

# **Uran in hessischen Grund- und Rohwässern**

## **Abschlussbericht**

von

Dipl.-Geol. Florian Ludwig, Dr. Georg Berthold

HLUG Wiesbaden, Dezember 2010

## Inhalt

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1. | ZUSAMMENFASSUNG.....  | 3  |
| 2. | EINLEITUNG .....  | 4  |
|    | 2.1.    Allgemeines zum Element Uran .....                          | 5  |
|    | 2.2.    Mobilität des Urans im Grundwasser.....                     | 7  |
| 3. | UNTERSUCHUNGSMETHODEN .....   | 9  |
| 4. | ERGEBNISSE .....  | 10 |
|    | 4.1.    Regionen mit erhöhten Urankonzentrationen im .....          |    |
|    | Grundwasser in Bezug zur Geologie .....                             | 10 |
|    | 4.1.1.    Mittlerer Buntsandstein Nordhessen .....                  | 13 |
|    | 4.1.2.    Rotliegend-Gesteine zwischen Darmstadt und Büdingen ..... | 15 |
|    | 4.1.3.    Quartäre Lockergesteine mit hohem Anteil an .....         |    |
|    | organischer Substanz im Hessischen Ried .....                       | 16 |
|    | 4.2.    Vergleich der Urankonzentrationen im Grundwasser .....      |    |
|    | zur landwirtschaftlichen Flächennutzung.....                        | 18 |
|    | 4.2.1.    Uran-Isotopenuntersuchungen Hessisches Ried .....         | 18 |
|    | 4.2.2.    Urankonzentrationen in Bezug zur Flächennutzung.....      | 20 |
| 5. | VERGLEICH GRUNDWÄSSER – ROHWÄSSER .....                             | 22 |
| 6. | FAZIT.....  | 23 |
| 7. | LITERATURVERZEICHNIS.....   | 23 |

## 1. Zusammenfassung

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie führte in den vergangenen Jahren eine Studie zur Grundwasserbeschaffenheit durch, in deren Rahmen die Konzentrationen zahlreicher Spurenelemente in hessischen Grundwässern untersucht wurden. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der geogenen Hintergrundwerte innerhalb anthropogen weitestgehend unbeeinflusster Grundwässer und deren Zuordnung zur Grundwasser leitenden Lithologie. Für einige Spurenelemente konnte auf Grundlage der Untersuchungen ein signifikanter Zusammenhang zwischen Lithologie des Grundwasserleiters, der allgemeinen Grundwasserbeschaffenheit und den Elementkonzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden. Beim Element Uran zeigte sich eine Häufung höherer Konzentrationswerte in Grundwässern im Buntsandstein Nordhessens, in den Rotliegendesteinen in der Untermainebene und im Hessischen Ried. Gerade vor dem Hintergrund der Festschreibung eines Grenzwertes für Uran in der Novellierung der Trinkwasserverordnung sollten diese ersten Erkenntnisse durch eine vertiefende Studie eingehender untersucht werden. Hierzu erfolgten zusätzliche Grundwasseranalysen in den auffälligen Regionen, die Auswahl der Probenahmestellen erfolgte mit der Zielsetzung, auch Grundwässer aus anthropogen beeinflussten Bereichen (Siedlung; Landwirtschaft, insbesondere Sonderkulturen; Verkehr) mit zu erfassen. Für die Auswertung stehen Daten von insgesamt 1.037 Grundwasseraufschlüssen zur Verfügung. Zusätzlich zu den Konzentrationsuntersuchungen des Gesamturangehaltes, wurden im Hessischen Ried an ausgewählten Messpunkten Uranisotopen-Aktivitäten im Grundwasser bestimmt. Mit Hilfe der Isotopendaten können Rückschlüsse auf einen möglichen Einfluss von uranhaltigen Phosphatdüngemitteln auf die Urankonzentrationen im Grundwasser gezogen werden.

Durch die Zusatzuntersuchungen der Vertiefungsstudie 2008/2009 und der Auswertung zahlreicher Bohrprofile und Daten geophysikalischer Bohrlochuntersuchungen konnte der Zusammenhang von Lithologie und erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser bestätigt und spezifiziert werden. In Nordhessen können die erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser mit uranreichen Tonlagen im Mittleren Buntsandstein korreliert werden und in der Untermainebene treten hohe Uran-

konzentrationen im Bereich der Sand- und Tonsteine der Rotliegendabfolge auf. Im Hessischen Ried können hohe Urangehalte in oberflächennahen Grundwasservorkommen mit Mooren und Sedimenten mit hohem an organischer Substanz im Bereich des Paläofluslaufs des Neckars in Verbindung gebracht werden. Die Isotopenuntersuchungen zeigen keinen Zusammenhang von intensiver landwirtschaftlicher Flächennutzung unter Verwendung von Phosphatdüngemitteln und den Urankonzentrationen im Grundwasser.

## 2. Einleitung

Uran als natürlicher gelöster Spurenbestandteil des Grundwassers ist Gegenstand aktueller wissenschaftlicher und politischer Diskussionen. Vor dem Hintergrund einer möglichen gesundheitlichen Gefährdung der Konsumenten fordern Verbraucherschützer die Festlegung eines Uran-Grenzwertes für das in Deutschland überwiegend aus Grundwasser produzierte Lebensmittel Trinkwasser. Hinsichtlich der Frage, welche Urangehalte im Trinkwasser akzeptabel seien, sprach sich die Weltgesundheitsorganisation WHO 2004 für einen Richtwert von 15 µg/l aus, die US-amerikanische Gesundheitsorganisation US-EPA nannte 2000 einen Grenzwert von 30 µg/l. Beide Institutionen legten für die Ableitung ihres Richt- bzw. Grenzwertes eine Studie von GILMAN et al. (1998) zugrunde. Das Umweltbundesamt UBA empfahl 2004 einen Höchstwert für Uran im Trinkwasser von 10 µg/l. Diese Empfehlung basiert auf Studien, die zur Beurteilung des humantoxikologischen Gefährdungspotentials von einem Trinkwasserkonsum von zwei Litern pro Tag ausgeht. Der empfohlene Höchstwert ergibt sich aus der Multiplikation des täglichen Konsums mit der „lebenslang duldbaren täglichen Urاندosis (TDI)“ nach ZAMORA et al. (1998) oder KURTIO et al. (2006). Dieser Höchstwert ist nach einer gemeinsamen Stellungnahme von Bundesinstitut für Risikobewertung und dem Bundesamt für Strahlenschutz (BfR, 2007) „für alle Bevölkerungsgruppen, einschließlich nicht gestillter Säuglinge, auf toxikologisch-epidemiologischer Grundlage als gesundheitlich sicher zu betrachten“.

Im Zuge der Novellierung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) wurde die Festschreibung eines Grenzwertes für Uran im Trinkwasser von 10 µg/l beschlossen (GERHARDY, 2010). Der vorliegende Bericht gibt hierzu für Hessen einen

Überblick über die Urankonzentrationen im „Rohstoff“ Grundwasser. Ein kleinerer Teil des betrachteten Datensatzes repräsentiert jedoch Grundwässer, die nicht zur Trinkwassergewinnung genutzt werden (frei auslaufende Quellen, Grundwassermessstellen). Insgesamt umfasst der Datensatz Analysewerte von mehr als 1.000 Grundwasseraufschlüssen. Im Wesentlichen basieren diese Daten auf Untersuchungen der Spurenelementgehalte in hessischen Grundwässern aus den Jahren 2005 bis 2008 und zusätzlicher vertiefender Untersuchungen im Rahmen des Projektes „Uran in hessischen Grund- und Rohwässern“.

Zur Prüfung eines möglichen Zusammenhanges von Speichergestein und Urankonzentration werden die ermittelten Konzentrationen in Bezug gesetzt zum geochemischen Inventar der unterschiedlichen Grundwasser speichernden Gesteine. Unabhängig vom Speichergestein erfolgt eine gesonderte Auswertung, in der die ermittelten Urankonzentrationen mit der Flächennutzung im Einzugsgebiet der beprobten Gewinnungsanlagen (Acker, Weide, Wiese, Wald, Siedlungsräume) verglichen werden. Die gesonderte Betrachtung der Uranisotopen-Aktivitätsverhältnisse im Grundwasser des landwirtschaftlich intensiv genutzten Hessischen Rieds ermöglicht Rückschlüsse auf einen potentiellen Einfluss von uranhaltigen Phosphatdüngemitteln auf die Uragehalte im Grundwasser.

## **2.1. Allgemeines zum Element Uran**

Das chemische Element Uran hat die Kernladungszahl 92 und zählt zu der Gruppe der Aktinoide. Es ist ein silbrig-dunkelgraues, glänzendes, relativ weiches und radioaktives Schwermetall mit einer relativ hohen Dichte von 18,97 mg/kg. Der Anteil von Uran in der Erdkruste beträgt 2 – 4 mg/kg, es ist damit häufiger als z. B. Gold, Silber oder Quecksilber. In Tab. 1 sind Urandurchschnittsgehalte in magmatischen und sedimentären Gesteinen angegeben.

**Tab.1 Durchschnittliche Urangehalte unterschiedlicher magmatischer und sedimentärer Gesteine**

| Gestein                  | Uran (mg/kg) | Gestein                           | Uran (mg/kg) |
|--------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| Ultrabasite <sup>1</sup> | 0,003        | tonige Gesteine <sup>1</sup>      | 3,2          |
| Basite <sup>1</sup>      | 0,5          | Sandsteine <sup>1</sup>           | 0,45         |
| Diorite <sup>1</sup>     | 1,8          | Kalksteine <sup>1</sup>           | 2,2          |
| Granite <sup>1</sup>     | 3,5          | Phosphatlagerstätten <sup>2</sup> | 2,8 - 660    |

<sup>1</sup>Fiedler & Rösler (1993) nach Vinogradov (1962)

<sup>2</sup>Al-Shavi & Dahl (1995)

In der Natur kommt Uran nicht elementar vor, sondern bildet zum Teil sehr stabile Komplexe. Die häufigsten Oxidationsstufen des Uran sind dabei +IV und +VI. Uran kann u. a. durch die Reduktion und Ausfällung aus uranhaltigen kalkreichen Wässern in Lagerstätten (Roll-front Uranium Deposits) angereichert werden (LUDWIG, 1961; DREVER, 1997), da das reduzierte vierwertige Uran gegenüber der oxidierten sechswertigen Oxidationsstufe eine erheblich geringere Löslichkeit aufweist. Diese Lagerstätten entstehen in flachen Beckenbereichen unter Umkehr der ursprünglich oxidierenden Bedingungen zu reduzierenden Bedingungen. Diese Prozesse können ausgelöst werden durch das Vorhandensein organischen Materials oder durch die Beteiligung von Mikroorganismen und der Bildung natürlicher Redoxbarrieren. Hohe Urangehalte finden sich auch in Lockergesteinen, wenn diese organische Substanz wie Torfe oder Braunkohle enthalten (MERKEL, 2002). Die Bindung des Urans erfolgt hier durch Ionenaustausch oder Sorption. Eine Sorption kann darüber hinaus auch an Tonmineraloberflächen und Fe-Oxiden erfolgen (BIRKE et al. 2006). Sedimentgebundene Uranlagerstätten können Urangehalte von mehreren 100 mg/kg aufweisen. Einen hohen Urananteil von bis zu mehreren hundert Milligramm Uran pro kg weisen zudem Phosphatlagerstätten auf.

Das 6-wertige Uran bildet unter Reaktion mit anderen Liganden (z. B. OH<sup>-</sup> oder CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sehr gut lösliche Uranylhydroxid- bzw. Uranylcarbonatkomplexe und ist aufgrund seiner guten Löslichkeit und seiner dadurch bedingten hohen Mobilität ein omnipräsenter Inhaltsstoff des Grundwassers (MATTHEß, 1994). Die Löslichkeit von Uran ist jedoch sehr empfindlich gegenüber dem Auftreten von gelöstem Vanadium. Bereits geringe Vanadiumkonzentrationen führen unter Bildung von K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zu einer Demobilisierung des gelösten Urans (DREVER, 1997).

Das in der Natur vorkommende Uran ist ein Gemisch verschiedener Uranisotope mit unterschiedlichen Atomgewichten. Es besteht zu 99,28 % aus Uran-238, zu 0,71 % aus Uran-235 und enthält Spuren von Uran-234 (0,0054 %). Die Uranisotope weisen unterschiedliche physikalische Halbwertszeiten und spezifische Aktivitäten auf (Tab. 2). Durch den radioaktiven Zerfall der Uranisotope entstehen als Reaktionsprodukte Tochterisotope wie Thorium, Radium und Radon, die wiederum überwiegend radioaktiv sind und ihrerseits zerfallen.

**Tab. 2 Isotopenverteilung, Halbwertszeiten und spezifische Aktivitäten des natürlichen Urans**

|          | Anteil (%) | Halbwertszeit (a) | spez. Aktivität (Bq/g) |
|----------|------------|-------------------|------------------------|
| Uran-238 | 99,28      | 4.468.000.000     | 12.450                 |
| Uran-235 | 0,71       | 703.800.000       | 80.040                 |
| Uran-234 | 0,0054     | 245.000           | 230.410.000            |

Angereichertes Uran mit einem U-235-Gehalt von etwa 3 % und einem U-238-Anteil von 97 % wird als Kernbrennstoff in Atomkraftwerken verwendet. Das spaltbare Material in Atombomben enthält ca. 90 % U-235.

Im menschlichen Organismus wirken Uran und seine Verbindungen sehr giftig. Bei der Aufnahme der löslichen Uranverbindungen können Lungen-, Leber-, Nieren sowie Knochenschäden entstehen. Die Chemotoxizität des Urans kann in etwa mit der des Bleis verglichen werden. Die Strahlungstoxizität des Uran ist vergleichsweise geringer. Die  $\alpha$ -Strahlung des radioaktiven Zerfalls des Uranisotope hat lediglich eine sehr geringe Reichweite und die Halbwertszeit des Uran ist verhältnismäßig hoch, so dass es nur zu relativ wenigen Zerfällen pro Zeiteinheit kommt. Eine höhere Strahlungsgefährdung geht jedoch von den Zerfallsprodukten des Urans wie Radon und dessen Töchternukliden aus (BfR, 2007).

## **2.2. Mobilität des Urans im Grundwasser**

Die chemische Mobilität des Urans wird maßgeblich durch die Eh-pH-Bedingungen im Grundwasser beeinflusst. In Abb. 1 sind die im Rahmen des vorliegenden Berichts ermittelten Urankonzentrationen in hessischen Grundwässern in Abhängigkeit der jeweiligen Eh-pH-Bedingungen in einem U-O-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-System (LANGMUIR, 1978) dargestellt. Die gelben Punkte repräsentieren Wässer, in denen die

Urankonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l liegen. Blaue Kreise geben Urangehalte größer der Bestimmungsgrenze wieder, wobei die Größe des Messwertes durch den Durchmesser des jeweiligen Kreises dargestellt wird. Der Höchstwert beträgt dabei 86,2 µg/l. Unter der Annahme, dass das Uran überwiegend in Uranyl-Carbonatkomplexen und –Hydroxidkomplexen gebunden ist, liegen die Messwerte größer der Bestimmungsgrenze zum Großteil im Stabilitätsfeld des 2-fach negativ geladenen  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ -Komplexes unter oxidierenden Bedingungen bei schwach saurem bis schwach basischem pH-Wert. Im stärker sauren und stärker basischen Bereich hingegen treten erheblich seltener signifikante Urankonzentrationen auf. Unter reduzierenden Bedingungen bei negativem Redoxpotential konnten Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze ebenfalls selten nachgewiesen werden. Die höchsten Urankonzentrationen wurden in schwach reduzierten Grundwässern mit neutralen pH-Werten ermittelt.

