

# Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz

## Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser – Vorhaben 3607S04552

Auftragnehmer:

IAF - Radioökologie GmbH, Dresden

FUGRO-HGN GmbH, Magdeburg

H. Hummrich

H. Schulz

K. Flesch

R. Gellermann

Das Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) durchgeführt.

Dieser Band enthält einen Ergebnisbericht eines vom Bundesamt für Strahlenschutz im Rahmen der Ressortforschung des BMU (UFOPLAN) in Auftrag gegebenen Untersuchungsvorhabens. Verantwortlich für den Inhalt sind allein die Autoren. Das BfS übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung ganz oder teilweise vervielfältigt werden.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der des BfS übereinstimmen.

**BfS-RESFOR-36/10**

Bitte beziehen Sie sich beim Zitieren dieses Dokumentes immer auf folgende URN:  
**urn:nbn:de:0221-201009203236**

Salzgitter, September 2010

# IAF - Radioökologie GmbH Dresden

Karpatenstraße 20  
01326 Dresden

Telefon: (0351) 26330-12  
Fax: (0351) 26330-22  
E-Mail: schulz@iaf-dresden.de

## Abschlussbericht

für das Vorhaben StSch 3607S04552

### **Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser**

**Auftraggeber:** Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
(BMU), vertreten durch das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS)

**Auftragnehmer:**

IAF - Radioökologie GmbH  
Karpatenstraße 20  
01326 Dresden

FUGRO-HGN GmbH  
(Niederlassung Magdeburg)  
Lübecker Str. 53 - 63  
39164 Magdeburg

**Bearbeiter:** Dr. H. Hummrich  
Dr. habil. H. Schulz  
Dr. K. Flesch  
Dr. habil. R. Gellermann

Dresden, den 28.2.2009

Dr. habil. Hartmut Schulz  
Geschäftsführer

Geschäftsführer:  
Dr. rer. nat. habil.  
Hartmut Schulz

Bankverbindung: HypoVereinsbank Dresden  
BLZ 85020086  
Konto-Nr.:5360179429

Handelsregister:  
HRB 9185  
Amtsgericht Dresden

## Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Aufgabenstellung .....	23
1.1	Veranlassung .....	23
1.2	Aufgabenstellung .....	24
2	Charakterisierung der Probenmaterialien .....	27
2.1	Probenkategorien.....	27
2.2	Dokumentation des ausgewählten Probenmaterials .....	28
2.2.1	Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie (Kategorie 1).....	28
2.2.2	Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung der Eisen- und Nichteisenindustrie (Kategorie 2) .....	33
2.2.3	Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas (Kategorie 3).....	38
2.2.4	Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit (Kategorie 4) .....	44
2.2.5	Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerz (Kategorie 5).....	46
2.2.6	Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung (Kategorie 6) ...	50
3	Untersuchungsprogramm .....	56
3.1	Analysenumfang .....	56
3.2	Laborversuche zur Elution / Extraktion.....	57
3.3	Radionuklidanalytik und Hauptionenanalytik.....	62
4	Darstellung und Bewertung der radiologischen Messergebnisse .....	64
4.1	Vorbemerkung zur Auswertung der Daten .....	64
4.2	Substrate Kategorie 1 (Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie) .....	67
4.2.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	67
4.2.1.1	Nickelschlacke (Probe 1.1) .....	68
4.2.1.2	Kupferschlacke (Probe 1.2).....	69
4.2.1.3	Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) .....	71
4.2.1.4	Grauguss-Schlacke (Probe 1.8).....	72
4.2.1.5	Phosphorschlacke (Probe 1.10).....	74
4.2.2	Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE- Tests.....	76
4.2.3	Ergebnisse von Säulenversuchen und Gegenüberstellung zu den anderen Elutionsversuchen .....	78
4.2.3.1	Kupferschlacke (Probe 1.2).....	78
4.2.3.2	Altsande Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) .....	81
4.2.3.3	Phosphorschlacke (Probe 1.10).....	83
4.3	Substrate Kategorie 2 (Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie) .....	85
4.3.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	85

4.3.1.1	Theisenschlamm (Probe 2.5) .....	85
4.3.1.2	Gichtschlamm (Probe 2.9) .....	87
4.3.1.3	Sinterstaub (Probe 2.13) .....	88
4.3.1.4	Gichtschlamm (Probe 2.14) .....	90
4.3.1.5	Sinterstaub (Probe 2.15) .....	91
4.3.2	Gegenüberstellung der eluierbarer Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	93
4.3.3	Ergebnisse von Säulenversuchen .....	96
4.3.3.1	Theisenschlamm (Probe 2.5) .....	96
4.3.3.2	Gichtschlamm (Probe 2.9), .....	99
4.3.3.3	Sinterstaub (Probe 2.13) .....	101
4.3.3.4	Gichtschlamm (2.14 ) .....	103
4.3.3.5	Sinterstaub (Probe 2.15) .....	105
4.4	Substrate Kategorie 3 (Gewinnung von Erdöl/Erdgas) .....	107
4.4.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	107
4.4.1.1	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2) .....	107
4.4.1.2	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3) .....	109
4.4.1.3	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4) .....	111
4.4.1.4	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.5) .....	112
4.4.1.5	Scales (Probe 3.6) .....	114
4.4.1.6	Scales (Probe 3.13) .....	116
4.4.2	Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	118
4.4.3	Ergebnisse von Säulenversuchen .....	121
4.4.3.1	Demercurisierte Rückstände (Proben 3.2) .....	121
4.4.3.2	Demercurisierte Rückstände (Proben 3.3) .....	124
4.4.3.3	Demercurisierte Rückstände (Proben 3.4) .....	126
4.5	Substrate Kategorie 4 (Rotschlamm aus der Bauxitaufbereitung) .....	128
4.5.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	128
4.5.1.1	Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) .....	128
4.5.1.2	Rotschlamm Stade (Probe 4.2) .....	130
4.5.2	Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	132
4.5.3	Ergebnisse von Säulenversuchen .....	134
4.6	Substrate Kategorie 5 (Tailings aus der Uranerzaufbereitung) .....	137
4.6.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	137
4.6.1.1	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1) .....	137

4.6.1.2	Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) .....	140
4.6.1.3	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.3) .....	142
4.6.1.4	Schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4).....	143
4.6.2	Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE- Tests.....	145
4.6.3	Ergebnisse von Säulenversuchen .....	147
4.6.3.1	Schluffige Tailings aus Freital (Probe 5.1) .....	148
4.6.3.2	Sandige Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) .....	150
4.7	Substrate Kategorie 6 (Wasseraufbereitung) .....	153
4.7.1	Ergebnisse für S4- und pH-stat-Tests.....	153
4.7.1.1	Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) .....	153
4.7.1.2	Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3).....	155
4.7.1.3	Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) ..	157
4.7.1.4	Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) .....	158
4.7.1.5	Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9).....	160
4.7.1.6	Immobilisat der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) .....	161
4.7.2	Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile für S4- und pH-stat-Tests .....	163
4.7.3	Ergebnisse von Säulenversuchen .....	165
4.7.3.1	Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) ..	165
4.7.3.2	Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9).....	168
5	Darstellung und Bewertung der chemischen Analysen .....	171
5.1	Vorbemerkung .....	171
5.2	Substrate Kategorie 1 (Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie) .....	171
5.2.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	171
5.2.1.1	Nickelschlacke (Probe 1.1) .....	171
5.2.1.2	Kupferschlacke (Probe 1.2).....	173
5.2.1.3	Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) .....	174
5.2.1.4	Grauguss-Schlacke (Probe 1.8).....	175
5.2.1.5	Phosphorschlacke (Probe 1.10).....	176
5.2.2	Ergebnisse der Säulenversuche .....	177
5.2.2.1	Kupferschlacke (Probe 1.2).....	177
5.2.2.2	Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) .....	178
5.2.2.3	Phosphorschlacke (Probe 1.10).....	179
5.2.2.4	Substrate Kategorie 2 (Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie).....	181

5.2.3	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	181
5.2.3.1	Theisenschlamm (Probe 2.5) .....	181
5.2.3.2	Gichtschlamm (Probe 2.9) .....	182
5.2.3.3	Sinterstaub (Probe 2.13) .....	182
5.2.3.4	Gichtschlamm (Probe 2.14) .....	183
5.2.3.5	Sinterstaub (Probe 2.15) .....	184
5.2.4	Ergebnisse der Säulenversuche .....	185
5.2.4.1	Theisenschlamm (Probe 2.5) .....	185
5.2.4.2	Gichtschlamm (Probe 2.9) .....	187
5.2.4.3	Sinterstaub (Probe 2.13) .....	188
5.2.4.4	Gichtschlamm (Probe 2.14) .....	190
5.2.4.5	Sinterstaub (Probe 2.15) .....	191
5.3	Substrate Kategorie 3 (Gewinnung von Erdöl/Erdgas) .....	192
5.3.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	192
5.3.1.1	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2) .....	192
5.3.1.2	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3) .....	193
5.3.1.3	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4) .....	194
5.3.1.4	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.5) .....	195
5.3.1.5	Scales (Probe 3.6) .....	196
5.3.1.6	Scales (Probe 3.13) .....	197
5.3.2	Ergebnisse der Säulenversuche .....	199
5.3.2.1	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2) .....	199
5.3.2.2	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3) .....	201
5.3.2.3	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4) .....	202
5.4	Substrate Kategorie 4 (Rotschlamm aus der Bauxitaufbereitung) .....	204
5.4.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	204
5.4.1.1	Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) .....	204
5.4.1.2	Rotschlamm Stade (Probe 4.2) .....	204
5.4.2	Ergebnisse der Säulenversuche - Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) .....	205
5.5	Substrate Kategorie 5 (Tailings aus der Uranerzaufbereitung) .....	207
5.5.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	207
5.5.1.1	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1) .....	207
5.5.1.2	Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) .....	208
5.5.1.3	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.3) .....	209
5.5.1.4	Schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) .....	210
5.5.2	Ergebnisse der Säulenversuche .....	211

5.5.2.1	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1) .....	211
5.5.2.2	Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) .....	213
5.6	Substrate Kategorie 6 (Wasseraufbereitung) .....	215
5.6.1	Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests .....	215
5.6.1.1	Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) .....	215
5.6.1.2	Wasserwerksfilterkies (Probe 6.3).....	215
5.6.1.3	Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) ..	216
5.6.1.4	Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) .....	217
5.6.1.5	Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) .....	218
5.6.1.6	Immobilisat der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) .....	219
5.6.2	Ergebnisse der Säulenversuche .....	220
5.6.2.1	Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) ..	220
5.6.2.2	Filtrolit Wasserwerk 9 (Probe 6.9) .....	222
6	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse .....	224
6.1	Durchgeführte Arbeiten und Analysen .....	224
6.2	Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-, BSE- und pH-stat-Tests .....	226
6.3	Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich zu den Säulenversuchen .....	230
6.4	Chemische Analysen .....	234
6.5	Schlussbemerkung .....	235
7	Verwendete Unterlagen und Literatur .....	237

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Probenübersicht für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen .....	28
Tabelle 2:	Ausgewählte Proben der Kategorie 1, Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie .....	29
Tabelle 3:	Ausgewählte Proben der Kategorie 2, Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung im Rahmen der Primärverhüttung (Eisen und Nichteisenindustrie).....	34
Tabelle 4:	Ausgewählte Proben der Kategorie 3, Rückstände aus der Erdöl-/Erdgasindustrie. ....	39
Tabelle 5:	Ausgewählte Proben der Kategorie 4, Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit.....	45
Tabelle 6:	Ausgewählte Proben der Kategorie 5, Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen.....	46
Tabelle 7:	Ausgewählte Proben der Kategorie 6, Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung .....	51
Tabelle 8:	Geplantes Programm für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen (lt. Leistungsbeschreibung) .....	56
Tabelle 9:	Überarbeitetes Programm für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen ....	57
Tabelle 10:	Verwendete Analysenmethoden bei der Radionuklidanalytik .....	62
Tabelle 11:	Angaben zu einzusetzenden Probenmengen für die Analytik und deren Erkennungsgrenzen .....	63
Tabelle 12:	Verwendete Analysenmethoden bei der konventionellen Analytik .....	64
Tabelle 13:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Nickelschlacke (Probe 1.1) sowie der Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	68
Tabelle 14:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie die Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	70
Tabelle 15:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Altsanden der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) sowie die Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	71
Tabelle 16:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) sowie die Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	73

Tabelle 17:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) sowie die Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	74
Tabelle 18:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	79
Tabelle 19:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Altsanden (Probe 1.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	81
Tabelle 20:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	83
Tabelle 21:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	86
Tabelle 22:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	87
Tabelle 23:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	89
Tabelle 24:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests ....	90
Tabelle 25:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests ...	92
Tabelle 26:	Vergleich der gemessenen Aktivitätskonzentrationen von Po-210 $a_{\text{Eluat}}^{\text{Po-210}}$ in pH-stat-Eluaten von Substraten der Kategorie 2 mit denen von Pb-210. ....	96
Tabelle 27:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	97
Tabelle 28:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	99
Tabelle 29:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	101
Tabelle 30:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	103
Tabelle 31:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	106
Tabelle 32:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	108
Tabelle 33:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	110

Tabelle 34:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	111
Tabelle 35:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten (Probe 3.5) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests ..	113
Tabelle 36:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Scales (Probe 3.6) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	114
Tabelle 37:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Scales (Probe 3.13) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	116
Tabelle 38:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	122
Tabelle 39:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	124
Tabelle 40:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	127
Tabelle 41:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests ..	129
Tabelle 42:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	131
Tabelle 43:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	135
Tabelle 44:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	138
Tabelle 45:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4- und BSE-Tests .....	140
Tabelle 46:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.3) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	142
Tabelle 47:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{PV}}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	144
Tabelle 48:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Tailings aus Freital (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	149
Tabelle 49:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen .....	151

Tabelle 50:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	154
Tabelle 51:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests.....	155
Tabelle 52:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von rückgespültem Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	157
Tabelle 53:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	159
Tabelle 54:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .....	160
Tabelle 55:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen des Immobilisats der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) sowie Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und pH-stat-Tests .	162
Tabelle 56:	Ergebnisse der Eluatanalysen von rückgespültem Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	166
Tabelle 57:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Filtrolit, Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	169
Tabelle 58:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate der Nickelschlacke (Probe 1.1) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	171
Tabelle 59:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate der Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	173
Tabelle 60:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate der Altsande (Probe 1.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	174
Tabelle 61:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate der Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	175
Tabelle 62:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate der Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests.....	176
Tabelle 63:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	177
Tabelle 64:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Altsanden (Probe 1.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	179
Tabelle 65:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	180
Tabelle 66:	Ergebnisse der Haptionenanalysen der Eluate des Theisenschlammes (Probe 2.5) aus den durchgeführten S4-, pH-stat-, und BSE-Tests .....	181

Tabelle 67:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Gichtschlamms (Probe 2.9) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests.....	182
Tabelle 68:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Sinterstaubs (Probe 2.13) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests.....	183
Tabelle 69:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Gichtschlamms (Probe 2.14) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests.....	184
Tabelle 70:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Sinterstaubs (Probe 2.15) aus den durchgeführten S4, pH-stat- und BSE-Tests.....	185
Tabelle 71:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	186
Tabelle 72:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	187
Tabelle 73:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	189
Tabelle 74:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	190
Tabelle 75:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	191
Tabelle 76:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.2) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests.....	193
Tabelle 77:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	194
Tabelle 78:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.4) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests.....	195
Tabelle 79:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.5) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	196
Tabelle 80:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der trockene Scales (Probe 3.6) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	197
Tabelle 81:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der trockene Scales (Probe 3.13) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	198
Tabelle 82:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	200
Tabelle 83:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	201
Tabelle 84:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	203
Tabelle 85:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests.....	204
Tabelle 86:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Rotschlamm (Probe 4.2) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	205

Tabelle 87:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	206
Tabelle 88:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten S4-, pH-stat- und BSE-Tests .....	207
Tabelle 89:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der sandigen Tailings (Probe 5.2) aus den durchgeführten S4-, und BSE-Tests .....	208
Tabelle 90:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	209
Tabelle 91:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.4) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests.....	210
Tabelle 92:	Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	212
Tabelle 93:	Ergebnisse der Eluatanalysen von sandigen Tailings (Probe 5.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	213
Tabelle 94:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filterkieses Wasserwerk 1 (Probe 6.1) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests .....	215
Tabelle 95:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate von Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	216
Tabelle 96:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	217
Tabelle 97:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Wasserwerkfilterkieses (Probe 6.7) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	218
Tabelle 98:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filtrolits Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests .....	219
Tabelle 99:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate eines Immobilisats der Grubenwasserbehandlung (Probe 6.11) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests.....	220
Tabelle 100:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen .....	221
Tabelle 101:	Ergebnisse der Eluatanalysen Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen.....	222
Tabelle 102:	Pro Substrat hergestellte Eluate und durchgeführte Analysen .....	225

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie.....	30
Abbildung 2:	Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung im Rahmen der Primärverhüttung (Eisen und Nichteisenindustrie). .....	35
Abbildung 3:	Rückstände aus der Erdöl-/Erdgasindustrie. ....	40
Abbildung 4:	Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit.....	45
Abbildung 5:	Tailings aus der Uranerzaufbereitung. ....	47
Abbildung 6:	Rückstände aus der Wasseraufbereitung. ....	51
Abbildung 7:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Ni-Schlacke (Probe 1.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ..	69
Abbildung 8:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Cu-Schlacke (Probe 1.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ..	70
Abbildung 9:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Altsanden der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.....	72
Abbildung 10:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.	73
Abbildung 11:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Phosphorschlacke (Probe 1.10) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.	75
Abbildung 12:	Darstellung des eluierbaren Anteils $R_i$ für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	76
Abbildung 13:	Darstellung des eluierbaren Anteils $R_i$ für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	77
Abbildung 14:	Darstellung des eluierbaren Anteils $R_i$ für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	77
Abbildung 15:	Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 aus Kupferschlacke (Probe 1.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	80
Abbildung 16:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Kupferschlacke (Probe 1.2). Balken sind nur dort angegeben, wo die Messwerte größer als die Erkennungsgrenze waren. ....	80
Abbildung 17:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Altsanden (Probe 1.3). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	82
Abbildung 18:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Altsanden (Probe 1.3). ....	82
Abbildung 19:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Phosphorschlacke (Probe 1.10). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	84

Abbildung 20:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Phosphorschlacke (Probe 1.10) .....	84
Abbildung 21:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Theisenschlamm (Probe 2.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.....	86
Abbildung 22:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Gichtschlamm (Probe 2.9) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	88
Abbildung 23:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Sinterstaub (Probe 2.13) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	89
Abbildung 24:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Gichtschlamm (Probe 2.14) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	91
Abbildung 25:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Sinterstaub (Probe 2.15) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	93
Abbildung 26:	Darstellung des relativen eluierbaren Anteils $R_i$ für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	94
Abbildung 27:	Darstellung des relativen eluierbaren Anteils $R_i$ für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	94
Abbildung 28:	Darstellung des eluierbaren Anteils $R_i$ für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	95
Abbildung 29:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus Theisenschlamm (Probe 2.5). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.....	98
Abbildung 30:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Theisenschlamm (Probe 2.5) .....	98
Abbildung 31:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus Gichtschlamm (Probe 2.9). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.....	100
Abbildung 32:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Gichtschlamm (Probe 2.9)	100
Abbildung 33:	Akkumulierte Gesamtfracht von Pb-210 aus Sinterstaub (Probe 2.13). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	102
Abbildung 34:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Sinterstaub (Probe 2.13)	102

Abbildung 35:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Gichtschlamm (Probe 2.14). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	104
Abbildung 36:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Gichtschlamm (Probe 2.14) .....	104
Abbildung 37:	Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und Pb-210 aus Sinterstaub (Probe 2.15). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	106
Abbildung 38:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Sinterstaub (Probe 2.15) .....	107
Abbildung 39:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224. ....	108
Abbildung 40:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224. ....	110
Abbildung 41:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- pH-stat- und BSE-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224. ....	112
Abbildung 42:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-224 und Th-228. ....	113
Abbildung 43:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Scales (Probe 3.6) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	115
Abbildung 44:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Scales (Probe 3.13) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-224, Th-228 und Ra-228. ....	117
Abbildung 45:	Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	118
Abbildung 46:	Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	119
Abbildung 47:	Vergleich der eluierbaren Anteile von Ra-226 und Ra-224 aus den Eluaten der S4- und pH-stat-Tests. ....	119
Abbildung 48:	Darstellung des relativen eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	120
Abbildung 49:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	123

Abbildung 50:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ für Ra-226 und Pb-210 aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2).....	123
Abbildung 51:	Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.3). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	125
Abbildung 52:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ für Ra-226 und Pb-210 aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3).....	125
Abbildung 53:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	127
Abbildung 54:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). ....	128
Abbildung 55:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.....	129
Abbildung 56:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Rotschlamm Stade (Probe 4.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.....	131
Abbildung 57:	Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	133
Abbildung 58:	Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	133
Abbildung 59:	Darstellung des eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus pH-stat-Tests. ....	134
Abbildung 60:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Rotschlamm (Probe 4.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	136
Abbildung 61:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ von U-238 und Ra-226 aus den Elutionsversuchen mit Rotschlamm (Probe 4.1). ....	136
Abbildung 62:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Po-210 und Ac-227. ....	138
Abbildung 63:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210 und Ac-227, Th-230, Th-232 und Pa-231.	141

Abbildung 64:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210 und Ac-227.....	143
Abbildung 65	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Po-210 und Pb-210.....	144
Abbildung 66:	Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.....	145
Abbildung 67:	Darstellung des relativen eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests. ....	146
Abbildung 68:	Darstellung der des relativen eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4- und pH-stat-Tests. ....	146
Abbildung 69:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Tailings (Probe 5.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	149
Abbildung 70:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Tailings (Probe 5.1). ....	150
Abbildung 71:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Tailings (Probe 5.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	152
Abbildung 72:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Tailings (Probe 5.2). ....	152
Abbildung 73:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228, Ra-224 und Pb-210.....	154
Abbildung 74:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.....	156
Abbildung 75:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.6) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.....	158
Abbildung 76:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.7) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.....	159
Abbildung 77:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit Filtrolit (Probe 6.9) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Ra-228.....	161
Abbildung 78:	Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ der S4- und pH-stat-Tests mit dem Immobilisat aus der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	162

Abbildung 79:	Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.....	163
Abbildung 80:	Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.....	164
Abbildung 81:	Darstellung des eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.....	164
Abbildung 82:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.....	167
Abbildung 83:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6). ....	167
Abbildung 84:	Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.....	169
Abbildung 85:	Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten $F_{rel}^i$ und Anteile $R_i$ aus den Elutionsversuchen mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9). ....	170
Abbildung 86:	Säureneutralisationskapazität ANC als Funktion der Versuchsdauer des pH-stat-Tests mit ausgewählten Proben der Kategorie 1 (Schlacken der Primärverhüttung Eisen und Nichteisenindustrie).....	172
Abbildung 87:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Cu-Schlacke (Probe 1.2) .....	178
Abbildung 88:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Altsanden aus der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) .....	179
Abbildung 89:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Phosphorschlacke (Probe 1.10) .....	180
Abbildung 90:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Theisenschlamm (Probe 2.5).....	186
Abbildung 91:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.9).....	188
Abbildung 92:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.13) .....	189

Abbildung 93:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.14).....	190
Abbildung 94:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.15) .....	192
Abbildung 95:	Säureneutralisationskapazität ANC als Funktion der Versuchsdauer des pH-stat-Tests mit trockenen Scales (Probe 3.6 und 3.13).....	199
Abbildung 96:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) .....	200
Abbildung 97:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) .....	202
Abbildung 98:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) .....	203
Abbildung 99:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1).....	206
Abbildung 100:	Verlauf der Säureneutralisationskapazität in den pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) und Dresden Coschütz (Probe 5.4).....	211
Abbildung 101:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) .....	212
Abbildung 102:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit sauren Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2).....	214
Abbildung 103:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit rückgespültem Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) .....	221
Abbildung 104:	Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) .....	223
Abbildung 105:	Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für U-238.....	227
Abbildung 106:	Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für Ra-226.....	228
Abbildung 107:	Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen $a_{pV}^i$ der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für Pb-210.....	229

---

Abbildung 108: Relativ eluierte Frachten $F_{rel}^i$ für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für U-238.....	231
Abbildung 109: Relativ eluierte Frachten $F_{rel}^i$ für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für Ra-226.....	232
Abbildung 110: Relativ eluierte Frachten $F_{rel}^i$ für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für Pb-210. ....	233

## Anlagenverzeichnis

### Anlage 1

- Detailbeschreibung der Laborversuche zur Elution/Extraktion

## 1 Veranlassung und Aufgabenstellung

### 1.1 Veranlassung

Die Freisetzbarkeit von Radionukliden aus Rückständen mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in das Grund- und Oberflächenwasser ist ein wesentlicher Faktor zur Abschätzung der Strahlenexposition im Zusammenhang mit der Entlassung von Rückständen aus der Überwachung nach §98 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [1] in Verbindung mit Anlage XII Teil D StrlSchV. Untersuchungen zum Quellterm der Schadstofffreisetzung sind für die Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Grund- bzw. Oberflächenwasser insbesondere für Aussagen

- im Hinblick auf den Grundwasser- bzw. ggf. auch Oberflächenwasserschutz bei der geplanten Verwertung von überwachungsbedürftigen Rückständen im Verkehrswege-, Landschafts- oder Wasserbau, aber auch
- bzgl. Schadstoffnachlieferung bei schon eingetretenen Grundwasser- bzw. Oberflächenwasserschäden

erforderlich.

Nur für wenige Rückstandsmaterialien sind die Quellstärken der relevanten natürlichen Radionuklide unter den Bedingungen der Verwertung oder Beseitigung bekannt. Auch fehlen bislang einheitliche Messverfahren und -anleitungen für deren Ermittlung.

## 1.2 Aufgabenstellung

Das Vorhaben StSch 4552 „*Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser*“ ist als Machbarkeitsstudie angelegt. Ziel dieser Studie ist es, Basisdaten für die Freisetzbarkeit von Radionukliden aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in das Grund- und Oberflächenwasser zu ermitteln. Hierzu war zu prüfen, ob die derzeit üblichen Standardverfahren zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und verunreinigten Böden auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV geeignet sind.

Für das Vorhaben waren Substrate aus folgenden 6 Kategorien zu untersuchen:

1. Schlacken aus der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie, insbesondere Hochofenschlacken und Schlacken der Kupferschieferverschüttung,
2. Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung bei der Primärverhüttung in Roheisen- und Nichteisenmetallurgie,
3. Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas,
4. Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit,
5. Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen und
6. Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung.

Das Vorhaben gliederte sich in folgende Teilleistungen:

1. Durchführung von Elutionsversuchen nach LAGA-Richtlinie EW 98 S (Schüttelversuch in Anlehnung an DIN 38414-S4) und EW 98 p (pH-stat-Verfahren) [2], nach Bundes-Bodenschutzverordnung Bodensättigungsextrakt [3] sowie Säulenversuche nach Stand von Wissenschaft und Technik unter Beachtung von Empfehlungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen [4a] und von Ergebnissen des Förderschwerpunktes "Sickerwasserprognose" [4b] mit vergleichbaren Substraten
2. Bestimmung von ausgewählten Radionukliden und weiteren Parametern in Feststoffen und Eluaten
3. Zusammenstellung der Analyseergebnisse unter Berücksichtigung von Vorgaben insbesondere nach LAGA-Richtlinie EW 98 und DIN 1319
4. Auswertung aller Analyseergebnisse unter analytischen und chemisch-mineralogischen Gesichtspunkten

Die Aufgabenstellung wurde in 4 Arbeitspaketen (AP) bearbeitet:

AP 1: Konzeptionelle Vorbereitung

AP 2: Versuchsplanung

AP 2.1: Zusammenstellung und Präparation von geeigneten Proben für die Durchführung der Laborversuche

AP 2.2: Dokumentation des ausgewählten Probenmaterials

AP 2.3: Konkretisierung des Untersuchungsprogramms

AP 3: Laborarbeiten

AP 3.1: Laborversuche zur Elution / Extraktion

AP 3.2: Analytik

AP 4: Auswertung / Dokumentation

In dem vorliegenden Bericht erfolgt im Kapitel 2 eine Charakterisierung der verwendeten Probenmaterialien. Diese umfasst Angaben zur Herkunft bzw. zur Entstehung des Substrats und, soweit bekannt, über die Art der Deponierung, das Alter der Probe, eine Beschreibung der phänomenologischen Eigenschaften (optische Beschreibung, mineralogische Charakterisierung), Angaben über die für die Auswertung der analytischen Messwerte relevanten physikalischen Parameter (Wassergehalt, Trockenrohddichte, Porosität) sowie, soweit bekannt, den Nuklidvektor. Im Kapitel 3 werden das durchgeführte Untersuchungsprogramm mit Angaben zum Umfang der chemischen und radiologischen Analytik, die durchgeführten Laborversuche, sowie die Durchführung der Analysen beschrieben. Im Kapitel 4 werden die Messergebnisse, gruppiert nach den 6 Kategorien, dargestellt und bewertet. Dabei ist für jedes einzelne Substrat ein Datenblatt erstellt worden, das die Analyseergebnisse zusammenfasst. Für jede Probenkategorie werden die radiologischen Messergebnisse hinsichtlich des Elutionsverhaltens von Radionukliden im Vergleich der Substrate und der verschiedenen Elutionsmethoden bewertet. Das Kapitel 5 enthält eine nach den Probenkategorien sortierte Darstellung der Ergebnisse der Haptionenanalysen, der Säurekapazitätskurven und der pH-stat-Versuche. Des Weiteren wird die Abhängigkeit der pH-Werte und der Leitfähigkeit von der Anzahl der eluierten Porenvolumina bei den Säulenversuchen diskutiert. Diese Ergebnisse werden gemeinsam mit den radiologischen Messergebnissen interpretiert. Das Kapitel 6 enthält eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Ergebnisse, wobei die Aussagekraft und

die Anwendbarkeit der unterschiedlichen Elutionsmethoden hinsichtlich der Eluierbarkeit von natürlichen Radionukliden aus Rückständen im Vordergrund steht.

## **2 Charakterisierung der Probenmaterialien**

### **2.1 Probenkategorien**

Gemäß der Leistungsbeschreibung waren Proben aus den in Kapitel 1.2 beschriebenen 6 Kategorien für die Untersuchungen vorgesehen.

Die IAF - Radioökologie GmbH verfügt über einen großen Probenpool mit NORM-Stoffen bekannter Nuklidvektoren, aus dem ca. 50 Proben der 6 Kategorien ausgewählt wurden. Für die Durchführung der Untersuchungen bzw. einer eindeutigen Identifikation wurden die Proben mit der Kategorienummer und einer fortlaufenden Nummer gekennzeichnet. Falls die Masse einer Einzelprobe nicht für die geplanten Elutionsversuche ausreichte, wurden Proben mit gleichartigen Nuklidvektoren der gleichen Kategorie gemischt und gründlich homogenisiert. Dabei wurde, falls erforderlich, durch die Messung von Teilproben die Homogenität der Proben überprüft. Aus den Proben wurden letztlich in Absprache mit den Projektbeteiligten 28 unterschiedliche NORM-Proben für das Vorhaben ausgewählt. Als Kriterium diente dabei vor allem die Beschaffenheit des Probenmaterials, der Nuklidvektor und der Massenvorrat.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Anzahl der Proben aus jeder Kategorie, deren Untersuchung für das Vorhaben gemäß Leistungsbeschreibung geplant war, sowie je Kategorie die tatsächlich eingesetzte Anzahl an Proben.

Tabelle 1: Probenübersicht für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen

Nr..	Herkunft	Material-/Substratart	Probenanzahl	
			gefordert <sup>1</sup>	ausgewählt
1	Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlacke	6	5
2	Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlämme, Stäube	4	5
3	Gewinnung von Erdöl-/ Erdgas	Schlämme, Ablagerungen	6	6
4	Aufbereitung von Bauxit	Rotschlamm	2	2
5	Aufbereitung von Uranerzen	Tailings	4	4
6	Wasseraufbereitung	Schlämme, Filterkies	6	6
		Summen	28	28

<sup>1</sup> lt. Leistungsbeschreibung

## 2.2 Dokumentation des ausgewählten Probenmaterials

In diesem Kapitel werden die für die Elutionsversuche ausgewählten 28 Substrate charakterisiert. Dies beinhaltet eine visuelle Charakterisierung und – soweit verfügbar – Informationen zur Herkunft und zur Entstehung, zum Alter und zur Art der derzeitigen Deponierung. Zur späteren Auswertung der Eluatergebnisse werden relevante physikalische Parameter, wie Porosität, Trockenrohddichte und Wassergehalt, mit angegeben. Die Ergebnisse der gammaspektrometrischen Bestimmung der Hauptnuklide (Nuklidvektoren) spielen eine zentrale Rolle. Die Messunsicherheit der jeweiligen spezifischen Aktivitäten beträgt dabei etwa 15%. In vielen Fällen war eine Anonymisierung der zu untersuchenden Proben erforderlich.

### 2.2.1 Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie (Kategorie 1)

In der Primärverhüttung werden in der Regel Rohstoffe (Erze, Kohle, Zuschlagstoffe) eingesetzt, die nur in Ausnahmefällen eine natürliche Aktivität > 0,2 Bq/g erreichen. Da sich vorzugsweise die natürlichen Radionuklide in der Schlacke ansammeln, ist die spezifische Aktivität relevanter Radionuklide der Schlacken in der Regel deutlich höher als die der Rohstoffe. Eine Ausnahme bilden die bei hohen Temperaturen vergleichsweise flüchtigen Radionuklide Pb-210 und Po-210, die sich nicht in den Schlacken, sondern in den Gichtgasen konzentrieren.

In Deutschland wird in 7 Hüttenwerken Roheisen erzeugt. Die Hüttenwerke der Primärverhüttung befinden sich in Eisenhüttenstadt (Brandenburg), Bremen, Salzgitter (Niedersachsen), Duisburg, Essen (Nordrhein-Westfalen, 3 Standorte) und Dillingen (Saarland). Je Tonne produzierten Roheisens fallen 250 - 300 kg Schlacke an. In Deutschland werden folgende Metalle durch Primärverhüttung von Nichteisenerzen produziert: Aluminium (Hüttenaluminium), Kupfer (Raffiniertes Kupfer aus primären Vorstoffen), Blei (Raffiniertes Blei aus primären Vorstoffen), Primärzink. Die Produktion von Nickel ist seit Anfang der 1990er Jahre eingestellt. Zur Herstellung von Phosphor werden ebenfalls thermische Verfahren angewandt. Rohphosphat wird mit Kieselsäure und Koks bei 1400 - 1500 °C verschmolzen. Der Phosphor fällt dabei gasförmig an.

Für das Vorhaben wurden die folgenden Proben ausgewählt (s. Tabelle 2 und Abbildung 1)

Tabelle 2: Ausgewählte Proben der Kategorie 1, Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie

<b>Probe-Nr.</b>	<b>Herkunft</b>
P1.1	Schlacke aus der Nickelgewinnung
P1.2	Schlacke der Kupferschiefererzaufbereitung (Mansfelder Land)
P1.3	Altsande und Rückstände der Zinnerzaufbereitung (Raum Altenberg/Zinnwald)
P1.8	Schlacke aus der Eisengießerei
P1.10	Schlacke aus der Phosphatgewinnung

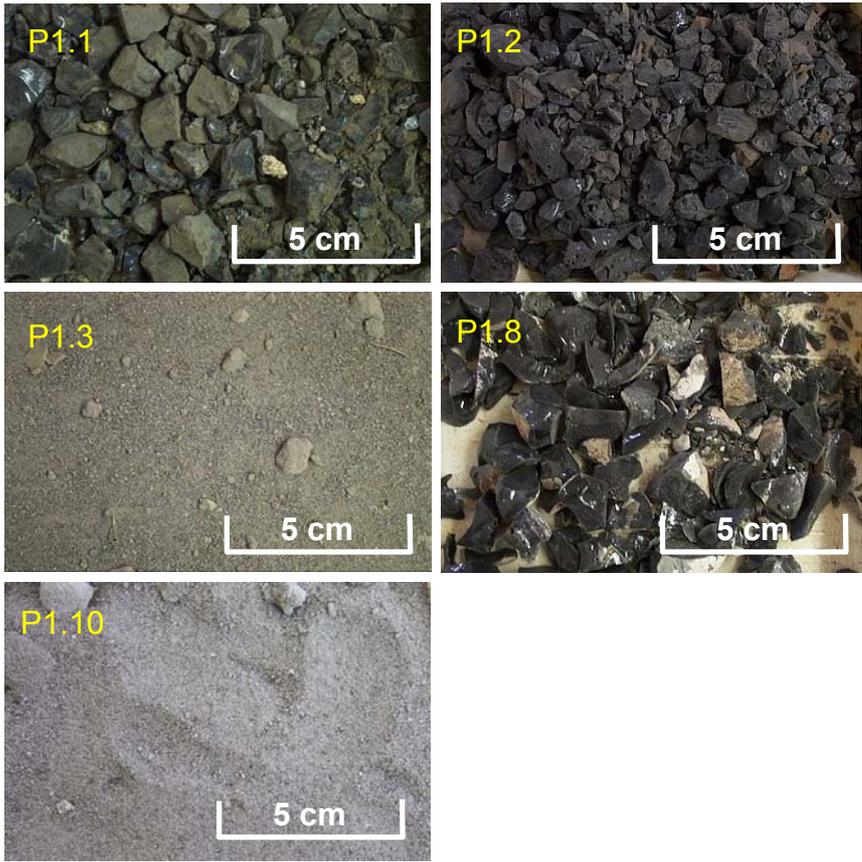


Abbildung 1: Schlacken und Rückstände aus der Eisen- und Nichteisenindustrie.

Probe 1.1: Schlacke aus der Nickelgewinnung

Bis 1990 wurde in Deutschland die Primärverhüttung von Nickelerz betrieben [5]. Die vorliegende Schlackeprobe kommt aus dem Erzgebirge und weist einen relativ hohen Gehalt an natürlichen Radionukliden auf. Zwischen U-238, Ra-226 und Pb-210 ist kein radioaktives Gleichgewicht vorhanden. Pb-210, das in der Schlacke ursprünglich kaum vorhanden war, bildet sich erst im Verlauf der Zeit nach.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
1.1	Nickelschlacke	9,5	11,6	6,3	0,04

Visuelle Charakterisierung: steiniger, schwach sandiger Kies, schwarz, porenarm, amorph.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
1.1	Nickelschlacke	< 0,5	1,60	0,51

### Probe 1.2: Kupferschlacke Helbra

Bis 1990 wurde Kupferschiefer im Mansfelder Land (Sachsen-Anhalt) verhüttet. In Helbra und Eisleben lagern noch ca. 60 Mio. t Schlacke aus der Kupferschiefererzaufbereitung, die erhöhte spezifische Aktivitäten an natürlichen Radionukliden besitzt [5]. Die vorliegende Probe stammt von einer Halde in Helbra. Pb-210, das in der Schlacke ursprünglich kaum vorhanden war, bildet sich erst im Verlauf der Zeit nach.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
1.2	Kupferschlacke	0,80	0,86	0,33	0,05

Visuelle Charakterisierung: steiniger, schwach sandiger Kies, braun-schwarz, schwach porös, amorph, vereinzelt Kristallite eingelagert.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
1.2	Kupferschlacke	< 0,5	1,50	0,47

### Probe 1.3: Altsande Zinnerzaufbereitung

Zinn findet als Legierungsbestandteil eine breite Anwendung. Der Höhepunkt der Zinnengewinnung in Deutschland war vom 15. bis zum 17. Jahrhundert. Während des ersten Weltkrieges wurde die Zinnproduktion kurzzeitig wieder aufgenommen. Aus dieser Zeit existieren noch Halden mit Rückständen aus der Aufbereitung [5]. Die vorliegende Probe kommt aus einer Halde in Altenberg/Zinnwald im Erzgebirge. Auf Grund des Alters der Probe ist Pb-210 mit Ra-226 annähernd im radioaktiven Gleichgewicht.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
1.3	Altsande Zinnerzaufbereitung	0,18	0,19	0,16	0,10

Visuelle Charakterisierung: schwach kiesiger Sand, rotbraun.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
1.3	Altsande Zinnerzaufbereitung	< 0,5	1,67	0,43

#### Probe 1.8: Schlacke Eisengießerei

Beim Gießen von Eisen entsteht als Nebenprodukt Elektroofenschlacke. Die vorliegende Probe entstammt aus der Produktion von Grauguss. Grauguss ist die einfachste Form des Gusseisens, bei der die Graphitphase lamellenartig in die metallische Grundmasse eingebettet ist. Elektroofenschlacke wird häufig als Recyclingbaustoff eingesetzt. Auch hier ist wegen der thermischen Trennungsprozesse die spezifische Pb-210-Aktivität deutlich geringer als die von Ra-226.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
1.8	Schlacke Eisengießerei	0,097	0,11	0,055	0,045

Visuelle Charakterisierung: schwach kiesige Steine, schwarz, porenarm, amorph, sehr vereinzelt Kristallite eingelagert.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
1.8	Schlacke Eisengießerei	< 0,5	1,40	0,47

Probe 1.10: Phosphorschlacke

Phosphorschlacke fällt als Rückstand aus der Produktion von Phosphor aus Rohphosphaten an. Hauptbestandteil der Schlacke ist Calciumsilikat. Die Schlacke kann stückig oder in Granulatform vorliegen, je nach der Abkühltemperatur im Prozess. Stückige Phosphorschlacke wird im Straßenbau eingesetzt, granuliert Schlacke z.B. als Füll- und Dämmstoff verwendet.

Die vorliegende Probe liegt granuliert vor. Die spezifische U-238-Aktivität ist im Vergleich zu Ra-226 etwas geringer. Die spezifische Pb-210-Aktivität bildet sich im Verlauf der Zeit nach. Es ist davon auszugehen, dass frische Schlacke wegen der thermischen Prozesse kaum Pb-210 enthält.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
1.10	Phosphorschlacke	0,73	0,95	0,50	0,14

Visuelle Charakterisierung: grau-weißes Granulat

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenroh-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
1.10	Phosphorschlacke	1	1,46	0,50

### 2.2.2 Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung der Eisen- und Nichteisenindustrie (Kategorie 2)

Bei der Primärverhüttung von Roheisen und Nichteisenmetallen fallen im Zuge der Rauchgasreinigung Gichtgasstäube und -schlämme an. Die Menge an Gichtgasschlamm aus der Nassreinigung beträgt 2 bis 8 kg je Tonne Roheisen. Durch Sintern werden Eisenerze bzw. Eisenerzkonzentrate in eine für den Hochofen geeignete grobkörnige Form gebracht. Beim Sinterprozess entstehen Stäube, die zu einem großen Teil wieder der Produktion zugeführt werden. Die eingesetzten Rohstoffe (Erze, Kohle, Zuschlagstoffe) sind zwar in der Regel aktivitätsarm, jedoch wird durch großen Masseumsatz auch eine erhöhte Gesamtaktivität im Verhüttungsprozess umgesetzt. Auf Grund der relativen Flüchtigkeit von Pb-210 und Po-210 bei hohen Temperaturen gehen

wesentliche Anteile aus den Rohstoffen in den verhältnismäßig kleinen Massenströmen der Filterstäube/-schlämme über. Dadurch kann es zu einer erheblichen Anreicherung von Pb-210 und Po-210 kommen. Bei frischen Rückständen ist häufig kein radioaktives Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210 gegeben. Aufgrund der relativ niedrigen Halbwertszeit von Po-210 (138 Tage) stellt sich jedoch nach einigen Monaten annähernd ein radioaktives Gleichgewicht ein. Für das Vorhaben wurden die Proben in Tabelle 3 ausgewählt (s.a. Abbildung 2).

Tabelle 3: Ausgewählte Proben der Kategorie 2, Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung im Rahmen der Primärverhüttung (Eisen und Nichteisenindustrie).

<b>Probe-Nr.</b>	<b>Herkunft</b>
P2.5	Theisenschlamm vom ehemaligen Kupferhüttenstandort Helbra
P2.9	Gichtschlamm aus Stahlwerk B
P2.13	Sinterstaub aus Stahlwerk C
P2.14	Gichtschlamm aus Stahlwerk D
P2.15	Sinterstaub aus Stahlwerk D

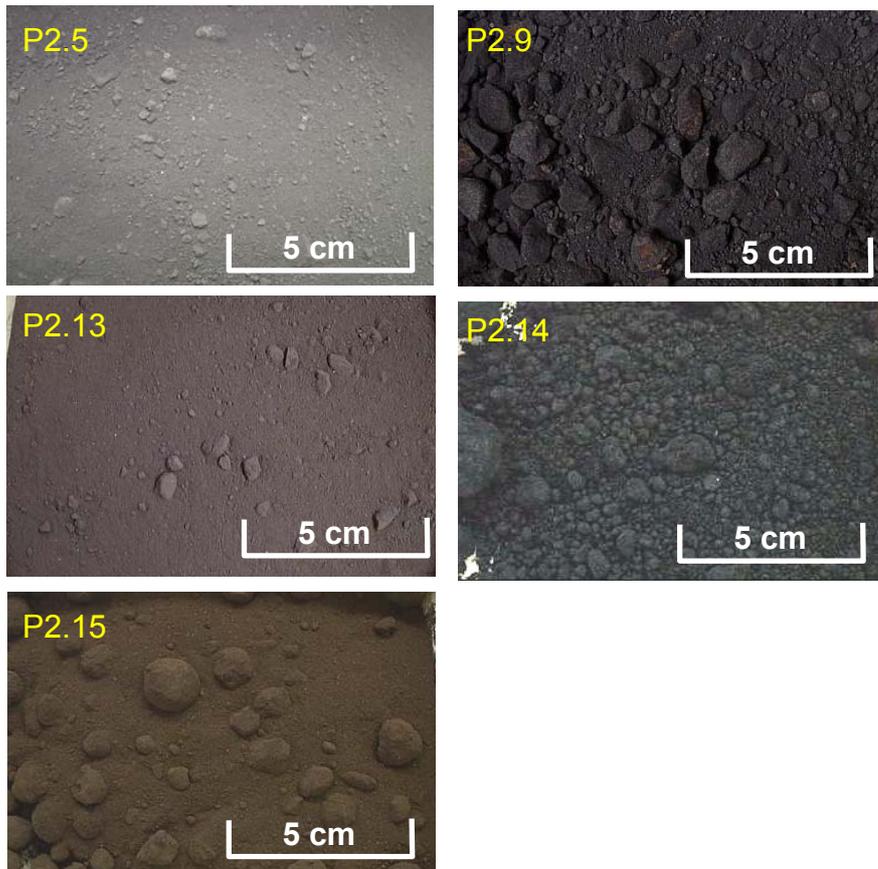


Abbildung 2: Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung im Rahmen der Primärverhüttung (Eisen und Nichteisenindustrie).

### Probe 2.5: Theisenschlamm

Theisenschlämme sind nass abgeschiedene Flugstäube und stammen aus der Verhüttung von Kupferschiefer am Standort Helbra (Sachsen-Anhalt), die während des Betriebs bis 1990 anfielen [5]. Diese Schlämme enthalten große Mengen Blei-, Zink- und andere Schwermetallsulfide. Durch Witterungseinflüsse werden diese oxidiert und können ausgewaschen werden. Die spezifische Pb-210-Aktivität ist gegenüber der von U-238 und Ra-226 deutlich erhöht und mit der von Po-210 aufgrund des Alters der Probe im radioaktiven Gleichgewicht. Die spezifischen Aktivitäten von U-238 und Ra-226 sind jedoch deutlich höher als die der Gichtschlämme aus der Eisenverhüttung.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]					
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228
2.5	Theisenschlamm	0,22	0,36	8,5	8,5	0,013	0,09

Visuelle Charakterisierung: schluffiger, schwach kiesiger Feinsand, schwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
2.5	Theisenschlamm	8,7	1,30	0,38

#### Probe 2.9: Gichtschlamm (Stahlwerk B)

Im Hochofenprozess werden große Mengen Koks und Eisenerz eingesetzt. Während des Verbrennungsvorganges gelangen Koksstaub und eisenhaltige Partikel in das Gichtgas. Bei der nassen Abscheidung bildet sich der kohlenstoff- und eisenreiche Gichtschlamm. Die spezifische Pb-210-Aktivität ist wegen der thermischen Trennungsprozesse deutlich erhöht und mit der von Po-210 aufgrund des Alters der Probe im radioaktiven Gleichgewicht. Andere Radionuklide sind nur in Spuren vorhanden.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]					
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228
2.9	Gichtschlamm (Stahlwerk B)	0,030	0,025	6,0	6,0	0,016	0,015

Visuelle Charakterisierung: feinsandiger, schwach kiesiger Schluff, schwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
2.9	Gichtschlamm	9,1	1,12	0,60

Probe 2.13: Sinterstaub (Stahlwerk C)

Der in den Sinteranlagen der Stahlwerke anfallende Sinterstaub entspricht in seiner Zusammensetzung im Wesentlichen dem Sintergut, enthält also große Mengen an Eisenoxid. Auch bei dieser Probe sind Pb-210 und Po-210 die dominanten Radionuklide.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]					
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228
2.13	Sinterstaub (Stahlwerk C)	0,030	0,020	4,0	4,8	0,004	0,003

Visuelle Charakterisierung: grobsandiger, schwach feinsandiger Schluff, dunkelgrau.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenroh-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
2.13	Sinterstaub (Stahlwerk C)	1	1,54	0,63

Probe 2.14: Gichtschlamm (Stahlwerk D)

In dem Gichtschlamm ist Pb-210 das dominierende Radionuklid. Po-210 bildet sich im Verlauf der Zeit noch nach.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]					
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228
2.14	Gichtschlamm (Stahlwerk D)	0,011	0,045	13	8,0 <sup>1</sup>	0,011	0,009

<sup>1</sup>Zum Zeitpunkt der Messung (Januar 2007)

Visuelle Charakterisierung: toniger, schwach feinsandiger Schluff, schwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenroh-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
2.14	Gichtschlamm (Stahlwerk D)	24,1	0,99	0,67

Probe 2.15: Sinterstaub (Stahlwerk D)

In diesem Sinterstaub ist Po-210 das dominierende Radionuklid. Eine Messung zu einem späteren Zeitpunkt (> 138 Tage) würde zeigen, dass ein radioaktives Gleichgewicht mit Pb-210 annähernd erreicht wird.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]					
		U-238	Ra-226	Pb-210	Po-210	Ra-228	Th-228
2.15	Sinterstaub (Stahlwerk D)	0,011	0,026	3,1	8,8 <sup>1</sup>	0,005	0,005

<sup>1</sup> Zum Zeitpunkt der Messung (Januar 2007)

Visuelle Charakterisierung: kiesiger, toniger Schluff, graubraun.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trocken- rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
2.15	Sinterstaub (Stahlwerk D)	5,1	1,9	0,50

### 2.2.3 Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas (Kategorie 3)

In der Erdöl- und Erdgasindustrie fallen Rückstände sowohl als Schlämme als auch als verfestigte Ablagerungen (Scales) an. Schlämme werden in unterschiedlichen Stufen des Aufbereitungs-, Reinigungs- und Produktionsprozesses gebildet. Sie enthalten meist größere Mengen Wasser und Kohlenwasserstoffe. Der Radionuklidgehalt der Schlämme geht auf den des mitgeführten Lagerstättenwassers zurück, welches gelöste Salze aber auch Feststoffpartikel mit sich führt. Scales sind festhaftende Ablagerungen in Rohren und Anlagenteilen. Sie entstehen durch Ausfällungen und Ablagerungen sulfatischer Barium- und Strontiumverbindungen oder Blei aus Lagerstättenwasser. In Schlämmen und Scales kommt es zu einer Anreicherung von Ra-226, Ra-228 und Pb-210. Diese Anreicherung kann unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Die primordialen Nuklide U-238 oder Th-232 werden in den Schlämmen und Scales nicht akkumuliert.

Wegen des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen können Schlämme nicht ohne Vorbehandlung deponiert werden. Auch enthalten diese Schlämme mitunter sehr große Mengen Quecksilber (bis 10%). Unbehandelte Schlämme werden daher in die

Untersuchung nicht einbezogen. Für das Vorhaben wurden die in Tabelle 4 zusammengestellten Proben ausgewählt (s.a. Abbildung 3).

Tabelle 4: Ausgewählte Proben der Kategorie 3, Rückstände aus der Erdöl-/Erdgasindustrie.

<b>Probe-Nr.</b>	<b>Herkunft</b>
P3.2	demercurisierte Rückstände
P3.3	demercurisierte Rückstände
P3.4	demercurisierte Rückstände
P3.5	demercurisierte Rückstände
P3.6	trockene Scales
P3.13	trockene Scales

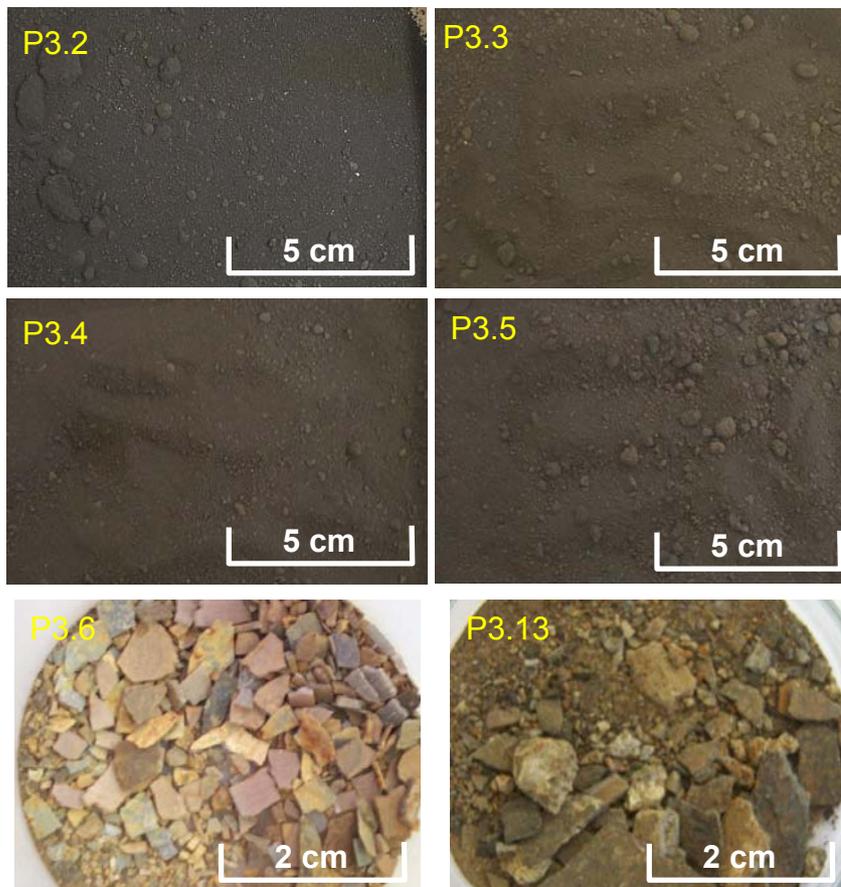


Abbildung 3: Rückstände aus der Erdöl-/Erdgasindustrie.

### Probe 3.2: Demercurisierte Rückstände

Bei der Firma Gesellschaft für Metallrecycling mbH (GMR) in Leipzig werden Schlämme vakuothermisch behandelt und so von Kohlenwasserstoffen und Quecksilber befreit [6]. In der vorliegenden Probe 3.2 von demercurisierten Rückständen ist Pb-210 Leitnuklid. Seine spezifische Aktivität ist gegenüber der von Ra-226 etwa um den Faktor 6 höher. Die spezifische Ra-226-Aktivität ist ihrerseits um den Faktor 10 größer als die von Ra-228. Das Aktivitätsverhältnis von Th-228 zu Ra-228 nähert sich, wenn das Mutternuklid Th-232 nicht vorhanden ist, nach ca. 10 - 15 Jahren dem asymptotischen Wert von 1,5 an. Hier beträgt das Aktivitätsverhältnis etwa 1, was auf vergleichsweise junge Rückstände von < 5 Jahren schließen lässt. Typisch für solche Proben ist, dass U-238 nur in sehr geringen spezifischen Aktivitäten nachweisbar ist.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]				
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.2	demercurisierte Rückstände	< 0,1	42	260	2,8	2,9

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Feinsand, braunschwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.2	demercurisierte Rückstände	2,5	1,71	0,48

### Probe 3.3: demercurisierte Rückstände

In der Probe 3.3 von demercurisierten Rückständen ist, wie bei Probe 3.2, Pb-210 Leitnuklid, jedoch ist die spezifische Aktivität nur um den Faktor 1,3 größer. Die spezifische Ra-226-Aktivität ist ca. um den Faktor 10 größer als die spezifische Aktivität von Ra-228. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Ausgangsmaterial mehrere Jahrzehnte alt ist. Dies wird auch durch die deutlich höhere Aktivität von Th-228 gegenüber Ra-228 belegt. Die spezifische Aktivität von U-238 liegt unterhalb der Erkennungsgrenze.

		Spezifische Aktivität [Bq/g]				
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.3	demercurisierte Rückstände	< 0,3	64	85	7,9	9,9

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Feinsand, braunschwarz.

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.3	demercurisierte Rückstände	2	1,71	0,49

Probe 3.4: Demercurisierte Rückstände

Die Probe 3.4 ist wie die Probe 3.3 aus demercurisierten Rückständen gebildet worden, jedoch sind hier die spezifischen Aktivitäten von Ra-226 und Pb-210 gleich groß. Die spezifische Ra-226-Aktivität ist nur ca. 3 mal so groß wie die von Ra-228. Das Aktivitätsverhältnis von Th-228 zu Ra-228 ist etwa 1,2. Dies könnte bedeuten, dass das Probenmaterial etwa 10 Jahre alt ist.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.4	demercurisierte Rückstände	< 0,2	43	43	13	15

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Feinsand, braunschwarz.

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.4	demercurisierte Rückstände	2,6	1,71	0,46

Probe 3.5: Demercurisierte Rückstände

Die Probe 3.5 ist mit der Probe 3.3 vergleichbar. Jedoch ist hier die spezifische Pb-210-Aktivität deutlich erhöht und etwa den Faktor 3 größer als die von Ra-226.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.5	demercurisierte Rückstände	< 0,2	59	150	4,4	5,4

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Feinsand, braunschwarz.

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.5	demercurisierte Rückstände	3,1	1,91	0,23

Probe 3.6: Trockene Scales

Die vorliegende Probe von trockenen Scales wurde durch Herausbrechen von Ablagerungen aus Rohrstücken von Anlagenteilen der Erdgasindustrie gewonnen. Ein mit der Probe durchgeführter HCl-Test zeigte eine deutliche Gasbildung, so dass man von einem hohen Anteil an carbonatischen Scales ausgehen kann.

Das Leitnuklid Ra-226 weist eine hohe spezifische Aktivität von 420 Bq/g auf. Da von dieser Probe nur etwa 350 g Material zur Verfügung standen, musste der Untersuchungsumfang entsprechend angepasst werden. Das Aktivitätsverhältnis von Th-228 zu Ra-228 liegt bei ca. 1,4 und belegt, dass es sich um relativ alte Scales handelt. U-238 ist nicht nachweisbar.

Spezifische Aktivität [Bq/g]						
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.6	trockene Scales	< 0,1	420	260	60	82

Visuelle Charakterisierung: sandiger Kies, "bunt".

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.6	trockene Scales	< 0,5	1,83	0,35

Probe 3.13: Scales

Das Material der Probe 3.13, bestehend aus trockenen Scales, wurde durch Herausbrechen von Ablagerungen aus Rohrstücken von Anlagenteilen der Erdgasindustrie gewonnen. Ein mit der Probe durchgeführter HCl-Test zeigte eine deutliche Gasbildung, so dass man von einem hohen Anteil an carbonatischen Scales ausgehen kann. Ra-226 und Pb-210 sind annähernd im radioaktiven Gleichgewicht. Die spezifischen Aktivitäten von Th-228 und Ra-228 sind mit 59 Bq/g vergleichsweise hoch. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich um vergleichsweise frisch abgelagerte Scales handelt. Diese Annahme wird auch durch ihr Aktivitätsverhältnis von etwa 1 belegt. Für U-238 kann nur eine Erkennungsgrenze angegeben werden.

Spezifische Aktivität [Bq/g]						
Probe-Nr.	Art der Probe	U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
3.13	trockene Scales	< 2	290	230	59	59

Visuelle Charakterisierung: grauer, sandiger Kies, mit Rostanhaftungen.

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenroh-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
3.13	trockene Scales	< 0,5	1,95	0,35

#### 2.2.4 Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit (Kategorie 4)

Rotschlamm ist ein eisenreicher Rückstand, welcher bei der Gewinnung von Tonerde (Aluminiumoxid) aus Bauxit entsteht. Beim Bayer-Verfahren wird Bauxit unter Druck mit heißer Natronlauge behandelt, wobei sich Aluminiumoxid aus dem Erz löst. Natürliche Radionuklide, die in Bauxit enthalten sind, werden dabei im Rotschlamm angereichert.

In Deutschland wird derzeit noch in einem Werk in Stade ("Aluminium Oxid Stade", AOS) importiertes Bauxit nach dem Bayer-Verfahren verarbeitet. Der Rotschlamm wird auf einer Monodeponie auf dem Betriebsgelände der AOS deponiert.

In Lauta (Sachsen) wurde von 1917 bis 1990 Bauxit für die Aluminiumverhüttung aufbereitet [5]. Die entstandenen Rotschlammhalden werden derzeit saniert (Stand 2008). Weitere größere Rotschlammdeponien existieren in Schwandorf (Bayern) und Bergheim (Nordrhein-Westfalen). Diese Deponien wurden und werden teilweise noch abgedeckt und sicher verwahrt. Trotz ihrer unterschiedlichen Herkunft (ein Großteil des in Deutschland verarbeiteten Bauxits wurde aus anderen Ländern importiert, u.a. Australien, Guinea, China) weisen die untersuchten Rotschlämme nur geringe Spannweiten in den Aktivitätskonzentrationen auf.

Für das Vorhaben wurden die in Tabelle 5 zusammengestellten Proben ausgewählt (s.a. Abbildung 4).

Tabelle 5: Ausgewählte Proben der Kategorie 4, Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit

Probe-Nr.	Herkunft
P4.1	Rotschlamm Lauta
P4.2	Rotschlamm AOS, Stade

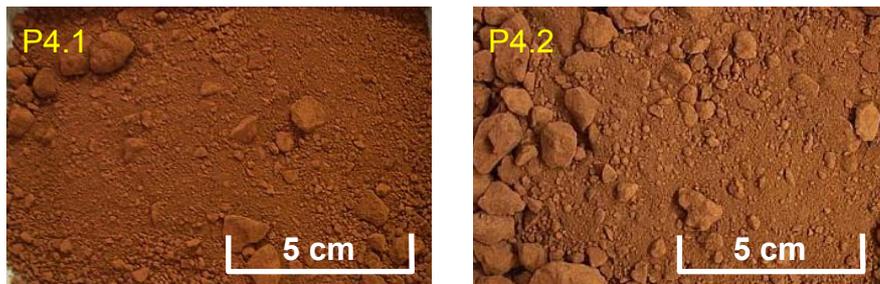


Abbildung 4: Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit

Probe 4.1: Rotschlamm (Lauta)

Zwischen U-238, Ra-226 und Pb-210 der ausgewählten Rotschlammprobe besteht annähernd ein radioaktives Gleichgewicht. Die spezifische Th-232-Aktivität ist vergleichbar mit der der Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
4.1	Rotschlamm Lauta	0,30	0,39	0,34	0,27

Visuelle Charakterisierung: schluffig-toniger Feinsand, rot-rotbraun.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm³]	Porosität
4.1	Rotschlamm Lauta	< 0,5	1,02	0,67

Probe 4.2, Rotschlamm (AOS Stade)

Zwischen U-238, Ra-226 und Pb-210 besteht ein radioaktives Gleichgewicht. Th-232 ist das Leitnuklid.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
4.2	Rotschlamm Stade	0,19	0,18	0,17	0,34

Visuelle Charakterisierung: schluffig-toniger Feinsand, rot.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
4.2	Rotschlamm Stade	3,8	1,26	0,67

### 2.2.5 Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerz (Kategorie 5)

Nach 1945 fand in der ehemaligen DDR ein Uranabbau in großem Maße statt, vor allem in Sachsen und Thüringen. Aber auch an einigen Standorten in den alten Bundesländern wurde Uranerz abgebaut. 1990 wurde die Urangewinnung in Deutschland eingestellt. Bei der Aufbereitung der Uranerze zu "yellow cake" entstanden Tailings (chemisch gelaugte Schlämme) als Rückstände. Aufgrund ihrer sehr differenzierten Bildungsart haben sich für die Aufbereitung der Uranerze vielfältige verfahrenstechnische Prozesse, d.h. sehr verschiedene Laugungsmethoden herausgebildet. Dies führte unterschiedlichen Arten von Tailings. Eine Unterteilung kann nach der Korngrößenzusammensetzung in sandige bis schluffige Tailings oder nach der Laugungsmethode in saure und basische Tailings erfolgen. Für das Vorhaben wurden die in Tabelle 6 zusammengestellten Proben ausgewählt (s.a. Abbildung 5).

Tabelle 6: Ausgewählte Proben der Kategorie 5, Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen

Probe-Nr.	Herkunft
5.1	schluffige, basische Tailings aus dem Schlammteich Freital-Döhlen, Teufe: 17,2 - 18,2 m
5.2	sandige, saure Tailings aus der Halde B, Dresden Coschütz-Gittersee
5.3	schluffige, basische Tailings aus dem Schlammteich Freital Döhlen, Teufe: 19,2 - 20,2 m
5.4	schluffige Tailings Halde A Dresden-Coschütz



Abbildung 5: Tailings aus der Uranerzaufbereitung.

Probe 5.1: Schluffige Tailings Schlammteich Freital-Döhlen 1

In Freital-Döhlen betrieb die WISMUT SDAG von 1949-1960 eine Uranerzaufbereitungsanlage. Die anfallenden Tailings wurden in Schlammteichen deponiert [7]. Die vorliegende Tailingsprobe entstammt dem Schlammteich Nr. 4 und wurde aus einer Teufe von 17,2 bis 18,2 m entnommen. Das Aktivitätsverhältnis von Ra-226 zu U-238 beträgt etwa 3,5.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
5.1	schluffige Tailings, Freital-Döhlen Teufe 17,2-18,2m	1,8	6,3	6,5	0,045

Visuelle Charakterisierung: schwach feinsandiger, toniger Schluff, dunkelgrau-schwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm³]	Porosität
5.1	schluffige Tailings, Freital-Döhlen Teufe 17,2-18,2m	14,4	1,39	0,51

Probe 5.2: Sandige Tailings Dresden Coschütz Halde B

Von 1950 bis 1962 wurde in Dresden-Coschütz/Gittersee eine Uranerzaufbereitung (Uranfabrik 95) betrieben. Die Tailings wurden in die damalige Industrielle Absetzanlage (IAA) "Kaitzbachgrund" (heutige Bezeichnung: Halde A) abgelagert, 1961/1962 wurde aus Kapazitätsgründen zusätzlich die IAA "Nautelweggrund" (Halde B) errichtet [8]. Die vorliegende Probe stammt aus der sauren Uranerzaufbereitung und kommt von der Halde B. Das Aktivitätsverhältnis von Ra-226 zu U-238 ist etwas kleiner als 3. Pb-210 ist annähernd im radioaktiven Gleichgewicht mit Ra-226. Dies weist darauf hin, dass die Tailings mehr als 50 Jahre lagern und die Radonfreisetzung aus den Tailings vernachlässigbar gering ist.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
5.2	sandige Tailings Halde B, Coschütz	1,55	4,4	4,7	< 0,025

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Sand, dunkelgrau-schwarz (schwach rötlich).

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
5.2	sandige Tailings Halde B, Coschütz	1	1,5	0,41

Probe 5.3: schluffige Tailings Schlammteich Freital-Döhlen

Die vorliegende Tailingsprobe stammt wie die Probe 5.1 aus dem Schlammteich Nr. 4 in Freital-Döhlen. Sie wurde aus einer Teufe von 19,2 bis 20,2 m entnommen. Das Aktivitätsverhältnis von Ra-226 zu U-238 beträgt 4. Pb-210 ist annähernd im radioaktiven Gleichgewicht mit Ra-226. Dies weist wie bei der Probe 5.3 darauf hin, dass die Tailings mehr als 50 Jahre lagern und die Radonfreisetzung aus den Tailings vernachlässigbar gering ist.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
5.3	schluffige Tailings, Freital-Döhlen Teufe 19,2-20,2m	1,5	6,0	6,2	0,037

Visuelle Charakterisierung: schwach feinsandiger, toniger Schluff, dunkelgrau.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
5.3	schluffige Tailings, Freital-Döhlen Teufe 19,2-20,2m	7	1,6	0,36

Probe 5.4 (schluffige Tailings Halde A Dresden-Coschütz)

Die Probe 5.4 stammt aus der ehemaligen Industriellen Absetzanlage (IAA) "Kaitzbachgrund" (heutige Bezeichnung: Halde A) in Dresden-Coschütz/Gittersee und besteht aus schluffigen Tailings. Das Aktivitätsverhältnis von Ra-226 zu U-238 beträgt 20, d.h. während des Aufbereitungsprozesses ist nahezu das gesamte Uran extrahiert worden. Ra-226 und Pb-210 sind im radioaktiven Gleichgewicht. Dies weist darauf hin, dass die Tailings mehr als 50 Jahre lagern und die Radonfreisetzung aus den Tailings vernachlässigbar gering ist.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]			
		U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232
5.4	schluffige Tailings Halde A Dresden-Coschütz	1,1	22	22	0,04

Visuelle Charakterisierung: schwach feinsandiger, toniger Schluff, dunkelgrau-schwarz.

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenroh-dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
5.4	schluffige Tailings Halde A Dresden-Coschütz	15,1	1,36	0,31

## 2.2.6 Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung (Kategorie 6)

Im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung werden im Zuge der Enteisenung und Entmanganung eventuell im Rohwasser vorhandene Radionuklide (Radiumnuklide und Uran) teilweise aus dem Wasser abgetrennt. Hierbei wird das Wasser mit Luft kontaktiert, wobei Eisen(II) und Mangan(II) zum drei- bzw. vierwertigen Zustand oxidiert werden und ausfallen. Anschließend erfolgt eine Filtration über geeignete Filtermaterialien. Weiterhin werden Adsorptiv-Filter auf Zeolithbasis eingesetzt (z.B. Filtrolit, Tectopur). Weitere Methoden zur Reduktion der Aktivitätskonzentration von Radium und Uran in Wasser sind z.B. Ionenaustausch, Kalkenthärtung, Umkehrosmose und Aktivkohlefiltration.

Die Extrahierung von Radionukliden aus kontaminierten Grubenwässern des ehemaligen Uranbergbaus stellt ein besonderes Problem dar. Die Wasserbehandlung zielt dabei auf die Entfernung und Immobilisierung der Radionuklide, z.B. mittels Kalkfällung und anschließender Verfestigung [9]. Für das Vorhaben wurden die in Tabelle 7 zusammengestellten Proben ausgewählt (s.a. Abbildung 5).

Tabelle 7: Ausgewählte Proben der Kategorie 6, Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung

Probe-Nr.	Herkunft
P6.1	Filterkies Wasserwerk 1
P6.3	Filterkies Wasserwerk 2, Filter A
P6.6	rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B
P6.7	Filterkies Wasserwerk 5
P6.9	Filtrolit Wasserwerk 7
P6.11	aufgemahlenes Immobilisat aus der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus

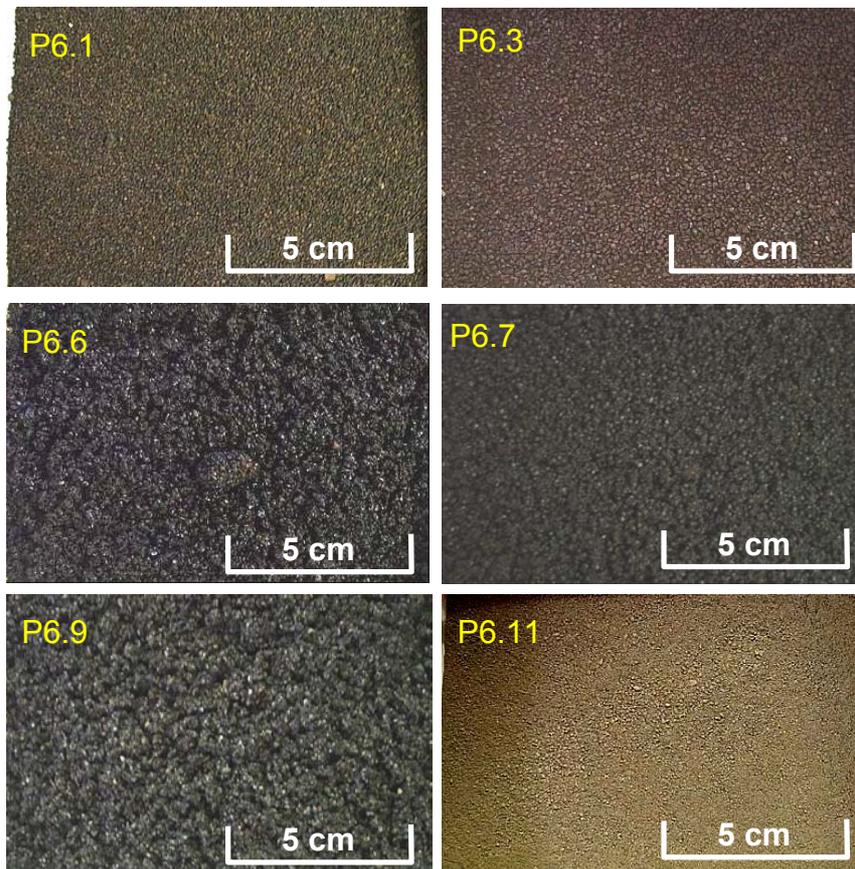


Abbildung 6: Rückstände aus der Wasseraufbereitung.

Probe 6.1 Filterkies (Wasserwerk 1)

Bei dieser Filterkiesprobe sind Ra-226 und Ra-228 die Leitnuklide. Die spezifischen Aktivitäten von U-238 und Pb-210 sind sehr niedrig. Das unter neutralen pH-Werten schwer lösliche Th-228 entsteht im Filtermaterial aus dem Zerfall des adsorbierten Ra-228.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.1	Filterkies Wasserwerk 1	0,02	0,32	0,02	0,180	0,165

Visuelle Charakterisierung: schwach schluffiger Sand, braun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.1	Filterkies Wasserwerk 1	1,4	1,57	0,33

*Hinsichtlich der Nomenklatur der Probenbezeichnung ist zu beachten, dass es sich bei diesen Substraten hinsichtlich seiner Korngröße (nach DIN 4022) eher um "Filtersande" handelt. Der hier auch zukünftig verwendete Begriff "Filterkies" stammt aus dem umgangssprachlichen Gebrauch der Wasserwerksbetreiber. Aufgrund seiner Korngröße (> 2 cm) und der damit geringeren verfügbaren adsorbierfähigen Oberfläche sind Kiesmaterialien für die Aufbereitung von Trinkwasser eher ungeeignet.*

Probe 6.3 Filterkies, Wasserwerk 2, Filter A

In dieser Filterkiesprobe sind Ra-226 und Ra-228 ebenfalls die Leitnuklide. Die spezifischen Aktivitäten von U-238 und Pb-210 sind sehr niedrig. Das unter neutralen pH-Werten schwer lösliche Th-228 entsteht im Filtermaterial aus dem Zerfall des adsorbierten Ra-228.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.3	Filterkies, Wasserwerk 2, Filter A	< 0,02	1,3	< 0,02	0,8	0,8

Visuelle Charakterisierung: Sand, braun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.3	Filterkies, Wasserwerk 2, Filter A	6,9	1,06	0,45

#### Probe 6.6 Rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B

Diese Filterkiesprobe wurde aus einem rückgespülten Filter entnommen, weist aber dennoch vergleichsweise hohe Radionuklidgehalte auf. Wieder stellt Ra-226 die Hauptaktivität, gefolgt von Ra-228 und Th-228. Die spezifische Aktivität von U-238 und Pb-210 ist um den Faktor 20 geringer als die von Ra-226, liegt aber dennoch deutlich über der Erkennungsgrenze.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.6	Rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B	0,08	1,5	0,07	1,05	1,1

Visuelle Charakterisierung: Sand, braun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.6	Rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B	36,1	0,76	0,70

#### Probe 6.7 Filterkies (Wasserwerk 5)

Die Aktivität von Ra-226 in dieser Filterkiesprobe beträgt das 4-fache der Aktivität von Ra-228/Th-228. Der Gehalt an Pb-210 ist höher als bei den anderen Filterkiesproben.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.7	Filterkies, Wasserwerk 5	0,04	1,6	0,13	0,42	0,44

Visuelle Charakterisierung: schluffiger Sand, (dunkel-)braun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.7	Filterkies, Wasserwerk 5	7,3	1,37	0,35

#### Probe 6.9 Filtrolit (Wasserwerk 7)

Filtrolit ist ein basaltischer Zeolith, der geeignet ist, Radionuklide zu adsorbieren. In dieser Probe ist Ra-228 deutlich Leitnuklid. Th-228 weist eine um den Faktor 4 niedrigere spezifische Aktivität auf. Hieraus kann man schließen, dass der Filter zum Zeitpunkt der Beprobung erst vergleichsweise kurz in Betrieb war.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.9	Filtrolit, Wasserwerk 7	0,03	4,3	0,06	11,0	2,5

Visuelle Charakterisierung: Schluffiger Sand, gemischt hellbraun-dunkelbraun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.9	Filtrolit, Wasserwerk 7	25,7	0,98	0,61

Probe 6.11 Immobilisat Grubenwasserbehandlung

Diese Probe ist ein aufgemahlenes Immobilisat aus der Grubenwasserbehandlung, welches im Rahmen der Uranbergbausanierung anfällt. Die spezifische Aktivität von U-238 ist sehr hoch und beträgt etwa das hundertfache der Aktivität von Ra-226. Die spezifischen Aktivitäten der Nuklide aus der Thorium-Zerfallsreihe sind deutlich geringer.

Probe-Nr.	Art der Probe	Spezifische Aktivität [Bq/g]				
		U-238	Ra-226	Pb-210	Ra-228	Th-228
6.11	Immobilisat Sanierung Uranbergbau	50	0,5	0,18	0,035	0,035

Visuelle Charakterisierung: feinsandiger Schluff, grau-braun

Physikalische Parameter:

Probe-Nr.	Art der Probe	Wassergehalt [%]	Trockenrohddichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosität
6.11	Immobilisat Sanierung Uranbergbau	2,1	0,89	0,68

### 3 Untersuchungsprogramm

#### 3.1 Analysenumfang

Laut Leistungsbeschreibung war ursprünglich das in Tabelle 8 aufgeführte Untersuchungsprogramm geplant. Die Säulenversuche sollten zumindest näherungsweise bis zur Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen (konstanter pH-Wert, konstante Leitfähigkeit) im Eluat betrieben werden. Dazu war bei der Versuchsplanung ursprünglich vorgesehen, pro Säulenversuch 6 Porenvolumina zu gewinnen und jedes zweite Eluat zu analysieren. Es wurde davon ausgegangen, dass für den Regelfall nach dem 6. ausgetauschten Porenvolumen ein quasi-stationärer Zustand erreicht wird.

Tabelle 8: Geplantes Programm für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen (lt. Leistungsbeschreibung)

Herkunft	Kategorie Material-/Substratart	Analyse Feststoff	Herstellung und Analyse Eluat			
			S4-Test	pH-stat- Versuch	BSE	Säule
Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlacke	6	6	6	0	6
Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlämme, Stäube	4	4	4	4	0
Gewinnung von Erdöl-/Erdgas	Schlämme, Ablagerungen	6	6	6	3	3
Aufbereitung von Bauxit	Rotschlamm	2	2	2	2	0
Aufbereitung von Uranerzen	Tailings	4	4	4	4	4
Wasseraufbereitung	Schlämme, Filterkies	6	6	6	3	3
<b>Anzahl</b>		<b>28</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>16</b>	<b>16</b>

Das Untersuchungsprogramm wurde mit dem Fortschritt des Projekts und des damit verknüpften Erkenntniszuwachses in Abstimmung mit dem Auftraggeber überarbeitet. Anhand der konkreten Materialeigenschaften der zu untersuchenden Substrate wurde zunächst geprüft, ob die Durchführung von Bodensättigungsextrakt- und Säulenversuchen prinzipiell machbar und auch wegen der zu erwartenden Eluatausbeuten sinnvoll ist. Dies hängt vor allem von der Korngrößenverteilung bzw. der Permeabilität des Substrats ab. Materialien mit einem  $k_f$ -Wert  $> 10^{-7}$  m/s (feinsandige, kiesige Materialien) sind z.B. nicht für die Gewinnung des Bodensättigungsextrakts (BSE) geeignet. Sehr gering durchlässige Substrate hingegen können nicht für Säulenversuche eingesetzt werden. Es war erforderlich, die Zuordnung der Proben der einzelnen Kategorien zu den Elutionsmethoden, d.h. Säulenversuch oder Bodensättigungsextrakt, vorzunehmen.

Die BSE-Untersuchungen lieferten trotz Einsatz von großen Probenmengen nur geringe Extraktvolumina im Milliliter-Bereich. Diese geringen Mengen erschweren die Durchführung der Radionuklidanalysen und führten letztlich zu nicht akzeptablen Erkennungsgrenzen.

Aus diesem Grund wurde die Gesamtzahl der durchzuführenden BSE-Untersuchungen von 16 auf 9 reduziert. Die endgültige Auswahl wurde anhand der unterschiedlichen Randbedingungen mit dem Auftraggeber abgestimmt. Zusätzlich wurden in das Untersuchungsprogramm 6 weitere pH-stat-Versuche sowie 6 S4-Tests (Kaskadentests) aufgenommen. Das überarbeitete Untersuchungsprogramm zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide ist in der Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Überarbeitetes Programm für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen

Kategorie	Herkunft	Kategorie	Analyse	Herstellung und Analyse Eluat			
		Material-/Substratart	Feststoff	S4-Test	pH-stat-Versuch	BSE	Säule
1	Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlacke	6	6	8	1	3
2	Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlämme, Stäube	4	7	4	2	5
3	Gewinnung von Erdöl-/Erdgas	Schlämme, Ablagerungen	6	6	7	2	3
4	Aufbereitung von Bauxit	Rotschlamm	2	2	3	1	1
5	Aufbereitung von Uranerzen	Tailings	4	7	3	3	2
6	Wasseraufbereitung	Schlämme, Filterkies	6	6	8	0	2
<b>Summen</b>			<b>28</b>	<b>34</b>	<b>33</b>	<b>9</b>	<b>16</b>

### 3.2 Laborversuche zur Elution / Extraktion

Gemäß Leistungsbeschreibung waren folgende Elutionsverfahren durchzuführen:

- Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch nach LAGA-Richtlinie EW 98 S [2] (in Anlehnung an DIN 38414-S4, Kurzbezeichnung: S4-Test)
- Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert nach LAGA-Richtlinie EW 98 p (pH-stat-Verfahren) [2]
- Bestimmung von Bodensättigungsextrakten (Kurzbezeichnung BSE) gemäß Anhang 1 Nr. 3.1.2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [3]
- Elution mittels wassergesättigter und/oder wasserungesättigter Säule (Durchlaufsäule und/oder Auslauf- bzw. Unterdrucksäule) nach Stand von Wissenschaft und Technik bzw. nach Empfehlungen des Landesumweltamtes

Nordrhein-Westfalen [4a] und nach Ergebnissen des Förderschwerpunktes "Sickerwasserprognose" [4b].

Die S4-Tests wurden von der IAF - Radioökologie GmbH (IAF) durchgeführt, Bodensättigungsextrakte stellte der VKTA Rossendorf e.V. (VKTA) her, pH-stat-Tests und Säulenversuche wurden von der Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden (BGD) durchgeführt.

Um eine möglichst realitätsnahe und reproduzierbare Versuchsdurchführung zu ermöglichen, wurde, in Abweichung zu den Normen für S4-Tests und für Säulenversuche, synthetisches Regenwasser benutzt, das durch Lösen von 6,86 mg Natriumnitrat, 1,64 mg Kaliumhydrogenkarbonat und 26,96 mg Calciumsulfat je Liter Wasser hergestellt wurde. Diese Zusammensetzung entspricht einem "mittleren mitteleuropäischen Niederschlagswasser" [10].

Im Folgenden werden die durchgeführten Laborversuche zur Elution / Extraktion kurz beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung mit konkreten Angaben zu verwendeten Geräten, Chemikalien und weiteren Versuchsbedingungen erfolgt in der Anlage 1.

#### S4-Test

Die S4-Tests wurden mit allen 28 Proben durchgeführt, wobei generell ein Verhältnis von Wasser zu Feststoff von 10:1 angesetzt wurde. Das resultierende Eluatvolumen betrug bis zu 4 Liter. Damit war es möglich, ausreichend niedrige Erkennungsgrenzen bei der Radionuklidanalytik zu erhalten (s. Tabelle 11).

Im Eluat der Probe 4.1 (Rotschlamm) wurde nach der vorgeschriebenen Filtration über einen 0,45 µm Membranfilter immer noch eine Trübe beobachtet. Aus dem Grund wurde eine zusätzliche Radionuklidanalyse nach Filtration über 0,2 µm durchgeführt.

#### pH-stat-Versuch

Mit 27 Proben wurde ein pH-stat-Versuch durchgeführt, wobei zunächst ein pH-Wert von 4 eingestellt wurde. Mit den sandigen Tailings (Probe 5.2) wurde kein pH-stat-Versuch durchgeführt, da der pH-Wert im Eluat des S4-Tests mit 2,6 schon stark sauer war.

Der pH-Wert von 4 wurde deshalb gewählt, weil

- der saure pH-Wert eine "worst case"-Fallbetrachtung impliziert und

- bei einem pH-Wert von 3 bis 4 der Pufferbereich von Aluminiumhydroxiden und Tonmineralen, aus denen sich viele NORM-Stoffe primär zusammensetzen, liegt.

Die Gegenüberstellung der ersten Messergebnisse der pH-stat-Eluate und der Ergebnisse aus den S4-Tests zeigte, dass einige Substrate unterschiedlich große Pufferbereiche aufweisen. Aus dem Grund wurden an ausgewählten Proben die pH-stat-Versuche wiederholt und der pH-Wert probenspezifisch in entsprechender Weise angepasst.

Die Eluatmenge betrug auf Grund des begrenzten Volumens der Titrierapparatur maximal 500 ml. Daher mussten in der nachfolgenden Radionuklidanalytik neben der Gammaskopie zusätzliche, ursprünglich hierfür nicht vorgesehene Methoden eingesetzt werden, welche niedrige Erkennungsgrenzen bei kleinem Probenvolumen liefern (alphaspektrometrische Verfahren, Liquid Scintillation Counting LSC, ICP-MS). Darüber hinaus musste der Analyseumfang in einigen Fällen auf die hauptsächlich relevanten Radionuklide beschränkt werden (U-238, Ra-226 und Pb-210).

#### S4-Kaskadentest:

Mit 2 Substraten wurden "S4-Kaskadentests" durchgeführt. Mit dieser Vorgehensweise wurde das Ziel verfolgt, das Pufferverhalten der Substrate besser einschätzen zu können und damit die Aussagekraft zur Elution der Radionuklide zu erhöhen. Die zwei ausgewählten Substrate (Probe 2.14 Gichtschlamm und Probe 5.1 schluffige Tailings) wurden zunächst einem S4-Test unterworfen. Der abfiltrierte Rückstand wurde anschließend zusammen mit dem Filter erneut mit Wasser versetzt, wobei wiederum ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 10:1 eingehalten wurde. Dieser Vorgang wurde für jedes Substrat in insgesamt 3 sukzessiven S4-Tests wiederholt.

#### Bodensättigungsextrakt (BSE)

In der Leistungsbeschreibung wurde darauf hingewiesen, dass der BSE-Test bei sandigen und kiesigen oder stückigen Materialien sowie bei Materialien, die unter Wasserzugabe konsolidieren, wie z.B. Flugasche, nicht anwendbar ist. Folgende Proben wurden für einen BSE-Test ausgewählt:

- Phosphorschlacke (Probe 1.10)
- Theisenschlamm (Probe 2.5)
- Sinterstaub (Probe 2.15)
- demercurisierte Rückstände (Probe 3.2)
- demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)

- Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)
- schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)
- sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2)
- schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4)

Bei allen ausgewählten Proben erfüllte die Korngrößenverteilung die entsprechenden Anforderungen, so dass ein Bodensättigungsextrakt gewonnen werden konnte. Bei der Probe 5.2 (sandige Tailings) war die Herstellung jedoch sehr schwierig, weil die Fließgrenze auf Grund der sandigen Beschaffenheit der Probe nicht richtig ausgeprägt war.

Die resultierenden Extraktmengen waren trotz Einsatz größerer Probenmengen sehr gering (im Bereich von < 100 bis einige 100 ml), so dass sich die jeweiligen Erkennungsgrenzen in der Radionuklidanalytik entsprechend erhöhten.

### Säulenversuche

Die Säulenversuche wurden als "intermittierend betriebene Batchversuche" durchgeführt. Diese Methode wurde u.a. in dem Vorhaben StSch4384 "Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen" [11] und auch in einem Projekt für die Wismut GmbH zur Sickerwasserprognose für eine Halde als Quellterm im thüringischen Raum [12] erarbeitet und erfolgreich getestet.

Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

- Einstau der Säule von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (volle Wassersättigung),
- Stehenlassen der Säule über 24 Stunden (Stillstandphase),
- Austausch eines Porenvolumens der Säule von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (Austauschphase),
- erneut Stehenlassen der Säule über 24 Stunden.

Die im Säulenversuch gewonnene Eluatmenge pro Porenvolumen betrug maximal einige 100 ml. In jedem Eluat wurden die Kennwerte pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen. Ursprünglich war geplant, 6 Eluatproben, entsprechend 6 Porenvolumina, zu entnehmen und nur jedes zweite entnommene Eluat zur Analyse der zu untersuchenden Parameter zu verwenden, d.h. 3 Eluate je Säulenversuch. Die interessierenden Konzentrationen in den

nicht untersuchten Eluatun sollten dann durch Interpolation geschätzt werden. Die Säulenversuche sollten bis zur Gleichgewichtseinstellung (Konstanz von pH-Wert und Leitfähigkeit; quasi-stationärer Zustand) betrieben werden.

Es zeigte sich jedoch, dass in der Regel der Austausch von 6 Porenvolumina nicht ausreicht, sondern dass etwa 8 Porenaustausche mindestens notwendig waren. Dies entspricht einer Verlängerung der Versuchsdauer um etwa 4 Tage für jeden Säulenversuch. Zusätzlich wurden 5 ausgewählte Säulenversuche deutlich länger betrieben und bis 20 Porenvolumina ausgetauscht. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um eine Vergleichbarkeit mit Säulenversuchen nach DIN 19528 zu ermöglichen. Diese nach DIN 19528 durchzuführenden Säulenversuche waren Bestandteile des parallel zum Projekt StSch 4552 laufenden ergänzenden Projektes StSch 4552-1 mit der Untersuchung von zwei weiteren Elutionsverfahren. In diesem parallelen Projekt StSch 4552-1 wurden

- 5 Säulenversuche nach DIN 19528 "Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm" sowie
- 6 Schüttelversuche nach DIN 19529 "Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm"

durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Eluatuntersuchungen der Schüttelversuche nach DIN 19529 und der Säulenversuche nach DIN 19528 sowie ihre Bewertung sind im Abschlussbericht StSch 4552-1 dokumentiert [13].

Die Säulenversuche nach DIN 19528 wurden so lange betrieben, bis ein Wasser-Feststoffverhältnis von 2:1 bzw. 4:1 erreicht war. Um eine Vergleichbarkeit mit den Säulenversuchen nach der in diesem Vorhaben StSch4552 verwendeten Methodik zu gewährleisten, mussten die 5 Säulenversuche so lange betrieben werden, bis über die Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina ein vergleichbares Wasser-Feststoffverhältnis erreicht wurde. Somit verdoppelte bzw. verdreifachte sich die Versuchsdauer gegenüber den ursprünglich geplanten 12 Tagen (6 Porenvolumen à 2 Tage).

### 3.3 Radionuklidanalytik und Hauptionenanalytik

Die Radionuklidanalytik erfolgte bei der IAF - Radioökologie GmbH und partiell beim VKTA Rossendorf e.V.. Die Bestimmung der konventionellen Parameter für Feststoffe und Eluate erfolgte bei den Unterauftragnehmern BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH und VKTA. Da bei den S4-Tests vergleichsweise große Probenvolumina zur Verfügung standen, konnten für viele Nuklide bereits mittels Gammaskpektrometrie belastbare Ergebnisse erhalten werden. Bei den anderen Elutionsverfahren resultierten oft kleinere Probenvolumina, die teilweise zu relativ hohen Erkennungsgrenzen in der Gammaskpektrometrie führten. Um zu kleineren Erkennungsgrenzen zu gelangen, wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Feststoffanalytik und des S4-Tests interessierende Radionuklide ausgewählt, in der Regel U-238, Ra-226 und Pb-210 und mit anderen Messmethoden bestimmt. Der experimentelle bzw. präparative Aufwand für die Analytik von U-238 und Ra-226 mittels Alphaspektrometrie sowie von Pb-210 mittels LSC übersteigt dabei den der Gammaskpektrometrie erheblich (radiochemische Präparation, Messung mehrerer Einzelpräparate statt einer Gesamtprobe).

Wenn man voraussetzen kann, dass Ra-226 und Ra-228 im Feststoff in gleicher Weise gebunden sind, kann man aus der spezifischen Ra-228-Aktivität des Ausgangsstoffs die Ra-228-Aktivitätskonzentration im Eluat bei Kenntnis der Ra-226-Eluatkonzentration abschätzen. Bei besonderer Relevanz wurden auch andere Radionuklide bestimmt, z.B. Pa-231 bei Probe 5.2 (sandige Tailings, pH-Wert < 3) oder Th-228 bei ausgewählten thoriumhaltigen Substraten wie Scales/demercurisierte Rückstände oder Filterkiesen aus Wassergewinnungsanlagen.

Die Tabelle 10 gibt einen Überblick über die verwendeten Analysemethoden bei der Radionuklidanalytik.

Tabelle 10: Verwendete Analysemethoden bei der Radionuklidanalytik

Parameter	Methode
U-238	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie, ICP-MS
U-234	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie
Th-230	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie
Ra-226	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie
Pb-210	Gammaskpektrometrie, LSC
Po-210	Alphaspektrometrie
Ac-227	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie
Th-228	Gammaskpektrometrie, Alphaspektrometrie
K-40	Gammaskpektrometrie
Th-232	Alphaspektrometrie, ICP-MS

Die erreichbaren Erkennungs- bzw. Bestimmungsgrenzen für die Radionuklidanalytik hängen stark von der vorhandenen Probenmenge und der verwendeten Messmethode ab. Erreichbare Erkennungsgrenzen in Abhängigkeit von der eingesetzten Probenmenge sind für verschiedene Messmethoden in der Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Angaben zu einzusetzenden Probenmengen für die Analytik und deren Erkennungsgrenzen

	<b>Analytik Feststoff</b>	<b>Analytik Eluat</b>	<b>Analytik Eluat</b>	<b>Analytik Eluat</b>	<b>Analytik Eluat</b>
Messmethode	Gamma-spektrometrie	Gamma-spektrometrie	Alpha-spektrometrie	Flüssig-szintillation	ICP-MS
einzusetzende Menge	550 - 800 g	≥ 7 l	1,2 l *	1 l	10 ml
U-238	0,3 Bq/kg	40 mBq/l	2 mBq/l	-	-
Th-230	5 Bq/kg	400 mBq/l	2 mBq/l	-	-
Ra-226	0,1 Bq/kg	8 mBq/l	2 mBq/l	-	-
Pb-210	0,5 Bq/kg	20 mBq/l	-	10 mBq/l	-
Po-210	-	-	2 mBq/l	-	-
Ac-227	0,4 Bq/kg	12 mBq/l	-	-	-
Ra-228	0,2 Bq/kg	10 mBq/l	-	-	-
Th-228	0,1 Bq/kg	5 mBq/l	2 mBq/l	-	-
K-40	1 Bq/kg	100 mBq/l	-	-	-
Uran	-	-	-	-	0,003 µg/l
Thorium	-	-	-	-	0,003 µg/l
Kalium	-	-	-	-	0,03 µg/l

\* Gesamtmenge für die Bestimmung aller Radionuklide (für U-238 0,2 l; Ra-226 0,3 l; Thorium 0,2 l; Po-210 0,5 l)

In der Tabelle 12 werden die bei der konventionellen Analytik eingesetzten Methoden und deren Bestimmungsgrenzen dargestellt.

Tabelle 12: Verwendete Analysemethoden bei der konventionellen Analytik

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	DIN 38404 C5	-
Leitfähigkeit	DIN EN ISO 27888	-
TIC	DIN EN 1484 (TIC-Analyzer)	0,5 mg/l
Carbonat	berechnet nach DEV D8 aus TIC-Messwert	2,5 mg/l
Hydrogencarbonat	berechnet nach DEV D8 aus TIC-Messwert	2,5 mg/l
Chlorid	DIN EN ISO 10304-1 (Ionenchromatographie)	0,5 mg/l
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1 (Ionenchromatographie)	0,5 mg/l
Nitrat	DIN EN ISO 10304-1 (Ionenchromatographie)	1 mg/l
Natrium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)/DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	0,1 / 0,0003mg/l
Kalium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)/DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	2 / 0,00003 mg/l
Calcium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)/DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	0,01 / 0,0003 mg/l
Magnesium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)/DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	0,02 / 0,00003mg/l
Aluminium	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)	0,1 mg/l
Eisen	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)	0,02 mg/l
Mangan	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)	0,002 mg/l
Zink	DIN EN ISO 11885 (ICP-OES)	0,01 mg/l
Blei	DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)	0,00003 mg/l
Trockenmasse	DIN 11465	-
Trockenrohdichte	DIN 19683-12	-
Porosität	DIN 19683-13	-

## 4 Darstellung und Bewertung der radiologischen Messergebnisse

### 4.1 Vorbemerkung zur Auswertung der Daten

Um die mit verschiedenen Elutionsmethoden ermittelten Aktivitätskonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  eines Radionuklids  $i$  miteinander vergleichen zu können, ist vor allem wegen der unterschiedlichen Wasser/Feststoffverhältnisse ein gemeinsamer Bezug erforderlich, um die unterschiedlichen Stoffausträge quantifizieren zu können. Für diesen Vergleich wird die zu erwartende Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  eines relevanten Radionuklids  $i$  eingeführt, die auf das Porenvolumen (PV) des Substrats bezogen ist. Diese Aktivitätskonzentrationen  $a_{\text{PV}}^i$  ist bei den Säulenversuchen in der Regel direkt durch die entsprechende Eluatkonzentration des Radionuklids  $i$  gegeben. Für die anderen Elutionsmethoden erfolgt eine Umrechnung gemäß

$$a_{\text{PV}}^i \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] = \frac{a_{\text{Eluat}}^i \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] \cdot \text{WF} \left[ \frac{\text{l}}{\text{kg}} \right] \cdot \rho_d \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}{n} = \text{VF} \cdot a_{\text{Eluat}}^i \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] \quad (1)$$

Hierbei ist WF das Wasser/Feststoffverhältnis, das bei S4- und pH-stat-Tests mit WF=10 [l/kg] (z.B. 1 l Wasser für 0,1 kg Feststoff (Trockensubstanz)) durch die Vorschrift

festgelegt ist<sup>1</sup>. Bei den BSE-Tests ist WF eine Größe, die durch das Experiment selbst bestimmt wird. In der Regel gilt hier  $WF \ll 1$  [l/kg]. Die Trockenrohddichte des Substrats ist durch  $\rho_d$  gegeben und n bezeichnet die dimensionslose Porosität. Bei optimaler Versuchsführung sollte für BSE-Tests wie auch bei Säulenversuchen für den Verteilungsfaktor  $VF = \frac{WF \cdot \rho_d}{n} \approx 1 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{l}} \right]$  gelten, so dass die entsprechenden Eluatkonzentrationen direkt verglichen werden können.

Die Anwendung der Formel (1) soll anhand eines Beispiels erläutert werden. Der S4-Test für Probe 1.10 (Phosphorschlacke) lieferte eine Aktivitätskonzentration  $a_{\text{Eluat}}^i = 0,011$  Bq/l für Ra-226. Beim S4-Test werden 100g (Trockenmasse) Substrat mit 1000 ml Elutionsmittel eluiert, d.h. das Wasser-Feststoffverhältnis beträgt 10 l/kg. Die Trockenrohddichte ist  $1,46 \text{ g/cm}^3$  und die Porosität ist 0,5. Die resultierende normierte Aktivität  $a_{\text{pV}}^i$  errechnet sich dann zu  $a_{\text{pV}}^i = 0,32$  Bq/l.

Im BSE-Test wurden  $a_{\text{Eluat}}^i = 0,43$  Bq/l für das Eluat ermittelt, wobei  $WF = 0,367$  l/kg ist und der Verteilungsfaktor  $VF = 1,06 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{l}} \right]$  beträgt. Die berechnete Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$

beträgt 0,46 Bq/l und ist nur geringfügig größer als die Aktivitätskonzentration des Eluats. Beim Säulenversuch wurden bei der Gewinnung des ersten Eluats weniger als ein Porenvolumen ausgetauscht, so dass zum Vergleich auch hier die Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  berechnet werden muss. Aus  $a_{\text{Eluat}}^i = 0,50$  Bq/l und  $WF = 0,31$  l/kg folgt  $a_{\text{pV}}^i = 0,45$  Bq/l. Diese so berechnete Aktivitätskonzentration stimmt sehr gut mit der des BSE-Tests überein.

Das Verhältnis der eluierten Aktivität eines Radionuklids zur entsprechenden Aktivität im Feststoff definiert den eluierbaren Anteil. Diese dimensionslose Größe kann als Transferfaktor interpretiert werden und ist ein Schlüsselparameter für die Beurteilung der Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide im Hinblick auf eine Sickerwasserprognose. Die durchgeführten Säulenversuchen liefern über die zeitliche Entwicklung der Elution von natürlichen Radionukliden darüber hinaus zusätzliche Information zur Kinetik des Elutionsprozesses.

---

<sup>1</sup> Genaugenommen ist beim pH-stat-Versuch ist  $WF = 10 + V_S$  [l/kg] mit  $V_S$  = Volumen der titrierten Säure. Da  $V_S$  auf Grund der gewählten Versuchsbedingungen (hohe Säurekonzentration) sehr klein war, kann es in der Bilanzierung vernachlässigt werden.

Der eluierbare Anteil  $R_i$  für ein ausgewähltes Radionuklid  $i$  wird nach

$$R_i = \frac{a_{\text{Eluat}}^i \cdot \text{WF}}{A_i} \quad (2)$$

berechnet, wobei  $a_{\text{Eluat}}^i$  die oben eingeführte Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $i$  im Eluat ist, WF das Wasser/Feststoffverhältnis angibt und  $A_i$  die spezifische Aktivität des betrachteten Radionuklids im eingesetzten Feststoff bezeichnet.

Im obigen Beispiel lieferte der S4-Test für Probe 1.10 (Phosphorschlacke) eine Aktivitätskonzentration  $a_{\text{Eluat}}^i = 0,011$  Bq/l für Ra-226. Die spezifische Aktivität  $A_i$  im Feststoff beträgt 950 Bq/kg. Daraus errechnet sich nach Gl. (2) der eluierbare Anteil  $R_i = 1,16 \cdot 10^{-4}$ .

Im Folgenden werden die Messergebnisse der Radionuklidanalysen der jeweiligen Substrate für Feststoff und Eluate, getrennt nach S4-Test, pH-stat-Versuch und BSE dargestellt. Wenn die Messwerte für Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Erkennungsgrenzen liegen, werden zusätzlich normierte Aktivitätskonzentrationen angegeben. Es folgt eine Gegenüberstellung der bei den verschiedenen Elutionsmethoden ermittelten relativen eluierbaren Anteile für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Für eine Auswertung der Säulenversuche ist zunächst die akkumulierte Gesamtfracht je Radionuklid von Interesse. Hierzu wird für die relevanten Radionuklide die eluierte Aktivität als Funktion des akkumulierten Eluatvolumens angegeben. Bei der Durchführung der Säulenversuche war es aus praktischen bzw. organisatorischen Gründen nicht immer möglich, den Wechsel der Eluatsammelgefäße jeweils nach exakt einem vollständigen Porenvolumen vorzunehmen. Aus diesem Grund kam es in manchen Fällen zu einer mehr oder weniger großen Abweichung zwischen der Anzahl der Eluate und der tatsächlich ausgetauschten Porenvolumina. Für die Eluate, die nicht analysiert werden konnten, erfolgte eine geeignete Inter- bzw. Extrapolation der Aktivitätskonzentrationen der relevanten Radionuklide (z.B. mit Hilfe von Fitfunktionen). Die akkumulierten, eluierten Frachten  $\bar{A}_{n,\text{abs}}^i$  in den Säulenversuchen werden nach

$$\bar{A}_{n,\text{abs}}^i = \sum_1^n (a_{\text{Eluat},n}^i \cdot V_{\text{Eluat},n}) \quad (3)$$

berechnet, wobei  $n$  die Nummer des Eluats ist. Die kumulierte Fracht nach dem 10. Eluat (dies entspricht in der Regel etwa dem Austausch von 10 Porenvolumina) reflektiert in der Regel das Erreichen eines quasi-stationären Zustands.

Die relative eluierte Fracht  $F_{\text{rel}}^i$  ergibt sich aus

$$F_{\text{rel}}^i = \frac{\overline{A}_{n,\text{abs}}^i}{m \cdot A_i}, \quad (4)$$

wobei  $m$  die Masse des Substrats bezeichnet und  $A_i$  die spezifische Aktivität des betrachteten Radionuklids im eingesetzten Feststoff ist. Die relativen eluierten Frachten  $F_{\text{rel}}^i$  aus den Säulenversuchen (nach dem 1. Eluat; entspricht in der Regel dem 1. Porenvolumen) und die kumulierte Fracht nach dem 10. Eluat (entspricht in der Regel dem 10. Porenvolumen und dem Erreichen des quasi-stationären Zustands) werden jeweils in Balkendiagrammen den relativen eluierbaren Anteilen  $R_i$  der durchgeführten Elutionsversuche (S4, pH-stat, BSE) gegenübergestellt.

Bei der Diskussion werden die relevanten Ergebnisse der Ionenanalytik bereits mitverwendet. Auf die speziellen Ergebnisse der Ionenanalytik wird jedoch im Kapitel 5 separat eingegangen.

## 4.2 Substrate Kategorie 1 (Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie)

### 4.2.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der untersuchten Substrate und der dazugehörenden Eluate der Kategorie 1 (Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie) dargestellt. Diese umfassen

- Ni-Schlacke (Probe 1.1),
- Cu-Schlacke (Probe 1.2),
- Altsande Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3),
- Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) und
- Phosphorschlacke (Probe 1.10).

#### 4.2.1.1 Nickelschlacke (Probe 1.1)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Nickelschlacke (Probe 1.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 13 angegeben. In Abbildung 7 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Nickelschlacke (Probe 1.1) sowie der Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 1.1	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Nickel- schlacke	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	9,5 ± 0,7	< 1	260 ± 40	-	8157 ± 1256
U-234	9,5 ± 0,7	< 1	300 ± 40	-	9420 ± 1256
Ra-226	11,6 ± 0,8	5 ± 1	54 ± 8	157 ± 32	1694 ± 251
Ra-228	0,04 ± 0,01	< 15	< 200	-	-
Pb-210	6,3 ± 0,5	30 ± 30	270 ± 50	942 ± 942	8471 ± 1570
Po-210	6,3 ± 0,5	3 ± 1	18 ± 6	94 ± 32	565 ± 188
Th-230	8,5 ± 0,9	< 150	n.a.	-	-
Ac-227	0,44 ± 0,04	< 10	n.a.	-	-
Ra-224	0,04 ± 0,01	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,04 ± 0,01	< 5	n.a.	-	-
K-40	0,494 ± 0,044	n.a.	< 700	-	-
pH-Wert	-	7,56	4,07	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	140	2470	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,145		
ANC <sub>t</sub> (t=48h) moleq/kg			0,175		

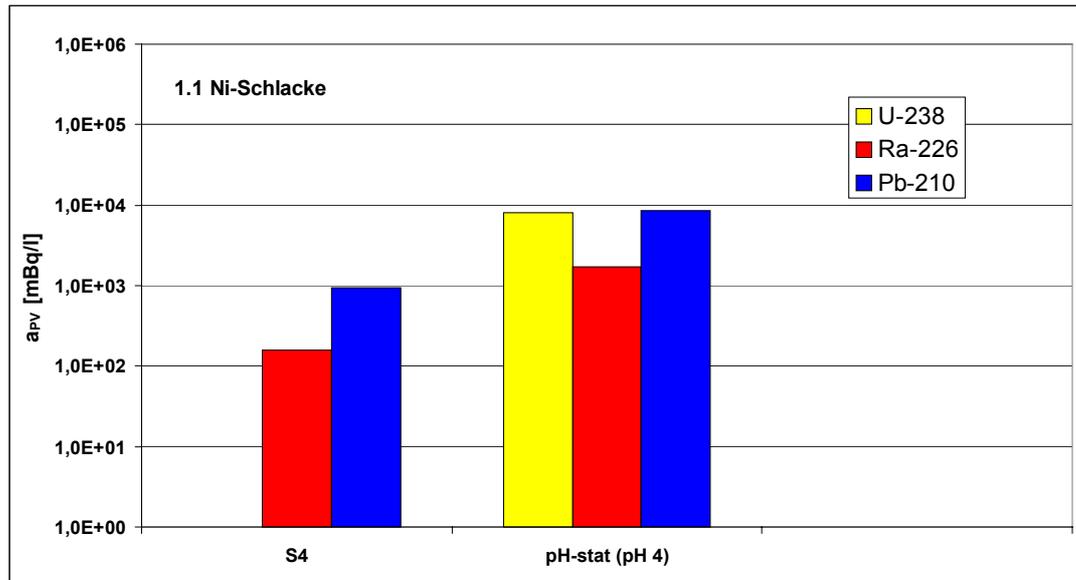


Abbildung 7: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Ni-Schlacke (Probe 1.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die Eluatkonzentration  $a_{Eluat}^i$  des S4-Tests der glasartige Ni-Schlacke (Probe 1.1) sind vergleichsweise niedrig. Im pH-stat-Test wurde dagegen die Ni-Schlacke angelöst (pH-Wert=4), so dass sich die Eluatkonzentrationen von U-238, Ra-226 und Pb-210 gegenüber dem S4-Test bei einzelnen Radionukliden um mehr als 2 Größenordnungen erhöhte. Dies zeigt sich auch bei der auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  (s. Abbildung 7).

#### 4.2.1.2 Kupferschlacke (Probe 1.2)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 14 angegeben. In Abbildung 8 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 14: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 1.2 Kupfer- schlacke	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l			
U-238	0,80 ± 0,05	2,4 ± 0,7	56 ± 8	77 ± 22	1786 ± 702
U-234	0,80 ± 0,05	3,2 ± 0,8	59 ± 9	102 ± 26	1882 ± 287
Ra-226	0,86 ± 0,07	7 ± 2	74 ± 9	223 ± 64	2360 ± 287
Ra-228	0,053 ± 0,06	< 18	< 190	-	-
Pb-210	0,33 ± 0,04	< 17	70 ± 30	-	2233 ± 957
Po-210	0,33 ± 0,04	7 ± 2	29 ± 5	223 ± 64	925 ± 160
Th-230	0,80 ± 0,1	< 150	< 5	-	-
Ac-227	0,044 ± 0,04	< 10	n.a.	-	-
Ra-224	0,053 ± 0,06	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,053 ± 0,06	< 5	< 5	-	-
K-40	0,786 ± 0,046	n.a.	< 800	-	-
Th-232	0,053 ± 0,06	< 5			
pH-Wert	-	6,99	4,1	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	61	264	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,02		



Abbildung 8: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Cu-Schlacke (Probe 1.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die Eluatkonzentration des S4-Tests der glasartige Cu-Schlacke (Probe 1.2) sind wie bei der Nickelschlacke vergleichsweise niedrig. Im pH-stat-Test sind die Eluatkonzentrationen von U-238, Ra-226 und Pb-210 gegenüber denen im S4-Test wiederum deutlich höher

(bis knapp 2 Größenordnungen). Dies zeigt sich auch bei der auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  (s. Abbildung 8).

#### 4.2.1.3 Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Altsanden (Probe 1.3) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 15 angegeben. In Abbildung 9 ist für die Nuklide U-238 und Ra-226 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Altsanden der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw.  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 1.3	$A^i$	$a_{Eluat}^i$			$a_{PV}^i$		
		S4	pH-stat (pH= 4)	pH-stat (pH = 5)	S4	pH-stat (pH= 4)	pH-stat (pH = 5)
Altsande	Feststoff	mBq/					
	Bq/g						
U-238	$0,18 \pm 0,02$	$4,3 \pm 0,9$	$13 \pm 4$	$4 \pm 2$	$137 \pm 29$	$415 \pm 128$	$128 \pm 64$
U-234	$0,18 \pm 0,02$	$5,1 \pm 1,0$	$13 \pm 5$	$7 \pm 2$	$163 \pm 32$	$415 \pm 160$	$223 \pm 64$
Ra-226	$0,19 \pm 0,02$	$2 \pm 1$	$170 \pm 20$	$55 \pm 9$	$64 \pm 32$	$5423 \pm 64$	$1755 \pm 287$
Ra-228	$0,10 \pm 0,01$	< 10	< 200	n.a.	-	-	-
Pb-210	$0,16 \pm 0,02$	< 30	< 80	< 80	-	-	-
Po-210	$0,16 \pm 0,02$	$2 \pm 1$	n.a.	n.a.	$64 \pm 32$	-	-
Th-230	$0,20 \pm 0,05$	< 100	n.a.	n.a.	-	-	-
Ac-227	$0,008 \pm 0,002$	< 10	n.a.	n.a.	-	-	-
Ra-224	$0,11 \pm 0,01$	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	$0,11 \pm 0,01$	< 5	n.a.	n.a.	-	-	-
K-40	$0,395 \pm 0,024$	n.a.	< 700	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	7,69	4,18	4,59	-	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	98	430	905	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,027	0,07			

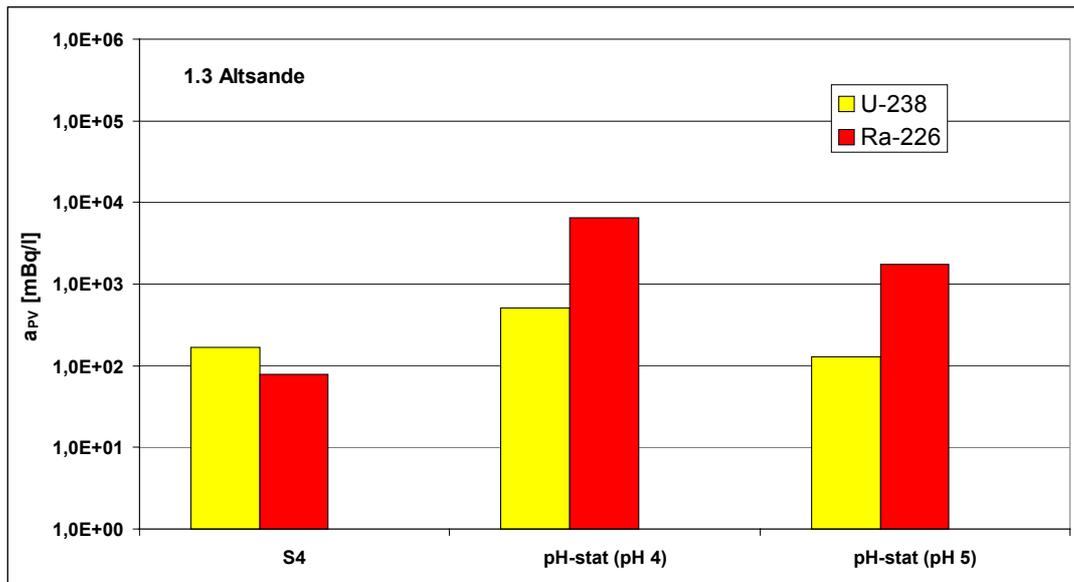


Abbildung 9: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Altsanden der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Die Eluatkonzentrationen des S4-Tests der Altsande (Probe 1.3) sind vergleichsweise niedrig. Während die Aktivitätskonzentration von U-238 im Eluat des pH-stat-Tests bei einem pH-Wert von 4 nur um etwa das 3-fache zunahm, vergrößerte sich die Ra-226-Aktivitätskonzentration im Eluat um etwa 2 Größenordnungen. Um die starke Abhängigkeit vom pH-Wert quantifizieren zu können, wurde ein weiterer pH-stat-Test bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt. Hier betrug der Anstieg der Ra-226-Aktivitätskonzentration, verglichen mit dem vom S4-Test, nur noch etwa Faktor 20. Diesen Zusammenhang illustriert die Abbildung 9, in der die auf das Porenwasser bezogenen Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  dargestellt sind.

#### 4.2.1.4 Grauguss-Schlacke (Probe 1.8)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 16 angegeben. In Abbildung 10 ist für die Nuklide U-238 und Ra-226 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 1.8 Grauguss- schlacke	$A^i$ Feststoff Bq/g	$a_{\text{Eluat}}^i$ S4 pH-stat (pH = 4) mBq/l		$a_{\text{PV}}^i$ S4 pH-stat (pH = 4) mBq/l	
		U-238	0,097 ± 0,01	1 ± 1	90 ± 15
U-234	0,097 ± 0,01	< 1	80 ± 15	-	-
Ra-226	0,11 ± 0,02	1 ± 1	108 ± 15	30 ± 30	3218 ± 447
Ra-228	0,045 ± 0,05	< 10	< 160	-	-
Pb-210	0,055 ± 0,06	< 14	< 40	-	-
Po-210	0,055 ± 0,06	1 ± 1	33 ± 6	30 ± 30	983 ± 179
Th-230	0,10 ± 0,02	< 200	n.a.	-	-
Ac-227	0,005 ± 0,002	< 10	n.a.	-	-
Ra-224	0,045 ± 0,05	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,045 ± 0,05	< 5	n.a.	-	-
K-40	0,077 ± 0,008	n.a.	< 700	-	-
pH-Wert	-	8,3	4,09	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	73	732	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg	-	-	0,041	-	-

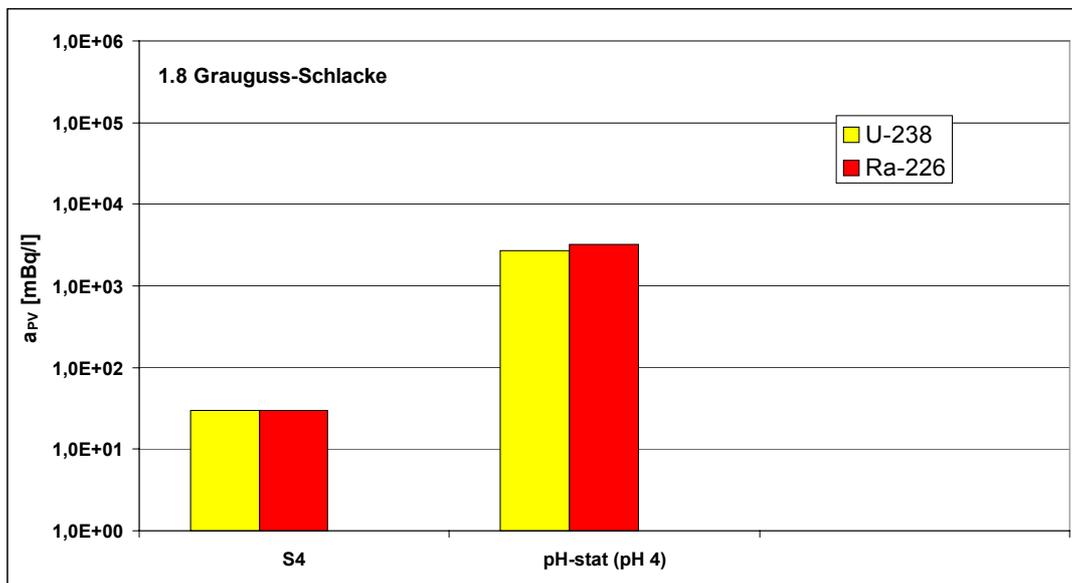


Abbildung 10: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Auch bei der Grauguss-Schlacke wurden vergleichsweise geringe Aktivitätskonzentrationen im S4-Test erhalten. Durch die Säureeinwirkung im pH-stat-Test wurden die Aktivitätskonzentrationen relevanter Radionuklide etwa bis 2 Größenordnungen erhöht. Diesen

Zusammenhang illustriert die Abbildung 10, in der die auf das Porenwasser bezogenen Aktivitätskonzentrationen  $a_{PV}^i$  dargestellt sind.

#### 4.2.1.5 Phosphorschlacke (Probe 1.10)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Phosphorschlacke (Probe 1.10) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 17 angegeben. In Abbildung 11 ist für die Nuklide U-238 und Ra-226 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw.  $a_{PV}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 1.10	$A^i$	$a_{Eluat}^i$				$a_{PV}^i$			
		S4	pH-stat (pH= 4)	pH-stat (pH= 5)	BSE	S4	pH-stat (pH= 4)	pH-stat (pH= 5)	BSE
Phosphor-schlacke	Feststoff	mBq/l							
	Bq/g								
U-238	0,73 ± 0,06	38 ± 5	220 ± 25	26 ± 7	103 ± 13	1110 ± 730	6424 ± 730	759 ± 204	111 ± 14
U-234	0,73 ± 0,06	36 ± 5	220 ± 25	26 ± 7	n.a.	1110 ± 730	6424 ± 730	759 ± 204	-
Ra-226	0,95 ± 0,09	11 ± 2	3600 ± 400	1550 ± 245	430 ± 70	321 ± 58	105.120 ± 11.680	45.260 ± 7.154	462 ± 75
Ra-228	0,14 ± 0,01	< 15	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-
Pb-210	0,50 ± 0,06	< 20	< 100	< 80	< 53000	-	-	-	-
Po-210	0,50 ± 0,06	4 ± 1	< 10	n.a.	n.a.	117 ± 29	-	-	-
Th-230	0,64 ± 0,14	< 75	< 4	n.a.	n.a.	-	-	-	-
Ac-227	0,045 ± 0,010	< 8	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-
Ra-224	0,15 ± 0,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-
Th-228	0,15 ± 0,01	< 3	< 4	n.a.	n.a.	-	-	-	-
K-40	0,073 ± 0,012	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-
Th-232	0,15 ± 0,01	< 1	< 4	n.a.	< 1	-	-	-	-
pH-Wert	-	9,1	4,17	5,67	8,72	-	-	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	210	34600	14590	904	-	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			1,53	1,58					
ANC <sub>t</sub> (t=117°h) moleq/kg			4,38	-					

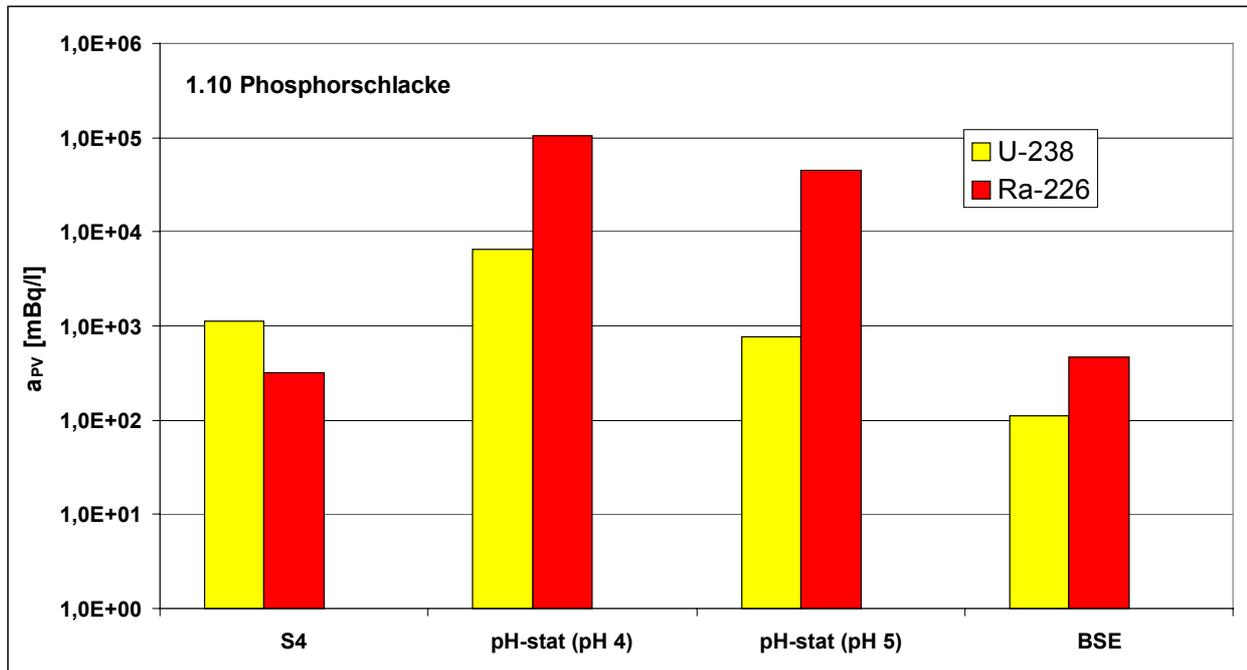


Abbildung 11: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Phosphorschlacke (Probe 1.10) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Um die starke Abhängigkeit vom pH-Wert quantifizieren zu können, wurde wie bei den Altsanden ebenfalls ein weiterer pH-stat-Test bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt. Um den Vergleich mit den Ergebnissen des BSE-Tests durchführen zu können, illustriert die Abbildung 11, in der die auf das Porenwasser bezogenen Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  dargestellt sind, die entsprechenden Abhängigkeiten.

Bei der Phosphorschlacke (1.10) ist die Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  von U-238 beim S4-Test deutlich höher als bei den anderen Proben der Kategorie 1. Verglichen mit dem BSE-Test ergab sich eine um Faktor 10 höhere U-238-Konzentration. Die ist vermutlich auf die bessere Elution durch das höhere Wasser-Feststoffverhältnis beim S4-Test zurückzuführen. Dagegen ist für Ra-226 eine gute Übereinstimmung zwischen S4- und BSE-Test zu beobachten.

Beim pH-stat-Test wurde die Phosphorschlacke sukzessive aufgelöst. Der zeitliche Verlauf der Säureneutralisationskapazität (ANC) zeigt, dass selbst nach 110 Stunden Versuchsdauer kein quasi-stationärer Zustand erreicht worden ist (s.a. Abbildung 86 und Diskussion im Kapitel 5.2.1.5).

Während für Pb-210 keine erhöhten Eluatkonzentrationen nachweisbar waren, nahm die U-238-Aktivitätskonzentration um knapp eine Größenordnung zu. Die Ra-226-Aktivitätskonzentration stieg sogar etwa um den Faktor 300 an und erreichte mit  $a_{pV}^i = 105 \text{ Bq/L}$  sehr hohe Werte (s. Abbildung 11). Zur genaueren Untersuchung dieses Sachstands wurde ein weiterer pH-stat-Test bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt. Dabei verringerte sich die U-238-Aktivitätskonzentration gegenüber der des S4-Tests um ca. eine Größenordnung, und die von Ra-226 etwa um den Faktor 2 ( $a_{pV}^i = 45 \text{ Bq/l}$ , s. Abbildung 11).

#### 4.2.2 Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In den folgenden Abbildungen 12 - 14 werden die eluierten Anteile  $R_i$  (s. Gl. (2)) der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210, die mit den S4- und pH-stat-Tests sowie partiell auch mit den BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 1 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

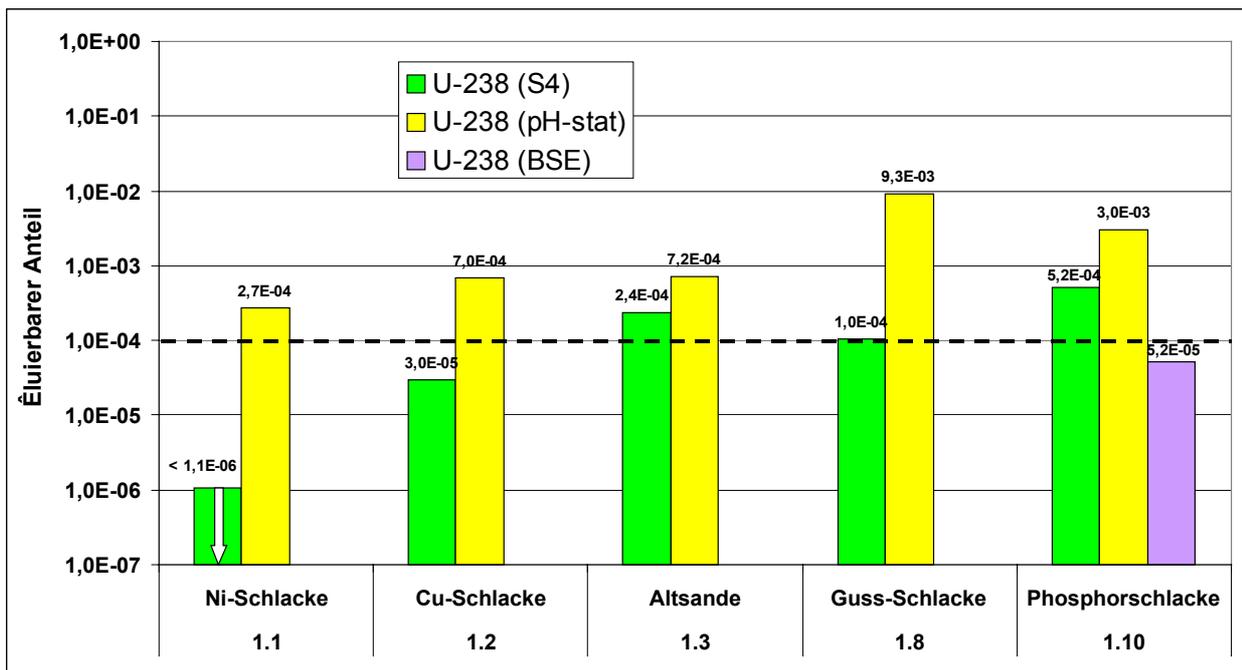


Abbildung 12: Darstellung des eluierbaren Anteils  $R_i$  für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

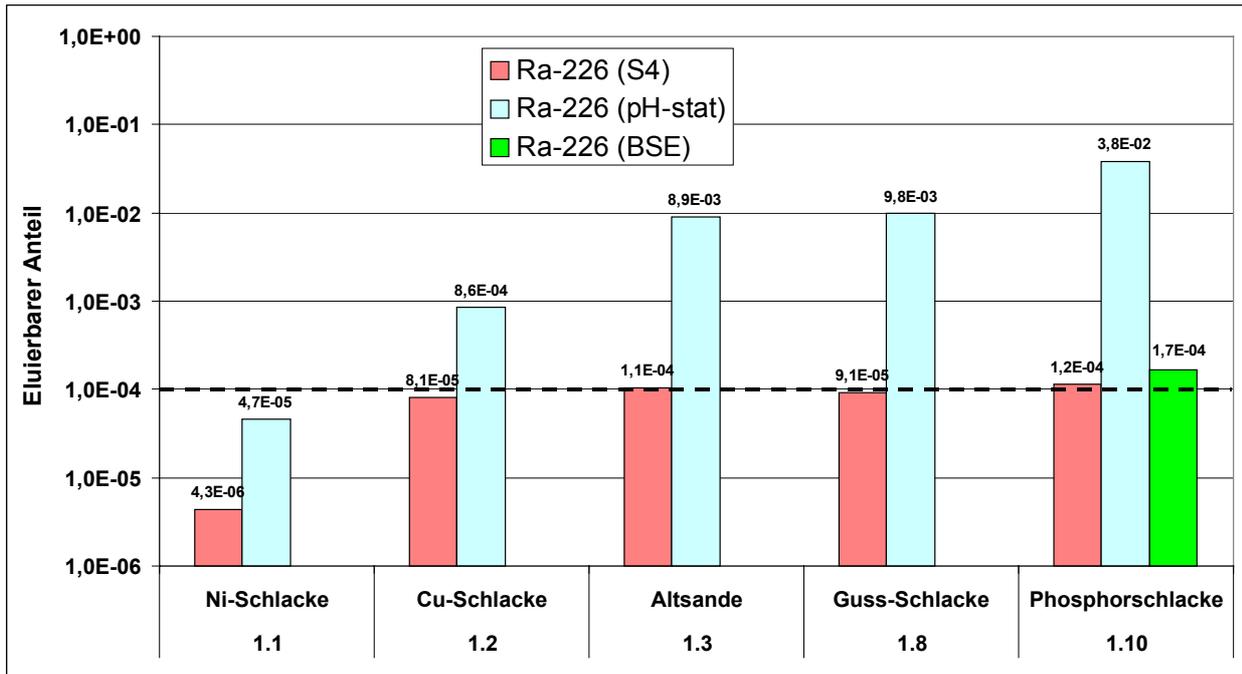


Abbildung 13: Darstellung des eluierbaren Anteils  $R_i$  für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

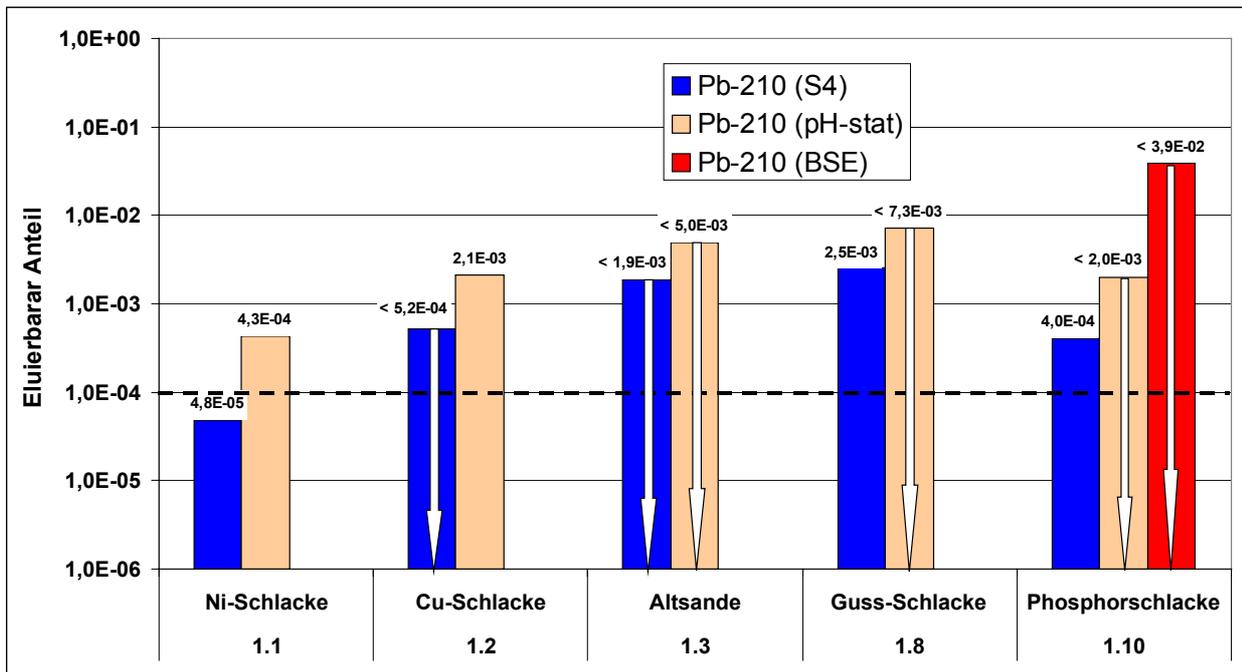


Abbildung 14: Darstellung des eluierbaren Anteils  $R_i$  für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 1 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

Als allgemeine Tendenz ist zu erkennen, dass der S4-Test, verglichen mit dem pH-stat-Test, teils deutlich niedrigere eluierbare Anteile  $R_i$  der Radionuklide U-238 und Ra-226

liefert. Beim pH-stat-Test werden maximale eluierbare Anteile  $R_i$  von  $9,3 \cdot 10^{-3}$  bei Guss-Schlacke für U-238 und  $3,8 \cdot 10^{-2}$  für Ra-226 bei Phosphorschlacke erreicht. Beim S4-Test liegt bis auf die Nickelschlacke der eluierbare Anteil bei U-238 und Ra-226 im Bereich von  $10^{-4}$ . Für den Vergleich mit dem BSE-Test lagen nur Ergebnisse für die Phosphorschlacke vor. Hier zeigte sich, dass für Ra-226 der BSE- und pH-stat-Test vergleichbare Werte für den eluierbaren Anteil  $R_i$  liefern, während bei U-238 der S4-Test zu einer etwas stärkeren Elution führte.

Pb-210 konnte nicht in den Eluaten aller Substrate nachgewiesen werden (s. Abbildung 14).

Neben U-238, Ra-226 und Pb-210 konnte in den Eluaten der Kategorie 1 lediglich noch Po-210 nachgewiesen werden. Die gemessenen Aktivitätskonzentrationen waren kleiner als die von Pb-210. Da zwischen Eluatherstellung und Po-210-Analyse ein Zeitraum von wenigen Tagen (S4-Test) bis zu acht Wochen (pH-stat-Test) lag, ist die gemessene Po-210-Aktivitätskonzentration unter Berücksichtigung des Zeitverhaltens (Anklingzeit) hauptsächlich auf eine Nachbildung aus Pb-210 nach der Eluatherstellung zurückzuführen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass Po-210 in den Substraten der Kategorie 1 kaum freigesetzt wird.

#### **4.2.3 Ergebnisse von Säulenversuchen und Gegenüberstellung zu den anderen Elutionsversuchen**

Säulenversuche wurden mit folgenden Substraten der Kategorie 1 durchgeführt:

- Kupferschlacke (Probe 1.2)
- Altsande Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3) und
- Phosphorschlacke (Probe 1.10)

Für jedes Substrat werden die Radionuklidanalysen der Eluate tabellarisch dokumentiert. Anschließend werden für relevante Radionuklide Ganglinien der akkumulierten Gesamtfrachten als Funktion des akkumulierten Eluatvolumens dargestellt. Schließlich erfolgt ein Vergleich der relativen Verhältnisse der akkumulierten Frachten mit den relativen eluierten Anteilen aus den anderen Elutionsmethoden.

##### **4.2.3.1 Kupferschlacke (Probe 1.2)**

Beim Säulenversuch mit Kupferschlacke (Probe 1.2) wurden 15 Eluate gewonnen (entsprechend etwa 17 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen lag bei 4600 ml. Die



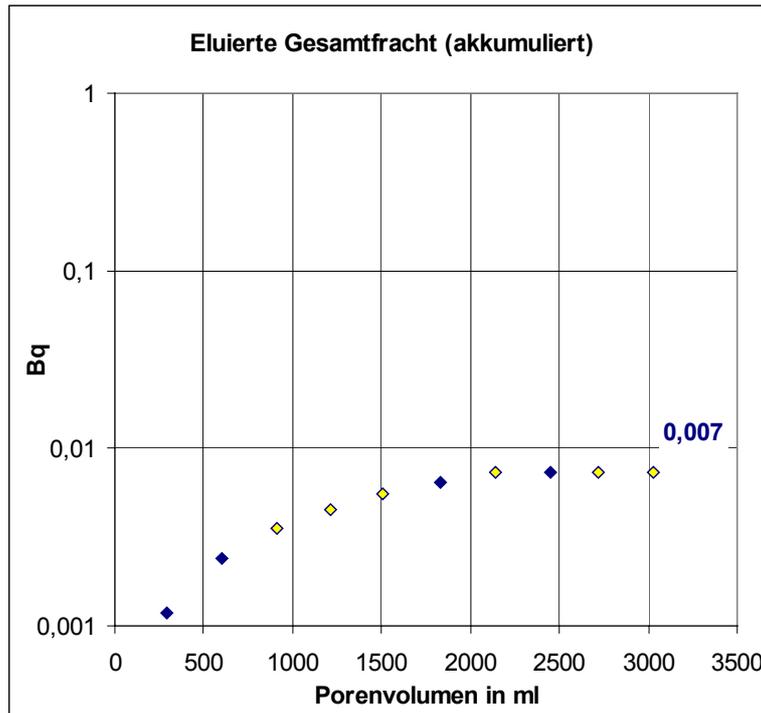


Abbildung 15: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 aus Kupferschlacke (Probe 1.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

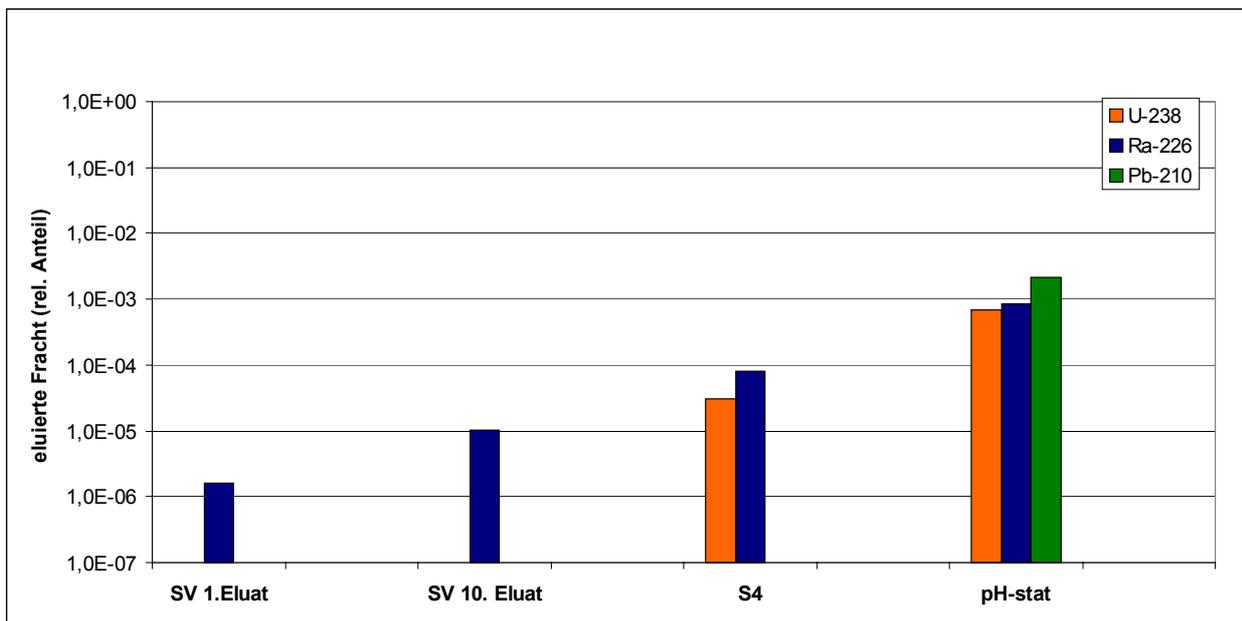


Abbildung 16: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Kupferschlacke (Probe 1.2). Balken sind nur dort angegeben, wo die Messwerte größer als die Erkennungsgrenze waren.

#### 4.2.3.2 Altsande Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3)

Beim Säulenversuch mit Altsanden (Probe 1.3) wurden 11 Eluatproben gewonnen, (entsprechend etwa 13 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2900 ml. Es war eine Elution von U-238 und Ra-226 feststellbar, U-238 wurde stärker eluiert. Die Ganglinien der eluierten absoluten Aktivitäten zeigen Abbildung 17. Die eluierten Frachten von Ra-226 und U-238 aus dem Säulenversuch übersteigen den eluierten Anteil vom Eluat des S4-Tests (s. Abbildung 18). Für U-238 wurde die höchste absolute Gesamtfracht ermittelt. Nach dem 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) wurden insgesamt 0,41 Bq aus dem Substrat freigesetzt. Bezieht man sich auf die relativen eluierten Frachten, so ist der Anteil von U-238 nach dem 10. Eluat mit  $2,4 \cdot 10^{-3}$  etwa um eine Größenordnung höher als der von Ra-226 mit  $4,3 \cdot 10^{-4}$ .

Tabelle 19: Ergebnisse der Eluatanalysen von Altsanden (Probe 1.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen

1.3		Altsande		$m_{\text{Probe}} = 942\text{g}, V_{\text{Probe}} = 566\text{ml}, PV = 241\text{ ml}$			
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat		
Volumen	ml	240	271	244	587		
pH-Wert		7,38	7,27	7,77	7,50		
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	610	520	246	165		
U-238	mBq/l	$316 \pm 19$	$422 \pm 23$	$80 \pm 20$	$8 \pm 2$		
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	$62 \pm 20$	$11 \pm 3$		
Ra-226	mBq/l	$132 \pm 26$	$33 \pm 6$	$10 \pm 3$	$17 \pm 3$		
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Pb-210	mBq/l	< 170	< 50	< 50	< 25		
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

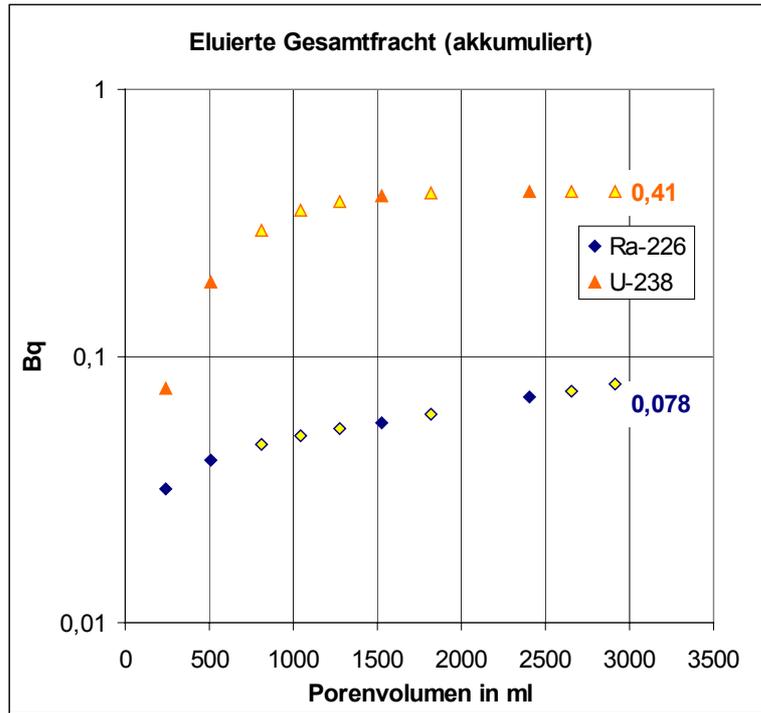


Abbildung 17: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Altsanden (Probe 1.3). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

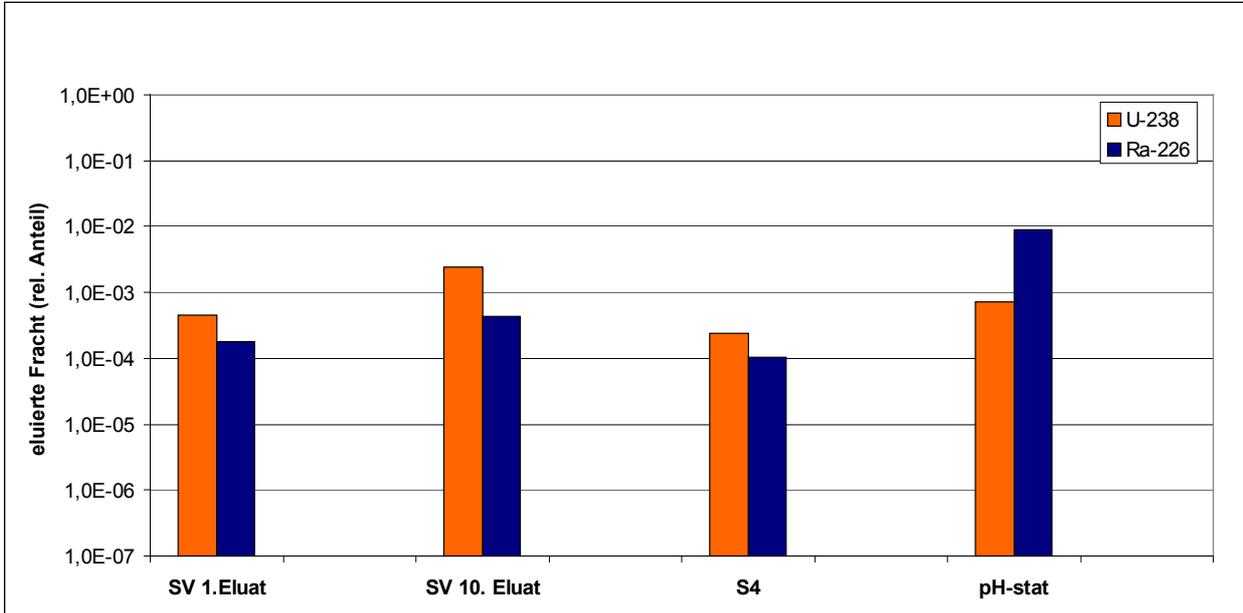


Abbildung 18: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Altsanden (Probe 1.3).

#### 4.2.3.3 Phosphorschlacke (Probe 1.10)

Beim Säulenversuch mit Phosphorschlacke (Probe 1.10) wurden 8 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 7 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen lag bei rund 2760 ml. Die Konstanz der Leitfähigkeit beim 6. und 8. Eluat spricht dafür, dass ein quasi-stationärer Zustand erreicht wurde. Im 1. Eluat wurde zunächst eine erhöhte Aktivitätskonzentration für U-238 gemessen, welche dann im Verlauf auf geringe Aktivitätskonzentrationen von wenigen mBq/l abfiel.

Bei Ra-226 war im Verlauf der Eluation ebenfalls eine Abnahme in der Aktivitätskonzentration feststellbar, hier jedoch nicht so deutlich (von etwa 500 auf rund 20 mBq/l). Die Ganglinien der absoluten eluierten Aktivität verdeutlichen die Elutionsverläufe (s. Abbildung 19). Ein Vergleich der relativen eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  mit den eluierten Anteilen  $R_i$  zeigt für U-238 und Ra-226 eine gute Übereinstimmung zwischen BSE und Säulenversuch, sowie für Ra-226 auch zum S4-Test. U-238 wird dort etwas stärker eluiert.

Für Ra-226 wurde die höchste absolute Gesamtfracht ermittelt. Nach dem 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) wurden insgesamt 0,20 Bq aus dem Substrat freigesetzt. Bezieht man sich auf die relativen eluierten Frachten, so ist die von Ra-226 nach dem 10. Eluat mit  $2,6 \cdot 10^{-4}$  etwa um eine Größenordnung höher als die von U-238 mit  $5,4 \cdot 10^{-5}$ .

Tabelle 20: Ergebnisse der Eluatanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten Säulenversuchen

1.10		Phosphorschlacke				$m_{Probe} = 805g, V_{Probe} = 551 ml, PV = 275 ml$	
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat		
Volumen	ml	250	232	249	258		
pH-Wert		8,08	8,32	8,99	9,22		
Leitfähigkeit	$\mu S/cm$	1220	530	330	300		
U-238	mBq/l	$98 \pm 8$	$2 \pm 0,4$	$5 \pm 1$	$2 \pm 1$		
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	$5 \pm 1$	$2 \pm 1$		
Ra-226	mBq/l	$496 \pm 57$	$54 \pm 8$	$20 \pm 4$	$19 \pm 4$		
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Pb-210	mBq/l	< 65	< 45	< 40	< 40		
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

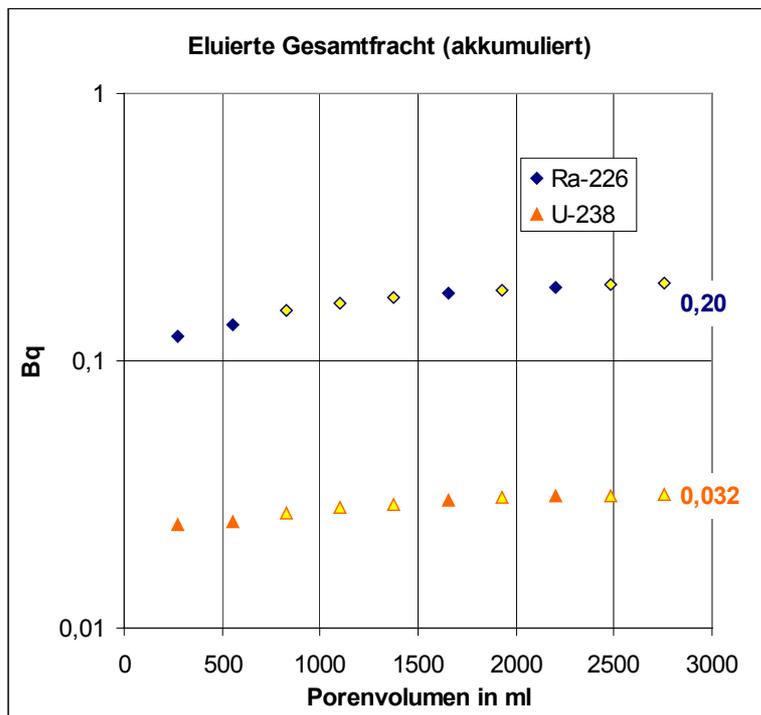


Abbildung 19: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Phosphorschlacke (Probe 1.10). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

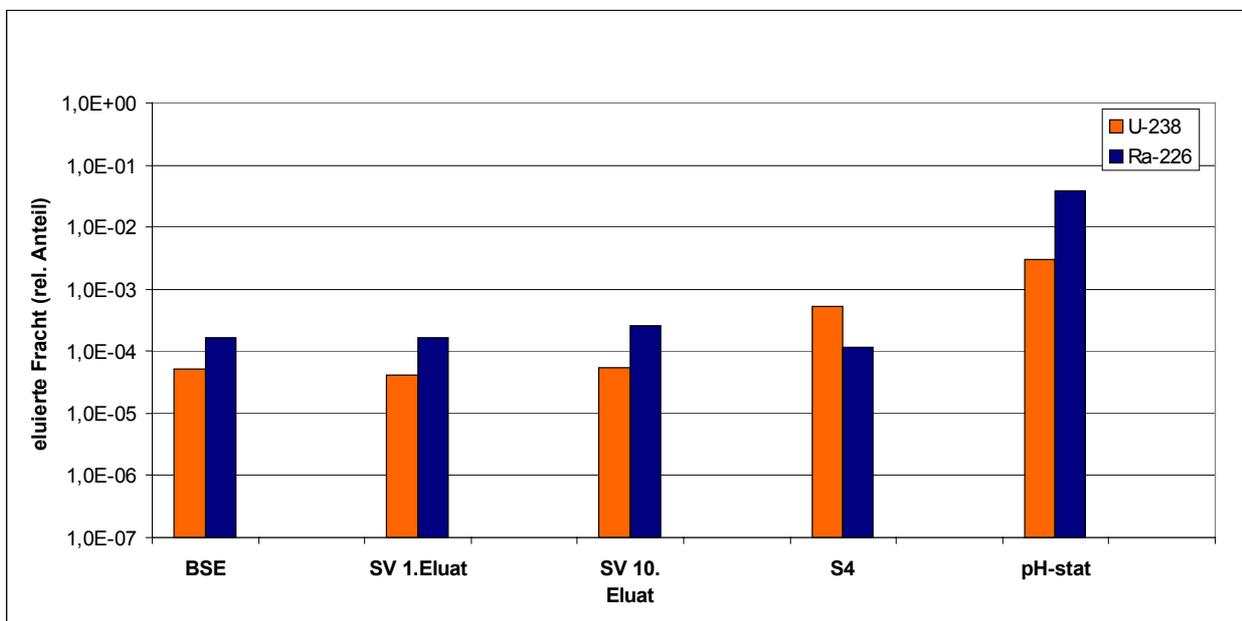


Abbildung 20: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Phosphorschlacke (Probe 1.10)

### 4.3 Substrate Kategorie 2 (Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie)

#### 4.3.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der untersuchten Substrate und der dazugehörigen Eluate der Kategorie 2 (Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie) dargestellt. Diese umfassen

- Theisenschlamm (Probe 2.5),
- Gichtschlamm (Probe 2.9),
- Sinterstaub (Probe 2.13),
- Gichtschlamm (Probe 2.14) und
- Sinterstaub (Probe 2.15).

Diese Substrate zeichnen sich durch vergleichsweise hohe spezifische Pb-210 und Po-210 Aktivitäten aus.

##### 4.3.1.1 Theisenschlamm (Probe 2.5)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Theisenschlamm (Probe 2.5) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 21 angegeben. In Abbildung 21 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 21: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 2.5 Theisenschlamm	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{pV}}^i$		
	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
	Bq/g	mBq/l					
U-238	0,22 ± 0,02	23 ± 2	23 ± 6	604 ± 60	787 ± 68	787 ± 205	694 ± 69
U-234	0,22 ± 0,02	n.a.	34 ± 8	n.a.	-	1.163 ± 274	-
Ra-226	0,36 ± 0,03	4 ± 1	14 ± 4	240 ± 40	137 ± 34	479 ± 137	276 ± 46
Ra-228	0,013 ± 0,002	< 10	< 250	< 8.650	-	-	-
Pb-210	8,5 ± 0,9	540 ± 100	1.000 ± 200	< 51.000	18.464 ± 3.420	34.200 ± 6.840	-
Po-210	8,5 ± 0,9	1 ± 1	80 ± 15	n.a.	34 ± 34	2.720 ± 513	-
Th-230	0,25 ± 0,15	< 300	< 3.800	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,018 ± 0,005	< 10	< 180	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,010 ± 0,002	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	0,010 ± 0,002	< 4	< 50	n.a.	-	-	-
K-40	0,267 ± 0,016	n.a.	3.200 ± 1.100	n.a.	-	109.440 ± 37.620	-
Th-232	0,013 ± 0,002	n.a.	n.a.	4,0 ± 0,7	-	-	4,6 ± 0,8
pH-Wert	-	5,6	4,2	4,75	-	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	9.200	14.700	52.000	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg	-	-	0,65	-	-	-	-

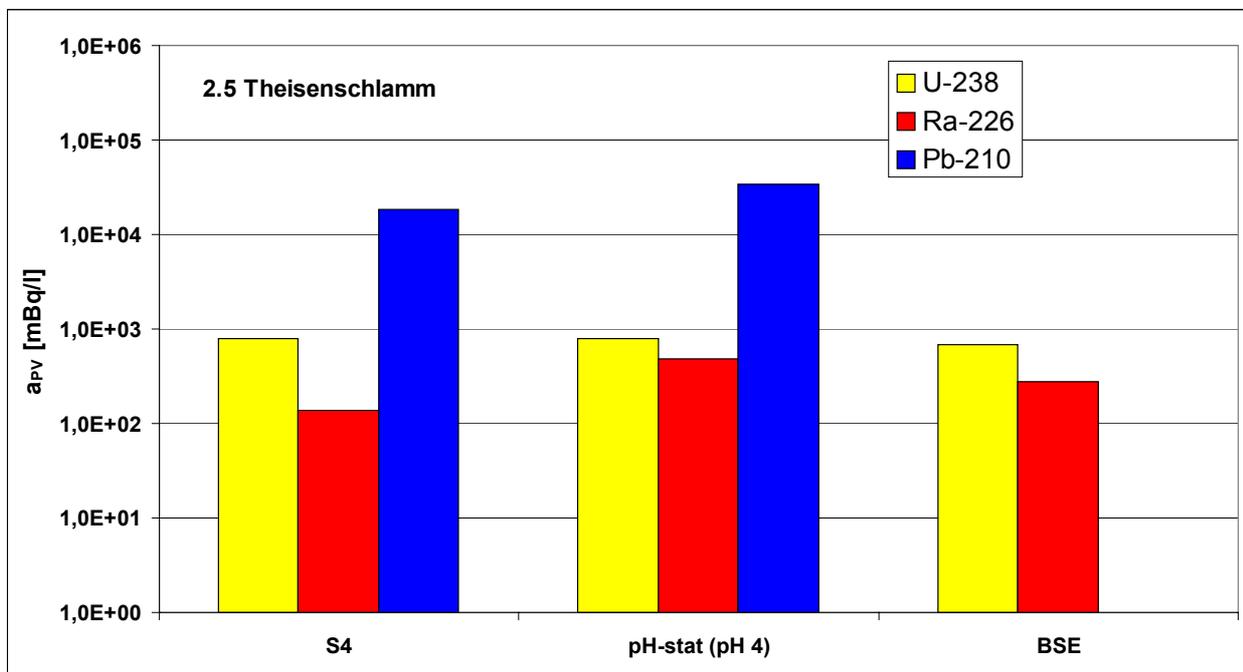


Abbildung 21: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Theisenschlamm (Probe 2.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die Eluate des Theisenschlamm (Probe 2.5) weisen eine hohe Leitfähigkeit auf, wobei Zink- und Sulfat die Hauptbestandteile sind. (s. Kapitel 5.2.3.1). Der Theisenschlamm ist die einzige Probe der Kategorie°2 mit nennenswerten spezifischen Aktivitäten von U-238 und Ra-226 im Feststoff.

Die auf das Porenvolumen bezogenen Eluatkonzentrationen  $a_{pV}^i$  zeigen für U-238 und Ra-226 (s. Abbildung 21), dass die 3 getesteten Elutionsmethoden zu annähernd vergleichbaren Radionuklidkonzentrationen führen. Dies gilt möglicherweise auch für Pb-210. Beim BSE-Test konnte dies jedoch wegen der zu geringen Eluatmenge nicht nachgewiesen werden.

#### 4.3.1.2 Gichtschlamm (Probe 2.9)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Gichtschlamm (Probe 2.9) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 22 angegeben. In Abbildung 22 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 22: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw.  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 2.9	$A^i$	$a_{Eluat}^i$		$a_{pV}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Gichtschlamm	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	0,03 ± 0,01	4 ± 1	14 ± 4	75 ± 19	262 ± 75
U-234	0,03 ± 0,01	2,5 ± 1	21 ± 5	47 ± 19	393 ± 94
Ra-226	0,025 ± 0,002	1 ± 1	32 ± 12	13 ± 13	598 ± 224
Ra-228	0,016 ± 0,002	< 8	< 110	-	-
Pb-210	6,0 ± 0,7	40 ± 15	30.000 ± 3000	748 ± 281	561.000 ± 56.100
Po-210	6,0 ± 0,7	1 ± 1	2.240 ± 400	13 ± 13	41.888 ± 7.480
Th-230	< 0,050	< 90	< 2700	-	-
Ac-227	< 0,003	< 10	< 100	-	-
Ra-224	0,015 ± 0,002	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,015 ± 0,002	< 6	< 20	-	-
K-40	0,073 ± 0,008	n.a.	2400 ± 700	-	44.880 ± 13.090
pH-Wert	-	7,63	4,05	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	1.194	10.900	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			1,05		

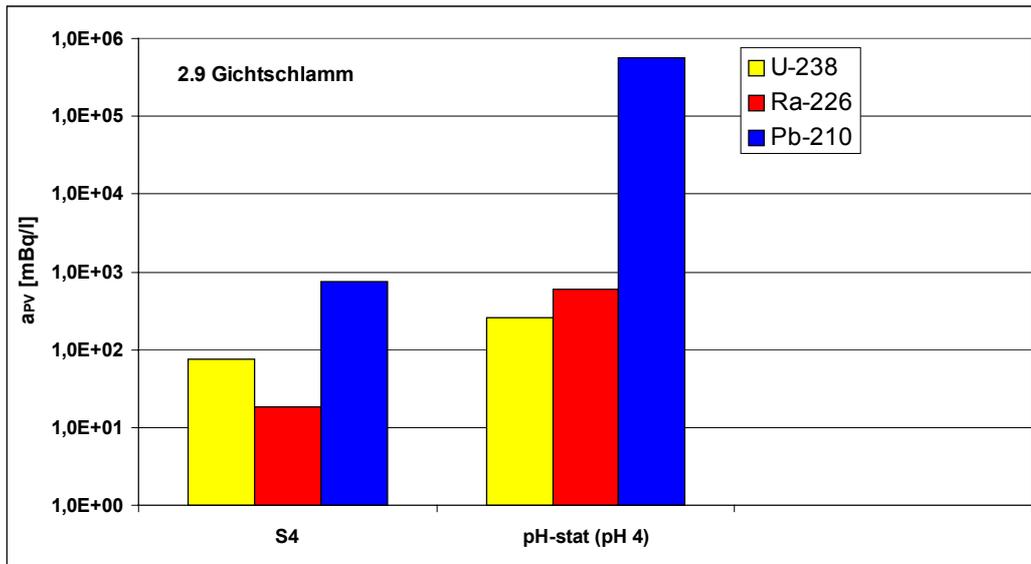


Abbildung 22: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Gichtschlamm (Probe 2.9) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die auf das Porenvolumen bezogenen Eluatkonzentrationen  $a_{PV}^i$  im S4-Test sind vergleichsweise gering (s. Abbildung 22). Der pH-stat-Test führt zu einer stärkeren Mobilisierung der Radionuklide. Dies ist insbesondere beim Pb-210 der Fall, wo die Eluatkonzentration um fast 3 Größenordnungen zunimmt.

#### 4.3.1.3 Sinterstaub (Probe 2.13)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Sinterstaub (Probe 2.13) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 23 angegeben. In Abbildung 23 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 23: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 2.13	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Sinterstaub	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	0,03 ± 0,015	< 1	101 ± 15	-	2.504 ± 372
U-234	0,03 ± 0,015	1 ± 1	108 ± 15	25 ± 25	2.678 ± 372
Ra-226	0,025 ± 0,015	66 ± 15	< 300	1.637 ± 372	-
Ra-228	0,005 ± 0,001	15 ± 7	< 200	372 ± 174	-
Pb-210	4,0 ± 0,4	54.000 ± 6.500	20.000 ± 2.000	1.339.200 ± 161.200	496.000 ± 49.600
Po-210	4,80 ± 0,55	133 ± 15	1.920 ± 340	3.298 ± 372	47.616 ± 8.432
Th-230	< 0,05	< 95	< 2.200	-	-
Ac-227	< 0,003	< 10	< 100	-	-
Ra-224	0,005 ± 0,001	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,005 ± 0,001	< 4	< 30	-	-
K-40	1,02 ± 0,09	n.a.	88.400 ± 5.300	-	2.192.320 ± 131.440
pH-Wert		12	4,15	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$		12.340	19.000	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			1,39		

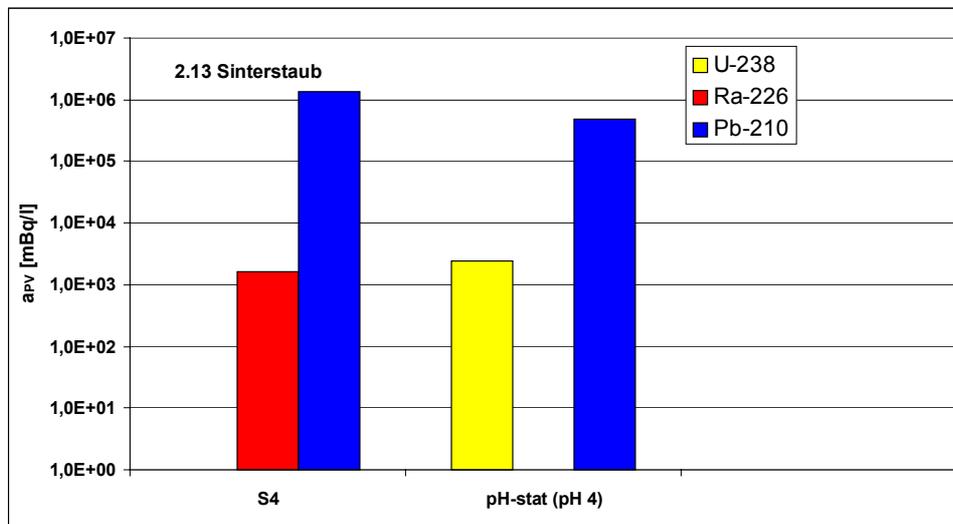


Abbildung 23: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Sinterstaub (Probe 2.13) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Das Eluat des S4-Tests von Sinterstaub (Probe 2.13) weist einen sehr alkalischen pH-Wert um 12 auf. Die Eluatkonzentration von U-238 ist vergleichsweise gering, die von Ra-226 jedoch trotz einer relativ geringen spezifischen Aktivität im Feststoff leicht erhöht. Die Elution führt zu vergleichbar hohen Aktivitätskonzentrationen für Pb-210 im S4- und pH-stat-Test (s. Abbildung 23). Dies kann auf die Bildung von löslichen Pb-Hydroxokomplexen in alkalischer Lösung zurückgeführt werden. Bemerkenswert ist, dass U-238, welches in den eisenreichen Sinterstäuben bei einem pH-Wert von 12 praktisch völlig immobil ist, im sauren Milieu des pH-stat-Tests gelöst wird. Für Ra-226 konnte aufgrund der matrixbedingt erhöhten Erkennungsgrenze keine Aussage getroffen werden.

**4.3.1.4 Gichtschlamm (Probe 2.14)**

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Gichtschlamm (Probe 2.14) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{PV}}^i$  sind in Tabelle 24 angegeben. In Abbildung 24 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 24: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 2.14	A <sup>i</sup> Feststoff	a <sup>i</sup> <sub>Eluat</sub>					a <sup>i</sup> <sub>PV</sub>	
		S4	S4 1. Kask.	S4 2. Kask.	S4 3. Kask.	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Gichtschlamm	Bq/g	mBq/l						
U-238	0,011 ± 0,07	4 ± 1	6 ± 1	9 ± 1	13 ± 1	36 ± 7	59 ± 15	533 ± 104
U-234	0,011 ± 0,07	4 ± 1	n.a.	n.a.	n.a.	35 ± 7	59 ± 15	518 ± 104
Ra-226	0,045 ± 0,02	5 ± 1	10 ± 2	6 ± 2	9 ± 2	6 ± 3	74 ± 15	89 ± 44
Ra-228	0,011 ± 0,07	12 ± 6	n.a.	n.a.	n.a.	< 100	178 ± 89	-
Pb-210	13,0 ± 1,1	25 ± 15	49 ± 22	< 40	< 40	36.000 ± 4.000	370 ± 222	532.800 ± 59.200
Po-210	8,0 ± 0,9	2 ± 1	n.a.	n.a.	n.a.	6.300 ± 800	30 ± 15	93.240 ± 11.840
Th-230	< 0,05	< 300	n.a.	n.a.	n.a.	< 3.000	-	-
Ac-227	0,002 ± 0,001	< 12	n.a.	n.a.	n.a.	< 100	-	-
Ra-224	0,009 ± 0,002	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,009 ± 0,002	< 4	n.a.	n.a.	n.a.	< 30	-	-
K-40	0,092 ± 0,008	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3.570 ± 680	-	52.836 ± 10.064
pH-Wert		7,63	7,53	7,59	7,61	n.a.	-	-
Leitfähigkeit µS/cm		1.194	2.220	602	332	n.a.	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg						1,31		

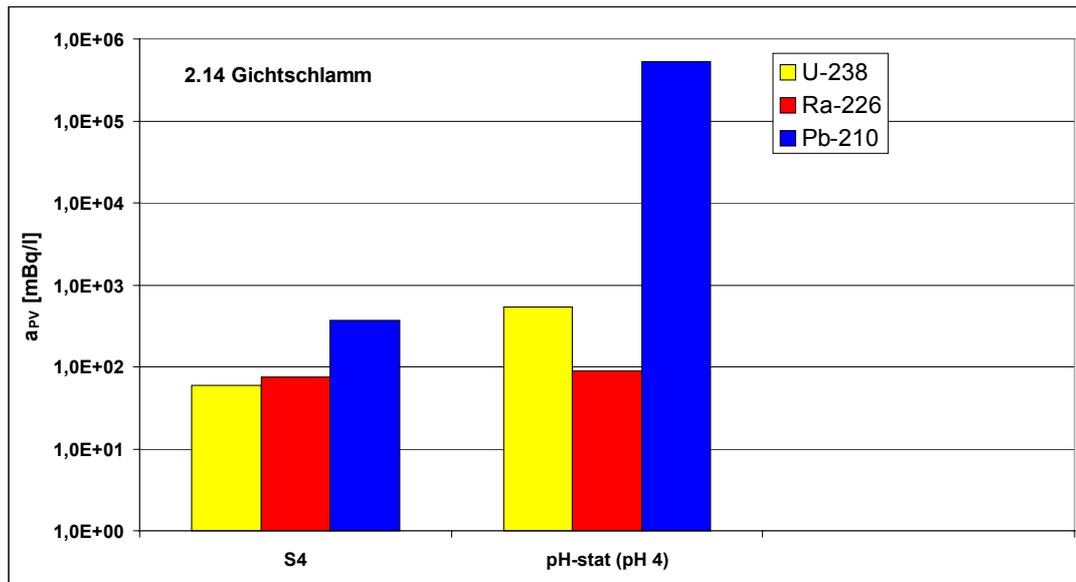


Abbildung 24: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Gichtschlamm (Probe 2.14) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Ähnlich wie bei der Probe Gichtschlamm (Probe 2.9) sind die Eluatkonzentrationen  $a_{PV}^i$  im S4-Test von Gichtschlamm (Probe 2.14) vergleichsweise gering. Der pH-stat-Test führte zu einer etwas stärkeren Mobilisierung von U-238 und zu einer sehr hohen Mobilisierung von Pb-210, wo die Eluatkonzentration um mehr als 3 Größenordnungen gegenüber der im S4-Test anstieg (s. Abbildung 24). Interessanterweise zeigen beide Elutionstests keine Unterschiede für Ra-226.

Die Kaskadentests zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen der 1. und 3. Kaskade (s. Tabelle 24). Mit dieser Vorgehensweise wurde das Ziel verfolgt, das Pufferverhalten der Substrate besser einschätzen zu können und damit die Aussagekraft zur Elution der Radionuklide zu erhöhen. Die pH-Werte veränderten sich praktisch nicht, während sich die Leitfähigkeit sukzessiv verringerte. Ein Einfluss dieser Parameter auf das Elutionsverhalten der Radionuklide konnte jedoch nicht festgestellt werden.

#### 4.3.1.5 Sinterstaub (Probe 2.15)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Sinterstaub (Probe 2.15) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 25 angegeben. In Abbildung 25 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das

Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw.  $a_{PV}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 2.15	$A^i$	$a_{Eluat}^i$			$a_{PV}^i$		
	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
	Bq/g	mBq/l					
U-238	0,011 ± 007	< 1	31 ± 6	< 2	-	1.178 ± 228	-
U-234	0,011 ± 0,07	1 ± 1	26 ± 5	n.a.	38 ± 38	988 ± 190	-
Ra-226	0,026 ± 0,015	35 ± 5	36 ± 15	690 ± 100	1.330 ± 190	1.368 ± 570	464 ± 67
Ra-228	0,005 ± 0,003	14 ± 7	< 200	n.a.	532 ± 266	-	-
Pb-210	3,1 ± 0,4	430 ± 40	35.000 ± 4.000	< 51.000	16.340 ± 1.520	1.330.000 ± 152.000	-
Po-210	8,8 ± 0,9	7 ± 2	4.400 ± 600	n.a.	266 ± 76		
Th-230	< 0,03	< 160	< 4.700	n.a.	-	-	-
Ac-227	< 0,003	< 10	< 200	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,005 ± 0,001	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	0,005 ± 0,001	< 4	< 50	n.a.	-	-	-
K-40	0,82 ± 0,06	n.a.	90.000 ± 6.000	n.a.	-		-
pH-Wert	-	11,8	4,2	12,19	-	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	9.000	29.000	287.000	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			2,74				

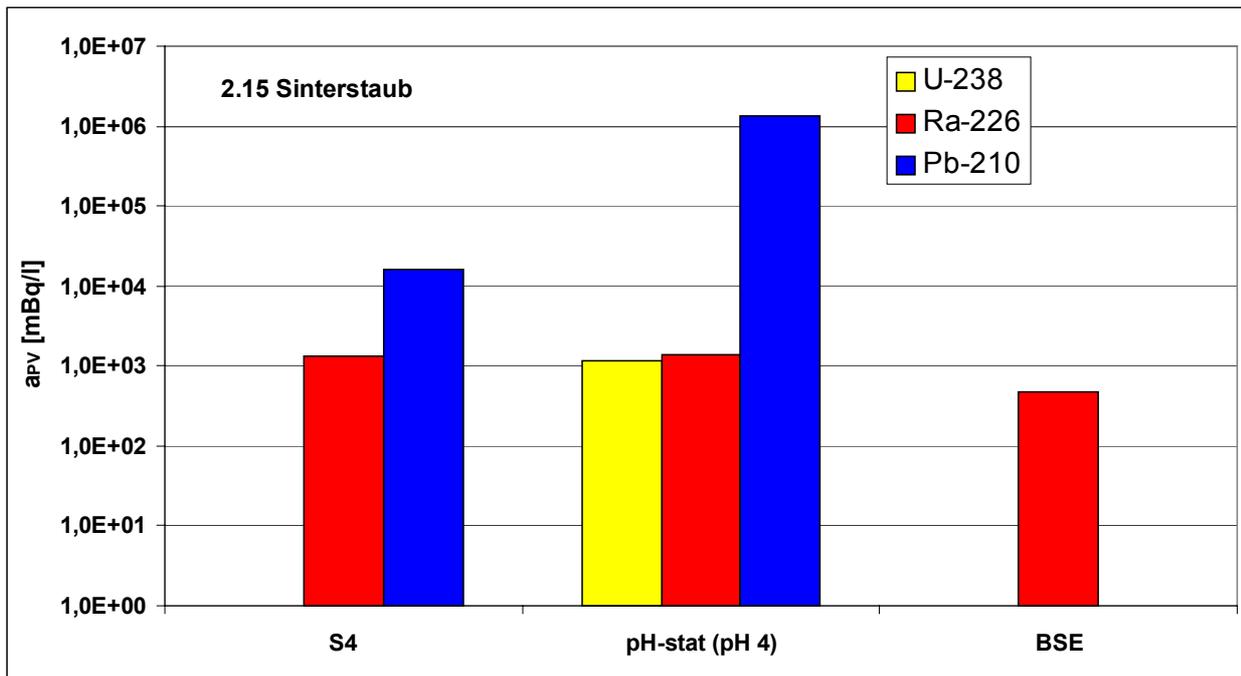


Abbildung 25: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Sinterstaub (Probe 2.15) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Das Eluat des S4-Tests von Sinterstaub (Probe 2.15) weist wie der Sinterstaub (Probe 2.13) einen sehr alkalischen pH-Wert um 12 auf. Es ist in Abbildung 25 zu erkennen, dass alle drei Elutionsverfahren für Ra-226 annähernd vergleichbare auf das Porenwasser bezogene Eluatkonzentrationen liefern. Im pH-stat-Test konnte wie beim Sinterstaub (Probe 2.13) U-238 nachgewiesen werden. Im S4- und pH-stat-Test führt die Elution zu deutlich erhöhten Aktivitätskonzentrationen für Pb-210. Dies kann auf die Bildung von löslichen Pb-Hydroxokomplexen in alkalischer Lösung zurückgeführt werden. Jedoch im Gegensatz zum Sinterstaub Probe 2.13 liefert hier der pH-stat-Test deutlich höhere Pb-210-Eluatkonzentrationen. Für den BSE-Test lagen methodenbedingt nur Erkennungsgrenzen vor.

#### 4.3.2 Gegenüberstellung der eluierbarer Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In den folgenden Abbildungen werden die relativen eluierten Anteile der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210, die aus den Elutionsversuchen mit S4-, pH-stat- und partiell aus BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 2 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

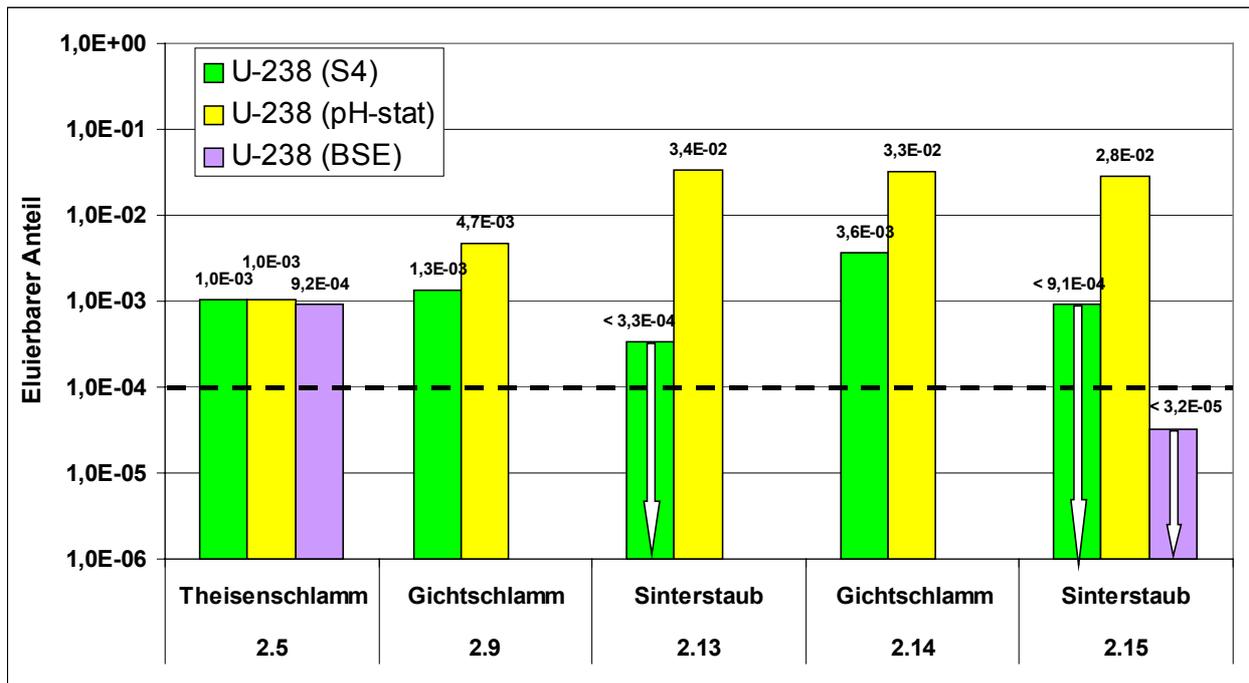


Abbildung 26: Darstellung des relativen eluierbaren Anteils  $R_i$  für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

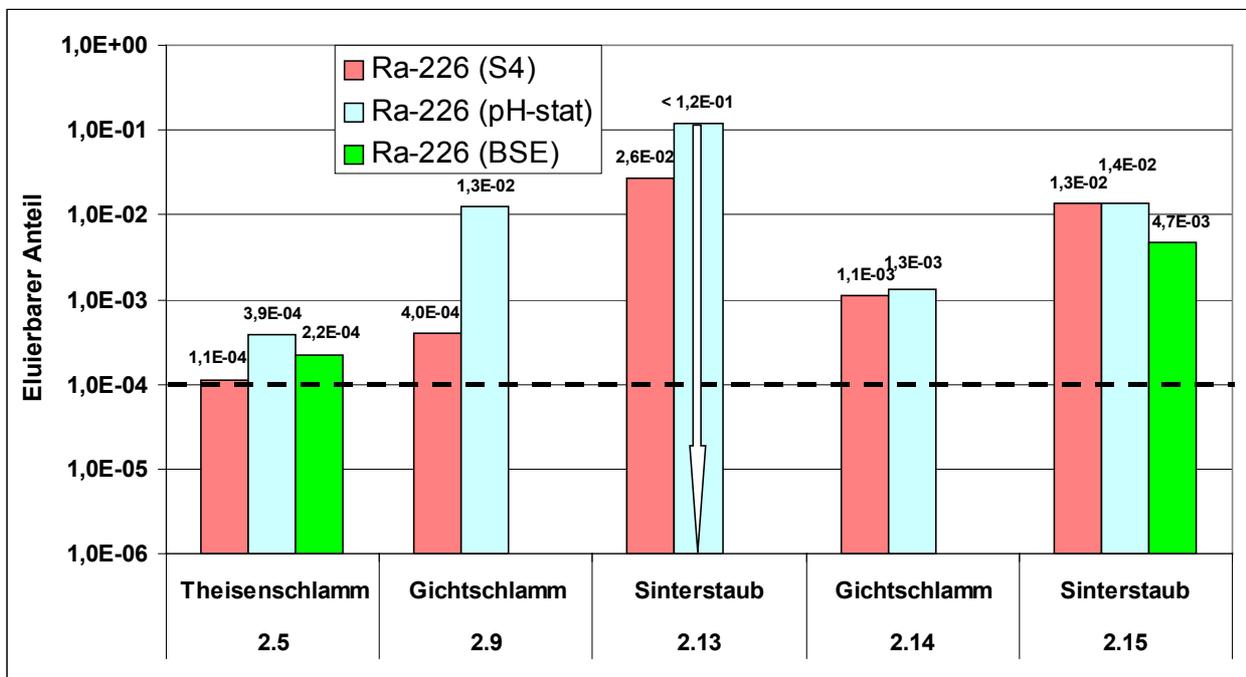


Abbildung 27: Darstellung des relativen eluierbaren Anteils  $R_i$  für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

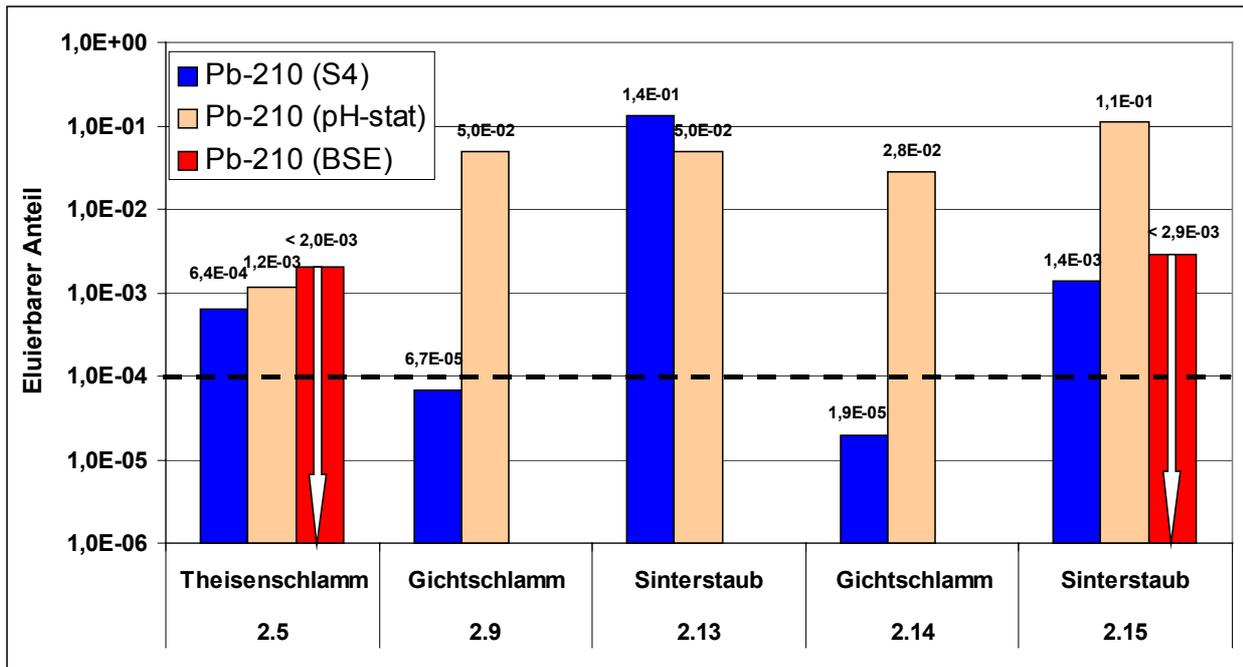


Abbildung 28: Darstellung des eluierbaren Anteils  $R_i$  für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 2 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

Aus der Abbildung 26 ist ersichtlich, dass für U-238 nur der pH-stat-Test für alle Substrate der Kategorie 2 zu messbaren Anteilen  $R_i$  führte, die jeweils mit  $> 10^{-3}$  in allen Substraten vergleichsweise hoch sind. Beim Theisenschlamm führen alle drei Elutionsmethoden für U-238 zu annähernd gleichen Ergebnissen. Bei den anderen Substraten liefert der S4-Test teils deutlich geringere eluierbare Anteile. Insbesondere beim Sinterstaub Probe 2.15 liefert auch der BSE-Test nur einen sehr geringen Anteil für U-238.

Die Situation ist nicht so für Ra-226. In diesem Fall (s. Abbildung 27) liefern, abgesehen vom Gichtschlamm Probe 2.9, alle drei Elutionsmethoden annähernd vergleichbare eluierbare Anteile  $R_i$ .

Obwohl die Substrate der Kategorie 2 teils hohe spezifische Pb-210-Aktivitäten aufweisen und auch die Eluate durch entsprechend hohe Pb-210-Konzentrationen charakterisiert sind, ist der eluierbare Anteil, verglichen zu Ra-226, nicht in jedem Fall am höchsten. Wie aus Abbildung 28 ersichtlich, ergibt sich ein sehr differenziertes Bild, wobei in der Tendenz der pH-stat-Test die höchsten Anteile  $R_i$  liefert.

Trotz der teils hohen spezifischen Po-210-Aktivitäten im Feststoff waren die gemessenen Aktivitätskonzentrationen in den jeweiligen Eluaten vergleichsweise gering. Po-210 ist deshalb deutlich weniger mobil als Pb-210. Zum Überblick sind in der Tabelle 26 die

gemessene Po-210-Aktivitätskonzentration  $a_{\text{Eluat}}^{\text{Po-210}}$  beim pH-stat-Test denen von Pb-210 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass im Mittel die Po-210-Aktivitätskonzentration nur etwa 10% der von Pb-210 entspricht. Dabei ist, wie oben bereits diskutiert (s. Kapitel 4.2.2), die gemessene Po-210-Aktivitätskonzentration hauptsächlich auf Nachbildung im gewonnenen Eluat zurückzuführen.

Tabelle 26: Vergleich der gemessenen Aktivitätskonzentrationen von Po-210  $a_{\text{Eluat}}^{\text{Po-210}}$  in pH-stat-Eluaten von Substraten der Kategorie 2 mit denen von Pb-210.

Probe		2.5 Theisen- schlamm	2.9 Gichtschlamm	2.13 Sinterstaub	2.14 Gichtschlamm	2.15 Sinterstaub
$a_{\text{Eluat}}^{\text{Pb-210}}$	mBq/l	1000 ± 200	30000 ± 3000	20000 ± 2000	36000 ± 4000	35000 ± 4000
$a_{\text{Eluat}}^{\text{Po-210}}$	mBq/l	80 ± 15	2240 ± 400	1920 ± 340	6300 ± 800	4400 ± 600

### 4.3.3 Ergebnisse von Säulenversuchen

Mit allen Substraten der Kategorie 2 wurden Säulenversuche durchgeführt:

- Theisenschlamm (Probe 2.5),
- Gichtschlamm (Probe 2.9),
- Sinterstaub (Probe 2.13),
- Gichtschlamm (Probe 2.14) und
- Sinterstaub (Probe 2.15).

Für jedes Substrat werden die Radionuklidanalysen der Eluate tabellarisch dokumentiert. Anschließend werden für relevante Radionuklide Ganglinien der akkumulierten Gesamtfrachten als Funktion des Eluatvolumens dargestellt. Schließlich erfolgt ein Vergleich der relativen Verhältnisse der akkumulierten Frachten mit den relativen eluierten Anteilen aus den anderen Elutionsmethoden.

#### 4.3.3.1 Theisenschlamm (Probe 2.5)

Beim Säulenversuch mit Theisenschlamm (Probe 2.5) wurden 20 Eluatproben gewonnen (entsprechend 20 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug 4300 ml. Die relativ lange Versuchslaufzeit mit hohem Gesamteluatvolumen wurde gewählt, um einen Vergleich mit dem im parallelen Vorhaben StSch 4552-1 durchgeführten Säulenversuch nach DIN 19528 zu ermöglichen. Die Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 lagen im

Bereich der Erkennungsgrenze bei etwa 10 mBq/l, wobei keine besondere Abhängigkeit von der Zahl der ausgetauschten Porenvolumina erkennbar ist. U-238 wurde zu Beginn stärker eluiert (241 mBq/l), dann wurden leicht schwankende Aktivitätskonzentrationen zwischen 6 und 35 mBq/l gemessen. Wie zu erwarten waren die Aktivitätskonzentrationen von Pb-210 in den Eluaten am größten. Da wegen der geringen Eluatmengen eine recht große Messunsicherheit für Pb-210 bestand, schwankten die Einzelmesswerte. Insgesamt ist jedoch erkennbar, dass die Aktivitätskonzentrationen von mehreren 1000 mBq/l in den ersten Eluaten bis im quasi-stationären Zustand (ab ca. dem 6. Eluat) auf einige 100 mBq/l zurückgingen. Die Ganglinien der absolut eluierten Aktivitäten werden in Abbildung 29 dargestellt. Insgesamt wurde mit 3,7 Bq für Pb-210 die höchste absolute Aktivität aus diesem Substrat freigesetzt. Betrachtet man jedoch die relativ eluierten Frachten, so wird für U-238 mit  $8,4 \cdot 10^{-4}$  ein etwa 1,5 mal so großer Anteil als für Pb-210 ( $5,81 \cdot 10^{-4}$ ) bzw. ein um eine Größenordnung höherer Anteil für Ra-226 ( $9,4 \cdot 10^{-5}$ ) ermittelt.

Die relativen akkumulierten Frachten lagen für alle Radionuklide im ähnlichen Bereich wie die relativen eluierten Anteile aus den anderen Elutionsmethoden (s. Abbildung 30).

Tabelle 27: Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.5		Theisenschlamm		m <sub>Probe</sub> = 735 g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 215 ml			
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 3. Eluat	SV 6. Eluat	SV 10. Eluat	SV 19. Eluat
Volumen	ml	220	288	264	242	152	203
pH-Wert		5,36	5,49	5,56	5,68	5,94	6,75
Leitfähigkeit	µS/cm	49700	48700	39400	16600	4700	2970
U-238	mBq/l	241 ± 13	< 50	n.a.	16 ± 4	35 ± 7	6 ± 2
U-234	mBq/l	n.a.	< 50	n.a.	15 ± 4	33 ± 7	5 ± 2
Ra-226	mBq/l	< 5	15 ± 5	n.a.	< 10	9 ± 4	11 ± 5
Ra-228	mBq/l	< 700	< 800	< 800	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	5000 ± 2000	2000 ± 1000	4500 ± 2000	250 ± 140	390 ± 240	< 120
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 17000	< 14000	< 12000	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 1000	< 600	< 800	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 100	< 150	< 150	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	27000 ± 4000	33000 ± 4900	21000 ± 4200	n.a.	n.a.	n.a.

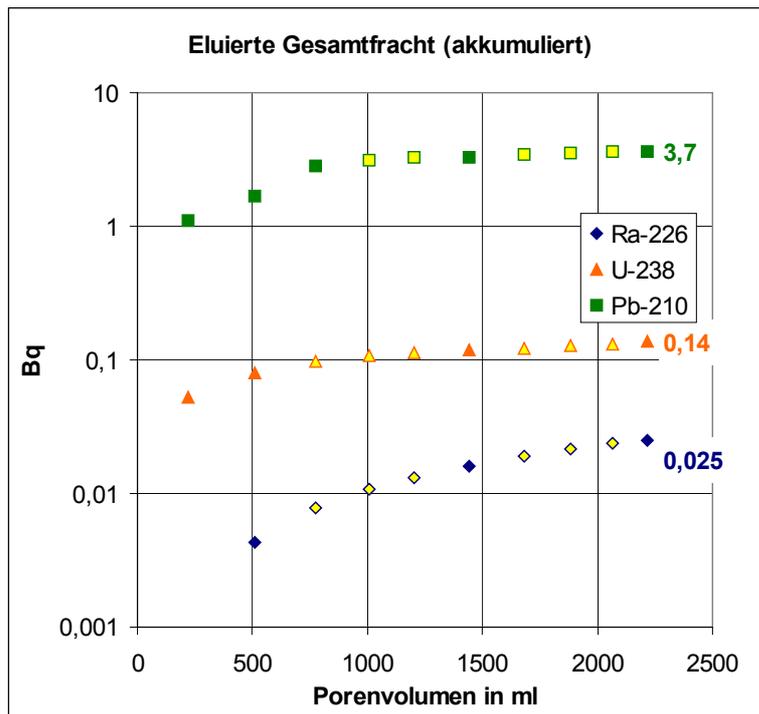


Abbildung 29: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus Theisenschlamm (Probe 2.5). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

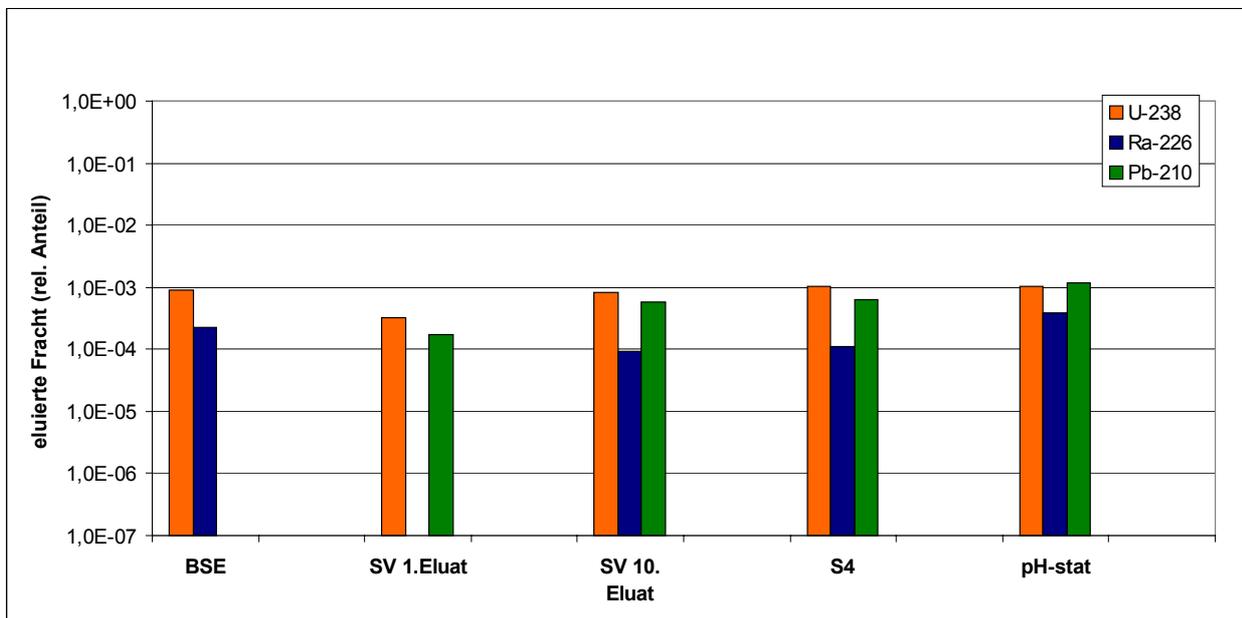


Abbildung 30: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Theisenschlamm (Probe 2.5)

#### 4.3.3.2 Gichtschlamm (Probe 2.9),

Beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.9) wurden 8 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 9 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2600 ml. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen von U-238 und Ra-226 waren gering mit abnehmender Tendenz im Verlauf der Elution. Für Pb-210 konnten keine Messwerte ermittelt werden, da die Erkennungsgrenzen wegen des relativ kleinen Probenvolumens erhöht waren. Die Ganglinien der absolut eluierten Aktivitäten von U-238 und Ra-226 werden in Abbildung 31 dargestellt. Die absolute eluierte Gesamtfracht ist mit 0,015 Bq für U-238 mit der von Ra-226 mit 0,018 Bq vergleichbar.

Die relativen akkumulierten Frachten für U-238 und Ra-226 aus dem Säulenversuch (nach dem 10. Eluat, d.h. quasi-stationärer Zustand) sind in ähnlicher Größenordnung wie beim S4-Test (s. Abbildung 32).

Tabelle 28: Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.9	Gichtschlamm	m <sub>Probe</sub> = 632g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 337 ml			
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat
Volumen	ml	301	291	287	302
pH-Wert		7,36	7,44	7,25	7,35
Leitfähigkeit	μS/cm	6200	3800	2280	1750
U-238	mBq/l	10 ± 5	10 ± 3	< 3	2 ± 1
U-234	mBq/l	6 ± 3	9 ± 3	< 3	2 ± 1
Ra-226	mBq/l	16 ± 3	10 ± 3	6 ± 2	< 1
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 150	< 90	< 100	< 25
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

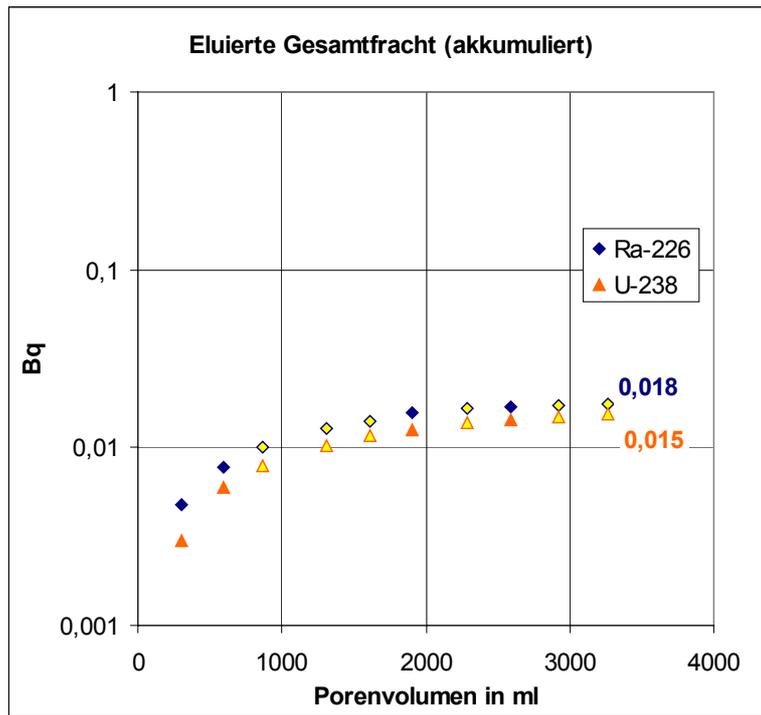


Abbildung 31: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus Gichtschlamm (Probe 2.9). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

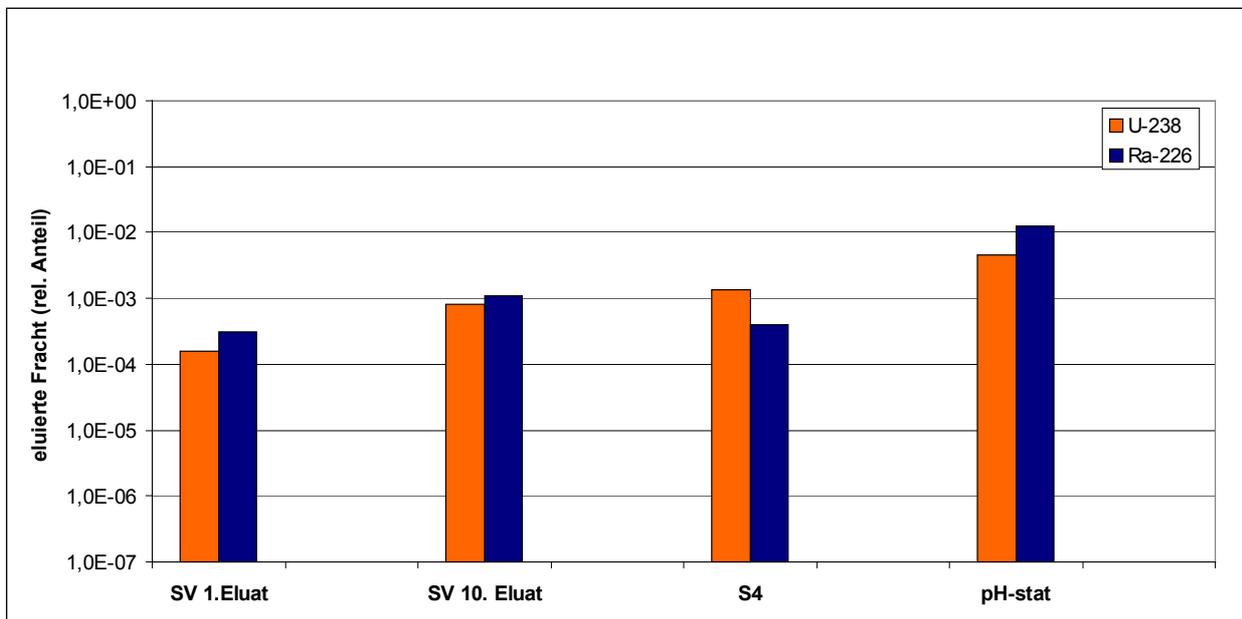


Abbildung 32: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Gichtschlamm (Probe 2.9)

#### 4.3.3.3 Sinterstaub (Probe 2.13)

Beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.13) wurden 6 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 7 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2300 ml. Die Aktivitätskonzentrationen von U-238 und Ra-226 lagen unterhalb der Erkennungsgrenzen. Diese war für Ra-226 bedingt durch die Probenmatrix erhöht. Die Aktivitätskonzentration von Pb-210 war – wie schon im Eluat des S4-Test und des pH-stat-Versuchs – als einziges relevantes Radionuklid sehr hoch. Die beim Säulenversuch bis zum 10. Eluat absolut eluierte Pb-210-Aktivität betrug 343 Bq, das sind ca. 10 % der spezifischen Ausgangsaktivität im Substrat. Der pH-Wert nahm im Laufe des Säulenversuchs zwar ab, blieb aber mit 11,8 deutlich alkalisch. Die Ganglinie der absoluten eluierten Aktivität ist in Abbildung 33 dargestellt. Die relativ eluierte akkumulierte Fracht nach dem 10. Eluat stimmt von der Größenordnung mit dem S4-Test überein (Abbildung 34).

Tabelle 29: Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>2.13</b>		<b>Sinterstaub</b>					$m_{\text{Probe}} = 757\text{g}, V_{\text{Probe}} = 490\text{ ml}, PV = 308\text{ ml}$
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 4. Eluat</b>	<b>SV 5. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	
Volumen	ml	379	380	422	364	369	
pH-Wert		12,53	12,43	12,44	12,31	11,81	
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	54200	38700	21200	17300	7000	
U-238	mBq/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Ra-226	mBq/l	< 300	< 300	< 300	< 300	< 300	
Ra-228	mBq/l	< 1200	< 1000	< 200	< 900	< 300	
Pb-210	mBq/l	$185000 \pm 12\%$	$222000 \pm 10\%$	$158000 \pm 10\%$	$62000 \pm 10\%$	$39000 \pm 10\%$	
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Th-230	mBq/l	< 11000	< 20000	< 10000	< 13000	< 10000	
Ac-227	mBq/l	< 1000	< 800	< 200	< 500	< 300	
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Th-228	mBq/l	< 300	< 500	< 100	< 100	< 100	
K-40	mBq/l	$448000 \pm 10\%$	$336000 \pm 10\%$	$216000 \pm 10\%$	$165000 \pm 10\%$	$47000 \pm 10\%$	

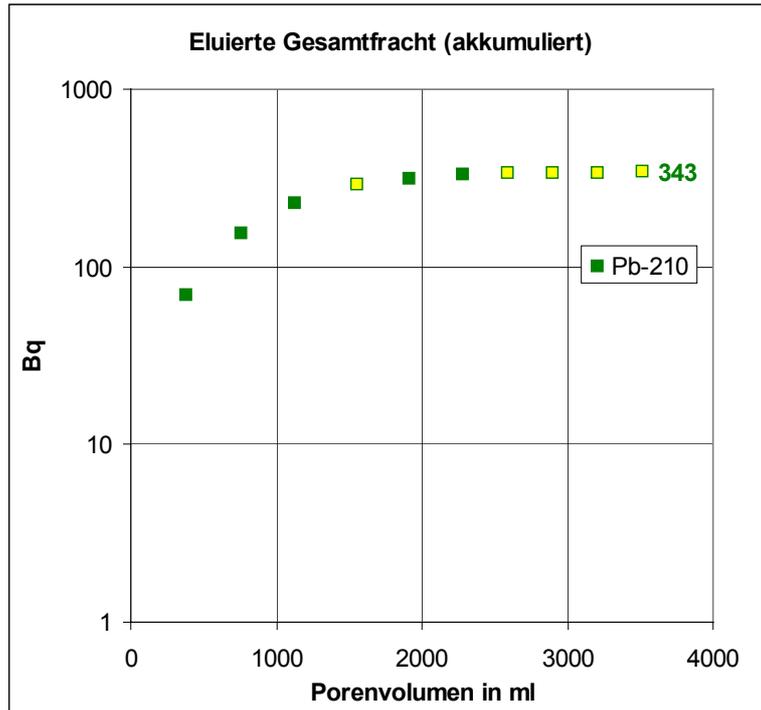


Abbildung 33: Akkumulierte Gesamtfracht von Pb-210 aus Sinterstaub (Probe 2.13). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

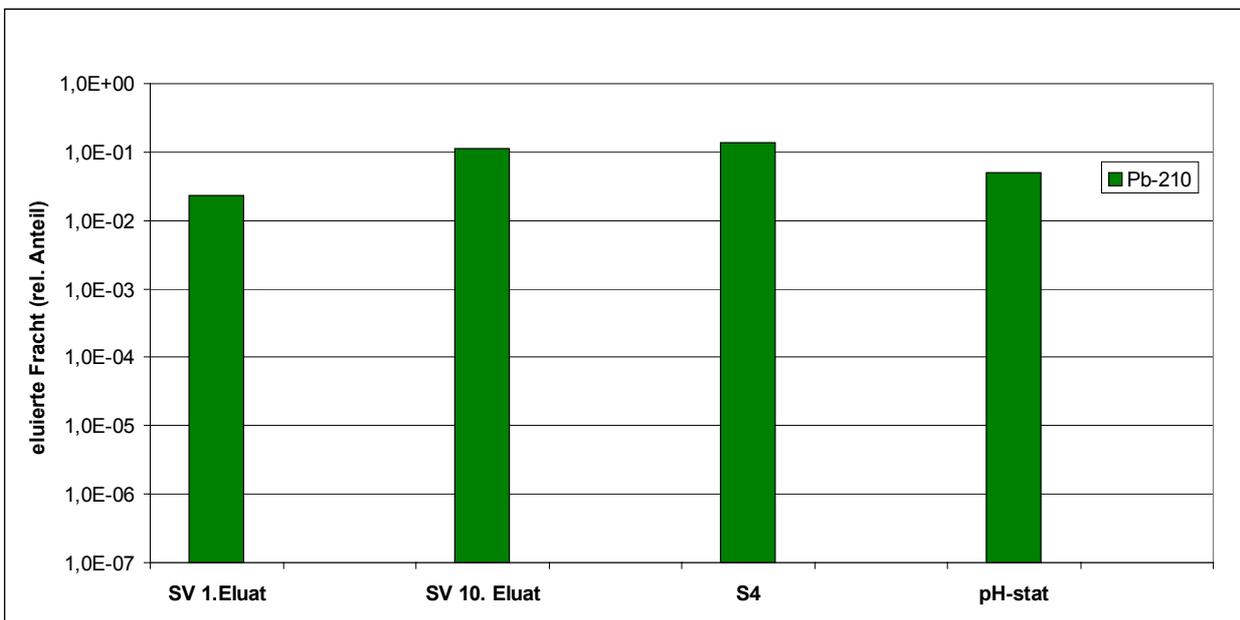


Abbildung 34: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Sinterstaub (Probe 2.13)

#### 4.3.3.4 Gichtschlamm (2.14 )

Beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.14) wurden 8 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 10 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 1400 ml. Die Ergebnisse ähneln denen von Gichtschlamm 2.9. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen von U-238 und Ra-226 waren gering und nahmen im Verlauf der Elution auf ca. 5 mBq/l im quasi-stationären Zustand ab. Für Pb-210 war auch hier kein Messwert zu ermitteln. Die Ganglinien der absolut eluierten Aktivitäten von U-238 und Ra-226 werden in Abbildung 35 dargestellt. Die absoluten Frachten sind nach dem 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) vergleichbar (U-238 mit 0,014 Bq und Ra-226 mit 0,015 Bq). Betrachtet man die relativ eluierten Frachten, so wurde aus dem Substrat etwas mehr U-238 mit  $6,1 \cdot 10^{-3}$  als Ra-226 mit  $1,7 \cdot 10^{-3}$  freigesetzt. Die relativen akkumulierten Frachten für U-238 und Ra-226 aus dem Säulenversuch (10. Eluat) waren leicht höher als beim S4-Test (s. Abbildung 36).

Tabelle 30: Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>2.14</b>		<b>Gichtschlamm</b>			
		<small>m<sub>Probe</sub> = 205g, V<sub>Probe</sub> = 208 ml, PV = 139 ml</small>			
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>
Volumen	ml	245	144	207	213
pH-Wert		6,99	7,26	7,16	7,16
Leitfähigkeit	μS/cm	5350	2650	1230	900
U-238	mBq/l	17 ± 4	8 ± 4	5 ± 2	6 ± 4
U-234	mBq/l	18 ± 4	4 ± 3	4 ± 2	2 ± 2
Ra-226	mBq/l	24 ± 6	3 ± 2	8 ± 2	6 ± 4
Ra-228	mBq/l	< 1000	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 70	< 170	< 70	< 80
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 22000	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 1000	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 250	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	23000 ± 6100	n.a.	n.a.	n.a.

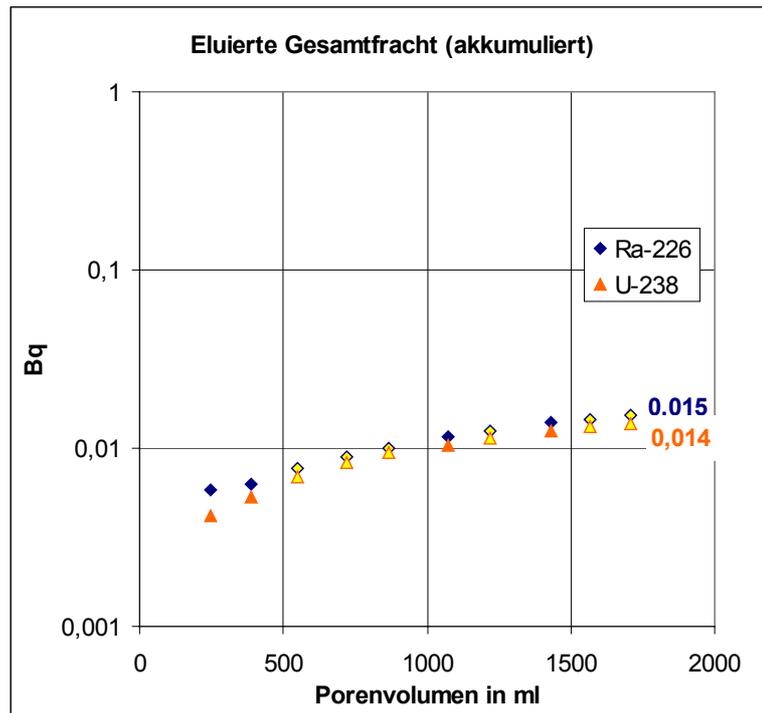


Abbildung 35: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Gichtschlamm (Probe 2.14). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

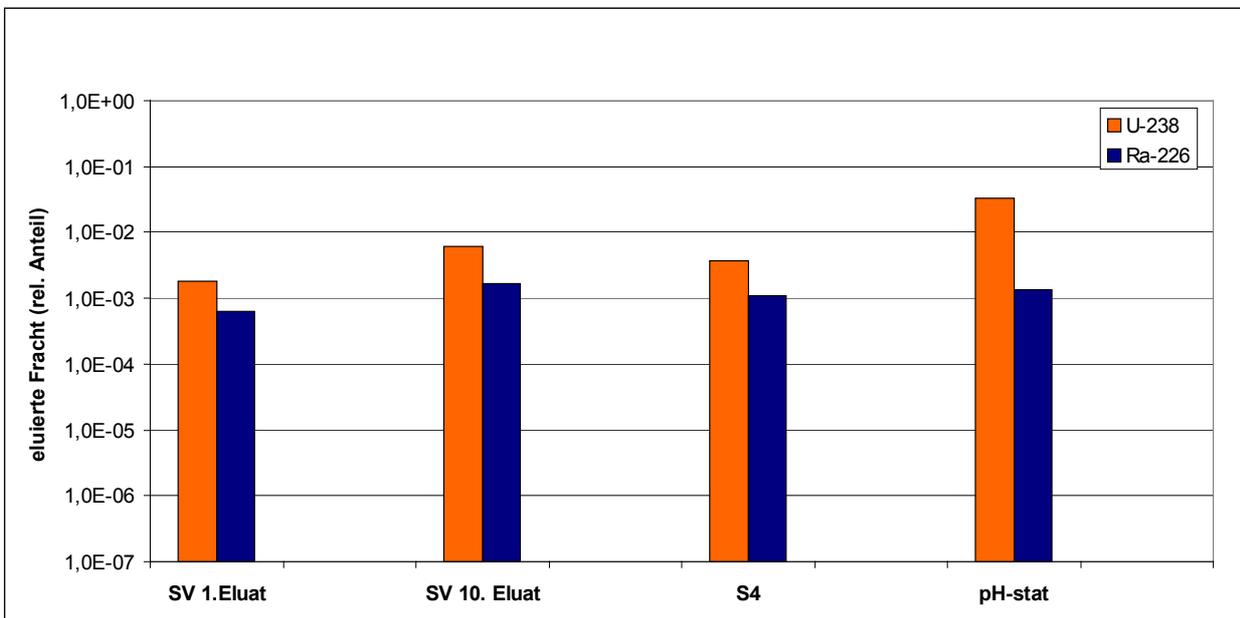


Abbildung 36: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Gichtschlamm (Probe 2.14)

#### 4.3.3.5 Sinterstaub (Probe 2.15)

Beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.15) wurden 10 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 10 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2000 ml. Die ersten beiden Eluate wiesen erhöhte U-238-Aktivitätskonzentrationen auf. Weder im S4-Test noch im BSE-Test konnte U-238 nachgewiesen werden, dies war lediglich beim pH-stat-Versuch der Fall. Die maximale Ra-226-Aktivitätskonzentration betrug 279 mBq/l im 2. Eluat. Sie sank im Verlauf der Elution ab und war beim 10. Eluat  $< 6$  mBq/l. Die Aktivitätskonzentration von Pb-210 war hoch, sie nahm von 16 Bq/l auf rund 4 Bq/l im quasi-stationären Zustand ab. Verglichen mit Sinterstaub 2.13 war sie jedoch deutlich geringer. Dies zeigt sich auch in der absolut eluierten Aktivität (Abbildung 37). In dieser Abbildung ist die Ganglinie der absoluten eluierten Aktivität von Ra-226 und Pb-210 dargestellt.

Für Pb-210 wurde die höchste absolute Gesamtfracht ermittelt. Nach dem 10. Eluat wurden insgesamt 11 Bq aus dem Substrat freigesetzt. Bezieht man sich auf die relativen eluierten Frachten, so ist der Anteil von Pb-210 nach dem 10. Eluat mit  $4,7 \cdot 10^{-3}$  jedoch nur etwa halb so groß wie der von Ra-226 mit  $1,1 \cdot 10^{-2}$ . Die relative akkumulierte Fracht für Ra-226 stimmt gut mit dem relativen eluierbaren Anteil im S4-, pH-stat- und BSE-Test überein, für Pb-210 ist die akkumulierte Fracht aus dem Säulenversuch höher als beim S4-Test, aber kleiner als beim pH-stat-Versuch (Abbildung 38).

Tabelle 31: Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.15		Sinterstaub					m <sub>Probe</sub> = 790g, V <sub>Probe</sub> = 416 ml, PV = 208 ml	
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat	SV 10. Eluat		
Volumen	ml	202	240	173	175	172		
pH-Wert		12,41	12,24	12,36	12,28	12,12		
Leitfähigkeit	µS/cm	137000	68000	41600	9400	8600		
U-238	mBq/l	68 ± 4	374 ± 21	< 2	2 ± 2	7 ± 3		
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	2 ± 2	2 ± 2	4 ± 2		
Ra-226	mBq/l	179 ± 25	279 ± 35	130 ± 25	38 ± 10	< 6		
Ra-228	mBq/l	< 1500	< 1000	n.a.	n.a.	n.a.		
Pb-210	mBq/l	16000 ± 4000	6500 ± 2500	4480 ± 120	3530 ± 180	3950 ± 180		
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-230	mBq/l	< 25000	< 15000	n.a.	n.a.	n.a.		
Ac-227	mBq/l	< 1100	< 800	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-228	mBq/l	< 300	< 200	n.a.	n.a.	n.a.		
K-40	mBq/l	1158000 ± 5 %	600000 ± 10%	n.a.	n.a.	n.a.		

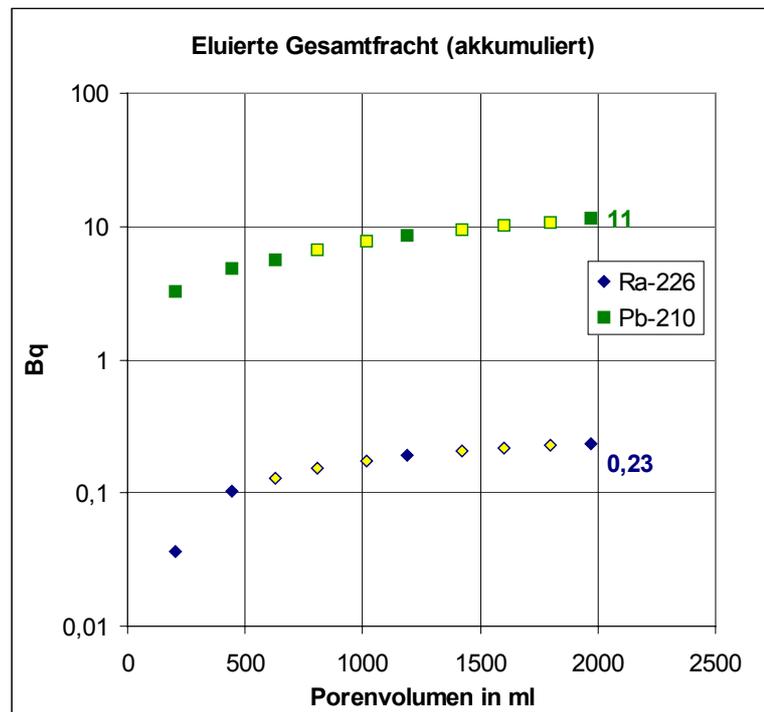


Abbildung 37: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und Pb-210 aus Sinterstaub (Probe 2.15). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

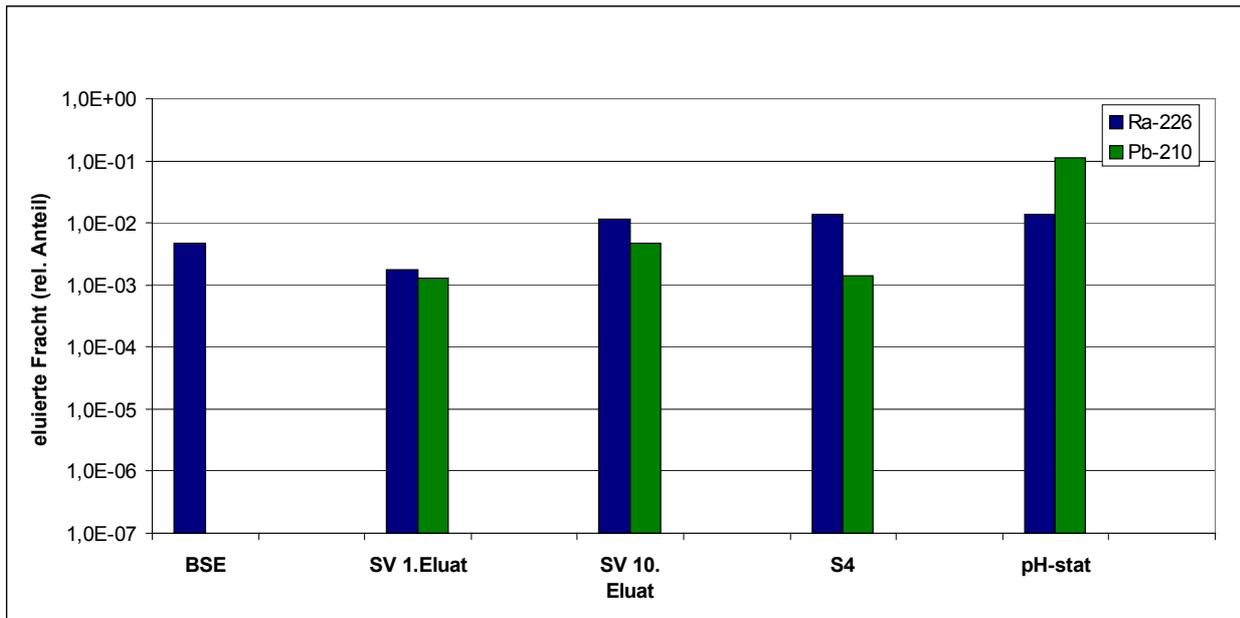


Abbildung 38: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Sinterstaub (Probe 2.15)

#### 4.4 Substrate Kategorie 3 (Gewinnung von Erdöl/Erdgas)

##### 4.4.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der untersuchten Substrate und den dazugehörigen Eluaten der Kategorie 3 (Gewinnung von Erdöl/Erdgas) dargestellt. Diese umfassen

- Demercurisierte Rückstände (Proben 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5) und
- Scales (Proben 3.6 und 3.13).

##### 4.4.1.1 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 32 angegeben. In Abbildung 39 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-224 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 32: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 3.2 demerc. Rückstände	$A^i$ Feststoff Bq/g	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{PV}}^i$		
		S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
		mBq/l					
U-238	< 0,2	1,8 ± 0,7	1,3 ± 0,4	277 ± 14	64 ± 25	46 ± 14	363 ± 18
U-234	< 0,2	3,2 ± 0,9	1,3 ± 0,4	n.a.	114 ± 32	46 ± 14	-
Ra-226	42 ± 4	160 ± 30	14 ± 6	499 ± 73	1.495 ± 142	498 ± 214	654 ± 96
Ra-228	2,9 ± 0,3	25 ± 9	< 200	n.a.	890 ± 214	-	-
Pb-210	220 ± 20	1.150 ± 150	65.000 ± 5.000	34.500 ± 3.000	40.940 ± 5.340	2.314.000 ± 178.000	45.230 ± 3.933
Po-210	220 ± 20	87 ± 9	2.200 ± 400	n.a.	3.097 ± 320	78.320 ± 14.240	-
Th-230	< 2	< 150	< 2.300	n.a.	-	-	-
Ac-227	< 0,1	< 15	< 150	n.a.	-	-	-
Ra-224	2,9 ± 0,3	340 ± 30	420 ± 150	n.a.	12.104 ± 1.068	14.952 ± 5.340	-
Th-228	2,9 ± 0,3	< 3	< 80	n.a.	-	-	-
K-40	< 0,4	n.a.	< 800	n.a.	-	-	-
Th-232	n.a.	n.a.	< 1	< 0,01	-	-	-
pH-Wert	-	6,7	4,6	6,62	-	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	6.300	14.400	152.000	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			1,06				

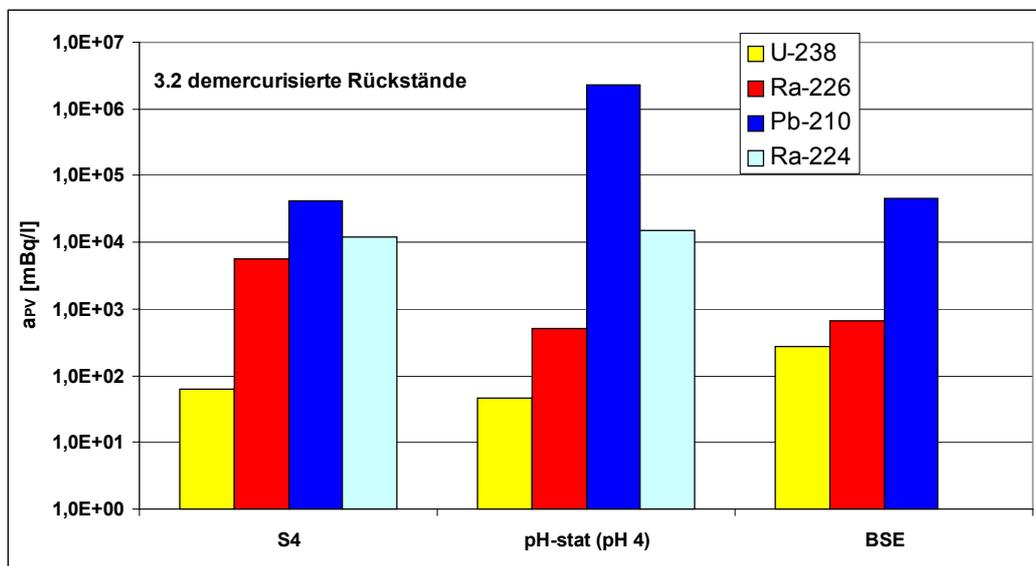


Abbildung 39: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224.

Die 3 Elutionsmethoden führten zu keinem konsistenten Bild bei den demercurisierten Rückständen (Probe 3.2). Die Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  von U-238 sind in den Eluaten des S4- und pH-stat-Tests etwa gleich groß, jedoch lieferte der BSE-Test ca. Faktor 10 höhere Konzentrationen (s. Abbildung 39).

Dagegen sind die Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  von Ra-226 im pH-stat- und BSE-Test etwa vergleichbar, während hier der S4-Test deutlich höhere Konzentrationen lieferte. Betrachtet man zusätzlich das kurzlebige Radionuklid Ra-224 ( $t_{1/2} = 3,66d$ ), dessen spezifische Aktivität im Feststoff 15 mal geringer ist als die von Ra-226, ergeben der S4- und pH-stat-Test wiederum vergleichbare Aktivitätskonzentrationen (s. Tabelle 32). Auf Grund des Alters der Probe ist Ra-224 mit Ra-228 im radioaktiven Gleichgewicht. Dennoch ist die Aktivitätskonzentration von Ra-224 im Eluat des S4-Tests fast 15 mal so hoch wie die von Ra-224. Dieser bemerkenswerte Befund kann dadurch erklärt werden, dass das kurzlebige Ra-224 laufend durch Alpha-Zerfall aus Th-228 nachgebildet wird. Die im Vergleich mit dem längerlebigen Ra-228 hohe Mobilität von Ra-224 ist eine Folge der Alpha-Rückstoßeffekte, die bestehende chemische Bindungen unterminiert.

Die Pb-210-Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  sind in den Eluaten des S4- und BSE-Tests erhöht und annähernd gleich, während beim pH-stat-Versuch die Pb-210-Aktivitätskonzentration fast um zwei Größenordnungen anstieg.

Ähnlich wie bei den Proben der Kategorie 2 gezeigt, wird Po-210 deutlich geringer als Pb-210 mobilisiert. Dies ist insbesondere beim pH-stat-Test zu erkennen (s. Tabelle 32).

Zu bemerken ist auch, dass Th-228 trotz hoher spezifischer Aktivität im Feststoff in den Eluaten nicht nachweisbar ist.

#### 4.4.1.2 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 33 angegeben. In Abbildung 40 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-224 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 33: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 3.3	$A^i$ Feststoff	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l			
U-238	< 0,3	2 ± 1	< 4	70 ± 35	-
U-234	< 0,3	n.a.	5 ± 3	-	175 ± 105
Ra-226	64 ± 6	42 ± 8	16 ± 8	1.466 ± 279	558 ± 279
Ra-228	7,9 ± 0,7	< 60	< 500	-	-
Pb-210	85 ± 15	370 ± 180	44.300 ± 3.100	12.913 ± 6.282	1.546.070 ± 108.190
Po-210	85 ± 15	n.a.	n.a.	-	-
Th-230	< 5	< 1.300	< 4.000	-	-
Ac-227	< 0,1	< 80	< 500	-	-
Ra-224	9,9 ± 0,9	130 ± 50	4.880 ± 400	4.537 ± 1.745	170.312 ± 13.960
Th-228	9,9 ± 0,9	< 15	n.a.	-	-
K-40	< 0,4	500 ± 300	1.700 ± 200	-	-
pH-Wert	-	7,17	4,13	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	2.950	12.490	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg		1,10			

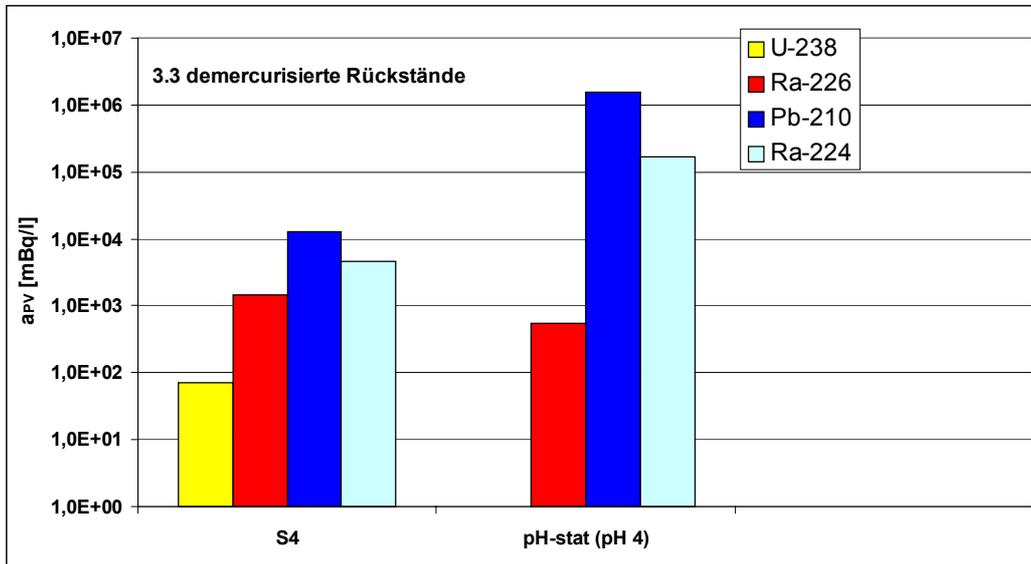


Abbildung 40: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224.

Die Ergebnisse für dieses Substrat (Probe 3.3) sind kompatibel mit denen der Probe 3.2. Für den BSE-Test liegen keine entsprechenden Ergebnisse. Auch bei diesem Substrat zeigt sich, dass die Pb-210-Aktivitätskonzentration beim pH-stat-Test deutlich (2 Größenordnungen) gegenüber dem S4-Test erhöht ist.

#### 4.4.1.3 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 34 angegeben. In Abbildung 41 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 34: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 3.4	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{pV}}^i$		
		Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l					
U-238	< 0,2	4 ± 1	8 ± 1	3,3 ± 0,3	149 ± 37	298 ± 37	2,5 ± 0,22
U-234	< 0,2	n.a.	10 ± 3	n.a.	-	372 ± 112	-
Ra-226	43 ± 4	76 ± 12	65 ± 20	27.800 ± 2.800	2.827 ± 446	2.418 ± 744	20.878 ± 2.103
Ra-228	13,1 ± 1,1	< 70	< 300	< 6.300	-	-	-
Pb-210	43 ± 8	1.400 ± 200	121.000 ± 8.000	20.000 ± 2.700	52.080 ± 7.440	4.501.200 ± 297.600	15.020 ± 2.028
Po-210	43 ± 8	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-230	< 2	< 1.350	< 5.000	< 565.000	-	-	-
Ac-227	< 0,1	< 70	< 200	n.a.	-	-	-
Ra-224	14,5 ± 1,3	800 ± 300	990 ± 250	7.300 ± 1.000	29.760 ± 11.160	36.828 ± 9.300	5.482 ± 751
Th-228	14,5 ± 1,3	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
K-40	< 1,5	1.020 ± 300	< 800	54.000 ± 10.000	37.944 ± 11.160	-	40.554 ± 7.510
Th-232	n.a.	n.a.	n.a.	0,14 ± 0,004	-	-	0,11 ± 0,003
pH-Wert	-	7,14	4,24	6,7	-	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	3.640	8.930	88.400	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,56				

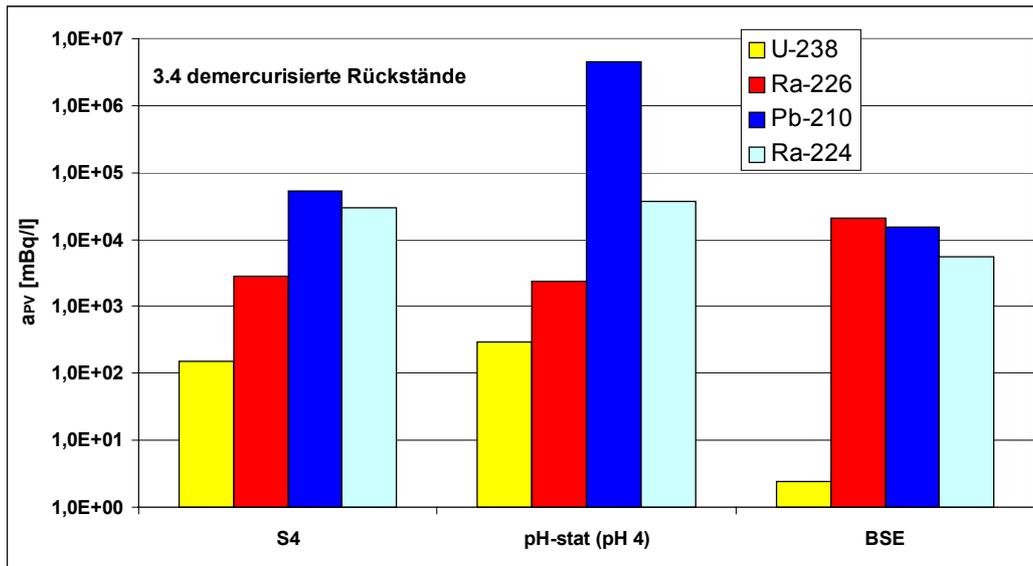


Abbildung 41: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- pH-stat- und BSE-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Ra-224.

Die Ergebnisse für dieses Substrat (demercurisierte Rückstände, Probe 3.4) sind kompatibel mit denen der Probe 3.2. Auffällig ist auch hier wiederum die deutlich erhöhte Mobilisierung von Pb-210 im pH-stat-Test. Für Ra-224 und Ra-226 liefern S4- und pH-stat-Tests jeweils vergleichbare Konzentrationen, während der BSE-Test für Ra-226 deutlich höhere und Ra-224 deutlich niedrigere Eluatkonzentrationen liefert. Das Elutionsverhalten ist als sehr komplex zu bezeichnen.

#### 4.4.1.4 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.5)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von demercurisierten Rückständen (Probe 3.5) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 35 angegeben. In Abbildung 42 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-224 und Th-228 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 35: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten (Probe 3.5) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 3.5	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
demerc. Rückstände	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l			
U-238	< 0,2	4 ± 1	12 ± 3	332 ± 83	996 ± 249
U-234	< 0,2	n.a.	22 ± 4	-	1.826 ± 332
Ra-226	59 ± 5	55 ± 13	12 ± 6	4.565 ± 1.079	996 ± 498
Ra-228	4,4 ± 0,4	< 800	< 400	-	-
Pb-210	150 ± 20	1.450 ± 200	20.500 ± 1000	120.350 ± 16.600	1.701.500 ± 83.000
Po-210	150 ± 20	n.a.	n.a.	-	-
Th-230	< 2	< 1.060	< 4.000	-	-
Ac-227	< 0,1	< 80	< 300	-	-
Ra-224	5,4 ± 0,4	120 ± 20	260 ± 60	9.960 ± 1.660	21.580 ± 4.980
Th-228	5,4 ± 0,4	26 ± 15	n.a.	2.158 ± 1.245	-
K-40	< 0,3	600 ± 200	< 1.000	49.800 ± 16.600	-
pH-Wert	-	6,78	4,2	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	5780	15.550	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg		1,16			

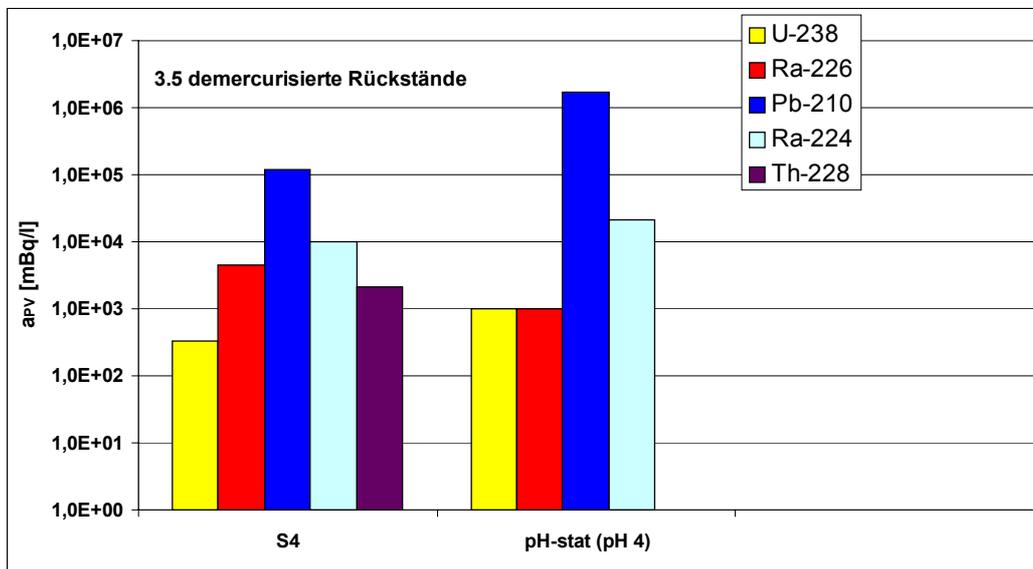


Abbildung 42: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-224 und Th-228.

Die Ergebnisse für dieses Substrat (Probe 3.5) sind kompatibel mit denen der Probe 3.3. Ergebnisse für den BSE-Test liegen nicht vor. Auch hier zeigt sich, dass die Pb-210-

Aktivitätskonzentration beim pH-stat-Test deutlich (Faktor 13) gegenüber dem S4-Test erhöht ist. Auch die Aktivitätskonzentration von Ra-224 war wiederum deutlich erhöht. Th-228 konnte im Eluat des S4-Tests nachgewiesen werden, im Eluat des pH-stat-Tests konnte auf Grund der etwa um Faktor 5 geringen Eluatmenge keine Th-228-Analyse durchgeführt werden.

#### 4.4.1.5 Scales (Probe 3.6)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse der carbonatischen Scales (Probe 3.6) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 36 angegeben. In Abbildung 43 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 36: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Scales (Probe 3.6) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 3.6	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Scales	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	< 1,5	< 5	640 ± 110	-	33.473 ± 5.753
U-234	< 1,5	< 5	710 ± 120	-	37.122 ± 6.276
Ra-226	420 ± 30	220 ± 25	700 ± 200	11.506 ± 1308	36.610 ± 10.460
Ra-228	60 ± 6	n.a.	< 600	-	-
Pb-210	260 ± 30	< 150	5.000 ± 600	-	261.500 ± 31.380
Po-210	260 ± 30	14 ± 4	240 ± 80	732 ± 209	12.552 ± 4.184
Th-230	< 20	n.a.	< .	-	-
Ac-227	< 0,5	n.a.	< 420	-	-
Ra-224	82 ± 8	n.a.	< 700	-	-
Th-228	82 ± 8	n.a.	< 300	-	-
K-40	< 2.2	n.a.	< 700	-	-
pH-Wert	-	7,88	2,97	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	792	3.060	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,143		

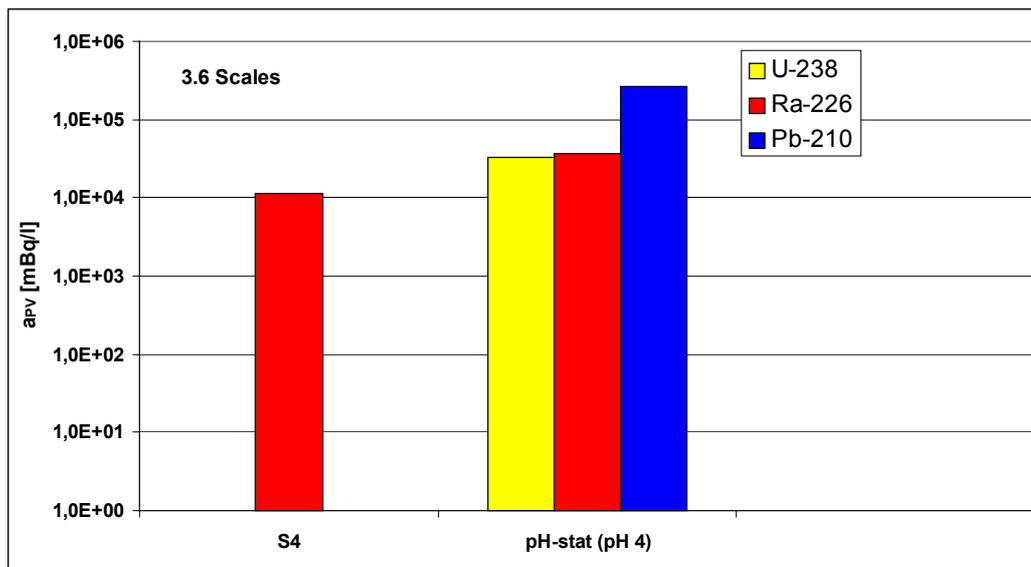


Abbildung 43: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Scales (Probe 3.6) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

In Scales-Proben ist U-238 in der Regel nur in sehr geringen Mengen enthalten. U-238 war im Eluat des S4-Test der Scales (Probe 3.6) nicht nachweisbar. Dagegen konnte beim pH-stat-Test eine sehr hohe U-238-Aktivitätskonzentration nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, dass unter sauren pH-Bedingungen eine erhöhte U-238-Mobilisierung erfolgt, obwohl die spezifische U-238-Aktivität des Substrats unterhalb von 1,5 Bq/g liegt. Obwohl die Ra-226-Aktivität im Feststoff etwa um den Faktor 300 größer ist als die von U-238, ist die Ra-226-Konzentrationen im pH-stat-Test annähernd vergleichbar mit der von U-238. Dieser Vergleich belegt, dass eine Elution von U-238 aus den Scales nicht vernachlässigbar ist, obwohl in vielen Analysen von Scales wegen der Dominanz von Ra-226 die U-238-Aktivität nicht bestimmt wird.

Pb-210 konnte im Eluat des S4-Tests nicht nachgewiesen werden. Im pH-stat-Test wurde dagegen wie bei den demercurisierten Rückständen eine sehr hohe Aktivitätskonzentration ermittelt, welche um mindestens 2 Größenordnungen über der des S4-Tests liegt. Unter sauren pH-Bedingungen kommt es wie bei den demercurisierten Rückständen zu einer ausgeprägten Pb-210-Mobilisierung.

Auch bei den Scales wurden, verglichen zu Pb-210, nur geringe Anteile von Po-210 eluiert. Die gemessenen Po-210-Aktivitätskonzentrationen sind wiederum hauptsächlich auf Nachbildung aus Pb-210 in der Zeit zwischen der Herstellung des Eluats und der des Po-210-Messpräparats zurückzuführen.

#### 4.4.1.6 Scales (Probe 3.13)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von den ebenfalls carbonatischen Scales (Probe 3.13) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{PV}}^i$  sind in Tabelle 37 angegeben. In Abbildung 44 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-224, Ra-228, Pb-210 und Th-228 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 37: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Scales (Probe 3.13) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 3.13	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
Scales	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l			
U-238	< 2	< 2	40 ± 6	-	2.228 ± 3334
U-234	< 2	< 2	75 ± 10	-	4.178 ± 557
Ra-226	290 ± 29	105 ± 14	10.000 ± 2.000	5.849 ± 780	557.000 ± 111.400
Ra-228	59 ± 6	< 50	2.100 ± 200	-	116.970 ± 11.140
Pb-210	230 ± 25	270 ± 80	9.050.000 ± 5%	15.039 ± 4.456	504.085.000 ± 5%
Po-210	230 ± 25	29 ± 6	1.240.000 ± 15%	1.615 ± 334	69.068.000 ± 15%
Th-230	< 30	< 400	< 7	-	-
Ac-227	< 10	< 25	< 100	-	-
Ra-224	59 ± 6	n.a.	43.000 ± 5000	-	2.306.100 ± 278.500
Th-228	59 ± 6	< 10	1.600 ± 600	-	89.120 ± 33.420
K-40	< 6	n.a.	< 400	-	-
pH-Wert	-	7,69	3,38	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	235	13.000	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg		1,48			

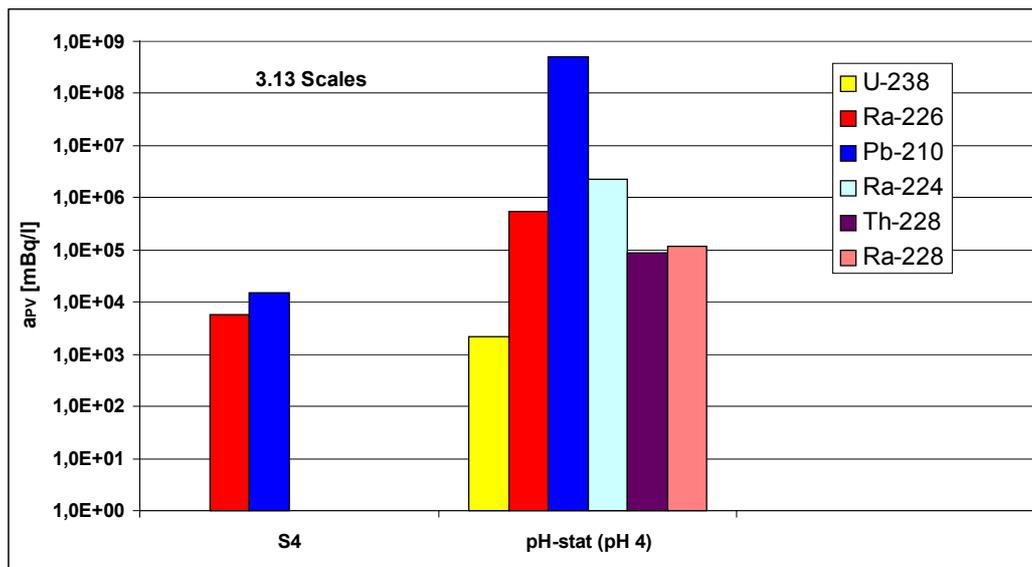


Abbildung 44: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Scales (Probe 3.13) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-224, Th-228 und Ra-228.

U-238 war im Eluat des S4-Tests der Scales (Probe 3.13) nicht nachweisbar. Beim pH-stat-Test wurde eine leicht erhöhte U-238-Aktivitätskonzentration gemessen.

Die Eluatkonzentration von Ra-226 war bereits beim S4-Test deutlich erhöht, sie stieg beim pH-stat-Test fast um 2 Größenordnungen an. Dieses Verhalten wurde bei den Scales der Probe 3.6 nicht festgestellt.

Die Radiumnuklide Ra-228 und Ra-224 konnten nach dem pH-stat-Test mit deutlich erhöhten Konzentrationen im Eluat nachgewiesen werden, wobei Ra-224 etwa 20 mal stärker als Ra-228 mobilisiert wurde (s. Abbildung 44). Dies ist ein immenser Unterschied und bei weiterführenden Untersuchungen zum Auslaugverhalten von Scales zu beachten.

Die Eluatkonzentration von Pb-210 ist beim S4-Test bereits deutlich erhöht. Im pH-stat-Test wurde eine extrem hohe Aktivitätskonzentration ermittelt, welche um mehr als 4 Größenordnungen über der des S4-Tests liegt (s. Abbildung 44). Aus dem ANC-Diagramm der Probe 3.13 (Abbildung 95, Abschnitt 5.3.1. wird deutlich, dass die Probe im pH-stat-Test unter Säureeinfluss sukzessiv aufgelöst wird. Dies erklärt die hohen Eluatkonzentrationen beim pH-stat-Test. Die gemessenen Po-210-Aktivitätskonzentrationen liegen wie bei den anderen Substraten der Kategorie 3 deutlich unter denen von Pb-210 und sind wiederum hauptsächlich auf Nachbildung aus Pb-210 in

der Zeit zwischen der Herstellung des Eluats und der des Po-210-Messpräparats zurückzuführen.

Wegen des Säureeinflusses konnte im pH-stat-Test eine merkliche Konzentration von Th-228 nachgewiesen werden, die mit der von Ra-228 annähernd vergleichbar ist. Beim S4-Test konnte trotz größerer Eluatmenge keine Radionuklide der Th-232-Reihe nachgewiesen werden.

**4.4.2 Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests**

In den Abbildungen 45 - 48 werden die eluierbaren Anteile der Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-224 und Pb-210, die aus den Elutionsversuchen mit S4-, pH-stat- und partiell aus BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 3 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

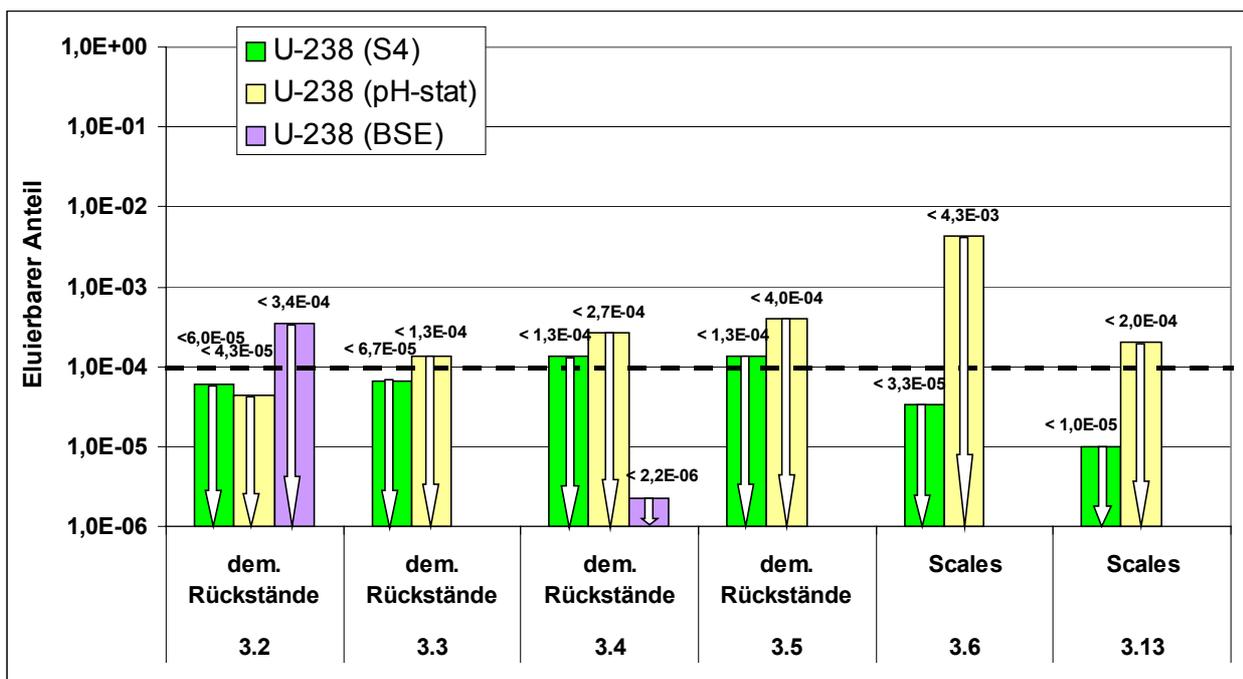


Abbildung 45: Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

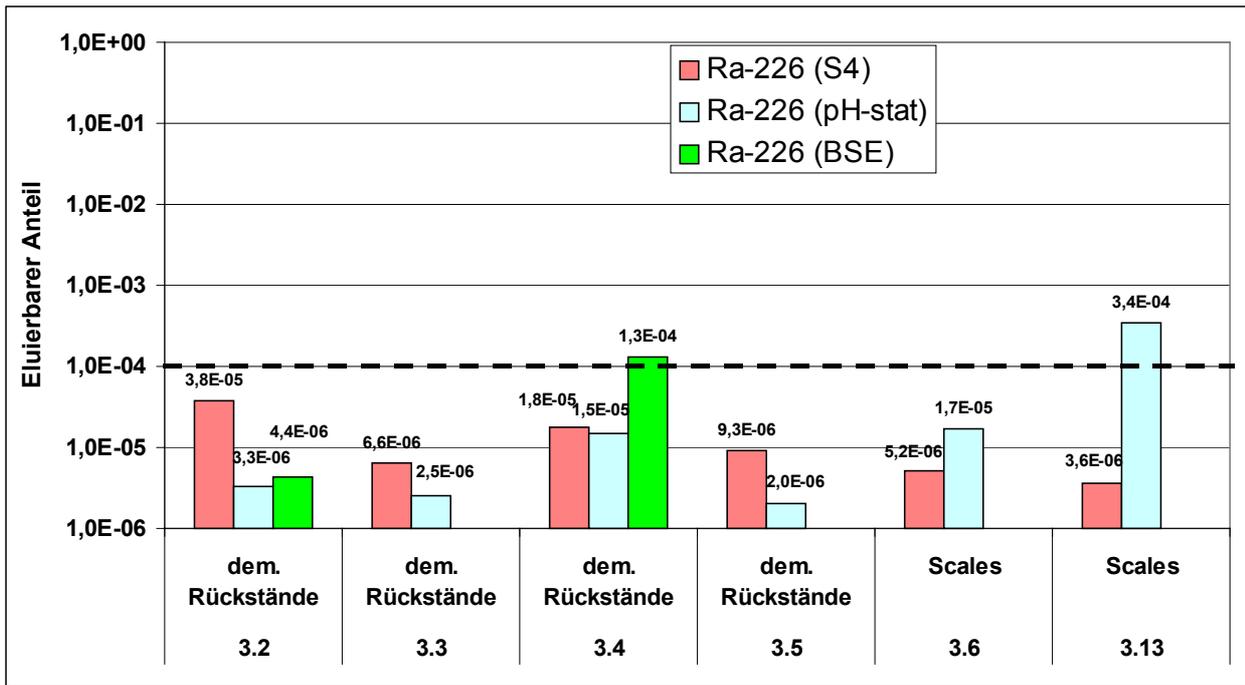


Abbildung 46: Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

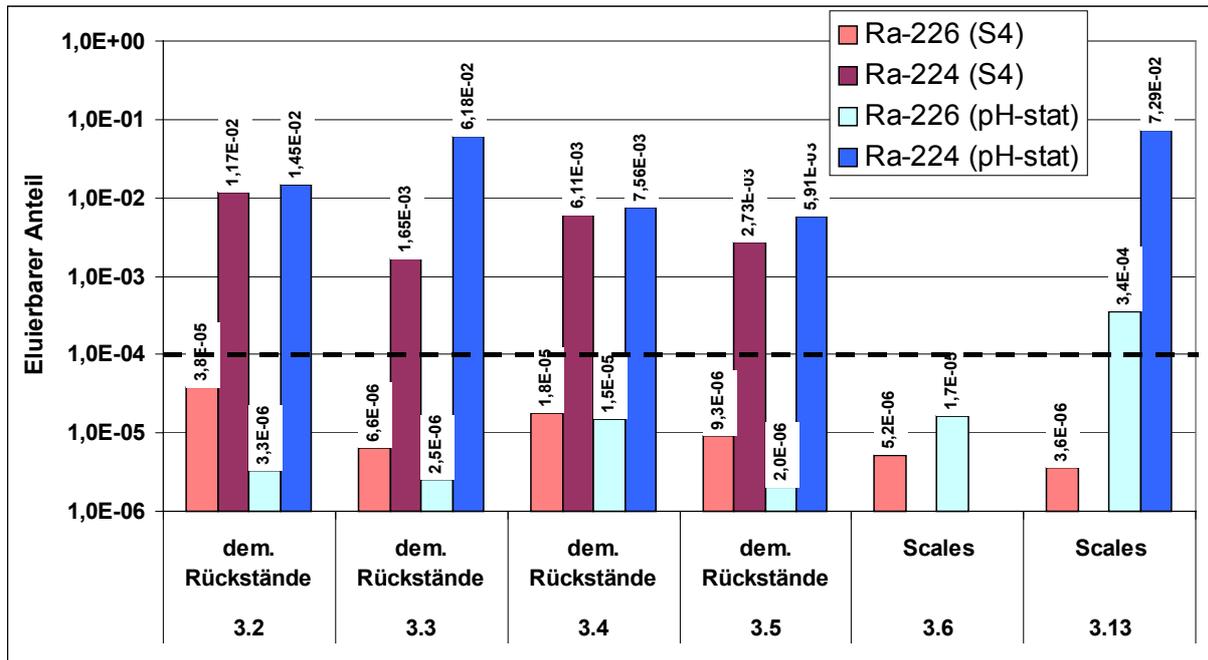


Abbildung 47: Vergleich der eluierbaren Anteile von Ra-226 und Ra-224 aus den Eluatlen der S4- und pH-stat-Tests.

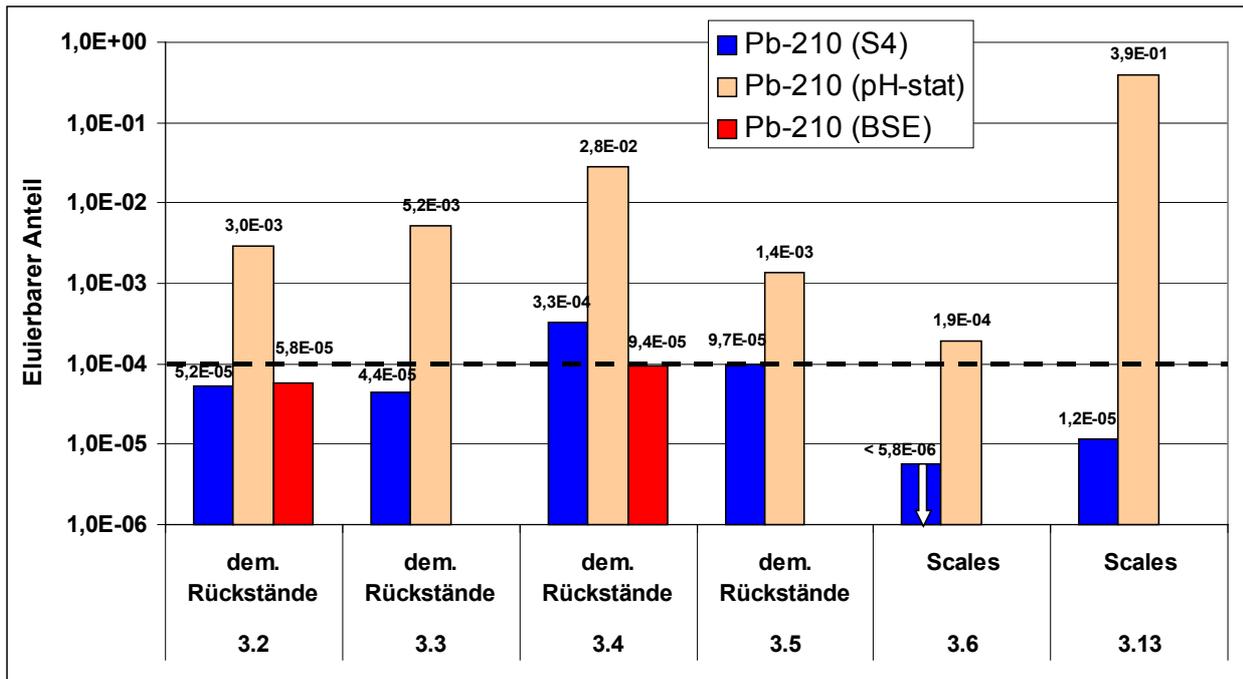


Abbildung 48: Darstellung des relativen eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 3 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

Da die spezifischen Aktivitäten von U-238 bei den Proben der Kategorie 3 kleiner als die jeweiligen Erkennungsgrenzen waren, können, obwohl bei einigen Proben U-238 im Eluat nachgewiesen wurde, nur Grenzen für den eluierbaren Anteil angegeben werden. Eine Annahme von  $R_{U-238} \approx 10^{-4}$  scheint ein akzeptabler Schätzwert zu sein (s. Abbildung 45).

Die Aktivitätskonzentration von Ra-226 war in den Eluaten der S4-Tests zwar auf Grund der hohen spezifischen Aktivität im Feststoff vergleichsweise hoch, doch die eluierbaren Anteile  $R_{Ra-226}$  lagen bis auf wenige Ausnahmen unterhalb der von U-238 (s. Abbildung 46). Dies ist ein bemerkenswertes Resultat und bei weiterführenden Schlussfolgerungen zu beachten.

Die Abbildung 47 zeigt die entsprechenden Vergleiche für Ra-224. Es ist zu erkennen, dass der eluierbare Anteil von Ra-224 bis zu etwa 4 Größenordnungen größer als der von Ra-226 ist. Eine solche Art der Mobilisierung wurde u.E. bisher noch nicht festgestellt. Das kurzlebige Ra-224 ( $t_{1/2} = 3,66d$ ) wird kontinuierlich durch Alpha-Zerfall aus Th-228 gebildet. Durch Rückstoßeffekte werden bestehende chemische Bindungen zerstört und Ra-224 wird dadurch leichter mobilisierbar.

Die Ergebnisse in Abbildung 48 verdeutlichen, dass praktisch nur im pH-stat-Test sehr viel Pb-210 mobilisiert wird. In der Probe 3.13 erreicht der eluierbare Anteil fast den Wert 1

( $R_{\text{Pb-210}} \approx 1$ ), d.h. in dem sich durch Säureangriff auflösenden Substrat wird das gesamte gespeicherte Pb-210 freigesetzt. Auch dies ist ein bemerkenswertes Resultat.

#### 4.4.3 Ergebnisse von Säulenversuchen

Säulenversuche wurden mit folgenden Substraten der Kategorie 3 durchgeführt:

- Demercurisierte Rückstände (Proben 3.2)
- Demercurisierte Rückstände (Proben 3.3)
- Demercurisierte Rückstände (Proben 3.4)

Alle Radionuklidanalysen der Säulenversuche mit Substraten der Kategorie 3 werden im Folgenden tabellarisch dokumentiert.

##### 4.4.3.1 Demercurisierte Rückstände (Proben 3.2)

Beim Säulenversuch mit den demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) wurden 8 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 8 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 740 ml. Aus dem BSE-Test von Probe 3.2 war bekannt, dass U-238 eluiert wird. In den Eluaten des Säulenversuchs wurde ebenfalls U-238 nachgewiesen, wobei der Verlauf der U-238-Aktivitätskonzentration interessant ist. Während im 1. Eluat noch vergleichsweise wenig U-238 eluiert wurde (22 mBq/l), nahm die Aktivitätskonzentration bis zum 6. Eluat auf 242 mBq/l zu. Im 8. Eluat betrug die Aktivitätskonzentration dann 170 mBq/l. U-238 wurde also nur nach und nach eluiert. Der Verlauf der Aktivitätskonzentration von Ra-226 war von 232 mBq/l im 1. Eluat auf ca. 100 mBq/l im quasi-stationären Zustand (etwa ab dem 6. Eluat). Trotz der großen Unterschiede in der spezifischen Aktivität im Feststoff (für U-238 können nur Erkennungsgrenzen angegeben werden), weist die absolut eluierte Aktivität von U-238 mit 0,17 Bq (s. Abbildung 49) die gleiche Größenordnung wie die von Ra-226 (0,12 Bq) auf und es zeigt sich beim Vergleich der relativ eluierten Frachten, dass U-238 mit  $\geq 1,6 \cdot 10^{-3}$  deutlich stärker als Ra-226 mit  $8,5 \cdot 10^{-6}$  mobilisiert wird.

Pb-210 wurde analog zum BSE-Test deutlich stärker eluiert als Ra-226. Die Aktivitätskonzentrationen waren relativ hoch (16 Bq/l beim 1. Eluat, etwa 4 Bq/l im quasi-stationären Zustand) bei jedoch geringem relativ eluierbaren Anteil. Eine Übersicht hierüber gibt Abbildung 50. Während der relative eluierbare Anteil von Pb-210 beim S4-Test nur leicht größer war als der von Ra-226, ist sowohl beim Säulenversuch als auch beim BSE-Test ein deutlicherer Unterschied vorhanden.

Wegen der fehlenden Angabe der spezifischen Aktivität von U-238 im Feststoff können keine Balken für den relativen eluierbaren Anteil bei den einzelnen Elutionsmethoden eingezeichnet werden. Anhand der Erkennungsgrenze kann man jedoch abschätzen, dass der relative eluierbare Anteil 1 bis 2 Größenordnungen größer ist als der von Ra-226 und Pb-210 (ausgenommen pH-stat-Versuch).

Tabelle 38: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>3.2</b>		<b>Demercurisierte Rückstände</b> $m_{\text{Probe}} = 349\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 204\text{ ml}$ , $PV = 99\text{ ml}$			
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>
Volumen	ml	82	80	158	100
pH-Wert		7,37	7,63	7,7	7,63
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	63400	36200	10900	8200
U-238	mBq/l	22 ± 12	82 ± 14	242 ± 28	170 ± 21
U-234	mBq/l	38 ± 14	76 ± 14	188 ± 23	160 ± 20
Ra-226	mBq/l	232 ± 31	159 ± 20	105 ± 13	110 ± 14
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	15580 ± 600	8170 ± 860	4410 ± 480	4010 ± 460
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

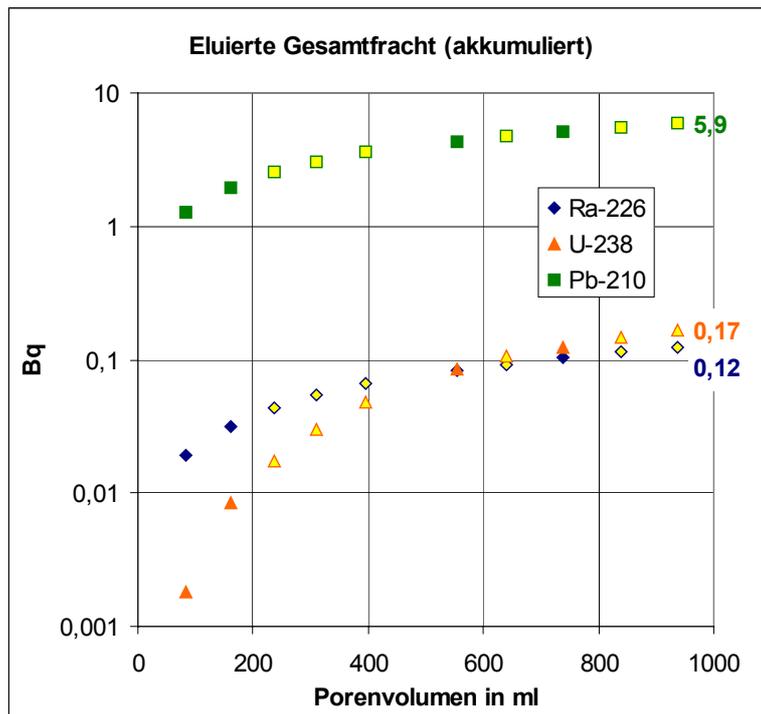


Abbildung 49: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

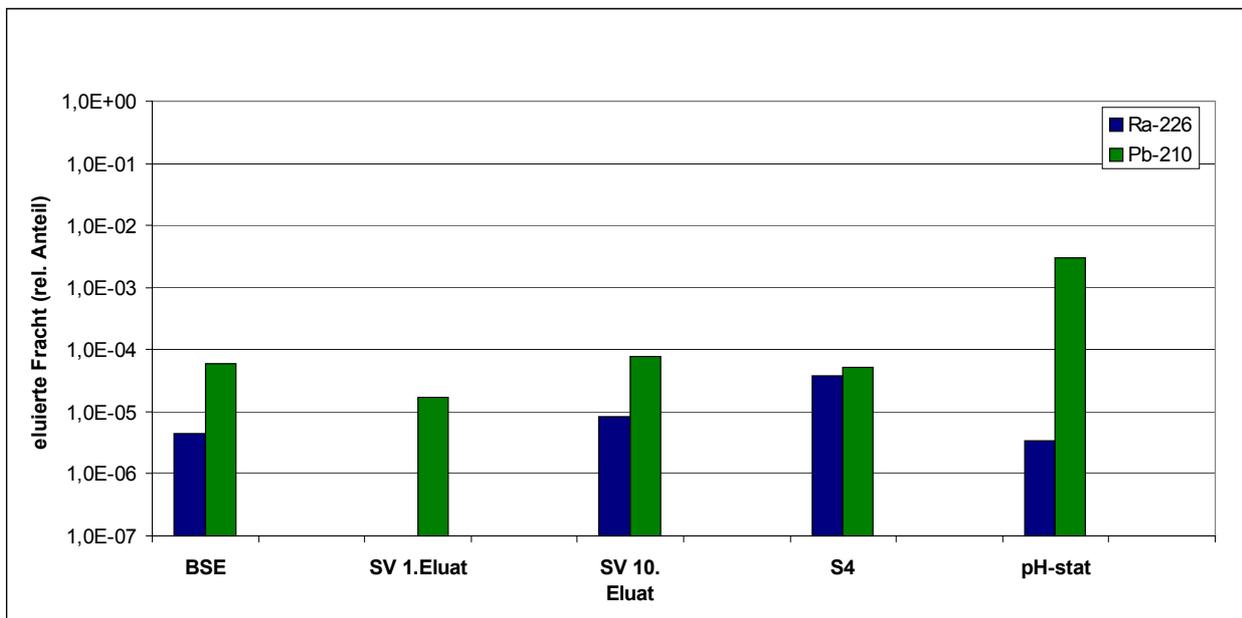


Abbildung 50: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  für Ra-226 und Pb-210 aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2)

#### 4.4.3.2 Demercurisierte Rückstände (Proben 3.3)

Beim Säulenversuch mit den demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) wurden 6 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 9 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 870 ml. Die Aktivitätskonzentration von U-238 war wie im S4-Test sehr gering. Die Ra-226-Aktivitätskonzentrationen lagen zwischen 24 und 107 mBq/l, wobei sie nicht mit der stetigen Abnahme der Leitfähigkeit korrelieren, sondern im 6. Eluat wieder eine Zunahme der Aktivitätskonzentration zu erkennen ist.

Pb-210 wurde stärker und schneller eluiert als Ra-226, hier nahm die Aktivitätskonzentrationen stetig von 6900 mBq/l im 1. Eluat auf 200 mBq/l im 6. Eluat ab. Der Verlauf der akkumulierten absoluten Aktivität ist in Abbildung 51 dargestellt. Es zeigt sich, dass nach dem 10. Eluat die absolut eluierte Fracht 1,6 Bq für Pb-210 beträgt und damit etwa 20 mal höher ist als die von Ra-226 (0,069 Bq). Mit  $5,5 \cdot 10^{-5}$  ist die relativ eluierte Fracht ebenfalls deutlich größer als die von Ra-226 mit  $3,1 \cdot 10^{-6}$ . U-238 spielt insgesamt keine Rolle bei den demercurisierten Rückständen. In Abbildung 52 werden die relativen akkumulierten Frachten aus Säulenversuch, S4-Test und pH-stat-Versuch verglichen. Für Pb-210 stimmen die Werte für S4-Test und Säulenversuch (nach dem 10. Eluat, d.h. quasi-stationärer Zustand) gut überein, bei Ra-226 ist der relative Anteil beim S4-Test etwas höher.

Tabelle 39: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>3.3</b>		<b>Demercurisierte Rückstände</b> $m_{\text{Probe}} = 355\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 208\text{ ml}$ , $PV = 101\text{ ml}$			
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 4. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>
Volumen	ml	117	123	97	199
pH-Wert		7,11	6,92	6,85	7,10
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	38300	18300	4800	2330
U-238	mBq/l	$7 \pm 1$	$16 \pm 6$	< 1	< 2
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-226	mBq/l	$107 \pm 19$	$38 \pm 6$	$24 \pm 4$	$84 \pm 14$
Ra-228	mBq/l	< 3000	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	$6900 \pm 840$	$2000 \pm 300$	$1500 \pm 340$	$200 \pm 100$
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 43000	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 1700	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	$38200 \pm 14400$	n.a.	n.a.	n.a.

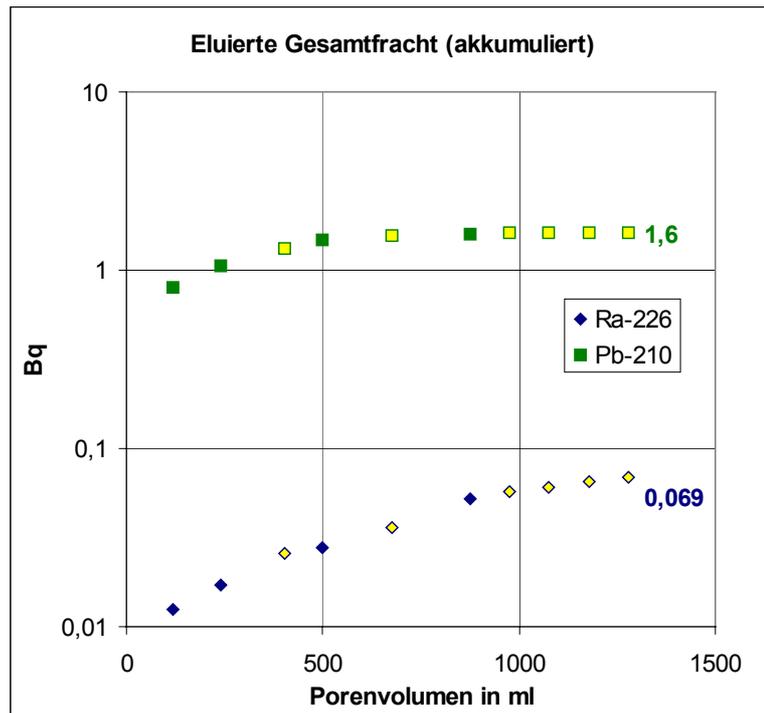


Abbildung 51: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.3). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

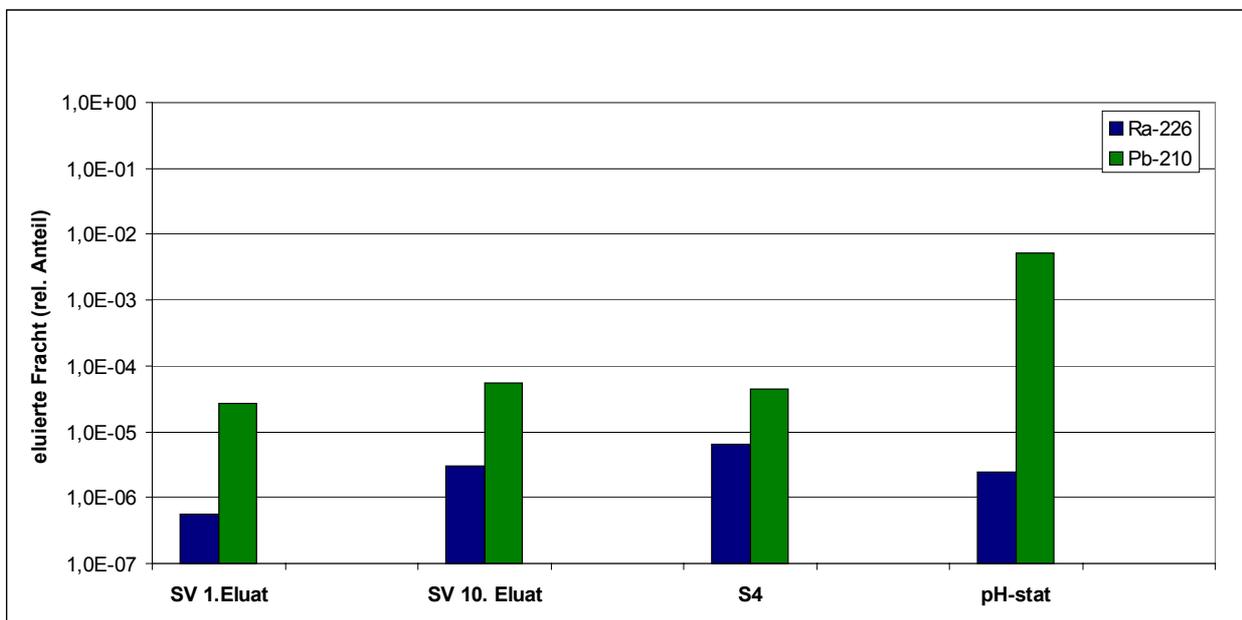


Abbildung 52: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  für Ra-226 und Pb-210 aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3)

#### 4.4.3.3 Demercurisierte Rückstände (Proben 3.4)

Beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.14) wurden 15 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 24 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2300 ml. Die relativ lange Versuchslaufzeit mit hohem Gesamteluatvolumen wurde gewählt, um einen Vergleich mit dem im parallelen Vorhaben StSch 4552-1 [13] durchgeführten Säulenversuch nach DIN 19528 zu ermöglichen. Die Aktivitätskonzentration von U-238 stieg ähnlich wie bei Probe 3.2 im Verlauf der Elution von 7 mBq/l im 1. Eluat auf 21 mBq/l im 8. Eluat an. Im 15. Eluat war kein U-238 mehr nachweisbar. Im Gegensatz zu Probe 3.2 war die U-238-Aktivitätskonzentration in den Eluaten jedoch auf einem niedrigeren Niveau. Die Ra-226-Aktivitätskonzentrationen nahm von 150 mBq/l im 1. Eluat ab und pendelt dann im Bereich von 10 - 20 mBq/l. Pb-210 wurde deutlich stärker und schneller eluiert als Ra-226. Die Aktivitätskonzentration im 1. Eluat betrug hohe 16 Bq/l, im Verlauf des Säulenversuchs fiel sie unter 200 mBq/l (Erkennungsgrenze).

Der Verlauf der akkumulierten absoluten Aktivitäten von Pb-210, Ra-226 und U-238 ist in Abbildung 53 dargestellt. Pb-210 wird absolut mit 3,7 Bq am stärksten aus dem Substrat freigesetzt. Trotz der großen Unterschiede in der spezifischen Aktivität im Feststoff (für U-238 können nur Erkennungsgrenzen angegeben werden) weist die absolut eluierte Aktivität von U-238 mit 0,018 Bq zwar nur etwa die Hälfte der von Ra-226 (0,040 Bq) auf. Jedoch zeigt sich beim Vergleich der relativ eluierten Frachten, dass die Mobilisierung von U-238 mit  $\geq 2,5 \cdot 10^{-4}$  deutlich stärker als die von Ra-226 mit  $2,6 \cdot 10^{-6}$  und vergleichbar mit der von Pb-210 ( $2,4 \cdot 10^{-4}$ ) ist.

Die relativen akkumulierten Frachten aus BSE-Test, Säulenversuch, S4-Test und pH-stat-Versuch sind in Abbildung 54 dargestellt. Für Ra-226 ist dieser Faktor beim S4-Test höher als beim Säulenversuch (10. Eluat), für Pb-210 in etwa gleich.

Tabelle 40: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen

3.4		Demercurisierte Rückstände					m <sub>Probe</sub> = 356g, V <sub>Probe</sub> = 208 ml, PV = 96 ml	
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat	SV 15. Eluat		
Volumen	ml	73	186	106	117	130		
pH-Wert		6,79	6,91	6,82	7,18	7,36		
Leitfähigkeit	µS/cm	62300	21800	2990	2320	1260		
U-238	mBq/l	7 ± 1	3 ± 1	17 ± 3	21 ± 5	< 3		
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	23 ± 4	18 ± 4	< 3		
Ra-226	mBq/l	150 ± 40	68 ± 16	10 ± 3	19 ± 4	< 20		
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Pb-210	mBq/l	16460 ± 2090	3920 ± 480	2050 ± 330	< 200	< 200		
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

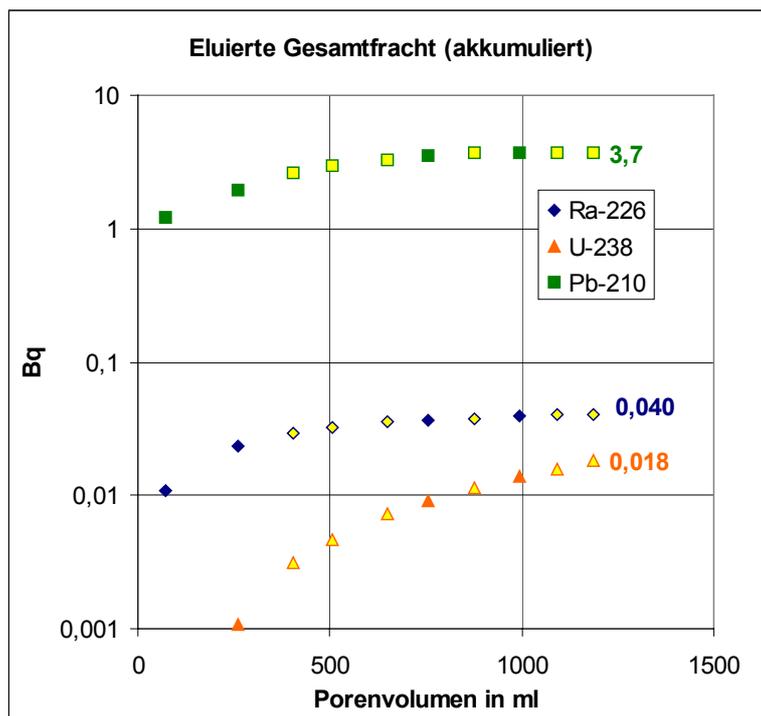


Abbildung 53: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238, Ra-226 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

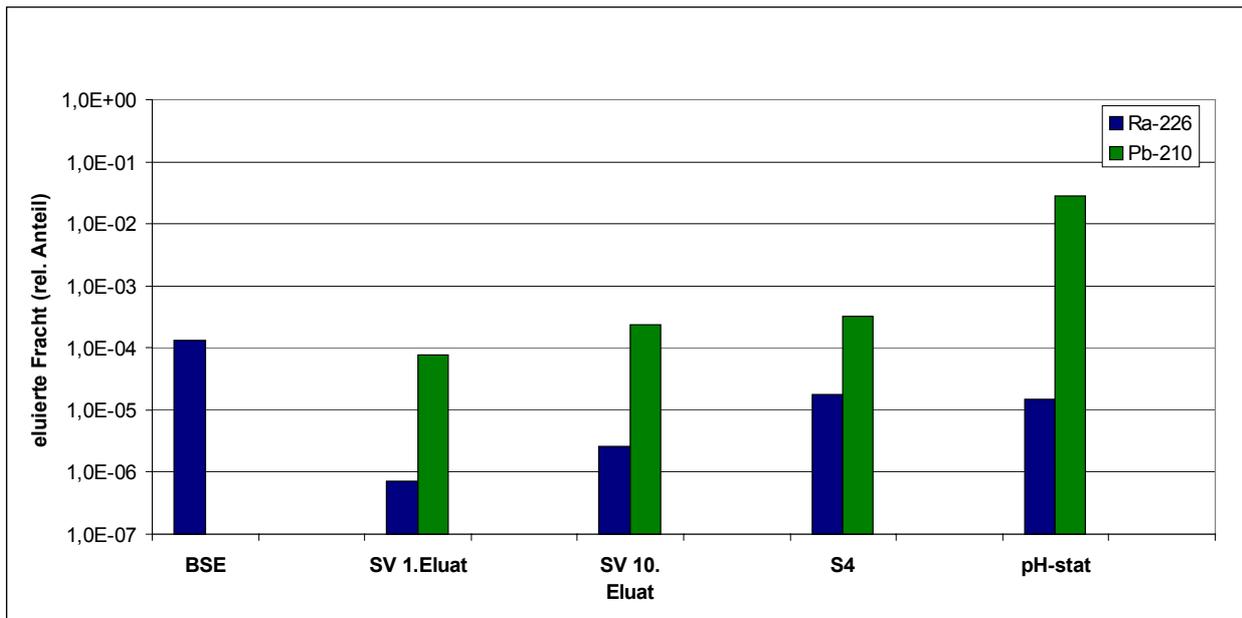


Abbildung 54: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4).

## 4.5 Substrate Kategorie 4 (Rotschlamm aus der Bauxitaufbereitung)

### 4.5.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der untersuchten Substrate und der dazugehörigen Eluaten der Kategorie 4 (Rotschlamm aus der Bauxitaufbereitung) dargestellt. Diese umfassen

- Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) und
- Rotschlamm Stade (Probe 4.2).

#### 4.5.1.1 Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 41 angegeben. In Abbildung 39 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 41: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 4.1	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{pV}}^i$		
		S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
Rotschlamm Lauta	<b>Feststoff</b>						
	<b>Bq/g</b>	<b>mBq/l</b>					
U-238	0,30 ± 0,03	144 ± 17 <sup>1</sup>	156 ± 18	8.690 ± 470	2.189 ± 258	2.371 ± 274	6.917 ± 374
U-234	0,30 ± 0,03	142 ± 17	146 ± 18	n.a.	2.158 ± 258	2.219 ± 274	-
Ra-226	0,34 ± 0,04	12 ± 2	278 ± 34	1.015 ± 140	182 ± 30	4.226 ± 517	808 ± 111
Ra-228	0,27 ± 0,02	12 ± 6	n.a.	n.a.	182 ± 91	-	-
Pb-210	0,30 ± 0,04	< 25	130 ± 20	< 18.000	-	1.976 ± 304	-
Po-210	0,30 ± 0,04	n.a.	40 ± 8	n.a.	-	608 ± 122	-
Th-230	0,3 ± 0,1	< 95	n.a.	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,02 ± 0,01	< 8	n.a.	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,27 ± 0,02	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	0,27 ± 0,02	< 4	n.a.	n.a.	-	-	-
K-40	0,022 ± 0,009	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	9,65	4,02	10,41	-	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	854	25.000	4.880	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			2,11				
ANC; t=105h moleq/kg			2,77				

<sup>1</sup>nach Filtration über 0,2  $\mu\text{m}$  Membranfilter: 102 ± 13 mBq/L

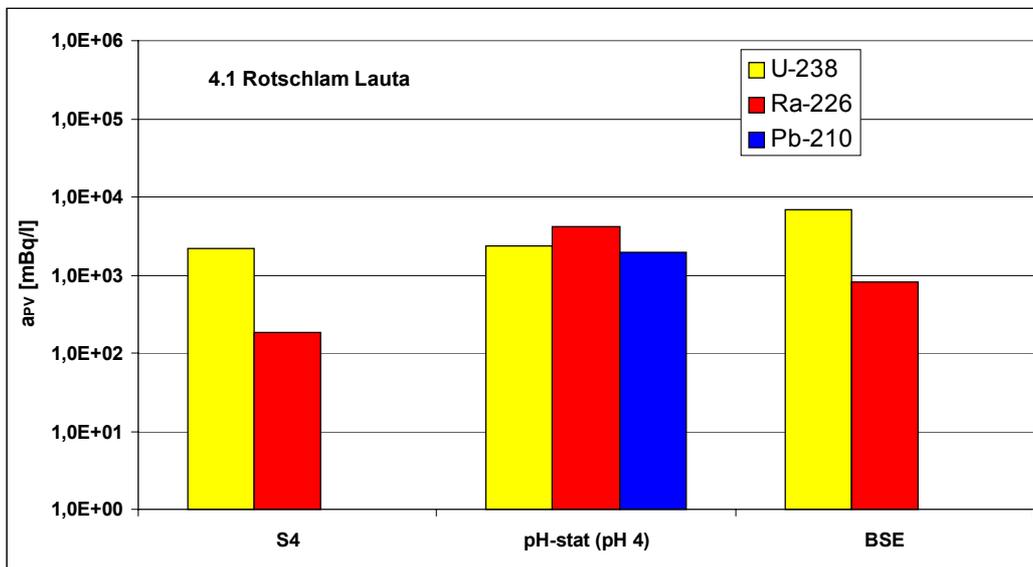


Abbildung 55: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die Eluate des S4- und des BSE-Tests der Rotschlammprobe Lauta (Probe 4.1) waren mit pH-Werten von 9,65 bzw. 10,41 alkalisch. In Abbildung 55 ist zu erkennen, dass mit allen 3 Verfahren U-238 eluiert werden konnte, wobei die Konzentrationsunterschiede nicht sehr

groß sind. Beim BSE-Test war die Aktivitätskonzentration dennoch rund 3 mal höher als beim S4-Test. Das Eluat des S4-Tests war nach der Filtration über einen 0,45 µm Filter durch feinste Schwebeteilchen immer noch rötlich gefärbt. Um zu prüfen, inwieweit die gemessene U-238-Aktivitätskonzentration durch diese Schwebeteilchen bedingt ist, erfolgte eine erneute Messung nach Filtration über einen 0,2 µm Membranfilter. Dies führte zu einer Reduktion um rund ein Drittel, d.h. der größte Teil des U-238 lag in gelöster Form vor.

Auch die Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  von Ra-226 war beim BSE-Test höher als die beim S4-Test (Faktor 4). Beim pH-stat-Test wurde im Gegensatz zu U-238 eine verstärkte Mobilisierung von Ra-226 verglichen mit dem S4-Test beobachtet.

Pb-210 konnte nur beim pH-stat-Test nachgewiesen werden.

#### 4.5.1.2 Rotschlamm Stade (Probe 4.2)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 41 angegeben. In Abbildung 39 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 42: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 4.2	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{PV}}^i$		
Rotschlamm Stade	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	pH-stat (pH = 7)	S4	pH-stat (pH = 4)	pH-stat (pH = 7)
	Bq/g	mBq/l					
U-238	0,19 ± 0,02	< 0,5	830 ± 100	10 ± 1	-	18.710 ± 2.330	233 ± 23
U-234	0,19 ± 0,02	< 0,5	780 ± 100	n.a.	-	18.174 ± 2.330	-
Ra-226	0,18 ± 0,02	< 1	257 ± 40	< 4	-	5988 ± 932	-
Ra-228	0,34 ± 0,03	< 15	900 ± 300	n.a.	-	20.970 ± 6.990	-
Pb-210	0,17 ± 0,03	< 25	120 ± 50	< 70	-	2.796 ± 1.165	<
Po-210	0,17 ± 0,03	< 1	33 ± 7	n.a.	-	769 ± 163	-
Th-230	0,15 ± 0,06	< 45	< 4500	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,008 ± 0,004	< 3	< 190	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,34 ± 0,03	n.a.	700 ± 70	n.a.	-	16.310 ± 1.631	-
Th-228	0,34 ± 0,03	< 2	< 200	n.a.	-	-	-
K-40	0,03 ± 0,01	n.a.	< 1000	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	10,8	4,05	7	-	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	1870	21600	12600	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			2,31	0,63			

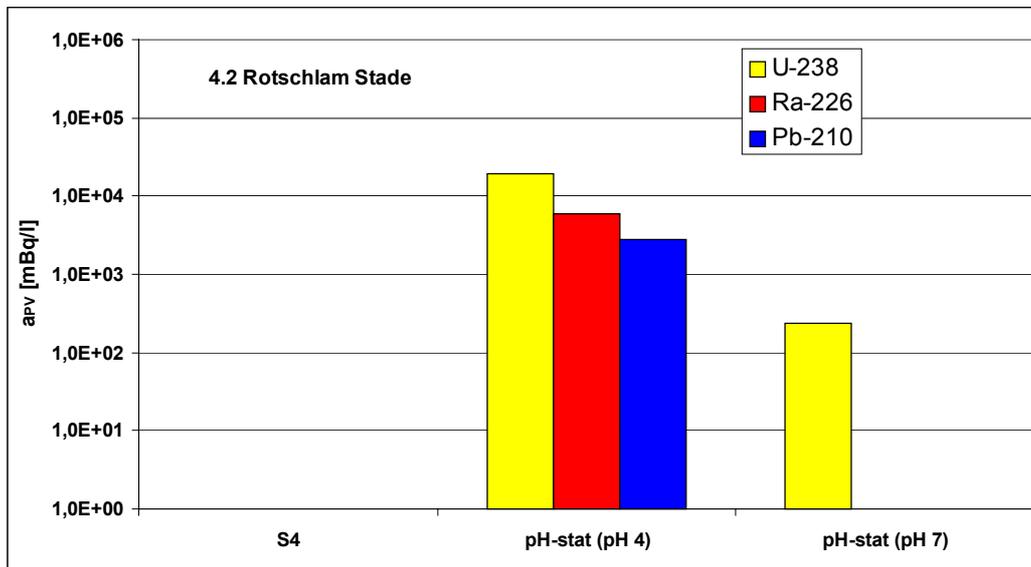


Abbildung 56: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Rotschlamm Stade (Probe 4.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Im Eluat des S4-Tests von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) waren die Aktivitätskonzentrationen aller analysierten Radionuklide kleiner als die jeweiligen Erkennungsgrenzen. Im Eluat des pH-stat-Tests wurden jedoch wegen des Säureangriffs vergleichsweise hohe Aktivitätskonzentration von U-238, Ra-226 und Pb-210 gemessen, wobei U-238 am stärksten mobilisiert wurde. Es konnten auch die Radiumnuklide Ra-228 und Ra-224 nachgewiesen werden (s. Tabelle 42).

Um die Radionuklidmobilisierung in Abhängigkeit vom pH-Wert zu untersuchen, wurde ein weiterer pH-stat-Test von Probe 4.2 bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Bei diesem pH-Wert ist die Elution von Radionukliden noch gering, im Eluat wurde lediglich U-238 auf niedrigem Niveau nachgewiesen (s. Abbildung 56). Dieser Test bestätigt auch, dass im alkalischen Milieu des S4-Test praktisch keine Radionuklidfreisetzung erfolgt.

#### **4.5.2 Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests**

In den Abbildungen 57 - 59 werden die eluierbaren Anteile der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210, die aus den Elutionsversuchen mit S4-, pH-stat- und partiell aus BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 3 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

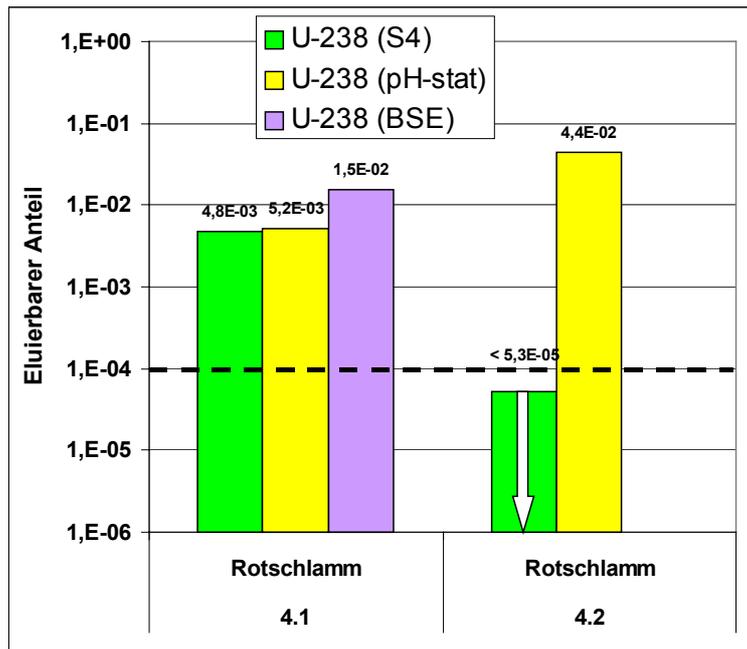


Abbildung 57: Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

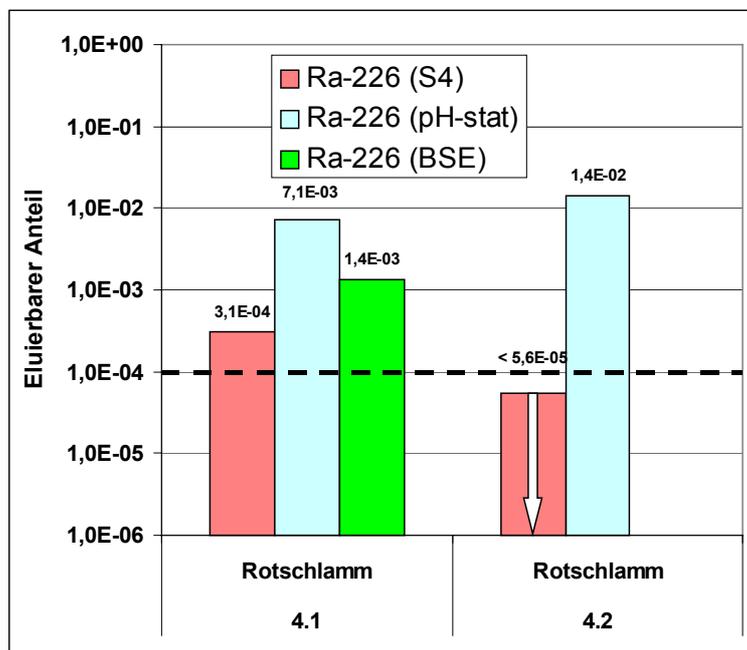


Abbildung 58: Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

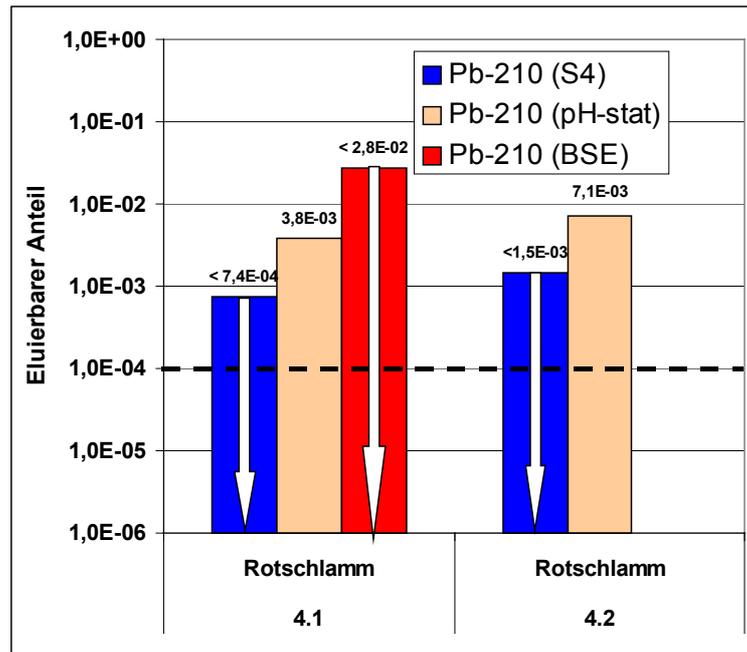


Abbildung 59: Darstellung des eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 4 aus pH-stat-Tests.

Während beim Rotschlamm Laut (Probe 4.1) der eluierbare Anteil  $R_i$  für U-238 für die drei Elutionsmethoden etwa gleich groß ist, besteht beim Rotschlamm Stade (Probe 4.2) eine deutliche stärkere Mobilisierung von U-238 im pH-stat-Test.

Für Ra-226 wurde bei beiden Proben eine Zunahme der Mobilisierung im pH-stat-Test festgestellt.

Im Eluat des pH-stat-Tests von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) konnten auch die Ra-Isotope Ra-228 und Ra-224 nachgewiesen werden. Die eluierbaren Anteile  $R_i$  betragen für Ra-228  $R_i = (2,65 \pm 0,88) \cdot 10^{-2}$  und für Ra-224  $R_i = (2,05 \pm 0,44) \cdot 10^{-2}$ . Beide Werte stimmen im Rahmen der Messunsicherheiten mit dem eluierbaren Anteil von  $R_i = (1,4 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$  für Ra-226 überein. Im Gegensatz zu den Proben der Kategorie 3 ist demnach kein signifikanter Unterschied in den eluierbaren Anteilen von Ra-226 bzw. Ra-228 und Ra-224 zu erkennen. Pb-210 wird in beiden Proben im sauren Milieu mobilisiert.

#### 4.5.3 Ergebnisse von Säulenversuchen

Mit Rotschlamm Laut (Probe 4.1) wurde ein Säulenversuch durchgeführt. Die Radionuklidanalysen der Eluate sind in Tabelle 43 dokumentiert. In Abbildung 60 werden für relevante Radionuklide Ganglinien der akkumulierten Gesamtfrachten als Funktion des

Eluatvolumens dargestellt. In Abbildung 61 erfolgt ein Vergleich der relativen Verhältnisse der akkumulierten Frachten mit den relativen eluierten Anteilen aus den anderen Elutionsmethoden.

Beim Säulenversuch wurden 15 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 19 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2600 ml. Die Hauptmenge des eluierbaren U-238 befand sich bereits im 1. Eluat. Die Aktivitätskonzentration ist 37 mal höher als im 2. Eluat. Im quasi-stationären Zustand ab dem 6. Eluat betrug die Aktivitätskonzentration noch rund 10 mBq/l. Bei Ra-226 ist der Unterschied in der Aktivitätskonzentration zwischen 1. und 2. Eluat nur ungefähr ein Faktor 2. Im 6. bzw. 8. Eluat war nur sehr wenig Ra-226 enthalten. Für Pb-210 waren alle Messwerte unterhalb der Erkennungsgrenze.

Die Abbildung 60 illustriert die akkumulierte Gesamtfracht. Es zeigt sich, dass mit 1,1 Bq rund 10 mal deutlich mehr U-238 als Ra-226 mit 0,13 Bq eluiert wurde. Der relative Anteil der eluierten Fracht für U-238 war mit  $1,6 \cdot 10^{-2}$  etwa eine Größenordnung höher als für Ra-226 mit  $1,8 \cdot 10^{-3}$ . Die relativ eluierten Frachten der beiden Radionuklide sind mit denen von BSE- und S4-Test annähernd vergleichbar (s. Abbildung 61).

Tabelle 43: Ergebnisse der Eluatanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen

4.1	Rotschlamm (Lauta) $m_{\text{Probe}} = 213\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 208\text{ ml}$ , $PV = 139\text{ ml}$				
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat
Volumen	ml	330	143	216	212
pH-Wert		10,3	9,97	10,42	10,54
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	3460	2170	1010	680
U-238	mBq/l	$2960 \pm 410$	$80 \pm 12$	$11 \pm 2$	$10 \pm 2$
U-234	mBq/l	$3260 \pm 460$	$81 \pm 12$	$12 \pm 3$	$10 \pm 3$
Ra-226	mBq/l	$210 \pm 36$	$134 \pm 22$	$6 \pm 2$	$< 2$
Ra-228	mBq/l	$< 1500$	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	$< 170$	$< 70$	$< 40$	$< 40$
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

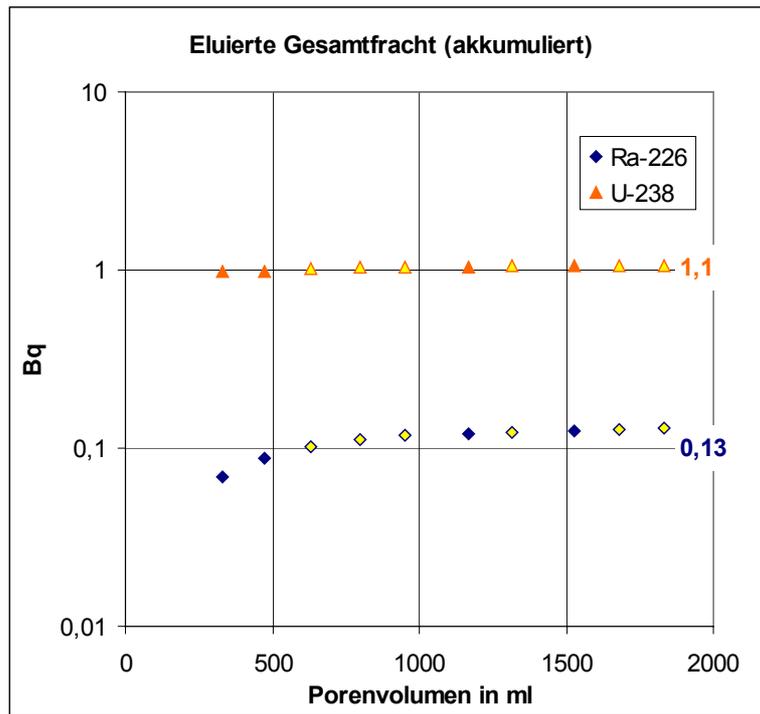


Abbildung 60: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Rotschlamm (Probe 4.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

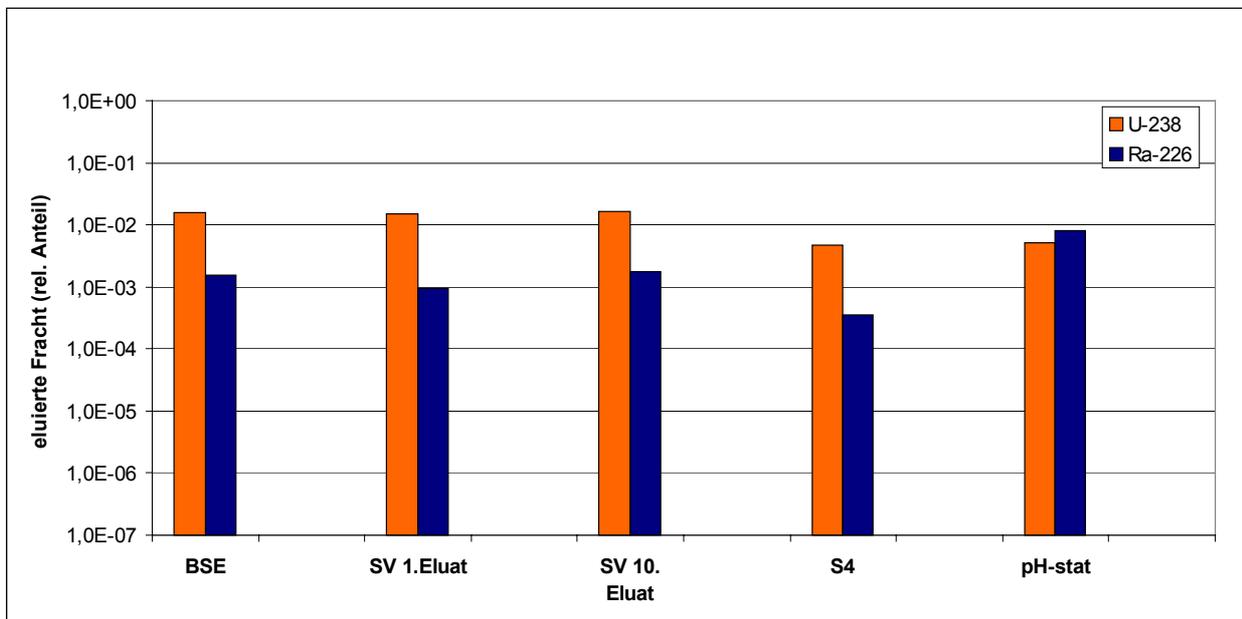


Abbildung 61: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  von U-238 und Ra-226 aus den Elutionsversuchen mit Rotschlamm (Probe 4.1).

## 4.6 Substrate Kategorie 5 (Tailings aus der Uranerzaufbereitung)

### 4.6.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Kategorie 5 (Tailings aus der Uranerzaufbereitung) und der dazugehörigen Eluate dargestellt. Diese umfassen

- schluffige Tailings Freital (Probe 5.1),
- sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2),
- schluffige Tailings Freital (Probe 5.3) und
- schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4).

#### 4.6.1.1 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 44 angegeben. In Abbildung 62 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Po-210 und Ac-227 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 44: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 5.1	$A^i$ Feststoff	$a_{\text{Eluat}}^i$						$a_{\text{pV}}^i$		
		S4	S4 1. Kask.	S4 2. Kask.	S4 3. Kask.	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
schluffige Tailings	Bq/g	mBq/l								
U-238	1,8 ± 0,2	12.600 ± 10%	8.054 ± 427	2.259 ± 122	1.613 ± 847	3.300 ± 400	108.600 ± 5.860	343.980 ± 10%	90.090 ± 10.920	250.649 ± 13.525
U-234	1,8 ± 0,2	11.000 ± 10%	n.a.	n.a.	n.a.	2.900 ± 400	n.a.	300.300 ± 10%	79.170 ± 10.920	-
Ra-226	6,3 ± 0,6	180 ± 20	266 ± 35	47 ± 9	46 ± 10	16.000 ± 2.000	924 ± 120	4.914 ± 546	436.800 ± 54.600	2.133 ± 277
Ra-228	0,045 ± 0,009	< 12	n.a.	n.a.	n.a.	200 ± 100	n.a.	-	5.460 ± 2.730	-
Pb-210	6,5 ± 0,6	< 26	< 25	< 25	< 25	< 30	n.a.	-	-	-
Po-210	6,5 ± 0,6	1 ± 1	n.a.	n.a.	n.a.	24 ± 5	n.a.	27 ± 27	655 ± 137	-
Th-230	6,3 ± 0,8	< 230	n.a.	n.a.	n.a.	< 10	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,32 ± 0,04	< 50	n.a.	n.a.	n.a.	6.200 ± 700	n.a.	-	169.260 ± 19.110	-
Ra-224	0,045 ± 0,005	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	< 50	n.a.	-	-	-
Th-228	0,045 ± 0,005	< 4	n.a.	n.a.	n.a.	< 50	n.a.	-	-	-
K-40	0,77 ± 0,07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	< 900	n.a.	-	-	-
Pa-231	< 0,5	< 60	n.a.	n.a.	n.a.	< 1.500	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	8,53	7,37	7,42	7,44	4,9	7,3	-	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	1.045	1.399	232	120	22.000	12.300	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg	-	-	-	-	-	2,78	-	-	-	-

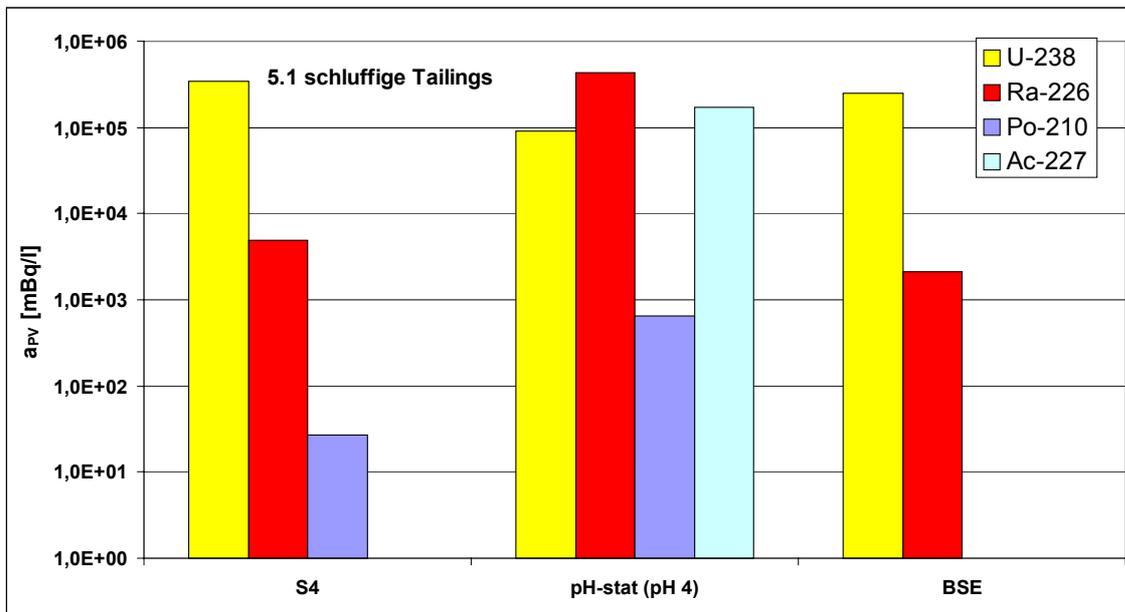


Abbildung 62: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Po-210 und Ac-227.

Die Ergebnisse in Abbildung 62 zeigen, dass alle 3 Elutionsverfahren für U-238 Eluatkonzentrationen  $a_{PV}^{U-238}$  liefern, die erwartungsgemäß hoch sind und sich in der Höhe nur geringfügig unterscheiden. Beim pH-stat-Test wurde eine etwas geringere Freisetzung von U-238 festgestellt, da die Mobilisierung von Uran in hohem Maße vom pH-Wert und der Carbonat-/Hydrogencarbonatkonzentration in der Probelösung abhängig ist. Höhere Hydrogencarbonatkonzentrationen führen zu einer vermehrten Löslichkeit von Uran in Form von Carbonatokomplexen, wie z.B.  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  oder  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ . Die Ionenanalyse (s. Tabelle 88) zeigte, dass im Eluat des S4-Tests mit 121 mg/l eine erhöhte Hydrogencarbonatkonzentration vorlag. Da bei einem pH-Wert von 4 das Hydrogencarbonat nicht vollständig gelöst wird, ist damit die etwas niedrigere Aktivitätskonzentration von U-238 beim pH-stat-Test erklärbar.

Die Aktivitätskonzentration von Ra-226 ist in den Eluaten des S4- und des BSE-Tests im Vergleich zu U-238 deutlich geringer, obwohl im Feststoff eine deutlich höhere spezifische Ra-226-Aktivität vorliegt. Die Aktivitätskonzentration von Ra-226 ist in den Eluaten des S4-Test und des BSE-Tests aber annähernd gleich hoch. Bemerkenswert ist, dass im sauren Milieu unter den Bedingungen des pH-stat-Tests die Mobilisierung von Ra-226 drastisch ansteigt (knapp 3 Größenordnungen).

Des Weiteren ist auffallend, dass in keinem der Eluate Pb-210 nachgewiesen wurde. Dagegen konnte Po-210 in niedrigen Aktivitätskonzentrationen sowohl im S4- als auch pH-stat-Test eluiert werden. Es ist davon auszugehen, dass auch die Pb-210-Aktivitätskonzentration im Eluat in diesem Bereich liegt. Sie kann jedoch wegen der deutlich höheren Erkennungsgrenzen nicht nachgewiesen werden.

Ein bemerkenswertes Resultat ist auch, dass eine vergleichsweise starke Mobilisierung von Ac-227 im pH-stat-Test erfolgt. Die Ac-227-Aktivitätskonzentration ist nahezu gleich mit der von Ra-226 (s. Abbildung 62).

Neben dem normalen S4-Test wurde mit den schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) ein S4-Kaskadentest durchgeführt. Der Hintergrund hierfür war, das Pufferverhalten des Substrats besser einschätzen zu können. Der zeitliche Abstand zwischen dem S4-Kaskadentest und dem ersten S4-Test betrug etwa ein Jahr. Aus der Tabelle 44 ist ersichtlich, dass die U-238-Aktivitätskonzentration im S4-Eluat der ersten Kaskade deutlich niedriger als die beim früheren S4-Test war. Dies ist zu erwarten, da sich gleichzeitig der pH-Wert um eine Größenordnung und die Hydrogencarbonatkonzentration um den Faktor 6 reduzierten. Offensichtlich ist es während der Lagerung der ursprünglich

feuchten Probe zu einer Verringerung des Feuchtegehalts und damit verbunden zu einer Verringerung des pH-Wertes im Porenwasser gekommen. Insgesamt verringerte sich der Austrag von U-238 im Verlauf des S4-Kaskadentests sehr deutlich. Bei der 3. Kaskade war die U-238-Konzentration bereits um den Faktor 5 geringer als die nach der 1. Kaskade. Ein ähnliches Verhalten wurde für Ra-226 festgestellt. Hier wurde bereits nach der 2. Kaskade ein Plateauwert erreicht, der etwa um den Faktor 6 geringer ist als der der 1. Kaskade.

#### 4.6.1.2 Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse von sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{PV}}^i$  sind in Tabelle 45 angegeben. In Abbildung 63 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210, Th-230, Ac-227, Pa-231 und Th-232 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 45: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und BSE-Tests

Probe 5.2	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
		S4	BSE	S4	BSE
sandige Tailings	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	1,55 ± 0,20	103.000 ± 10%	3.500.000 ± 13%	3.491.700 ± 10%	3.916.500 ± 10%
U-234	1,55 ± 0,20	104.000 ± 10%	n.a.	3.525.600 ± 10%	-
Ra-226	4,4 ± 0,3	30 ± 10	4.150 ± 670	1.017 ± 339	4.644 ± 750
Ra-228	0,015 ± 0,010	< 20	< 2.050	-	-
Pb-210	4,7 ± 0,4	50 ± 20	< 60.600	1.695 ± 678	-
Po-210	4,7 ± 0,4	1.670 ± 180	3.340 ± 535	56.613 ± 6.102	3.737 ± 599
Th-230	4,0 ± 1,0	50.000 ± 15%	2.700.000 ± 11%	1.695.000 ± 15%	3.021.300 ± 15%
Ac-227	0,16 ± 0,05	270 ± 30	n.a.	9.153 ± 1.017	-
Ra-224	0,015 ± 0,010	< 50	-	-	-
Th-228	0,015 ± 0,010	70 ± 10	n.a.	2.373 ± 339	-
K-40	403 ± 36	n.a.	5.400 ± 1670	-	-
Pa-231	0,18 ± 0,05	n.a.	65.800 ± 7240	-	73.630 ± 8.102
Th-232	0,015 ± 0,010	240 ± 42	12.000 ± 3000	8.136 ± 1.424	13.428 ± 3.357
pH-Wert	-	2,6	2,23	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	3.380	22.300	-	-

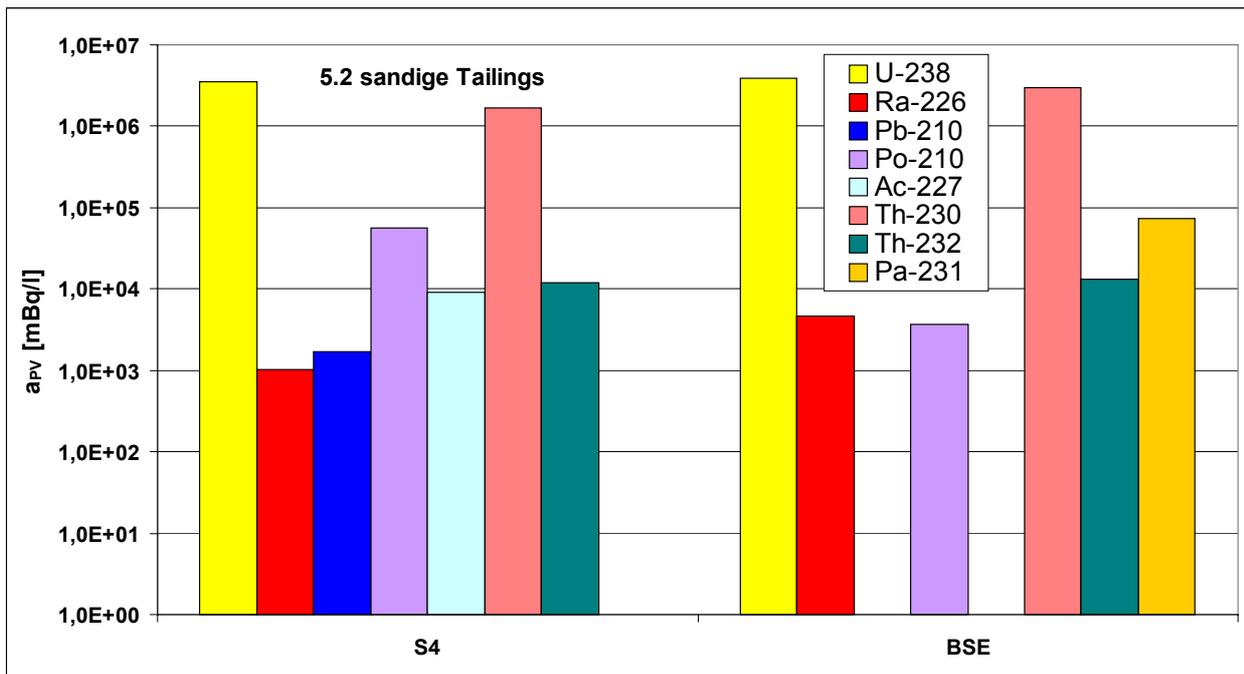


Abbildung 63: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210 und Ac-227, Th-230, Th-232 und Pa-231.

Im Eluat des S4-Tests der sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2), welche aus saurer Laugung von Uranerz stammen, wurde eine sehr hohe U-238-Aktivitätskonzentration ermittelt, die mit der des BSE-Tests gut übereinstimmt (s. Abbildung 63). Auf einen pH-stat-Test wurde wegen des sauren pH-Wertes von 2,6 verzichtet.

Die Eluatkonzentrationen von Ra-226 sind, verglichen zu der von U-238, vergleichsweise niedrig (bis ca. 3 Größenordnungen). Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass Ra-226 als schwerlösliches Sulfat vorliegt (s. Holger).

Die Aktivitätskonzentration von Pb-210 im S4-Eluat war gering und vergleichbar mit der von Ra-226. Auch dies kann möglicherweise auf das Vorliegen von schwerer löslichem Pb-Sulfat zurückzuführen sein.

Bemerkenswert ist, dass beide Elutionsverfahren zu einer vergleichsweise starken Mobilisierung von Po-210 führten. Wegen des sehr sauren pH-Werts wurden auch Thoriumnuklide gut eluiert. Wegen der hohen spezifischen Th-230-Aktivität im Feststoff wurde insbesondere Th-230 stark mobilisiert (s. Abbildung 63). Auch Ac-227 tritt wie bei Probe 5.1 in erhöhter Konzentrationen auf. Zusätzlich konnte beim BSE-Test auch Pa-231

mit einer hohen Konzentrationen im Eluat nachgewiesen werden. Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass durch den relativ sauren pH-Wert der sandigen Tailings alle radiologisch relevanten Radionuklide im Zuge des S4-Tests mobilisiert werden und keine signifikanten Unterschiede zu den Ergebnissen des BSE-Tests bestehen.

#### 4.6.1.3 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.3)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 46 angegeben. In Abbildung 64 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210 und Ac-227 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 46: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.3) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 5.3	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
schluffige Tailings	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	1,5 ± 0,13	6.200 ± 620	15.000 ± 2.000	275.280 ± 27.528	666.000 ± 88.800
U-234	1,5 ± 0,13	5.200 ± 520	n.a.	230.880 ± 23.088	-
Ra-226	6,0 ± 0,4	410 ± 40	35.000 ± 3.000	18.204 ± 1.820	1.554.000 ± 133.200
Ra-228	0,037 ± 0,08	< 12	< 300	-	-
Pb-210	6,2 ± 0,4	25 ± 12	11.000 ± 2.000	1.110 ± 533	488.400 ± 88.800
Po-210	6,2 ± 0,4	1 ± 1	136 ± 42	44 ± 44	6.038 ± 1.865
Th-230	6,0 ± 1,5	< 150	< 4200	-	-
Ac-227	0,30 ± 0,10	< 10	3.900 ± 500	-	173.160 ± 22.200
Ra-224	0,037 ± 0,08	n.a.	640 ± 200	-	-
Th-228	0,037 ± 0,08	< 3	< 300	-	-
K-40	760 ± 65	n.a.	< 500	-	-
Pa-231	0,30 ± 0,1	< 50	< 400	-	-
pH-Wert	-	9,08	4,38	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	1.300	37.200	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			4,14		
ANC <sub>t, t=48h</sub> moleq/kg			4,56		

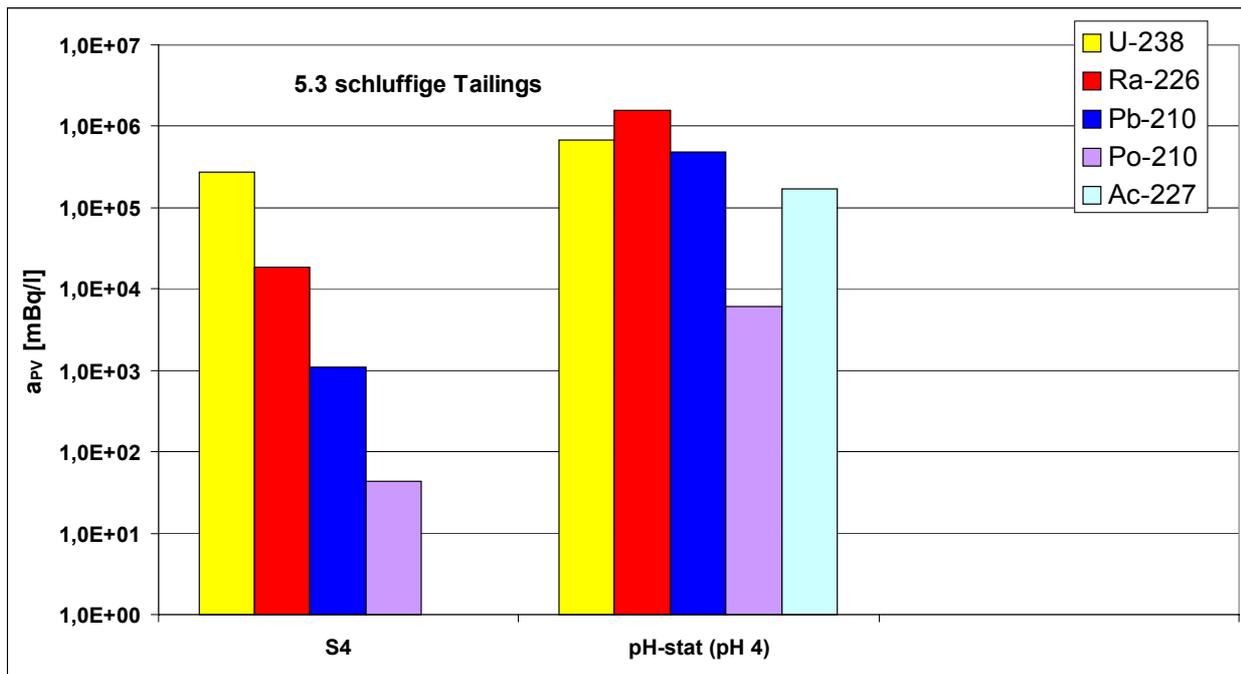


Abbildung 64: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Pb-210, Po-210 und Ac-227.

Die Ergebnisse für die schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) sind mit denen der Probe 5.1 (schluffige Tailings, Abbildung 62) in vielen Details kompatibel, so dass auf eine detailliertere Diskussion verzichtet werden kann.

Im Unterschied zu Probe 5.1 wurden für Pb-210 sowohl beim S4- als auch pH-stat- Test entsprechende Aktivitätskonzentration nachgewiesen.

Wie bei Probe 5.1 wurde auch eine deutliche Mobilisierung von Ac-227 im pH-stat-Test beobachtet.

#### 4.6.1.4 Schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse der schluffigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{pV}^i$  sind in Tabelle 47 angegeben. In Abbildung 65 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Pb-210 und Po-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 47: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4-, pH-stat- und BSE-Tests

Probe 5.4 schluffige Tailings	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{PV}}^i$		
	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE	S4	pH-stat (pH = 4)	BSE
	Bq/g	mBq/l					
U-238	1,1 ± 0,3	390 ± 43	418 ± 45	3.370 ± 220	16.068 ± 1.772	17.222 ± 1.854	12.904 ± 842
U-234	1,1 ± 0,3	363 ± 42	390 ± 45	n.a.	14956 ± 1.730	16.068 ± 1.854	-
Ra-226	22 ± 2	905 ± 110	2800 ± 300	450 ± 76	37.286 ± 4.532	115.360 ± 12.360	1.723 ± 291
Ra-228	0,04 ± 0,02	12 ± 8	n.a.	n.a.	494 ± 330	-	-
Pb-210	22 ± 2	40 ± 20	150 ± 20	< 3.250	1.648 ± 824	6.180 ± 824	-
Po-210	22 ± 2	18 ± 3	13 ± 4	n.a.	742 ± 124	536 ± 165	-
Th-230	13 ± 5	< 170	< 5	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,97 ± 0,10	< 10	< 10	n.a.	-	-	-
Ra-224	< 0,04	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	< 0,04	< 2	< 5	n.a.	-	-	-
K-40	0,87 ± 0,13	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Pa-231	1,1 ± 0,4	< 60	n.a.	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	6	4,07	4,06	-	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	1.988	2.500	2.300	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,028				

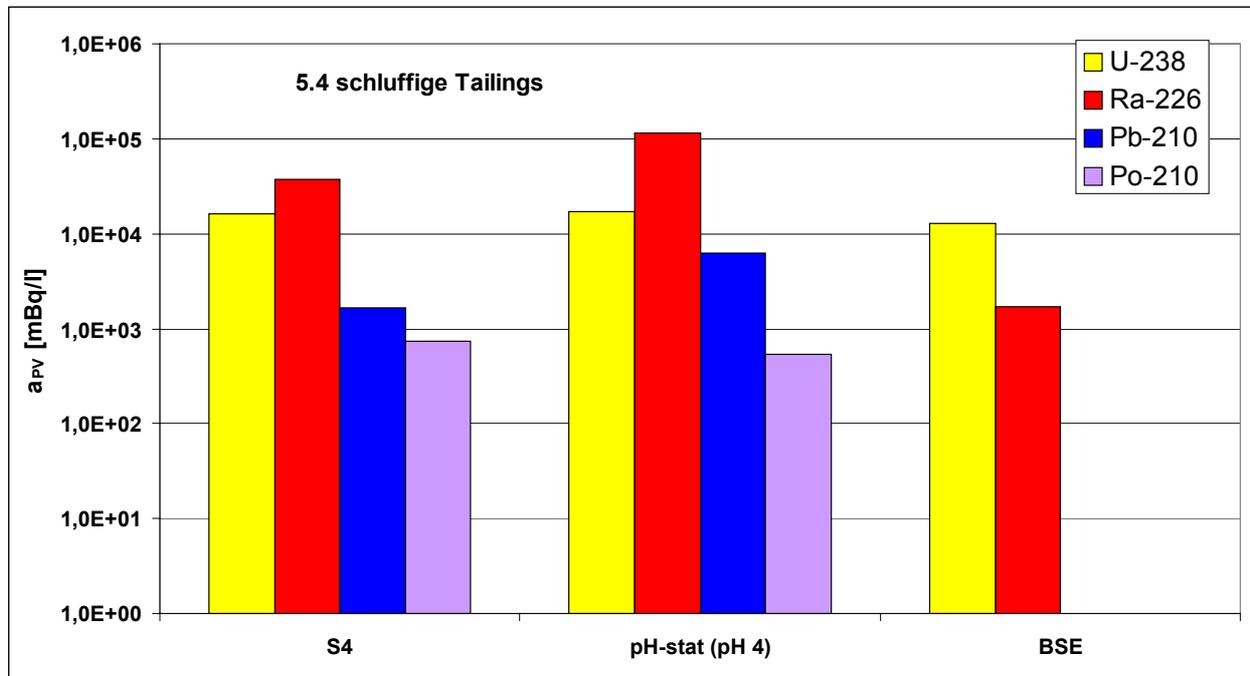


Abbildung 65 Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Po-210 und Pb-210.

Auch die Ergebnisse für die schluffigen Tailings Freital (Probe 5.4) sind mit denen der Proben 5.1 und 5.4 (schluffige Tailings) in vielen Details kompatibel, so dass auf eine detailliertere Diskussion verzichtet wird. Hervorzuheben ist, dass alle 3 Elutionsmethoden zu vergleichbaren U-238-Aktivitätskonzentrationen führen, während im BSE die Ra-226-Konzentration deutlich geringer als die der anderen 2 Elutionsmethoden ist

**4.6.2 Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile von S4-, pH-stat- und BSE-Tests**

In den Abbildungen 66 - 68 werden die relativen eluierten Anteile der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210, die aus den Elutionsversuchen mit S4-, pH-stat- und aus BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 5 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

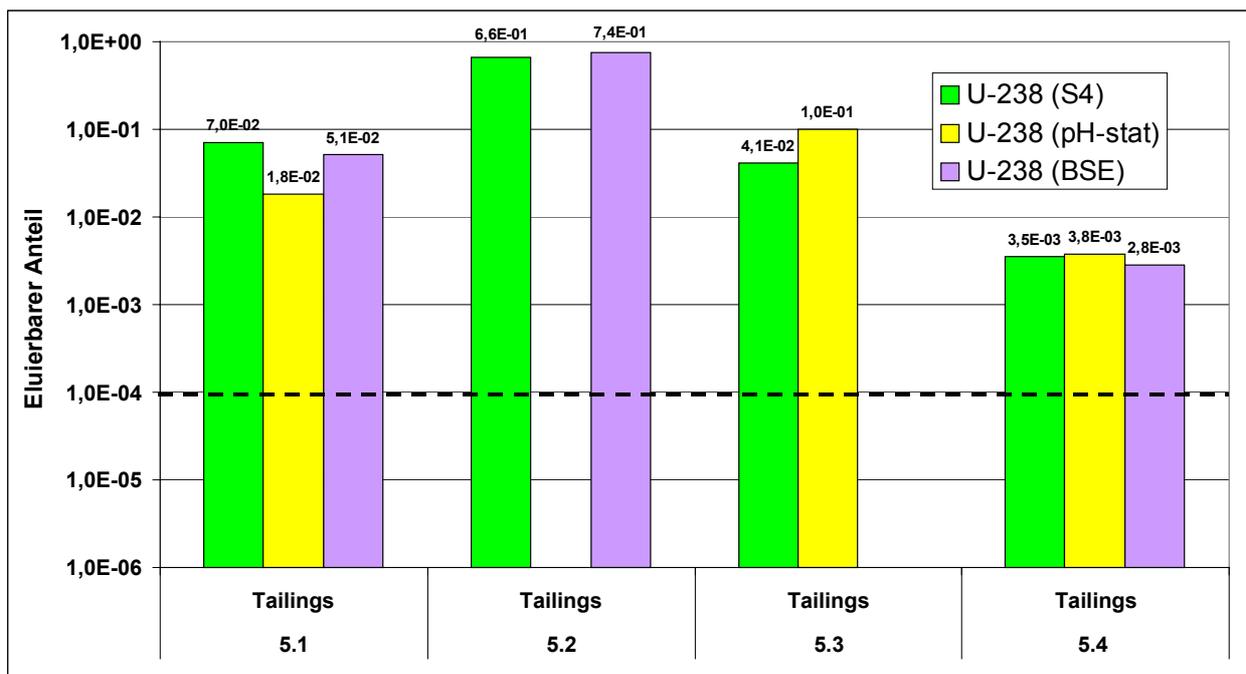


Abbildung 66: Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

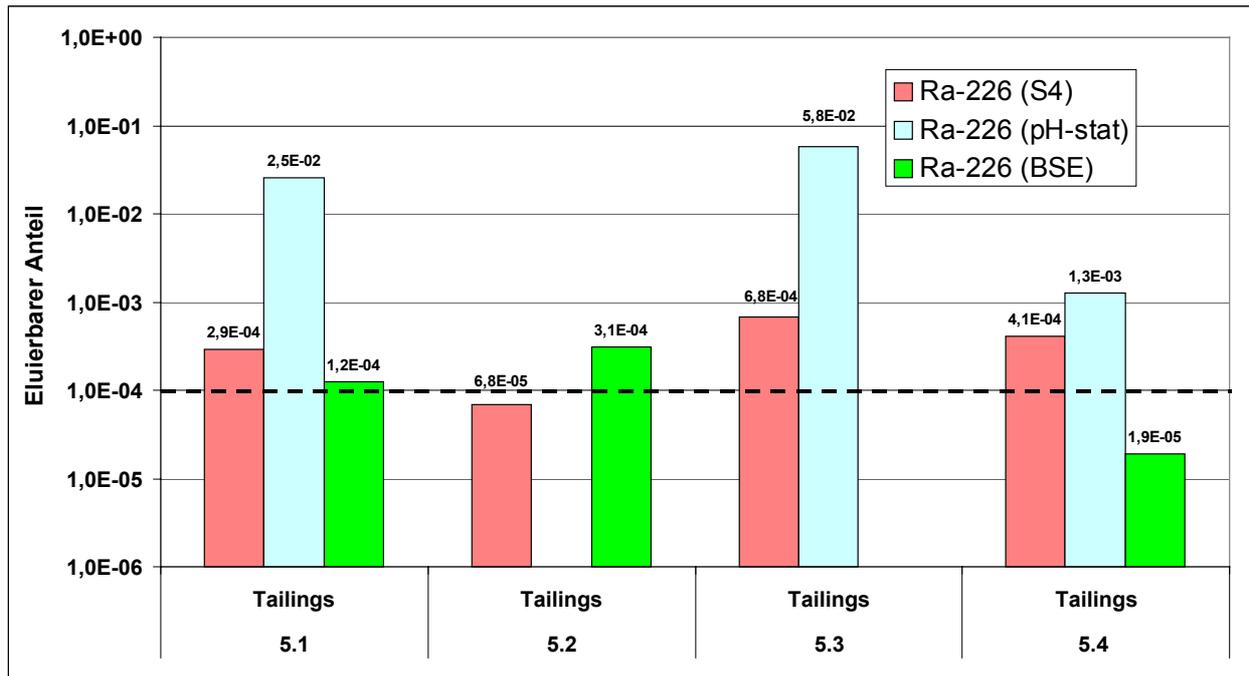


Abbildung 67: Darstellung des relativen eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4-, pH-stat- und BSE-Tests.

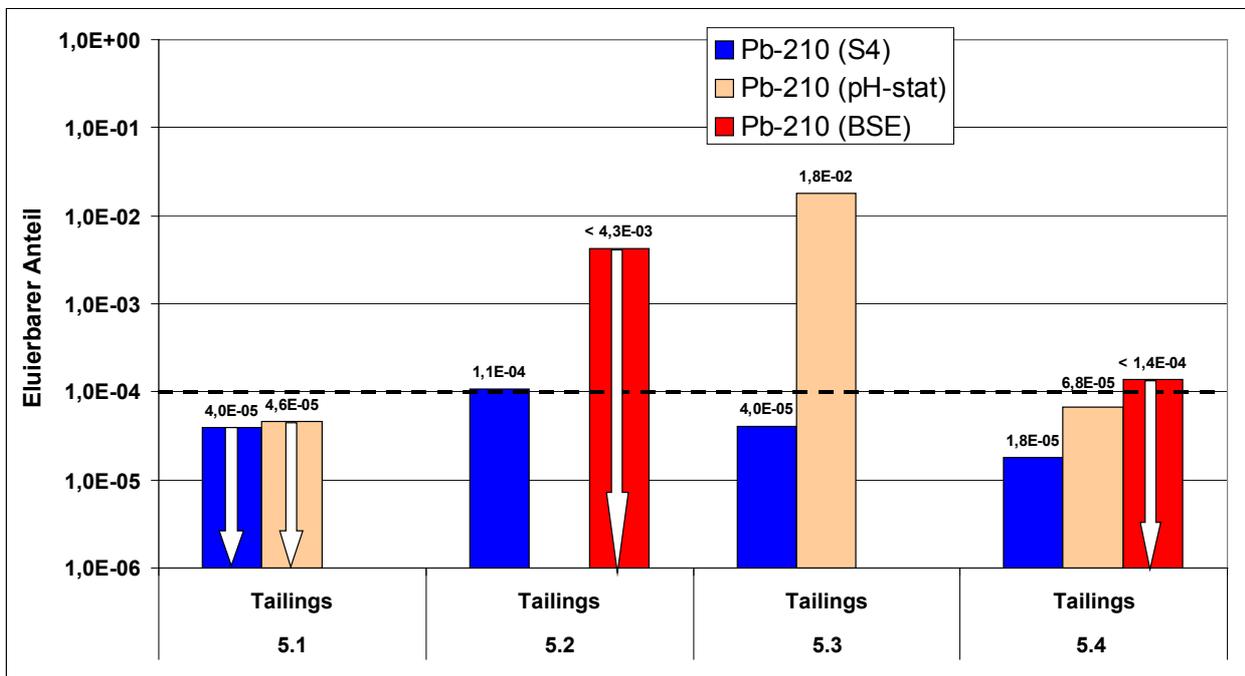


Abbildung 68: Darstellung der des relativen eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 5 aus S4- und pH-stat-Tests.

Aus der Abbildung 66 ist ersichtlich, dass alle 3 untersuchten Elutionsverfahren für U-238 nahezu übereinstimmende Resultate liefern, obwohl es bei dem eluierbaren Anteil  $R_{U-238}$  der Tailingsproben deutliche Unterschiede gibt. Am höchsten ist der eluierbare Anteil mit  $R_{U-238} \approx 0,7$  auf Grund des sauren pH-Wertes ( $< 3$ ) bei den sandigen Tailings (Probe 5.2). Am geringsten ist er bei den schluffigen Tailings (Probe 5.4). Zusammenfassend kann man feststellen, dass U-238 aus Tailings sehr gut eluiert wird, wobei eine Abhängigkeit vom pH-Wert und zur Hydrogencarbonat-Konzentration besteht.

Die Elutionsmethoden liefern für die Mobilisierung von Ra-226 ein differenziertes Bild, wobei in der Tendenz der pH-stat-Test erwartungsgemäß deutlich höhere Ausbeuten liefert. Der eluierbare Anteil für Ra-226 ist bei S4- und pH-stat-Tests für alle Tailingsproben relativ gering ( $R_{Ra-226} \approx 10^{-4}$ ). Bei den schluffigen Tailings (5.1, 5.3 und 5.4) nimmt der eluierbare Anteil im pH-stat-Test bis knapp 3 Größenordnungen zu.

Für Pb-210 ist der eluierbare Anteil in allen Eluaten der 4 Proben gering, wobei der pH-stat-Test der schluffigen Tailings (Probe 5.3) eine Ausnahme bildet.

Erhöhte eluierbare Anteile wurden für Ac-227 in den pH-stat-Tests der schluffigen Tailings (Proben 5.1 und 5.3) ermittelt.

Bei den Eluaten der sandigen Tailings (Probe 5.2) wurden hohe eluierbare Anteile für eine Reihe von weiteren relevanten Radionukliden ermittelt, die sonst gar nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten. Neben Po-210 mit  $R_{Po-210} = 3,6 \cdot 10^{-3}$  (S4-Test) waren dies vor allem die Thoriumnuklide Th-230 und Th-232 mit  $R_{Th-230} = 0,13$  bzw.  $R_{Th-232} = 0,16$  (S4-Test).

Es ist festzustellen, dass Tailings je nach pH-Wert und chemischer Umgebung eine Vielzahl von Radionukliden freisetzen können. Insbesondere besitzen sandige Tailings wegen des sehr niedrigen pH-Werts im Porenwasser (pH-Wert  $< 3$ ) ein großes Mobilisierungspotential für relevante Radionuklide.

#### 4.6.3 Ergebnisse von Säulenversuchen

Säulenversuche wurden mit

- schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) und
- sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

durchgeführt. Bei den schluffigen Tailings Dresden-Coschütz war auf Grund der physikalischen Beschaffenheit die Durchführung eines Säulenversuchs unmöglich. Im Folgenden werden die Radionuklidanalysen der Eluate tabellarisch dokumentiert.

Anschließend werden für relevante Radionuklide Ganglinien der akkumulierten Gesamtfrachten als Funktion des Eluatvolumens dargestellt. Schließlich erfolgt ein Vergleich der relativen Verhältnisse der akkumulierten Frachten mit den relativen eluierten Anteilen aus den anderen Elutionsmethoden.

#### 4.6.3.1 Schluffige Tailings aus Freital (Probe 5.1)

Beim Säulenversuch mit schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) wurden 20 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 17 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 5000 ml. Die relativ lange Versuchslaufzeit mit hohem Gesamteluatvolumen wurde gewählt, um einen Vergleich mit den im parallelen Vorhaben StSch 4552-1 durchgeführten Säulenversuch nach DIN 19528 zu ermöglichen. Wegen der vergleichsweise geringen Eluatmenge konnten nur Aktivitätskonzentrationen von U-238 und Ra-226 oberhalb der Erkennungsgrenze ermittelt werden. Der Verlauf der Aktivitätskonzentration von U-238 zeigte eine sehr langsame Elution. Es war ein Anstieg vom 1. zum 2. Eluat um den Faktor 2 zu beobachten. Im 6. Eluat war etwa noch die gleiche Aktivitätskonzentration wie im 2. Eluat zu beobachten, dann erfolgte ein langsamer Rückgang im 8. Eluat. Selbst im 17. Eluat war noch eine hohe Aktivitätskonzentrationen von U-238 messbar. Insgesamt wurden rund 92 Bq U-238 aus dem Substrat freigesetzt. Für Ra-226 ist ein im Wesentlichen ähnlicher Verlauf der Aktivitätskonzentrationen zu finden, jedoch auf einem deutlich niedrigeren Niveau, die akkumulierte Gesamtfracht betrug 1,7 Bq (s. Abbildung 69). Für Pb-210 konnten aus den einzelnen Porenvolumina der Säulenversuche keine Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Erkennungsgrenze ermittelt werden.

Der Vergleich der relativen akkumulierten Frachten in Abbildung 70 zeigt sowohl für U-238 als auch für Ra-226 eine gute Übereinstimmung zwischen S4-Test und Säulenversuch (10. Eluat). Auf Grund der sehr langsamen Elution würde die relative akkumulierte Fracht für U-238 und Ra-226 mit zunehmender Zahl an ausgetauschten Porenvolumina weiter ansteigen. Die relative Fracht lag beim BSE für beide Nuklide zwischen der des 1. und 10. Eluats des Säulenversuchs.

Tabelle 48: Ergebnisse der Eluatanalysen von Tailings aus Freital (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen

5.1		Tailings (Freital)				
		m <sub>Probe</sub> = 786g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 289 ml				
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat	SV 17. Eluat
Volumen	ml	208	196	257	274	262
pH-Wert		7,98	7,92	7,76	7,93	7,86
Leitfähigkeit	µS/cm	13300	5100	2600	1250	360
U-238	mBq/l	22000 ± 2000	48020 ± 2693	44430 ± 2399	34990 ± 1820	13530 ± 744
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-226	mBq/l	488 ± 95	1400 ± 180	713 ± 80	430 ± 75	286 ± 35
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 3000	< 200	< 60	< 60	< 60
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 15000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 800	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 200	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	< 3000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pa-231	mBq/l	< 9000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

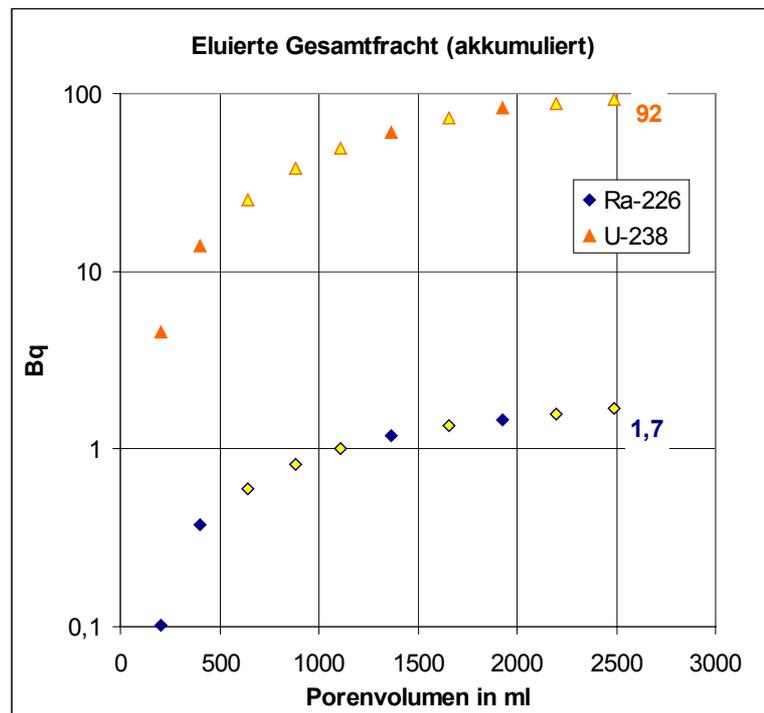


Abbildung 69: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Tailings (Probe 5.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

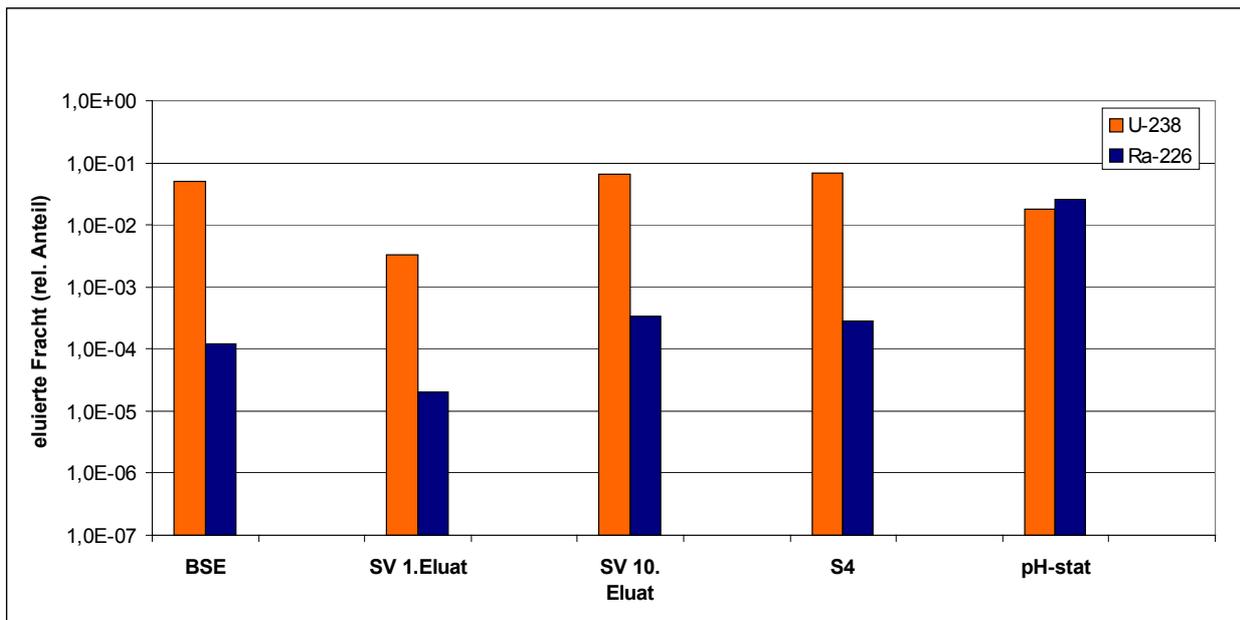


Abbildung 70: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Tailings (Probe 5.1).

#### 4.6.3.2 Sandige Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

Beim Säulenversuch mit sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) wurden 10 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 16 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 2900 ml. In den Eluatproben wurden die Radionuklide U-238, U-234, Ra-226 und Th-230 ermittelt, Ac-227 war in einem Fall über der Erkennungsgrenze. Po-210 ist auf Grund der Resultate aus dem S4-Test ebenfalls im Eluat zu erwarten, wurde aber nicht analysiert. Der Abfall der Aktivitätskonzentration von U-238 erfolgte im Vergleich zu Probe 5.1 viel schneller. Während im 1. und 2. Eluat noch Aktivitätskonzentrationen von 2450 und 1080 Bq/l gemessen wurden, sank diese im 6. und 8. Eluat auf 8 bzw. 4 Bq/l ab. Ein ähnlicher Verlauf der Aktivitätskonzentration war für Th-230 zu beobachten.

Auch bei Pa-231 konnte eine sehr starke Abnahme der Aktivitätskonzentration in den einzelnen Eluatproben festgestellt werden. Bemerkenswert ist jedoch, dass relativ zu U-238 und Th-230 deutlich mehr Pa-231 im Eluat der Säulenversuche auftrat.

Bei Ra-226 war die Abnahme der Aktivitätskonzentration im Verlauf des Säulenversuchs deutlich geringer. Zwischen 1. und 8. Eluat betrug der Unterschied lediglich den Faktor 5 (siehe hierzu auch Abbildung 71).

Für U-238 wurde aus den sauren, sandigen Tailings die höchste absolute Gesamtfracht ermittelt. Nach dem 10. Eluat wurden insgesamt etwa 1000 Bq aus dem Substrat freigesetzt. Bezieht man sich auf die relativen eluierten Frachten, so ist der Anteil von U-238 nach 10. Eluat etwa 100 %. Die absolute eluierte Fracht von Ra-226 ist mit 0,81 Bq um mehrere Größenordnungen deutlich geringer, was sich auch bei der Betrachtung der relativen eluierten Fracht mit  $2,8 \cdot 10^{-4}$  nach dem 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) widerspiegelt. Die in Abbildung 72 dargestellten relativen eluierten Frachten zeigen ähnliche Werte für U-238 bei allen Elutionsverfahren. Bei Ra-226 waren die relativen eluierten Frachten im BSE-Test und beim 10. Eluat im Säulenversuch höher als beim S4-Test.

Tabelle 49: Ergebnisse der Eluatanalysen von Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>5.2</b>		<b>Tailings (Dresden-Coschütz)</b> $m_{\text{Probe}} = 666\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 443\text{ ml}$ , $PV = 183\text{ ml}$			
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>
Volumen	ml	254	242	288	290
pH- Wert		2,31	2,43	3,23	3,46
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	17400	12800	2830	2570
U-238	mBq/l	2450000 $\pm$ 10%	1080000 $\pm$ 10%	8000 $\pm$ 2000	4000 $\pm$ 2000
U-234	mBq/l	2800000 $\pm$ 15%	1070000 $\pm$ 10%	< 9000	< 9000
Ra-226	mBq/l	550 $\pm$ 50	300 $\pm$ 30	275 $\pm$ 36	116 $\pm$ 21
Ra-228	mBq/l	< 1700	< 500	< 500	< 500
Pb-210	mBq/l	< 7000	< 2500	< 1500	< 1500
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	1200000 $\pm$ 20%	710000 $\pm$ 10%	< 8000	< 3000
Ac-227	mBq/l	< 3000	2800 $\pm$ 500	< 500	< 500
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 500	< 1000	< 100	< 120
K-40	mBq/l	< 5000	< 1500	2580 $\pm$ 1720	< 2000
Pa-231	mBq/l	60000 $\pm$ 11000	19500 $\pm$ 3500	< 1800	< 3000

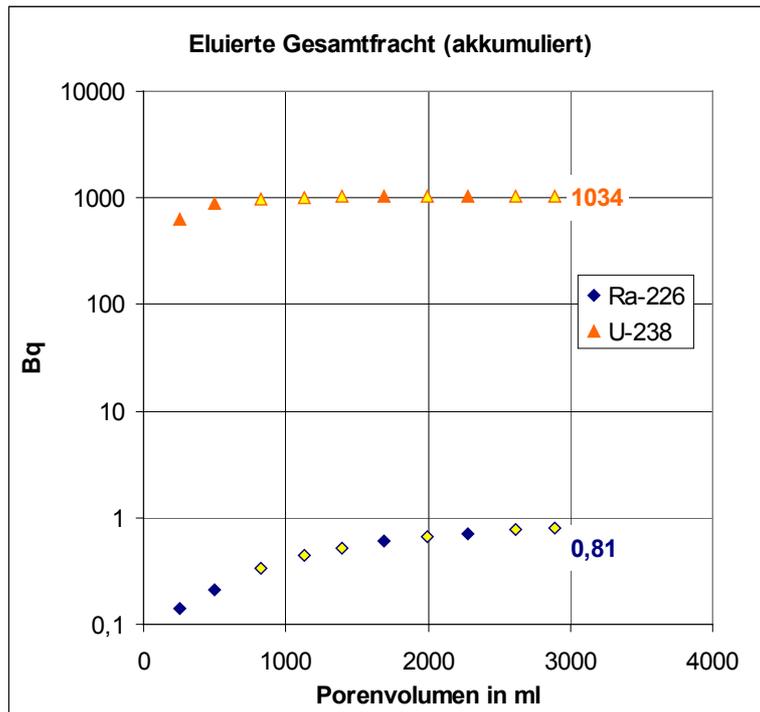


Abbildung 71: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Tailings (Probe 5.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

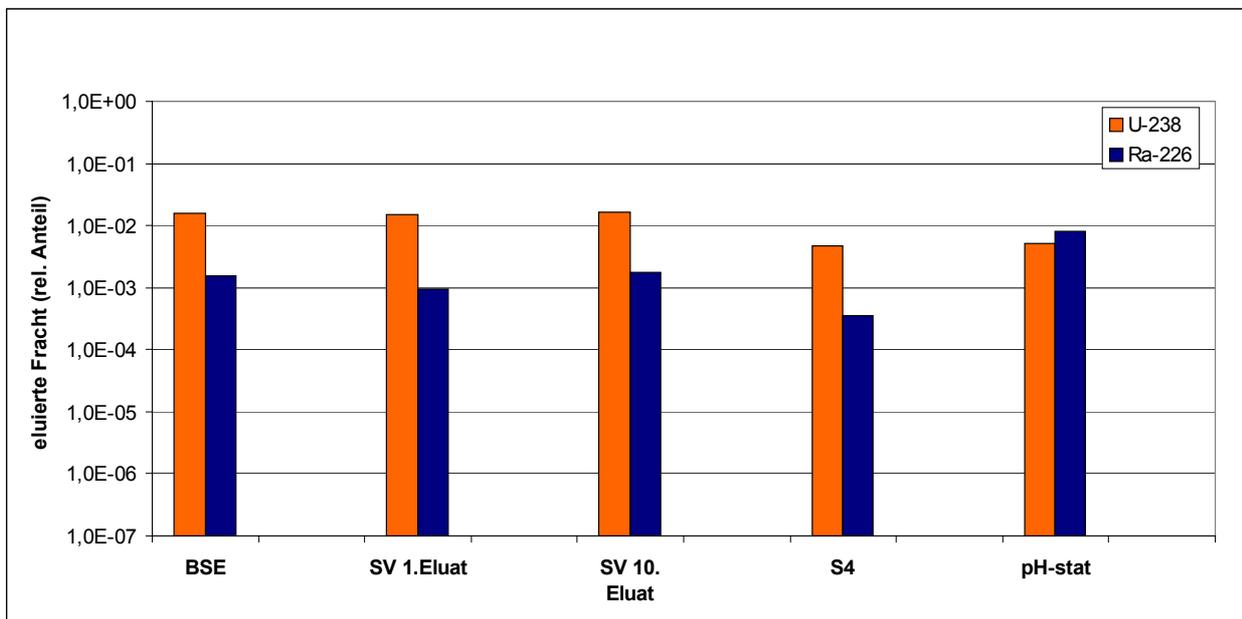


Abbildung 72: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Tailings (Probe 5.2).

## 4.7 Substrate Kategorie 6 (Wasseraufbereitung)

### 4.7.1 Ergebnisse für S4- und pH-stat-Tests

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der untersuchten Substrate und der dazugehörigen Eluaten der Kategorie 6 (Rückstände aus der Wasseraufbereitung) dargestellt. Diese umfassen

- Filterkiese aus Wassergewinnungsanlagen (Proben 6.1, 6.3, 6.7 und 6.9) sowie
- Immobilisat aus einer Wasserreinigungsanlage für Grubenwässer aus dem Uranerzbergbau (Probe 6.11).

Generell sind die Leitnuklide in den Filterkiesen der Wasseraufbereitung Ra-226, Ra-228 und Th-228, letzteres im radioaktiven Gleichgewicht mit dem kurzlebigen Ra-224. Die spezifischen Aktivitäten von U-238 und Pb-210 sind vergleichsweise klein. Bei den Filterkiesen gelangen die Radionuklide hauptsächlich durch Adsorption aus dem zu reinigenden Wasser in das Substrat. Es ist aber auch die Nachbildung aus dem Zerfall der adsorbierten Radionuklide (Th-228 aus Ra-228) zu beachten sowie in manchen Filterkiesen die Ausgangsaktivität des Grundkörpers (Ra-226 und U-238) selbst nicht zu vernachlässigen.

#### 4.7.1.1 Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Filterkieses Wasserwerk 1 (Probe 6.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in der Tabelle 50 angegeben. In Abbildung 73 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-228, Ra-224 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 50: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.1 Filterkies Wasserwerk 1	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
	Feststoff	S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
	Bq/g	mBq/l			
U-238	0,02 ± 0,015	2 ± 1	10 ± 2	95 ± 48	476 ± 95
U-234	< 0,6	< 1	9 ± 2	-	428 ± 95
Ra-226	0,32 ± 0,03	< 1	2.340 ± 260	-	111.348 ± 12.376
Ra-228	0,18 ± 0,012	< 10	1.200 ± 300	-	57.120 ± 14.280
Pb-210	0,02 ± 0,01	25 ± 15	1.700 ± 500	1.190 ± 714	80.920 ± 23.800
Po-210	n.a.	< 1	n.a.	-	-
Th-230	< 0,2	< 115	< 2.400	-	-
Ac-227	< 0,03	< 10	< 100	-	-
Ra-224	0,165 ± 0,010	n.a.	2.000 ± 400	-	95.200 ± 19.040
Th-228	0,165 ± 0,010	< 3	< 70	-	-
K-40	0,034 ± 0,007	n.a.	1.900 ± 500	-	-
pH-Wert	-	7,27	2,98	-	-
Leitfähigkeit µS/cm	-	1.078	3.170	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg		0,19			

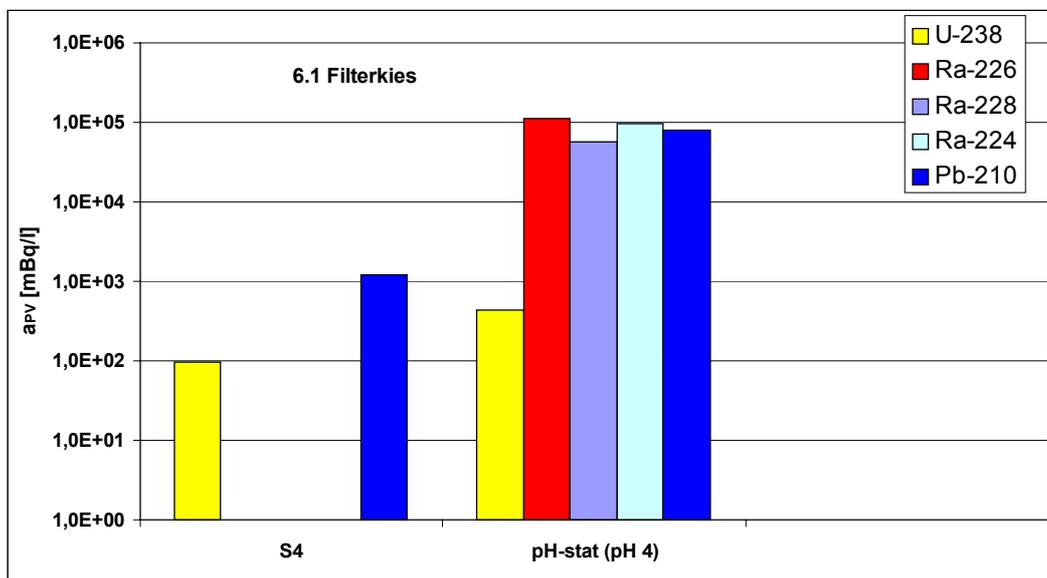


Abbildung 73: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.1) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228, Ra-224 und Pb-210.

Die Aktivitätskonzentration von U-238 war beim S4-Test des Filterkieses (Probe 6.1) sehr gering und beim pH-stat-Test unwesentlich höher.

Im S4-Eluat waren trotz vergleichsweise hoher spezifischer Aktivitäten im Feststoff weder Ra-226 noch Ra-228 nachweisbar. Erst im pH-stat-Test kam es zu einer deutlichen Mobilisierung dieser Radionuklide. Die höchste Aktivitätskonzentration lieferte Ra-226, es folgten Ra-224 und Ra-228. Th-228 wurde nicht eluiert.

Die Aktivitätskonzentration von Pb-210 war beim S4-Test sehr gering. Dagegen wurde beim pH-stat-Test eine deutlich erhöhte Mobilisierung von Pb-210 beobachtet. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses muss miteinbezogen werden, dass zumindest ein Teil des im Filterkies vorhandenen Pb-210 bei längerer Lagerung durch Zerfall des Ra-226 über Rn-222 nachgebildet wird und daher auf den Kornoberflächen im Substrat anhaftet.

#### 4.7.1.2 Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 51 angegeben. In Abbildung 74 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 51: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.3	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$			$a_{\text{pV}}^i$		
		S4	pH-stat (pH = 4)	pH-stat (pH = 5)	S4	pH-stat (pH = 4)	pH-stat (pH = 5)
Filterkies Wasserwerk 2, Filter A	<b>Feststoff</b>						
	<b>Bq/g</b>	<b>mBq/l</b>					
U-238	0,015 ± 0,010	< 1	520 ± 70	26 ± 5	-	12.272 ± 1.652	614 ± 118
U-234	< 0,7	< 1	530 ± 70	26 ± 5	-	12.508 ± 1.652	614 ± 118
Ra-226	1,30 ± 0,09	< 1	320 ± 150	11 ± 2	-	7.552 ± 3.540	260 ± 48
Ra-228	0,80 ± 0,06	< 10	300 ± 200	n.a.	-	7.080 ± 4.720	-
Pb-210	0,020 ± 0,015	< 10	190 ± 50	< 160	-	4.484 ± 1.180	-
Po-210	n.a.	n.a.	19 ± 4	n.a.	-	448 ± 94	-
Th-230	< 0,2	< 115	< 4.100	n.a.	-	-	-
Ac-227	< 0,05	< 10	< 170	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,80 ± 0,06	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	0,80 ± 0,06	< 2	< 40	n.a.	-	-	-
K-40	0,52 ± 0,04	n.a.	< 970	n.a.	-	-	-
pH-Wert	-	7,21	4,12	5,08	-	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	405	7690	4.850	-	-	-
ANC <sub>24</sub> <b>moleq/kg</b>			0,69	0,42			

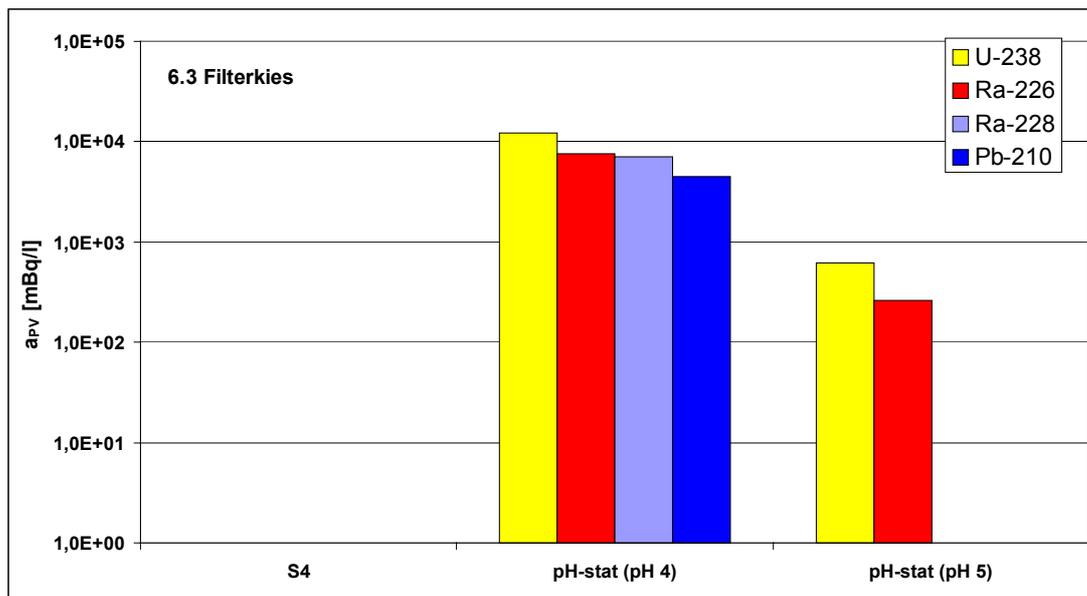


Abbildung 74: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.3) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.

Beim S4-Test mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter A) aus der Wasseraufbereitung (Probe 6.3) waren die Aktivitätskonzentrationen aller analysierten Radionuklide geringer als die jeweiligen Erkennungsgrenzen. Dagegen lieferte der pH-stat-Test eine deutliche Erhöhung der Eluatkonzentrationen von U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210. Auffällig ist, dass trotz niedriger spezifischer Aktivität im Feststoff eine vergleichsweise hohe U-238-Aktivitätskonzentration im Eluat erhalten wurde. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf oberflächlich abgelagertes U-238 zurückzuführen, das während des Wasserreinigungsprozesses in geringen Mengen auf den Filterkies abgelagert wurde und unter sauren pH-Bedingungen vergleichsweise leicht mobilisierbar ist.

Ein weiter pH-stat-Test wurde bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt, um das Elutionsverhalten der Radionuklide besser quantifizieren zu können. Wie aus Abbildung 74 ersichtlich, wurde auch in diesem Fall U-238 eluiert, allerdings war die Aktivitätskonzentration deutlich (Faktor 20) geringer als bei einem pH-Wert von 4. Dies trifft auch auf Ra-226 zu, während für Pb-210 nur eine Erkennungsgrenze angegeben werden konnte. Th-228 wurde in den Eluaten nicht nachgewiesen.

#### 4.7.1.3 Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des rückgespülten Filterkieses Wasserwerk 2 Filter B Wasserwerk 2 (Probe 6.6) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{PV}}^i$  sind in Tabelle 52 angegeben. In Abbildung 75 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 52: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von rückgespültem Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.6	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Filterkies Wasserwerk 2, Filter B	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	0,08 ± 0,04	< 1	16 ± 4	-	174 ± 44
U-234	< 1	< 1	11 ± 3	-	120 ± 33
Ra-226	1,5 ± 0,2	6 ± 2	500 ± 150	65 ± 22	5.480 ± 1.635
Ra-228	1,05 ± 0,08	10 ± 5	300 ± 150	109 ± 55	3.270 ± 1.635
Pb-210	0,07 ± 0,04	20 ± 10	< 600	218 ± 109	-
Po-210	n.a.	< 1	< 5	-	-
Th-230	< 0,3	< 210	< 4.000	-	-
Ac-227	< 0,03	< 12	< 160	-	-
Ra-224	1,10 ± 0,09	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	1,10 ± 0,09	< 3	< 50	-	-
K-40	0,50 ± 0,04	n.a.	< 800	-	-
pH-Wert	-	6,9	4,4	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	349	5.250	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			0,56		

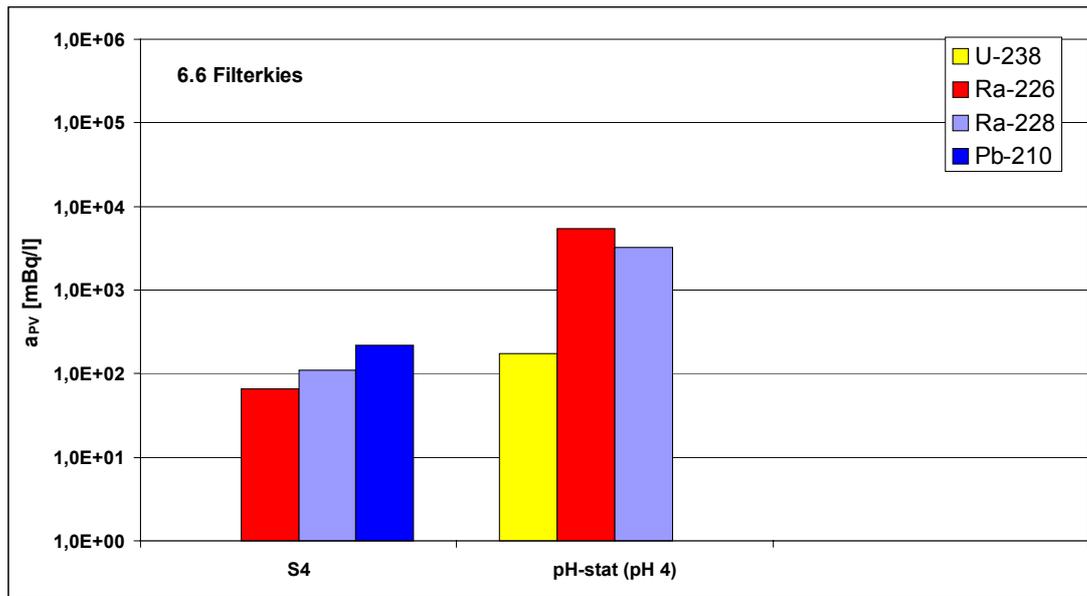


Abbildung 75: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.6) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.

Im S4-Test mit rückgespültem Filterkies (Probe 6.6) wurden niedrige Aktivitätskonzentrationen von Ra-226, Ra-228 und Pb-210 ermittelt. Beim pH-stat-Test konnte eine Erhöhung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 und Ra-228 um etwa eine Größenordnung festgestellt werden. Für die Aktivitätskonzentration von Pb-210 konnte beim pH-stat-Test auf Grund der zu geringen für die Analyse zur Verfügung stehenden Eluatmenge nur eine Erkennungsgrenze angegeben werden. Th-228 wurde in den Eluaten nicht nachgewiesen.

#### 4.7.1.4 Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Filterkieses Wasserwerk 5 (Probe 6.7) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 53 angegeben. In Abbildung 76 ist für die Nuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 53: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.7	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
Filterkies Wasserwerk 5	<b>Feststoff</b>	<b>S4</b>	<b>pH-stat (pH = 4)</b>	<b>S4</b>	<b>pH-stat (pH = 4)</b>
	<b>Bq/g</b>	<b>mBq/l</b>			
U-238	0,04 ± 0,02	1 ± 0,5	7 ± 2	39 ± 19	274 ± 78
U-234	< 3	< 1	8 ± 2	-	313 ± 78
Ra-226	1,62 ± 0,11	< 1	700 ± 90	-	27.370 ± 3.519
Ra-228	0,42 ± 0,03	< 8	280 ± 120	-	10.948 ± 4.692
Pb-210	0,13 ± 0,03	< 20	780 ± 100	-	30.498 ± 3.910
Po-210	n.a.	1 ± 1	78 ± 14	39 ± 39	3.050 ± 547
Th-230	< 0,3	< 100	< 3.000	-	-
Ac-227	< 0,01	< 8	< 110	-	-
Ra-224	0,44 ± 0,04	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,44 ± 0,04	< 2	< 30	-	-
K-40	0,066 ± 0,014	n.a.	960 ± 700	-	37.536 ± 27.370
pH-Wert	-	7,2	4,04	-	-
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	-	185	7.120	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg		0,58			

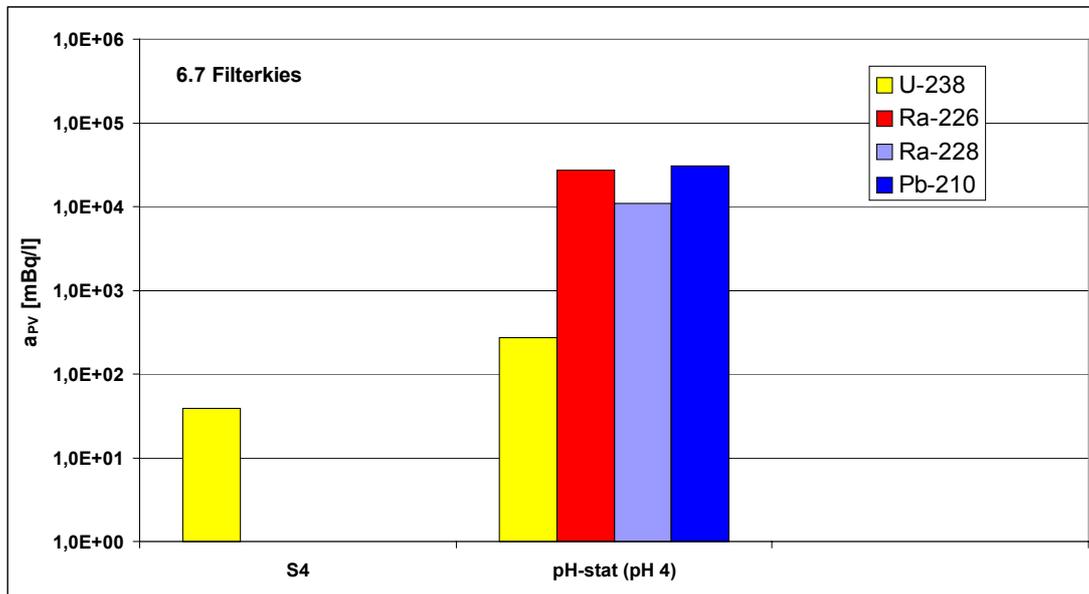


Abbildung 76: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies (Probe 6.7) für die Radionuklide U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210.

Auch bei diesem Filterkies aus der Wasseraufbereitung (Probe 6.7) stehen vernachlässigbare Aktivitätskonzentrationen von U-238, Ra-226, Ra-228 und Pb-210 aus dem S4-Test deutlich erhöhten Aktivitätskonzentrationen aus dem pH-stat-Test gegenüber. Th-228 wurde in den Eluaten nicht nachgewiesen. Das Elutionsverhalten der Radionuklide ist bei diesem Filterkies (Probe 6.7) mit dem der bereits vorgestellten Filterkiese (Proben 6.1, 6.3 und 6.6) größtenteils vollständig kompatibel.

#### 4.7.1.5 Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Filtrolits, Wasserwerk 7 (Probe 6.9) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{\text{pV}}^i$  sind in Tabelle 56 angegeben. In Abbildung 77 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Ra-228 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 54: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{pV}}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.9	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{pV}}^i$	
		S4	pH-stat (pH = 4)	S4	pH-stat (pH = 4)
Filtrolit Wasserwerk 7	Feststoff	mBq/l			
	Bq/g				
U-238	0,03 ± 0,02	10 ± 2	50 ± 8	161 ± 32	805 ± 129
U-234	< 1,8	14 ± 3	56 ± 9	225 ± 64	902 ± 145
Ra-226	4,3 ± 0,3	17 ± 4	203 ± 23	274 ± 64	3.268 ± 370
Ra-228	11 ± 1	30 ± 15	560 ± 180	483 ± 242	9.016 ± 2.898
Pb-210	0,06 ± 0,05	< 10	< 45	-	-
Po-210	n.a.	n.a.	7 ± 2	-	113 ± 32
Th-230	< 0,4	< 65	< 5	-	-
Ac-227	< 0,02	< 5	< 150	-	-
Ra-224	2,5 ± 0,2	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	2,5 ± ,2	< 2	< 5	-	-
K-40	1,52 ± 0,10	n.a.	3.800 ± 800	-	61.180 ± 12.880
pH-Wert	-	7,7	4,2	-	-
Leitfähigkeit μS/cm	-	220	11.540	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			1,39		

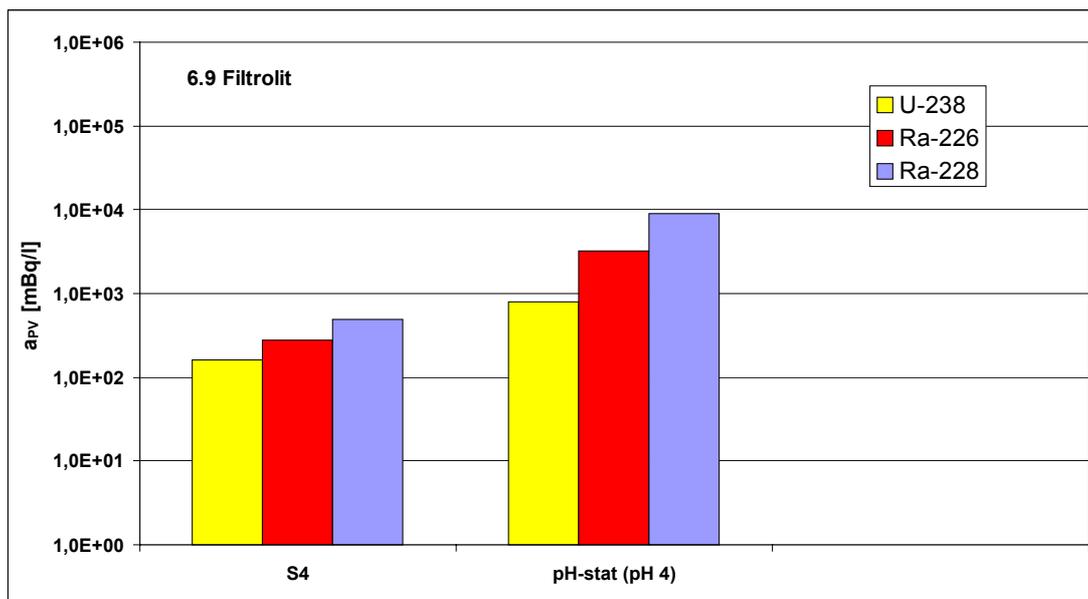


Abbildung 77: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit Filtrolit (Probe 6.9) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Ra-228.

Bei dem Filtrolit (Probe 6.9) wurden im Eluat des S4-Tests geringe Aktivitätskonzentrationen von U-238, Ra-226 und Ra-228 nachgewiesen, während der pH-stat-Test bis über eine Größenordnung höhere Radionuklidkonzentrationen lieferte. Die Aktivitätskonzentration von Pb-210 war in den Eluaten geringer als die jeweilige Erkennungsgrenze. Th-228 wurde in den Eluaten nicht nachgewiesen.

#### 4.7.1.6 Immobilisat der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11)

Die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Immobilisats aus der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Radionuklide  $a_{PV}^i$  sind in Tabelle 55 angegeben. In Abbildung 62 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 55: Ergebnisse der Radionuklidanalysen des Immobilisats der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) sowie Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw.  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests

Probe 6.11	$A^i$	$a_{Eluat}^i$			$a_{PV}^i$		
Immobilisat	Feststoff	S4	pH-stat (pH=4)	pH-stat (pH=7)	S4	pH-stat (pH=4)	pH-stat (pH=7)
	Bq/g	mBq/l					
U-238	50 ± 5	14 ± 2	440.000 ± 10%	1.258.000 ± 12%	183 ± 26	5.764.000 ± 10%	16.479.800 ± 12%
U-234	50 ± 5	15 ± 2	440.000 ± 10%	1.258.000 ± 12%	197 ± 26	5.764.000 ± 10%	16.479.800 ± 12%
Ra-226	0,50 ± 0,05	6 ± 1	100 ± 20	< 300	79 ± 13	1.310 ± 262	-
Ra-228	0,035 ± 0,015	< 12	< 300	n.a.	-	-	-
Pb-210	0,18 ± 0,07	< 25	480 ± 160	< 500	-	6.288 ± 2.096	-
Po-210	0,18 ± 0,07	1 ± 1	112 ± 17	n.a.	13 ± 13	1.467 ± 223	-
Th-230	< 0,4	< 130	< 8.000	n.a.	-	-	-
Ac-227	0,03 ± 0,01	< 10	< 180	n.a.	-	-	-
Ra-224	0,035 ± 0,015	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-
Th-228	0,035 ± 0,015	< 3	< 30	n.a.	-	-	-
K-40	0,20 ± 0,05	n.a.	360 ± 95	n.a.	-	4.716 ± 1.245	-
pH-Wert	-	11,8	4,07	7,11	-	-	-
Leitfähigkeit $\mu S/cm$	-	4.400	56.300	30.000	-	-	-
ANC <sub>24</sub> moleq/kg			6,29	3,76			

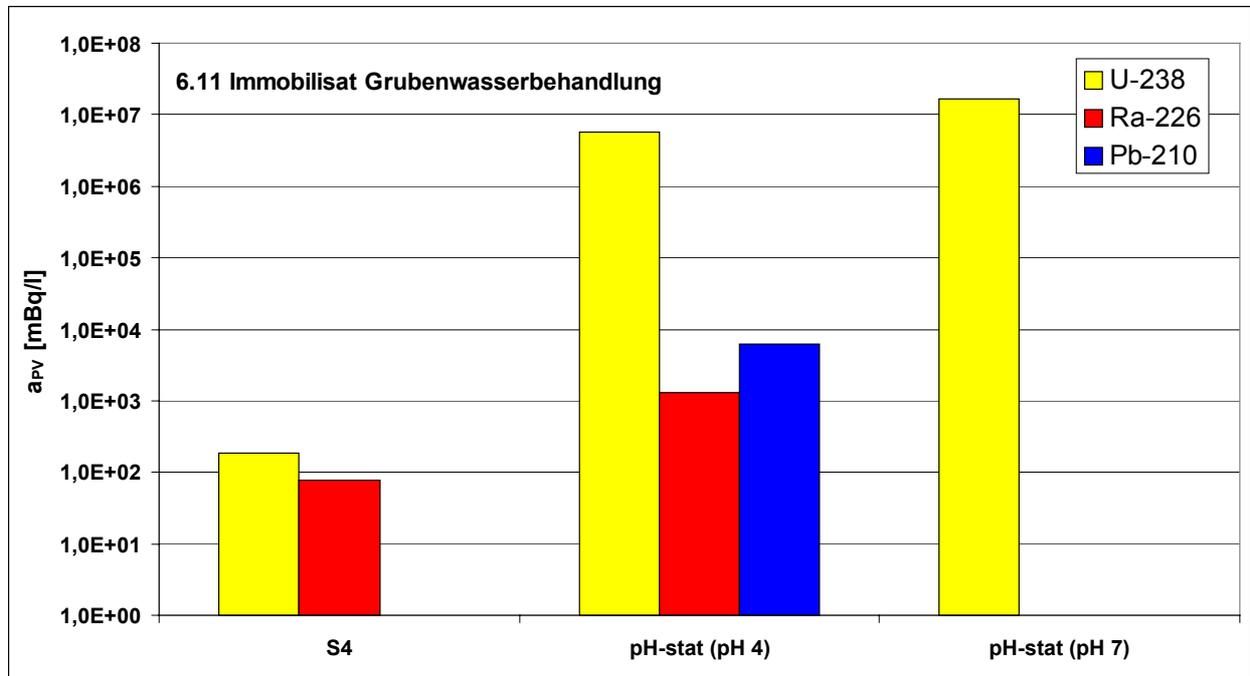


Abbildung 78: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat-Tests mit dem Immobilisat aus der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Beim Immobilisat aus der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) dominiert U-238 mit einer 100-fach höheren spezifische Aktivität gegenüber Ra-226. Im Eluat des S4-Tests wird trotz der hohen U-238-Substrataktivität für U-238 nur eine sehr geringe Aktivitätskonzentration ermittelt. Dies bedeutet, dass die Immobilisierung von U-238 bei einem pH-Wert von 11,8 sehr effektiv ist.

Wird jedoch ein Säureangriff ins Kalkül gezogen, so zeigt der pH-stat-Test, dass die U-238-Konzentrationen im Eluat sehr hohe Werte erreicht Auch die Ausbeute von Ra-226 und Pb-210 stieg deutlich an. Um das Elutionsverhalten von U-238 genauer zu untersuchen, wurde ein weiterer pH-stat-Test bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Dieser lieferte für U-238 noch höhere Werte als der ursprüngliche pH-stat-Test. Die Hydrogencarbonatkonzentration betrug hier 281 mg/l (s. Tabelle 99), während bei der Elution mit pH-Wert 4 kein Hydrogencarbonat vorliegt. Die verbesserte Elution von U-238 bei einem pH-Wert von 7 kann also auf Urancarbonatkomplexe zurückgeführt werden.

#### 4.7.2 Gegenüberstellung der eluierbaren Anteile für S4- und pH-stat-Tests

In den Abbildungen 79 - 81 werden die relativen eluierten Anteile der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210, die aus den Elutionsversuchen mit S4-, pH-stat- und aus BSE-Tests ermittelt worden sind, für die Substrate der Kategorie 6 in Form von Balkendiagrammen gegenübergestellt.

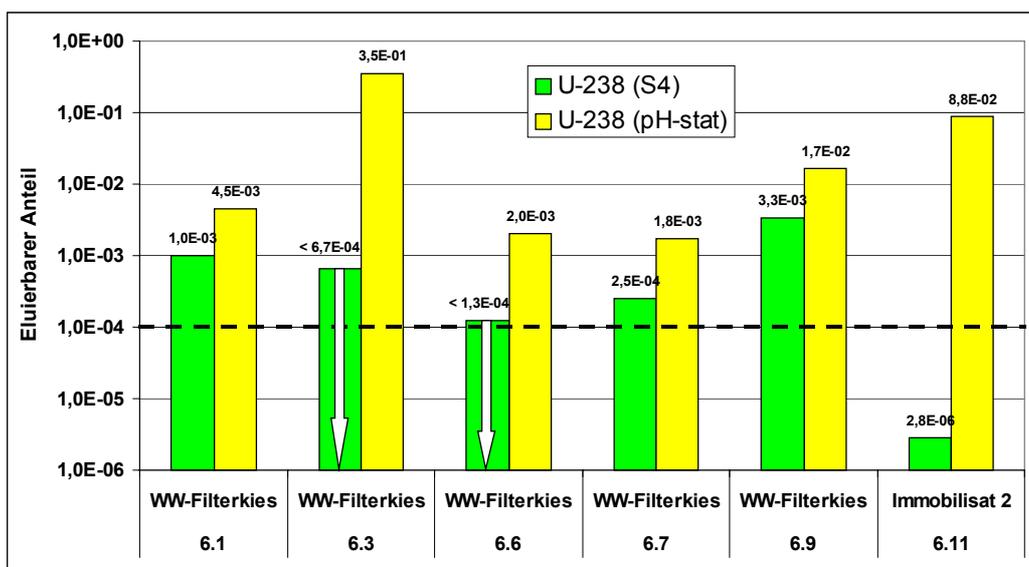


Abbildung 79: Darstellung des eluierbaren Anteils für U-238 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.

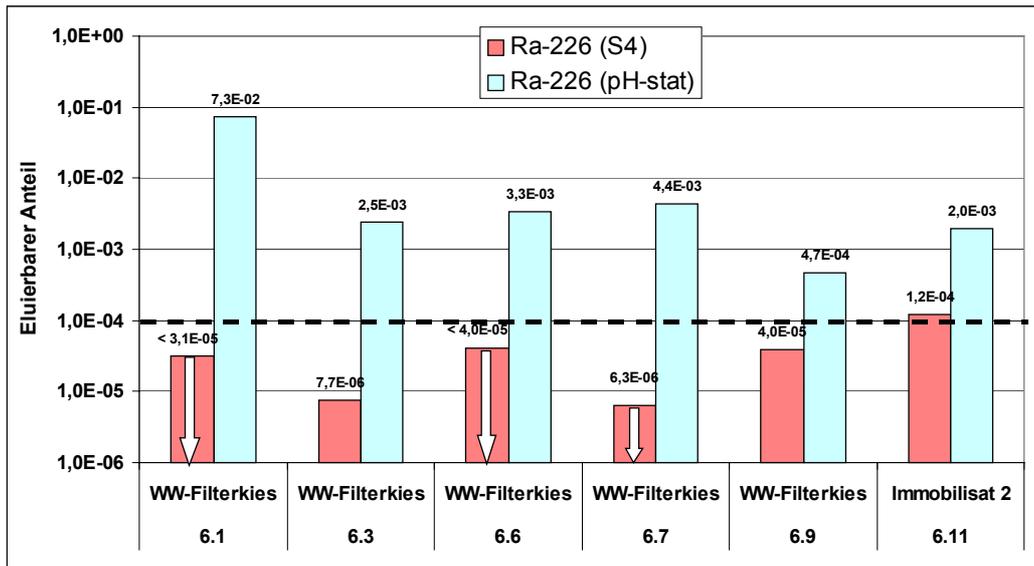


Abbildung 80: Darstellung des eluierbaren Anteils für Ra-226 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.

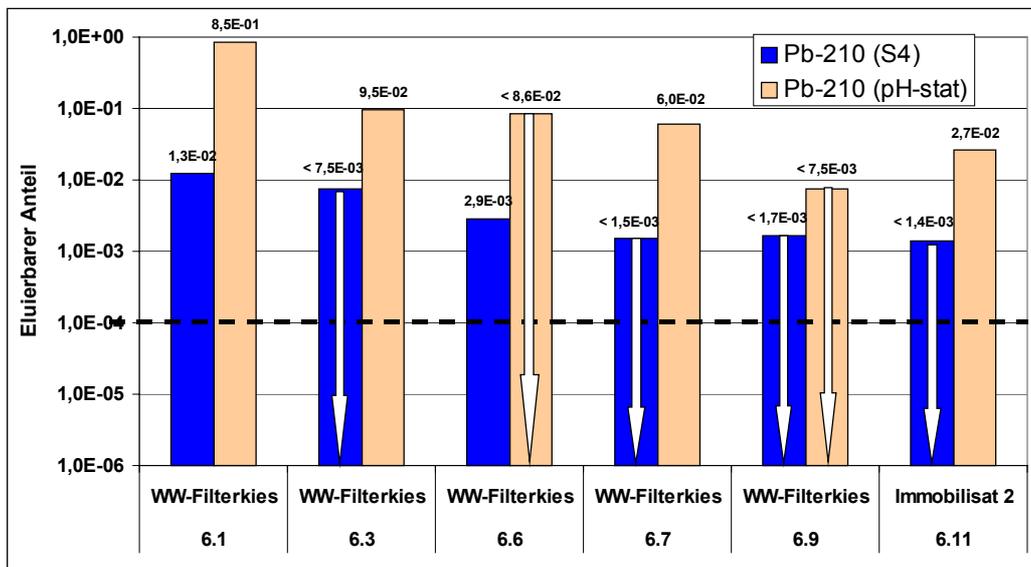


Abbildung 81: Darstellung des eluierbaren Anteils für Pb-210 der untersuchten Substrate der Kategorie 6 aus S4- und pH-stat-Tests.

Die eluierbaren Anteile für U-238 bei den Filterkiesen aus der Wasseraufbereitung (Probe 6.1, 6.3, 6.6, 6.7 und 6.9) sind verglichen zu denen des pH-stat-Tests teils deutlich geringer. Die erhöhte Mobilisierbarkeit von U-238 im pH-stat-Test ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das an den Filterkiesen oberflächlich adsorbierte U-238 unter sauren Bedingungen vergleichsweise leicht aufgelöst werden kann.

Bemerkenswert ist, dass der eluierbare Anteil für Radiumnuklide beim S4-Test für alle Filterkiese sehr gering ( $< 10^{-4}$ ), während wie im Fall von U-238 der pH-stat-Test zu einer Zunahme der Mobilisierbarkeit führte, die bis 3 Größenordnungen erreichte.

Wichtig ist auch zu konstatieren, dass der eluierbare Anteil von Pb-210 sowohl im S4- als auch pH-stat-Test vergleichsweise groß einzuschätzen ist ( $>10^{-3}$ ), obwohl in vielen Fällen nur obere Grenzen angegeben werden konnten. Eine Ursache dieser Erhöhung ist vermutlich die verhältnismäßig leichte Mobilisierung von an der Oberfläche der Substrate abgelagertem Pb-210, welches sich im Laufe der Zeit aus Ra-226 nachgebildet hat.

Trotz dieser erhöhten Mobilität von U-238 und Pb-210 ist auch zu beachten, dass Ra-226 die dominante Radionuklidfracht liefert.

### 4.7.3 Ergebnisse von Säulenversuchen

Säulenversuche wurden mit

- Filterkiesen aus der Wasseraufbereitung (Probe 6.6 und 6.9)

durchgeführt. Im Folgenden werden die Radionuklidanalysen der Eluate werden tabellarisch dokumentiert. Anschließend werden für relevante Radionuklide Ganglinien der akkumulierten Gesamtfrachten als Funktion des Eluatvolumens dargestellt. Schließlich erfolgt ein Vergleich der relativen Verhältnisse der akkumulierten Frachten mit den relativen eluierten Anteilen aus den anderen Elutionsmethoden.

#### 4.7.3.1 Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

Beim Säulenversuch mit dem Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) wurden 15 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 10 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 4300 ml. In den Eluaten wurden U-238 und Ra-226 nachgewiesen. Bei U-238 sank die Aktivitätskonzentration von 5 mBq/l im 1. Eluat schnell auf Werte kleiner Erkennungsgrenze. Bei Ra-226 wurde zunächst wenig eluiert, dann nahm die Aktivitätskonzentration im 6. und 8. Eluat auf rund 50 mBq/l zu, um dann beim 15. Eluat wieder auf Werte kleiner Erkennungsgrenze abzusinken. Dieses bemerkenswerte Verhalten spiegelt sich in einer langsam ansteigenden Ganglinie für die eluierte Gesamtfracht wider (s. Abbildung 82).

Insgesamt werden im Säulenversuch bis zum 15. Eluat (etwa 10. Porenvolumen) jeweils eine absolute Gesamtfracht von 0,12 Bq Ra-226 und 0,004 Bq U-238 freigesetzt.

Betrachtet man jedoch die relativen Anteile der eluierten Frachten bezogen auf die spezifische Ausgangsaktivität im Substrat, so weisen diese für die beiden Radionuklide etwa die gleiche Größenordnung auf (U-238 mit  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ; Ra-226 mit  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ).

Der Vergleich der relativen eluierten Frachten von Ra-226 bei den verschiedenen Elutionsmethoden zeigt für den Säulenversuch im 15. Eluat (etwa 10. Porenvolumen) einen deutlich höheren Wert als beim S4-Test (s. Abbildung 83).

Tabelle 56: Ergebnisse der Eluatanalysen von rückgespültem Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>6.6</b>		<b>Filterkies, WW 2, Filter B</b>				
		m <sub>Probe</sub> = 428g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 397 ml				
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>	<b>SV 15. Eluat</b>
Volumen	ml	250	264	229	591	311
pH-Wert		6,79	6,91	6,82	7,18	7,36
Leitfähigkeit	µS/cm	2100	2000	470	320	280
U-238	mBq/l	5 ± 1	5 ± 1	< 80	< 1	< 2
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	< 80	< 1	2 ± 1
Ra-226	mBq/l	2 ± 1	6 ± 2	48 ± 10	60 ± 9	< 2
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 170	< 60	< 60	< 25	< 60
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

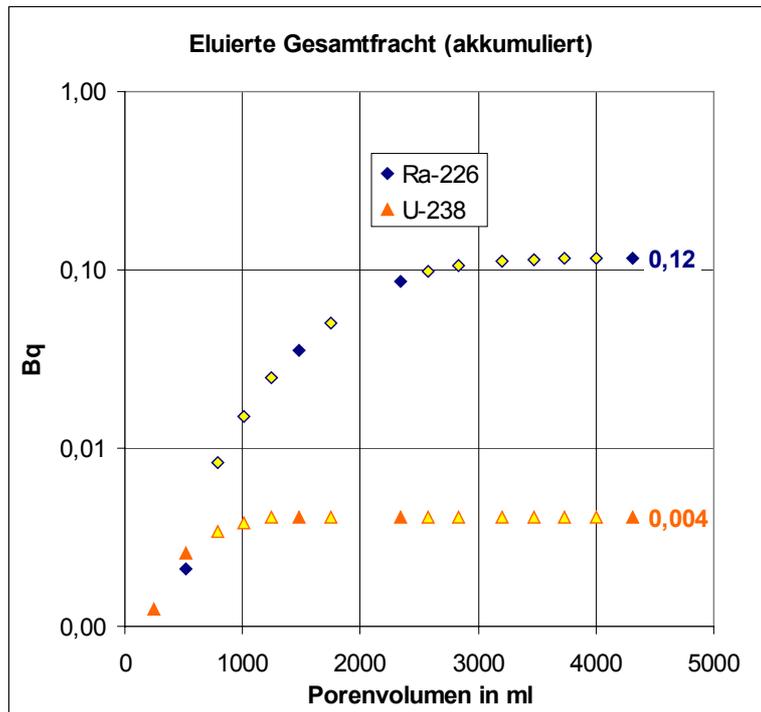


Abbildung 82: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

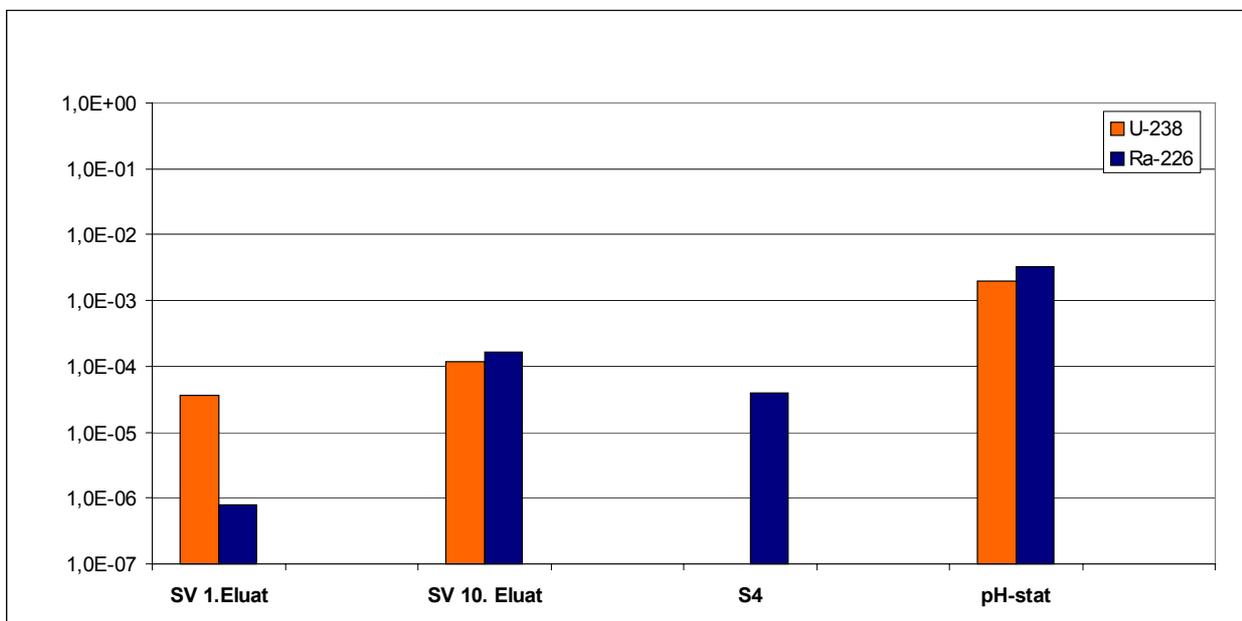


Abbildung 83: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6).

#### 4.7.3.2 Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9)

Beim Säulenversuch mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) wurden 10 Eluatproben gewonnen (entsprechend etwa 6 Porenvolumina). Das Gesamteluatvolumen betrug rund 1400 ml. Beim Säulenversuch mit wurden niedrige U-238-Aktivitätskonzentrationen gemessen, welche im Laufe der Elution von 13 auf wenige mBq/l im quasi-stationären Zustand absanken. Bei Ra-226 konnte zunächst ebenfalls eine Abnahme der Aktivitätskonzentration im Verlauf des Säulenversuchs festgestellt werden. Im 8. Eluat nahm die Aktivitätskonzentration wieder zu. Um festzustellen, ob es sich hier um einen ähnlichen Effekt wie bei Probe 6.6 handelte, wäre die Analyse weiterer Porenvolumina erforderlich gewesen. Die Ganglinien der gesamten eluierten Fracht sind in Abbildung 84 gezeigt. Insgesamt wurden mit 0,02 Bq etwa doppelt so viel Ra-226 wie U-238 mit 0,012 Bq eluiert. Das bedeutet allerdings bei der Betrachtung der relativen eluierten Frachten, dass U-238 mit  $6,9 \cdot 10^{-4}$  um fast zwei Größenordnung besser als Ra-226 mit  $7,8 \cdot 10^{-6}$  freigesetzt worden ist.

Da der genaue Verlauf der U-238- und Ra-226-Aktivitätskonzentration im Laufe der weiteren Elution nicht bekannt ist, sind die relativen Verhältnisse der eluierten Frachten möglicherweise fehlerhaft. Die Darstellung in Abbildung 85 lässt die Vermutung zu, dass U-238 und Ra-226 offensichtlich noch nicht komplett aus der Probe gelöst wurden, da die relativen eluierten Frachten aus dem S4-Test größer sind.

Tabelle 57: Ergebnisse der Eluatanalysen von Filtrolit, Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen

6.9		Filtrolit, WW 7			
		m <sub>Probe</sub> = 555g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 346 ml			
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat
Volumen	ml	221	206	207	210
pH-Wert		7,54	8,21	8,15	7,81
Leitfähigkeit	µS/cm	382	280	230	210
U-238	mBq/l	13 ± 3	5 ± 2	4 ± 2	3 ± 2
U-234	mBq/l	14 ± 3	7 ± 2	7 ± 2	6 ± 2
Ra-226	mBq/l	11 ± 4	2 ± 1	< 4	22 ± 5
Ra-228	mBq/l	< 1200	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 70	< 70	< 50	< 50
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

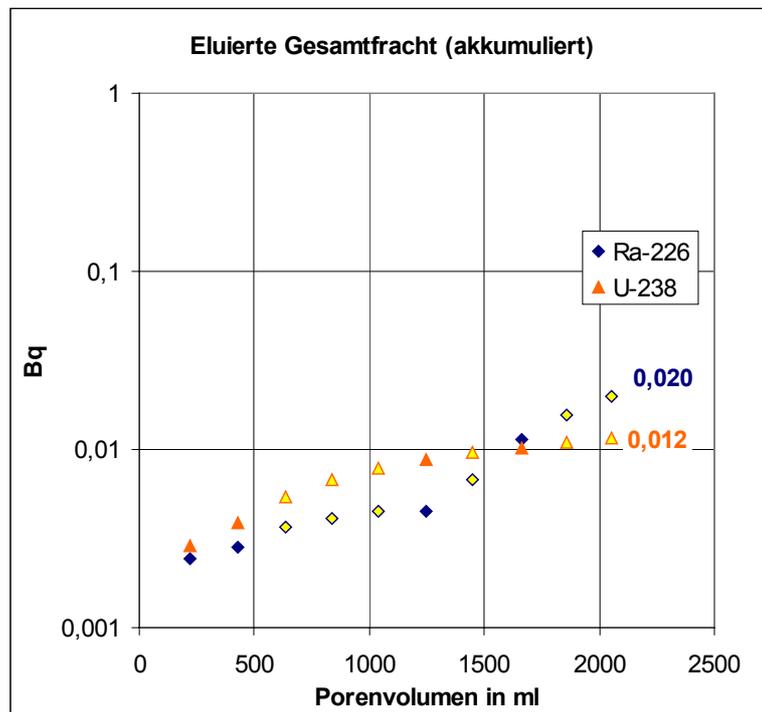


Abbildung 84: Akkumulierte Gesamtfracht von U-238 und Ra-226 aus Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

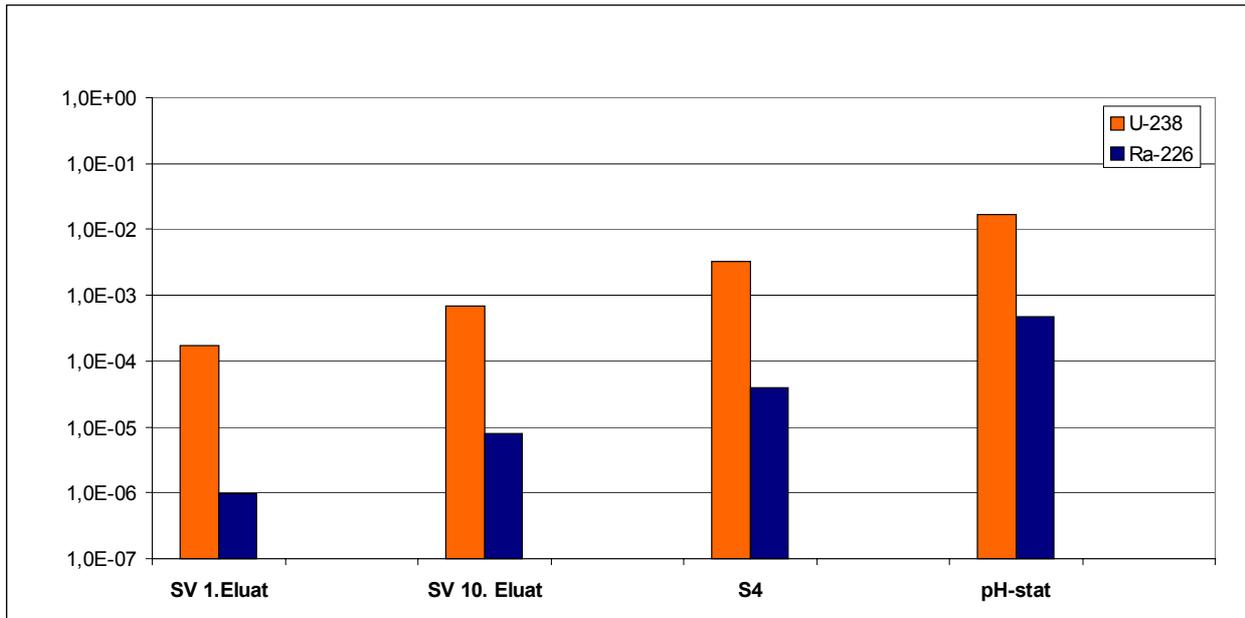


Abbildung 85: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  und Anteile  $R_i$  aus den Elutionsversuchen mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9).

## 5 Darstellung und Bewertung der chemischen Analysen

### 5.1 Vorbemerkung

In diesem Kapitel werden zunächst die Messergebnisse für die Hauptionen in den Eluaten der S4-, pH-stat- und BSE-Tests gezeigt und diskutiert. Anschließend werden die Analyseergebnisse für die Eluate der Säulenversuche, sowie Diagramme mit der Darstellung der Abhängigkeit des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit von der Anzahl der eluierten Porenvolumina dargestellt und Korrelationen zu den jeweiligen Radionuklidkonzentrationen bewertet.

### 5.2 Substrate Kategorie 1 (Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie)

#### 5.2.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

##### 5.2.1.1 Nickelschlacke (Probe 1.1)

In der Tabelle 58 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Nickelschlacke (Probe 1.1) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) und zum Ende des Experiments (ANC<sub>t</sub>) angegeben.

Tabelle 58: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der Nickelschlacke (Probe 1.1) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

1.1		Nickelschlacke	
		S4	pH-stat
pH-Wert		7,56	4,07
Leitfähigkeit	µS/cm	140	2470
Natrium	mg/l	2,6	4,6
Kalium	mg/l	1,1	14,9
Calcium	mg/l	24,3	403
Magnesium	mg/l	0,7	17,6
Chlorid	mg/l	0,95	10,7
Sulfat	mg/l	56	56
Nitrat	mg/l	n.a.	189
Hydrogencarbonat	mg/l	14,5	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	-0,5	-2,3
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,145
ANC <sub>t</sub> mit t=48h	moleq/kg	-	0,175

Die Hauptionenkonzentration und die elektrische Leitfähigkeit im S4-Eluat war sehr niedrig. Beim pH-stat-Eluat war die Mineralisation höher, was sich auch im Verlauf der Säureneutralisationskapazität widerspiegelt. Diese ist für ausgewählte Proben der Kategorie 1 in der Abbildung 86 dargestellt. Ihr Verlauf lässt nach 48<sup>h</sup> noch keine Konstanz erkennen. Das bedeutet, dass die Ni-Schlacke (Probe 1.1) einem stetigen Säureangriff unterliegt.

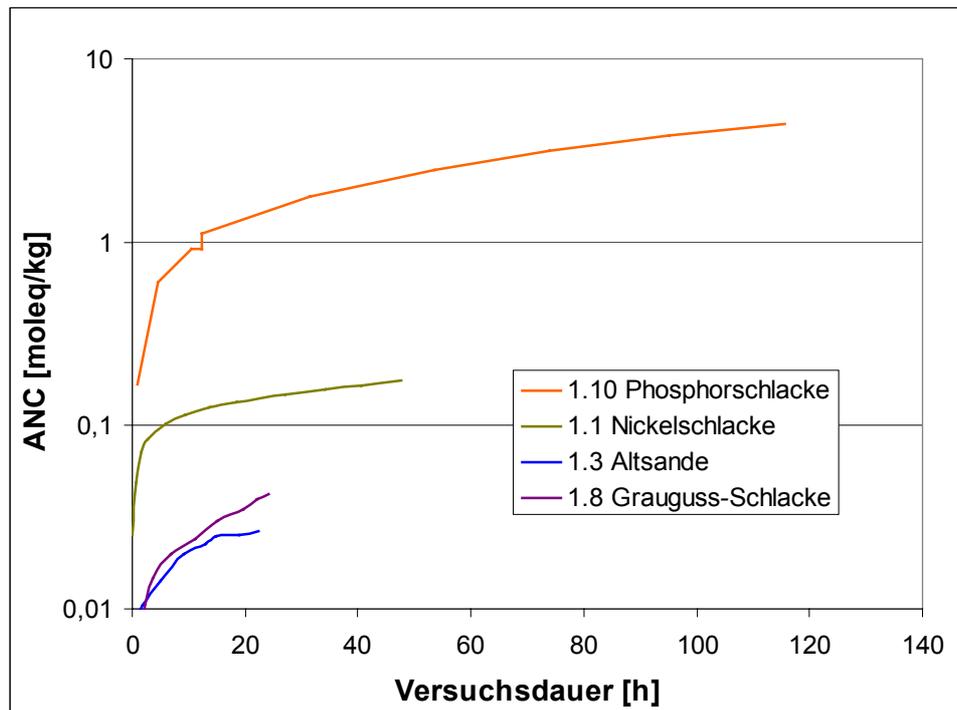


Abbildung 86: Säureneutralisationskapazität ANC als Funktion der Versuchsdauer des pH-stat-Tests mit ausgewählten Proben der Kategorie 1 (Schlacken der Primärverhüttung Eisen und Nichteisenindustrie)

### 5.2.1.2 Kupferschlacke (Probe 1.2)

In der Tabelle 59 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 59: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

1.2		Kupferschlacke	
		S4	pH-stat
pH-Wert		6,99	4,1
Leitfähigkeit	µS/cm	61	264
Natrium	mg/l	2,4	1,6
Kalium	mg/l	< 1	5,13
Calcium	mg/l	10,4	13,3
Magnesium	mg/l	< 1	3,41
Chlorid	mg/l	< 0,5	2,2
Sulfat	mg/l	18	2,3
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	25	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,02

Die Hauptionenkonzentration und die Leitfähigkeit sind im S4-Eluat sehr niedrig. Die Säurekapazität der Cu-Schlacke (Probe 1.2) ist gering, d.h. im pH-stat-Test kam es zu keiner bedeutenden Mobilisierung.

### 5.2.1.3 Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3)

In der Tabelle 60 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Altsanden (Probe 1.3) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 60: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der Altsande (Probe 1.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

1.3		Altsande		
		S4	pH-stat (pH 4)	pH-stat (pH 5)
pH-Wert		7,68	4,18	4,59
Leitfähigkeit	μS/cm	98	430	905
Natrium	mg/l	1,7	1,04	4,04
Kalium	mg/l	1,7	9,54	15,5
Calcium	mg/l	16,6	44,8	74,5
Magnesium	mg/l	0,9	2,72	2,82
Chlorid	mg/l	0,4	9,4	7,4
Sulfat	mg/l	19,3	47	< 10
Nitrat	mg/l	n.a.	217	487
Hydrogencarbonat	mg/l	30	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	6,1	-26	-27,9
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,027	0,07

Die elektrische Leitfähigkeit im Eluat des S4-Tests ist vergleichsweise niedrig. Die ermittelte Säurekapazität beim pH-stat-Test ist nicht besonders groß. Nicht plausibel ist, warum beim pH-stat-Test mit pH-Wert von 5 eine größere Säurekapazität ermittelt wurde. Die Ionenbilanzfehler von etwa -28% zeigen, dass in den Eluaten der pH-stat-Tests kationische Hauptkomponenten nicht erfasst wurden.

#### 5.2.1.4 Grauguss-Schlacke (Probe 1.8)

In der Tabelle 61 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24°h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 61: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

1.8		Grauguss-Schlacke	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		8,3	4,09
Leitfähigkeit	µS/cm	73	732
Natrium	mg/l	1,9	1,09
Kalium	mg/l	0,4	18,6
Calcium	mg/l	22,1	37,6
Magnesium	mg/l	0,3	0,98
Chlorid	mg/l	< 0,5	22,5
Sulfat	mg/l	18,6	48
Nitrat	mg/l	n.a.	335
Hydrogencarbonat	mg/l	54	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-2,0	-47
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,041

Die elektrische Leitfähigkeit des Eluats des S4-Tests war niedrig. Die Säurekapazität der Grauguss-Schlacke (Probe 1.8) aus dem pH-stat-Test ist ebenfalls klein. Der große Ionenbilanzfehler von -47% signalisiert, dass in der Analyse kationische Hauptkomponenten nicht erfasst wurden.

### 5.2.1.5 Phosphorschlacke (Probe 1.10)

In der Tabelle 62 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) und zu Ende des Experiments (ANC<sub>t</sub>) angegeben.

Tabelle 62: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests

1.10		Phosphorschlacke			
		S4	pH-stat (pH 4)	pH-stat (pH 5)	BSE
pH-Wert		9,1	4,17	5,67	8,72
Leitfähigkeit	μS/cm	210	34600	14590	904
Natrium	mg/l	6,7	107	44,7	52
Kalium	mg/l	3,2	69,7	24,6	15,3
Calcium	mg/l	35,7	8900	3310	106
Magnesium	mg/l	0,8	86,2	33,3	2,9
Chlorid	mg/l	2,7	5,10	< 5	n.a.
Sulfat	mg/l	44,7	75	86	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	33500	9350	n.a.
Hydrogencarbonat	mg/l	62	n.a.	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	4,8	-8,4	5,5	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	1,53	1,58	-
ANC <sub>t=117<sup>o</sup>h</sub>	moleq/kg	-	4,38	-	-

Die elektrische Leitfähigkeit des S4-Eluats war, verglichen zu den bisher diskutierten Eluaten, nur leicht erhöht. Die Eluate des S4- und des BSE-Tests waren schwach alkalisch. Die Säurekapazität war beim pH-stat-Test nach 24<sup>o</sup>h bereits sehr hoch. Nach Versuchsende wurde immer noch kein Plateauwert erreicht. Das bedeutet, dass sich die Phosphorschlacke sukzessiv auflöste. Die Abbildung 86 zeigt den Verlauf der Säurekapazität als Funktion der Versuchsdauer des pH-stat-Tests für ausgewählte Proben der Kategorie 1 (Schlacken der Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie). Der pH-stat-Test mit einem pH-Wert von 5 lieferte nach 24<sup>o</sup>h die gleiche Säurekapazität wie der Test mit einem pH-Wert von 4. Normalerweise wäre bei einem höherem Ziel-pH-Wert des pH-stat-Versuchs eine niedrigere Säurekapazität erwartet worden. Da sich aber die Phosphorschlacke unter Säureeinfluss auflöst, hängt die Säurekapazität nach 24<sup>o</sup>h in erster Linie von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, die ihrerseits durch die

Umgebungsbedingungen (z.B. Rührgeschwindigkeit der Probelösung und Temperatur) bestimmt wird. In den pH-stat-Eluaten traten insbesondere hohe Massenkonzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  auf. Dies ist in Übereinstimmung mit den hohen Ra-226-Aktivitätskonzentrationen in den pH-stat-Eluaten (s. Tabelle 17), da sich Calcium und Radium chemisch sehr ähnlich verhalten.

## 5.2.2 Ergebnisse der Säulenversuche

### 5.2.2.1 Kupferschlacke (Probe 1.2)

In der Tabelle 63 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Kupferschlacke (Probe 1.2) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 87 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 63: Ergebnisse der Eluatanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen

1.2		Kupferschlacke			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	294	310	310	277
pH-Wert		6,85	7,00	7,32	6,66
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	114	93	88	94
Natrium	mg/l	3,23	2,54	2,22	2,21
Kalium	mg/l	4,24	< 2	< 2	< 2
Calcium	mg/l	11,1	10,4	10,0	10,5
Magnesium	mg/l	0,77	0,54	0,28	0,36
Chlorid	mg/l	< 5	< 5	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	33	25	22	22
Hydrogencarbonat	mg/l	9,4	12	9	8
Ionenbilanzfehler	%	1,5	-2,8	0,4	4,9

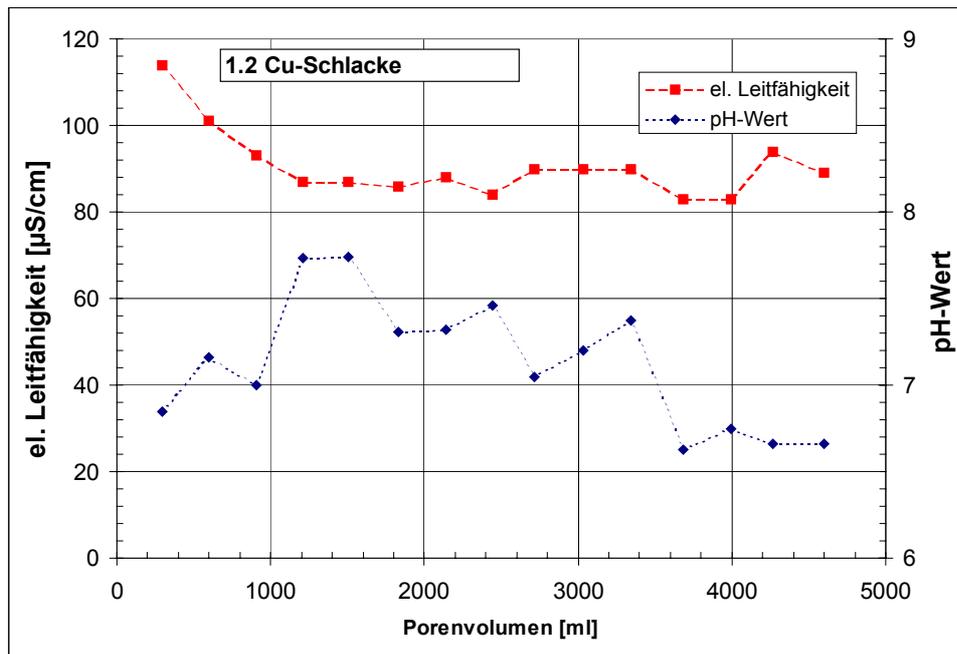


Abbildung 87: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Cu-Schlacke (Probe 1.2)

Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten des Säulenversuchs mit Kupferschlacke (Probe 1.2) war gering. Sie wurde in erster Linie durch die elektrische Leitfähigkeit des eingesetzten Elutionsmittels ("synthetisches Regenwasser") bestimmt. Eine merkliche Elution war nicht festzustellen.

### 5.2.2.2 Altsande der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3)

In der Tabelle 64 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Altsanden (Probe 1.3) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 88 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 64: Ergebnisse der Eluatanalysen von Altsanden (Probe 1.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen

1.3		Altsande		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 11. Eluat
Volumen	ml	240	299	263
pH-Wert		7,38	7,23	7,13
Leitfähigkeit	µS/cm	610	520	155
Natrium	mg/l	11,8	3,21	2,01
Kalium	mg/l	10,8	5,99	< 1
Calcium	mg/l	113	85	23,9
Magnesium	mg/l	12,3	7,54	1,62
Chlorid	mg/l	7	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	110	67	25,0
Hydrogencarbonat	mg/l	219	130	42
Ionenbilanzfehler	%	10,1	18,8	7,7

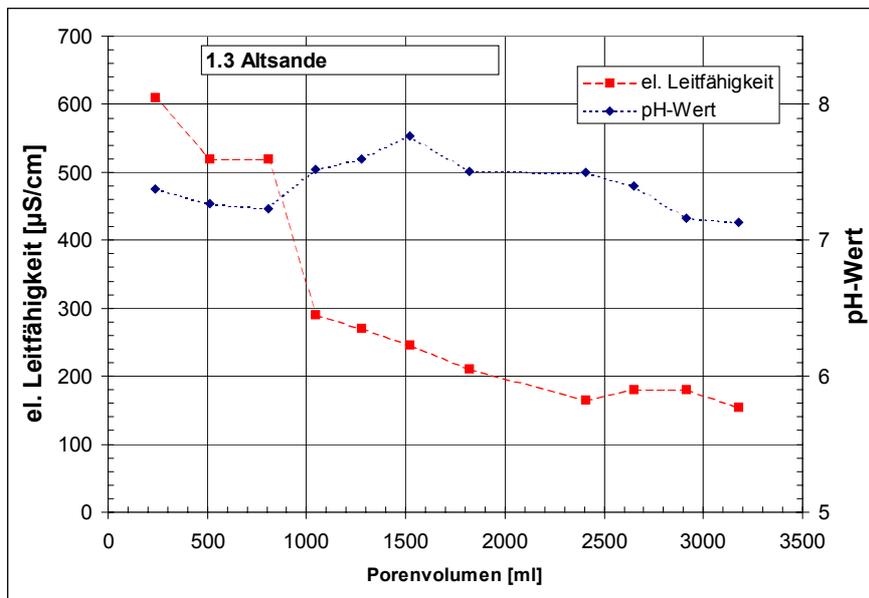


Abbildung 88 Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Altsanden aus der Zinnerzaufbereitung (Probe 1.3)

In Abbildung 88 ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit im Laufe des Säulenversuchs zunächst kontinuierlich abnahm. Ab etwa dem 8. Eluat (1500 ml) war annähernd ein quasi-stationärer Zustand erreicht. In den Eluaten dominierten Calcium und Hydrogencarbonat.

### 5.2.2.3 Phosphorschlacke (Probe 1.10)

In der Tabelle 65 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Phosphorschlacke (Probe 1.10)

dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 88 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 65: Ergebnisse der Eluatanalysen von Phosphorschlacke (Probe 1.10) aus den durchgeführten Säulenversuchen

1.10		Phosphorschlacke		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat
Volumen	ml	250	240	268
pH-Wert		8,08	8,01	9,16
Leitfähigkeit	µS/cm	1220	430	310
Natrium	mg/l	3340	16,1	4,83
Kalium	mg/l	88,2	11,0	7,22
Calcium	mg/l	497	66,4	56,9
Magnesium	mg/l	331	0,90	0,37
Chlorid	mg/l	100	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	10140	65,7	56,9
Hydrogencarbonat	mg/l	56,4	74,5	51,3
Ionenbilanzfehler	%	86,8	25,3	33,1

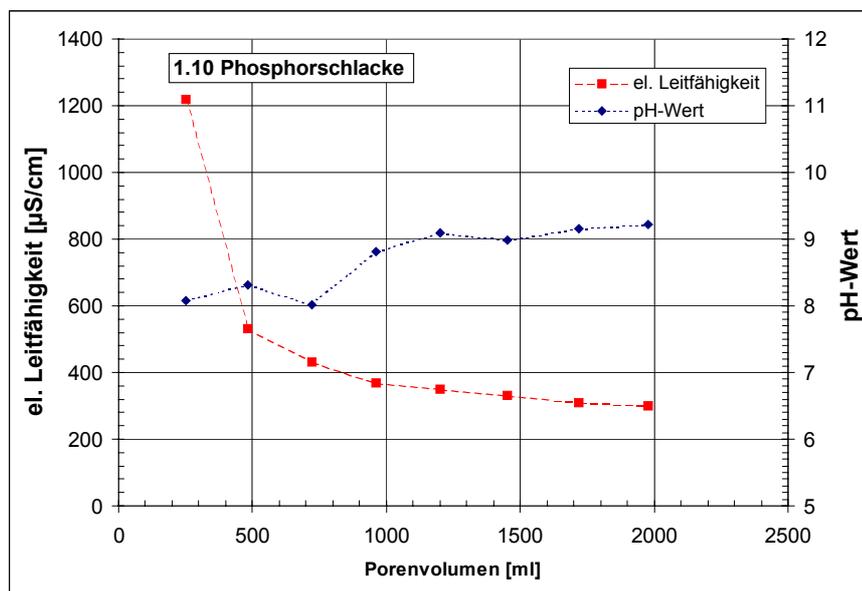


Abbildung 89: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Phosphorschlacke (Probe 1.10)

Die elektrische Leitfähigkeit nahm zu Beginn des Säulenversuchs zunächst deutlich ab. Etwa beim 7. ausgetauschten Eluat wurde annähernd ein quasi-stationärer Zustand erreicht. Der pH-Wert stieg leicht an. Das 1. Eluat enthielt viel Natrium und Sulfat. In den

weiteren Eluaten dominierten Calcium und Hydrogencarbonat. Der positive Ionenbilanzfehler deutet auf das Fehlen einer oder auch mehrerer anionischen Komponente hin.

#### 5.2.2.4 Substrate Kategorie 2 (Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie)

### 5.2.3 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

#### 5.2.3.1 Theisenschlamm (Probe 2.5)

In der Tabelle 66 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24°h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 66: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Theisenschlammes (Probe 2.5) aus den durchgeführten S4-, pH-stat-, und BSE-Tests

2.5		Theisenschlamm		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		5,6	4,24	4,75
Leitfähigkeit	µS/cm	9200	14700	52700
Natrium	mg/l	36,5	30,7	365
Kalium	mg/l	132	3,14	1860
Calcium	mg/l	489	574	323
Magnesium	mg/l	35,3	72,5	681
Zink	mg/l	n.a.	8700	n.a.
Blei	mg/l	n.a.	n.a.	10,3
Chlorid	mg/l	< 0,5	58,1	n.a.
Sulfat	mg/l	11300	13400	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	< 2,5	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	n.b.	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,65	-

Die Eluate des S4- und des BSE-Tests wiesen hohe elektrische Leitfähigkeiten auf. Auch die Säurekapazität war vergleichsweise hoch. Insbesondere wurden hohe Konzentrationen an Sulfat und Zink (beim pH-stat-Test) ermittelt. Es ist davon auszugehen, dass auch im Eluat des S4-Tests hohe Zinkkonzentrationen vorlagen.

### 5.2.3.2 Gichtschlamm (Probe 2.9)

In der Tabelle 67 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Gichtschlamm (Probe 2.9) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 67: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Gichtschlammes (Probe 2.9) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests

2.9		Gichtschlamm	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,63	4,05
Leitfähigkeit	µS/cm	1194	10900
Natrium	mg/l	42,3	40,4
Kalium	mg/l	36,6	83
Calcium	mg/l	196	1510
Magnesium	mg/l	20,3	100
Chlorid	mg/l	47,2	43,3
Sulfat	mg/l	598	666
Nitrat	mg/l	n.a.	6870
Hydrogencarbonat	mg/l	11	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	1,2	-18
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	1,05

Die elektrische Leitfähigkeit im S4-Eluat war vergleichsweise hoch, die höchsten Massenkonzentrationen erreichten Calcium und Sulfat. Die Säureneutralisationskapazität ist hoch, im Eluat des pH-stat-Tests wurden insbesondere erhöhte Calciumkonzentrationen gemessen. Der hohe Ionenbilanzfehler beim pH-stat-Test weist auf eine nicht analysierte kationische Komponente hin.

### 5.2.3.3 Sinterstaub (Probe 2.13)

In der Tabelle 68 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Sinterstaub (Probe 2.13) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 68: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Sinterstaubs (Probe 2.13) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests

2.13		Sinterstaub	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		12	4,15
Leitfähigkeit	µS/cm	12340	19000
Natrium	mg/l	186	185
Kalium	mg/l	4530	3120
Calcium	mg/l	745	2250
Magnesium	mg/l	< 0,1	40,9
Chlorid	mg/l	1130	1115
Sulfat	mg/l	3340	1400
Nitrat	mg/l	n.a.	8640
Carbonat	mg/l	9	-
Ionenbilanzfehler	%	23	0,9
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		1,39

Das S4-Eluat des Sinterstaubes war vergleichsweise stark alkalisch. Es zeigte eine hohe Leitfähigkeit, Neben Hydroxidionen dominierten Kalium und Sulfat. Der pH-stat-Test ergab eine hohe Säureneutralisationskapazität. Im Eluat des pH-stat-Versuchs stiegen die vor allem die Massenkonzentrationen von Calcium und Magnesium an.

#### 5.2.3.4 Gichtschlamm (Probe 2.14)

In der Tabelle 69 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Gichtschlamm (Probe 2.14) aus S4- und pH-stat-Test, sowie aus dem S4-Kaskadentest dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 69: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Gichtschlamms (Probe 2.14) aus den durchgeführten S4 und pH-stat-Tests

2.14		Gichtschlamm				
		S4	S4 1. Kaskade	S4 2. Kaskade	S4 3. Kaskade	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,8	7,37	7,58	7,79	n.a.
Leitfähigkeit	µS/cm	1060	2210	620	340	n.a.
Natrium	mg/l	19,6	36,7	6,66	2,55	30,9
Kalium	mg/l	54,4	107	19,2	6,53	120
Calcium	mg/l	170	388	105	56,8	71,3
Magnesium	mg/l	16,5	33,7	6,43	2,96	70,5
Zink	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	965
Chlorid	mg/l	44	68	9,5	< 5	43,7
Sulfat	mg/l	476	1060	224	94	435
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hydrogen-carbonat	mg/l	57	30,7	41,9	47,8	< 2,5
Ionenbilanz- fehler	%	0,19	3,9	7,6	10,1	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg					1,31

Analog zum Gichtschlamm (Probe 2.9) dominierten in den Eluaten der S4-Tests des Gichtschlamms (Probe 2.14) wiederum die Calcium- und Sulfatgehalte. Im Verlauf des Kaskadentests kam es zu einer deutlichen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und einer Verringerung der Konzentration der Hauptionen. Die Säureneutralisationskapazität war wie bei Gichtschlamm (Probe 2.9) sehr hoch. Im pH-stat-Eluat wurde Zink in sehr hoher Konzentration nachgewiesen.

### 5.2.3.5 Sinterstaub (Probe 2.15)

In der Tabelle 70 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Sinterstaub (Probe 2.15) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 70: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Sinterstaubs (Probe 2.15) aus den durchgeführten S4, pH-stat- und BSE-Tests

2.15		Sinterstaub		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		11,8	4,24	12,19
Leitfähigkeit	µS/cm	9000	29000	287000
Natrium	mg/l	198	177	5580
Kalium	mg/l	1190	3030	94800
Calcium	mg/l	362	4930	655
Magnesium	mg/l	< 0,1	217	0,456
Blei	mg/l	n.a.	n.a.	20,6
Chlorid	mg/l	1130	2500	n.a.
Sulfat	mg/l	3340	1520	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	17680	n.a.
Carbonat	mg/l	10,5	-	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-28	-5,2	n.b.
ANC24	moleq/kg	-	2,74	-

Die Eluate von S4- und BSE-Test des Sinterstaubs (Probe 2.15) waren vergleichsweise stark alkalisch. Wie bei Sinterstaub (Probe 2.13) wurden hohe Kalium- und Sulfatgehalte ermittelt. In der Ionenbilanz des S4-Tests fehlen kationische Komponenten. Die Säureneutralisationskapazität ist hoch, im pH-stat-Test wurden vor allem Calcium und Magnesium mobilisiert.

## 5.2.4 Ergebnisse der Säulenversuche

### 5.2.4.1 Theisenschlamm (Probe 2.5)

In der Tabelle 71 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Theisenschlamm (Probe 2.5) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 88 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 71: Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.5		Theisenschlamm			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 18. Eluat
Volumen	ml	220	264	237	226
pH-Wert		5,36	5,56	5,79	6,56
Leitfähigkeit	µS/cm	49700	39400	11800	3100
Natrium	mg/l	172	124	34,8	11,4
Kalium	mg/l	1120	868	197	46,9
Calcium	mg/l	626	539	477	576
Magnesium	mg/l	368	179	44,8	16,7
Eisen	mg/l	n.a.	0,4	0,034	< 0,02
Mangan	mg/l	n.a.	87,1	16,5	0,87
Zink	mg/l	n.a.	37700	6730	454
Chlorid	mg/l	386	232	35	< 10
Sulfat	mg/l	99200	72410	13740	2250
Hydrogencarbonat	mg/l	0,6	n.a.	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	-11	-9	-1

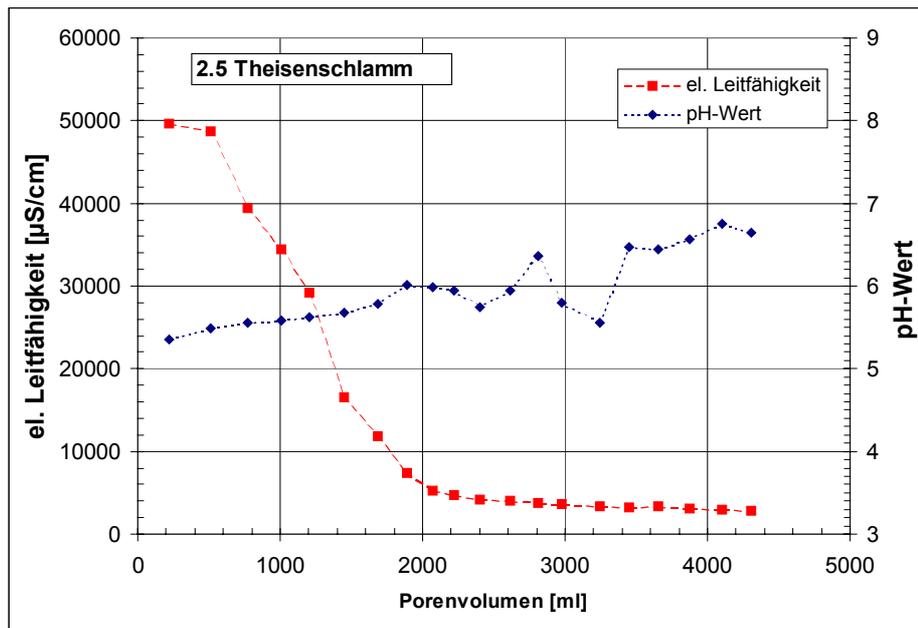


Abbildung 90: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Theisenschlamm (Probe 2.5)

Die Eluate des Säulenversuchs mit Theisenschlamm (Probe 2.5) weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, die zu Beginn des Säulenversuchs deutlich abnahm. Etwa ab dem 10. Eluat war ein annähernd quasi-stationärer Zustand erreicht. Hauptkomponenten der Eluate sind Zink und Sulfat. Im Gegensatz zu den anderen Ionen blieb die Calciumkonzentration in den Eluaten des Säulenversuchs nahezu konstant.

#### 5.2.4.2 Gichtschlamm (Probe 2.9)

In der Tabelle 72 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Gichtschlamm (Probe 2.9) dargestellt. Des Weiteren werden die Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 91 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 72: Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.9	Gichtschlamm			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat
Volumen	ml	301	272	384
pH-Wert		7,36	7,29	7,48
Leitfähigkeit	µS/cm	6200	2920	1950
Natrium	mg/l	513	71,1	9,41
Kalium	mg/l	711	150	33,1
Calcium	mg/l	574	449	435
Magnesium	mg/l	215	78,7	37,6
Chlorid	mg/l	712	71,8	7,6
Sulfat	mg/l	3150	1580	1180
Hydrogencarbonat	mg/l	51,1	43,0	43
Ionenbilanzfehler	%	0,2	0,2	2,9

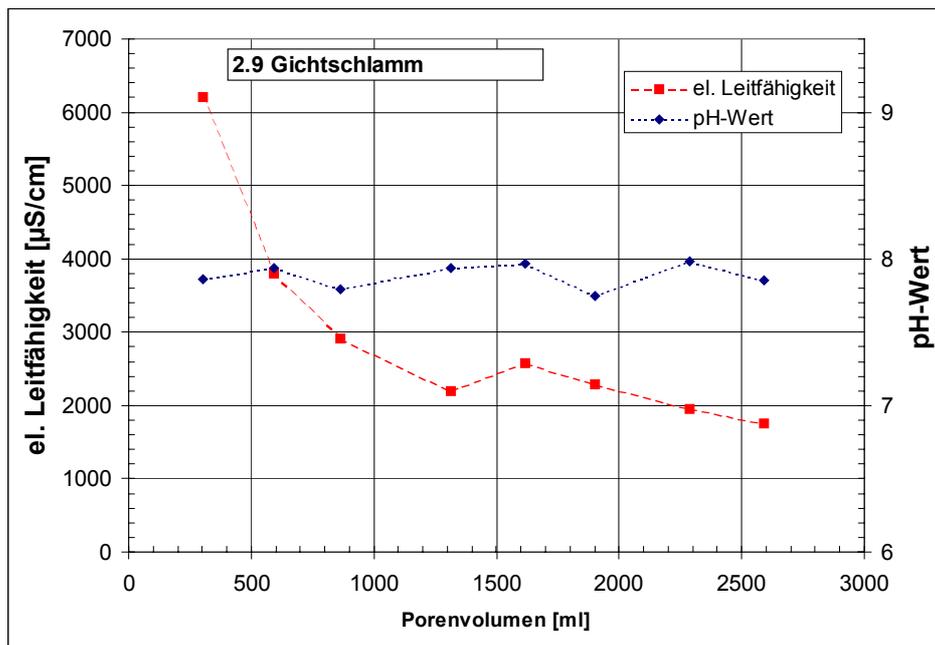


Abbildung 91: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.9)

Die Eluate des Säulenversuchs mit Gichtschlamm (Probe 2.9) wiesen anfänglich eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, die sich im Laufe des Versuchs deutlich verringerte. Hauptkomponenten der Eluate sind Kalium und Sulfat. Im Gegensatz zu den meisten anderen Ionen verringerte sich die Calciumkonzentration in den Eluaten des Säulenversuchs nicht sehr.

#### 5.2.4.3 Sinterstaub (Probe 2.13)

In der Tabelle 73 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Sinterstaub (Probe 2.13) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 92 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 73: Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.13) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.13		Sinterstaub		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 5. Eluat
Volumen	ml	379	368	364
pH-Wert		12,53	12,47	12,31
Leitfähigkeit	µS/cm	54200	32300	17300
Natrium	mg/l	1600	446	39,4
Kalium	mg/l	16900	10580	6220
Calcium	mg/l	935	958.5	539
Magnesium	mg/l	< 1	0,39	0,14
Chlorid	mg/l	8710	2080	216
Sulfat	mg/l	12000	9280	7220
Carbonat	mg/l	110	44	27,2
Ionenbilanzfehler	%	3,0	13,2	6,8

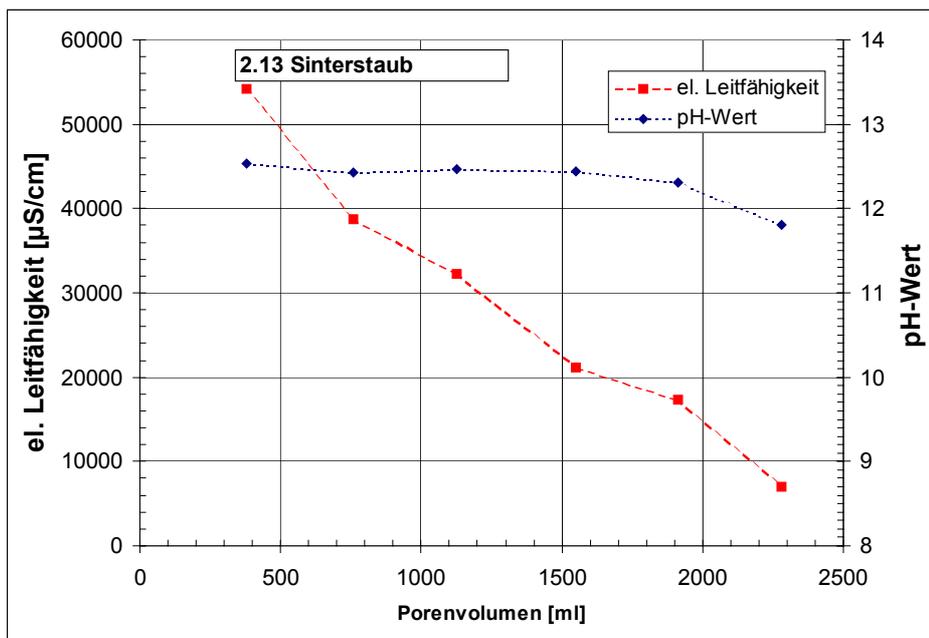


Abbildung 92: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.13)

Die Eluate aus dem Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.13) waren stark alkalisch. Der pH-Wert ging im Laufe des Versuchs nur langsam zurück. Die Leitfähigkeit war anfänglich sehr hoch und verringerte sich linear als Funktion des ausgetauschten Porenvolumens. Bei Versuchsende wurde noch kein quasi-stationärer Zustand erreicht (s. Abbildung 92). Die dominierenden Ionen sind Kalium und Sulfat.

**5.2.4.4 Gichtschlamm (Probe 2.14)**

In der Tabelle 74 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Gichtschlamm (Probe 2.14) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 93 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 74: Ergebnisse der Eluatanalysen von Gichtschlamm (Probe 2.14) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.14		Gichtschlamm		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat
Volumen	ml	245	161	143
pH-Wert		6,99	7,44	7,21
Leitfähigkeit	µS/cm	5350	2030	1030
Natrium	mg/l	190	19,3	4,38
Kalium	mg/l	640	9,8	20,7
Calcium	mg/l	560	442	200
Magnesium	mg/l	110	26,9	8,87
Chlorid	mg/l	349	13,1	< 5
Sulfat	mg/l	2240	995	448
Hydrogencarbonat	mg/l	46,3	41,0	57,4
Ionenbilanzfehler	%	3,6	11,6	5,3

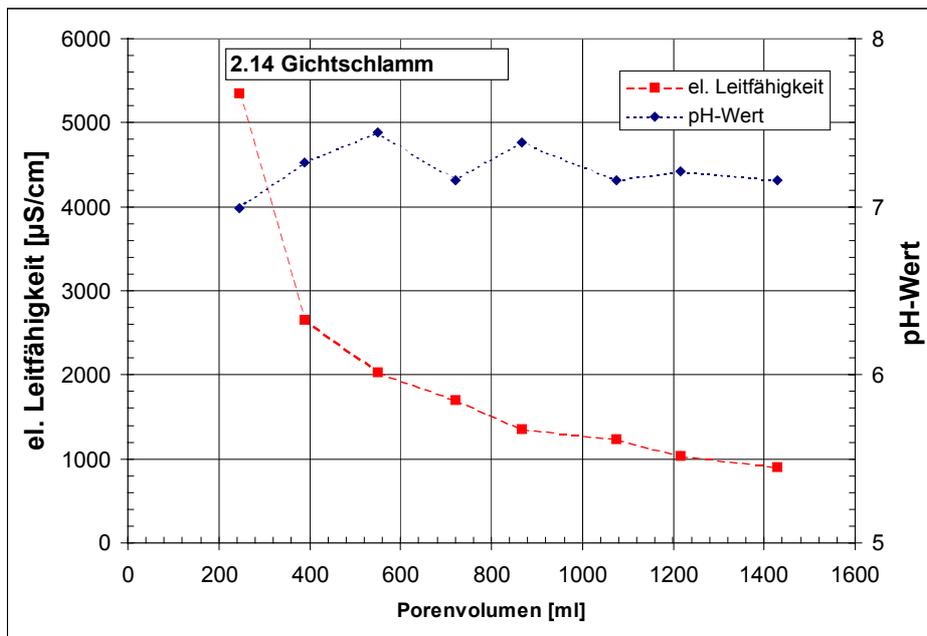


Abbildung 93: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Gichtschlamm (Probe 2.14)

Die Eluate des Säulenversuchs mit Gichtschlamm (Probe 2.14) wiesen eine hohe Leitfähigkeit auf, die im Verlaufe des Versuchs zurückging und am Ende sich einem Plateauwert annäherte. Die Hauptkomponenten der Eluate sind Kalium und Sulfat. Insgesamt sind die Ergebnisse des Säulenversuchs mit Gichtschlamm (2.13) vergleichbar denen mit Gichtschlamm (2.9).

#### 5.2.4.5 Sinterstaub (Probe 2.15)

In der Tabelle 75 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Sinterstaub (Probe 2.15) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 94 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 75: Ergebnisse der Eluatanalysen von Sinterstaub (Probe 2.15) aus den durchgeführten Säulenversuchen

2.15	Sinterstaub			
		SV 1. Eluat	SV 4. Eluat	SV 9. Eluat
Volumen	ml	202	179	200
pH-Wert		12,41	12,33	12,27
Leitfähigkeit	µS/cm	137000	41700	10900
Natrium	mg/l	3430	744	161
Kalium	mg/l	45600	9930	2090
Calcium	mg/l	762	567	348
Magnesium	mg/l	0,03	0,02	< 0,01
Chlorid	mg/l	39920	7750	1530
Sulfat	mg/l	6020	2770	1050
Carbonat	mg/l	42,5	27,1	15,3
Ionenbilanzfehler	%	-8,1	0,4	2,2

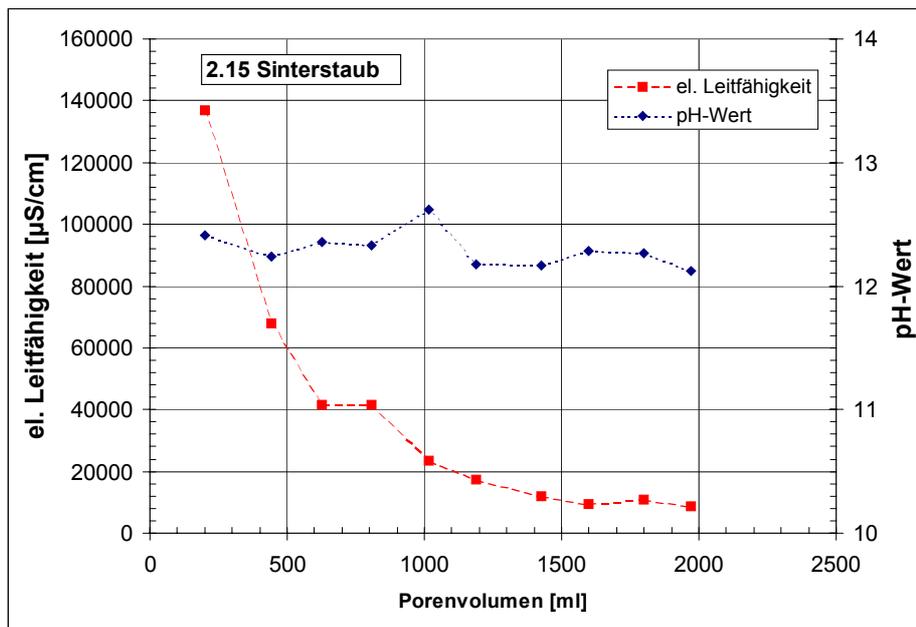


Abbildung 94: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.15)

Die Eluate aus dem Säulenversuch mit Sinterstaub (Probe 2.15) waren stark alkalisch. Die elektrischen Leitfähigkeiten waren sehr hoch und gingen im Verlauf des Säulenversuchs auf einen Plateauwert zurück. Etwa ab dem 8. Eluat (1600 ml) kann man von einem annähernd quasi-stationären Zustand ausgehen. Die dominierenden Ionen sind Kalium und Chlorid.

### 5.3 Substrate Kategorie 3 (Gewinnung von Erdöl/Erdgas)

#### 5.3.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

##### 5.3.1.1 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2)

In der Tabelle 76 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 76: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.2) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests

3.2		Demercurisierte Rückstände		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		6,7	4,55	6,62
Leitfähigkeit	μS/cm	6300	14400	151500
Natrium	mg/l	613	819	27600
Kalium	mg/l	7,3	48,1	1120
Calcium	mg/l	953	2020	14900
Magnesium	mg/l	18,6	238	601
Blei	mg/l	n.a.	n.a.	59
Chlorid	mg/l	1840	2240	n.a.
Sulfat	mg/l	1370	1220	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	4720	n.a.
Hydrogenarbonat	mg/l	30	< 2,5	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-3,2	-2,3	n.b
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		1,06	

Die elektrischen Leitfähigkeiten ist in den Eluaten des S4- und BSE-Tests hoch. Im Eluat des S4-Tests dominieren Calcium, Chlorid und Sulfat. Weiterhin wurde im Eluat des BSE-Tests Blei nachgewiesen. Die beim pH-stat-Test ermittelte Säureneutralisationskapazität ist hoch. Verglichen mit dem S4-Test nahmen die Konzentrationen von Kalium, Calcium und Magnesium zu.

### 5.3.1.2 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3)

In der Tabelle 77 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 77: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

3.3		Demercurisierte Rückstände	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,47	4,13
Leitfähigkeit	µS/cm	2940	12490
Natrium	mg/l	234	275
Kalium	mg/l	28,6	42,3
Calcium	mg/l	355	2130
Magnesium	mg/l	27,7	71,5
Chlorid	mg/l	888	899
Sulfat	mg/l	367	49,0
Nitrat	mg/l	n.a.	7400
Hydrogenarbonat	mg/l	6,6	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-3,5	-7,5
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		1,10

Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten des S4-Tests mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) ist hoch, allerdings etwa um die Hälfte geringer als in dem Eluat des S4-Tests mit der anderen Probe der demercurisierten Rückständen (Probe 3.2). Calcium und Chlorid sind die dominierenden Ionen. Die Säureneutralisationskapazität ist hoch. Beim pH-stat-Test stieg die Calciumkonzentration, verglichen mit der aus dem S4-Test, deutlich an.

### 5.3.1.3 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)

In der Tabelle 78 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von der dritten Probe mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 78: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.4) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests

3.4		Demercurisierte Rückstände		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		6,92	4,24	6,72
Leitfähigkeit	µS/cm	3940	8930	88400
Natrium	mg/l	314	345	8250
Kalium	mg/l	42,2	54,6	703
Calcium	mg/l	408	1410	8510
Magnesium	mg/l	12,7	28,9	386
Blei	mg/l	n.a.	n.a.	36,4
Chlorid	mg/l	765	1040	n.a.
Sulfat	mg/l	425	402	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	3650	n.a.
Hydrogenarbonat	mg/l	1,1	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	8,2	-4,0	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		0,56	

Die Analysenergebnisse für die Eluate des S4-, pH-stat- und BSE-Tests der demercurisierten Rückstände (Probe 3.4) stimmen in der Tendenz mit denen der bisher vorgestellten Ergebnisse der demercurisierten Rückstände (Probe 3.2 und 3.3) überein.

#### 5.3.1.4 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.5)

In der Tabelle 79 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von der vierten Probe mit den demercurisierten Rückständen (Probe 3.5) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 79: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der demercurisierten Rückstände (Probe 3.5) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

3.5		Demercurisierte Rückstände	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		6,62	4,20
Leitfähigkeit	µS/cm	5810	15550
Natrium	mg/l	454	493
Kalium	mg/l	24,7	30,2
Calcium	mg/l	919	2570
Magnesium	mg/l	13,2	236
Chlorid	mg/l	1145	2230
Sulfat	mg/l	1360	1510
Nitrat	mg/l	n.a.	6930
Hydrogenarbonat	mg/l	4,1	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	5,2	-9,6
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		1,16

Die Analysenergebnisse für die Eluate des S4- und pH-stat-Tests dieser demercurisierten Rückstände (Probe 3.5) stimmen in der Tendenz mit denen der bisher vorgestellten Ergebnisse der demercurisierten Rückstände (Probe 3.2, 3.3 und 3.4) überein. Ausnahme ist lediglich, dass im Eluat des S4-Tests der demercurisierten Rückstände (Probe 3.5) die Sulfatkonzentration höher als die von Chlorid ist.

### 5.3.1.5 Scales (Probe 3.6)

In der Tabelle 80 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Scales (Probe 3.6) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 80: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der trockene Scales (Probe 3.6) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

3.6		Trockene Scales	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,88	2,97
Leitfähigkeit	µS/cm	792	3060
Natrium	mg/l	53,3	69,7
Kalium	mg/l	2,9	31,8
Calcium	mg/l	44,5	98,9
Magnesium	mg/l	0,5	1,83
Chlorid	mg/l	87	157
Sulfat	mg/l	48	244
Nitrat	mg/l	n.a.	1390
Hydrogenarbonat	mg/l	60	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	2,3	-52
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		0,143

Die Leitfähigkeit im Eluat des S4-Tests der Scales (Probe 3.6) ist, verglichen zu den der demercurisierten Rückstände (Proben 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5) vergleichsweise niedrig. Die Säureneutralisationskapazität ist mäßig erhöht. Der Ionenbilanzfehler ist beim pH-stat-Test mit -52 % sehr hoch, was bedeutet, dass wichtige kationische Komponenten nicht analysiert wurden.

### 5.3.1.6 Scales (Probe 3.13)

In der Tabelle 81 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate der zweiten Probe mit Scales (Probe 3.13) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 81: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der trockene Scales (Probe 3.13) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

3.13		Trockene Scales	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,69	3,38
Leitfähigkeit	µS/cm	235	13000
Natrium	mg/l	26,4	37,4
Kalium	mg/l	2	6,80
Calcium	mg/l	21,9	257
Magnesium	mg/l	3,2	12,1
Chlorid	mg/l	49,7	316
Sulfat	mg/l	40	41,9
Nitrat	mg/l	n.a.	8660
Hydrogenarbonat	mg/l	26,4	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	2,3	-81
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		1,48

Die elektrische Leitfähigkeit im Eluat des S4-Tests der carbonatischen Scales (Probe 3.13) war vergleichsweise niedrig, es kam nur zu einer mäßigen Elution. Die Säureneutralisationskapazität ist nach 24 h noch sehr hoch. Aus dem zeitlichen Verlauf der Säureneutralisationskapazität, die beispielhaft für die Scalesproben 3.6 und 3.13 in Abbildung 95 dargestellt ist, kann entommen werden, dass die Scales (Probe 3.13) sukzessive durch den Säureangriff aufgelöst wurden. Der Ionenbilanzfehler ist beim pH-stat-Test mit -81 % extrem hoch, was bedeutet, dass bestimmte kationische Komponenten nicht erfasst wurden. Dies ist vergleichbar mit den Scales (Probe 3.6), wo ebenfalls ein merklicher negativer Ionenbilanzfehler auftrat.

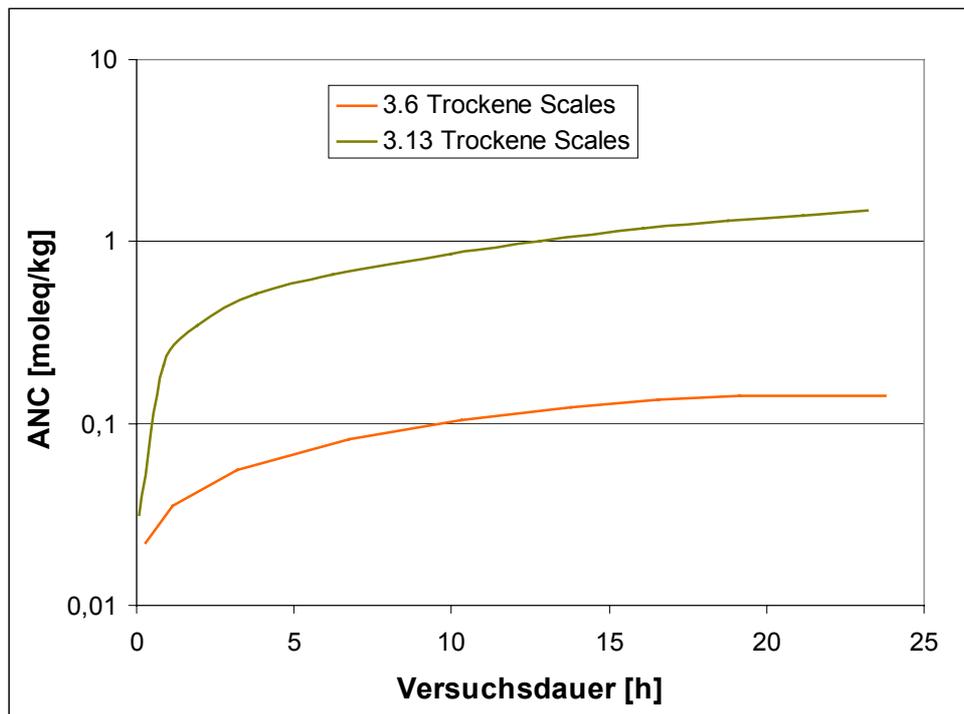


Abbildung 95: Säureneutralisationskapazität ANC als Funktion der Versuchsdauer des pH-stat-Tests mit trockenen Scales (Probe 3.6 und 3.13)

### 5.3.2 Ergebnisse der Säulenversuche

#### 5.3.2.1 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.2)

In der Tabelle 82 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 96 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 82: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen

3.2		Demercurisierte Rückstände		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat
Volumen	ml	82	74	85
pH-Wert		7,37	7,65	7,53
Leitfähigkeit	µS/cm	63400	27600	8400
Natrium	mg/l	9670	3250	693
Kalium	mg/l	539	159	41,5
Calcium	mg/l	5890	2750	1210
Magnesium	mg/l	293	116	32,6
Chlorid	mg/l	25940	9030	2070
Sulfat	mg/l	1510	2130	1770
Hydrogencarbonat	mg/l	1721	74,7	64,6
Ionenbilanzfehler	%	-8	-3,5	5,4

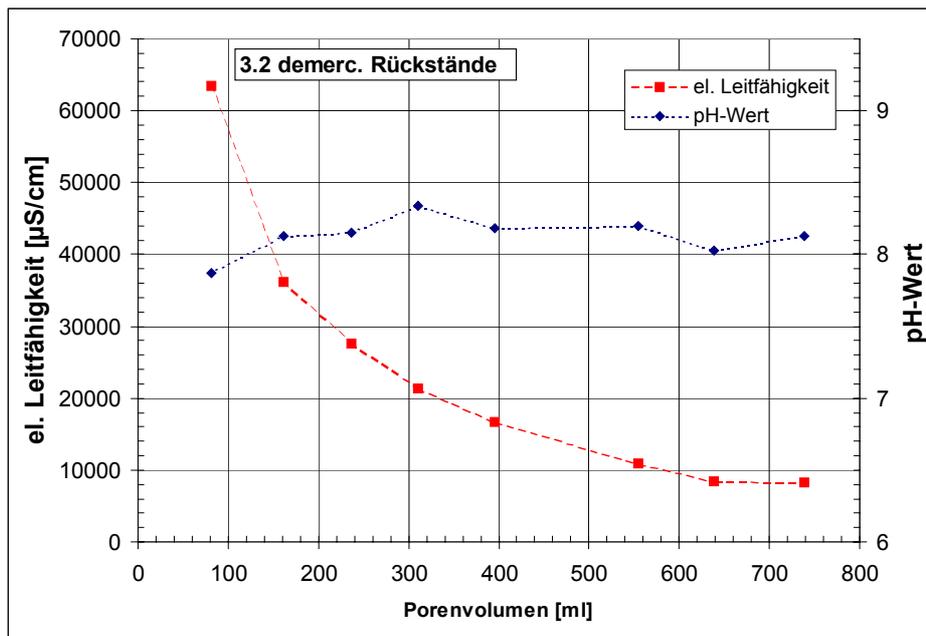


Abbildung 96: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2)

Die elektrische Leitfähigkeit der Eluate des Säulenversuchs mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2) ist in den ersten Eluaten sehr hoch und fällt allmählich bis zum 7. Eluat (650 ml) ab. Ab diesem Stadium kann man von einem annähernd quasi-stationären Zustand ausgehen. Natrium und Chlorid sind die Ionen mit den höchsten Konzentrationen. Im 1. Eluat wurde eine überaus hohe Hydrogencarbonatkonzentration ermittelt.

### 5.3.2.2 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.3)

In der Tabelle 83 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von der weiteren Probe mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 97 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 83: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) aus den durchgeführten Säulenversuchen

3.3		Demercurisierte Rückstände		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 5. Eluat
Volumen	ml	117	163	199
pH-Wert		7,11	6,74	6,61
Leitfähigkeit	µS/cm	38300	7500	3100
Natrium	mg/l	5710	312	37,6
Kalium	mg/l	522	84,9	26
Calcium	mg/l	3060	1290	689
Magnesium	mg/l	624	89,6	23,8
Chlorid	mg/l	12800	1920	515
Sulfat	mg/l	1470	933	871
Hydrogencarbonat	mg/l	76,0	107	18,6
Ionenbilanzfehler	%	8,8	8,4	9,8

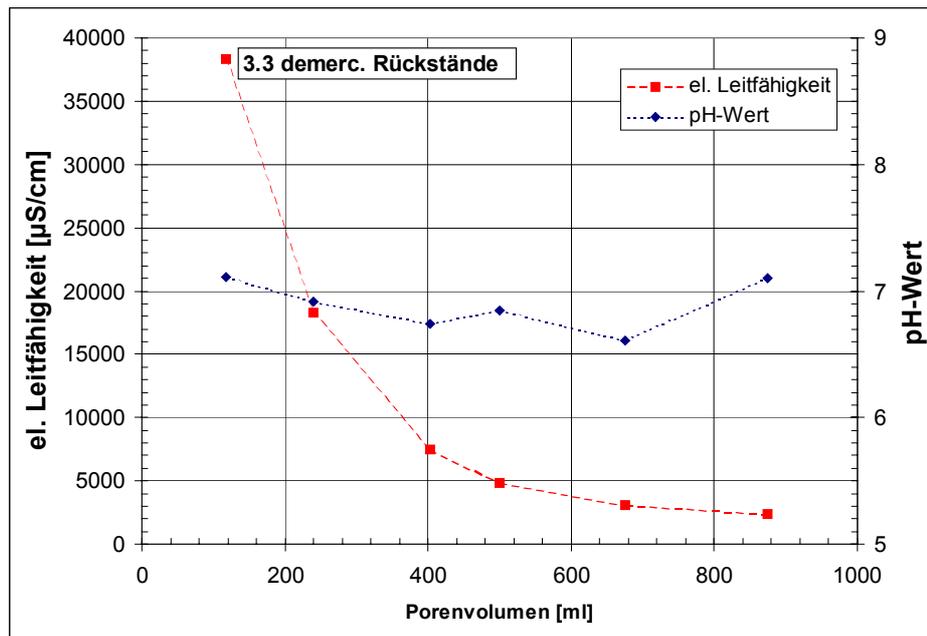


Abbildung 97: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3)

Der Verlauf der Leitfähigkeit im Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.3) ähnelt dem aus dem Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.2). Das 6. Eluat repräsentiert annähernd den quasi-stationären Zustand. Die dort erreichte Leitfähigkeit ist, verglichen mit der im quasi-stationären Zustand bei Probe 3.2, jedoch geringer. Ein weiterer Unterschied besteht in der geringeren Hydrogencarbonatkonzentration im 1. Eluat aus dem Säulenversuch mit der Probe 3.3. Die Ionen mit den höchsten Konzentrationen in den ersten Eluaten sind Natrium und Chlorid. Nachdem deren Konzentration durch Elution abgesunken war, dominierten Calcium und Sulfat.

### 5.3.2.3 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)

In der Tabelle 84 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 98 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 84: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen

3.4		Demercurisierte Rückstände		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	73	146	123
pH-Wert		6,79	6,95	7,32
Leitfähigkeit	µS/cm	62300	8900	1260
Natrium	mg/l	9140	630	7,24
Kalium	mg/l	1080	125	5,92
Calcium	mg/l	6080	1410	252
Magnesium	mg/l	283	32,4	1,81
Chlorid	mg/l	24200	2200	42
Sulfat	mg/l	1310	1130	548
Hydrogencarbonat	mg/l	4,9	30,9	50
Ionenbilanzfehler	%	2,9	9,2	-0,9

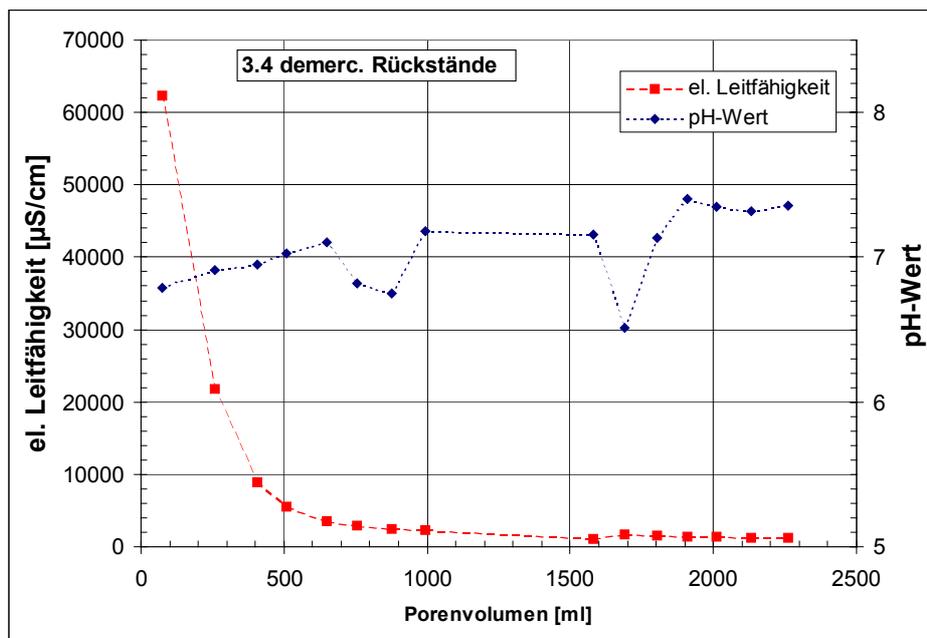


Abbildung 98: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4)

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und die Analysenergebnisse für die Eluate aus dem Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen der Probe 3.4 ist im Wesentlichen analog zum Säulenversuch mit demercurisierten Rückständen der Probe 3.3. Aus der Abbildung 98 ist ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit nach den ersten ausgetauschten Porenvolumina bereits drastisch gesunken ist.

## 5.4 Substrate Kategorie 4 (Rotschlamm aus der Bauxitaufbereitung)

### 5.4.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

#### 5.4.1.1 Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)

In der Tabelle 85 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 85: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests

4.1		Rotschlamm Lauta		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		9,65	4,02	10,41
Leitfähigkeit	µS/cm	854	25000	4880
Natrium	mg/l	213	5510	1140
Kalium	mg/l	1,4	52,0	19,8
Calcium	mg/l	2,4	558	0,978
Magnesium	mg/l	0,1	18,2	0,0522
Chlorid	mg/l	1,3	198	n.a.
Sulfat	mg/l	40	79,0	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	17900	n.a.
Hydrogenarbonat	mg/l	362	n.a.	n.a.
Carbonat	mg/l	63	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	2,9	-4,5	n.b
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		2,11	-
ANC <sub>t t=105h</sub>	moleq/kg	-	2,77	-

Die Eluate aus S4- und BSE-Test von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) waren jeweils alkalisch. Wesentliche Ionen im Eluat des S4-Tests sind Natrium und Carbonat/Hydrogencarbonat. Die sich aus dem pH-stat-Test ergebende Säurekapazität ist sehr hoch. Im Eluat des pH-stat-Tests dominiert ebenfalls Natrium.

#### 5.4.1.2 Rotschlamm Stade (Probe 4.2)

In der Tabelle 86 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 86: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Rotschlamm (Probe 4.2) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

4.2		Rotschlamm Stade		
		S4	pH-stat (pH 4)	pH-stat (pH 7)
pH-Wert		10,8	4,05	6,85
Leitfähigkeit	µS/cm	1870	21600	12570
Natrium	mg/l	413	3070	138
Kalium	mg/l	5,8	38,9	20,3
Calcium	mg/l	1,7	2130	159
Magnesium	mg/l	< 0,1	11,4	5,60
Chlorid	mg/l	1,3	46,7	22,5
Sulfat	mg/l	323	427	363
Nitrat	mg/l	n.a.	14800	7020
Hydrogenarbonat	mg/l	56	n.a.	16,8
Carbonat	mg/l	221	n.a.	-
Ionenbilanzfehler	%	9,6	-1,5	2,5
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg		2,31	0,63

Das Eluat des S4-Tests von Rotschlamm Stade (Probe 4.2) war etwas stärker alkalisch als das von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1). Neben Natrium und Carbonat/Hydrogencarbonat war im Eluat des S4-Tests auch Sulfat mit einer erhöhten Konzentration vorhanden, die Calciumkonzentration war niedrig. Die beiden durchgeführten pH-stat-Tests lieferten hohe Säureneutralisationskapazitäten. In den pH-stat-Tests kam es zu einer deutlichen Mobilisierung von Calcium.

#### 5.4.2 Ergebnisse der Säulenversuche - Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)

In der Tabelle 87 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 99 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 87: Ergebnisse der Eluatanalysen von Rotschlamm (Probe 4.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen

4.1		Rotschlamm Lauta			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	330	158	150	148
pH-Wert		10,30	10,46	10,36	10,17
Leitfähigkeit	µS/cm	3460	1910	920	630
Natrium	mg/l	782	495	206	139
Kalium	mg/l	10,3	4,04	< 2	< 2
Calcium	mg/l	0,32	0,70	0,67	0,093
Magnesium	mg/l	0,089	0,034	0,021	< 0,01
Chlorid	mg/l	57,3	2,95	1,7	< 5
Sulfat	mg/l	398	46,5	27,9	34
Carbonat	mg/l	696	350	271	73,5
Ionenbilanzfehler	%	-15,8	9,3	8,4	1,7

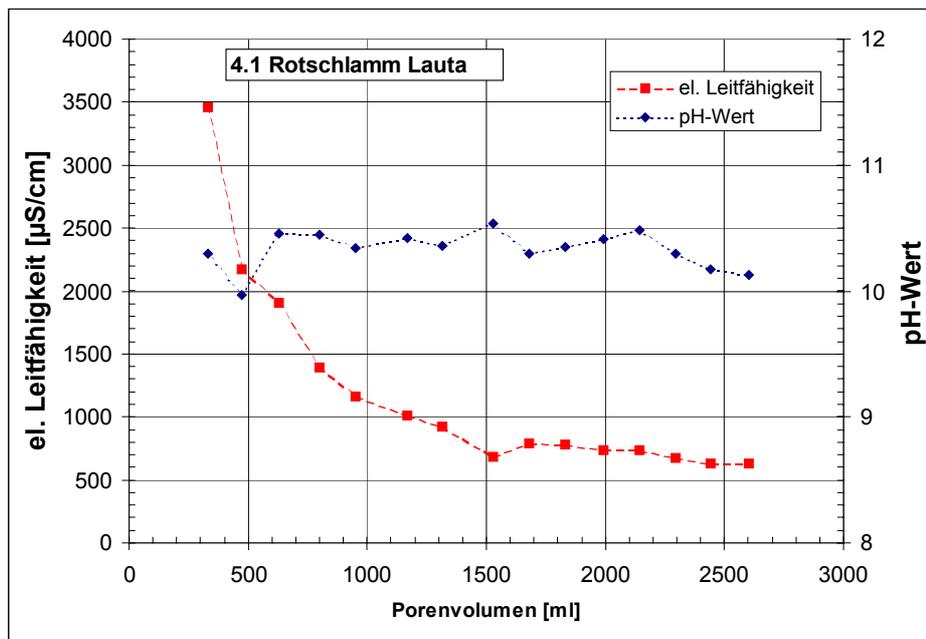


Abbildung 99: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)

Die Eluate aus dem Säulenversuch mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) waren alkalisch und es konnte während des Säulenversuchs kein pH-Rückgang festgestellt werden. Nach dem 8. Eluat (1500 ml) wurde annähernd ein quasi-stationärer Zustand erreicht. Natrium sowie Carbonat sind die Ionen mit den höchsten Konzentrationen in den Eluaten.

## 5.5 Substrate Kategorie 5 (Tailings aus der Uranerzaufbereitung)

### 5.5.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

#### 5.5.1.1 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)

In der Tabelle 88 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 88: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten S4-, pH-stat- und BSE-Tests

5.1		Schluffige Tailings					
		S4	S4 1. Kaskade	S4 2. Kaskade	S4 3. Kaskade	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		8,53	7,37	7,42	7,44	4,88	7,3
Leitfähigkeit	µS/cm	1045	1399	232	120	22000	12300
Natrium	mg/l	225	173	17,6	4,04	173	2270
Kalium	mg/l	1,2	3,71	< 2	< 2	12,8	23,8
Calcium	mg/l	75,8	144	25,9	16,0	4000	367
Magnesium	mg/l	7,9	20,3	3,34	2,04	1720	601
Chlorid	mg/l	7	16,5	< 5	< 5	24,6	n.a.
Sulfat	mg/l	550	694	91,0	27,0	617	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	22370	n.a.
Hydrogen- carbonat	mg/l	112	21,0	23,7	29,5	< 2,5	n.a.
Ionenbilanz- fehler	%	3,0	3,8	1,1	4,3	-3,5	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	-	-	-	2,78	-

Das Eluat des S4-Tests mit den schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) war leicht alkalisch und zeigte eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Die Ionen Natrium und Sulfat dominieren, daneben wurde auch eine erhöhte Konzentration an Hydrogencarbonat festgestellt. Während der Lagerzeit zwischen der Durchführung des ersten S4-Tests und des S4-Kaskadentests kam es zu einer teilweisen Austrocknung der Tailings. Aus diesem Grund wurden in den Eluaten des S4-Kaskadentests niedrigere pH-Werte und Hydrogencarbonatkonzentrationen festgestellt. Das Verhältnis der Natrium zur Calciumkonzentration ist im Eluat des BSE-Tests mit geringerem Wasser-/Feststoffverhältnis größer als in den Eluaten des S4-Tests. Die im pH-stat-Test ermittelte

Säureneutralisationskapazität ist sehr groß. Es kam zu einer deutlichen Mobilisierung von Calcium und Magnesium.

### 5.5.1.2 Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

In der Tabelle 89 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate der sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) aus S4- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. Auf die Durchführung eines pH-stat-Tests wurde wegen des sauren pH-Werts der Eluate aus den S4- und BSE-Tests verzichtet.

Tabelle 89: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der sandigen Tailings (Probe 5.2) aus den durchgeführten S4-, und BSE-Tests

5.2		Sandige Tailings	
		S4	BSE
pH-Wert		2,6	2,23
Leitfähigkeit	µS/cm	3380	22300
Natrium	mg/l	6,1	2,98
Kalium	mg/l	1,7	1,38
Calcium	mg/l	532	516
Magnesium	mg/l	47,3	1670
Chlorid	mg/l	1,8	n.a.
Sulfat	mg/l	3290	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.
Hydrogenarbonat	mg/l	< 2,5	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-38	n.b.

Die Eluate des S4- und BSE-Tests mit den sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) waren stark sauer (pH-Wert < 3), was zu einer deutlichen Mobilisierung von ansonsten schwerlöslichen Elementen führte. Die elektrischen Leitfähigkeiten waren entsprechend hoch. Bemerkenswert ist, dass das Eluat des BSE-Tests etwa 3 mal mehr Magnesium als Calcium lieferte, während es im Eluat S4-Test rund 10 mal weniger waren. Im Eluat des S4-Tests dominierte bei den Anionen Sulfat. Der große Ionenbilanzfehler von -38 % weist darauf hin, dass wichtige kationische Komponenten nicht analysiert wurden. Im Rahmen der Präparation im Labor konnte festgestellt werden, dass das Eluat sehr reich an Eisen war.

### 5.5.1.3 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.3)

In der Tabelle 90 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24°h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 90: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

5.3		schluffige Tailings	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		9,08	4,38
Leitfähigkeit	µS/cm	1300	37200
Natrium	mg/l	189	189
Kalium	mg/l	2,9	25,4
Calcium	mg/l	80,1	5380
Magnesium	mg/l	25,1	2700
Chlorid	mg/l	7,32	21,4
Sulfat	mg/l	417	697
Nitrat	mg/l	n.a.	27500
Hydrogenarbonat	mg/l	18	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	22,2	4,3
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	4,14
ANC <sub>t</sub> t=48h	moleq/kg	-	4,56

Die Resultate der Eluatanalysen der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) sind ähnlich wie die der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1). Ein deutlicher Unterschied ist die höhere Säureneutralisationskapazität ANC<sub>24</sub>, die sich in einer höheren Leitfähigkeit und höhern Calcium und Magnesiumkonzentrationen im Eluat des pH-stat-Tests widerspiegelt.

#### 5.5.1.4 Schluffige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.4)

In der Tabelle 91 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate der schluffigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.4) aus S4-, pH-stat- und BSE-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 91: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate der schluffigen Tailings (Probe 5.4) aus den durchgeführten S4-, pH-stat und BSE-Tests

5.4		Schluffige Tailings		
		S4	pH-stat (pH 4)	BSE
pH-Wert		6,0	4,07	4,06
Leitfähigkeit	μS/cm	1988	2500	2300
Natrium	mg/l	5,6	6,56	21,7
Kalium	mg/l	3,1	5,75	12,2
Calcium	mg/l	576	652	511
Magnesium	mg/l	4,9	3,38	15
Chlorid	mg/l	1,23	< 5	n.a.
Sulfat	mg/l	1440	1420	n.a.
Nitrat	mg/l	n.a.	230	n.a.
Hydrogenarbonat	mg/l	11,1	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	-0,97	0,1	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,028	-

Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten des S4- und BSE-Tests der schluffigen Tailings (Dresden-Coschütz) unterscheiden sich trotz des unterschiedlichen Wasser-/Feststoffverhältnisses beim Eluatansatz nicht wesentlich. Im Eluat des S4-Tests dominieren Calcium und Sulfat. Die aus dem pH-stat-Test ermittelte Säureneutralisationskapazität ist sehr gering. Dies ist ein großer Unterschied zu den schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1 und 5.3). In Abbildung 100 wird der zeitliche Verlauf der Säureneutralisationskapazität beider Proben verglichen.

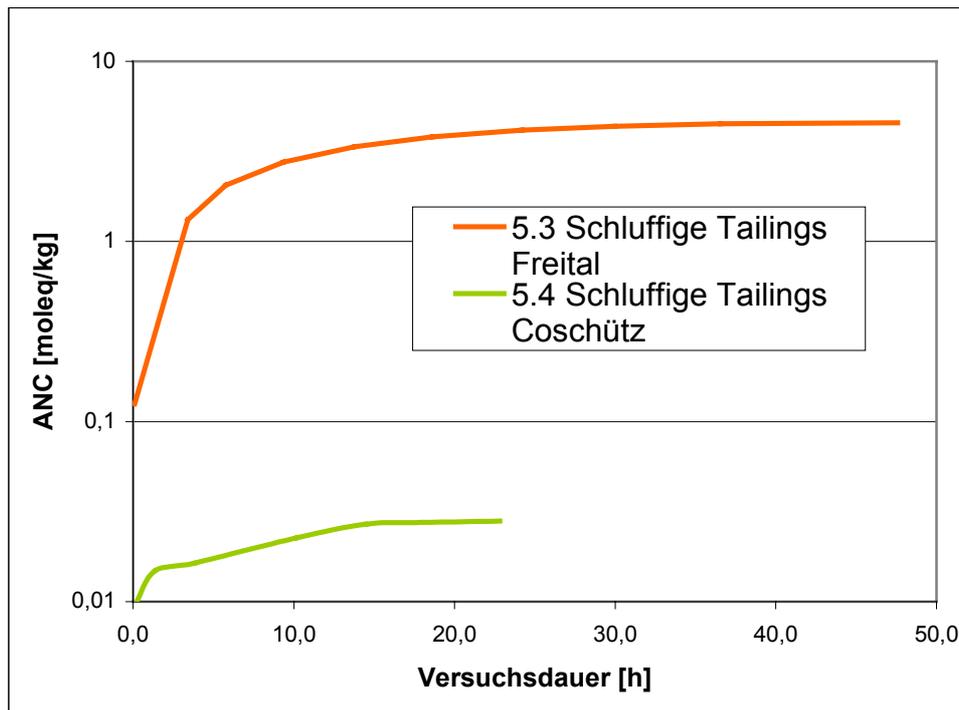


Abbildung 100: Verlauf der Säureneutralisationskapazität in den pH-stat-Tests mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.3) und Dresden Coschütz (Probe 5.4)

## 5.5.2 Ergebnisse der Säulenversuche

### 5.5.2.1 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)

In der Tabelle 92 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 101 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 92: Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen

5.1		Schluffige Tailings			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 19. Eluat
Volumen	ml	208	235	286	304
pH-Wert		7,98	8,03	8,01	7,95
Leitfähigkeit	µS/cm	13300	4700	1520	260
Natrium	mg/l	107	646	39,7	2,42
Kalium	mg/l	24,4	20,7	8,45	4,71
Calcium	mg/l	146	485	299	35,2
Magnesium	mg/l	3,87	75,1	9,94	5,97
Chlorid	mg/l	11	13,6	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	522	2845	855	69
Hydrogencarbonat	mg/l	70,0	64,4	71,5	80,5
Ionenbilanzfehler	%	2,2	-1,4	-3,6	-5,4

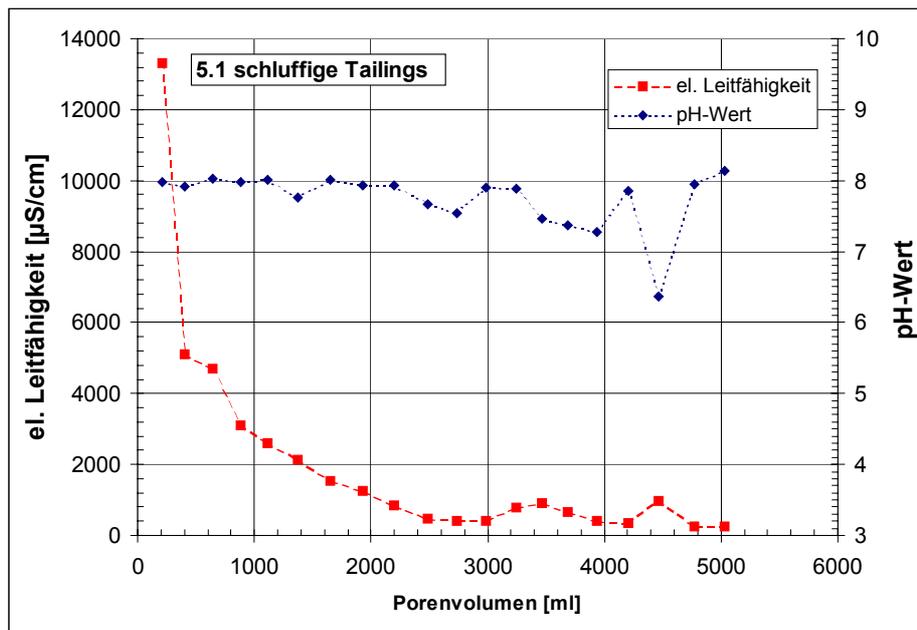


Abbildung 101: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1)

Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten im Säulenversuch mit schluffigen Tailings (Probe 5.1) nahm zunächst bis zum 4. Eluat stark ab. Man kann jedoch erst ab etwa dem 10. Eluat von einem annähernd quasi-stationären Zustand sprechen. Auffällig ist, dass insbesondere die Hydrogencarbonatkonzentration konstant bleibt. Dies kann erklären,

dass nach dem Erreichen eines quasi-stationären Zustands immer noch eine deutliche Elution von U-238 stattfand.

### 5.5.2.2 Sandige Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

In der Tabelle 93 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von sandigen Tailings aus Dresden-Coschütz (Probe 5.2) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 99 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 93: Ergebnisse der Eluatanalysen von sandigen Tailings (Probe 5.2) aus den durchgeführten Säulenversuchen

5.2		Sandige Tailings		
		SV 1. Eluat	SV 4. Eluat	SV 9. Eluat
Volumen	ml	254	308	336
pH-Wert		2,31	2,77	3,48
Leitfähigkeit	µS/cm	17400	5400	2450
Natrium	mg/l	3,06	0,40	3,28
Kalium	mg/l	10,3	< 2	< 2
Calcium	mg/l	549	565	596
Magnesium	mg/l	1020	71,2	1,07
Aluminium	mg/l	2580	239	3,07
Eisen	mg/l	12300	792	44,9
Chlorid	mg/l	< 20	< 10	< 10
Sulfat	mg/l	40190	4820	1720
Hydrogencarbonat	mg/l	n.a.	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	0,4	-5,1	-5,3

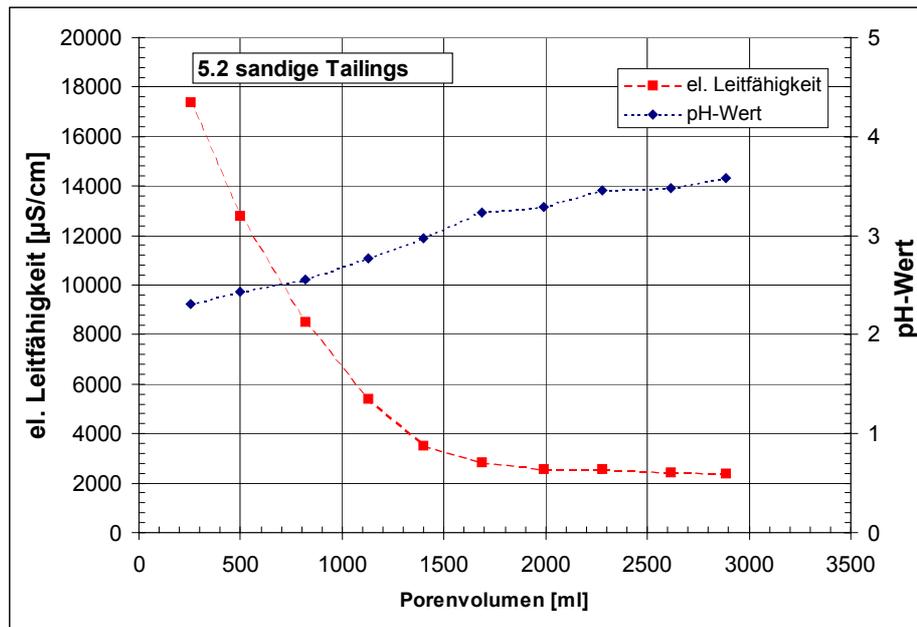


Abbildung 102: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit sauren Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2)

In den Eluaten im Säulenversuch mit sandigen Tailings Dresden-Coschütz (Probe 5.2) wurden hohe Leitfähigkeiten gemessen. Diese nahmen in den ersten 5 Eluaten stark ab, allerdings wurde ein annähernd quasi-stationärer Zustand erst ab etwa dem 7. Eluat erreicht. Mit der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, stieg der pH-Wert an. Um eine ausgeglichene Ionenbilanz zu erzielen, wurden auch weitere Kationen (Eisen und Aluminium) analysiert und in hohen Konzentrationen gemessen. Bei den Anionen war Sulfat dominierend. Im Fortgang des Säulenversuchs wurde bei den meisten Ionen ein starker Rückgang der Konzentrationen, insbesondere beim Eisen, festgestellt. Auffällig ist, dass die sich die Calciumkonzentration nicht änderte.

## 5.6 Substrate Kategorie 6 (Wasseraufbereitung)

### 5.6.1 Ergebnisse der S4-, pH-stat und BSE-Tests

#### 5.6.1.1 Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1)

In der Tabelle 94 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate von Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 94: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filterkieses Wasserwerk 1 (Probe 6.1) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.1		Filterkies Wasserwerk 1	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,27	2,98
Leitfähigkeit	µS/cm	1078	3170
Natrium	mg/l	6,7	3,88
Kalium	mg/l	1,3	51,2
Calcium	mg/l	17,2	414
Magnesium	mg/l	1	10,7
Chlorid	mg/l	1,6	48,6
Sulfat	mg/l	21,6	16,0
Nitrat	mg/l	n.a.	1500
Hydrogencarbonat	mg/l	18,7	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	23	-3,7
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,19

Das Eluat des S4-Tests vom Filterkies Wasserwerk 1 (Probe 6.1) zeigt keine auffällig hohen Ionenkonzentrationen. Der positive Ionenbilanzfehler deutet auf die Nichtberücksichtigung einer anionischen Komponente hin. Der pH-stat-Test führte bei mittlerer Säureneutralisationskapazität zur Mobilisierung von Calcium. Dass sich Calcium und Radium chemisch sehr ähnlich verhalten, korrespondiert mit der erhöhten Freisetzung von Ra-226 und Ra-228 im pH-stat-Test.

#### 5.6.1.2 Wasserwerksfilterkies (Probe 6.3)

In der Tabelle 95 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate vom Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 95: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate von Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.3		Filterkies Wasserwerk 2, Filter A		
		S4	pH-stat (pH 4)	pH-stat (pH 5)
pH-Wert		7,21	4,12	5,08
Leitfähigkeit	µS/cm	405	7690	4850
Natrium	mg/l	6,9	29,9	14,0
Kalium	mg/l	1,3	35,2	10,4
Calcium	mg/l	77,9	1300	890
Magnesium	mg/l	2,8	33,7	27,8
Chlorid	mg/l	1,9	41,0	< 5
Sulfat	mg/l	71	41,0	64,0
Nitrat	mg/l	n.a.	4940	2700
Hydrogencarbonat	mg/l	102	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	16	-7,8	1,7
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,69	0,42

Die höchsten Konzentrationen im Eluat des S4-Tests vom Filterkies Wasserwerk 2, Filter A (Probe 6.3) wiesen Calcium, Sulfat und Hydrogencarbonat auf. Der Ionenbilanzfehler deutet auf das Fehlen einer anionischen Komponente in der Analyse hin. Die Säureneutralisationskapazität aus den pH-stat-Tests bei pH-Wert 5 und pH-Wert 4 belegen zusammen mit den erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten einen Säureangriff. Wie bei Probe 6.1 ist auch hier die Mobilisierung von Calcium am stärksten.

### 5.6.1.3 Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

In der Tabelle 96 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate vom rückgespülten Filterkies Wasserwerk 2 Filter B (Probe 6.6) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 96: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.6		Filterkies WW 2, Filter B	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		6,9	4,39
Leitfähigkeit	µS/cm	349	5250
Natrium	mg/l	8,9	10,3
Kalium	mg/l	3,2	10,3
Calcium	mg/l	54,3	947
Magnesium	mg/l	3,9	33,7
Chlorid	mg/l	5,84	7,3
Sulfat	mg/l	62,6	30,0
Nitrat	mg/l	n.a.	n.a.
Hydrogencarbonat	mg/l	47	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	22	n.b.
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,56

Die Resultate der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies Wasserwerk 2 Filter B (Probe 6.6) entsprechen qualitativ denen der bereits vorgestellten Filterkiesproben (6.1 und 6.3).

#### 5.6.1.4 Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7)

In der Tabelle 97 werden pH-Wert, Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate vom Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>h</sup> (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 97: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Wasserwerkfilterkieses (Probe 6.7) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.7		Filterkies Wasserwerk 5	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,1	4,04
Leitfähigkeit	µS/cm	185	7120
Natrium	mg/l	11,6	21,2
Kalium	mg/l	1	50,7
Calcium	mg/l	25,5	1430
Magnesium	mg/l	1,1	34,6
Chlorid	mg/l	2,91	64,1
Sulfat	mg/l	29,3	< 10
Nitrat	mg/l	n.a.	4290
Hydrogencarbonat	mg/l	48,8	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	12	3,7
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	0,58

Die Resultate der S4- und pH-stat-Tests mit Filterkies Wasserwerk 5 (Probe 6.7) entsprechen qualitativ denen der bereits vorgestellten Filterkiesproben (6.1, 6.3 und 6.6).

#### 5.6.1.5 Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9)

In der Tabelle 98 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate vom Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 98: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate des Filtrolits Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.9		Filtrolit Wasserwerk 7	
		S4	pH-stat (pH 4)
pH-Wert		7,7	4,2
Leitfähigkeit	µS/cm	220	11540
Natrium	mg/l	14,1	155
Kalium	mg/l	4,5	165
Calcium	mg/l	12,9	2180
Magnesium	mg/l	1,4	71,3
Chlorid	mg/l	1,37	17,2
Sulfat	mg/l	22,1	117
Nitrat	mg/l	n.a.	7750
Hydrogencarbonat	mg/l	52	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	4,9	-0,9
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	1,39

Die Resultate der S4- und pH-stat-Tests mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) entsprechen qualitativ denen der bereits vorgestellten Filterkiesproben (6.1, 6.3, 6.6 und 6.9). Hervorzuheben ist jedoch die sehr hohe Säureneutralisationskapazität und die daraus resultierende starke Freisetzung von Calcium im pH-stat-Test.

#### 5.6.1.6 Immobilisat der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11)

In der Tabelle 99 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Eluate Immobilisat der Grubenwasserbehandlung des ehemaligen Uranbergbaus (Probe 6.11) aus S4- und pH-stat-Test dargestellt. Des Weiteren werden der Ionenbilanzfehler und beim pH-stat-Test die Säureneutralisationskapazität nach 24<sup>o</sup>h (ANC<sub>24</sub>) angegeben.

Tabelle 99: Ergebnisse der Hauptionenanalysen der Eluate eines Immobilisats der Grubenwasserbehandlung (Probe 6.11) aus den durchgeführten S4- und pH-stat-Tests

6.11		Immobilisat der Grubenwasserbehandlung		
		S4	pH-stat (pH 4)	pH-stat (pH 7)
pH-Wert		11,8	4,07	7,11
Leitfähigkeit	µS/cm	4400	56300	30000
Natrium	mg/l	141	171	128
Kalium	mg/l	47,7	122	68,6
Calcium	mg/l	418	14300	8110
Magnesium	mg/l	0,02	1390	347
Chlorid	mg/l	71	103	82,2
Sulfat	mg/l	263	1095	2040
Nitrat	mg/l	n.a.	49500	20900
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	n.a.	281
Carbonat	mg/l	4,8	n.a.	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	57	0,9	14,7
ANC <sub>24</sub>	moleq/kg	-	6,29	3,76

Das Eluat des S4-Tests vom Immobilisat der Grubenwasserbehandlung (Probe 6.11) war stark alkalisch, worauf auch die erhöhte elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Die Säureneutralisationskapazität ist, wie zu erwarten, sehr groß. In den Eluaten des pH-stat-Tests wurde eine Freisetzung von Calcium und Magnesium beobachtet. Bei pH-Wert von 7 wurde eine erhöhte Hydrogencarbonatkonzentration festgestellt.

## 5.6.2 Ergebnisse der Säulenversuche

### 5.6.2.1 Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

In der Tabelle 100 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 103 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 100: Ergebnisse der Eluatanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen

6.6		Filterkies Wasserwerk 2, Filter B		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	250	270	268
pH-Wert		7,20	7,71	7,74
Leitfähigkeit	µS/cm	2100	960	270
Natrium	mg/l	40,5	17,5	4,37
Kalium	mg/l	9,15	4,90	3,11
Calcium	mg/l	361	159	45,8
Magnesium	mg/l	25,7	10,2	3,20
Chlorid	mg/l	14,9	31,7	6,0
Sulfat	mg/l	304	180	39,0
Hydrogencarbonat	mg/l	55	117	120
Ionenbilanzfehler	%	48,6	19,1	-2,3

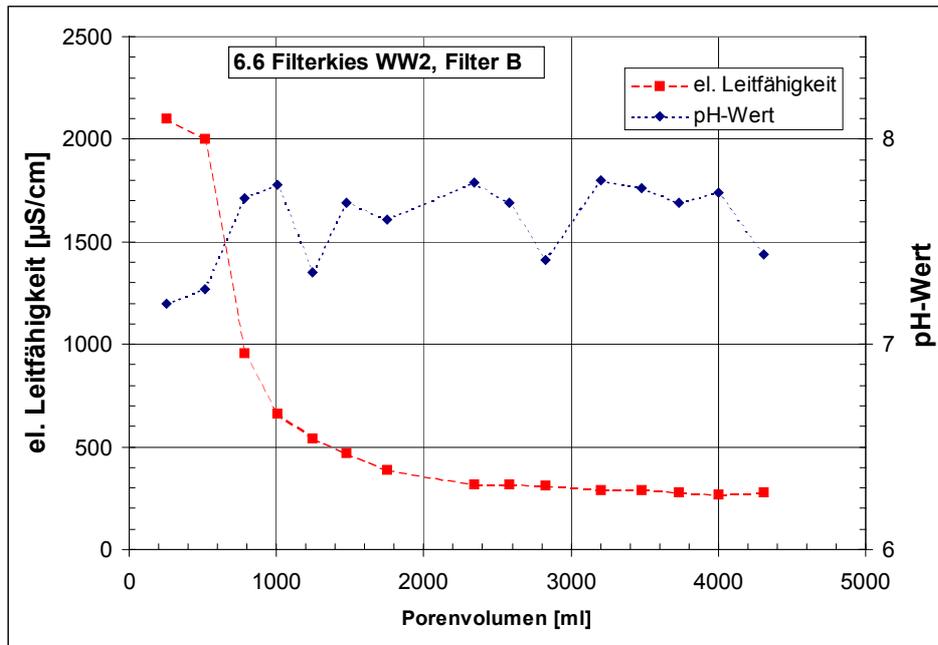


Abbildung 103: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit rückgespültem Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

Die elektrische Leitfähigkeit nahm in den Eluaten des Säulenversuchs mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) im Verlauf des Säulenversuchs deutlich ab, wobei etwa ab dem 8. Eluat annähernd von quasi-stationären Bedingungen ausgegangen werden kann. Auffällig ist, dass die Hydrogencarbonatkonzentration auch in Eluaten aus einer späteren Phase des Säulenversuchs auf einem erhöhten Niveau verbleibt.

### 5.6.2.2 Filtrolit Wasserwerk 9 (Probe 6.9)

In der Tabelle 101 werden pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Massenkonzentrationen der Hauptionen der Säulenversuchseluate von Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) dargestellt. Des Weiteren wird der Ionenbilanzfehler angegeben. In Abbildung 99 wird der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den Eluaten des Säulenversuchs dargestellt.

Tabelle 101: Ergebnisse der Eluatanalysen Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9) aus den durchgeführten Säulenversuchen

6.9		Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9)		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat
Volumen	ml	221	207	205
pH-Wert		7,54	7,77	8,11
Leitfähigkeit	µS/cm	382	250	230
Natrium	mg/l	30,0	24,1	21,3
Kalium	mg/l	21,1	15,7	14,1
Calcium	mg/l	21,0	13,3	11,6
Magnesium	mg/l	4,53	2,79	2,39
Chlorid	mg/l	13,4	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	76	28	23
Hydrogencarbonat	mg/l	74,9	101	89,1
Ionenbilanzfehler	%	1,2	2,4	3,1

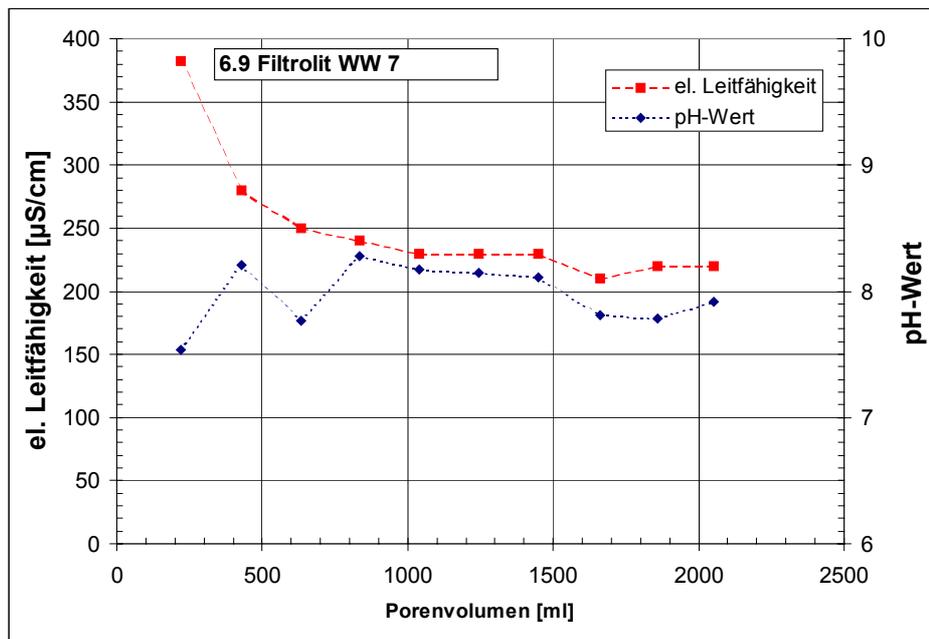


Abbildung 104: Verlauf von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit beim Säulenversuch mit Filtrolit Wasserwerk 7 (Probe 6.9)

Die Eluate des Filtrolits Wasserwerk 7 (Probe 6.9) wiesen keine besonders hohen elektrischen Leitfähigkeiten und Ionenkonzentrationen auf. Wie bei Filterkies (Probe 6.6) war auch hier die Hydrogencarbonatkonzentration während des Säulenversuchs gleichbleibend hoch.

## 6 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

### 6.1 Durchgeführte Arbeiten und Analysen

Das Vorhabens StSch 4552 "*Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser*" ist als Machbarkeitsstudie angelegt. Das Ziel dieser Studie war, Basisdaten für die Freisetzbarkeit von Radionukliden aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in das Grund- und Oberflächenwasser zu ermitteln. Es wurde untersucht, ob die derzeit üblichen Standardverfahren zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und verunreinigten Böden auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV geeignet sind.

Für das Vorhaben wurden Substrate aus folgenden 6 Kategorien zu untersuchen:

1. Schlacken aus der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie, insbesondere Hochofenschlacken und Schlacken der KupferschiefERVERHÜTTUNG,
2. Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung bei der Primärverhüttung in Roheisen- und Nichteisenmetallurgie,
3. Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas,
4. Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit,
5. Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen und
6. Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung.

Als Elutionsverfahren wurden der S4, pH-stat- und BSE-Test sowie Säulenversuche eingesetzt. Für die Untersuchung der gewonnenen Eluate wurden Radionuklidanalysen und konventionelle chemische Analysen angewendet. In der Tabelle 102 sind die für jedes Substrat durchgeführten Elutionen und Analysen aufgeführt.

Tabelle 102: Pro Substrat hergestellte Eluate und durchgeführte Analysen

Nr.	Substrat	S4-Test	pH-stat-Test	BSE	Säulenversuch	Analyse Radionuklide	Analyse Ionen
1.1	Nickelschlacke	1	1	-	-	2	2
1.2	Kupferschlacke	1	1	-	1	7	6
1.3	Altsande Zinnerzaufbereitung	1	2	-	1	6	3
1.8	Graugussschlacke	1	1		-	2	2
1.10	Phosphorschlacke	1	2	1	1	8	7
2.5	Theisenschlamm	1	1	1	1	9	7
2.9	Gichtschlamm Stahlwerk B	1	1	-	1	6	5
2.13	Sinterstaub Stahlwerk C	1	1	-	1	7	5
2.14	Gichtschlamm Stahlwerk D	4	1	-	1	9	8
2.15	Sinterstaub Stahlwerk D	1	1	1	1	8	6
3.2	demerc. Rückstände 1	1	1	1	1	7	6
3.3	demerc. Rückstände 2	1	1	-	1	6	5
3.4	demerc. Rückstände 3	1	1	1	1	8	6
3.5	demerc. Rückstände 4	1	1	-		2	2
3.6	trockene Scales 1	1	1	-		2	2
3.13	trockene Scales 2	1	1	-		2	2
4.1	Rotschlamm Lauta	1	1	1	1	7	6
4.2	Rotschlamm Stade	1	2	-		3	3
5.1	schluffige Tailings Freital 1	4	1	1	1	11	10
5.2	sandige Tailings Dresden-Coschütz	1	-	1	1	6	5
5.3	schluffige Tailings Freital 2	1	1	-		2	2
5.4	schluffige Tailings Dresden-Coschütz	1	1	1		3	3
6.1	Filterkies Wasserwerk 1	1	1	-		2	2
6.3	Filterkies, Wasserwerk 2, Filter A	1	2	-		3	3
6.6	rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B	1	1	-	1	7	5
6.7	Filterkies Wasserwerk 5	1	1	-		2	2
6.9	Filtrolit Wasserwerk 7	1	1	-	1	6	5
6.11	Immobilisat Grubenwasserbehandl. ehem. Uranbergbau	1	2	-		3	3
	<b>Summe:</b>	34	32	9	16	146	123

Aus den in der Tabelle 102 aufgeführten Analysezahlen geht hervor, dass nunmehr ein verhältnismäßig großer Datenpool zur Freisetzung von natürlichen Radionukliden aus NORM zur Verfügung steht.

## 6.2 Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-, BSE- und pH-stat-Tests

In der vorliegenden Arbeit werden die Vor- und Nachteile sowie die Gemeinsamkeiten von S4-, BSE- und pH-stat-Tests herausgearbeitet und für die einzelnen Substrate Diskussionen hinsichtlich der Radionuklidfreisetzung geführt. Um diese Ergebnisse überblicksmäßig zu erfassen und um gleichzeitig trotz gewisser Unterschiede im Detail ein allgemeines Fazit ziehen zu können, ist in den Abbildungen 105 - 107 für U-238, Ra-226 und Pb-210 die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für jedes Elutionsverfahren in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

### Fazit U-238

- Wegen des Säureangriffs liefert der pH-stat-Test für jedes ausgewählte Substrat eine auswertbare U-238-Eluatkonzentration (bei einigen Tailingsproben wurde wegen des niedrigen pH-Werts kein pH-stat-Test durchgeführt).
- Bis auf wenige Ausnahmen liefert der pH-stat-Test auch die höchsten U-238-Konzentrationen für das jeweilige Substrat.
- In der überwiegenden Mehrzahl der Substrate liefert auch der S4-Test messbare U-238-Konzentrationen, die jedoch in der Regel kleiner als die des pH-stat-Tests sind.
- Beim BSE-Test wurden nur für wenige Substrate messbare U-238-Konzentrationen erhalten. Dies liegt in der Natur der Methode, da in dem BSE-Test nur sehr geringe Eluatmengen zur Verfügung stehen, die letztlich zu nicht akzeptabel geringen Nachweisgrenzen führen.
- Ob in der Tendenz der BSE-Test eher mit dem S4- oder dem pH-stat-Test zu vergleichen ist, konnte nicht belegt werden. In den Fällen, wo alle 3 Verfahren auswertbare Eluatkonzentrationen hervorbrachten, führten bis auf Probe 3.4 alle 3 Elutionsverfahren zu übereinstimmenden Ergebnissen hinsichtlich der U-238-Freisetzung.

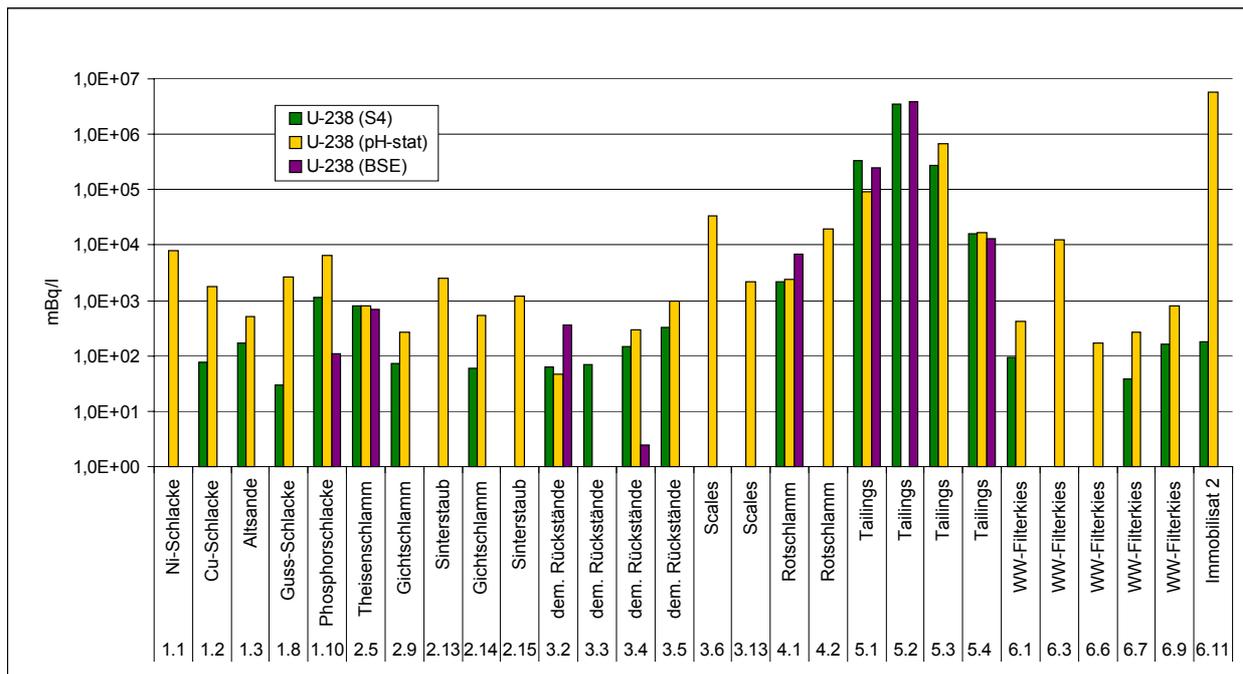


Abbildung 105: Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für U-238.

### Fazit Ra-226

- Wegen des Säureangriffs liefert der pH-stat-Test (bis auf Probe 2.15) für jedes ausgewählte Substrat eine auswertbare Ra-226-Eluatkonzentration.
- Bis auf 2 Ausnahmen liefert der pH-stat-Test auch die teils signifikant höheren Ra-226-Konzentrationen für das jeweilige Substrat.
- In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle liefert auch der S4-Test messbare Ra-226-Konzentrationen, die jedoch in der Regel deutlich kleiner als die des pH-stat-Tests sind.
- Beim BSE-Test wurden nur für wenige Substrate messbare Ra-226-Konzentrationen erhalten. Dies liegt in der Natur der Methode, da in dem BSE-Test nur sehr geringe Eluatmengen zur Verfügung stehen, die letztlich zu nicht akzeptabel geringen Nachweisgrenzen führen.
- Ob in der Tendenz der BSE-Test eher mit dem S4- oder dem pH-stat-Test zu vergleichen ist, konnte nicht belegt werden. In den Fällen, wo alle 3 Verfahren auswertbare Eluaten hervorbrachten, führten alle 3 Elutionsverfahren zu übereinstimmenden Ergebnissen hinsichtlich der Ra-226-Freisetzung.

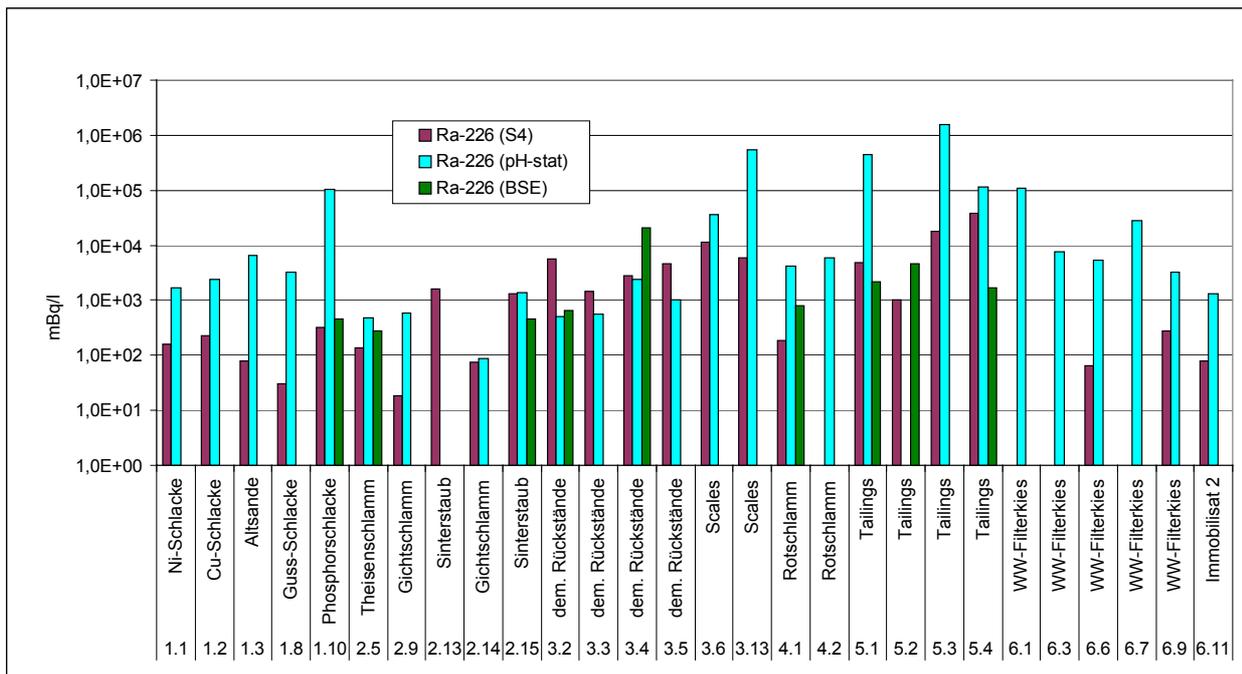


Abbildung 106: Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für Ra-226.

### Fazit Pb-210

- Wegen des Säureangriffs liefert der pH-stat-Test bis auf wenige Ausnahmen für jedes ausgewählte Substrat eine auswertbare Pb-210-Eluatkonzentration
- Bis auf eine Ausnahme liefert der pH-stat-Test auch die teils signifikant höheren Pb-210-Konzentrationen für das jeweilige Substrat.
- In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle aber deutlich weniger als bei U-238 und Ra-226 liefert auch der S4-Test messbare Ra-226-Konzentrationen, die jedoch in der Regel deutlich kleiner als die des pH-stat-Tests sind.
- Beim BSE-Test wurden nur für 2 Substrate messbare Pb-210-Konzentrationen erhalten. Dies liegt in der Natur der Methode, da in dem BSE-Test nur sehr geringe Eluatmengen zur Verfügung stehen, die letztlich zu nicht akzeptabel geringen Nachweisgrenzen führen.
- Ob in der Tendenz der BSE-Test eher mit dem S4- oder dem pH-stat-Test zu vergleichen ist, konnte anhand von 2 zu vergleichenden Ergebnissen nicht belegt werden.

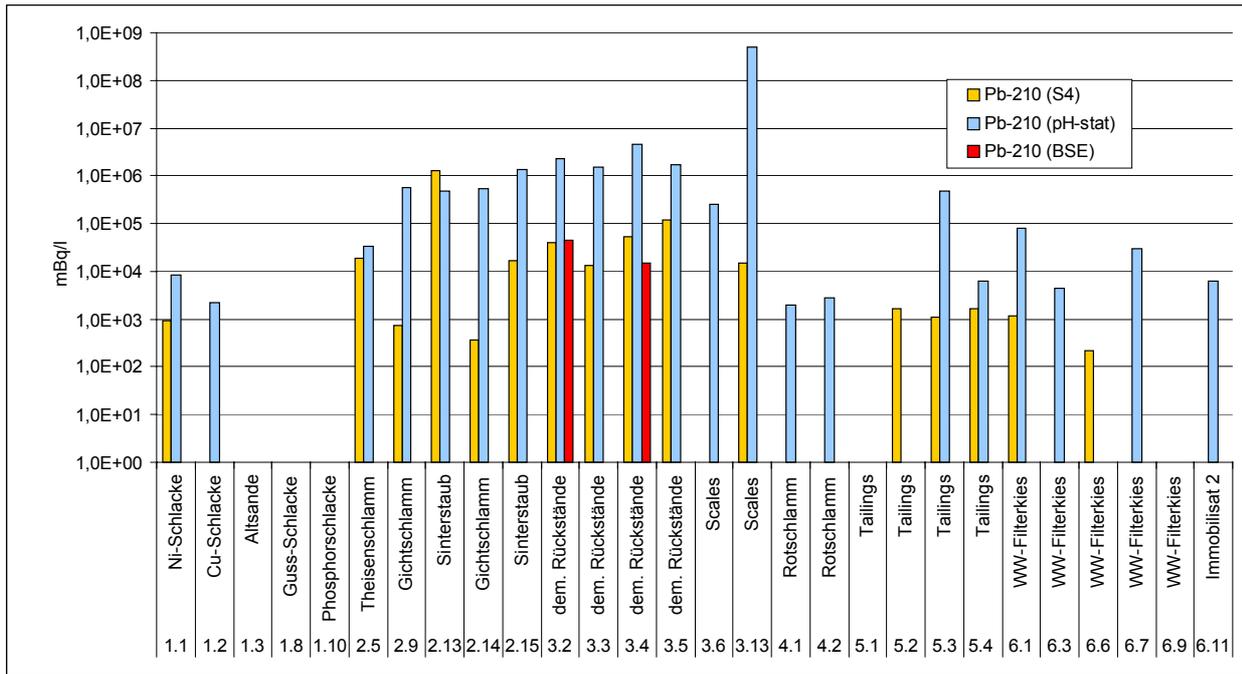


Abbildung 107: Auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentrationen  $a_{PV}^i$  der S4- und pH-stat- und BSE-Tests für Pb-210.

Insgesamt gesehen sind sowohl der S4- als auch der pH-stat-Test geeignet, die Freisetzung von Radionukliden zu quantifizieren, wobei in der Regel der pH-stat-Test deutlich höhere Radionuklidkonzentrationen liefert. Der BSE-Test hat sich als weniger geeignet erwiesen, da nur in Ausnahmefällen ausreichende Eluatmengen für eine belastbare Radionuklidanalyse zur Verfügung stehen.

### 6.3 Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich zu den Säulenversuchen

In der vorliegenden Arbeit werden die Vor- und Nachteile sowie die Gemeinsamkeiten von S4-, BSE- und pH-stat-Tests herausgearbeitet sowie ein Vergleich mit den Ergebnissen der Säulenversuche durchgeführt. Um diese Ergebnisse überblicksmäßig zu erfassen und um gleichzeitig trotz gewisser Unterschiede im Detail ein allgemeines Fazit ziehen zu können, sind in den Abbildungen 108 - 110 für U-238, Ra-226 und Pb-210 die relativ eluierte Frachten  $F_{rel}^i$  für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests mit denen der Säulenversuche in Form von Balkendiagrammen dargestellt.

#### Fazit U-238

- Der Vergleich der relativ eluierten U-238-Frachten  $F_{rel}^i$  nach dem 1. Eluat (etwa nach dem 1. Porenvolumen) und dem kumulierten 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) unterscheiden sich etwa um eine bis maximal zwei Größenordnungen.
- In der Tendenz stimmen die akkumulierten U-238-Frachten nach Erreichen des quasi-stationären Zustandes beim Säulenversuch eher mit den Werten der S4- als mit den der pH-stat-Tests überein.
- Bei Theisenschlamm (2.5) und Rotschlamm (4.1) lieferten alle Elutionsverfahren eine vergleichbare U-238-Fracht.
- Die Ergebnisse zeigen, dass die U-238-Fracht im BSE-Test mit der Fracht im Säulenversuch nach dem 1. Eluat gut übereinstimmt.

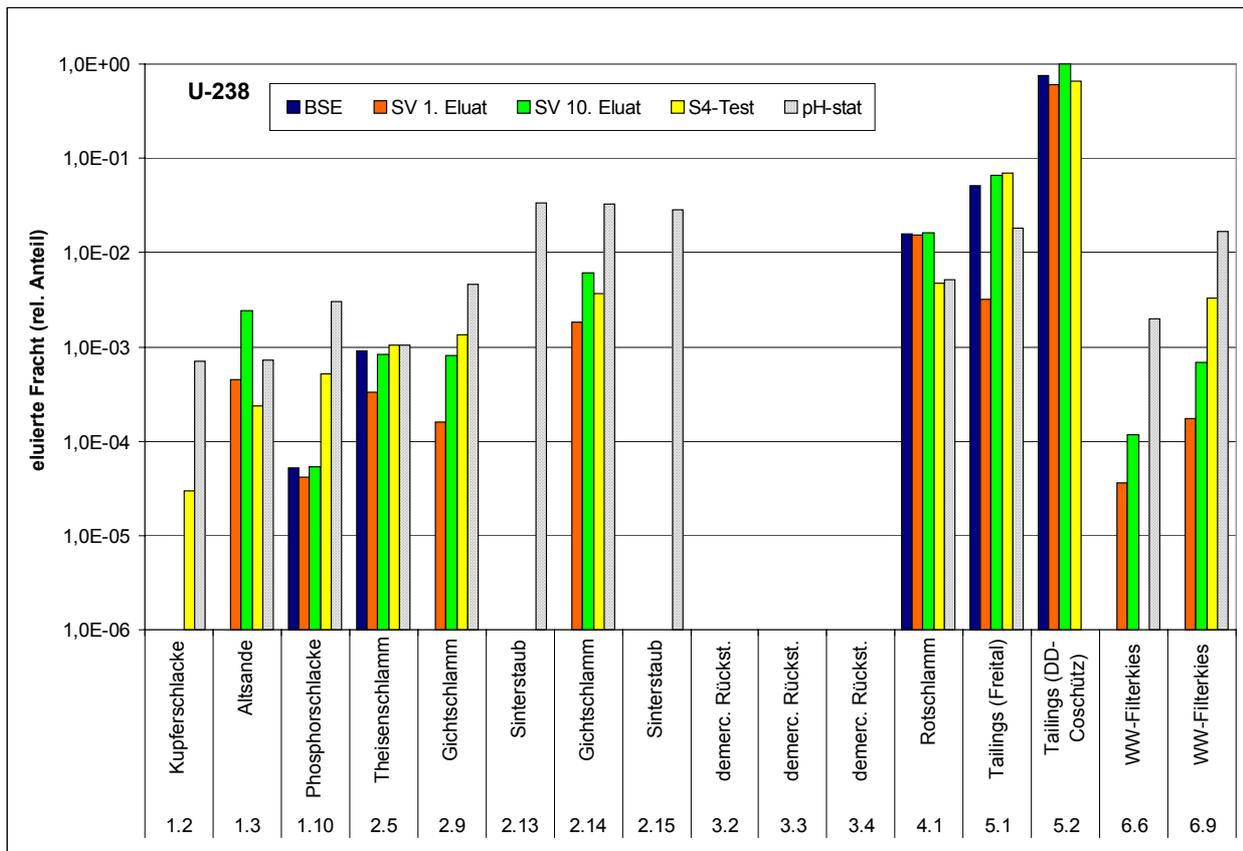


Abbildung 108: Relativ eluierte Frachten  $F_{rel}^i$  für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für U-238.

### Fazit Ra-226

- Der Vergleich der relativ eluierten Ra-226-Frachten  $F_{rel}^i$  nach dem 1. Eluat (etwa nach dem 1. Porenvolumen) und dem kumulierten 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) zeigt ein im Vergleich zu U-238 ein differenzierteres Bild, da wegen der geringen Eluatmenge beim 1. Eluat nicht in jedem Fall Ra-226 nachgewiesen werden konnte. In der Tendenz kann man davon ausgehen, dass sich die entsprechenden Frachten etwa um ein bis zwei Größenordnungen unterscheiden.
- In der Tendenz stimmen die Ra-226-Frachten nach dem Erreichen des quasi-stationären Zustandes beim Säulenversuch eher mit den Werten der S4- als mit den Werten der pH-stat-Tests überein.
- Die Ergebnisse zeigen auch hier wie bei U-238, dass die Ra-226-Fracht im BSE-Test mit der Fracht im Säulenversuch nach dem 1. Eluat gut

übereinstimmt, wenn die Ra-226-Konzentration im Eluat deutlich über der Erkennungsgrenze liegt.

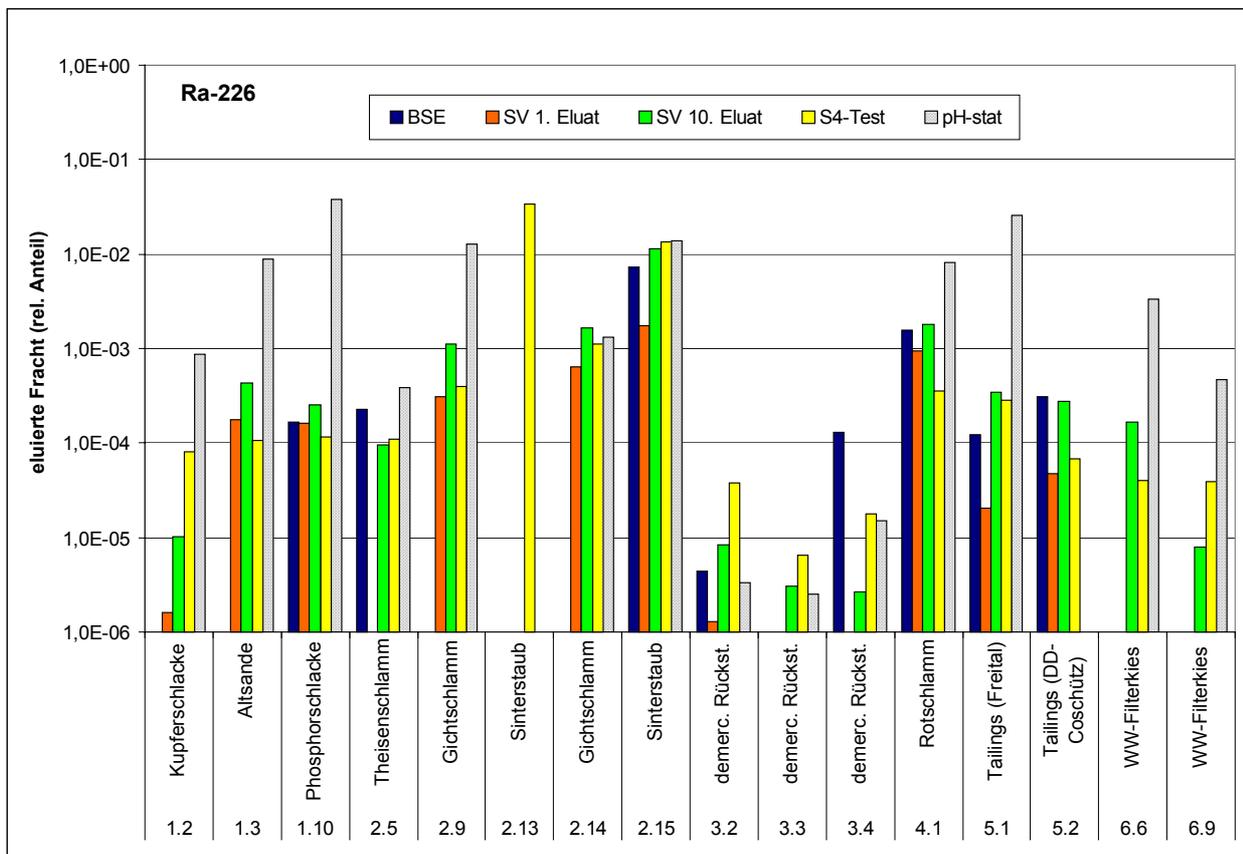


Abbildung 109: Relativ eluierte Frachten  $F_{rel}^i$  für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für Ra-226.

**Fazit Pb-210**

- Pb-210 konnte nur in einigen Säulenversuchen eluiert werden.
- Der Vergleich der relativ eluierten Pb-210-Frachten  $F_{rel}^i$  nach dem 1. Eluat (etwa nach dem 1. Porenvolumen) und dem kumulierten 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) zeigt wie für U-238 und Ra-226, dass sich die entsprechenden Frachten etwa eine Größenordnung voneinander unterscheiden.
- In der Tendenz stimmen die Pb-210-Frachten nach dem Erreichen des quasi-stationären Zustandes beim Säulenversuch eher mit den Werten der S4- als mit den Werten der pH-stat-Tests überein. Ein Vergleich mit dem BSE-Test ist bei nur einer Probe nicht zielführend.

- Die Ergebnisse zeigen auch hier wie bei U-238, dass die Ra-226-Fracht im BSE-Test mit der Fracht im Säulenversuch nach dem 1. Eluat gut übereinstimmt, wenn die Ra-226-Konzentrationen im Eluat deutlich über der Erkennungsgrenze liegt.

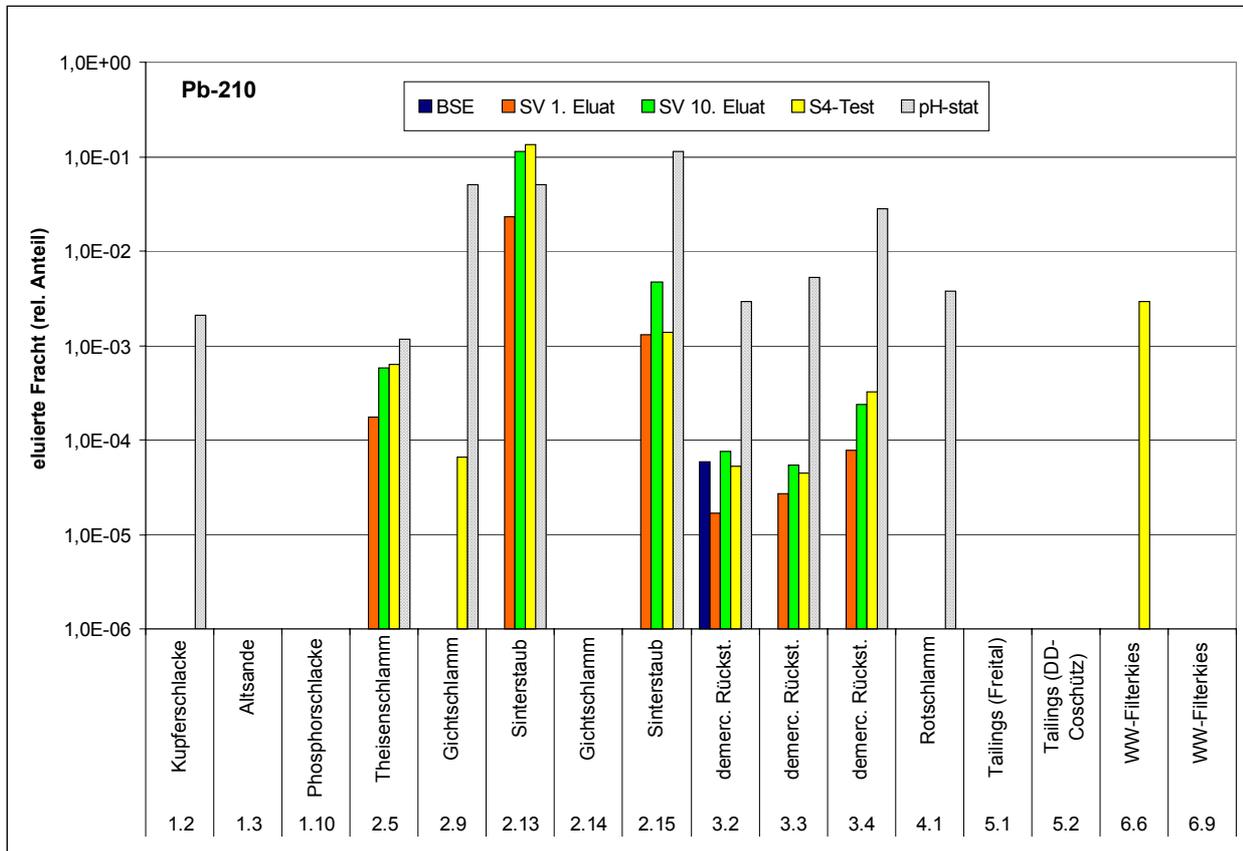


Abbildung 110: Relativ eluierte Frachten  $F_{rel}^i$  für die S4-, BSE- und pH-stat-Tests im Vergleich mit denen der Säulenversuche für Pb-210.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die relativ eluierten Frachten nach dem 1. Eluat (etwa nach dem 1. Porenvolumen) und dem kumulierten 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) sich nur um ein bis maximal zwei Größenordnungen unterscheiden, wobei in der Tendenz die akkumulierten Frachten nach dem Erreichen des quasi-stationären Zustandes eher mit den Ergebnissen der S4- als mit den Ergebnissen der pH-stat-Tests übereinstimmen. Die Ergebnisse des BSE-Test sind mit den Ergebnissen des Säulenversuchs nach dem 1. Eluat in etwa vergleichbar.

## 6.4 Chemische Analysen

Um die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zur Elution von Radionukliden mit verschiedenen Elutionsmethoden besser interpretieren zu können, wurden in den Eluaten neben dem pH-Wert und der elektrischen Leitfähigkeit auch die wichtigsten Ionen mittels chemisch-analytischer Standardmethoden analysiert. Im Gegensatz zur Analyse von Radionukliden ist die für eine Ionenanalyse benötigte Lösungsmenge vergleichsweise gering. Die erreichte Eluatmenge war in allen Fällen ausreichend zur Durchführung einer Ionenanalyse.

Die aus der Analyse der Hauptionen erstellte Ionenbilanz war nicht in allen Fällen ausgeglichen, wobei zumeist Defizite auf den Seiten der Kationen bestehen. In einigen Fällen konnte die fehlende kationische Komponente identifiziert werden, wie z.B. im Falle des Zinks bei den Eluaten des Theisenschlamm (Probe 2.5).

Der pH-Wert der Eluate war in den meisten Fällen in Neutralbereich. Als bedeutendste Ausnahmen seien die alkalischen Eluate der Sinterstäube (Probe 2.13 und 2.15) und die sauren Eluate der sandigen Tailings Coschütz (Probe 5.2) genannt.

Die Elektrische Leitfähigkeit eines Eluats erwies sich als ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Mobilisierung von Elementen aus einem Substrat. Beim S4-Test wurden in den Eluaten der Schlacken (Substrate der Kategorie 1) generell nur geringe Leitfähigkeiten und geringe Radionuklidgehalte festgestellt. Nur wenig höher sind die Leitfähigkeiten und Radionuklidgehalte der Eluate der Filterkiese aus der Wasseraufbereitung (Substrate der Kategorie 6). Die Eluate der Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung (Substrate der Kategorie 2) zeigten ein differenziertes Bild, wobei hohe Leitfähigkeiten bei Theisenschlamm (Probe 2.5) und Sinterstäuben (Probe 2.13 und 2.15) festgestellt wurden. Die Leitfähigkeiten der Eluate der Rückstände der Erdöl/Erdgasgewinnung (Substrate der Kategorie 3) waren bei den trockenen Scales relativ niedrig, bei den demercurisierten Rückständen erhöht. Uneinheitlich ist das Bild bei den Eluaten der Rotschlämme (Substrate der Kategorie 4) und den Eluaten der Tailings (Substrate der Kategorie 5).

Die pH-stat-Tests führten in der Regel zu einer mehr oder weniger deutlichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verglichen mit dem S4-Test. Damit einhergehend kam es zu einer Erhöhung der Ionenkonzentration, wobei es Unterschiede innerhalb der Ionen gab. Manche Substrate wurden unter den sauren Bedingungen regelrecht aufgelöst, wie z.B. die Phosphorschlacke (Probe 1.10) oder die trockenen Scales (Probe 3.13).

Bezüglich der Säulenversuche diente die elektrische Leitfähigkeit der Eluate als Indikatorparameter für das allgemeine Elutionsverhalten. Tendenziell war zwischen dem 1. bis 3. eluierten Porenvolumen ein deutliches Absinken der Leitfähigkeit festzustellen. Ein Plateau, d.h. ein quasi-stationärer Zustand wurde in der Regel erst nach rund 8 - 10 eluierten Porenvolumina erreicht. In der Regel nahm die Konzentrationen der meisten Ionen im Verlauf der Elution deutlich ab, wobei die Geschwindigkeit der Abnahme oft von Ion zu Ion unterschiedlich war.

**Insgesamt wird eingeschätzt, dass durch die Ionenanalyse zusätzlich wichtige Informationen über die Freisetzungsdynamik von Radionukliden gewonnen werden, die elektrische Leitfähigkeit eines Eluats ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der allgemeinen Mobilisierung von Elementen aus einem Substrat ist und in den Säulenversuchen ein Plateau in der Leitfähigkeit, d.h. ein quasi-stationärer Zustand in der Regel erst nach rund 8 - 10 eluierten Porenvolumina erreicht wird.**

## 6.5 Schlussbemerkung

Die durchgeführten Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass S4- und pH-stat-Test sowie der Säulenversuch geeignet sind, die Freisetzung von Radionukliden zu quantifizieren, wobei in der Regel der pH-stat-Test deutlich höhere Radionuklidkonzentrationen liefert. Der BSE-Test erwies sich als weniger geeignet, da nur in Ausnahmefälle ausreichende Eluatmengen für belastbare Radionuklidanalysen zur Verfügung standen.

Der pH-stat-Test eignet sich wegen des ihm inhärenten Säureangriffs vorrangig für worst case Betrachtungen und speziellere Fragestellungen, insbesondere hinsichtlich Untersuchungen des vom pH-Wert abhängigen Freisetzungsverhaltens bzw. der Mobilisierbarkeit einzelner Radionuklide.

Als besonders realitätsnah werden die durchgeführten Säulenversuche eingeschätzt, die neben der Höhe der Freisetzung von Radionukliden auch Information über die Kinetik des Freisetzungsprozesses selbst liefern. Der technische Aufwand für die Durchführung der Säulenversuche ist zwar höher als der für alle anderen Elutionsverfahren, jedoch sind die Ergebnisse bezüglich der Freisetzung als am belastbarsten einzuschätzen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der S4-Test wegen der Einfachheit seiner Durchführung immer genutzt werden sollte und auch für qualitative Einschätzungen

hinsichtlich des Freisetzungsverhalten der Radionuklide eine anwendbare Methode ist. Werden die Eluatkonzentrationen auf das Porenvolumen bezogen, ist auch ein quantitativer Vergleich zu den anderen Methoden möglich. Der S4-Test hat den Vorteil, dass immer ausreichend Substrat eingesetzt werden kann, um letztlich genügend große Eluatmengen zu erhalten, damit belastbare Analysen der relevanten Radionuklide durchgeführt werden können.

Die relativ eluierten Frachten für das 1. und für das kumulierten 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) unterscheiden sich um ein bis maximal zwei Größenordnungen, wobei in der Tendenz die akkumulierten Frachten nach dem Erreichen des quasi-stationären Zustands eher mit den Ergebnissen der S4- als mit den Ergebnissen der pH-stat-Tests übereinstimmen. Der BSE-Test ist mit dem Austausch des 1. Eluat im Säulenversuch in etwa vergleichbar. Für den BSE-Test standen jedoch nur in Ausnahmefällen ausreichende Eluatmengen für eine belastbare Radionuklidanalyse zur Verfügung.

## 7 Verwendete Unterlagen und Literatur

- [1] Strahlenschutzverordnung (StrSchV 2001): Verordnung für die Umsetzung von EURATOM-Richtlinien zum Strahlenschutz. - Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001 Teil I Nr. 38, vom 26.07.2001.
- [2] LAGA EW 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich. - Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 33, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2002.
- [3] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. - Bundesgesetzblatt I, S. 1554.
- [4a] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW): Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). - Merkblätter Nr. 20, Essen 2000.
- [4b] Bannick G. & Rudek R. (2006): Förderaktivität "Sickerwasserprognose" (SIWAP), Fachkonferenz "Forschung für den Grundwasser- und Bodenschutz - eine Standortbestimmung, 5./6. Sept. 2006, Berlin; (<http://hikwww1.fzk.de/ptwte/w/Berlin/SIWAP.pdf>)
- [5] HGN Hydrogeologie GmbH, IAF - Radioökologie GmbH, GRS Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH: Methodische Weiterentwicklung des Leitfadens zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten und Erweiterung des Anwendungsbereichs, Teil B: Erweiterung des Anwendungsbereichs auf NORM-Rückstände. - Abschlussbericht zum Vorhaben StSch 4416, Oktober 2006.
- [6] Flesch K., Gellermann R., Mothes W., Schellenberger A., Schulz H.: Verwertung und Beseitigung von Rückständen mit erhöhter natürlicher Radioaktivität aus der Erdöl- und Erdgasindustrie. - in: Strahlenschutz-Aspekte bei natürlicher Radioaktivität, Tagungsband zur 38. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e.V., Dresden, 18.-26.9.2006
- [7] Gellermann R., Reichert M., Dörr H.: Radionuklide im Sickerwasser der Mischdeponie Freital-Döhlen: Ergebnisse der Erkundung und Standortbewertung, in: Workshop "Sanierung von Mischaltlasten", Tagungsband, Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden 1995, S. 72-81
- [8] R. Münze, B. Ullrich, W. Rossbander, F. Ohlendorf: Radioelement- und Schwermetallemission aus reaktiven Randbereichen von Tailingsablagerungen der Uranerzaufbereitung, in: Uranium-Mining and Hydrogeology (B. Merkel, S. Hurst, E.P. Löhnert, W.Struckmeier, Eds.), Köln 1995, S. 397-406
- [9] Umweltbericht 2004, Wismut GmbH, von: <http://www.wismut.de/aktuell/umweltberichte.php>
- [10] Mattheß G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2, Die Beschaffenheit des Grundwassers, 2. Auflage, Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, ISBN 3-443-01007-5, S. 251 f.
- [11] Nitsche C., Neumann V., Schulz H., Flesch K., Gellermann R. (2003): Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, Schlussbericht zum Vorhaben StSch 4384, Dresden, 30. Juni 2003.
- [12] Flesch K., Neumann V. (2006): Charakterisierung des Schadstofffreisetzungsverhaltens sowie des gesteinspezifischen Rückhaltevermögens von Radionukliden, Arsen und Schwermetallen zur Sickerwasserprognose für Halden am Standort Culmitzsch. - Studie der IAF - Radioökologie GmbH und der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH, Auftraggeber: Wismut GmbH (Dez. 2006)

- [13] IAF - Radioökologie GmbH, HGN Hydrogeologie GmbH: Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser, ergänzende Untersuchungen - Abschlussbericht zum Vorhaben StSch 4552-1, September 2009

## **Anlage 1: Detailbeschreibung der Laborversuche zur Elution/Extraktion**

### **1 S4-Test**

Im Folgenden wird die Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch nach LAGA-Richtlinie EW 98 S [i] (in Anlehnung an DIN 38414-S4, Kurzbezeichnung: S4-Test) beschrieben.

Die einer Trockenmasse von 180 g entsprechende Masse der ungetrockneten, unzerkleinerten Originalprobe in je eine Glasflasche mit Schraubdeckel eingewogen. Um eine ausreichende Eluatmenge für die Radionuklidanalytik zu gewinnen, wurden in der Regel zwei Teileluate pro Probe hergestellt. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes wurde die Probe mit Elutionsmittel (synthetisches Regenwasser) derart versetzt, dass ein Wasser/Feststoffverhältnis von 10:1 resultierte. In einem Überkopfschüttler (Heidolph REAX 20) wurde das Gemisch mit etwa 5 Umdrehungen pro Minute für 24 h geschüttelt. Bei dieser Drehzahl war ein ständiges Bewegen der Probe sichergestellt. Nach dem Ende der Elution erfolgte eine Sedimentation von Feststoffpartikel für 15 bis 30 min. Das Eluat wurde mittels Druckfiltration über ein Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) filtriert.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden S4-Kaskadentests durchgeführt. Hierfür wurden zunächst ein S4-Test wie oben beschrieben durchgeführt. Der abfiltrierte Rückstand wurde anschließend zusammen mit dem Filter erneut mit Elutionsmittel versetzt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass wiederum ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 10:1 eingehalten wurde. Das Gemisch wurde erneut für 24 h eluiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt 3 mal durchgeführt, so dass 3 Eluate resultierten.

### **2 pH-stat-Test**

Im Folgenden wird die Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert nach LAGA-Richtlinie EW 98 p (pH-stat-Verfahren) beschrieben [i].

Die Auslaugung bei einem festgesetzten pH-Wert wurde methodisch erreicht durch eine kontinuierliche Endpunkt-Titration mit Hilfe eines Titrierautomaten (Titrierautomat Titrand 808 mit Magnetprüher 801, Dosimat 805 und Wechseleinheit 806). Als

Säure wurde in diesem Projekt 2,5 M Salpetersäure eingesetzt. Salpetersäure hat gegenüber anderen Säuren den Vorteil, dass die Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch Komplexbildung minimal ist.

Die einer Trockenmasse von 30 g entsprechende Masse der ungetrockneten, unzerkleinerten Originalprobe wurde in das entsprechende Gefäß der Titrierautomaten eingewogen. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes wurde die Probe mit deionisiertem Wasser derart versetzt, dass ein Wasser/Feststoffverhältnis von 10:1 resultierte. Zur Elution wurde das Gefäß auf den Magnetrührer gestellt mit einem Magnetrührstab bei 400 Umdrehungen pro Minute ständig gerührt. Das Gefäß wurde verschlossen und in die entsprechenden Öffnungen wurden pH-Elektrode und die Dosiereinheit für die Säure gesteckt. Nach einer Rührzeit von 15 min wurde die automatische Titrierapparatur gestartet. Die Titration verlief in zwei Phasen. In der Anfangsphase (ca. 30 min) wurde durch den Titrierautomaten rasch der gewählte pH-Wert angenähert, ohne ihn zu stark zu überschreiten (kein „Überschwingen“). In der Hauptphase (i.A. Dauer ca. 24 h oder bis zur Konstanz der Säureneutralisationskapazität) wurde der gewählte pH-Wert durch Titration gehalten. Das Volumen der zugegebenen Säure betrug in allen Fällen weniger als 10% des Ausgangsvolumens. Die Säureneutralisationskapazität ergibt sich über den gemessenen Verbrauch und Umrechnung als molare Menge je Kilogramm Substrat. Nach dem Ende der Titration erfolgte eine Sedimentation von Feststoffpartikel für 15 bis 30 min. Das Eluat wurde mittels Druckfiltration über ein Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) filtriert. Die Eluatmenge betrug auf Grund des begrenzten Volumens der Titriergefäße maximal 300 ml.

### **3 Bodensättigungsextrakt**

Im Folgenden wird die Bestimmung von Bodensättigungsextrakten (Kurzbezeichnung BSE) gemäß Anhang 1 Nr. 3.1.2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [ii] beschrieben.

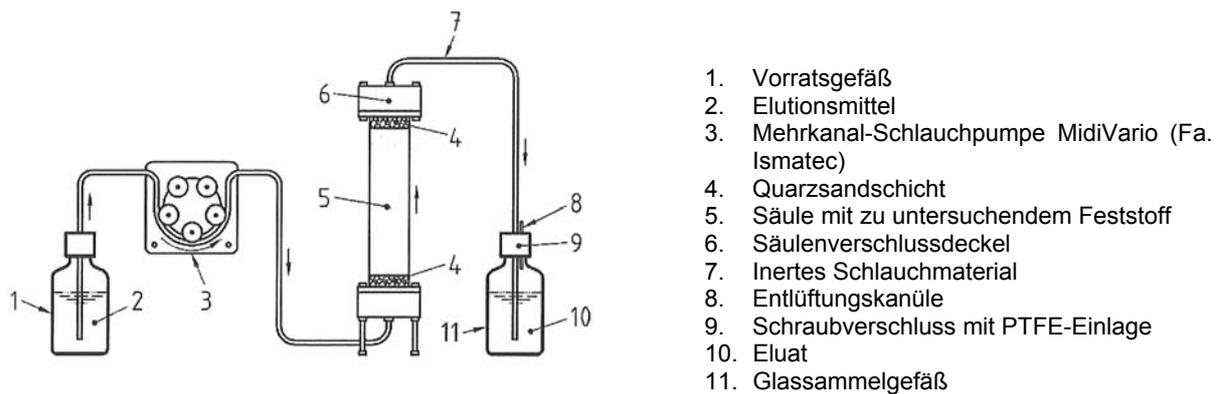
Der Bodensättigungsextrakt wurde nach DIN V 19735 hergestellt. Dazu wurden in einem 50 ml PE-Becherglas ca. 250 g unzerkleinerte Originalprobe eingewogen. Diese Probe wurde bis zur Durchfeuchtung mit deionisiertem Wasser versetzt. Die

Probe wurde verschlossen und 24 h bei 5 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde die Probe unter Rühren mit einem Glasstab mit deionisiertem Wasser versetzt bis eine Fließfähigkeit erreicht war und sich eine glänzende Oberfläche bildete. Bei quellfähigen Proben wurde 15 min gewartet und gegebenenfalls nochmals deionisiertes Wasser zugegeben. Nach Abdeckung der Paste wurde die Probe 24 Stunden bei 5 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Alle Wasserzugaben wurden gravimetrisch erfasst. Nach 24 h erfolgte eine Zentrifugation der gekühlten Probe in mehreren Teilschritten über 30 min bei 3000 Umdrehungen pro Minute. Die überstehende Lösung wurde mittels Einmalspritzen über einen Celluloseacetatfilter (Porengröße 0,45 µm) membranfiltriert. Die Masse des Extraktes wurde gravimetrisch bestimmt. Bei der Berechnung der Ergebnisse wurde der Wassergehalt der Probe berücksichtigt.

#### **4 Säulenversuche**

Elution mittels wassergesättigter Säule (Durchlaufsäule) nach Stand von Wissenschaft und Technik bzw. nach Empfehlungen des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen [iii] und nach Ergebnissen des Förderschwerpunktes "Sickerwasserprognose" [iv].

Die Elutionsversuche wurden als "intermittierend betriebene Säulenversuche" durchgeführt. Diese Methode wurde u.a. in dem Vorhaben StSch4384 "Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen" [v] und auch in einem Projekt für die Wismut GmbH zur Sickerwasserprognose für eine Halde als Quellterm im thüringischen Raum [vi] erarbeitet und erfolgreich getestet.



1. Vorratsgefäß
2. Elutionsmittel
3. Mehrkanal-Schlauchpumpe MidiVario (Fa. Ismatec)
4. Quarzsandschicht
5. Säule mit zu untersuchendem Feststoff
6. Säulenverschlussdeckel
7. Inertes Schlauchmaterial
8. Entlüftungskanüle
9. Schraubverschluss mit PTFE-Einlage
10. Eluat
11. Glassammelgefäß

Abb. 1: Darstellung der bei BGD eingesetzten Säulenversuchsanlage (Abbildung aus DIN 19528)

Abb. 1 zeigt schematisch die bei BGD eingesetzte Säulenversuchsanlage. Die unzerkleinerte Originalprobe wurde in HDPE/PVDF-Kunststoffsäulen eingebracht und verdichtet. Die Dimensionen der Säule wurde entsprechend der verfügbaren Materialmenge und der Korngröße gewählt. Im Zu- und Abstrombereich (siehe 4 in Abb. 1) der zu untersuchenden Probe befand sich eine Quarzsandschicht. Die Säule wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe mit dem Elutionsmittel durchströmt (synthetisches Regenwasser). Das Eluat wurde in einem Glassammelgefäß aufgefangen. Das Sammelgefäß wurde nach Austausch eines Porenvolumens gewechselt. Die Säulenversuche wurden in einem Kühlschrank mit Umluftkühlung bei 10°C betrieben.

Die Säulenversuche wurden wie folgt durchgeführt:

- Einstau der Probe mit synthetischem Regenwasser von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (volle Wassersättigung),
- Stehenlassen über 24 Stunden,
- Austausch eines Porenvolumens der Probe, indem synthetisches Regenwasser von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag gepumpt wurde.
- Der Wechsel zwischen Austausch- und Stillstandsphase wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl von Porenvolumen zur Analyse entnommen wurden

Die Eluate wurden über ein 0,45 µm Membranfilter filtriert. In jedem Eluat wurden die Kennwerte pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen.

Die Säulenversuche wurden in der Regel bis zur annähernden Gleichgewichtseinstellung (Konstanz von pH-Wert und Leitfähigkeit; quasi-stationärer Zustand) betrieben. Je nach Substrat war ein quasi-stationärer Zustand nach etwa 6 bis 10 Porenvolumina erreicht.

- 
- [i] LAGA EW 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich. - Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 33, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2002.
  - [ii] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. - Bundesgesetzblatt I, S. 1554.
  - [iii] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW): Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). - Merkblätter Nr. 20, Essen 2000.
  - [iv] Bannick G. & Rudek R. (2006): Förderaktivität "Sickerwasserprognose" (SIWAP), Fachkonferenz "Forschung für den Grundwasser- und Bodenschutz - eine Standortbestimmung, 5./6. Sept. 2006, Berlin; (<http://hikwww1.fzk.de/ptwte/w/Berlin/SIWAP.pdf>)
  - [v] Nitsche C., Neumann V., Schulz H., Flesch K., Gellermann R. (2003): Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, Schlussbericht zum Vorhaben StSch 4384, Dresden, 30. Juni 2003.
  - [vi] Flesch K., Neumann V. (2006): Charakterisierung des Schadstofffreisetzungsverhaltens sowie des gesteinspezifischen Rückhaltevermögens von Radionukliden, Arsen und Schwermetallen zur Sickerwasserprognose für Halden am Standort Culmitzsch. - Studie der IAF - Radioökologie GmbH und der BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH, Auftraggeber: Wismut GmbH (Dez. 2006)

# IAF - Radioökologie GmbH Dresden

Karpatenstraße 20  
01326 Dresden

Telefon: (0351) 26330-12  
Fax: (0351) 26330-22  
E-Mail: schulz@iaf-dresden.de

## Abschlussbericht

für das Vorhaben StSch 3608S052/1

### **Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser, ergänzende Untersuchungen zu StSch 3607S04552**

**Auftraggeber:** Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
(BMU), vertreten durch das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS)

**Auftragnehmer:**

IAF - Radioökologie GmbH Dresden  
Karpatenstraße 20  
01326 Dresden

FUGRO-HGN GmbH  
(Niederlassung Magdeburg)  
Lübecker Str. 53 - 63  
39164 Magdeburg

**Bearbeiter:** Dr. H. Hummrich  
Dr. habil. H. Schulz  
Dr. K. Flesch  
Dr. habil. R. Gellermann

Dresden, den 28.2.2009

Dr. habil. Hartmut Schulz  
Geschäftsführer

Geschäftsführer:  
Dr. rer. nat. habil.  
Hartmut Schulz

Bankverbindung: HypoVereinsbank Dresden  
BLZ 85020086  
Konto-Nr.:5360179429

Handelsregister:  
HRB 9185  
Amtsgericht Dresden

**Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers (Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit) übereinstimmen.**

## Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	7
2	Eingesetzte Probenmaterialien	8
3	Untersuchungsprogramm	10
3.1	DIN 19528 und DIN 19529	10
3.2	Durchführung der Laborversuche zur Elution	11
3.3	Vergleich der in DIN 19528 und 19529 angegebenen Verfahren mit bisher durchgeführten Elutionsmethoden	13
3.4	Durchführung der Analysen	14
4	Darstellung und Bewertung der Messergebnisse	14
4.1	Vorbemerkung zur Auswertung der Daten	14
4.2	Darstellung der Messergebnisse	16
4.3	Kupferschlacke (Probe 1.2)	17
4.3.1	S4-Test und 1:2-Eluat	17
4.3.2	Säulenversuche	19
4.4	Theisenschlamm (Probe 2.5)	23
4.4.1	S4-Test und 1:2-Eluat	23
4.4.2	Säulenversuche	25
4.5	Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)	29
4.5.1	S4-Test und 1:2-Eluat	29
4.5.2	Säulenversuche	31
4.6	Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)	36
4.6.1	S4-Test und 1:2-Eluat	36
4.7	Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)	37
4.7.1	S4-Test und 1:2-Eluat	37
4.7.2	Säulenversuche	39
4.8	Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)	43
4.8.1	S4-Test und 1:2-Eluat	43
4.8.2	Säulenversuche	45
5	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse	49
5.1	Durchgeführte Arbeiten und Analysen	49
5.2	Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-Test und 1:2-Elution	50
5.3	Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-Test und 1:2-Elution im Vergleich zu den Säulenversuchen (IBB-SV und DIN-SV)	51
5.4	Chemische Analysen	53
5.5	Schlussbemerkung	54
6	Verwendete Unterlagen und Literatur	55

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1:	Probenübersicht für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen nach DIN 19528 und 19529.....	9
Tabelle 2:	Ausgewählte Proben für die Elutionsversuche nach DIN 19528 und DIN 19529.....	9
Tabelle 3:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ des S4-Tests und des 1:2-Eluats .....	17
Tabelle 4:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von Kupferschlacke (Probe 1.2) .....	18
Tabelle 5:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV).....	19
Tabelle 6:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV).....	20
Tabelle 7:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	20
Tabelle 8:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	21
Tabelle 9:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ des S4-Tests und des 1:2-Eluats .....	23
Tabelle 10:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Test und des 1:2-Eluats von Theisenschlamm (Probe 2.5).....	24
Tabelle 11:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV).....	25
Tabelle 12:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV).....	26
Tabelle 13:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	26
Tabelle 14:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	27
Tabelle 15:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ des S4-Tests und des 1:2-Eluats.....	30
Tabelle 16:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) .....	30
Tabelle 17:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV) .....	32
Tabelle 18:	Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen .....	32

Tabelle 19:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) ..	33
Tabelle 20:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	33
Tabelle 21:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ des S4-Tests und des 1:2-Eluats .....	36
Tabelle 22:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von Rotschlamm Lauta.....	36
Tabelle 23:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ der S4- und 1:2-Eluate .....	38
Tabelle 24:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) .....	38
Tabelle 25:	Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV) .....	40
Tabelle 26:	Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV).....	40
Tabelle 27:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .	41
Tabelle 28:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	41
Tabelle 29:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) sowie den Eluatkonzentrationen $a_{\text{Eluat}}^i$ bzw. $a_{\text{pV}}^i$ des S4-Tests und des 1:2-Eluats .....	44
Tabelle 30:	Ergebnisse der Hauptionenanalyse der S4- und 1:2-Eluate des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6).....	44
Tabelle 31:	Ergebnisse der Eluatanalysen des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV) .....	45
Tabelle 32:	Ergebnisse der Eluatanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV) .....	46
Tabelle 33:	Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV) .....	46
Tabelle 34:	Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV).....	47
Tabelle 35:	Pro Substrat hergestellte Eluate und durchgeführte Analysen .....	50

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Kupferschlacke (Probe 1.2) für die Radionuklide U-238 und Ra-226. ....	18
Abbildung 2: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 aus Kupferschlacke (Probe 1.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	22
Abbildung 3: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Kupferschlacke (Probe 1.2) .....	22
Abbildung 4: Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Theisenschlamm (Probe 2.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	24
Abbildung 5: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226, U-238 und Pb-210 aus Theisenschlamm (Probe 2.5). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	28
Abbildung 6: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Theisenschlamm (Probe 2.5).....	28
Abbildung 7: Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ aus S4-Test und 1:2-Eluat mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210. ....	31
Abbildung 8: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226, U-238 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt. ....	34
Abbildung 9: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). ...	35
Abbildung 10: Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) für die Radionuklide U-238 und Ra-226. ....	37
Abbildung 11: Berechnete Eluatkonzentration $a_{PV}^i$ aus S4-Test und 1:2 Eluat mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.....	39
Abbildung 12: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und U-238 aus schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt .....	42
Abbildung 13: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit schluffigen Tailings (Probe 5.1). ....	43
Abbildung 14: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und U-238 Filterkies Wasserwerk 2, Filter B. Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt .....	48
Abbildung 15: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter B .....	48

## 1 Aufgabenstellung

Zur Ermittlung der Strahlenexposition im Zusammenhang mit der Entlassung von Rückständen aus der Überwachung nach §98 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [1] müssen in Verbindung mit Anlage XII Teil D StrlSchV realistische Expositionsannahmen getroffen werden. In diesem Zusammenhang wurde ursprünglich das Vorhaben StSch 4552 „*Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser*“ [2] mit dem Ziel durchgeführt, Basisdaten für die Freisetzbarkeit von Radionukliden aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in das Grund- und Oberflächenwasser zu liefern. Hierzu wurde geprüft, inwieweit die derzeit üblichen Standardverfahren zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und verunreinigten Böden auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV geeignet sind. Dabei kamen folgende Verfahren zum Einsatz:

- Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch nach LAGA-Richtlinie EW 98 S [3] (früher: DIN 38414-S4, Kurzbezeichnung: S4-Test)
- Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert nach LAGA-Richtlinie EW 98p (pH-stat-Verfahren) [3]
- Bestimmung von Bodensättigungsextrakten (Kurzbezeichnung BSE) gemäß Anhang 1 Nr. 3.1.2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [4]
- Durchführung von Säulenversuchen als „intermittierend betriebene Batchversuche“ (Kurzbezeichnung IBB-SV). Diese Methode wurde u.a. in dem Vorhaben StSch4384 "Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen" [5] und auch in einem Projekt für die Wismut GmbH zur Sickerwasserprognose für eine Halde als Quellterm im thüringischen Raum erarbeitet und erfolgreich getestet.

Während der Bearbeitung des Vorhabens StSch4552 wurden zwei Entwürfe von DIN-Vorschriften veröffentlicht, mit denen Modifizierungen von Laborverfahren eingeführt werden, um weitere Basisdaten für eine realistische Ermittlung des Elutionsverhaltens von Stoffen aus Abfällen und verunreinigten Böden mit einer Korngröße bis 32 mm zu erheben. Bei diesen Elutionsverfahren handelte es sich um:

- DIN 19528 "Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm" [6] (Kurzbezeichnung DIN SV) sowie
- DIN 19529 "Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm" [7] (Kurzbezeichnung 1:2 Eluat)

Diese beiden neuen Verfahren wurden im Zuge der derzeit stattfindenden Überarbeitung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung eingeführt und sind vom Beuth-Verlag jeweils in der letzten gültigen bzw. offiziellen Fassung im Januar 2009 publiziert worden. In dem Vorhaben StSch 4552-1 sollte nun geprüft werden, ob sich diese Standardverfahren auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV eignen. Die Elutionsverfahren wurden auf ausgewählte Rückstände gemäß Anlage XII Teil A StrlSchV und andere Materialien angewendet, die derzeit in größeren Mengen entsorgt werden. Ziel des Vorhabens StSch 4552-1 ist zum einen der Vergleich des Schüttelverfahren nach DIN 19529 mit dem älteren Schüttelverfahren nach LAGA 98 EW S (S4-Test) und zum anderen der Vergleich des Säulenversuchs nach DIN 19528 mit dem als "intermittierend betriebenen Batchversuch" durchgeführten Säulenversuch (IBB-SV). Das Vorhaben StSch4552-1 hatte wie das Vorhaben StSch4552 weiterhin den Charakter einer Machbarkeitsstudie.

## 2 Eingesetzte Probenmaterialien

Für die Untersuchung wurden Proben aus folgenden 6 Kategorien ausgewählt:

1. Schlacken aus der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie, insbesondere Hochofenschlacken und Schlacken der Kupferschieferverschüttung,
2. Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung bei der Primärverhüttung in Roheisen- und Nichteisenmetallurgie,
3. Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas,
4. Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit,
5. Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen und
6. Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die ausgewählten Proben aus den jeweiligen Kategorien.

Tabelle 1: Probenübersicht für Untersuchungen zur Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen nach DIN 19528 und 19529

Nr..	Herkunft	Material-/Substratart	Probenanzahl	
			Perkolation DIN 19528	Schütteln DIN 19529
1	Primärverhüttung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlacke	1	1
2	Rauchgasreinigung Eisen- und Nichteisenindustrie	Schlämme, Stäube	1	1
3	Gewinnung von Erdöl-/Erdgas	Schlämme, Ablagerungen	1	1
4	Aufbereitung von Bauxit	Rotschlamm	-	1
5	Aufbereitung von Uranerzen	Tailings	1	1
6	Wasseraufbereitung	Schlämme, Filterkies	1	1
Summen			5	6

Aus dem für das Vorhaben StSch 4552 gebildeten Probenpool wurden 6 repräsentative Proben für die Experimente ausgewählt, welche in der Tabelle 2 dargestellt sind.

Tabelle 2: Ausgewählte Proben für die Elutionsversuche nach DIN 19528 und DIN 19529

Probe-Nr.	Kategorie	Herkunft
P1.2	Schlacken Primärverhüttung	Kupferschiefererzaufbereitung (Mansfelder Land)
P2.5	Rauchgasreinigung	Theisenschlamm vom ehemaligen Kupferhüttenstandort Helbra
P3.4	Gewinnung Erdöl/Erdgas	Demercurisierte Rückstände
P4.1	Aufbereitung von Bauxit	Rotschlamm Lauta
P5.1	Uranerzaufbereitung	schluffige, basische Tailings aus dem Schlammteich Freital Döhlen, Teufe: 17,2 – 18,2 m
P6.6	Wasseraufbereitung	rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B

Abbildungen der Substrate, Angaben zur Charakterisierung, zum Radionuklidinventar und zu relevanten physikalischen Parametern sind im Abschlussbericht zu dem Vorhaben StSch4552 [2] enthalten.

### 3 Untersuchungsprogramm

#### 3.1 DIN 19528 und DIN 19529

Gemäß den Vorgaben in der Leistungsbeschreibung waren Schüttelversuche nach DIN 19529 und Säulenversuche nach DIN 19528 durchzuführen. Diese beiden Normen erschienen im September 2007 (DIN 19529) bzw. im Oktober 2007 (DIN 19528). In beiden Normen werden gleichlautend 3 Kategorien bezüglich der Charakterisierung des Freisetzungsverhaltens von Feststoffen unterschieden:

1. Die "*grundlegende Charakterisierung*" soll Informationen über das kurz- und langfristige Elutionsverhalten von Feststoffen liefern. Dabei werden unterschiedliche Wasser/Feststoff-Verhältnisse berücksichtigt sowie weitere Faktoren, welche die Elution von Stoffen beeinflussen (z.B. pH-Wert, aber auch Alterungsprozesse, Kolloide usw.).
2. Mit "*Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung*" soll geprüft werden, ob der zu untersuchende Feststoff einem spezifischen Verhalten entspricht bzw. spezifische Bezugswerte eingehalten werden. Die durchzuführenden Prüfungen sollen sich auf die in einer grundlegenden Charakterisierung festgestellten "Schlüsselvariablen" und das Elutionsverhalten zu einer bestimmten Zeit (bzw. bei einem bestimmten Wasser-Feststoff-Verhältnis, abgekürzt W/F-Verhältnis) konzentrieren.
3. Die "*Verifizierungsprüfung vor Ort*" soll eine schnelle Bestätigung dafür liefern, dass es sich um den gleichen zu untersuchenden Feststoff handelt, der dem Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung unterzogen wurde.

Der Säulenversuch nach DIN 19528 kann zum einen als Verfahren zur "grundlegenden Charakterisierung" eingesetzt werden. In diesem Fall werden mehrere Proben bei festgelegten W/F-Verhältnis (0,3; 1,0; 2,0 und 4,0 l/kg) gewonnen und untersucht. Wenn der Säulenversuch als "Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung" eingesetzt werden soll, wird das gesamte Säuleneluat bis zu einem W/F-Verhältnis von 2 l/kg gesammelt und dann untersucht. Der Schüttelversuch nach DIN 19529 ist ein "Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung".

### 3.2 Durchführung der Laborversuche zur Elution

Die Schüttelversuche nach DIN 19529 wurden durch die IAF - Radioökologie GmbH durchgeführt, die Säulenversuche nach DIN 19528 wurden im Unterauftrag vom Boden- und Grundwasserlabor Dresden (BGD) durchgeführt.

#### Schüttelversuche nach DIN 19529

Beim Schüttelversuch nach DIN 19529 (1:2-Eluat) wurde eine definierte Menge der ungetrockneten, unzerkleinerten Originalprobe in eine Glasflasche mit Schraubverschluss eingewogen. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes wurde die Probe mit deionisiertem Wasser derart versetzt, dass ein Wasser/Feststoffverhältnis von 2:1 resultierte. In einem Überkopfschüttler wurde das Gemisch mit etwa 5 Umdrehungen pro Minute für 24 h geschüttelt. Nach dem Ende der Elution erfolgte eine Sedimentation von Feststoffpartikel für 15 bis 30 min. Das Eluat wurde mittels Druckfiltration über ein Membranfilter (Porenweite 0,45 µm) filtriert. Je nach Substrat konnten so zwischen 1 und 2 l Eluat gewonnen werden.

#### Säulenversuche nach DIN 19528

Die Säulenversuche nach DIN 19528 (DIN-SV) wurden im Sinne der grundlegenden Charakterisierung durchgeführt, d.h. die Eluate wurden jeweils bis zum Erreichen definierter Wasser/Feststoff-Verhältnissen (W/F-Verhältnisse) gesammelt. In Abbildung 1 ist der verwendete Versuchsaufbau für die Säulenversuche dargestellt.

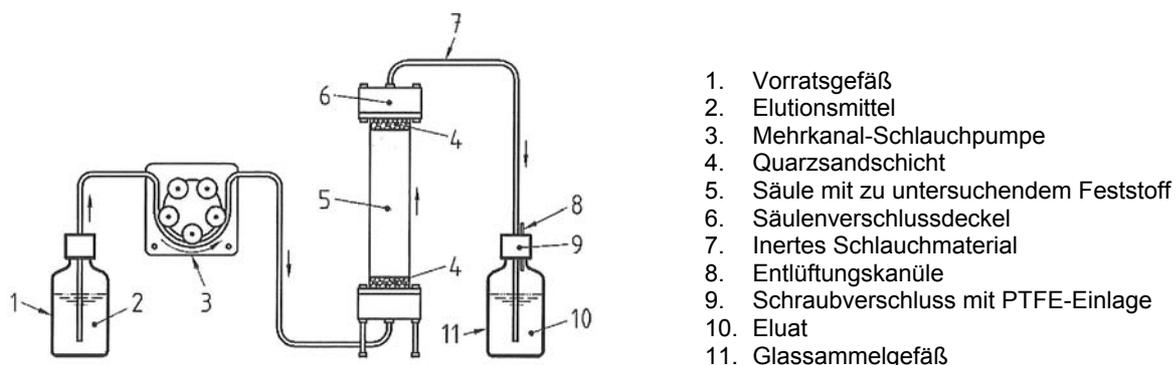


Abb. 1: Darstellung der eingesetzten Säulenversuchsanlage (Abbildung aus DIN 19528 [6])

Die unzerkleinerte Originalprobe wurde in HDPE/PVDF-Kunststoffsäulen eingebracht und verdichtet. Die Dimensionen der Säule wurde entsprechend der verfügbaren Materialmenge und der Korngröße gewählt. Im Zu- und Abstrombereich (siehe 4 in Abbildung 1) der zu untersuchenden Probe befand sich eine Quarzsandschicht. Als Elutionsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Durchführung der Säulenversuche war wie folgt:

- Einstau der Säule von unten nach oben mit einer Flussrate, die eine Sättigungsdauer von 2 h erlaubte.
- Beginn der Elution mit einer neuen Flussrate, die eine Kontaktzeit von 5 h zwischen Feststoff und Perkolat ermöglichte.
- Sammeln der Eluatfraktionen nach den vorgegebenen W/F-Verhältnissen (0,3; 1; 2 und 4 l/kg), Filtration über einen 0,45µm Membranfilter.

Für das W/F-Verhältnis von 0,3 l/kg waren die Eluatvolumina in der Regel gering (maximal wenige 100 ml). Mit zunehmendem W/F-Verhältnis nahm die Eluatmenge auf > 1l zu. Die Versuchsdauer betrug 3 bis 4 Tage.

### 3.3 Vergleich der in DIN 19528 und 19529 angegebenen Verfahren mit bisher durchgeführten Elutionsmethoden

Während beim Schüttelversuch nach DIN 19529 (1:2 Eluat) ein Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg eingesetzt wird, beträgt dieses beim S4-Test 10 l/kg. Um eine möglichst realitätsnahe und reproduzierbare Versuchsdurchführung zu ermöglichen, wurde im Vorhaben StSch 4552 in Abweichung zur Vorschrift für den S4-Test "synthetisches Regenwasser" als Elutionsmittel eingesetzt. Das Elutionsmittel wurde durch Lösen von 6,86 mg Natriumnitrat, 1,64 mg Kaliumhydrogenkarbonat und 26,96 mg Calciumsulfat je Liter Wasser hergestellt und entspricht damit einem "mittleren mitteleuropäischen Niederschlagswasser" [8]. Im Unterschied dazu wurde in dem Vorhaben StSch 4552-1 für das 1:2-Eluat – wie in DIN 19529 vorgeschrieben – deionisiertes Wasser verwendet. Die Analysen der 1:2-Eluate zeigten im Vergleich zum synthetischen Regenwasser in der Regel deutlich höhere Haptionenkonzentration. Es wird daher angenommen werden, dass der Einfluss des verwendeten Elutionsmittels auf die Vergleichbarkeit der Verfahren gering ist.

Bei den als "intermittierend betriebenen Batchversuch" durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV) wurde der gleiche Versuchsaufbau verwendet wie bei den DIN-SV. Die prinzipielle Vorgehensweise bei der Durchführung der Säulenversuche war wie folgt:

- Einstau der Säule von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (volle Wassersättigung),
- Stehen lassen der Säule über 24 Stunden (Stillstandphase),
- Austausch eines Porenvolumens der Säule von unten nach oben mit einer Geschwindigkeit von ca. einem Porenvolumen/Tag (Austauschphase),
- erneut Stehen lassen der Säule über 24 Stunden.

Die Gewinnung von Eluat erfolgte dabei alle 48 h, wobei etwa ein Porenvolumen ausgetauscht wurde. Aus praktischen bzw. organisatorischen Gründen war es nicht immer möglich, den Wechsel der Eluatsammelgefäße jeweils nach exakt einem vollständigen Porenvolumen vorzunehmen. Aus diesem Grund kam es in manchen Fällen zu einer mehr oder weniger große Abweichung zwischen der Anzahl der Eluate und der tatsächlich ausgetauschten Porenvolumina. Nach 10 kumulierten Eluaten war in der Regel eine Konstanz von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit erreicht (quasi-stationärer Zustand).

Im Gegensatz zum DIN-SV fielen beim IBB-SV gleichvolumige, aber relativ geringe Mengen an Eluat an. Durch den intermittierenden Betrieb ist die Kontaktzeit zwischen Substrat und Perkolat gegenüber der im Säulenversuch nach DIN 19528 deutlich länger (48 h statt 5 h). Bei der Durchführung des IBB-SV an den 5 für den DIN-SV vorgesehenen Substraten wurde die Zahl der ausgetauschten Porenvolumina von 6 bis 8 auf 15 bis 20 erhöht, um eine Vergleichbarkeit beider Elutionsmethoden hinsichtlich des W/F-Verhältnisses zu gewährleisten. Die Versuchsdauer betrug aufgrund des Wechsels zwischen "Stehen lassen" und "Austausch des Porenvolumens" 30 bis 40 Tage, also etwa 10 mal so lange wie der entsprechende DIN-SV. Beim IBB-SV wurde als Perkolat synthetisches Regenwasser eingesetzt, beim DIN-SV wurde – wie in der Norm vorgesehen – deionisiertes Wasser verwendet. Auch hier waren in den Eluaten des DIN-SVs im Vergleich zum synthetischen Regenwasser in den meisten Fällen deutlich höhere Hauptionenkonzentrationen vorhanden, so dass der Einfluss des verwendeten Elutionsmittels auf die Vergleichbarkeit der Verfahren als gering einzuschätzen ist.

### 3.4 Durchführung der Analysen

Die Radionuklidanalytik mittels Gamma- und Alphaspektrometrie erfolgte bei der IAF - Radioökologie GmbH. Ergänzend dazu wurden einzelne Analysen (ICP-MS für Uran) durch den VKTA Rosendorf e.V. durchgeführt. Die Bestimmung der konventionellen Parameter für Feststoffe und Eluate erfolgt bei BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH.

Anhand der Resultate aus dem Vorhaben StSch 4552 konnten die bei der Elution relevanten Radionuklide für jedes zu untersuchende Substrat festgelegt werden. In der Regel waren dies U-238, Ra-226 und Pb-210. Für die Radionuklidanalytik wurden aufgrund der teilweise begrenzten Eluatmenge – wie im Vorhaben StSch 4552 – vorrangig Alphaspektrometrie bzw. ICP-MS für U-238, Alphaspektrometrie für Ra-226 und LSC für Pb-210 eingesetzt.

Die eingesetzten Analysemethoden für radiochemische und konventionelle Analytik sind im Abschnitt 3 des Abschlussberichts zum Vorhaben StSch 4552 [2] beschrieben.

## 4 Darstellung und Bewertung der Messergebnisse

### 4.1 Vorbemerkung zur Auswertung der Daten

Um die mit dem S4-Test und der 1:2-Elution ermittelten Aktivitätskonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  eines Radionuklids  $i$  miteinander vergleichen zu können, ist wegen der unterschiedlichen

Wasser/Feststoffverhältnisse ein gemeinsamer Bezug erforderlich. Für diesen Vergleich wird die zu erwartende Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  eines relevanten Radionuklids  $i$  eingeführt, die auf das Porenvolumen (PV) des Substrats bezogen ist. Die eine Umrechnung erfolgt gemäß

$$a_{PV}^i \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] = \frac{a_{\text{Eluat}}^i \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] \cdot \text{WF} \left[ \frac{\text{l}}{\text{kg}} \right] \cdot \rho_d \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]}{n} \quad (1)$$

Hierbei ist WF das Wasser/Feststoffverhältnis (beim S4-Test ist WF=10 l/kg, beim 1:2-Eluat 2 l/kg) Die Trockenrohichte des Substrats ist durch  $\rho_d$  gegeben und  $n$  bezeichnet die dimensionslose Porosität.

Das Verhältnis der eluierten Aktivität eines Radionuklids zur entsprechenden Aktivität im Feststoff definiert den eluierbaren Anteil. Der relative eluierbare Anteil  $R_i$  für ein ausgewähltes Radionuklid  $i$  wird nach

$$R_i = \frac{a_{\text{Eluat}}^i \cdot \text{WF}}{A_i} \quad (2)$$

berechnet, wobei  $a_{\text{Eluat}}^i$  die oben eingeführte Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $i$  im Eluat ist, WF das Wasser/Feststoffverhältnis angibt und  $A_i$  die spezifische Aktivität des betrachteten Radionuklids im eingesetzten Feststoff bezeichnet.

Die akkumulierten, eluierten Frachten  $\bar{A}_{n,\text{abs}}^i$  in den Säulenversuchen werden nach

$$\bar{A}_{n,\text{abs}}^i = \sum_1^n (a_{\text{Eluat},n}^i \cdot V_{\text{Eluat},n}) \quad (3)$$

berechnet, wobei  $n$  die Nummer des Eluats ist.  $a_{\text{Eluat},n}^i$  ist die gemessene Aktivitätskonzentration im Eluat und  $V_{\text{Eluat},n}$  ist das Volumen.

Die relative eluierte Fracht  $F_{\text{rel}}^i$  ergibt sich aus

$$F_{\text{rel}}^i = \frac{\bar{A}_{n,\text{abs}}^i}{m \cdot A_i}, \quad (4)$$

wobei  $m$  die Masse des Substrats bezeichnet und  $A_i$  die spezifische Aktivität des betrachteten Radionuklids im eingesetzten Feststoff ist. Die relativen eluierten Frachten  $F_{\text{rel}}^i$  aus den Säulenversuchen können direkt mit den relativen eluierbaren Anteilen  $R_i$  der durchgeführten Schüttelversuche verglichen werden.

## 4.2 Darstellung der Messergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse aus den Schüttelversuchen nach DIN 19529 (1:2-Eluat) und S4-Tests gegenübergestellt. Es werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen ( $a_{\text{Eluat}}^i$  und  $a_{\text{PV}}^i$ ), gefolgt von den Ionenanalysen aufgeführt. In einem Balkendiagramm werden dann die Aktivitätskonzentrationen  $a_{\text{PV}}^i$  für die wichtigsten Radionuklide (i.d.R. U-238, Ra-226 und Pb-210) für S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

Anschließend werden die Ergebnisse der Eluatanalysen der Säulenversuche tabellarisch dargestellt. Hierbei werden zunächst die Ergebnisse der Radionuklid- und Hauptionenanalyse der IBB-SV, dann die der DIN-SV präsentiert. Für eine Auswertung der Säulenversuche ist analog der Herangehensweise in [2] die akkumulierte Gesamtfracht je Radionuklid von Interesse. Um beide Säulenversuchsverfahren vergleichen zu können, wird auf der Abszisse auf das im jeweiligen Säulenversuch kumulierte Eluatvolumen bezogen auf die Masse des in der Säule eingesetzten Feststoffes (=Wasser/Feststoffverhältnis [l/kg]) aufgetragen. Auf der Ordinate werden die akkumulierten Frachten aus den Säulenversuchen bezogen auf die Masse des Substrats in der Säule aufgetragen.

Schließlich werden in einem Balkendiagramm die relativen eluierten Frachten nach dem 1. und nach dem 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. (W/F-Verhältnis = 0,3 l/kg) und 4. Eluat (W/F-Verhältnis = 4 l/kg) (DIN-SV) mit den relativen eluierten Anteilen der Schüttelversuche verglichen. Das 10. Eluat des IBB-SV reflektiert hierbei in der Regel das Erreichen eines quasi-stationären Zustands.

### 4.3 Kupferschlacke (Probe 1.2)

#### 4.3.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Test und des 1:2-Eluats. In der Tabelle 4 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt. In der Abbildung 1 ist für die Nuklide U-238 und Ra-226 die auf das Porenvolumen bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für beide Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats

Probe 1.2	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
		Feststoff	S4-Test	1:2-Eluat	S4-Test
	Bq/g	mBq/l			
U-238	$0,80 \pm 0,05$	$2,4 \pm 0,7$	$7 \pm 2$	$77 \pm 22$	$45 \pm 13$
U-234	$0,80 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,8$	$6 \pm 2$	$102 \pm 26$	$38 \pm 13$
Ra-226	$0,86 \pm 0,07$	$7 \pm 2$	$11 \pm 4$	$223 \pm 64$	$70 \pm 26$
Ra-228	$0,053 \pm 0,06$	< 18	n.a.	-	-
Pb-210	$0,33 \pm 0,04$	< 17	< 25	-	-
Po-210	$0,33 \pm 0,04$	$7 \pm 2$	n.a.	$223 \pm 64$	-
Th-230	$0,80 \pm 0,1$	< 150	n.a.	-	-
Ac-227	$0,044 \pm 0,04$	< 10	n.a.	-	-
Ra-224	$0,053 \pm 0,06$	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	$0,053 \pm 0,06$	< 5	n.a.	-	-
K-40	$0,786 \pm 0,046$	n.a.	n.a.	-	-

Tabelle 4: Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von Kupferschlacke (Probe 1.2)

Probe 1.2		Kupferschlacke	
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		7,0	8,2
Leitfähigkeit	µS/cm	61	47
Natrium	mg/l	2,4	1,4
Kalium	mg/l	< 1	< 2
Calcium	mg/l	10,4	4,31
Magnesium	mg/l	< 1	1,05
Chlorid	mg/l	< 0,5	< 5
Sulfat	mg/l	18	13,4
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	15
Ionenbilanzfehler	%	25	n.b.

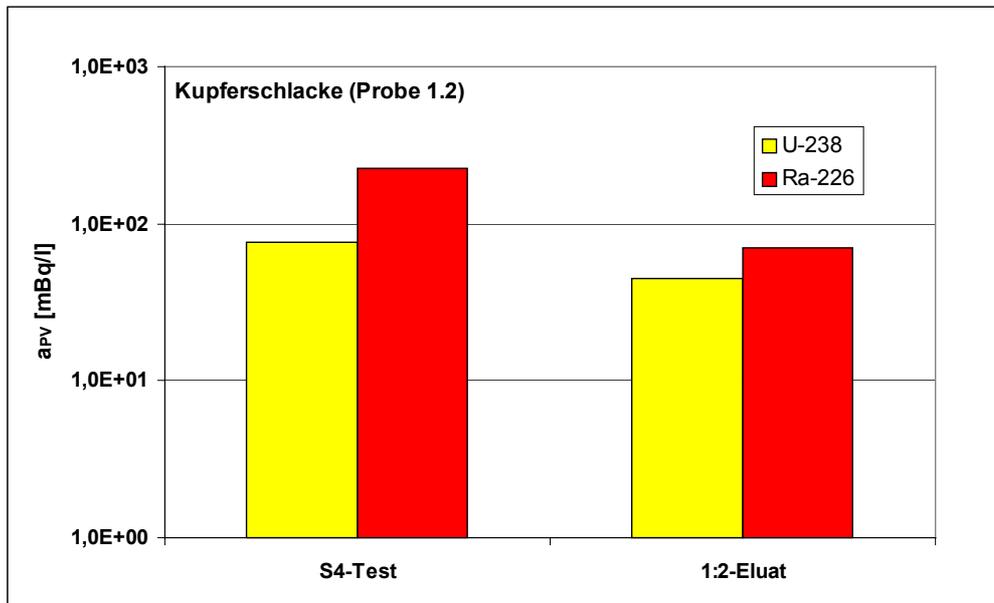


Abbildung 1: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{pV}^i$  aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Kupferschlacke (Probe 1.2) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Die auf das Porenwasser bezogenen Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  von U-238 sind für beide Elutionsverfahren als vergleichsweise niedrig einzuschätzen. Für Ra-226 ist die bilanzierte Aktivitätskonzentration im S4-Test mit 223 mBq/l dreifach höher als im 1:2-Eluat (70 mBq/l). In beiden Eluaten werden jeweils geringe elektrische Leitfähigkeiten und niedrige Ionenkonzentrationen beobachtet, was auch für eine sehr geringe Eluierbarkeit der Kupferschlacke insgesamt spricht. Die großen Messunsicherheiten im Bereich niedriger Aktivi-

tätskonzentrationen machen eine Bewertung der in Abbildung 1 gezeigten Daten unsicher. Tendenziell scheint die Mobilisierung im S4-Test etwas stärker als beim 1:2-Eluat zu sein.

#### 4.3.2 Säulenversuche

Die Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (IBB-SV) mit Kupferschlacke (Probe 1.2). In der Tabelle 6 werden die Ergebnisse der dazugehörenden Hauptionenanalysen aufgeführt.

Als nächstes werden die Ergebnisse Radionuklidanalyse der Eluate des Säulenversuchs (DIN-SV) mit Kupferschlacke (Probe 1.2) in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Tabelle 8 enthält die entsprechenden Ergebnisse der Hauptionenanalyse.

Tabelle 5: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

1.2		Kupferschlacke				
		m <sub>Probe</sub> = 848g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 264 ml				
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat	SV 15. Eluat
Volumen	ml	294	307	323	304	330
U-238	mBq/l	< 4	2 ± 1	< 2	< 2	< 2
U-234	mBq/l	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Ra-226	mBq/l	4 ± 3	4 ± 2	3 ± 1	< 3	< 3
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 70	< 40	< 40	< 40	< 40
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 6: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluat-  
den der durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

1.2		Kupferschlacke $m_{\text{Probe}} = 848\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 566\text{ ml}$ , $PV = 264\text{ ml}$			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	294	310	310	277
pH-Wert		6,85	7,00	7,32	6,66
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	114	93	88	94
Natrium	mg/l	3,23	2,54	2,22	2,21
Kalium	mg/l	4,24	< 2	< 2	< 2
Calcium	mg/l	11,1	10,4	10,0	10,5
Magnesium	mg/l	0,77	0,54	0,28	0,36
Chlorid	mg/l	< 5	< 5	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	33	25	22	22
Hydrogencarbonat	mg/l	9,4	12	9	8
Ionenbilanzfehler	%	1,5	-2,8	0,4	4,9

Tabelle 7: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus Eluat-  
den der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

1.2		Kupferschlacke $m_{\text{Probe}} = 702\text{g}$			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,35	0,95	2,95	7,25
Volumen	ml	241	426	1404	3018
U-238	mBq/l	$6 \pm 2$	< 2	$4 \pm 1$	$2 \pm 1$
U-234	mBq/l	$9 \pm 3$	$2 \pm 1$	$6 \pm 2$	$2 \pm 1$
Ra-226	mBq/l	$16 \pm 3$	$8 \pm 2$	$5 \pm 1$	< 1
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 500	< 30	< 30	< 30
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 8: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Kupferschlacke (Probe 1.2) aus den Eluat-  
den der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

1.2		Kupferschlacke $m_{\text{Probe}} = 702\text{g}$			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,35	0,95	2,95	7,25
Volumen	ml	241	426	1404	3018
pH-Wert		6,85	7,16	7,31	7,46
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	114	101	86	84
Natrium	mg/l	1	0,3	< 0,1	0,49
Kalium	mg/l	5	< 2	< 2	< 2
Calcium	mg/l	2	1	0,05	0,05
Magnesium	mg/l	0,05	0,11	0,10	0,05
Chlorid	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 5
Sulfat	mg/l	< 10	< 10	< 10	< 10
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

In der Abbildung 2 wird für beide Säulenversuchsverfahren für Ra-226 jeweils eine Ganglinie der akkumulierten Gesamtfrachten, bezogen auf 1 kg Substrat, als Funktion des Wasser-Feststoffverhältnisses gezeigt. In Abbildung 3 werden die akkumulierten Frachten nach dem 1. und 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. und 4. Eluat (DIN-SV) von U-238 und Ra-226 mit denen aus S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

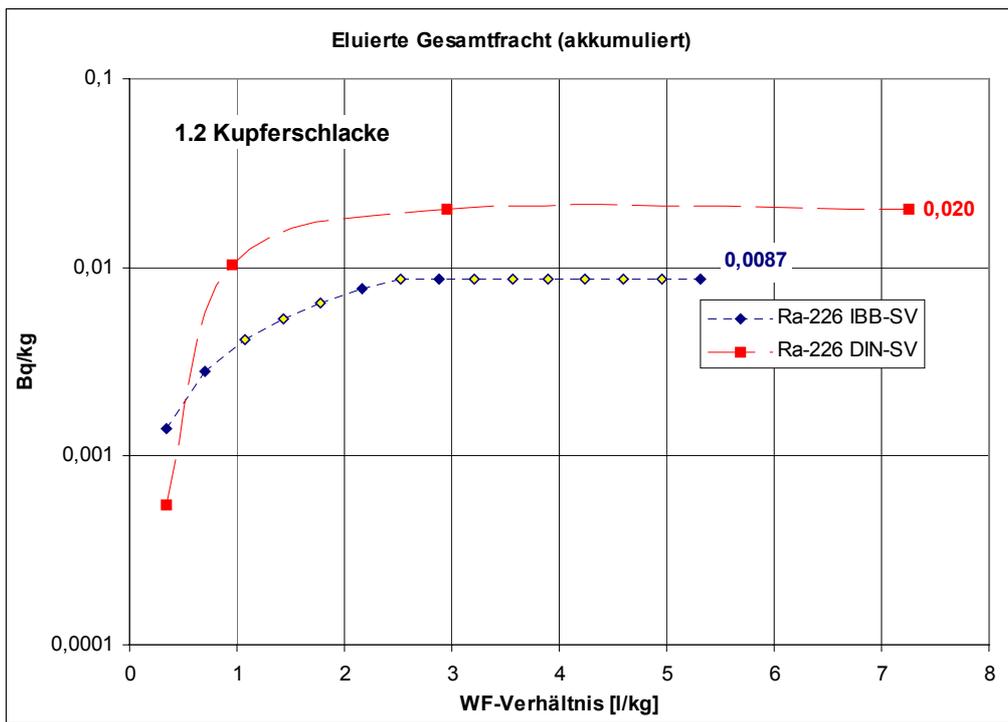


Abbildung 2: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 aus Kupferschlacke (Probe 1.2). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

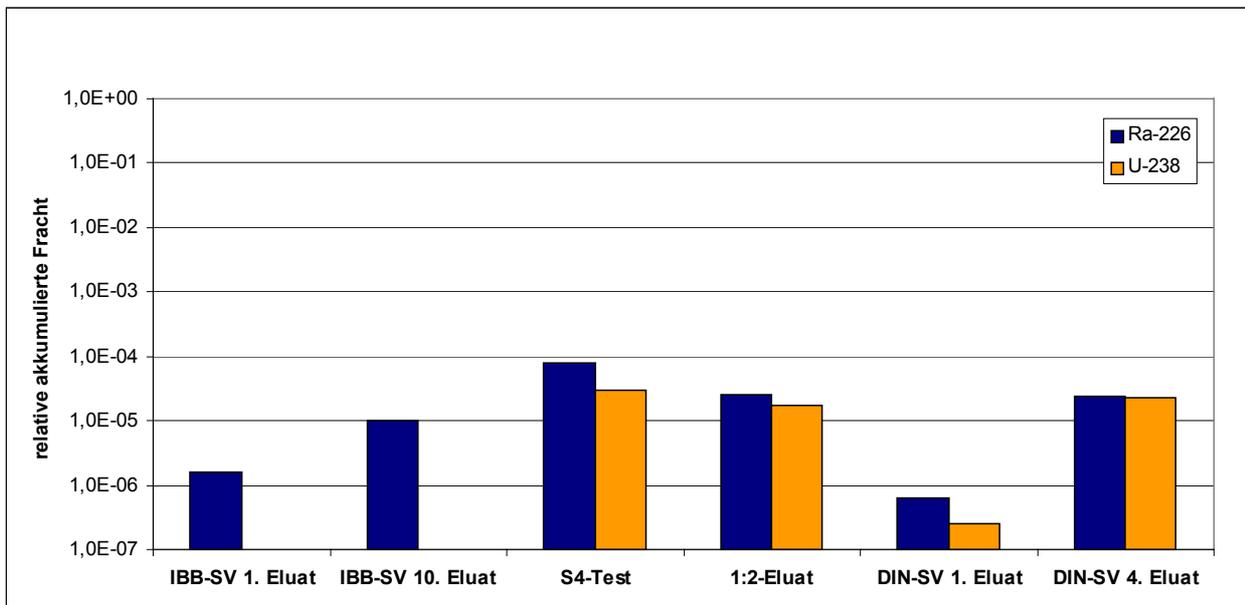


Abbildung 3: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Kupferschlacke (Probe 1.2)

Insgesamt sind die relativen Frachten von U-238 und Ra-226 bei allen untersuchten Elutionsmethoden gering. Tendenziell scheint der DIN-SV (4. Eluat) etwas höhere relative Frachten zu liefern als der IBB-SV (10. Eluat). Es besteht eine Übereinstimmung der relativen akkumulierten Frachten zwischen DIN-SV (4. Eluat) und 1:2-Eluat.

#### 4.4 Theisenschlamm (Probe 2.5)

##### 4.4.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 9 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen des Theisenschlammes (Probe 2.5) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats. In der Tabelle 10 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt. In der Abbildung 4 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für beide Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats

Probe 2.5	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
		Feststoff	S4-Test	1:2-Eluat	S4-Test
	Bq/g	mBq/l			
U-238	0,22 ± 0,02	23 ± 2	210 ± 54	787 ± 68	1.428 ± 368
U-234	0,22 ± 0,02	n.a.	n.a.	-	-
Ra-226	0,36 ± 0,03	4 ± 1	9 ± 2	137 ± 34	61 ± 14
Ra-228	0,013 ± 0,002	< 10	< 200	-	-
Pb-210	8,5 ± 0,9	540 ± 100	1.400 ± 700	18.464 ± 3.420	9.520 ± 4.760
Po-210	8,5 ± 0,9	1 ± 1	n.a.	34 ± 34	-
Th-230	0,25 ± 0,15	< 300	< 3.600	-	-
Ac-227	0,018 ± 0,005	< 10	< 100	-	-
Ra-224	0,010 ± 0,002	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,010 ± 0,002	< 4	< 200	-	-
K-40	0,267 ± 0,016	n.a.	14.300	-	-

Tabelle 10: Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Test und des 1:2-Eluats von Theisenschlamm (Probe 2.5)

2.5		Theisenschlamm	
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		5,6	5,8
Leitfähigkeit	µS/cm	9200	31500
Natrium	mg/l	36,5	84
Kalium	mg/l	132	547
Calcium	mg/l	489	526
Magnesium	mg/l	35,3	160
Chlorid	mg/l	< 0,5	172
Sulfat	mg/l	11300	53600
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	n.b.

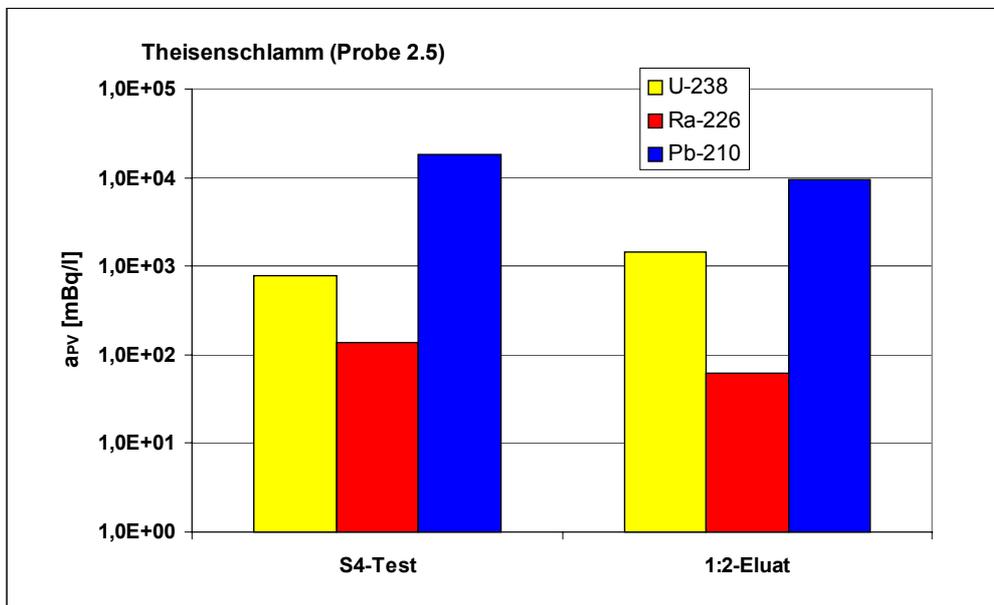


Abbildung 4: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Theisenschlamm (Probe 2.5) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Das Elutionsverhalten der Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 ist bei beiden Verfahren innerhalb eines Faktors von 2 annähernd gleich. Während U-238 im S4-Test nur etwa eine halb so große Aktivitätskonzentration im Vergleich zum 1:2-Eluat aufweist, sind die Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 und Pb-210 umgekehrt etwa 2-fach größer. Bemerkenswert ist, dass die Calciumkonzentration trotz des um Faktor 5 unterschiedlichen Wasser-/Feststoffverhältnisses beim Eluatansatz in beiden Eluaten annähernd gleich groß ist. Dies bedeutet, dass bei Calcium das Löslichkeitsprodukt erreicht ist, d.h. die Eluate sind an Calcium gesättigt.

#### 4.4.2 Säulenversuche

Die Tabelle 11 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (IBB-SV) mit Theisenschlamm (Probe 2.5). In der Tabelle 12 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt.

Als nächstes werden die Ergebnisse Radionuklidanalyse der Eluate des Säulenversuchs (DIN-SV) mit Theisenschlamm (Probe 2.5) in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Tabelle 14 enthält die entsprechenden Ergebnisse der Hauptionenanalyse.

Tabelle 11: Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

2.5		Theisenschlamm					
		m <sub>Probe</sub> = 735 g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 215 ml					
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 3. Eluat	SV 6. Eluat	SV 10. Eluat	SV 19. Eluat
Volumen	ml	220	288	264	242	152	203
U-238	mBq/l	241 ± 13	< 50	n.a.	16 ± 4	35 ± 7	6 ± 2
U-234	mBq/l	n.a.	< 50	n.a.	15 ± 4	33 ± 7	5 ± 2
Ra-226	mBq/l	< 5	15 ± 5	n.a.	< 10	9 ± 4	11 ± 5
Ra-228	mBq/l	< 700	< 800	< 800	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	5000 ± 2000	2000 ± 1000	4500 ± 2000	250 ± 140	390 ± 240	< 120
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 17000	< 14000	< 12000	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 1000	< 600	< 800	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 100	< 150	< 150	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	27000 ± 4000	33000 ± 4900	21000 ± 4200	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 12: Ergebnisse der Eluatanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

2.5		Theisenschlamm			
		m <sub>Probe</sub> = 735 g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 215 ml			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 18. Eluat
Volumen	ml	220	264	237	226
pH-Wert		5,36	5,56	5,79	6,56
Leitfähigkeit	µS/cm	49700	39400	11800	3100
Natrium	mg/l	172	124	34,8	11,4
Kalium	mg/l	1120	868	197	46,9
Calcium	mg/l	626	539	477	576
Magnesium	mg/l	368	179	44,8	16,7
Eisen	mg/l	n.a.	0,4	0,034	< 0,02
Mangan	mg/l	n.a.	87,1	16,5	0,87
Zink	mg/l	n.a.	37700	6730	454
Chlorid	mg/l	386	232	35	< 10
Sulfat	mg/l	99200	72410	13740	2250
Hydrogencarbonat	mg/l	0,6	n.a.	n.a.	n.a.
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	-11	-9	-1

Tabelle 13: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

2.5		Theisenschlamm			
		m <sub>Probe</sub> = 476g			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,32	0,93	2,1	4,7
Volumen	ml	151	291	547	1221
U-238	mBq/l	233 ± 24	166 ± 17	121 ± 13	30 ± 3
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-226	mBq/l	< 180	30 ± 5	33 ± 6	18 ± 3
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 5000	< 1300	1700 ± 700	700 ± 400
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 14: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Theisenschlamm (Probe 2.5) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

<b>2.5</b>		<b>Theisenschlamm</b> $m_{\text{Probe}} = 476\text{g}$			
		<b>1. Eluat</b>	<b>2. Eluat</b>	<b>3. Eluat</b>	<b>4. Eluat</b>
W/F-Verhältnis	l/kg	0,35	0,93	2,1	4,7
Volumen	ml	151	291	547	1221
pH-Wert		5,3	5,5	5,47	5,5
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	44100	39400	24600	8460
Natrium	mg/l	116	1004	53,9	15,3
Kalium	mg/l	994	884	408	105
Calcium	mg/l	676	572	560	631
Magnesium	mg/l	263	205	104	26
Chlorid	mg/l	220	223	88,2	20,1
Sulfat	mg/l	75800	71000	33200	7970
Hydrogencarbonat	mg/l	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5
Ionenbilanzfehler	%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

In der Abbildung 5 wird für beide Säulenversuchsverfahren für U-238, Ra-226 und Pb-210 eine Ganglinie der akkumulierten Gesamtfrachten bezogen auf 1 kg Substrat als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses gezeigt. In Abbildung 6 werden die akkumulierten Frachten nach dem 1. und 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. und 4. Eluat (DIN-SV) von U-238, Ra-226 und Pb-210 mit denen aus S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

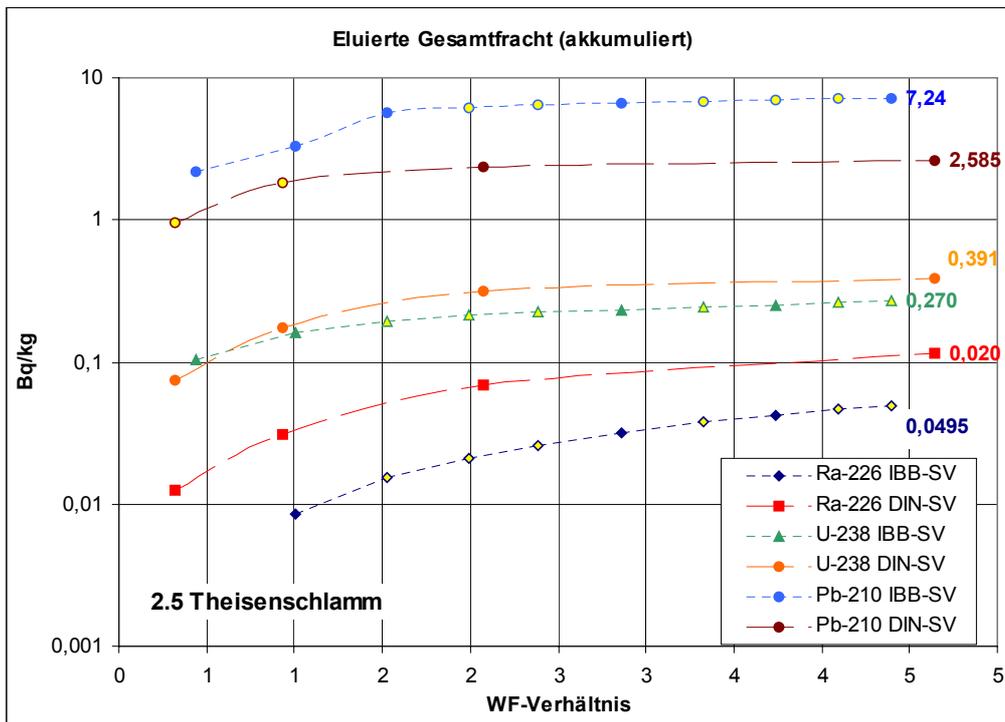


Abbildung 5: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226, U-238 und Pb-210 aus Theisenschlamm (Probe 2.5). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

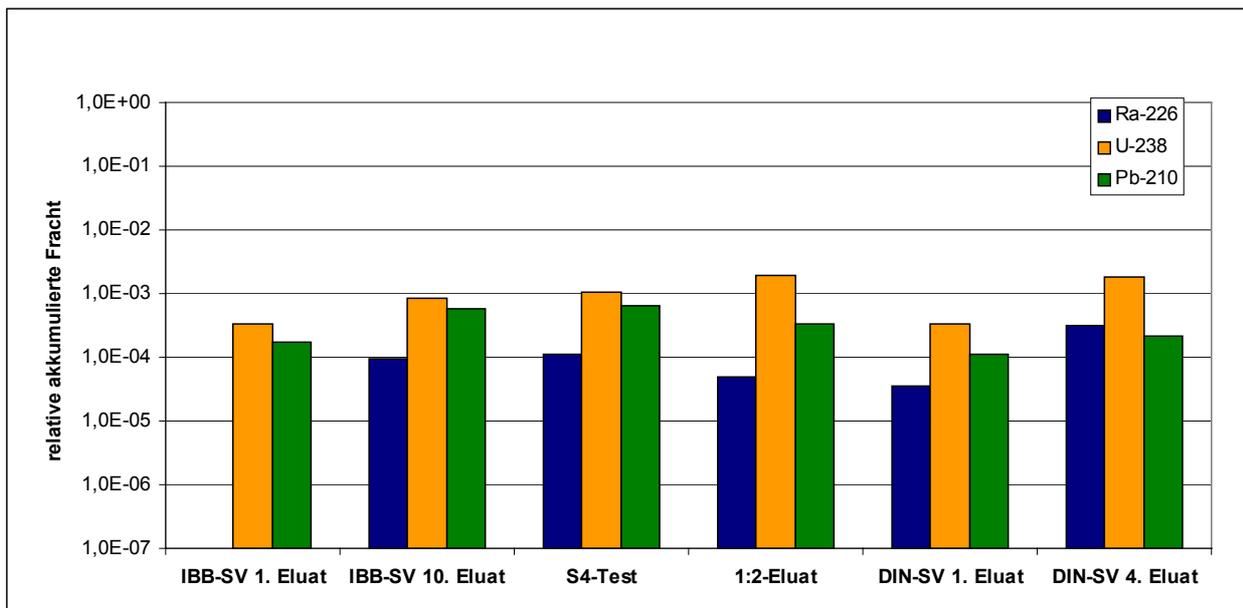


Abbildung 6: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Theisenschlamm (Probe 2.5)

Vergleicht man die relative Fracht von U-238, so ist eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Säulenversuchsmethoden gegeben (IBB-SV: 10. Eluat, DIN-SV, 4. Eluat) und den im S4-Test und beim 1:2-Eluat erzielten relativen Frachten zu verzeichnen.

Auch für Ra-226 stimmen die relativen eluierten Frachten der Säulenversuche (10. Eluat bzw. 4. Eluat) und die des S4-Tests gut überein. Beim 1:2-Eluat werden Frachten erzielt, die eher mit dem 1. Eluat des DIN-SV übereinstimmen.

Bei Pb-210 lagen die Aktivitätskonzentrationen in den ersten beiden Eluaten des DIN-SV unterhalb der Erkennungsgrenze, da zu wenig Eluatmenge zur Verfügung stand. Dies erschwert eine Auswertung hinsichtlich der eluierten Frachten, da die Zahlenwerte für die ersten beiden Eluate des Säulenversuchs nur mit Hilfe einer Extrapolation der Pb-210 Aktivitätskonzentrationen abgeschätzt werden konnten. Die relativen Frachten des IBB-SV (10. Eluat) und des S4-Tests stimmen auch hier gut überein, beim 1:2-Eluat war die relative Fracht niedriger. Aufgrund der sehr großen Unsicherheit bei der Extrapolation der Pb-210-Aktivitätskonzentrationen in den ersten beiden Eluaten des DIN-SV ist eine sichere Bewertung hinsichtlich der relativen eluierten Frachten nicht möglich.

## 4.5 Demercurisierte Rückstände (Probe 3.4)

### 4.5.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 15 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der demercurisierten Rückstände (Probe 3.4) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  der S4-Tests und des 1:2-Eluats. In der Tabelle 16 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt. In der Abbildung 7 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  für beide Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats

Probe 3.4	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
	Feststoff	S4-Test	1:2-Eluat	S4-Test	1:2-Eluat
	Bq/g	mBq/l			
U-238	< 0,2	4 ± 1	11 ± 3	149 ± 37	81 ± 22
U-234	< 0,2	n.a.	8 ± 3	-	59 ± 22
Ra-226	43 ± 4	76 ± 12	52 ± 10	2.827 ± 446	384 ± 74
Ra-228	13,1 ± 1,1	< 70	< 300	-	-
Pb-210	43 ± 8	1400 ± 200	3100 ± 500	52.080 ± 7.440	22.940 ± 3.700
Po-210	43 ± 8	n.a.	n.a.	-	-
Th-230	< 2	< 1350	< 4100	-	-
Ac-227	< 0,1	< 70	< 100	-	-
Ra-224	14,5 ± 1,3	800 ± 300	1300 ± 150	29.760 ± 11.160	9620 ± 1110
Th-228	14,5 ± 1,3	n.a.	< 60	-	-
K-40	< 1,5	1020 ± 300	3000 ± 1000	37.944 ± 11.160	22.200 ± 7.500

Tabelle 16: Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4)

3.4		Demercurisierte Rückstände	
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		6,92	6,96
Leitfähigkeit	µS/cm	3940	13720
Natrium	mg/l	314	1400
Kalium	mg/l	42,2	169
Calcium	mg/l	408	1500
Magnesium	mg/l	12,7	51,8
Chlorid	mg/l	765	4280
Sulfat	mg/l	425	1340
Hydrogencarbonat	mg/l	1,1	160
Ionenbilanzfehler	%	8,2	-2,4

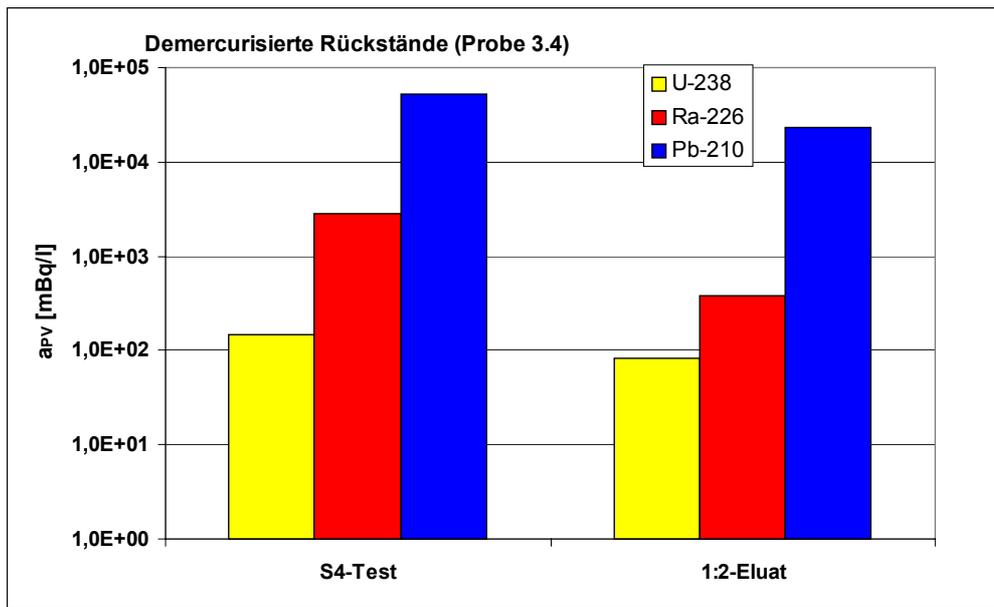


Abbildung 7: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  aus S4-Test und 1:2-Eluat mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) für die Radionuklide U-238, Ra-226 und Pb-210.

Die auf das Porenwasser bezogenen Aktivitätskonzentrationen  $a_{PV}^i$  von U-238, Ra-226 und Pb-210 sind im Eluat des S4-Test teils deutlich höher als beim 1:2-Eluat. Am stärksten ist der Unterschied bei Ra-226 (ca. Faktor 7) ausgeprägt.

#### 4.5.2 Säulenversuche

Die Tabelle 17 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (IBB-SV) mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). In der Tabelle 18 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt.

Als nächstes werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (DIN-SV) mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) in Tabelle 19 zusammengestellt. Die Tabelle 20 enthält die entsprechenden Ergebnisse der Hauptionenanalyse.

Tabelle 17: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

<b>3.4</b>		<b>Demercurisierte Rückstände</b> $m_{\text{Probe}} = 356\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 208\text{ ml}$ , $PV = 96\text{ ml}$				
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>	<b>SV 15. Eluat</b>
Volumen	ml	73	186	106	117	130
U-238	mBq/l	$7 \pm 1$	$3 \pm 1$	$17 \pm 3$	$21 \pm 5$	< 3
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	$23 \pm 4$	$18 \pm 4$	< 3
Ra-226	mBq/l	$150 \pm 40$	$68 \pm 16$	$10 \pm 3$	$19 \pm 4$	< 20
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	$16460 \pm 2090$	$3920 \pm 480$	$2050 \pm 330$	< 200	< 200
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 18: Ergebnisse der Eluatanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den durchgeführten Säulenversuchen

<b>3.4</b>		<b>Demercurisierte Rückstände</b> $m_{\text{Probe}} = 356\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 208\text{ ml}$ , $PV = 96\text{ ml}$		
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 3. Eluat</b>	<b>SV 14. Eluat</b>
Volumen	ml	73	146	123
Natrium	mg/l	9140	630	7,24
Kalium	mg/l	1080	125	5,92
Calcium	mg/l	6080	1410	252
Magnesium	mg/l	283	32,4	1,81
Chlorid	mg/l	24200	2200	42
Sulfat	mg/l	1310	1130	548
Hydrogencarbonat	mg/l	4,9	30,9	50
Ionenbilanzfehler	%	2,9	9,2	-0,9

Tabelle 19: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

3.4		Demercurisierte Rückstände			
		m <sub>Probe</sub> = 658g			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,32	1,15	3,30	4,6
Volumen	ml	216	594	827	1618
U-238	mBq/l	32 ± 4	20 ± 2	3 ± 2	30 ± 3
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-226	mBq/l	185 ± 35	79 ± 14	26 ± 4	44 ± 7
Ra-228	mBq/l	< 600	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	4300 ± 500	1070 ± 120	700 ± 100	517 ± 60
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	< 13700	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	< 600	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	< 100	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	12000 ± 3300	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 20: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

3.4		Demercurisierte Rückstände			
		m=658g			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,32	1,15	3,30	4,6
Volumen	ml	216	594	827	1618
pH-Wert		6,60	6,75	6,74	6,81
Leitfähigkeit	µS/cm	246000	9400	5100	1310
Natrium	mg/l	3480	1060	18	42,5
Kalium	mg/l	355	128	442	< 2
Calcium	mg/l	2290	1040	654	218
Magnesium	mg/l	102	35,8	67,4	2,83
Chlorid	mg/l	8380	2540	1200	200
Sulfat	mg/l	1038	700	580	307
Hydrogencarbonat	mg/l	10,7	12,9	11,2	7,8
Ionenbilanzfehler	%	4,5	9,2	4,3	3,2

In der Abbildung 8 wird für beide Säulenversuchsverfahren für U-238, Ra-226 und Pb-210 jeweils eine Ganglinie der akkumulierten Gesamtfrachten bezogen auf 1 kg Substrat als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses gezeigt. In Abbildung 9 werden die akkumulierten Frachten nach dem 1. und 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. und 4. Eluat (DIN-SV) von U-238 und Ra-226 mit denen aus S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

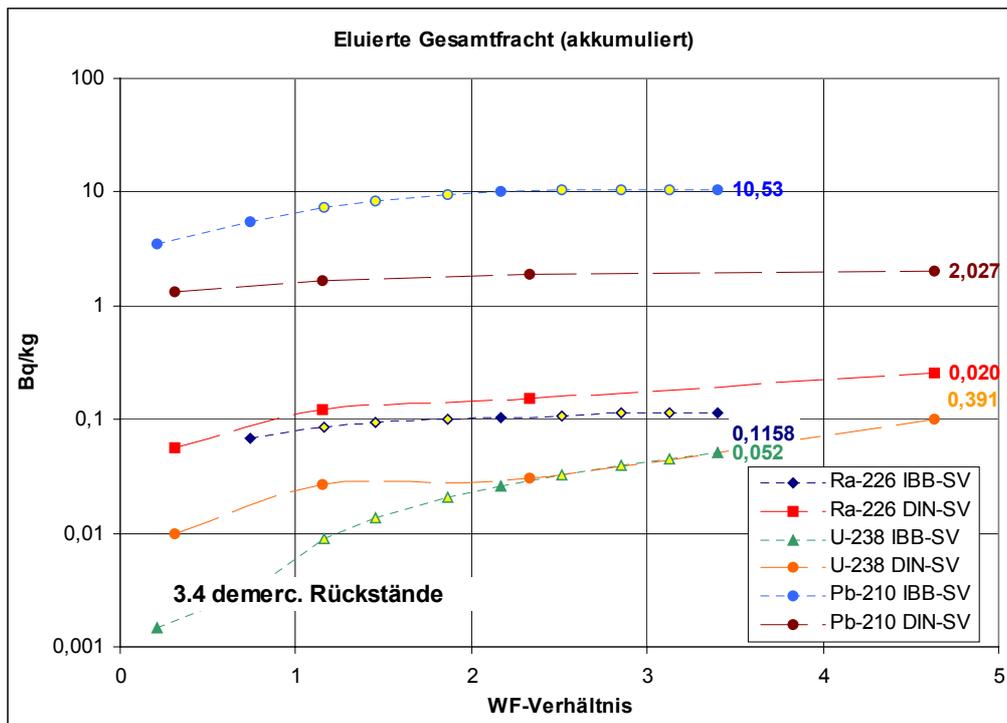


Abbildung 8: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226, U-238 und Pb-210 aus demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt.

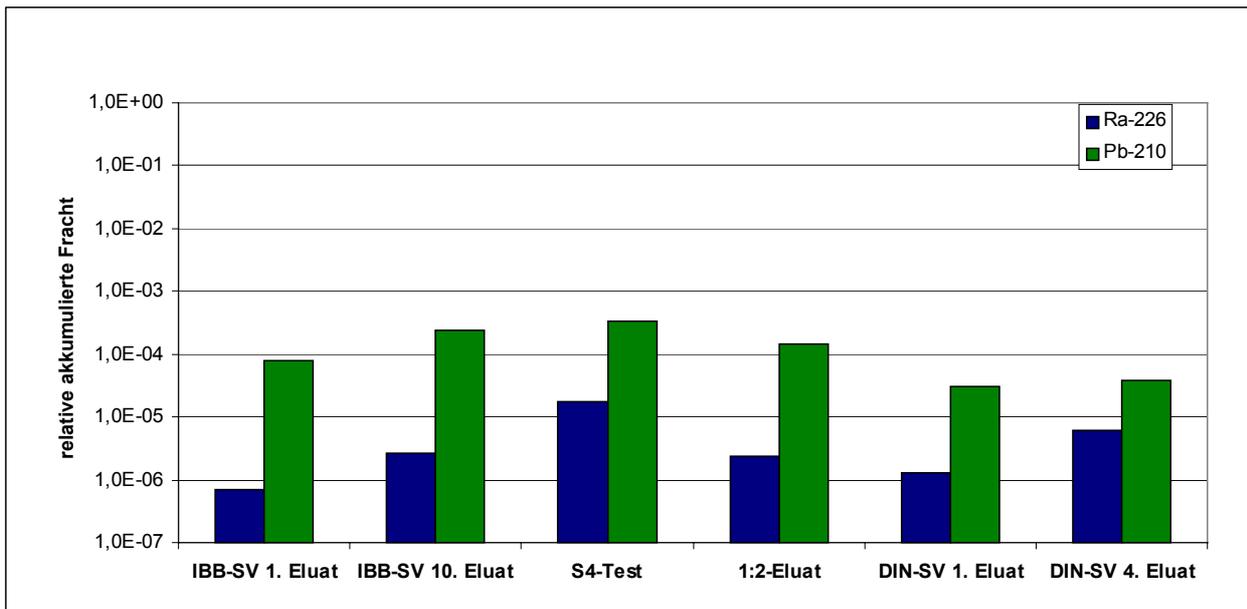


Abbildung 9: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit demercurisierten Rückständen (Probe 3.4).

Für U-238 konnten keine relativen Frachten angegeben werden, da die spezifische Aktivität von U-238 im Feststoff unterhalb der Erkennungsgrenze liegt.

Die relative eluierte Fracht für Ra-226 ist bei beiden Säulenversuchsmethoden niedrig, Tendenziell scheint Ra-226 beim DIN-SV etwas mobiler zu sein. Von allen untersuchten Methoden lieferte der S4-Test die höchste Fracht für Ra-226.

Pb-210 ist das am besten mobilisierbare Radionuklid bei der untersuchten Probe von demercurisierten Rückständen (Probe 3.4). Die relative Fracht war wiederum beim S4-Test am höchsten. Die akkumulierte Fracht beim DIN-SV ist geringer als beim IBB-SV.

## 4.6 Rotschlamm Lauta (Probe 4.1)

### 4.6.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 21 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalyse des Rotschlammes Lauta (Probe 4.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats. In der Tabelle 22 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt. In der Abbildung 7 ist für die Nuklide U-238, Ra-226 und Pb-210 die Aktivitätskonzentration  $a_{\text{PV}}^i$  für beide Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 21: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats

Probe 4.1	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
	Feststoff	S4-Test	1:2-Eluat	S4-Test	1:2-Eluat
	Bq/g	mBq/l			
U-238	0,30 ± 0,03	144 ± 17	86 ± 11	2.189 ± 258	258 ± 33
U-234	0,30 ± 0,03	142 ± 17	89 ± 12	2.158 ± 258	267 ± 36
Ra-226	0,34 ± 0,04	12 ± 2	63 ± 9	182 ± 30	189 ± 27
Ra-228	0,27 ± 0,02	12 ± 6	n.a.	182 ± 91	-
Pb-210	0,30 ± 0,04	< 25	< 60	-	-
Po-210	0,30 ± 0,04	n.a.	n.a.	-	-
Th-230	0,3 ± 0,1	< 95	n.a.	-	-
Ac-227	0,02 ± 0,01	< 8	n.a.	-	-
Ra-224	0,27 ± 0,02	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,27 ± 0,02	< 4	n.a.	-	-
K-40	0,022 ± 0,009	n.a.	n.a.	-	-

Tabelle 22: Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats von Rotschlamm Lauta

4.1		Rotschlamm Lauta	
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		9,65	9,7
Leitfähigkeit	µs/cm	854	2700
Natrium	mg/l	213	619
Kalium	mg/l	1,4	8,44
Calcium	mg/l	2,4	1,47
Magnesium	mg/l	0,1	0,022
Chlorid	mg/l	1,3	22,8
Sulfat	mg/l	40	13
Hydrogencarbonat	mg/l	362	747
Carbonat	mg/l	63	147
Ionenbilanzfehler	%	2,9	20

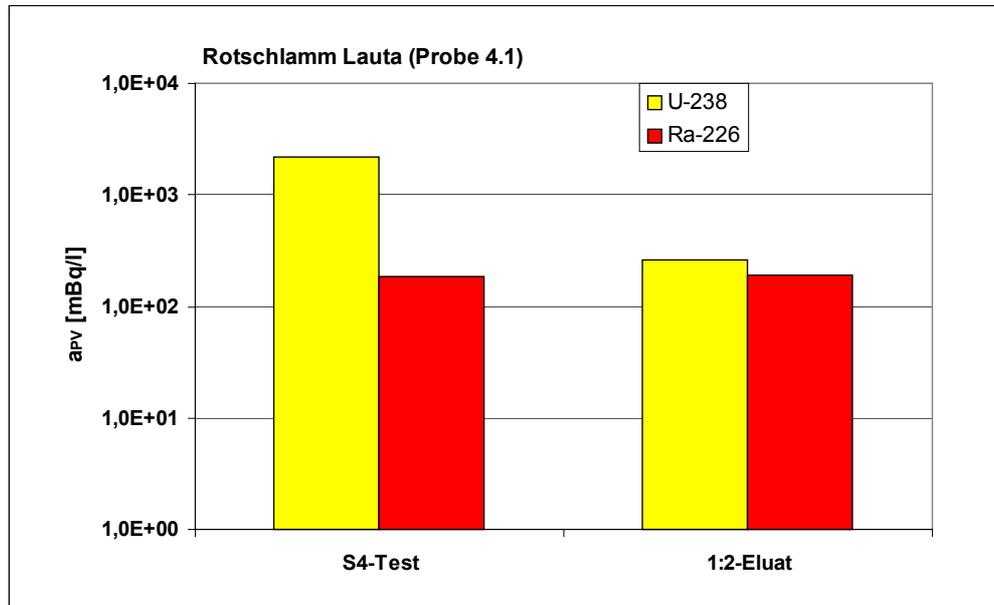


Abbildung 10: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  aus S4-Test und 1:2-Eluat mit Rotschlamm Lauta (Probe 4.1) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Beide Elutionsmethoden liefern für Ra-226 annähernd gleich große auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^{Ra-226}$ . Bei U-238 ist diese beim S4-Test deutlich (etwa 1 Größenordnung) höher als beim 1:2-Eluat.

## 4.7 Schluffige Tailings Freital (Probe 5.1)

### 4.7.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 23 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{Eluat}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  der S4- und 1:2-Eluate. In der Tabelle 24 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt. In der Abbildung 11 ist für die Nuklide U-238 und Ra-226 die Aktivitätskonzentration  $a_{PV}^i$  für beide Elutionsverfahren in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Tabelle 23: Ergebnisse der Radionuklidanalysen der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  der S4- und 1:2-Eluate

Probe 5.1	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
	Feststoff	S4-Testt	1:2-Eluat	S4-Test	1:2-Eluat
	Bq/g	mBq/l			
U-238	1,8 ± 0,2	8.054 ± 427	34.320 ± 10%	219.874 ± 10%	188.760 ± 10%
U-234	1,8 ± 0,2	n.a.	n.a.	-	-
Ra-226	6,3 ± 0,6	266 ± 35	960 ± 120	7.261 ± 956	7.104 ± 888
Ra-228	0,045 ± 0,009	n.a.	< 300	-	-
Pb-210	6,5 ± 0,6	< 25	< 150	-	-
Po-210	6,5 ± 0,6	n.a.	n.a.	-	-
Th-230	6,3 ± 0,8	n.a.	< 7.000	-	-
Ac-227	0,32 ± 0,04	n.a.	< 300	-	-
Ra-224	0,045 ± 0,005	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	0,045 ± 0,005	n.a.	< 50	-	-
K-40	0,77 ± 0,07	n.a.	< 1.300	-	-

Tabelle 24: Ergebnisse der Hauptionenanalyse des S4-Tests und des 1:2-Eluats der schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1)

5.1	Schluffige Tailings Freital		
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		7,37	7,4
Leitfähigkeit	µs/cm	1399	5240
Natrium	mg/l	173	924
Kalium	mg/l	3,71	13,3
Calcium	mg/l	144	426
Magnesium	mg/l	20,3	85,3
Chlorid	mg/l	16,5	31,7
Sulfat	mg/l	694	3510
Hydrogencarbonat	mg/l	21,0	41
Ionenbilanzfehler	%	3,8	3,8

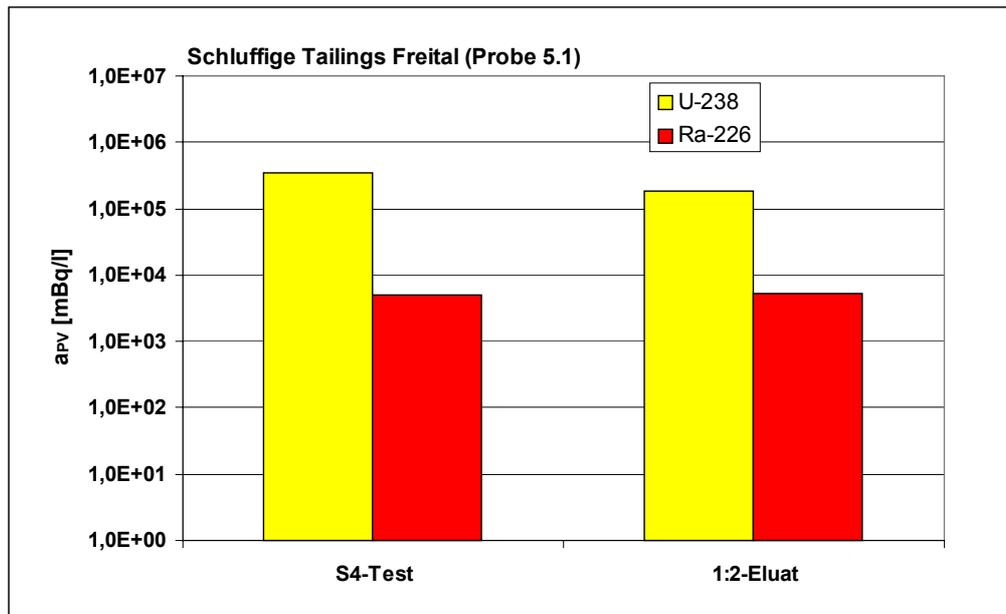


Abbildung 11: Berechnete Eluatkonzentration  $a_{PV}^i$  aus S4-Test und 1:2 Eluat mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) für die Radionuklide U-238 und Ra-226.

Beide Elutionsmethoden liefern sowohl für U-238 als auch für Ra-226 etwa gleiche auf das Porenwasser normierte Aktivitätskonzentrationen  $a_{PV}^i$ .

#### 4.7.2 Säulenversuche

Die Tabelle 25 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (IBB-SV) mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1). In der Tabelle 26 werden die Ergebnisse der dazugehörenden Hauptionenanalysen aufgeführt.

Als nächstes werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (DIN-SV) mit schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) in Tabelle 27 zusammengestellt. Die Tabelle 28 enthält die entsprechenden Ergebnisse der Hauptionenanalyse.

Tabelle 25: Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings aus Freital (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

5.1		Schluffige Tailings					$m_{\text{Probe}} = 786\text{g}, V_{\text{Probe}} = 566\text{ ml}, PV = 289\text{ ml}$				
		SV 1. Eluat	SV 2. Eluat	SV 6. Eluat	SV 8. Eluat	SV 17. Eluat					
Volumen	ml	208	196	257	274	262					
U-238	mBq/l	22000 ± 2000	48020 ± 2693	44430 ± 2399	34990 ± 1820	13530 ± 744					
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Ra-226	mBq/l	488 ± 95	1400 ± 180	713 ± 80	430 ± 75	286 ± 35					
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Pb-210	mBq/l	< 3000	< 200	< 60	< 60	< 60					
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Th-230	mBq/l	< 15000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Ac-227	mBq/l	< 800	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
Th-228	mBq/l	< 200	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					
K-40	mBq/l	< 3000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.					

Tabelle 26: Ergebnisse der Eluatanalysen von schluffigen Tailings (Probe 5.1) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

5.1		Schluffige Tailings				$m_{\text{Probe}} = 786\text{g}, V_{\text{Probe}} = 566\text{ ml}, PV = 289\text{ ml}$			
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 7. Eluat	SV 19. Eluat				
Volumen	ml	208	235	286	304				
pH-Wert		7,98	8,03	8,01	7,95				
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	13300	4700	1520	260				
Natrium	mg/l	107	646	39,7	2,42				
Kalium	mg/l	24,4	20,7	8,45	4,71				
Calcium	mg/l	146	485	299	35,2				
Magnesium	mg/l	3,87	75,1	9,94	5,97				
Chlorid	mg/l	11	13,6	< 5	< 5				
Sulfat	mg/l	522	2845	855	69				
Hydrogencarbonat	mg/l	70,0	64,4	71,5	80,5				
Ionenbilanzfehler	%	2,2	-1,4	-3,6	-5,4				

Tabelle 27: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

5.1		Schluffige Tailings Freital				m <sub>Probe</sub> = 658g	
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat		
W/F-Verhältnis	l/kg	0,34	0,85	2,10	4,4		
Volumen	ml	223	340	828	1496		
U-238	mBq/l	114270 ± 10660	43540 ± 4460	16730 ± 1720	6610 ± 600		
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-226	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-228	mBq/l	463 ± 64	238 ± 34	127 ± 18	47 ± 7		
Pb-210	mBq/l	< 400	< 70	< 25	< 25		
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

Tabelle 28: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

5.1		Schluffige Tailings Freital				m <sub>Probe</sub> = 658g	
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat		
W/F-Verhältnis	l/kg	0,34	0,85	2,10	4,4		
Volumen	ml	223	340	828	1496		
pH-Wert		7,25	7,14	6,99	6,96		
Leitfähigkeit	µS/cm	15100	5800	1620	530		
Natrium	mg/l	4270	1160	56,4	< 2		
Kalium	mg/l	20	10,8	3,8	9,96		
Calcium	mg/l	334	407	336	90		
Magnesium	mg/l	354	117	25,4	4,78		
Chlorid	mg/l	155	26,20	17	< 5		
Sulfat	mg/l	10200	3540	956	223		
Hydrogencarbonat	mg/l	40	24	15	18		
Ionenbilanzfehler	%	3,5	4,0	2,1	2,2		

In der Abbildung 12 wird für beide Säulenversuchsverfahren für U-238 und Ra-226 eine Ganglinie der akkumulierten Gesamtfrachten bezogen auf 1 kg Substrat als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses gezeigt. In Abbildung 13 werden die akkumulierten Frachten nach dem 1. und 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. und 4. Eluat (DIN-SV) von U-238 und Ra-226 mit denen aus S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

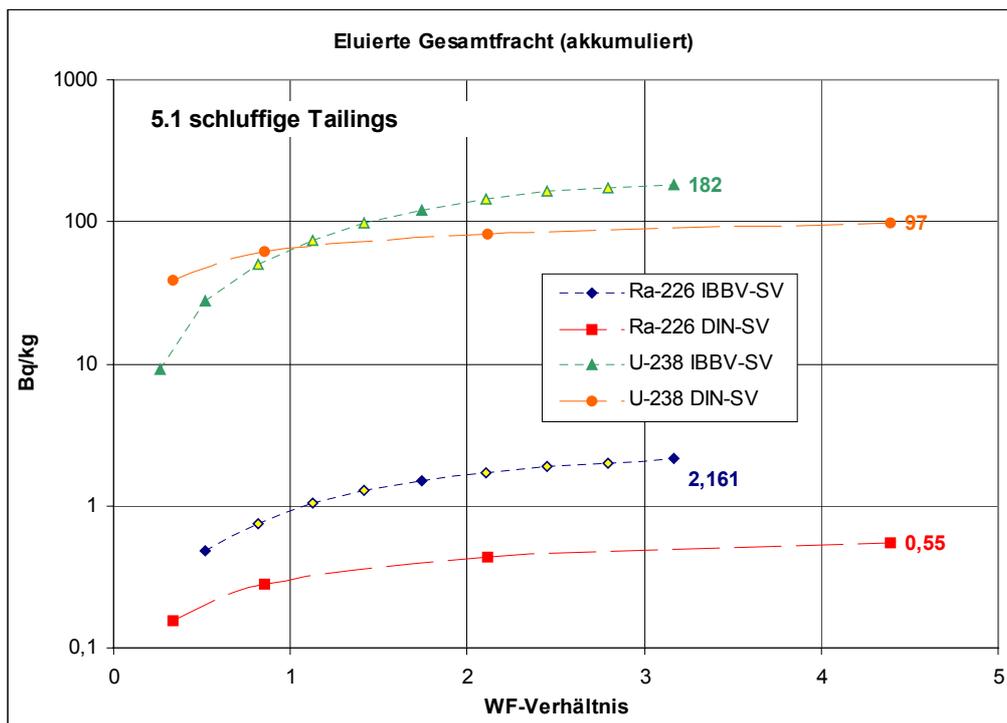


Abbildung 12: Akkumulierte Gesamtfracht von Ra-226 und U-238 aus schluffigen Tailings Freital (Probe 5.1). Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt

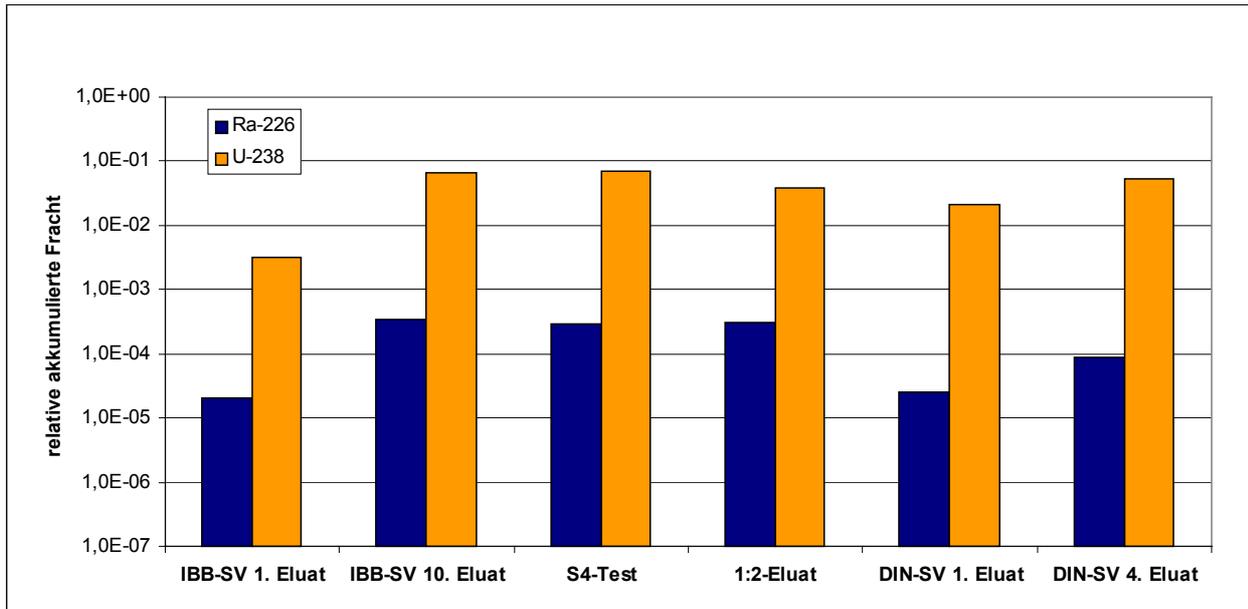


Abbildung 13: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit schluffigen Tailings (Probe 5.1).

Die relativen Frachten sind für U-238 deutlich höher als für Ra-226. Der Unterschied zwischen den Elutionsmethoden ist für U-238 gering. Bei Ra-226 korrespondieren IBB-SV (10. Eluat), S4-Test und 1:2-Eluat sehr gut, der DIN-SV (4. Eluat) liefert eine niedrigere Fracht.

## 4.8 Rückgespülter Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

### 4.8.1 S4-Test und 1:2-Eluat

Die Tabelle 29 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen des rückgespülten Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) sowie die Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw. für die relevanten Nuklide die auf das Porenwasser bezogene Aktivitätskonzentration  $a_{\text{pV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats. In der Tabelle 30 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt.

Tabelle 29: Ergebnisse der Radionuklidanalysen des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) sowie den Eluatkonzentrationen  $a_{\text{Eluat}}^i$  bzw.  $a_{\text{PV}}^i$  des S4-Tests und des 1:2-Eluats

Probe 6.6	$A^i$	$a_{\text{Eluat}}^i$		$a_{\text{PV}}^i$	
	Feststoff	S4-Test	1:2-Eluat	S4-Test	1:2-Eluat
	Bq/g	mBq/l			
U-238	0,08 ± 0,04	< 1	< 1	-	-
U-234	< 1	< 1	n.a.	-	-
Ra-226	1,5 ± 0,2	6 ± 2	< 2	65 ± 22	-
Ra-228	1,05 ± 0,08	10 ± 5	n.a.	109 ± 55	-
Pb-210	0,07 ± 0,04	20 ± 10	< 25	218 ± 109	-
Po-210	n.a.	< 1	n.a.	-	-
Th-230	< 0,3	< 210	n.a.	-	-
Ac-227	< 0,03	< 12	n.a.	-	-
Ra-224	1,10 ± 0,09	n.a.	n.a.	-	-
Th-228	1,10 ± 0,09	< 3	n.a.	-	-
K-40	0,50 ± 0,04	n.a.	n.a.	-	-

Tabelle 30: Ergebnisse der Hauptionenanalyse der S4- und 1:2-Eluate des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6)

6.6	Filterkieses Blähton Filter B Wasserwerk 2		
		S4-Test	1:2-Eluat
pH-Wert		6,9	7,8
Leitfähigkeit	µs/cm	349	1100
Natrium	mg/l	8,9	22,9
Kalium	mg/l	3,2	10,8
Calcium	mg/l	54,3	190
Magnesium	mg/l	3,9	16,7
Chlorid	mg/l	5,84	17,9
Sulfat	mg/l	62,6	208
Hydrogencarbonat	mg/l	47	274
Ionenbilanzfehler	%	22	13

Da nur im Eluat des S4-Tests sehr geringe Aktivitätskonzentrationen von Ra-226, Ra-228 und Pb-210 gemessen wurden und im 1:2-Eluat die Aktivitätskonzentrationen unterhalb der Erkennungsgrenze lagen, wurde auf eine grafische Darstellung verzichtet. Eine Bewertung der Ergebnisse ist aufgrund der vergleichsweise niedrigen Aktivitätskonzentrationen und der damit verbundenen hohen Messunsicherheit sehr schwierig. Tendenziell scheint die Mobilisierung von Ra-226 bei Filterkiesen im 1:2-Eluat geringer als beim S4-Test zu sein.

#### 4.8.2 Säulenversuche

Die Tabelle 31 enthält die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (IBB-SV) mit Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6). In der Tabelle 32 werden die Ergebnisse der dazugehörigen Hauptionenanalysen aufgeführt.

Als nächstes werden die Ergebnisse der Radionuklidanalysen der Eluate des Säulenversuchs (DIN-SV) mit Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6). in Tabelle 33 zusammengestellt. Die Tabelle 34 enthält die entsprechenden Ergebnisse der Hauptionenanalyse.

Tabelle 31: Ergebnisse der Eluatanalysen des Filterkieses Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

<b>6.6</b>		<b>Filterkies WW 2</b>				
		m <sub>Probe</sub> = 428g, V <sub>Probe</sub> = 566 ml, PV = 397 ml				
		<b>SV 1. Eluat</b>	<b>SV 2. Eluat</b>	<b>SV 6. Eluat</b>	<b>SV 8. Eluat</b>	<b>SV 15. Eluat</b>
Volumen	ml	250	264	229	591	311
U-238	mBq/l	5 ± 1	5 ± 1	< 80	< 1	< 2
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	< 80	< 1	2 ± 1
Ra-226	mBq/l	2 ± 1	6 ± 2	48 ± 10	60 ± 9	< 2
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 170	< 60	< 60	< 25	< 60
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 32: Ergebnisse der Eluatanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den durchgeführten Säulenversuchen (IBB-SV)

6.6		Filterkies WW2 $m_{\text{Probe}} = 428\text{g}$ , $V_{\text{Probe}} = 566\text{ ml}$ , $PV = 397\text{ ml}$		
		SV 1. Eluat	SV 3. Eluat	SV 14. Eluat
Volumen	ml	250	270	268
pH-Wert		7,20	7,71	7,74
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	2100	960	270
Natrium	mg/l	40,5	17,5	4,37
Kalium	mg/l	9,15	4,90	3,11
Calcium	mg/l	361	159	45,8
Magnesium	mg/l	25,7	10,2	3,20
Chlorid	mg/l	14,9	31,7	6,0
Sulfat	mg/l	304	180	39,0
Hydrogencarbonat	mg/l	55	117	120
Ionenbilanzfehler	%	48,6	19,1	-2,3

Tabelle 33: Ergebnisse der Radionuklidanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

6.6		Filterkies WW2 $m_{\text{Probe}} = 477\text{g}$			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,35	0,9	2,30	4,7
Volumen	ml	185	277	658	1155
U-238	mBq/l	196 ± 20	39 ± 4	11 ± 1	14 ± 2
U-234	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-226	mBq/l	54 ± 10	17 ± 4	11 ± 3	55 ± 7
Ra-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Pb-210	mBq/l	< 1000	< 120	< 120	< 140
Po-210	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-230	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ac-227	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ra-224	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Th-228	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K-40	mBq/l	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 34: Ergebnisse der Hauptionenanalysen von Filterkies Wasserwerk 2, Filter B (Probe 6.6) aus den Eluaten der durchgeführten Säulenversuchen (DIN-SV)

6.6		Filterkies WW2 $m_{\text{Probe}} = 477\text{g}$			
		1. Eluat	2. Eluat	3. Eluat	4. Eluat
W/F-Verhältnis	l/kg	0,35	0,9	2,30	4,7
Volumen	ml	185	277	658	1155
pH-Wert		6,74	6,71	6,33	7,11
Leitfähigkeit	$\mu\text{S/cm}$	3600	1830	410	190
Natrium	mg/l	55,3	36,4	10,9	6,56
Kalium	mg/l	7,51	4,92	2,48	< 2
Calcium	mg/l	654	321	61,6	31,2
Magnesium	mg/l	46,0	22,4	4,55	2,31
Chlorid	mg/l	24,3	9,5	< 5	< 5
Sulfat	mg/l	432	334	104	39
Hydrogencarbonat	mg/l	5,6	8,3	11,9	32
Ionenbilanzfehler	%	60	46	25	21

In der Abbildung 14 wird für beide Säulenversuchsverfahren für U-238, Ra-226 und Pb-210 jeweils eine Ganglinie der akkumulierten Gesamtfrachten bezogen auf 1 kg Substrat als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses gezeigt. In Abbildung 15 werden die akkumulierten Frachten nach dem 1. und 10. Eluat (IBB-SV) bzw. nach dem 1. und 4. Eluat (DIN-SV) von U-238 und Ra-226 mit denen aus S4-Test und 1:2-Eluat verglichen.

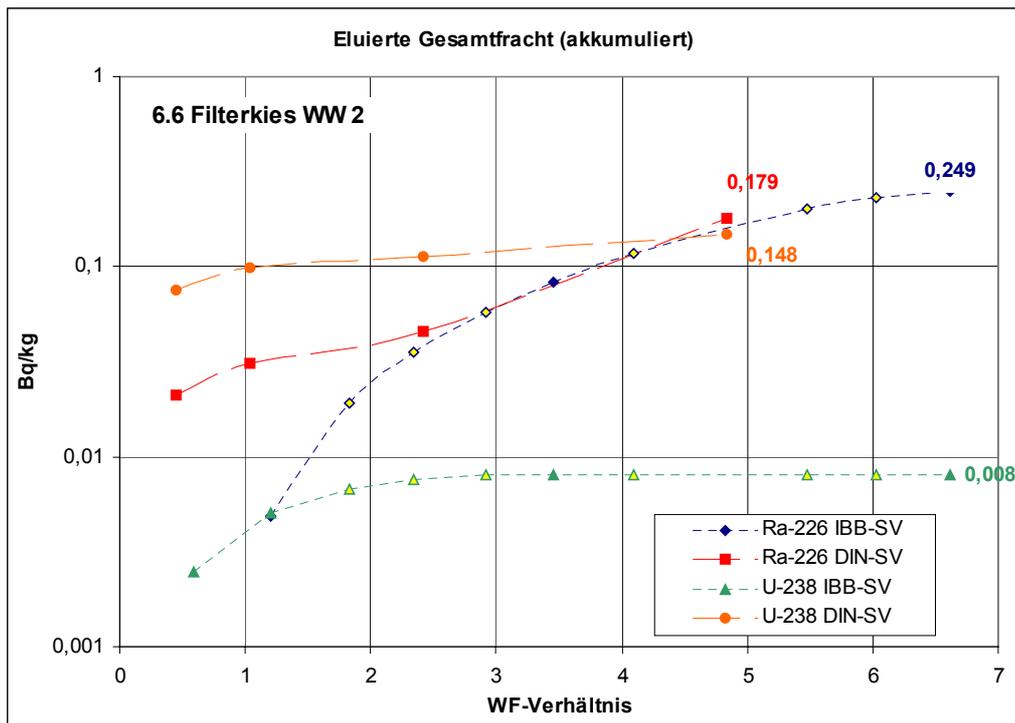


Abbildung 14: Akkumulierte Gesamfracht von Ra-226 und U-238 Filterkies Wasserwerk 2, Filter B. Die gelb unterlegten Punkte wurden durch Interpolation ermittelt

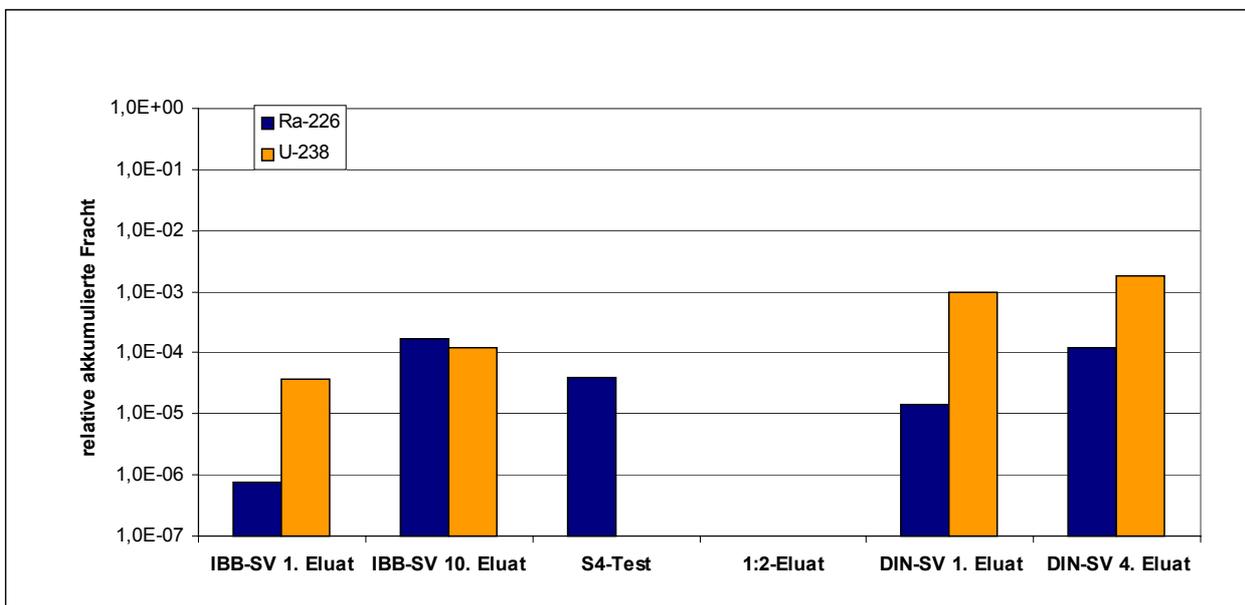


Abbildung 15: Gegenüberstellung der relativen Verhältnisse der eluierten Frachten aus den Elutionsversuchen mit Filterkies Wasserwerk 2, Filter B

Beide Säulenversuchsmethoden liefern übereinstimmende relative Frachten für Ra-226 (10. Eluat des IBB-SV und 4. Eluat des DIN-SV). Diese Frachten liegen höher als beim S4-Test. Im 1:2-Eluat konnte kein Ra-226 nachgewiesen werden. Überraschend ist, dass in den Eluaten der Säulenversuche U-238 nachgewiesen wurde, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte. Möglicherweise spielt hier die Kinetik (Kontaktzeit des Elutionsmittels im Porenraum mit dem Substrat) eine Rolle. In weiterführenden Untersuchungen sollten ähnlich gelagerte Probleme näher untersucht werden.

## **5 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse**

### **5.1 Durchgeführte Arbeiten und Analysen**

Das Vorhaben StSch 4552 "*Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser*" [2] wurde mit dem Ziel durchgeführt, Basisdaten für die Freisetzbarkeit von Radionukliden aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in das Grund- und Oberflächenwasser zu ermitteln. In dem genannten Vorhaben wurde geprüft, inwieweit die derzeit üblichen Standardverfahren zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und verunreinigten Böden auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV geeignet sind. Im Fortgang dieses Vorhabens wurden zwei Entwürfe von DIN-Normen zur Elution von Feststoffen veröffentlicht, die aufgrund der Erfahrungen und des vorhandenen Daten- und Substratpools einer ersten Prüfung unterzogen wurden. In dem Vorhaben StSch4552-1 „*Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser, ergänzende Untersuchungen*“ wurde deshalb untersucht, inwieweit sich diese neuen Standardverfahren zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen und sonstigen Materialien im Sinne der StrlSchV eignen. Das Ziel des Vorhabens StSch 4552-1 war zum einen der Vergleich des Schüttelverfahren nach DIN 19529 mit dem älteren Schüttelverfahren nach LAGA 98 EW S (S4-Test) [3] und zum anderen der Vergleich des Säulenversuchs nach DIN 19528 mit dem als "intermittierend betriebenen Batchversuch" durchgeführten Säulenversuch (IBB-SV) [5], welcher im Vorhaben StSch 4552 zum Einsatz kam.

Für das Vorhaben wurde je ein ausgewähltes Substrat aus folgenden 6 Kategorien untersucht:

1. Schlacken aus der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie, insbesondere Hochofenschlacken und Schlacken der Kupferschieferverschüttung,
2. Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung bei der Primärverhüttung in Roheisen- und Nichteisenmetallurgie,
3. Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas,
4. Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit,
5. Rückstände (Tailings) aus der Aufbereitung von Uranerzen und
6. Schlämme und Filterkiese/-sande der Wasseraufbereitung.

Die Tabelle 35 gibt eine Übersicht über die ausgewählten Substrate und die durchgeführten Elutionen und Analysen.

Tabelle 35: Pro Substrat hergestellte Eluate und durchgeführte Analysen

Nr.	Substrat	Elution nach DIN 19529	Säulenversuch nach DIN 19528	Analyse Radionuklide	Analyse Ionen
1.2	Kupferschlacke	1	1	2	2
2.5	Theisenschlamm	1	1	2	2
3.4	demerc. Rückstände	1	1	2	2
4.1	Rotschlamm Lauta	1	-	1	1
5.1	schluffige Tailings Freital	1	1	2	2
6.6	rückgespülter Filterkies, Wasserwerk 2, Filter B	1	1	2	2

## 5.2 Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-Test und 1:2-Elution

In der vorliegenden Arbeit wurden die Vor- und Nachteile sowie die Gemeinsamkeiten von S4-Tests und der 1:2-Elution nach DIN 19529 herausgearbeitet und für die einzelnen Substrate detaillierte Diskussionen hinsichtlich der Radionuklidfreisetzung geführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst.

### Fazit U-238

- Bei 5 von 6 Substraten wurden sowohl im S4-, als auch im 1:2-Eluat messbare U-238-Aktivitätskonzentrationen erhalten.

- Bei den 5 Substraten unterscheiden sich die Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  der beiden Methoden maximal um einen Faktor 2.
- In der Mehrzahl der Fälle ist die Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  beim S4-Test etwas höher als beim 1:2-Eluat.

#### Fazit Ra-226

- Bei 5 von 6 Substraten wurden sowohl im S4-, als auch im 1:2-Eluat messbare Ra-226-Aktivitätskonzentrationen erhalten
- In der Tendenz ist die Aktivitätskonzentration  $a_{pV}^i$  beim S4-Test etwas höher als beim 1:2-Eluat (In 2 Fällen stimmen die  $a_{pV}^i$  nahezu überein, in den anderen 3 Fällen sind sie Faktor 2, 3 und 8 höher).

#### Fazit Pb-210

- Nur bei 2 von 6 Substraten wurden sowohl im S4-, als auch im 1:2-Eluat messbare Pb-210-Aktivitätskonzentrationen erhalten.
- Die Aktivitätskonzentrationen  $a_{pV}^i$  sind in beiden Fällen beim S4-Test etwa doppelt so hoch wie beim 1:2-Eluat.

**Insgesamt gesehen sind sowohl der S4-Test und die 1:2-Elution geeignet, die Freisetzung von Radionukliden zu quantifizieren, wobei sich die auf das Porenvolumen des untersuchten Substrat normierten Radionuklidkonzentrationen in den meisten Fällen weniger als Faktor 3 unterscheiden. In der Tendenz liefert der S4-Test etwas höhere Aktivitätskonzentrationen.**

### 5.3 Kategorieübergreifender Vergleich der radiologischen Ergebnisse von S4-, Test und 1:2-Elution im Vergleich zu den Säulenversuchen (IBB-SV und DIN-SV)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Vor- und Nachteile sowie die Gemeinsamkeiten von Säulenversuchen, welche als intermittierend betriebene Batchversuche (IBB-SV) betrieben wurden und von Säulenversuchen nach DIN 19528 herausgearbeitet und mit den durchgeführten S4 -Test und 1:2-Elutionen verglichen. Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst:

### Fazit U-238

- Bei 3 von 5 Säulenversuchen wurde U-238 in den Eluaten nachgewiesen.
- Bei 2 Substraten war eine recht gute Übereinstimmung der relativ eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  von DIN-SV und IBB-SV festzustellen. Beim 3. Substrat war die relative eluierte Fracht zwischen IBB-SV und DIN-SV rund 1 Größenordnung unterschiedlich. In den dazugehörigen S4- und 1:2-Eluaten konnte kein U-238 nachgewiesen werden.

### Fazit Ra-226

- Bei allen 5 durchgeführten Säulenversuchen wurde Ra-226 in den Eluaten nachgewiesen.
- Die relativ eluierten Frachten  $F_{rel}^i$  für Ra-226 differieren meist um Faktor 2 bis 4. In 2 Fällen ist die Ra-226-Fracht beim IBB-SV größer und in 3 Fällen beim DIN-SV.
- Die Übereinstimmung mit dem S4-Test und 1:2-Eluat ist in allen Fällen innerhalb einer Größenordnung.

### Fazit Pb-210

- Pb-210 wurde nur bei 2 Substraten in den Eluaten der Säulenversuche nachgewiesen, wobei sich die relativen eluierten Frachten maximal um Faktor 6 unterscheiden.
- Die relativen eluierten Frachten beim IBB-SV stimmen sehr gut mit denen aus den S4-Tests überein.

**Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die relativ eluierten Frachten für das kumulierte 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) beim IBB-SV und für das kumulierte 4. Eluat des DIN-SV innerhalb einer Größenordnung liegen. In der Tendenz besteht häufig eine Übereinstimmung zwischen den akkumulierten Frachten aus beiden Säulenversuchsmethoden und dem S4-Test bzw. mit der 1:2-Elution.**

## 5.4 Chemische Analysen

Um die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zur Elution von Radionukliden mit verschiedenen Elutionsmethoden besser interpretieren zu können, wurden in den Eluaten neben dem pH-Wert und der elektrischen Leitfähigkeit auch die wichtigsten Ionen mittels chemisch-analytischer Standardmethoden analysiert. Die erreichte Eluatmenge war in allen Fällen ausreichend zur Durchführung einer Ionenanalyse.

Die aus den Analysen der Hauptionen erstellten Ionenbilanzen waren nicht in allen Fällen ausgeglichen. Die pH-Werte der Eluate waren in den meisten Fällen im Neutralbereich, nur die Eluate des Rotschlammes Lauta (Probe 4.1) waren leicht alkalisch.

Die elektrische Leitfähigkeit der Eluate diente als Parameter zur Beurteilung der allgemeinen Mobilisierung von Elementen aus einem Substrat. Beim IBB-SV wurden gleichbleibende Eluatmengen gewonnen, die ungefähr einem Porenvolumen des Substrats entsprachen. Eine gleichbleibende elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten signalisierte das Erreichen eines annähernd stationären Zustandes. Beim DIN-SV, wo nur 4 Eluate mit immer größer werdenden Wassermengen gesammelt wurden, war diese Information nicht mehr ohne Weiteres verfügbar. In der Regel nahmen die Konzentrationen der meisten Ionen mit dem Porenwasseraustausch deutlich ab. Beim IBB-SV konnte unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit eine gezielte Untersuchung ausgewählter Eluate erfolgen, wodurch eine Abschätzung der Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme möglich wurde. Hiermit besteht dann die Möglichkeit, bei einer vertiefenden Auswertung der IBB-SV Informationen über kinetische Prozesse zu erhalten. Beim DIN-SV sind diese Hinweise nur eingeschränkt verfügbar.

**Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass durch die Ionenanalyse zusätzliche wichtige Informationen über die Freisetzungsdynamik von Radionukliden gewonnen werden und die elektrische Leitfähigkeit eines Eluats ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der allgemeinen Mobilisierung von Elementen aus einem Substrat ist. Die größere Zahl an Eluaten annähernd gleichen Volumens beim IBB-Säulenversuch erlaubt durch gezielte Analyse ausgewählter Eluate eine bessere Aussagekraft zur Dynamik der Freisetzung als die DIN-Säulenversuche.**

## 5.5 Schlussbemerkung

Anhand der durchgeführten Untersuchungsergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass sowohl der S4-Test als auch die 1:2-Elution geeignet sind, die Freisetzung von Radionukliden zu quantifizieren. Werden die erhaltenen Eluatkonzentrationen auf das Porenvolumen bezogen, ist ein quantitativer Vergleich der Elutionsmethoden möglich. Die auf diese Weise ermittelten Radionuklidkonzentrationen unterscheiden sich bei S4-Test und 1:2-Elution in den meisten Fällen um weniger als Faktor 3. In der Tendenz scheint der S4-Test leicht höhere Aktivitätskonzentrationen zu liefern.

Beim Vergleich der Säulenversuche IBB-SV und DIN-SV zeigt sich zunächst, dass die größere Zahl an Eluat an annähernd gleichen Volumens beim IBB-Säulenversuch eine bessere Aussagekraft über die Dynamik der Freisetzung durch die Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit und die gezielte Analyse ausgewählter Eluate ermöglicht. Die relativ eluierten Frachten für das kumulierte 10. Eluat (quasi-stationärer Zustand) beim IBB-SV bzw. kumuliert nach dem 4. Eluat beim DIN-SV liegen innerhalb einer Größenordnung. In der Tendenz besteht eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen den akkumulierten Frachten aus beiden Säulenversuchsmethoden und der aus dem S4-Test bzw. aus der 1:2-Elution.

**Der gegenwärtig vorhandene Datenpool reicht nicht aus, um hinsichtlich der Güte der mit Hilfe einer Säule betriebenen Elutionsverfahren, d.h. Vergleich des Säulenversuchs nach DIN 19528 mit dem als "intermittierend betriebenen Batchversuch" durchgeführten Säulenversuch (IBB-SV) der im Vorhaben StSch 4552 [2] zum Einsatz kam, eine endgültige Entscheidung zu fällen. In der Tendenz scheint der Säulenversuch (IBB-SV) etwas höhere Frachten zu liefern. Auch der einfach durchzuführende S4-Test lieferte gute Resultate. Sind jedoch kinetische Prozesse von Interesse, sollten flankierend Säulenversuche immer mit durchgeführt werden.**

## 6 Verwendete Unterlagen und Literatur

- [1] Strahlenschutzverordnung (StrlSchV 2001): Verordnung für die Umsetzung von EURATOM-Richtlinien zum Strahlenschutz. - Bundesgesetzblatt Jahrgang 2001 Teil I Nr. 38, vom 26.07.2001.
- [2] Hummrich H., Schulz H. , Flesch K., Gellermann R. (2009): Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser, Vorhaben StSch4552. - Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz
- [3] LAGA EW 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich. - Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 33, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2002.
- [4] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. - Bundesgesetzblatt I, S. 1554.
- [5] Nitsche C., Neumann V. , Schulz H. , Flesch K., Gellermann R. (2003): Entwicklung strahlenschutzbezogener Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für den Sickerwasserpfad bei Rückständen des Uranerz- und Altbergbaus in Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, Schlussbericht zum Vorhaben StSch 4384, Dresden, 30. Juni 2003.
- [6] DIN 19528 "Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm". - Berlin, Beuth Verlag GmbH, Januar 2009, 24 S.
- [7] DIN 19529 "Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/ Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm"
- [8] Mattheß G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2, Die Beschaffenheit des Grundwassers, 2. Auflage, Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, ISBN 3-443-01007-5, S. 251 f.

# | Verantwortung für Mensch und Umwelt |

**Kontakt:**

Bundesamt für Strahlenschutz

Postfach 10 01 49

38201 Salzgitter

Telefon: + 49 30 18333 - 0

Telefax: + 49 30 18333 - 1885

Internet: [www.bfs.de](http://www.bfs.de)

E-Mail: [ePost@bfs.de](mailto:ePost@bfs.de)

Gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier.



**Bundesamt für Strahlenschutz**