CORA Cork Open Research Archive
Cartlann Taighde Oscailte Chorcaí

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	2026-09-09 16:16:55
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 Meurer[1] · **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

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

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

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

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

Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

Methodik

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

Vollaufschluss mit $HClO_4$–HNO_3–HCl–HF bei 240 °C) geochemisch analysiert. Ein Teil der Proben wurde einer Röntgendiffraktometrie-Analyse unterzogen (PANalaytical, Cu-Anode, 40 kV, 45 mA; 2Θ: 4.0-65.0°). Dazu wurden die Proben nach 24-stündiger Trocknung bei maximal 40 °C mithilfe einer Wolfram-Carbid-Scheiben-Schwing-Mühle auf eine Größe von < 50 µm zu einem Pulver zermahlen. Neben Vergleichsproben aus reinem Sandstein ohne Vererzungen wurden hauptsächlich Drusen und Entfärbungshöfe analysiert. Bei der Referenzprobe handelt es sich um ein Stück reinen Sandstein, der weder eine Druse noch einen Entfärbungshof enthält.

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

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

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

Ergebnisse und Diskussion

Geochemie und Mineralogie

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

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

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

Hydrochemie/Wasserqualität

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

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

Mobilisierungsmechanismen

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

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

Die Extraktion des Urans gebunden an Fe-/Mn- (Hydr)Oxide durch das Extraktionsmittel $Na_2OH*HCl$ wurde aufgrund deutlicher Gehalte an Fe und Mn (Tab. 2) durchgeführt. Hierbei wurde im Vergleich zu Schritt zwei deutlich weniger Uran extrahiert, im Vergleich zu Schritt eins jedoch eine leicht größere Menge. Lediglich die Druse zeigt eine nahezu gleiche Menge an austauschbarem Uran (0,25 µg g^{-1}) wie Uran gebunden an Fe-/Mn-Oxide (0,22 µg g^{-1}). Mit einem Wert von 1,7 µg g^{-1} Uran zeigt die Vererzung den größten Urangehalt aller fünf Proben in diesem Schritt. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von knapp 17 %. Die Referenz, die Vererzung und der Entfärbungshof mit Kernzeigen alle geringe Anteile des Fe-/Mn-(hydr)oxidisch gebundenen Urans mit Werten von 0,13 µg g^{-1} bis 0,78 µg g^{-1}. Wobei hier wieder zu beobachten ist, dass mehr Uran aus dem Entfärbungshof mit Kern extrahiert werden konnte als aus dem Entfärbungshof ohne Kern.

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

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

Speziesverteilung und Mineralsättigung

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

Die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung mit PhreeqC zeigen, dass das Uran in allen Proben vor allem in Uranyl-Karbonatverbindungen vorliegt, darunter vor allem in den Komplexen $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ sowie UO_2CO_3. Diese werden häufig in karbonatreichen Wässern gebildet (Burghardt, 2006). Vergleichende Studien (Steffanowski & Banning, 2017; Banning et al., 2013) zeigen ebenfalls, dass Uran überwiegend in Form von Karbonatkomplexen vorliegt. Danach folgen Komplexe mit Hydroxiden, Sulfaten, Chloriden und Nitraten. Die alkalischen Bedingungen der Wässer auf Helgoland sorgen für eine Beeinträchtigung der Uran-Immobilisierung durch die Karbonatkomplexierung (Burghardt, 2006), und sind gleichzeitig Ausdruck der Mobilisierung aus v.a. karbonatischer Quelle.

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

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

Schlussfolgerung

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

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

Danksagung

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

Literatur

Banning, A., Demmel, T., Rüde, T.R., Wrobel, M.: Groundwater Uranium Origin and Fate Control in a River Valley Aquifer. Environ. Sci. Technol., **47**, 13941−13948 (2013)

Banning, A., Rüde, T.R.: Apatite weathering as a geological driver of high uranium concentrations in groundwater. Appl. Geochem. **59**: 139-146 (2015)

Banning, A., Pawletko, N., Röder, J., Kübeck, C., Wisotzky, F.: Ex situ groundwater treatment triggering the mobilization of geogenic uranium from aquifer sediments. – Sci. Tot. Environ. **587**: 371-380 (2017)

Bjørklund, G., Christophersen, O.A., Chirumbolo, S., Selinus, O., Aaseth, J.: Recent aspects of uranium toxicology in medical geology. Environ. Res. **156** 526-533 (2017)

Burghardt, D.: Ermittlung geochemischer, geomikro-biologischer und geotechnischer Grundlagen zur In-Situ-Immobilisierung von Arsen, Uran und Radium durch eine ‚Reaktive-Zonen'-Technologie. Diss. Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik. Brandenburgische Technische Universität Cottbus (2006)

Consulaqua Hamburg GmbH.: Verfahrens- und anlagentechnische Optimierung - Meerwasserentsalzungsanlage Helgoland / Deutschland. Hamburg (2002)

Falbe, J., Regitz, M.: Römpp, Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9. Erweiterte und neubearbeitete Auflage (1995)

Furtak, H., Langguth, H. R.: Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. Mem. IAH - Congress. 1965. Hannover. VII. 86 – 96 (1967)

Grube, A.: Trinkwasserbroschüre. (Kreis Pinneberg - Fachdienst Umwelt - Öffentlichkeitsarbeit, Hrsg.). Pinneberg (2002)

Hofmann, B.A.: Reduction spheroids from northern Switzerland – Mineralogy, geochemistry and genetic models. Chem. Geol. **81**, 55-81 (1990).

Johannsen, A.: Hydrogeologie von Schleswig-Holstein. (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Geologische Landesämter der Bundesrepublik Deutschland, Hrsg.), Geologisches Jahrbuch, Reihe C, Heft **28**. Hannover: Schweizerbart (1980)

Ku, T.-L., Knauss, K.G., Mathieu, G.G.: Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. Deep-Sea Res. **24**, 1005-1017 (1977)

Langguth, H.-R. & Voigt, R.: Hydrogeologische Methoden. 1005 S., 2. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 307 – 372 (2004)

Mempel, G.: Neue Funde von Uran-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen. Geol. Rundschau **49**, 1: 263-276 (1960)

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Techniques and Methods. Book **6**, chapter A43, 497 S. Denver (2013)

Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche,M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P., Bernier-Latmani, R.,: Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). Geochim. Cosmochim. Acta **74**, 2082-2098 (2010)

Schmidt-Thomé, P.: Helgoland - Seine Dünen-Insel, die umgebenden Klippen und Meeresgründe. (M. P. Gwinner, Hrsg.). Berlin/Stuttgart: Gebrüder Borntraeger (Samml. Geol. Führer, Band **82**) (1987)

Schulz, H.D.: Die Kupferverhüttung auf Helgoland im Mittelalter. In: Berichte und Mitteilungen zur Urgeschichte, Frühgeschichte und Mittelalterarchäologie. Bremerhaven: Pangaea, 38:365-376 (1981)

Steffanowski, J., Banning, A.: Uraniferous dolomite: a natural source of high groundwater uranium concentrations in northern Bavaria, Germany? Environ. Earth Sci. **76**: 508-518 (2017)

Sturchio, N.C., Antonio, M.R., Soderholm L., Sutton S.R., Brannon J.C.: Tetravalent uranium in calcite. Science **281**: 971-973 (1998)

TrinkwV: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) mit der ersten Änderungsverordnung zur Trinkwasserverordnung, die am 1. November 2011 in Kraft trat (2001)

Zeien, H., Brümmer, G.W.,: Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges. **59**: 505-510 (1989)

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

Schritt	Bindungsform	Extraktionsmittel	Verfahren
1	Austauschbar	$MgCl_2$ (0,4 M)	1 h schütteln
2	an Karbonate gebunden	CH_3COONa (1 M) in 25% Essigsäure; pH = 5	2 h schütteln
3	An Fe/Mn (Hydr) Oxide gebunden	$NH_2OH*HCl$ (0,04 M) in 25 % Essigsäure; pH = 2	5 h schütteln
4	Residual	U_{ges} - $U_{\sum Schritte\ 1\text{-}3}$	

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

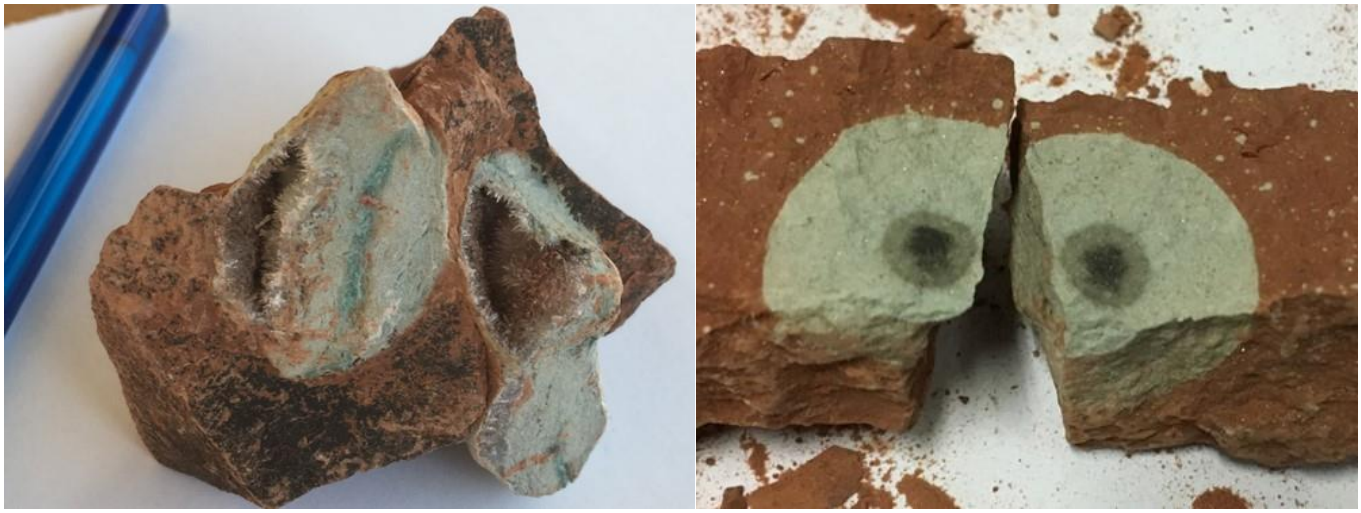

Abb. 1 Beispiel einer mit z.T. Cu-führenden Karbonaten gefüllten Druse (links) und eines Entfärbungshofes mit dunklem Kern („Fischauge“, Durchmesser ca. 1,3 cm, rechts) im Mittleren Buntsandstein Helgolands

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

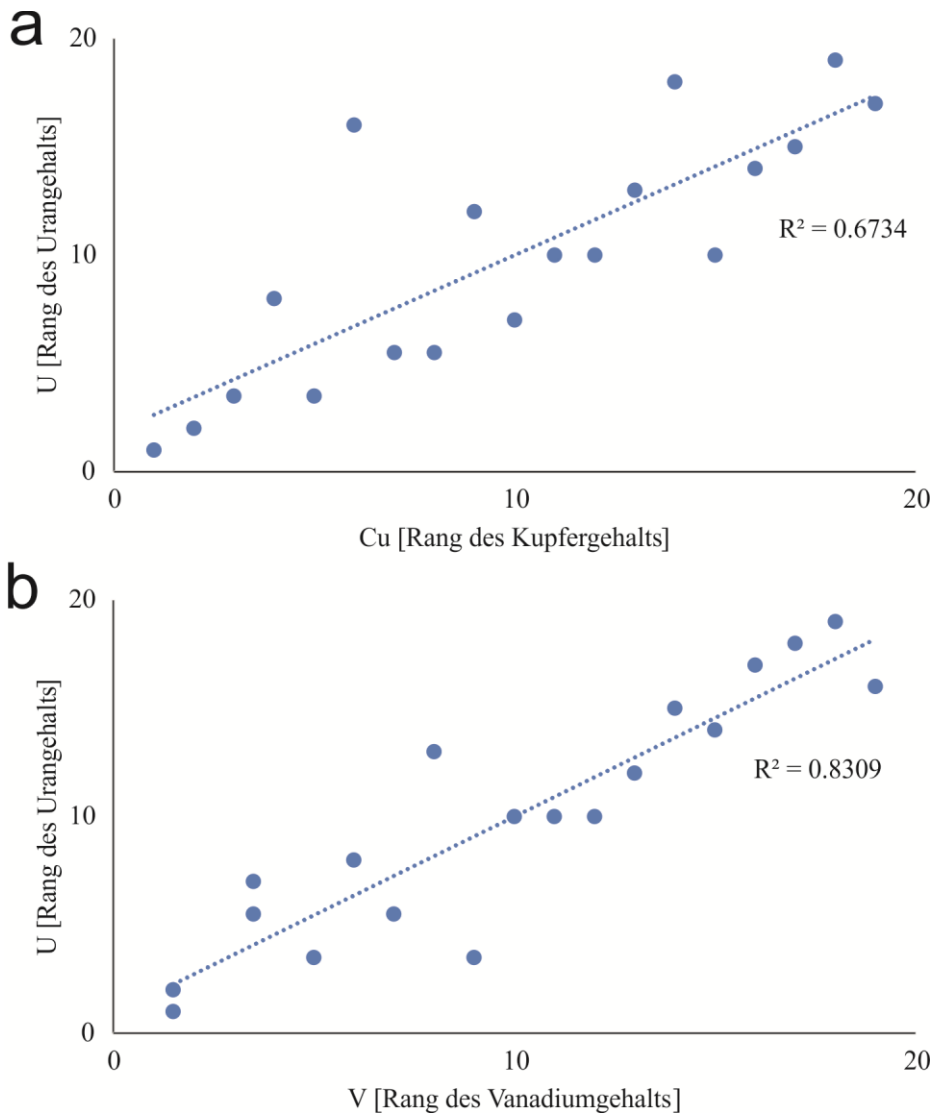

Abb. 3 Korrelation (nach Spearman) von Uran mit Kupfer (a) und Vanadium (b)

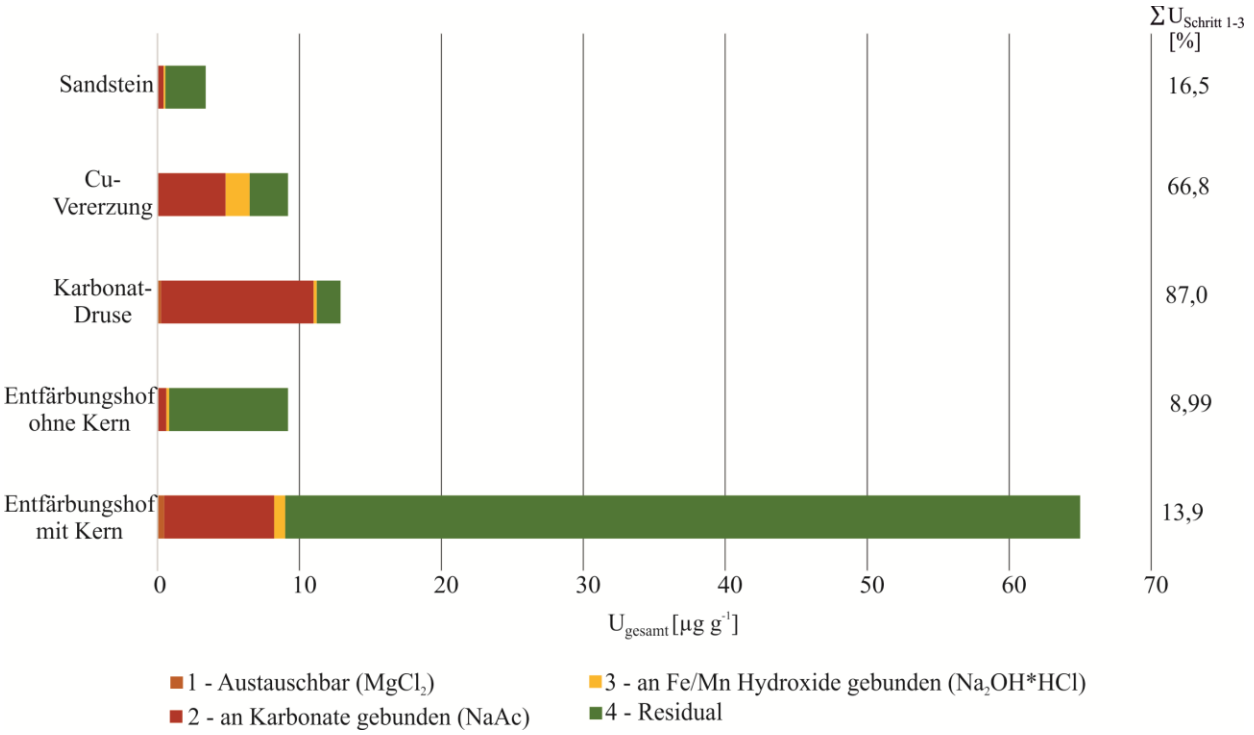

Abb. 4 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion.