

Title	Uranmobilisierung im Helgoländer Buntsandstein – Auswirkungen auf die Brack- und Trinkwasserqualität
Authors	Meurer, Maike;Banning, Andre
Publication date	2018-11-09
Original Citation	Meurer, M. and Banning, A. (2019) 'Uranmobilisierung im Helgoländer Buntsandstein – Auswirkungen auf die Brack- und Trinkwasserqualität', Grundwasser 24, pp. 43-50. doi: 10.1007/s00767-018-0408-1
Type of publication	Article (peer-reviewed)
Link to publisher's version	https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00767-018-0408-1 - 10.1007/s00767-018-0408-1
Rights	© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2018. This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in Grundwasser. The final authenticated version is available online at: https://doi.org/10.1007/s00767-018-0408-1
Download date	2023-09-29 07:23:56
Item downloaded from	https://hdl.handle.net/10468/12330



UCC

University College Cork, Ireland
Coláiste na hOllscoile Corcaigh

Uranmobilisierung im Helgoländer Buntsandstein - Auswirkungen auf die Brack- und Trinkwasserqualität

Maike Meurer¹ · Andre Banning^{1*}

(Vorschlag für Header: Uranmobilisierung im Helgoländer Buntsandstein)

¹ Lehrstuhl Angewandte Geologie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Deutschland

* corresponding author: andre.banning@rub.de; 0049-234-32-23298

1 **Zusammenfassung** Das Brackwasser auf Helgoland, welches durch das Prinzip der Umkehrosmose zu
2 Trinkwasser aufbereitet wird, weist zum Teil relativ hohe Urankonzentrationen auf. Aus mehreren Studien ist
3 bekannt, dass die hier anstehenden Gesteine des Buntsandstein uranführend sind. Die Uranmobilisierung aus dem
4 Gestein in das Brackwasser ist jedoch nicht erforscht und gab Anlass zu dieser Arbeit. Für die geochemischen
5 Analysen (INAA, XRD, SEP) wurden 19 Gesteinsproben verwendet. Zur Bestimmung der Wasserchemie (IC,
6 ICP-MS & -OES) wurden Analysen von 16 Wasserproben durchgeführt. Diese zeigen Urankonzentrationen von
7 bis zu 5,4 µg L⁻¹ im Brackwasser, während Meerwasser durchschnittlich 3,3 µg L⁻¹ Uran enthält. Die
8 geochemischen Analysen ergeben Urangehalte von 2,1 µg g⁻¹ im Buntsandstein und bis 65 µg g⁻¹ in darin
9 vorkommenden Vererzungen. Sequentielle Extraktionsversuche lassen eine deutliche Mobilisierbarkeit des Urans
10 gebunden an Karbonate erkennen. Die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung zeigen, dass das gelöste
11 Uran überwiegend in Uranyl-Karbonatkomplexen vorliegt. Es wird auf eine Teilmobilisierung des karbonatisch
12 gebundenen Uranpools im Buntsandstein durch zur Anreicherung der Brackwasserlinse verrieselten Wassers
13 geschlossen.
14

15
16 **Uranium in the Bunter Sandstone of Heligoland – impact on brackish and drinking water quality**

17 **Abstract** On Heligoland, brackish water is treated via reversed osmosis for use as drinking water. This brackish
18 water shows partially relatively high concentrations of uranium. From a few studies it is known that the Bunter
19 Sandstone that forms the island is uranium-bearing. However, mobilization processes are unknown and gave rise
20 to this study. Nineteen rock samples were used for geochemical analysis (INAA, XRD, SEP) and 16 water
21 samples for hydrochemical determinations (IC, ICP-MS & -OES). Results show U concentrations up to 5.4 µg L⁻¹
22 in the brackish water whereas seawater shows an average concentration of 3.3 µg L⁻¹. Geochemical results reveal
23 U contents of 2.1 µg g⁻¹ in the Bunter Sandstone and up to 65 µg g⁻¹ in reduction spots in the rock. Sequential
24 extraction indicates a high mobilization of U bound to carbonates. Speciation modeling shows that U mostly
25 occurs in the form of uranyl carbonate complexes. A partial mobilization of the U pool bound in carbonates by
26 water irrigated for recharge of the brackish water lense is deduced.
27

28 **Keywords** Heligoland, Uranium, Mobilization, Sequential extraction, Bunter Sandstone

30 **Einleitung**

31 Das Spurenelement Uran ist ein Schwermetall, was bei zu hoher Aufnahme z.B. durch Trinkwasser, zu einer
32 Schädigung der Gesundheit führen kann (z.B. Bjørklund et al., 2017). Aus diesem Grund wurde im November
33 2011 in Deutschland ein Grenzwert von 10 µg U L⁻¹ im Trinkwasser festgelegt (TrinkwV, 2001). Das

34 hydrogeochemische Verhalten von Uran in Grundwässern, die zur Trinkwasseraufbereitung genutzt werden, ist
35 Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen. Für sein Verständnis ist es unabdingbar, potentielle Uranquellen
36 ausfindig zu machen und die hydrogeochemischen Prozesse zur Mobilisierung des Urans zu erforschen.

37 Die Nordseeinsel Helgoland ist unter anderem durch ihre einzigartige Flora und Fauna ein beliebtes Ziel für
38 Touristen und Forscher. Der wachsende Tourismus sorgte für einen sukzessive steigenden Wasserbedarf. Die
39 felsige Hauptinsel – durch Salztektone oberhalb des Meeresspiegels gehoben – besteht hauptsächlich aus dem
40 Mittleren Buntsandstein, der mehrere Sedimentationszyklen aus sandigen und tonigen Ablagerungen umfasst. Die
41 Volpriehausen-Folge aus dunkelrotem Sandstein bildet den Festgesteinssockel der Insel. Die darüberliegende
42 Untere und Obere Detfurth-Folge wird aus weniger stark verfestigtem Material zusammengesetzt. Die beiden
43 Folgen bestehen aus feinschichtigen, bunten, sandigen und tonigen Lagen (Schmidt-Thomé, 1987). Die folgende
44 Solling- und Tonmergel-Folge ist dieser Ausprägung sehr ähnlich. Der Mittlere Buntsandstein erreicht in etwa eine
45 Gesamtmächtigkeit von 1300 m (Schmidt-Thomé, 1987). Der Untere und Obere Buntsandstein tritt kaum zutage.

46 Im Gestein lassen sich Anreicherungen von oxidischen und karbonatischen Kupfererzen finden, die durch jüngere
47 Stofflösungen als wiederausgefälltes Erz in Drusen auftreten (Abb. 1, links) (Schulz, 1981). Diese Drusen weisen
48 Erzgehalte von $> 1000 \mu\text{g g}^{-1}$ Cu und Pb auf (Schmidt-Thomé, 1987). Besonders auffällig sind oft kugelförmige
49 Entfärbungshöfe, die teilweise noch einen dunklen Kern in ihrem Zentrum besitzen (Abb.1, rechts). Diese dunklen
50 Kerne enthalten bis zu 66,4 kg/t Uran (Mempel, 1960).

51 Die Genese der Kerne und ihrer Höfe erfolgte nach Mempel (1960) vermutlich wie folgt: Das Uran gelangte in
52 wässriger Lösung ins Sediment, aus der es aufgrund reduzierender Mittel gemeinsam mit Vanadium in kolloidaler
53 Form ausgefällt wurde. Dadurch begann die Bildung der Kerne um ein Konzentrationszentrum, welches abhängig
54 von der Art der Konkretion war. Die Hofbildung ist nicht, wie lange vermutet, auf Strahlung zurückzuführen,
55 sondern ein rein chemischer Prozess, der vom Kern aus unter Abnahme der Kerngröße von außen nach innen
56 stattgefunden hat. Durch reduzierende Substanzen wie speziell trivalentes Vanadium erfolgte die Auflösung des
57 Hämatits im umgebenden Sandstein, welche sich in Form der Entfärbung zeigt (Mempel, 1960). Die spätere Arbeit
58 von Hofmann (1990) betont die wahrscheinlich wichtige Rolle mikrobiologischer Aktivität für die Entstehung der
59 auch in anderen stratigraphischen Einheiten beobachteten Kerne und Höfe unter diagenetischen Bedingungen, und
60 nennt organische Säuren, Methan oder H_2 als mögliche Redoxpartner.

61 Der Untergrund des Oberlandes (Abb. 2) besteht aus Geschiebelehm, welcher nicht gut zur Niederschlags-
62 speicherung geeignet ist (Schmidt-Thomé, 1987). Dadurch ist die Wasserversorgung auf Helgoland mit einigen
63 Schwierigkeiten verbunden. Zum einen ist das Einzugsgebiet für die Grundwasserneubildung aus Niederschlägen
64 aufgrund der geringen Größe von Helgoland sehr klein und zum anderen kommt es durch ein großes hydraulisches
65 Gefälle allseitig zu einem schnellen Abfluss des Sickerwassers im Kluftgefüge (Johannsen, 1980). Zudem sorgt das
66 durch den Wind auf den Felsen verwehte Meerwasser für eine Versalzung des gespeicherten Niederschlagswassers.
67 Von 1938-39 kam es durch Aufschwemmungen aus Sand und Kies vom Meeresgrund sowie Aufschüttungen des
68 Buntsandsteins zur Entstehung des 22 ha großen NE-Geländes (Abb. 2). Durch Meerwasserintrusion an der Nord-
69 und Ostküste steht lediglich etwa die Hälfte dieses Geländes zur Süßwasserspeicherung zur Verfügung. Gespeist
70 wird dieses hauptsächlich durch Niederschlag sowie durch das Verrieseln des gesammelten Sickerwassers aus dem
71 Festgestein (Johannsen, 1980). Es bildet sich eine Brackwasserlinse aus. Das Wasser wird in vier Brunnen
72 gefördert und zum Wasserwerk transportiert, wo es einer Vorbehandlung unterzogen wird und durch das Prinzip
73 der Umkehrosmose zu Trinkwasser aufbereitet wird (Grube, 2002). Das entstehende Permeat wird im Anschluss
74 zwecks Aufhärtung und Remineralisierung über ein Karbonatgestein geleitet, bevor es als Trinkwasser abgegeben
75 wird. Aufgrund von saisonal stark schwankendem Trinkwasserbedarf ist die Anlage dreistufig aufgebaut
76 (Consulaqua Hamburg, 2002). Die Deckung der Grundlast findet über eine Brackwasseranlage statt, die dauerhaft
77 in Betrieb ist. Bei hohen Temperaturen im Sommer und bei großem Touristenandrang wird zur Spitzenlastdeckung
78 eine Meerwasserentsalzungsanlage hinzugeschaltet.

79 Ziel dieses Beitrags ist es herauszufinden, in welcher Form das Uran im Buntsandstein sowie im Brackwasser
80 vorliegt, wie gut es sich aus dem Buntsandstein mobilisieren lässt und die Frage zu beantworten, ob es durch die
81 Mobilisierung zu einer geogenen Beeinflussung der Brackwasserqualität kommt.

82 **Methodik**

83 Im Zuge der Untersuchungen wurden 19 Gesteinsproben aus verschiedenen Buntsandstein-Aufschlüssen auf
84 Helgoland entnommen und mittels Instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) sowie ICP-OES (nach
85

86 Vollaufschluss mit $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HCl-HF}$ bei $240\text{ }^\circ\text{C}$) geochemisch analysiert. Ein Teil der Proben wurde einer
87 Röntgendiffraktometrie-Analyse unterzogen (PANalytical, Cu-Anode, 40 kV, 45 mA; 2θ : $4.0\text{-}65.0^\circ$). Dazu
88 wurden die Proben nach 24-stündiger Trocknung bei maximal $40\text{ }^\circ\text{C}$ mithilfe einer Wolfram-Carbid-Scheiben-
89 Schwing-Mühle auf eine Größe von $< 50\text{ }\mu\text{m}$ zu einem Pulver zermahlen. Neben Vergleichsproben aus reinem
90 Sandstein ohne Vererzungen wurden hauptsächlich Drusen und Entfärbungshöfe analysiert. Bei der Referenzprobe
91 handelt es sich um ein Stück reinen Sandstein, der weder eine Druse noch einen Entfärbungshof enthält.

92 Insgesamt wurden 16 Wasserproben entnommen. Darunter acht Brackwasserproben aus den Brunnen (jeweils 4
93 bei Ebbe und bei Flut) sowie das gesamte Brackwasser vor Wasserwerkseingang, das in einer Zisterne für die
94 Verrieselung im Wassergewinnungsgebiet vorgesehene Süßwasser, zwei Meerwasserproben, zweimal Permeat
95 nach Umkehrosiose sowie zwei Trinkwasserproben. Die $0,45\text{ }\mu\text{m}$ filtrierten Proben (Filter: Cellulose Acetat)
96 wurden für die Kationenanalyse mit Salpetersäure stabilisiert und bis zur Messung kühl gelagert. Die Bestimmung
97 der Konzentrationen an Hauptanionen und -kationen erfolgte ionenchromatographisch, während die
98 Urankonzentrationen mittels ICP-MS bestimmt wurden. Vor Ort wurden die elektrische Leitfähigkeit, der pH-
99 Wert sowie das Redoxpotential aufgenommen. Durch die ebenfalls vor Ort durchgeführte Titration mit HCl
100 konnte eine Quantifizierung der Alkalinität stattfinden.

101 Für eine Einschätzung der Uranmobilisierung wurde anhand von fünf ausgewählten Proben eine sequentielle
102 Extraktion durchgeführt. Die Auswahl der Proben fand basierend auf den zuvor bestimmten Urangelhalten statt.
103 Die in dieser Arbeit angewendeten Schritte sind in Tab. 1 dargestellt und basieren auf dem Versuchsaufbau nach
104 Regenspurg et al. (2010), ergänzt durch einen zusätzlichen Schritt nach Zeien und Brümmer (1989). Die einzelnen
105 Schritte sollen das austauschbare Uran, das Uran gebunden an Karbonate sowie Uran gebunden an Fe- und Mn-
106 (Hydr-) Oxide extrahieren. Dafür wurden 3 g der pulverisierten Probe mit 75 ml des jeweiligen Extraktionsmittels
107 in einer 100 ml PET Probenflasche vermischt und entsprechend der jeweiligen Zeit geschüttelt. Die Proben
108 wurden bei 5000 rpm für 20 Minuten zentrifugiert, und die überstehende Lösung dekantiert. Diese wurde filtriert
109 ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) und bis zur Analyse der Urankonzentration durch ICP-MS ohne weitere Ansäuerung im Kühlschrank
110 gelagert. Die übriggebliebene Gesteinsprobe wurde dem nächsten Extraktionsschritt zugeführt. Die Ergebnisse der
111 hydrochemischen Analyse müssen zunächst in Feststoffgehalte umgerechnet werden, um den prozentualen Anteil
112 der einzelnen Extraktionsschritte vom Gesamturangehalt der Gesteinsproben zu bestimmen.

113 Zur Berechnung hydrochemischer Speziesverteilung wurde der hydrogeochemische Modellierungscode
114 PhreeqC 3 (Parkhurst und Appelo, 2013) genutzt. Neben der Speziesberechnung wurden dadurch auch die
115 Sättigungsindizes verschiedener Uranmineralphasen sowie Karbonatphasen bestimmt.

117 **Ergebnisse und Diskussion**

118 **Geochemie und Mineralogie**

119 Tabelle 2 zeigt die geochemischen Ergebnisse (INAA) ausgewählter Elemente einer Buntsandstein- Referenzprobe
120 (H2), Vererzung (H7), Druse (H16) sowie zweier Entfärbungshöfe. Bei Probe H17 handelt es sich um einen
121 Entfärbungshof ohne dunklen Kern während Probe H19 aus Entfärbungshöfen mit dunklem Kern besteht. Die
122 Ergebnisse zeigen Urangelhalte von $2,1\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ bis $65\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Während die Referenzprobe des Buntsandstein
123 lediglich einen Wert von $3,4\text{ }\mu\text{g U g}^{-1}$ vorweist, lassen sich in den Drusen Gehalte von $3,4$ bis $12,9\text{ }\mu\text{g U g}^{-1}$ finden.
124 Die Entfärbungshöfe ohne Kern weisen einen Urangelhalt von $9,2\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ auf und die Entfärbungshöfe mit Kern den
125 Maximalgehalt von $65\text{ }\mu\text{g U g}^{-1}$. Neben den Urangelhalten sind vor allem die hohen Kupfer- und Vanadiumgehalte
126 der Gesteinsproben auffällig. Während die Referenzprobe einen Gehalt von $39,9\text{ }\mu\text{g Cu g}^{-1}$ aufweist, zeigt die Druse
127 bereits einen Wert von $88,5\text{ }\mu\text{g Cu g}^{-1}$. Der Entfärbungshof mit dunklem Kern (H19) mit dem höchsten Gehalt an
128 Uran zeigt auch in diesem Fall - ausgenommen die Vererzung ($>10.000\text{ }\mu\text{g Cu g}^{-1}$) - den höchsten Gehalt an Kupfer
129 mit $1250\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. Eine positive Korrelation ($R^2 = 0,67$, Spearman-Korrelation) zwischen Uran und Kupfer ist in
130 Abb. 3 dargestellt. Sie impliziert mit zunehmendem Kupfergehalt einen Anstieg des Urangelhaltes. Die
131 Vanadiumgehalte scheinen ebenso mit größer werdendem Urangelhalt anzusteigen ($R^2 = 0,83$) (Abb. 3). Während
132 das Referenzgestein noch einen Gehalt von $86\text{ }\mu\text{g V g}^{-1}$ aufweist, zeigt der Entfärbungshof mit Kern einen Gehalt
133 von $780\text{ }\mu\text{g V g}^{-1}$. Ein ebenso hoher Wert an Vanadium ($795\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$) wurde auch im Entfärbungshof ohne Kern
134 bestimmt.

135 Die semiquantitative XRD-Analyse (Programm: PANalytical) (Tab. 3) zeigt, dass der Mittlere Buntsandstein
136 überwiegend aus Quarz (34%) und Feldspat (17%) mit jedoch ebenfalls deutlichen Anteilen an Muskovit/Illit

137 (13%) und Calcit (12%) zusammengesetzt ist. Chlorit, Analcim und Dolomit kommen jeweils mit 8% vor. Proben
138 H17 und H20- Probe H20 besteht ausschließlich aus dunklen Kernen), zeigen eine ähnliche Zusammensetzung mit
139 jeweils höheren Anteilen an Quarz (37-47%) und Feldspat (32-35%). Das Drusengestein (H16) besteht mit 86%
140 hauptsächlich aus Calcit mit nur sehr geringen Anteilen anderer Minerale. Die durch die Röntgendiffraktometrie
141 bestimmten Calcitanteile decken sich mit den Calciumgehalten der geochemischen Ergebnisse (vgl. Tab. 2 & 3).

142

143 **Hydrochemie/Wasserqualität**

144 Alle Wasserproben wurden nach Langguth & Voigt (2004) auf ihre Plausibilität überprüft. Die Ionenbilanzierung
145 zeigt Analysewerte im Toleranzbereich. Die Brackwasserproben weisen pH-Werte zwischen 7,3 und 7,8 auf,
146 während das Meerwasser einen pH von 8,2 zeigt. Der pH des Trinkwassers liegt bei 8,5. Das Redoxmilieu ist
147 durchgängig als oxidierend zu beschreiben.

148 Nach Furtak & Langguth (1967) wird der Großteil der Proben zu den Alkalischen Wässern gezählt. Vereinzelt
149 Proben zeigen jedoch auch überwiegend hydrogenkarbonatische Eigenschaften. Dabei handelt es sich vor allem um
150 die Brackwasserproben, die bei Flut entnommen wurden. Die Urankonzentrationen der Brackwasserproben, die
151 durch die Spurenelementanalyse (ICP-MS) bestimmt wurden, zeigen Werte von bis zu $5,4 \mu\text{g L}^{-1}$ Uran; das aus
152 allen Brunnen gemischte Brackwasser vor der Aufbereitung enthielt $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Die in der Literatur genannte
153 durchschnittliche Urankonzentration von Meerwasser liegt bei $3,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ku et al., 1977; für die hier analysierten
154 Meerwasserproben kann aufgrund der komplexen Matrix lediglich eine Maximalkonzentration von $10 \mu\text{g L}^{-1}$
155 angegeben werden). Die Urankonzentrationen im Brackwasser überschreiten teilweise die durchschnittliche
156 Konzentration des Meerwassers, obwohl man aufgrund der Verdünnung des Meerwassers durch das versickernde
157 Süßwasser unter der Annahme konservativer Mischung von einer Abnahme der Konzentration ausgehen müsste
158 (Urankonzentration im Zisternenwasser: $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$). Bei Ebbe wurden in allen Brunnen höhere
159 Urankonzentrationen festgestellt als bei Flut (im Durchschnitt $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ vs. $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$). Dies deutet auf eine
160 Verdünnung durch einströmendes Meerwasser hin, und unterstützt die These der Urananreicherung des
161 Brackwassers durch die Mobilisierung des Urans aus den Buntsandsteingesteinsbruchstücken, die im NE-Gelände
162 der Insel aufgeschüttet sind, im Rahmen von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Sowohl im Permeat als auch im
163 Trinkwasser nach Aufhärtung wurden sehr geringe Urankonzentrationen $<0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ festgestellt, was die
164 erfolgreiche Entfernung im Rahmen der Umkehrosmose unterstreicht, und einen Uraneintrag aus dem verwendeten
165 Karbonatgestein unwahrscheinlich macht.

166

167 **Mobilisierungsmechanismen**

168 Die sequentielle Extraktion erlaubt eine Einschätzung der Uranfraktionierung sowie -mobilisierung. Die
169 Ergebnisse sind in Abb. 4 als prozentuale Anteile am Gesamturangehalt dargestellt. Das Diagramm zeigt einen
170 sehr geringen Anteil des austauschbaren Urans: im ersten Schritt bei der Extraktion mit MgCl_2 wurde bei allen
171 fünf Proben nur kleine Mengen an Uran gelöst. Den größten Gehalt an austauschbarem Uran zeigt der
172 Entfärbungshof mit Kern mit $0,48 \mu\text{g g}^{-1}$. Der Entfärbungshof ohne Kern erreicht hingegen nur einen Wert von
173 $0,06 \mu\text{g g}^{-1}$. Dies zeigt, dass deutlich mehr austauschbares Uran aus Entfärbungshöfen mit dunklem Kern gelöst
174 werden kann, als aus Entfärbungshöfen ohne Kern. Gleichwertig geringe Werte zeigen auch die Referenzprobe
175 und die Vererzung. Hier konnten lediglich $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ und $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ Uran im ersten Schritt gelöst werden. Aus
176 der Druse konnte $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ austauschbares Uran gewonnen werden.

177 Durch den zweiten Schritt, die Extraktion durch Natriumacetat, konnte bei allen fünf Proben am meisten Uran
178 gelöst werden. Hierbei handelt es sich um Uran gebunden an Karbonate. Die größten Werte mit einem Urangehalt
179 von $10,8 \mu\text{g g}^{-1}$ wurden im Drusengestein erreicht, was knapp 83 % des gesamten Urans in dem Drusengestein
180 entspricht. Im erneuten Vergleich der Entfärbungshöfe ohne und mit Kern zeigt sich, dass wiederum mehr Uran aus
181 dem Entfärbungshof mit dunklem Kern als ohne Kern gelöst werden konnte. Aus dem Entfärbungshof mit Kern
182 konnten $7,75 \mu\text{g g}^{-1}$ Uran extrahiert werden, was einem Anteil von 12 % entspricht. $0,58 \mu\text{g g}^{-1}$ Uran gebunden an
183 Karbonate aus dem Entfärbungshof ohne Kern spiegeln einen Anteil von 6,25 % wieder. Prozentual betrachtet
184 wurde das meiste an Karbonate gebundene Uran aus der Druse gewonnen (83%), danach folgt die Vererzung mit
185 48 %. Mit einem Wert von $4,75 \mu\text{g g}^{-1}$ wurde hier fast die Hälfte des gesamten Urans der Gesteinsprobe mobilisiert.
186 Aus der Referenzsandsteinprobe konnten $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ Uran extrahiert werden, was einen prozentualen Anteil von
187 11,8 % ausmacht.

188 Die Extraktion des Urans gebunden an Fe-/Mn- (Hydr)Oxide durch das Extraktionsmittel Na₂OH*HCl wurde
189 aufgrund deutlicher Gehalte an Fe und Mn (Tab. 2) durchgeführt. Hierbei wurde im Vergleich zu Schritt zwei
190 deutlich weniger Uran extrahiert, im Vergleich zu Schritt eins jedoch eine leicht größere Menge. Lediglich die
191 Druse zeigt eine nahezu gleiche Menge an austauschbarem Uran (0,25 µg g⁻¹) wie Uran gebunden an Fe-/Mn-
192 Oxide (0,22 µg g⁻¹). Mit einem Wert von 1,7 µg g⁻¹ Uran zeigt die Vererzung den größten Urangehalt aller fünf
193 Proben in diesem Schritt. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von knapp 17 %. Die Referenz, die Vererzung
194 und der Entfärbungshof mit Kern zeigen alle geringe Anteile des Fe-/Mn-(hydr)oxidisch gebundenen Urans mit
195 Werten von 0,13 µg g⁻¹ bis 0,78 µg g⁻¹. Wobei hier wieder zu beobachten ist, dass mehr Uran aus dem
196 Entfärbungshof mit Kern extrahiert werden konnte als aus dem Entfärbungshof ohne Kern.

197 In der Summe zeigt sich, dass die größte Menge an Uran mit einem Wert von 11,2 µg g⁻¹ aus dem Drusengestein
198 (H16) mobilisiert werden konnte. Danach folgt der Entfärbungshof mit Kern mit 9,0 µg g⁻¹ gelöstem Uran. Der
199 Entfärbungshof ohne Kern zeigt im Gegensatz zum Entfärbungshof mit Kern jedoch nur eine Summe von 0,83
200 µg g⁻¹ Uran. Aus der Vererzung konnte mit 6,5 µg g⁻¹ eine ähnlich große Uranmenge wie aus dem Entfärbungshof
201 mit Kern mobilisiert werden. Die Referenz zeigt die kleinste Summe gelösten Urans mit nur 0,56 µg g⁻¹. Abbildung
202 4 zeigt durch geringe Werte an Residual-Uran eine hohe Mobilität aus der Vererzung sowie der Druse. Daher kann
203 angenommen werden, dass sich Uran aus Drusengesteinen leichter mobilisieren lässt, sowohl relativ als auch
204 absolut gesehen. Die Referenz, die Vererzung und der Entfärbungshof mit Kern zeigen jedoch im Verhältnis zum
205 gesamten Urangehalt hohe Residualfraktionen. Hier liegt also eine geringe Mobilität des Urans vor.

206 Die Mobilität des Urans kann durch Gesteinsverwitterung beeinflusst werden (z.B. Banning & Rude, 2015). Je
207 nach Grad der Verwitterung kann diese einen Einfluss auf die Urangehalte und -fraktionierungen haben. Im
208 vorliegenden Fall ist dabei als wichtigster Verwitterungsmechanismus die Lösung von Karbonaten aus dem
209 Sandstein und die damit assoziierte Uranmobilisierung zu nennen. Nachträgliche C_{anorg}-Messungen der für die
210 sequentielle Extraktion genutzten Gesteinsproben haben gezeigt, dass sämtliches Karbonat aus den Proben gelöst,
211 und somit auch das gesamte karbonatisch gebundene Uran mobilisiert wurde. Schon in früheren Studien konnte die
212 potentiell große Bedeutung von Karbonatphasen für die Hydrogeochemie des Urans gezeigt werden (z.B. Sturchio
213 et al., 1998; Banning et al., 2017).

214 **Speziesverteilung und Mineralsättigung**

215 Uran liegt in aquatischen Lösungen überwiegend als vier- und sechswertige Spezies vor (Burghardt, 2006). Die
216 Oxidationsstufe bestimmt dabei vor allem die Mobilität und Toxizität des Urans. Bei leicht reduzierenden bis
217 oxidierenden Bedingungen, die in den Helgoländer Wässern vorliegen, werden vor allem Uran(VI)-Verbindungen
218 erwartet. Bei U(VI)-Komplexen handelt es sich um gut wasserlösliche Uranverbindungen. Aufgrund dieser guten
219 Wasserlöslichkeit sind U(VI)-Verbindungen wesentlich toxischer als schlecht lösliche U(IV)-Oxide (Falbe, 1995).

220 Die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung mit Phreeqc zeigen, dass das Uran in allen Proben vor
221 allem in Uranyl-Karbonatverbindungen vorliegt, darunter vor allem in den Komplexen UO₂(CO₃)₃⁴⁻, UO₂(CO₃)₂²⁻
222 sowie UO₂CO₃. Diese werden häufig in karbonatreichen Wässern gebildet (Burghardt, 2006). Vergleichende
223 Studien (Steffanowski & Banning, 2017; Banning et al., 2013) zeigen ebenfalls, dass Uran überwiegend in Form
224 von Karbonatkomplexen vorliegt. Danach folgen Komplexe mit Hydroxiden, Sulfaten, Chloriden und Nitraten. Die
225 alkalischen Bedingungen der Wässer auf Helgoland sorgen für eine Beeinträchtigung der Uran-Immobilisierung
226 durch die Karbonatkomplexierung (Burghardt, 2006), und sind gleichzeitig Ausdruck der Mobilisierung aus v.a.
227 karbonatischer Quelle.

228 Diese Ergebnisse unterstreichen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, da bei dieser die größten Mengen
229 Uran durch an Karbonate gebundenes Uran mobilisiert werden konnten.

230 Die hydrogeochemische Modellierung zeigt außerdem, dass das Brackwasser im Hinblick auf Uraninit und
231 andere Mineralphasen mit stöchiometrischem Uran mit SI-Werten von -37,7 bis -1,97 untersättigt ist. In Bezug auf
232 Kupferkarbonate wie Azurit und Malachit zeigt das Brackwasser ebenfalls eine eindeutige Untersättigung (-14 bis -
233 1,37). Calcit weist in diesen Wässern Werte im Bereich der Sättigung auf (-0,05 bis 0,56), allerdings lässt das für
234 die Verrieselung genutzte Wasser mit einem SI_{Calcit} von -0,60 ein deutliches Lösungspotential erkennen.
235 Möglicherweise ermöglicht der gerade bei Ebbe größere Anteil verrieselten Wassers eine Teillösung des
236 karbonatisch im Buntsandstein gebundenen Uranpools, und bietet somit eine Erklärung für die Dominanz der
237 karbonatischen Urankomplexe.

240 **Schlussfolgerung**

241 Durch die Bestimmung der Urankonzentrationen in den Wasserproben wurde sichtbar, dass das Brackwasser
242 größere Konzentrationen (max. $5,4 \mu\text{g L}^{-1}$) an Uran aufweist als das Meerwasser ($3,3 \mu\text{g L}^{-1}$, Ku et al., 1977).
243 Dabei wurden höhere Werte bei Ebbe (durchschnittlich $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$) als bei Flut (durchschnittlich $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$)
244 beobachtet. Durch die Anreicherung der Brackwasserlinse durch versickerndes Regenwasser und Verrieselung,
245 wird eigentlich von einer Verdünnung des Meerwassers ausgegangen, was zu einer Verminderung der
246 Urankonzentration im Brackwasser führen müsste. Das Gegenteil ist allerdings der Fall. Daher stellte sich die
247 Frage, ob es im Zuge der Verrieselung zu einer Uranmobilisierung aus dem Buntsandstein und somit zu einer
248 Anreicherung des Urans im Brackwasser kommt.

249 Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen hohe Anteile karbonatisch gebundenen, potentiell
250 mobilisierbaren Urans im Buntsandstein, v.a. akkumuliert in Vererzungen und Drusenfüllungen. Die
251 hydrogeochemische Modellierung mit PhreeqC hat ergeben, dass das Uran überwiegend als U(VI)-
252 Karbonatkomplexe im Wasser vorliegt. Eine Teillösung des karbonatisch gebundenen Uranpools durch das
253 verrieselte Wasser, dessen Anteil im Vergleich zum Meerwasser in der Brackwasserlinse bei Ebbe erhöht sein
254 dürfte, scheint ein wahrscheinlicher Mobilisierungsprozess zu sein. Angesichts der Absolutkonzentrationen
255 deutlich unterhalb des von der TrinkwV geforderten Grenzwertes, sowie der äußerst effektiven
256 Wasseraufbereitung, kann auf Helgoland von einer Wasserqualitätsgefährdung durch Uran anhand der
257 vorliegenden Daten allerdings nicht die Rede sein.

259 **Danksagung**

260 Die AutorInnen danken den Versorgungsbetrieben Helgoland GmbH für die Ermöglichung der Probenahme und
261 die Unterstützung vor Ort. Der Biologischen Anstalt Helgoland sei für die Gewährung von Unterkunft und
262 Labornutzung auf der Insel gedankt. Unser Dank auch an Ilka Hinzer (RUB) für Assistenz bei der Geländearbeit
263 sowie an Nikolaus Richard, Oliver Schübbe und Thomas Reinecke (RUB) für die Durchführung hydrochemischer
264 und mineralogischer Analysen.

266 **Literatur**

- 267 Banning, A., Demmel, T., Rüde, T.R., Wrobel, M.: Groundwater Uranium Origin and Fate Control in a River Valley Aquifer.
268 *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 13941–13948 (2013)
- 269 Banning, A., Rüde, T.R.: Apatite weathering as a geological driver of high uranium concentrations in groundwater. *Appl.*
270 *Geochem.* **59**: 139-146 (2015)
- 271 Banning, A., Pawletko, N., Röder, J., Kübeck, C., Wisotzky, F.: Ex situ groundwater treatment triggering the mobilization of
272 geogenic uranium from aquifer sediments. – *Sci. Tot. Environ.* **587**: 371-380 (2017)
- 273 Bjørklund, G., Christophersen, O.A., Chirumbolo, S., Selinus, O., Aaseth, J.: Recent aspects of uranium toxicology in medical
274 geology. *Environ. Res.* **156** 526-533 (2017)
- 275 Burghardt, D.: Ermittlung geochemischer, geomikro-biologischer und geotechnischer Grundlagen zur In-Situ-Immobilisierung
276 von Arsen, Uran und Radium durch eine ‚Reaktive-Zonen‘-Technologie. Diss. Fakultät für Umweltwissenschaften und
277 Verfahrenstechnik. Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2006)
- 278 Consulaqua Hamburg GmbH: Verfahrens- und anlagentechnische Optimierung - Meerwasserentsalzungsanlage Helgoland /
279 Deutschland. Hamburg (2002)
- 280 Falbe, J., Regitz, M.: Römpp, Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9. Erweiterte und neubearbeitete Auflage
281 (1995)
- 282 Furtak, H., Langguth, H. R.: Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels
283 Kennzahlen. *Mem. IAH - Congress. 1965. Hannover. VII.* 86 – 96 (1967)
- 284 Grube, A.: Trinkwasserbroschüre. (Kreis Pinneberg - Fachdienst Umwelt - Öffentlichkeitsarbeit, Hrsg.). Pinneberg (2002)
- 285 Hofmann, B.A.: Reduction spheroids from northern Switzerland – Mineralogy, geochemistry and genetic models. *Chem. Geol.*
286 **81**, 55-81 (1990).
- 287 Johannsen, A.: Hydrogeologie von Schleswig-Holstein. (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Geologische
288 Landesämter der Bundesrepublik Deutschland, Hrsg.), *Geologisches Jahrbuch, Reihe C, Heft 28.* Hannover:
289 Schweizerbart (1980)

- 290 Ku, T.-L., Knauss, K.G., Mathieu, G.G.: Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.* **24**,
291 1005-1017 (1977)
- 292 Langguth, H.-R. & Voigt, R.: *Hydrogeologische Methoden*. 1005 S., 2. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 307 – 372
293 (2004)
- 294 Mempel, G.: Neue Funde von Uran-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen. *Geol. Rundschau* **49**, 1: 263-276 (1960)
- 295 Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for
296 speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey,
297 U.S. Department of the Interior, Techniques and Methods. Book **6**, chapter A43, 497 S. Denver (2013)
- 298 Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P., Bernier-Latmani, R.,
299 Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim.*
300 *Cosmochim. Acta* **74**, 2082-2098 (2010)
- 301 Schmidt-Thomé, P.: Helgoland - Seine Dünen-Insel, die umgebenden Klippen und Meeresgründe. (M. P. Gwinner, Hrsg.).
302 Berlin/Stuttgart: Gebrüder Borntraeger (Samml. Geol. Führer, Band **82**) (1987)
- 303 Schulz, H.D.: Die Kupferverhüttung auf Helgoland im Mittelalter. In: *Berichte und Mitteilungen zur Urgeschichte,*
304 *Frühgeschichte und Mittelalterarchäologie*. Bremerhaven: Pangaea, 38:365-376 (1981)
- 305 Steffanowski, J., Banning, A.: Uraniferous dolomite: a natural source of high groundwater uranium concentrations in northern
306 Bavaria, Germany? *Environ. Earth Sci.* **76**: 508-518 (2017)
- 307 Sturchio, N.C., Antonio, M.R., Soderholm L., Sutton S.R., Brannon J.C.: Tetravalent uranium in calcite. *Science* **281**: 971-973
308 (1998)
- 309 TrinkwV: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV
310 2001) mit der ersten Änderungsverordnung zur Trinkwasserverordnung, die am 1. November 2011 in Kraft trat (2001)
- 311 Zeien, H., Brümmner, G.W.: Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt.*
312 *Dtsch. Bodenkd. Ges.* **59**: 505-510 (1989)

Tab. 1 Angewendete sequentielle Extraktion basierend auf Regenspurg et al. (2010) sowie Zeien und Brümmner (1989).

Schritt	Bindungsform	Extraktionsmittel	Verfahren
1	Austauschbar	MgCl ₂ (0,4 M)	1 h schütteln
2	an Karbonate gebunden	CH ₃ COONa (1 M) in 25% Essigsäure; pH = 5	2 h schütteln
3	An Fe/Mn (Hydr) Oxide gebunden	NH ₂ OH*HCl (0,04 M) in 25 % Essigsäure; pH = 2	5 h schütteln
4	Residual	U _{ges} - U _{ΣSchritte 1-3}	

Tab. 2 Geochemie (ausgewählte Elemente) der Gesteinsproben

Element	Cu	Mn	Pb	Ca	Fe	U	V
Einheit	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹	Gew%	Gew%	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹
NWG	0,2	1	0,5	0,01	0,01	0,1	1
Methode	TD-MS	TD-MS	TD-MS	TD-MS	INAA	INAA	TD-MS
Referenz	39,9	731	21,1	5,69	4,23	3,4	86
Vererzung	> 10000	871	18,8	9,44	1,91	9,8	498
Druse	88,5	1010	11,3	34,1	0,92	12,9	522
Entfärbungshof ohne Kern	28,4	465	14,3	6,06	1,88	9,2	795
Entfärbungshof mit Kern	1250	571	13,7	8,30	2,16	65	780

Tab. 3 Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie.

Probe	Quarz	Feldspat	Muskovit/Illit	Calcit	Chlorit	Analcim	Dolomit	Malachit
Referenz	34	17	13	12	8	8	8	-
Vererzung	25	18	12	38	6	1	-	-
Druse	4	3	4	86	2	1	<1	-
Entfärbungshof ohne Kern	37	32	10	12	5	4	-	-
Kerne	47	35	5	5	2	3	<1	3

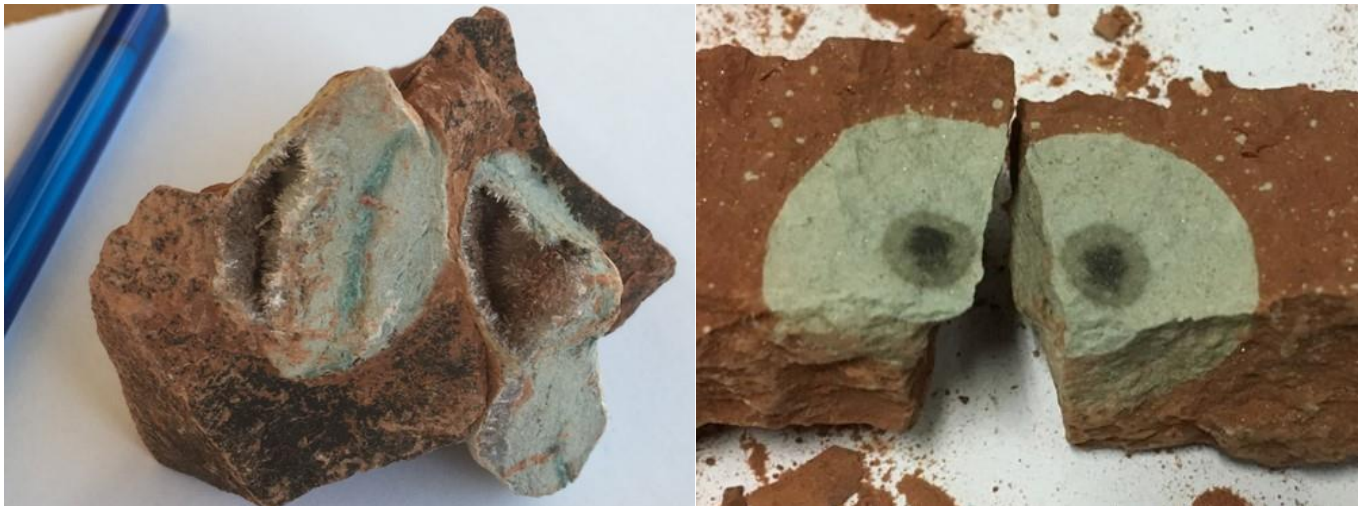


Abb. 1 Beispiel einer mit z.T. Cu-führenden Karbonaten gefüllten Druse (links) und eines Entfärbungshofes mit dunklem Kern („Fischauge“, Durchmesser ca. 1,3 cm, rechts) im Mittleren Buntsandstein Helgolands

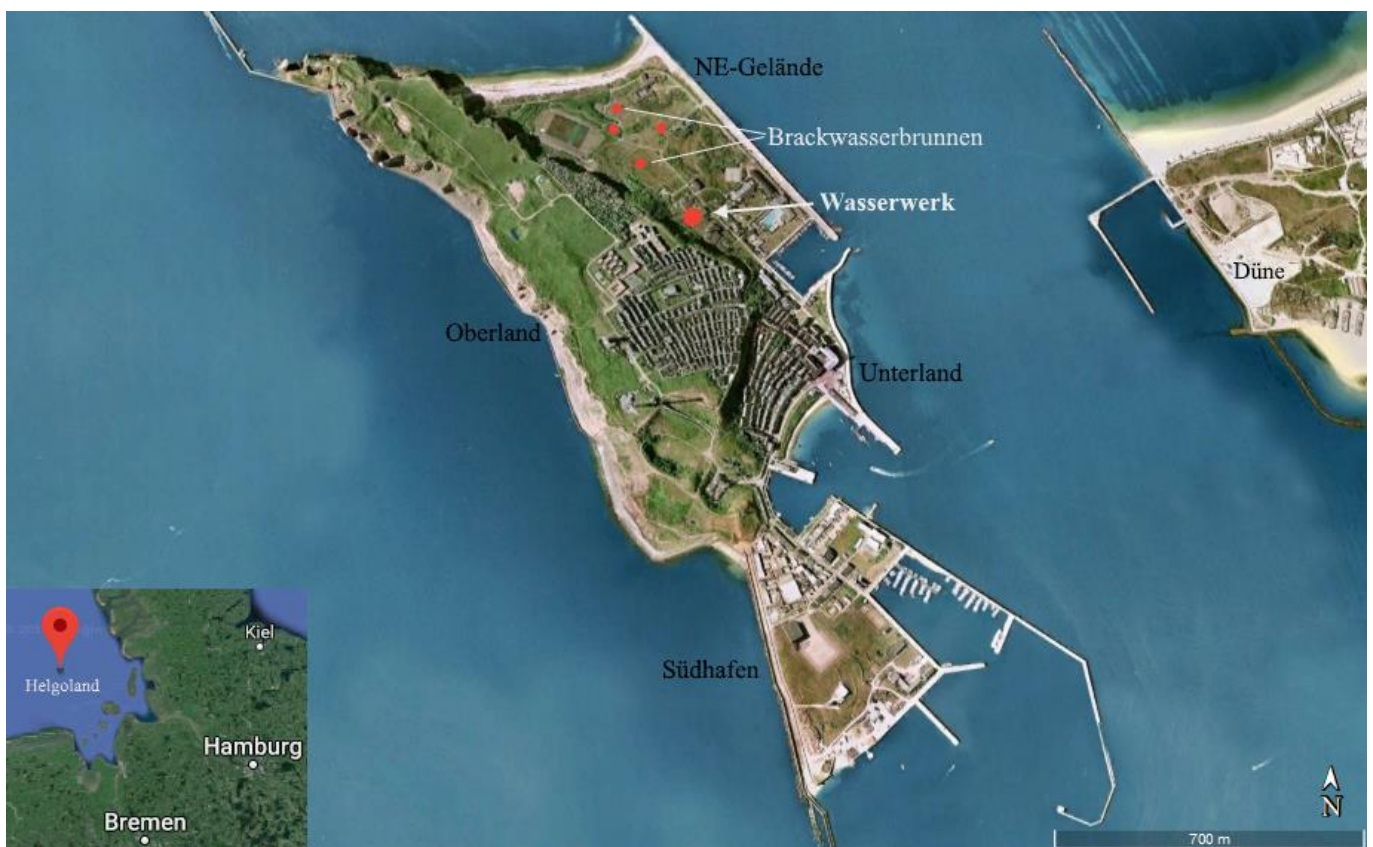


Abb. 2 Übersicht Helgoland mit Wassergewinnung sowie geografische Lage in der Deutschen Bucht

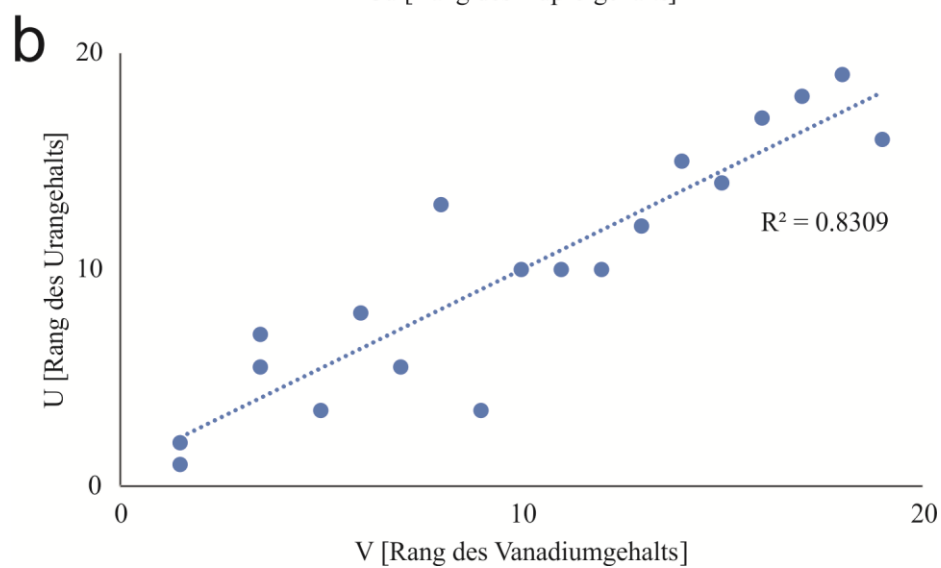
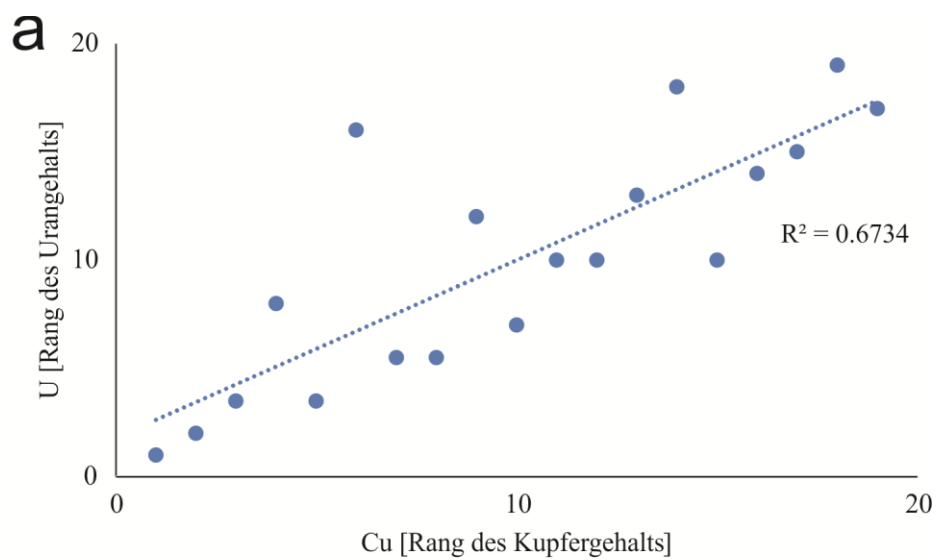


Abb. 3 Korrelation (nach Spearman) von Uran mit Kupfer (a) und Vanadium (b)

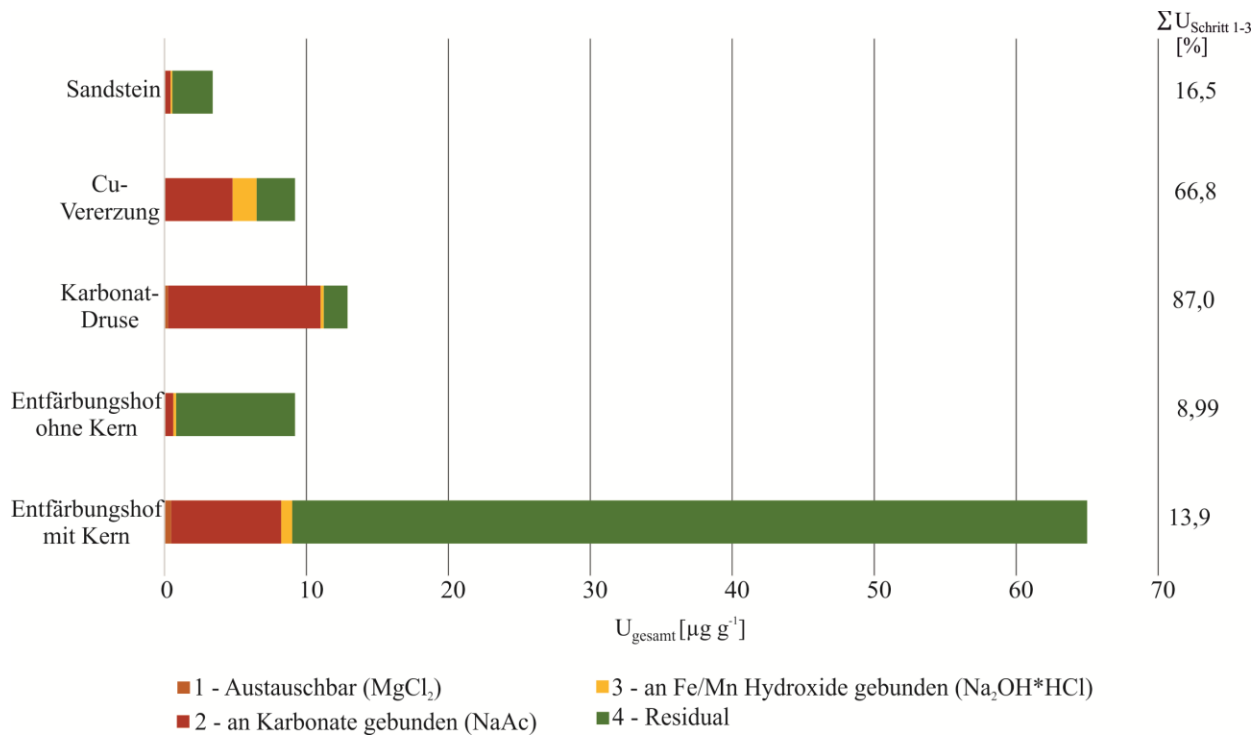


Abb. 4 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion.