.hobiger@geologie.ac.at; daniel.elster@geologie.ac.at; gerhard.schubert@geologie.ac.at

<sup>2</sup> Umweltbundesamt GmbH, Grundwasser, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien. franko.humer@umweltbundesamt.at

<sup>3</sup> (pensioniert) ehem. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus, Abteilung IV/3: Nationale und internationale Wasserwirtschaft, Marxergasse 2, 1030 Wien.

Im Rahmen der österreichweiten Überwachung der Grundwasserkörper nach der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV; BGBl. II Nr. 479/2006 i.d.g.F.) und in Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; RL 2000/60/EG) wurde erstmals in den Jahren 2013 und 2014 Uran im Grundwasser untersucht. Hierbei wurden lokale Überschreitungen des Trinkwassergrenzwertes für Uran von mehr als 15 µg/l in mehreren Bundesländern festgestellt. Oft treten diese Überschreitungen in Zusammenhang mit kristallinen

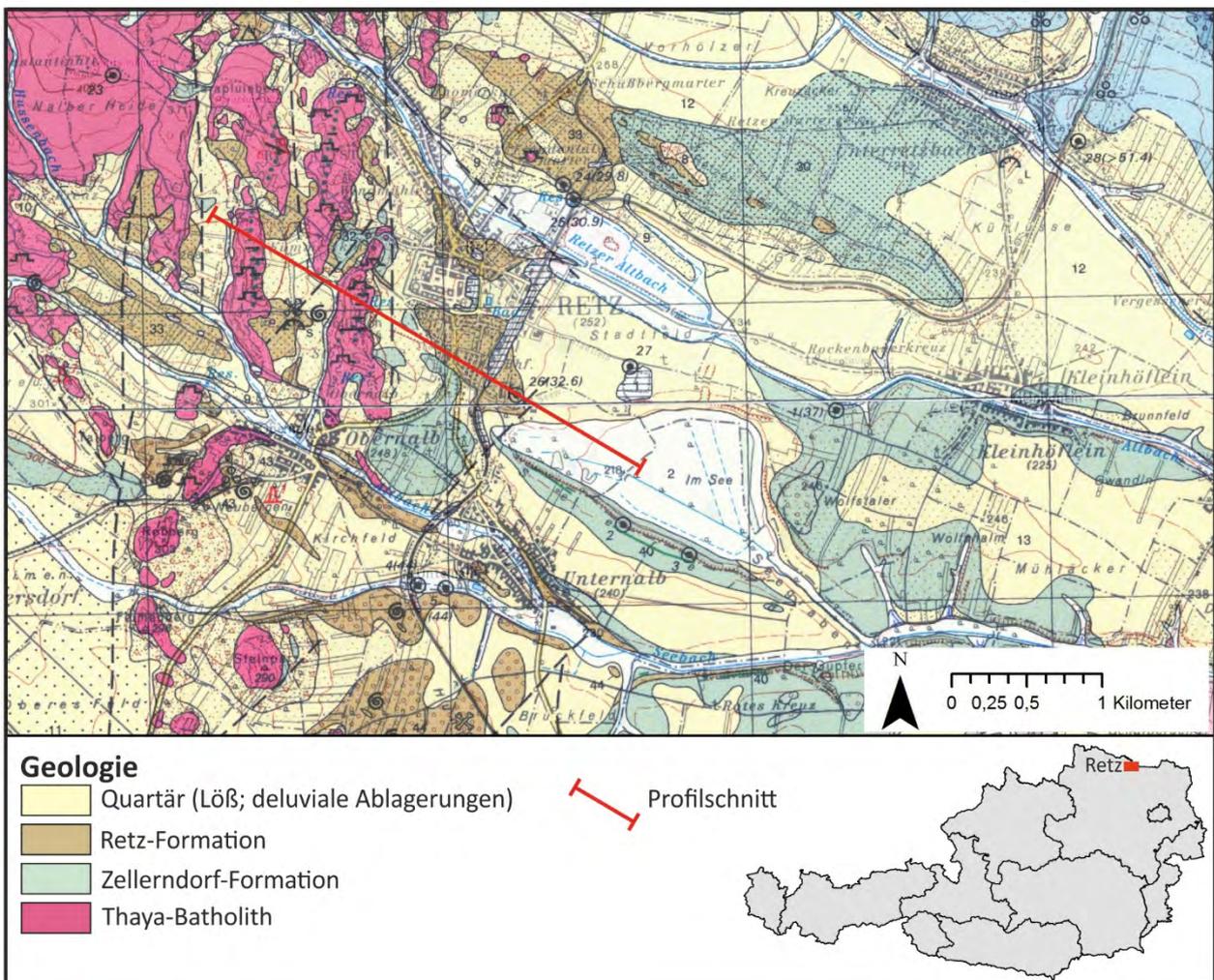


Abb. 1: Standort Retz. Auszug aus ROETZEL et al. (1999). Geologischer Profilschnitt, siehe Abbildung 2.

Standorten auf, allerdings häufen sie sich in Niederösterreich (Retz) und im Burgenland (Seewinkel) auch in Porengrundwasserleitern. In zahlreichen Gebieten, in denen erhöhte Urankonzentrationen im Grundwasser festgestellt wurden, gibt es jedoch nur wenige Informationen, die eine Beurteilung der geochemischen Mobilität in den lokalen hydrogeologischen Settings möglich machen. In dem dreijährigen Forschungsprojekt „Uran im Grundwasser“, beauftragt vom Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT) sowie den Bundesländern Burgenland, Kärnten, Niederösterreich, Steiermark und Tirol, werden ausgewählte Standorte in Österreich untersucht. Der Abschluss des Projektes ist für Ende 2019 vorgesehen (Projektleitung: Umweltbundesamt, Kooperationspartner: Geologische Bundesanstalt, Universität Salzburg, Universität Wien, Universität für Bodenkultur Wien, Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH).

Geogen kommt Uran in der Erdkruste zu 2–4 g/t vorwiegend in akzessorischen Mineralen in Granitoiden vor. Die Geochemie des Urans wird durch die vier- und sechswertige Form beherrscht. Durch stark reduzierende Verhältnisse wird das Gleichgewicht zur wasserunlöslichen vierwertigen Stufe verschoben. Hingegen im oxidierenden Milieu ist die wasserlösliche sechswertige Stufe vorherrschend. Hierbei kommt es meist zur Komplexbildung, z.B. mit Karbonaten. Im Gegensatz dazu kann Uran auch anthropogen durch mineralische Düngemittel in den Boden eingebracht werden. In Österreich wurde ein Eintrag über Düngemittel allerdings noch nie festgestellt.

In diesem Beitrag sollen Ergebnisse im Bereich von Retz im nördlichen Niederösterreich erläutert werden. In der Stadtgemeinde Retz wurden im näheren Einzugsgebiet einer großen Trinkwasserversorgungsanlage erhöhte Urangelhalte festgestellt (Abb. 1). Die Urangelhalte in den Entnahmebrunnen können bis über 120 µg/l erreichen, sodass das Grundwasser für die Nutzung als Trinkwasser speziell aufbereitet werden musste. In Retz herrschen besondere hydrogeologische Verhältnisse vor. Die Wasserentnahmebrunnen befinden sich im Randbereich der Böhmisches Masse (Thaya-Batholith), der Grundwasserleiter wird aus der Retz-Formation (oberes Eggenburgium) gebildet. Diese umfasst siltige Mittel- bis Feinsande, z.T. mit Grobsand- und Feinkieslagen und Granitgeröllen, die in einem küstennahen Ablagerungsmilieu (ROETZEL, 1999) sedimentiert wurden. In Richtung des Molassebeckens im Südosten überlagern feinklastische Sedimente der Zellerdorf-Formation die Retz-Formation und agieren als Wasserstauer bzw. führen zu gespannten und artesischen Grundwasserverhältnissen (Abb. 2). Das Brunnenfeld der Wasserversorgung von Retz befindet sich in einem Übergangsbereich zwischen oxischen Verhältnissen (Retzer Sande) hin zu anoxischen Verhältnissen gegen

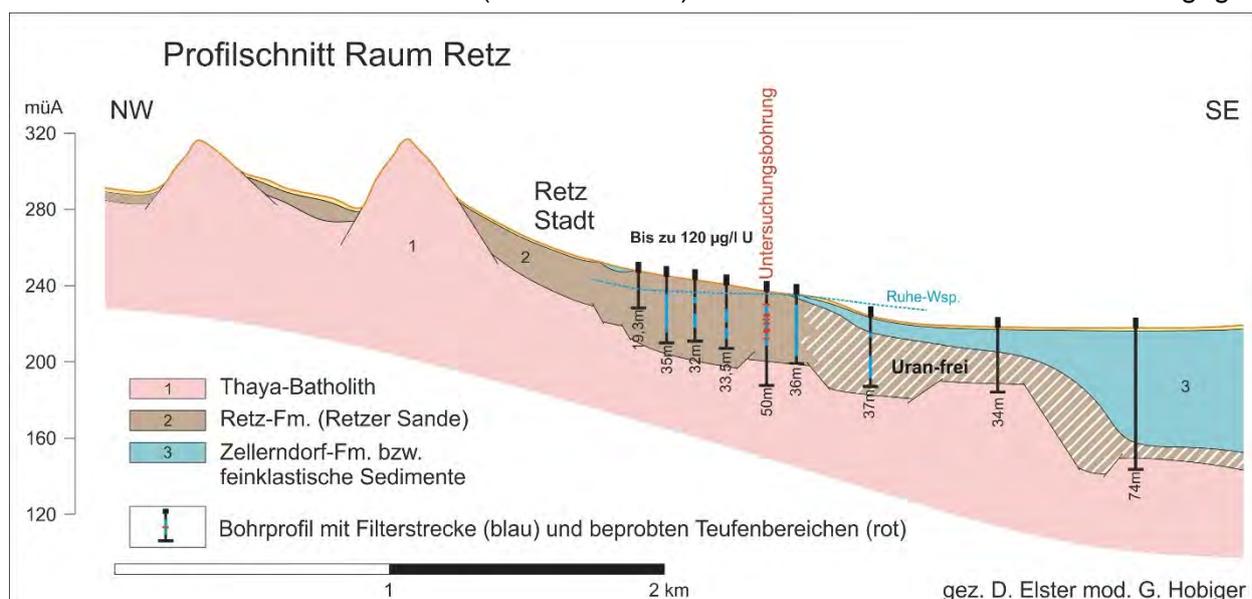


Abb. 2: Geologischer Profilschnitt im Raum Retz mit der Lage der Untersuchungsbohrung im Abstrom der Wasserentnahmen und den jeweils beprobten Teufenbereichen; Geologie nach ROETZEL et al. (1999), Bohrungen nach den Unterlagen im Archiv der FA Hydrogeologie und Geothermie; Uran-frei bezieht sich auf den geringen Urangelhalt im gespannten Grundwasser, hier herrschen anoxische Bedingungen vor.

Südosten (Abb. 2). Dementsprechend ist nach derzeitigem Wissensstand davon auszugehen, dass die geochemische Mobilität von Uran im lokalen Setting maßgeblich von Redox-Prozessen gesteuert wird.

In diesem Artikel werden sequentielle Extraktionsversuche mit Fokus auf Uran vorgestellt, die an einem Bohrkern (Abb. 3) im Übergangsbereich von oxischen zu anoxischen Verhältnissen im Raum Retz durchgeführt wurden. Die Lokalität der Untersuchungsbohrung ist in Abbildung 2 dargestellt.

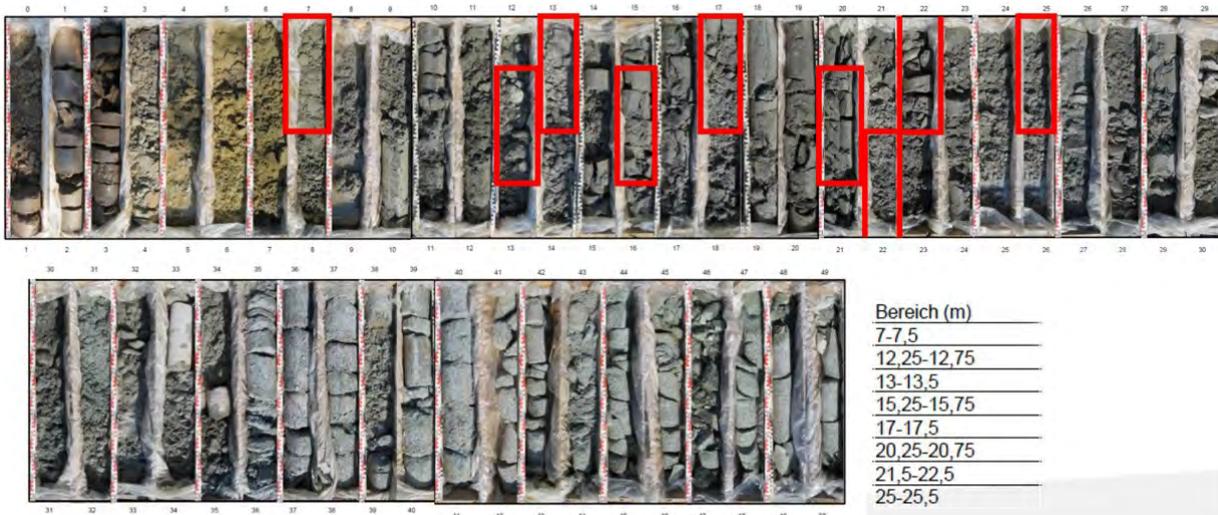


Abb. 3: Bohrkern der Untersuchungsbohrung. Rote Rahmen markieren die Untersuchungsbereiche mittels sequentieller Extraktion. Für genauere Informationen, siehe Text (Quelle: M. Gmeindl, Büro Niederbacher).

Als Methode für die sequentielle Extraktion von Uran wurde das Verfahren nach PERCIVAL (1990), modifiziert von SCHÖNWIESE (2007), verwendet (Tab. 1). Bei dieser Methode wird Uran über ein fünfstufiges Verfahren extrahiert, wobei die selbe Probe mit zunehmend aggressiveren Lösungen versetzt wird. Bei jeder Phase werden unterschiedliche Bindungsformen von Uran gelöst. Zusätzlich wurde von den Sedimenten aus den relevanten Bereichen noch ein Vollaufschluss mit HF/HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> gemacht (Phase 5 in Tabelle 1), es folgte eine Untersuchung per Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) und eine Bestimmung der Urangelte per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion aus den Bohrkernproben sind in Abbildung 4 dargestellt und die Ergebnisse der RFA und ICP-MS Analysen in Tabelle 2.

<b>Phase 1</b>	Extraktion mit Natriumacetat (NaOAc)	Karbonate und adsorbierte Phasen	adsorptiv gebunden, leicht löslich oder in Karbonaten (außer Siderit) enthalten
<b>Phase 2</b>	Extraktion mit Wasserstoffperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) und Natriumcarbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Uraninit und organische Phasen	in organischer Substanz oder in Sulfiden gebunden

<b>Phase 3</b>	Hydroxylaminhydrochlorid (NH <sub>2</sub> OHHCL) und Salzsäure (HCl)	Amorphe Eisen-Phasen	an Fe-Oxid-Hydroxid gebunden (amorphe Substanzen)
<b>Phase 4</b>	Tri-Nacitrat-dihydrat und Na-dithionit	Kristalline Eisen-Phasen	an Fe-Oxide gebunden (kristalline Substanzen)
<b>Phase 5</b>	Vollaufschluss HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> und HF	Residualphase	in Silikaten und akzessorischen Mineralen gebunden

Tab. 1: Leachingverfahren nach PERCIVAL (1990), modifiziert von SCHÖNWIESE (2007). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

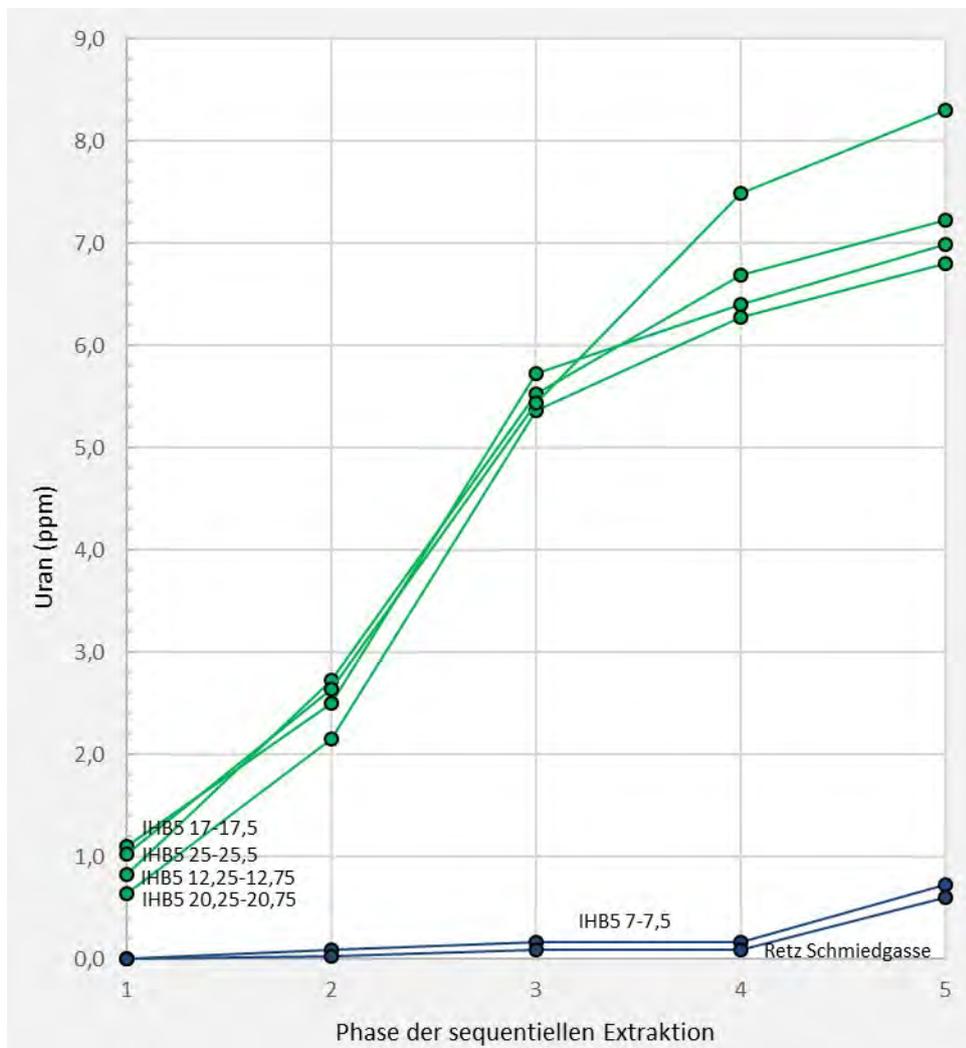


Abb. 4: Dieses Diagramm zeigt die kumulative Lösung von Uran (ppm) bei der sequentiellen Extraktion in fünf Phasen. In den untersuchten Bereichen (ausgewählte rote Rahmen in Abbildung 3) des Bohrkernprofils von 7–7,5 m wird Uran erst in Phase 5 gelöst, während es in den untersuchten Bereichen von 17–25,5 m hauptsächlich in den Phasen 2, 3 und 4 zur Lösung kommt.

Die Ergebnisse zeigen, dass Uran in den ausgewählten Bereichen zwischen 17 und 25,5 m des Bohrkerns – hier herrschen reduzierende Bedingungen vor – hauptsächlich in den Phasen 2, 3

und 4 gelöst wird (Tab. 1, Abb. 4). Im Bereich 7–7,5 m liegen hingegen oxische Bedingungen und geringe Urankonzentrationen vor. Bei dieser Probe wird Uran erst in der Phase 5 gelöst. Dies ist mit einer ebenfalls untersuchten Sandprobe aus dem Retzer Kellersystem im Bereich des Ortzentrums vergleichbar.

Untersuchungsbohrung												
		7,00–7,50 m unter GOK	12,25–12,75 m unter GOK	13,00–13,50 m unter GOK	15,25–15,75 m unter GOK	17,00–17,50 m unter GOK	20,25–20,75 m unter GOK	21,50–22,50 m unter GOK	25,00–25,50 m unter GOK	Retzer Kellersystem		
SiO <sub>2</sub>	RFA	%	88	69	84	81	67	81,6	79	57	89	
TiO <sub>2</sub>			0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			6,1	5,8	5,9	6,6	6,3	6,6	6,6	5,8	6,5	5,1
FeO			0,8	1,4	0,8	0,9	1,1	1	0,7	1,1	1,1	0,7
MnO			< 0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	< 0,01
MgO			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
CaO			0,4	12,6	3,1	4,1	13,4	3	7,4	19,5	0,4	0,4
Na <sub>2</sub> O			1,3	1,2	1,3	1,5	1,3	1,6	1,3	1,6	1,6	1,2
K <sub>2</sub> O			2,2	1,7	2,1	2,2	2	2	1,7	1,9	2	2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
SO <sub>3</sub>			0,03	1,12	0,49	0,63	0,84	0,99	0,99	0,34	0,82	0,04
H <sub>2</sub> O			0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
CO <sub>2</sub>			0,2	5,8	1,5	2	6,7	2,3	2,8	11	0,1	0,1
Summe												
			99,8	99,3	99,5	99,2	99,1	99,5	99,4	99,8	99,3	
As	RFA	ppm	< 1	2	< 1	< 1	2	7	< 1	< 1	< 1	
Ba			416	370	444	452	452	379	411	447	405	
Cd			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ce			9	17	10	12	15	16	9	41	9	
Co			4	5	4	4	4	5	4	4	4	
Cr			15	34	18	53	30	16	222	31	14	
Cs			5	6	6	7	6	6	4	6	5	
Cu			2	5	3	3	4	4	5	4	3	
Ga			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
La			4	11	4	6	7	9	5	23	3	
Li			12	13	12	13	13	15	11	11	11	
Mo			< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1	
Nb			5	6	5	5	5	6	5	4	5	
Nd			4	9	6	8	7	8	6	18	6	
Ni			3	10	6	6	7	8	7	11	5	
Pb			16	5	8	8	7	14	4	7	33	
Rb			68	71	69	70	84	66	62	84	61	
Sb	< 1	3	1	1	3	< 1	2	3	< 1			
Sc	5	9	6	7	8	6	7	7	5			
Sr	88	372	160	167	414	189	274	781	90			
Tb	6	5	5	5	5	5	5	6	5			
U	ICP-MS		0,7	7,2	2,6	3,7	7,0	6,8	3,4	8,3	0,6	
V	RFA		26	42	25	24	33	27	30	38	23	
Y		6	8	5	7	9	7	4	8	5		
Zn		16	31	18	19	24	26	19	28	16		
Zr		58	135	49	60	74	73	52	63	38		

Tab. 2: Geochemische Analysen ausgewählter Teufenbereiche der Untersuchungsbohrung (Analytik: FA Geochemie der Geologischen Bundesanstalt).

### **Literatur**

- PERCIVAL, J. (1990): Clay mineralogy, geochemistry and partitioning of uranium within the alteration halo of the Cigar Lake Uranium Deposit Saskatchewan. – Dissertation, Carleton University, Ottawa.
- ROETZEL, R. (1999): Geologische Karten ÖK 9 Retz und ÖK 22 Hollabrunn: Geogenes Naturraumpotential der Bezirke Horn und Hollabrunn: 3.–7. Mai 1999, Retz. – 366 S., Geologische Bundesanstalt, Wien.
- ROETZEL, R., FUCHS, G., BATIK, P. & CTYROKY, P. (1999): Geologische Karte der Republik Österreich 1:50.000, Blatt 9 Retz. – Geologische Bundesanstalt, Wien.
- SCHÖNWIESE, D. (2007): Untersuchungen eines Uranvorkommens in der Oberpfalz auf Eignung als Natürliches Analogon für das Verhalten radioaktiver Elemente im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers. – Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 146 S., Braunschweig.

### **Rechtsmaterialien**

- Gewässerzustandsüberwachungsverordnung (GZÜV; BGBl. II Nr. 479/2006 i.d.g.F.): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Überwachung des Zustands von Gewässern.
- Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; RL 2000/60/EG): Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. ABl. Nr. L 327. Geändert durch die Entscheidung des Europäischen Parlaments und des Rates 2455/2001/EC. ABl. L 331, 15/12/2001.