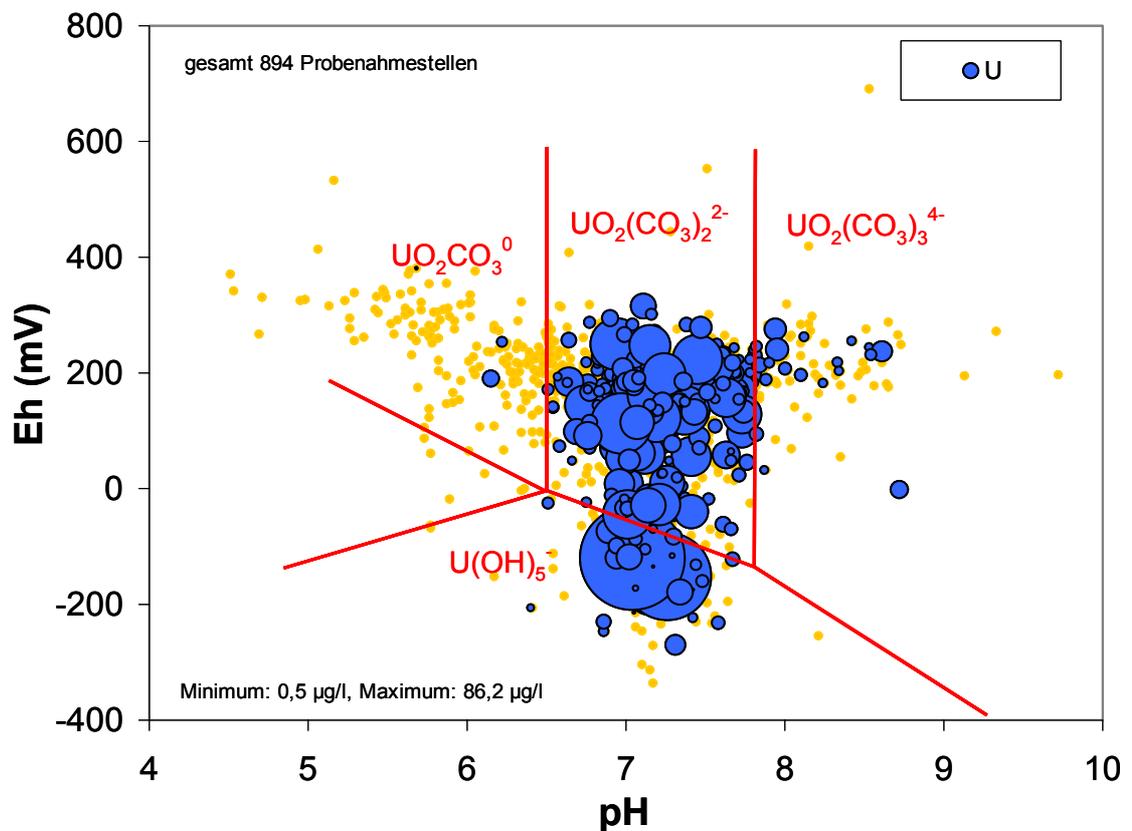


Abb. 1 Urankonzentrationen in hessischen Grundwässern in Abhängigkeit des Redoxpotentials und des pH-Wertes.

Insbesondere für den Übergangsbereich zwischen 4- und 6-wertigem Uran und dessen Komplexen bestehen in den thermodynamischen Modellen, die die Grenzen zwischen den jeweiligen Uran-Komplexen beschreiben, große Unsicherheiten. Die in Abb. 1 dargestellten Grenzziehungen der Stabilitätsfelder der verschiedenen Urankomplexe beruhen auf Laborbedingungen und lassen sich nur näherungsweise auf natürliche Grundwässer mit sehr unterschiedlichen Gesamtlösungsinhalten übertragen. Zudem bleibt dabei der Einfluss von Mikroorganismen oder Huminstoffen auf die Mobilität des Urans unberücksichtigt.

Für natürliche Wässer gibt HEM (1985) Urankonzentrationen in einem Bereich von 0,1 – 10,0 µg/l an. SHAND & EDMUNDS (2008) geben für 626 untersuchte Europäische Grundwässer eine Spannweite von <0,05 – 56,3 µg/l an.

### 3. Untersuchungsmethoden

Die Beprobung der zur Trinkwasserversorgung genutzten Brunnen erfolgte während der regulären Förderintervalle mindestens eine Stunde nach dem Einschalten der Brunnenpumpe. Hierdurch sollte verhindert werden, dass anstatt des geförderten Grundwassers ein möglicherweise chemisch veränderter Rücklauf aus dem Rohrleitungsnetz beprobt wurde. Das Abfüllen der Wasserproben erfolgte nach Einstellung der Beharrung der Vor-Ort-Parameter (elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Wassertemperatur, Redoxpotential). Die Probenahme aus Quellfassungen wurde aufgrund der unterschiedlichen baulichen Beschaffenheiten der Gewinnungsanlagen individuell angepasst. Dabei erfolgte die Entnahme in der Regel entweder direkt aus der Zuleitung zwischen Fassung und Hochbehälter bzw. am Einlauf in den Hochbehälter oder als Schöpfprobe unmittelbar in der Quellstube. Die Probenahme aus Grundwassermessstellen erfolgte mittels einer Unterwassermotorpumpe. Das Abfüllen der Proben erfolgte nach dem Austausch der Wassersäule im Filterabschnitt und Ringraum gemäß DIN 38402-13 und DVWK 245 (1997). Dabei wurde mindestens das 1,5-fache Volumen des Wassers im Filterabschnitt innerhalb der Grundwassermessstelle und im dazugehörigen Ringraum ausgetauscht. Erst nach zusätzlicher

Einstellung des Beharrungszustands der Vor-Ort-Parameter wurde die Probenahme durchgeführt.

Die Feldmessungen erfolgten unter Verwendung einer Durchflussmesszelle mit Bypass, durch die die zu analysierenden Grund- bzw. Rohwässer geleitet wurden. Hierdurch wird ein von der Außenluft abgeschlossener Durchfluss ermöglicht, der insbesondere für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration und der Redoxspannung relevant ist. Im Innern der Messzelle gewährleistet die Zirkulation des Wassers eine gleichmäßige Anströmung der Messsonden und damit vergleichbare Messbedingungen an den untersuchten Probennahmestellen.

Für die Laboranalyse der Urankonzentrationen wurde eine 250 ml-Probe durch Filtration mit einem 0,45 µm-Einweg-Membranfilter und Ansäuerung mit 2 ml HNO<sub>3</sub> Suprapur konditioniert. Die Analyse der Urankonzentrationen erfolgte am Landesbetrieb Hessisches Landeslabor in Wiesbaden mittels Massenspektrometrie und induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach DIN 38406-E29 an dem Massenspektrometer ELAN 6100 der Firma Perkin Elmer. Die Bestimmungsgrenze betrug 0,5 µg/l. Die Bestimmung der <sup>234</sup>U- und <sup>238</sup>U-Aktivitäten erfolgte mittels α-Spektrometrie im Landesbetrieb Hessisches Landeslabor in Kassel.

## 4. Ergebnisse

### ***4.1. Regionen mit erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser in Bezug zur Geologie***

Die Verteilung der ermittelten Urangehalte zeigt eine auffällige regionale Verteilung mit einer Häufung höherer Konzentrationswerte in Nordhessen, sowie im Großraum Frankfurt und im Hessischen Ried (Abb. 2).

Grundsätzlich treten in den untersuchten Grundwässern hohe Urankonzentrationen überwiegend in kalzitgesättigten bzw. –übersättigten Grundwässern auf, geringe Urankonzentrationen korrelieren mit deutlicher Calcituntersättigung. Auffällige Konzentrationserhöhungen im Grundwasser sind mit regional begrenzten hydrogeologischen Randbedingungen verknüpft und korrelieren mit der Verbreitung signifikanter Grundwasser speichernder Gesteine (s. Abb. 3).

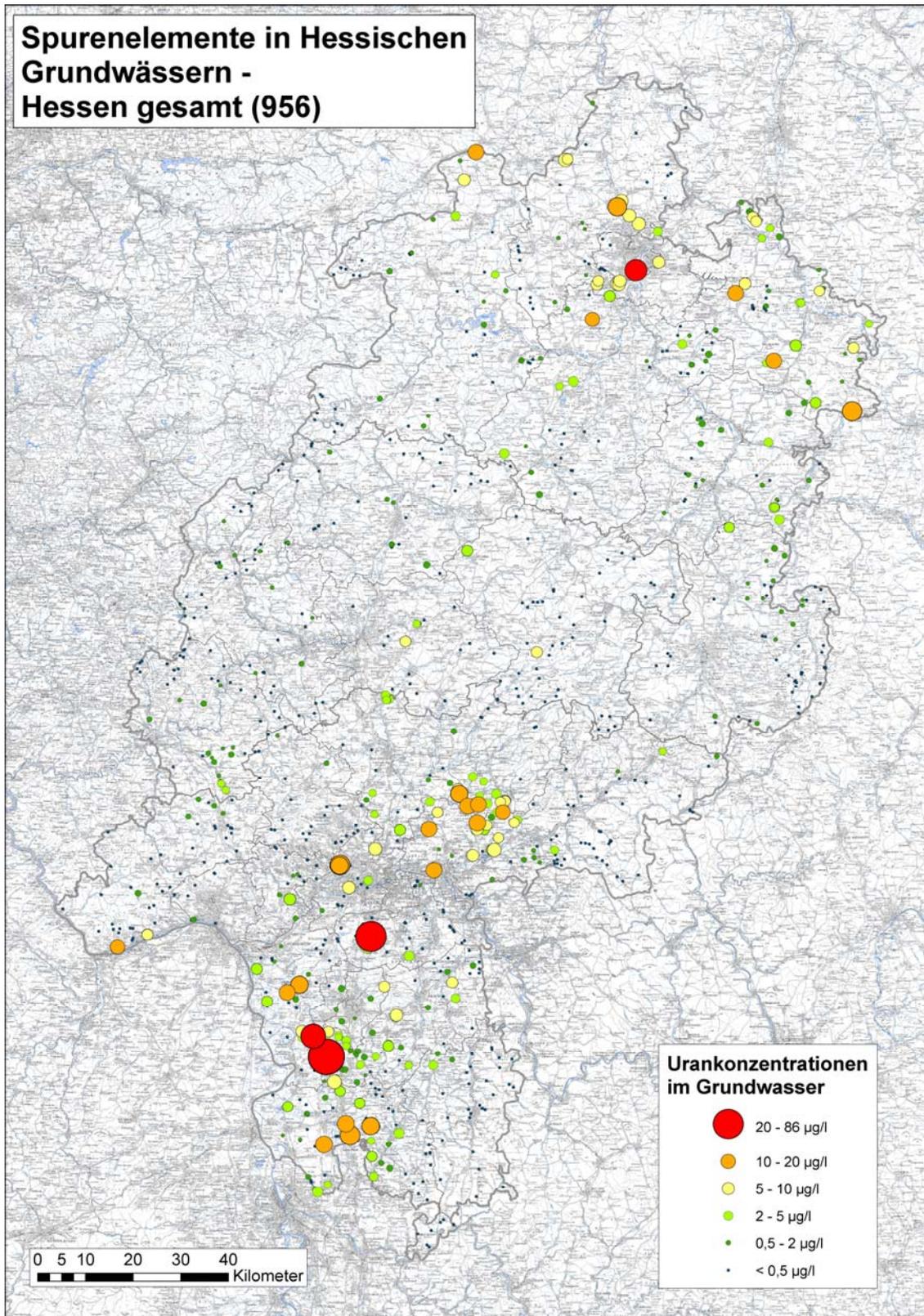


Abb. 2 Verteilung der ermittelten Urankonzentrationen in hessischen Grundwässern



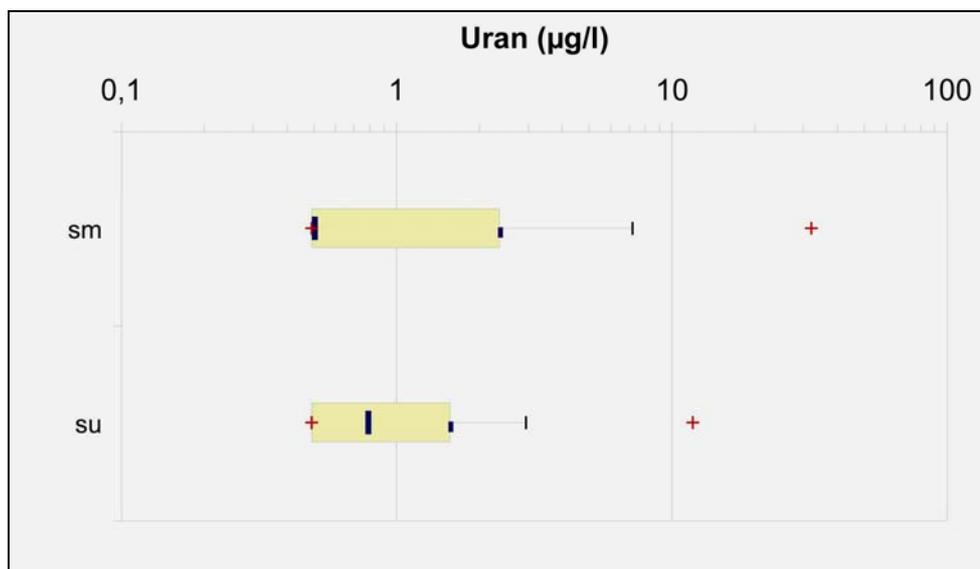
**Abb. 3 Statistische Verteilung der Urankonzentrationen innerhalb der unterschiedlichen Grundwasser speichernden Gesteine (Datenbasis Projekt Spurenstoffe, Stand August 2008, 681 Analysen).**

Im Verbreitungsbereich des nordhessischen Buntsandsteins sowie der Rotliegend-Abfolge zwischen Darmstadt und Büdingen konnten vermehrt höhere Urankonzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden. Darüber hinaus treten höhere Urankonzentrationen im Grundwasser im Bereich des Hessischen Rieds auf. In diesen Regionen weisen die Grundwässer im hessenweiten Vergleich die höchsten Maximalwerte und 90-Perzentile auf. Urankonzentrationen überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l treten im Grundwasser in den paläozoischen Gesteinen des Rheinischen Schiefergebirges und in den tertiären Basalten auf. Auch die Grundwässer des Buntsandsteins des Süddeutschen Schichtstufenlandes zeichnen sich im Gegensatz zu denen aus dem Buntsandstein des Mitteldeutschen Bruchschollenlandes durch Urangehalte aus, die zu mehr als 90 % unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

Für die drei o. g. Bereiche wurde durch gezielte Beprobung weiterer Grundwässer die Datenbasis vergrößert. Die Auswahl zusätzlicher Messpunkte erfolgte mit der Zielsetzung, die geogene Herkunft des Urans im Grundwasser näher zu beleuchten.

#### 4.1.1. Mittlerer Buntsandstein Nordhessen

In den Buntsandsteinen des Mitteldeutschen Bruchschollenlandes sind in den analysierten Grundwässern hohe Urankonzentrationen nahezu ausschließlich auf den Mittleren Buntsandstein Nordhessens beschränkt. Diese finden Ausdruck in einem hohen 90-Perzentil (7,2 µg/l) und Maximalwert (32,1 µg/l) der Grundwässer innerhalb dieser lithologischen Einheit. Das 90-Perzentil und der Maximalwert in den Grundwässern aus dem Unteren Buntsandstein sind signifikant niedriger (Abb. 4).



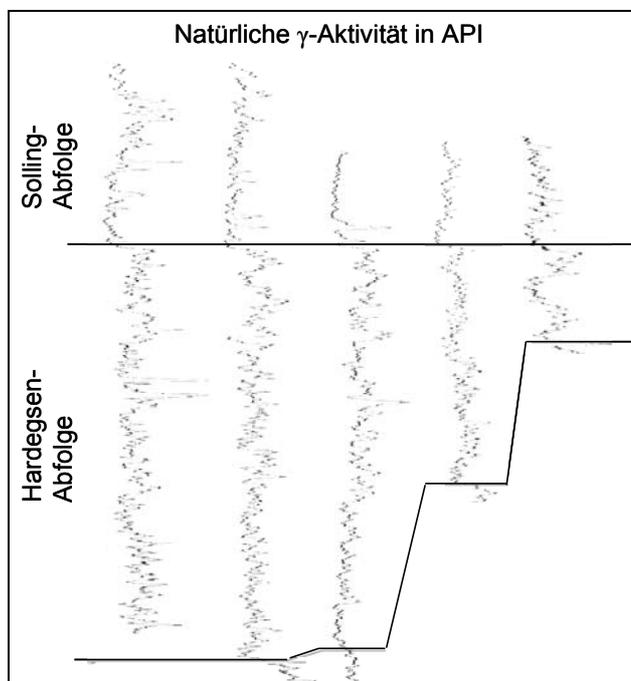
**Abb. 4** Statistische Kennwerte der Spannweite der Urankonzentrationen in Grundwässern aus dem Mittleren Buntsandstein (sm) und dem Unteren Buntsandstein (su) in Nordhessen, Anzahl der Analysen sm: 136; su 28.

Als eine mögliche Ursache für auffällig hohe Urankonzentrationen in Grundwässern aus dem Mittleren Buntsandstein könnte im teilweise beträchtlichen Uran Gehalt des Speichergesteins liegen, insbesondere in Ton- und Tonsteinhorizonten der Oberen Hardegsen-Abfolge, dem obersten Abschnitt des Mittleren Buntsandsteins. Explorationsuntersuchungen an den „Grauen Hardegsen-Tonen“ (LUDWIG

1961) ergaben Urangelhalte von 30 bis 180 Milligramm pro Kilogramm Gestein. Bereits zuvor war in den 50er Jahren über einen möglichen Uranabbau im Nordhessischen Buntsandstein nachgedacht worden:

„[...] Die nordhessischen Uranfunde im Buntsandstein, die geologisch den Lagerstätten des Colorado-Plateaus in den USA entsprechen, bestehen offenbar aus stark verstreuten kleinen Einzelvorkommen, die schwer zu orten sind. Die zukünftige Bedeutung dieses Reviers ist noch nicht abzusehen; vorläufig sind keine wirtschaftlich abbauwürdigen Vorkommen entdeckt worden. [...]“ - Zitat aus „Die Zeit“, 31.10.1957, S. 14.

Die Ton- und Tonsteinhorizonte der Hardeggen-Abfolge konnten in zahlreichen Bohrungen mittels  $\gamma$ -log nachgewiesen werden. Dabei wird die Intensität der natürlichen Radioaktivität des Gesteins ermittelt, die Strahlungsmesswerte werden im aus der Erdöl-Industrie stammenden API-Standard aufgezeichnet. In Abb. 5 sind exemplarisch  $\gamma$ -logs von fünf Bohrungen im nordhessischen Buntsandstein dargestellt.



**Abb. 5**  $\gamma$ -logs aus Bohrungen im nordhessischen Buntsandstein.

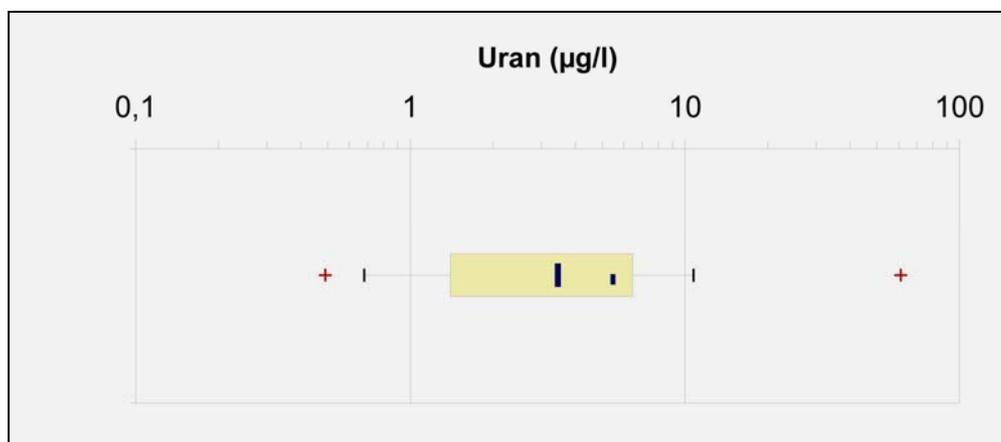
Der Verlauf der Messkurven verzeichnet einen deutlichen Anstieg im oberen Abschnitt der Hardeggen-Abfolge gegenüber der darüber liegenden Solling-Abfolge

des Oberen Buntsandsteins. Das Strahlungssignal kann dabei einerseits durch in den Tonen enthaltenen Glimmerminerale bzw. deren Kaliumgehalt verursacht werden und ist darüber hinaus auch auf den radioaktiven Zerfall der im Gestein enthaltenen Uran- und Thoriumisotope zurückzuführen (BAUMANN & PUCHERT 2007).

Der Kontakt des Grundwassers mit dem uranhaltigen Gestein entlang von Klüften könnte eine mögliche Ursache für die erhöhten Urangelhalte im Grundwasser sein. Die z. T. ebenfalls signifikanten Urangelhalte der Grundwässer aus der Gesteinsformation des Unteren Buntsandsteins ist möglicherweise auf die Vermischung von Grundwasser aus dem Mittleren und dem Unteren Buntsandstein entlang von hydraulisch wirksamen Störungen zurückzuführen.

#### 4.1.2. Rotliegend-Gesteine zwischen Darmstadt und Büdingen

Die analysierten Grundwässer innerhalb der Rotliegend-Gesteine zwischen Darmstadt und Büdingen weisen mit einem Median von 3,24 µg/l im Durchschnitt die höchsten Urankonzentrationen in Hessen auf. 10 % der ermittelten Werte liegen oberhalb von 10 µg/l, der Maximalwert beträgt 61,1 µg/l (Abb. 6).



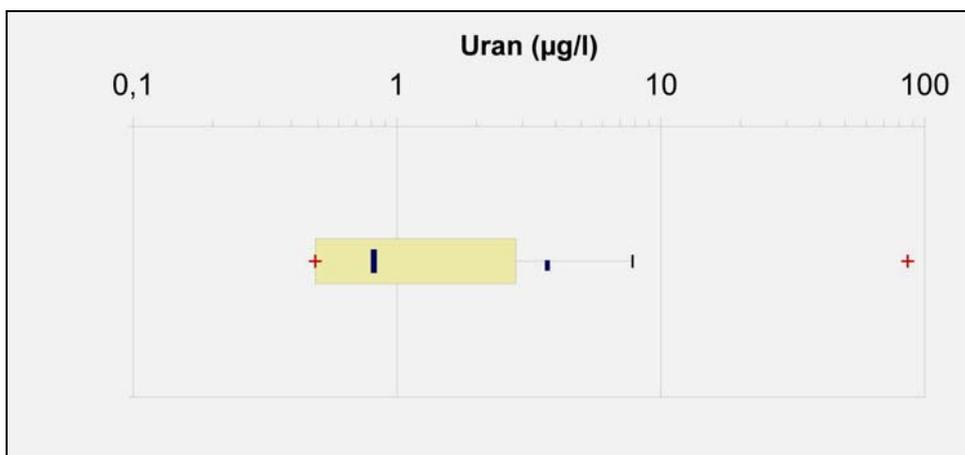
**Abb. 6** Statistische Kennwerte der Spannweite der Urankonzentrationen in Grundwässern aus der Rotliegend-Abfolge zwischen Darmstadt und Büdingen, Anzahl der Analysen: 70.

Höhere Urangelhalte im Grundwasser treten dabei im gesamten Verbreitungsgebiet der anstehenden Rotliegend-Abfolge auf, was analog zum nordhessischen Buntsandstein eine ebenfalls geogene Ursache plausibel erscheinen lässt. Die Gesteinsabfolge des Rotliegend setzt sich aus Konglomeraten, Arkosen und Tonsteinen zusammen, in denen kohlige Beläge auftreten können. Einzelne chemische Ge-

steinsanalysen aus dem Bereich Frankfurt-Ost (KÜMMERLE & SEIDENSCHWANN 1993) ergaben Urangelhalte von lediglich wenigen Milligramm pro Kilogramm Gestein. In diesem Bereich weisen die analysierten Grundwässer eher geringe Urankonzentrationen auf. Eine Häufung höherer Urangelhalte im Grundwasser tritt insbesondere nordöstlich von Hanau und vereinzelt am Rand des Sprendlinger Horstes auf. Aus diesen Bereichen liegen keine geochemischen Analysen oder geophysikalischen Bohrlochuntersuchungen vor.

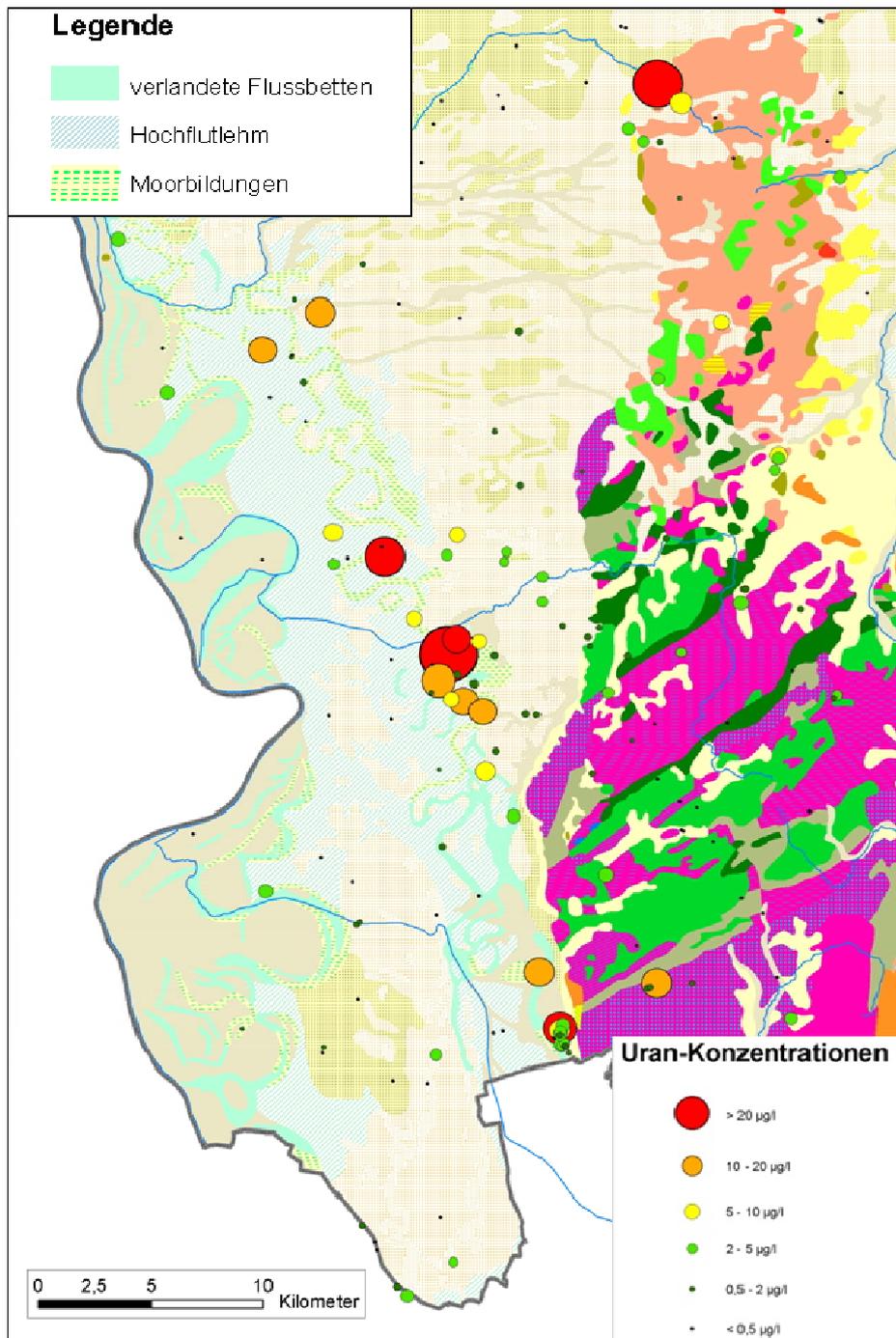
#### 4.1.3. Quartäre Lockergesteine mit hohem Anteil an organischer Substanz im Hessischen Ried

Die analysierten Grundwässer im Hessischen Ried weisen ein 90-Perzentil von 7,81 µg/l und mit 86,2 µg/l den höchsten Maximalwert auf.



**Abb. 7** Statistische Kennwerte der Spannweite der Urankonzentrationen in Grundwässern aus dem Hessischen Ried, Anzahl der Analysen: 139.

Die Kartendarstellung in Abb. 8 zeigt die Verteilung der ermittelten Urankonzentrationen im Grundwasser. Die höchsten Konzentrationen treten dabei entlang des Paläoflusslaufs des Neckars auf, der etwa 10 km östlich des Rheins verläuft. Die Fließrinne des Alt-Neckars ist in diesem Bereich teilweise vermoort (Pfungstädter Moor) und die abgelagerten Rinnensedimente weisen einen hohen Anteil an organischer Substanz auf.



**Abb. 8** Urankonzentrationen im Grundwasser in Assoziation zum verlandeten Flussbett des Neckars und Sedimenten mit hohem organischem Gehalt im Hessischen Ried.

Die höchsten gemessenen Uran-Konzentrationen von 86,2 bzw. 40,7 µg/l wurden in reduzierten Grundwässern in anmoorigen Bereichen nachgewiesen. Sie stehen möglicherweise im Zusammenhang mit der Sorption des Urans an organischer Substanz im Grundwasserleiter und einer Remobilisierung durch den Zustrom relativ Sauerstoff reichen Grundwassers im Verlauf der Probenahme. Der Kenntnis-

stand, wie sich 4-wertige Uranminerale in teilreduzierten Grundwässern verhalten bzw. bei welchem Redoxpotential es zu einer Oxidation zu gut löslichem 6-wertigem Uran kommt, ist jedoch wissenschaftlich nur unzureichend geklärt.

## **4.2. Vergleich der Urankonzentrationen im Grundwasser zur landwirtschaftlichen Flächennutzung**

Insbesondere in Südhessen im Bereich des Hessischen Rieds besteht eine intensive landwirtschaftliche Flächennutzung. Zur Sicherstellung der Erträge werden u. a. Phosphatdüngemittel eingesetzt. Die Herstellung des Düngers erfolgt unter der Verarbeitung natürlicher Phosphat-Vorkommen, die ihrerseits genesebedingt hohe Uran-Gehalte aufweisen können. Infolge dessen enthalten auch die verbrauchsfertigen Phosphatdüngemittel zum Teil signifikante Urangelhalte (20-300 mg/kg (ZIELINSKI et al., 2000)). Neben der rein geogenen Herkunft des Uran im Grundwasser stellt sich daher die Frage, in wie fern die Verwendung von uranhaltigen Phosphatdüngemitteln einen Einfluss auf die Urankonzentrationen im Grundwasser hat.

### **4.2.1. Uran-Isotopenuntersuchungen Hessisches Ried**

Uran in Phosphatdüngemitteln hat ein charakteristisches Aktivitätsverhältnis der enthaltenen Isotope  $^{234}\text{U}$  zu  $^{238}\text{U}$  von  $1,00 \pm 0,05$ , das vom natürlichen Phosphatrohstoff herrührt (MANGINI et al., 1979; ZIELINSKI et al., 2000). Im Gegensatz dazu weisen die meisten natürlichen Wässer Aktivitätsverhältnisse  $> 1$  auf. Das Aktivitätsverhältnis kann folglich einen Hinweis auf die Herkunft des im Wasser/Grundwasser gelösten Urans geben. Studien zeigen jedoch, dass lediglich bei sehr geringen Hintergrundkonzentrationen von Uran eine Beaufschlagung der Konzentration durch die Verwendung von Phosphatdüngemitteln nachgewiesen werden kann (ZIELINSKI et al., 2000).

Die Auswahl der Grundwassermessstellen für die Uranisotopen-Aktivitätsuntersuchungen im Hessischen Ried erfolgte mit der Zielsetzung, ein möglichst breites Spektrum der landwirtschaftlichen Flächennutzung zu erfassen. Hierzu wurde der Beschlag für 2008 im Umkreis von 200 m zur Grundwassermessstelle

zugrunde gelegt (Tab. 3). Der Beschlag 2008 ist jedoch nicht zwangsläufig repräsentativ für die langjährige landwirtschaftliche Flächennutzung in einem bestimmten Bereich. Es wurden ausschließlich Grundwassermessstellen berücksichtigt, die das oberste, oberflächennahe Grundwasserstockwerk erschließen.

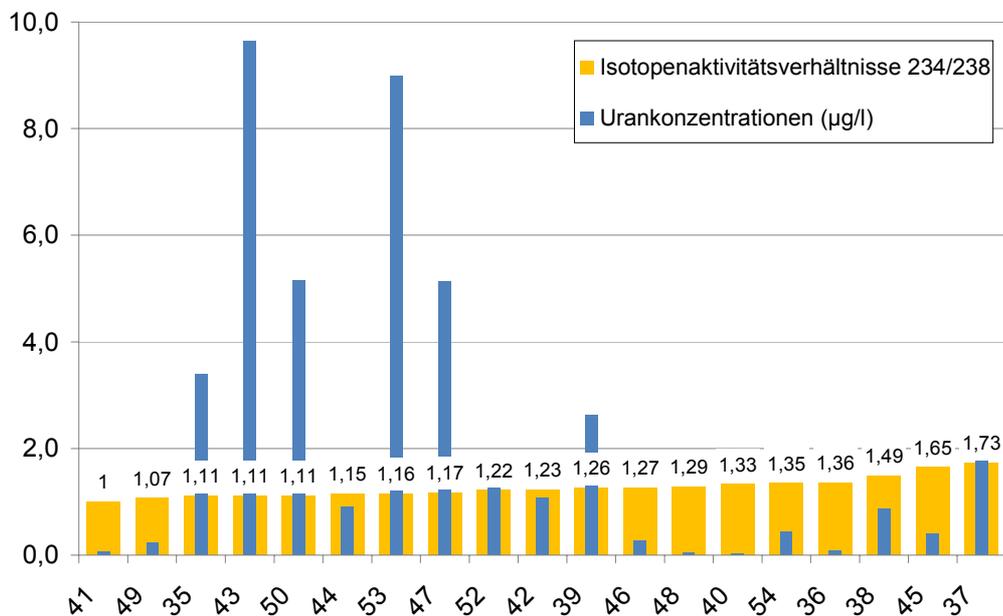
**Tab. 3 Landwirtschaftliche Flächennutzung im Bereich der beprobten Grundwassermessstellen**

| Probe | <sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U | U (µg/l) | Beschlag   |
|-------|------------------------------------|----------|--|
| 41    | 1,00                               | 0,06     | Küchenkräuter, Zuckerrüben                             |
| 49    | 1,07                               | 0,22     | Dauergrünland  |
| 35    | 1,11                               | 3,39     | Dauergrünland, Wintergerste, Küchenkräuter             |
| 43    | 1,11                               | 9,64     | Gemüse, Wintergerste                                   |
| 50    | 1,11                               | 5,16     | Gemüse, Rollrasen                                      |
| 44    | 1,15                               | 0,91     | Hartweizen   |
| 53    | 1,16                               | 9,00     | Streuobst (Apfel)                                      |
| 47    | 1,17                               | 5,14     | Hochflutlehm, Grünland                                 |
| 52    | 1,22                               | 1,26     | Streuobst (Apfel)                                      |
| 42    | 1,23                               | 1,08     | Speisekartoffeln, Silomais, Winterweizen, Sommergerste |
| 39    | 1,26                               | 2,63     | Grünland, Silomais, Gemüse                             |
| 46    | 1,27                               | 0,27     | Flußmäander, verlandet                                 |
| 48    | 1,29                               | 0,06     | Wald   |
| 40    | 1,33                               | 0,02     | Zuckerrüben  |
| 54    | 1,35                               | 0,43     | Sommergerste   |
| 36    | 1,36                               | 0,09     | Silomais, Wintergerste, Winterweizen                   |
| 38    | 1,49                               | 0,86     | Zuckerrüben, Gemüse                                    |
| 45    | 1,65                               | 0,39     | Sommergerste   |
| 37    | 1,73                               | 2,17     | Gewürze (Freiland), Winterweizen                       |

Die ermittelten Isotopen-Aktivitätsverhältnisse liegen zwischen 1,00 und 1,73. Die niedrigsten Verhältnisse wurden in Grundwässern mit gleichzeitig sehr niedrigen Urankonzentrationen ermittelt (Küchenkräuter, Zuckerrüben (1,00/0,06 µg/l) und Dauergrünland (1,07/0,22 µg/l)). Bei vergleichbarem Beschlag konnten jedoch an anderer Stelle auch Aktivitätsverhältnisse deutlich größer 1,00 nachgewiesen werden.

In den untersuchten Grundwässern konnte lediglich in einer einzigen Probe ein Isotopen-Aktivitätsverhältnis ermittelt werden, das im Bereich des in Phosphatdüngemitteln auftretenden Verhältnisses von  $1,00 \pm 0,05$  liegt. Die über die spezifischen Aktivitäten der Uranisotope ermittelte Urankonzentration von 0,06 µg/l ist sehr gering und liegt unter der Bestimmungsgrenze der Analytik der Massenspektrometrie. Eine mögliche Erhöhung der natürlichen Urankonzentration über den Eintrag

durch uranhaltiges Phosphatdüngemittel wäre folglich äußerst gering. Uranisotopen-Verhältnissen größer  $1,00 \pm 0,05$  repräsentieren dagegen natürliche Grundwässer mit Urangelalten geogener Herkunft (s. a. ZIELINSKI et al., 2000).



**Abb. 9 Uranisotopen-Aktivitätsverhältnisse und Urankonzentrationen in oberflächennahen Grundwässern im Hessischen Ried.**

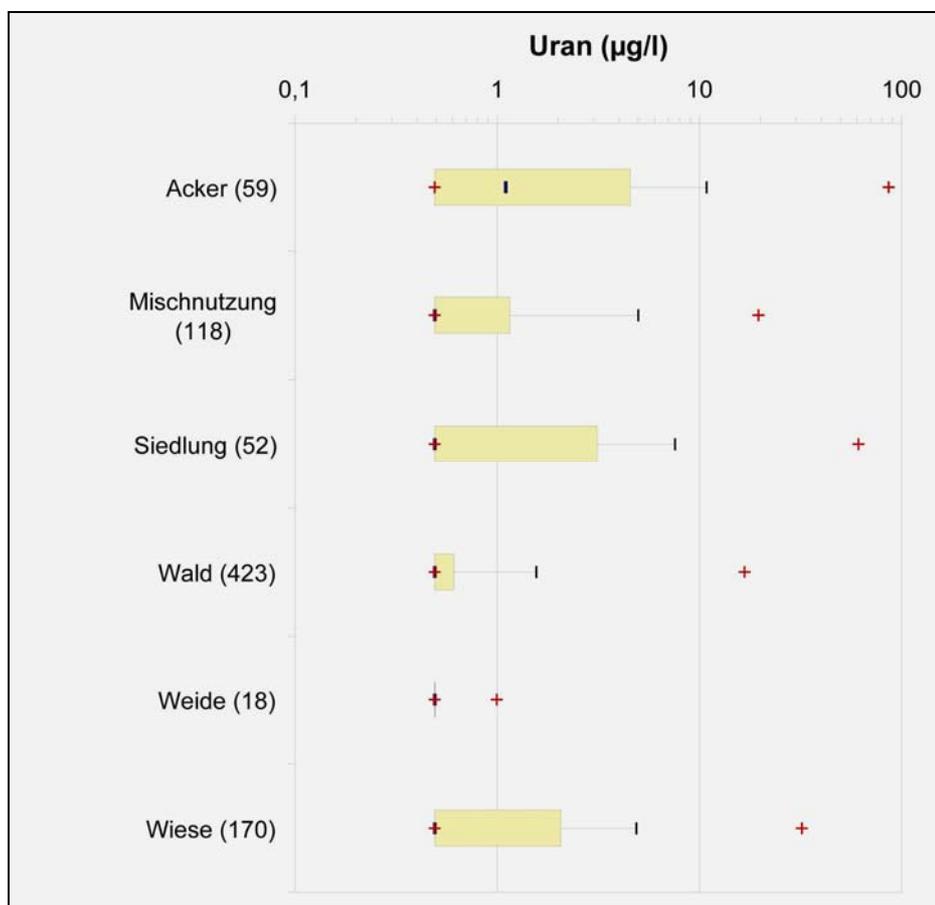
#### 4.2.2. Urankonzentrationen in Bezug zur Flächennutzung

In Abb. 10 ist eine hessenweite statistische Auswertung der Urankonzentrationen unabhängig von der geochemischen Beschaffenheit der Grundwasser speichernden Gesteine dargestellt. Dabei wurden 840 Grundwässer allein nach der Art der Flächennutzung im näheren Umfeld (200 m Radius) des beprobten Grundwasseraufschlusses gruppiert. Neben den landwirtschaftlichen Nutzungsformen „Acker“, „Wiese“ und „Weide“ wurden Gruppen nach der Nutzung „Wald“ und „Siedlung“ gebildet. Unter „Mischnutzung“ sind Bereiche mit mehr als einer Flächennutzung im Umfeld der Probenahmestelle zusammen gefasst.

Die höchsten statistischen Kennwerte treten mit einem Median von 1,1 und einem 90-Perzentil von 10,85 µg/l im Bereich der Flächennutzung „Acker“ auf. Die Mediane sämtlicher anderer Gruppierungen liegen in Höhe der Bestimmungsgrenze von

0,5 µg/l. Mit Ausnahme der Grundwassergruppierung „Weide“ treten jedoch in sämtlichen Gruppen hohe Urankonzentrationen größer 10 µg/l auf.

Allein aufgrund der Gruppierung nach der Flächennutzung lässt sich keine gesicherte Aussage darüber machen, ob eine solche Flächennutzung ursächlich für eine Beeinflussung der Urangehalte im Grundwasser ist. Die auf den ersten Blick auffällig hohen Werte in der Gruppierung „Acker“ müssen angesichts der Assoziation einiger dieser Grundwässer zu anmoorigen Bereichen oder Lockergesteinen mit hohem Anteil an organischer Substanz relativiert werden.



**Abb. 10** Statistische Verteilung (Min-, Max-Wert; 10-, 25-, 50-, 75-, 90-Perzentil) der Urankonzentrationen im Grundwasser innerhalb von Bereichen unterschiedlicher Flächennutzung (840 Analysen).

## 5. Vergleich Grundwässer – Rohwässer

Von den insgesamt 1.037 analysierten Grundwässern weisen 32 Proben Urankonzentrationen größer 10 µg/l auf (3,1 %). Sechs Grundwässer weisen dabei Werte größer 20 µg/l auf (Tab. 4). Rund 82 % der beprobten Grundwässer liegen mit ihren Urankonzentrationen unter 2 µg/l.

Dieser Gesamtdatensatzes repräsentiert jedoch nicht nur für die Trinkwasserherstellung genutzte Rohwässer sondern auch nicht genutzte Grundwässer wie frei auslaufende Quellen oder Grundwasserproben aus Grundwassermessstellen des Landesgrundwasserdienstes. In Tab. 5 sind für die Betrachtung der Verteilung der Urankonzentrationen in Rohwässern ausschließlich die Analysewerte von Grundwasservorkommen berücksichtigt worden, die für die Trinkwassergewinnung relevant sind. Es zeigt sich, dass bei den beprobten Rohwässern lediglich 2 % der Analysewerte größer 10 µg/l sind, bzw. 16 von 803 genutzten Grundwässern. Lediglich ein einziger Wert liegt über 20 µg/l. Dagegen weisen rund 85 % der erschlossenen Rohwässer Urankonzentrationen kleiner 2 µg/l auf.

Tab. 4 Statistik Grundwässer

| Uran (µg/l) | Anzahl d. Messstellen | Gesamtanteil (%) | % kummulativ | % invers kummulativ |
|-------------|-----------------------|------------------|--------------|---------------------|
| < 0,5       | 638                   | 61,5             | 61,5         | 100,0               |
| 0,5 - 2     | 211                   | 20,3             | 81,8         | 38,5                |
| 2 - 5       | 97                    | 9,4              | 91,2         | 18,2                |
| 5 - 10      | 59                    | 5,7              | 96,9         | 8,8                 |
| 10 - 20     | 26                    | 2,5              | 99,4         | 3,1                 |
| > 20        | 6                     | 0,6              | 100,0        | 0,6                 |
|             | 1037                  | 100              | 100          | 0                   |

Tab. 5 Statistik Rohwässer

| Uran (µg/l) | Anzahl d. Messstellen | Gesamtanteil (%) | % kummulativ | % invers kummulativ |
|-------------|-----------------------|------------------|--------------|---------------------|
| < 0,5       | 521                   | 64,8             | 64,8         | 100,0               |
| 0,5 - 2     | 157                   | 19,6             | 84,4         | 35,2                |
| 2 - 5       | 68                    | 8,5              | 92,9         | 15,6                |
| 5 - 10      | 41                    | 5,1              | 98,0         | 7,1                 |
| 10 - 20     | 15                    | 1,9              | 99,9         | 2,0                 |
| > 20        | 1                     | 0,1              | 100,0        | 0,1                 |
|             | 803                   | 100              | 100          | 0                   |

## 6. Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen haben den Charakter einer Momentaufnahme. Durch die erzielten Ergebnisse können Langzeittrends mit möglichen jahreszeitlichen Schwankungen der Urankonzentrationen nicht dargestellt werden. Dies gilt insbesondere für die Uran-Isotopenuntersuchungen im oberflächennahen Grundwasser des landwirtschaftlich intensiv genutzten Hessischen Rieds. Die Untersuchungsergebnisse lassen jedoch deutlich die geogene Herkunft des Urans im Grundwasser erkennen. Eine signifikante Beeinflussung des oberflächennahen Grundwassers durch intensive landwirtschaftliche Flächennutzung ist auf Grundlage der im Rahmen dieses Berichts durchgeführten Untersuchungen und der dazu vorliegenden Daten nicht erkennbar.

Von Seiten der kommunalen und überregionalen Wasserversorger wurden bereits vielfach Untersuchungen der Urankonzentrationen in sowohl den Trinkwässern als auch in den geförderten Rohwässern durchgeführt. Neben der künftigen Überwachung der Urankonzentrationen im Trinkwasser wird ebenfalls empfohlen, auch die Urankonzentrationen im Rohwasser im Rahmen der RUV-Untersuchungen analysieren zu lassen. Hierdurch kann gezielt ein potentiell Uran-belastetes Rohwasser identifiziert und die Möglichkeit und Notwendigkeit einer Uranentfernung im Zuge der Trinkwasseraufbereitung geprüft werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- AL-SHAVI, A. W. & DAHL, R. (1995): Determination of Thorium and Uranium in Nitrophosphate Fertilizer Solution by Ion Chromatography. *Journal of Chromatography A* 706(1-2): 175-181.
- BAUMANN, K. & PUCHERT, W. (2007): Radioaktivität in Brunnen und im Förderwasser – Ein Phänomen? – bbr 06/2007; 4 Abb., 2 Tab.; Bonn.
- BfR (2007): BfR empfiehlt die Ableitung eines europäischen Höchstwertes für Uran in Trink- und Mineralwasser; Gemeinsame Stellungnahme Nr. 020/2007 des BfS und des BfR vom 5. April 2007.

- BIRKE, M., RAUCH, U., RASCHKA, H., WEHNER, H., KRINGEL, R., GÄBLER, H.-E., KRIETE, C., SIEWERS, U. & KANTOR, W. (2006): Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland – Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover, Berlin.
- DIN 38402-13 (1985): Probenahme aus Grundwassermessstellen. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- DREVER, J. I. (1997): The Geochemistry of Natural Waters – Surface and Groundwater Environments. – 3rd ed., 436 p.; Upper Saddle River, N. J. (Prentice-Hall).
- DVGW (1997): Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermessstellen. Merkblätter 245/1997.
- GERHARDY, K. (2010): Novellierung der Trinkwasserverordnung. In: Energie Wasser-Praxis 11/2010: 37-43.
- GILMAN, A. P., VILLENEUVE, D. C., SECOURS, V. E., YAGMINAS, A. P., TRACY, B. L., QUINN, J. M., VALLI, V. E., MOSS, M. A. (1998): Uranyl Nitrate: 91-Day Toxicity Studies in the New Zealand White Rabbit; Toxicological Sciences 41, 129-137.
- GILMAN, A. P., VILLENEUVE, D. C., SECOURS, V. E., YAGMINAS, A. P., TRACY, B. L., QUINN, J. M., VALLI, V. E., WILLES, R. J., MOSS, M. A. (1998): Uranyl Nitrate: 28-Day and 91-Day Toxicity Studies in the Sprague-Dawley Rat; Toxicological Sciences 41, 117-128.
- FIEDLER, H. J. & RÖSLER, H. J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt. – 2. überarb. Auflage; 58 Abb., 166 Tab.; Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart.
- HEM, J. D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. – US Geol. Survey Water Supply Pap., **2254**, 3rd ed., 263 p., Washington, D. C.
- KÜMMERLE, E. & SEIDENSCHWANN, G. (1993): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000, Bl. 5818 Frankfurt a. M. Ost. – 308 S., 31 Abb., 36 Tab., 3 Beibl.; Wiesbaden.
- KURTIO P., HARMOINEN A., SAHA H., SALONEN L., KARPAS Z., KOMULAINEN H., AUVINEN A. (2006): Kidney Toxicity of Ingested Uranium From Drinking Water, American Journal of Kidney Diseases 47 (6), 972-982.
- LUDWIG, G. (1961): Vorkommen und Genese uranhaltiger Horizonte im Mittleren Buntsandstein des Werra-Leine-Gebietes. – Geol. Jb., 78: 661–692, 5 Abb., 6 Tab., 4 Taf.; Hannover.

- MANGINI, A., SONNTAG, C., BERTSCH, G. & MÜLLER, E. (1979): Evidence for a higher natural uranium content in world rivers. – *Nature*, vol. 278: 337-339.
- MATTHEß, G. (1994): Lehrbuch der Hydrogeologie; Band 2 – Die Beschaffenheit des Grundwassers. – 3. überarb. Aufl., 499 S., 139 Abb., 115 Tab.; Berlin – Stuttgart (Borntraeger).
- MERKEL, B. J. (2002): Uran in Trinkwasser. Internetbeitrag aus dem Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg.
- SHAND, P. & EDMUNDS, W. M. (2008): The Baseline Inorganic Chemistry of European Waters. – In: Edmunds, W. M. & Shand, P. (eds.): *Natural Groundwater Quality*: 22–58; Oxford (Blackwell).
- ZAMORA, M.L., TRACY, B. L., ZIELINSKI, J. M., MEYERHOF, D. P., MOSS, M. A. (1998): Chronic ingestion of Uranium in Drinking Water: A Study of Kidney Bioeffects in Humans; *Toxicological Sciences* 43, 68-77.
- ZIELINSKI, R. A., SIMMONS, K. R. & OREM, W. H. (2000): Use of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades.