

Langzeitstabilität und Auslaugung von natürlich vorkommenden Radionukliden aus dem Titanbergbau

Natürlich vorkommende Radionuklide sind in der Erdkruste weit verbreitet. Bei der Aufbereitung der damit vergesellschafteten wertvollen Titanmineralien können sie in den Rückständen konzentriert anfallen. Untersuchungen von Portlandzement- und Geopolymermatrices zur Immobilisierung dieser Materialien aus dem Abbau und der Aufbereitung von titanhaltigen Schwermineralsanden zeigten eine gleichwertige Leistungsfähigkeit beider Systeme.

Conrad Dorer, Tina Engel und Christian Kunze

Natürlich vorkommende Radionuklide sind in der Erdkruste weit verbreitet. Eine besonders wichtige Rolle spielen dabei die langlebigen Isotope der Uran-238-, Uran-235- und Thorium-232-Zerfallsreihen. Aufgrund ihrer großen Ionenradien und hohen Ladungen kommen Uran und Thorium hauptsächlich in bestimmten Gesteinsarten vor und können sich in Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit und geochemischen Prozesse heterogen in der Umwelt verteilen [1]. So finden sich in alten Strand- oder Flusssystemen schwere Mineralsande, die wertvolle Titanminerale wie Ilmenit und Rutil sowie Zirkon enthalten und zu Pigmenten, Keramiken und anderen Industrieprodukten weiterverarbeitet werden können. Allerdings kommen sie vergesellschaftet mit Mineralen wie Monazit vor, die natürliche Radionuklide insbesondere der Th-232-Zerfallsreihe enthalten, welche während der Aufbereitung konzentriert in den Rückständen anfallen können [2]. Diese Rückstände werden allgemein NORM-Rückstände genannt (NORM = Naturally Occurring Radioactive Material).

Im Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) sind (NORM-)Rückstände definiert als Materialien, die in bestimmten industriellen und bergbaulichen Prozessen anfallen und eine spezifische Aktivität von Einzelnukliden der U-238- bzw. Th-232-Zerfallsreihe von mehr als 0,2 Bq/g aufweisen [3]. Wenn keine Verwertungsmöglichkeit für

NORM-Rückstände besteht, wird die Deponierung oder Verbrennung als Entsorgungsoption herangezogen.

Um sowohl die abfallrechtlichen Annahmekriterien (Euate, mechanische Stabilität) zu erfüllen als auch die radiologische Langzeitstabilität zu gewährleisten, werden in einigen Fällen, beispielsweise bei besonders hohen spezifischen Aktivitäten, Immobilisierungsverfahren eingesetzt [4]. Beispielsweise werden quecksilberhaltige Schlämme und Rückstände mit natürlicher Radioaktivität aus der Erdgasindustrie recycelt. Nach der Entfernung des Quecksilbers werden die NORM-Rückstände vor der Deponierung immobilisiert [5]. Die quecksilberfreien NORM-Rückstände werden schließlich in dem in § 29 der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) festgelegten Verfahren aus der strahlenschutzrechtlichen Überwachung entlassen [6]. Voraussetzung für die Entlassung aus der Strahlenschutzüberwachung ist die Einhaltung des Richtwertes der effektiven Dosis für Personen der Bevölkerung von 1 Millisievert pro Kalenderjahr ohne weitere Maßnahmen des Strahlenschutzes (§ 62 in [3]).

Mit Immobilisierungsverfahren sollen Freisetzungen von Schadstoffen in die Umwelt verringert oder verhindert werden. Das kontaminierte Material wird so behandelt, dass die enthaltenen unerwünschten Stoffe langfristig gebunden werden. Die Schadstoffeinbindung allgemein betrachtet beruht im Wesentlichen auf den folgenden Wirkmechanismen: (i) physikalische Einkapselung (oft eine Einbindung in eine feste Matrix aus anorganischen Bindemitteln), (ii) chemische Einbindung (z. B. Einbau als Ersatzatome in Kristallgitter), (iii) Fällung (Bildung schwerlöslicher Verbindungen) und (iv) Sorption (z.B. Zeolithe und Ionenaustauscherharze) [7]. Die Verfestigungsverfahren basieren hauptsächlich auf der Verwendung anorganischer Bindemittel, wie verschiedener Arten von Zementen, darunter Portlandzement, alkali-aktivierter Zement/Geopolymer, Calciumaluminatzement und Sulfoaluminatzement [8]. Der immobilisierende Effekt beruht primär auf der Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit des Materials und bei einigen Schwermetallen zusätzlich auf der Herabsetzung ihrer Löslichkeit im alkalischen Milieu [7].

Im Folgenden werden das häufig eingesetzte Bindemittel Portlandzement als auch die zunehmend an Bedeutung gewinnende Alternative Geopolymer zur Verfestigung kontaminierter Materialien näher vorgestellt [8].

/ Kompakt /

- Die Immobilisierung von NORM-Rückständen aus dem Titanbergbau kann so eingerichtet werden, dass diese Rückstände neben Deponierung auch für die Verwertung in Bauprodukten eingesetzt werden können.
- Portlandzement- und Geopolymer-Immobilisate weisen hier gleichwertige Leistungsfähigkeit auf, bei deutlichem Kostenvorteil von Portlandzement.
- Eine Immobilisierung mit einem Rückstandsanteil bis mindestens 20 Masse-% durch öffentlich verfügbare Rezepturen und kostengünstige, einfach realisierbare Prozessschritte ist machbar.

Portlandzement bildet bei der Zugabe von Wasser ein Zementgel, dessen Silikatbestandteile faserförmige Strukturen ausbilden. Diese umschließen beim Aushärten die kontaminierten Bestandteile und binden sie ein. Der hohe pH-Wert von über 12, der sich während des Prozesses einstellt und im verfestigten Produkt weitgehend erhalten bleibt, begünstigt die Immobilisierung vieler mehrwertiger Metalle. Diese werden in schwerlösliche Hydroxide oder basische Carbonate überführt. Bei der Verfestigung mit Portlandzement als Immobilisierungsverfahren laufen im Wesentlichen drei Prozesse ab: die Bildung von Hydroxiden, deren Mikroinkapselung in der Zementmatrix sowie Sorption an die negativ geladenen Oberflächen der Silikat- und Aluminatphasen des Zements [7]. Zu den Vorteilen der Verwendung von Portlandzement zählen die langjährige Erfahrung und das umfangreiche Wissen über sein Verhalten in verschiedenen Umgebungen. Zement als Bindemittel ist preiswert, weltweit nach ähnlichen Standards verfügbar und vielseitig einsetzbar. Zudem lässt er sich gut mit anderen reaktiven Zusatzstoffen wie Schlacke oder Flugasche kombinieren und kann den pH-Wert von 12 durch eine hohe Pufferkapazität lange stabil halten. Allerdings können sich die Immobilisierungseigenschaften mit der Zeit ändern, wenn die Zementminerale altern und mit anderen Materialien in der Umgebung reagieren [9].

Li et al. erwähnen in ihrem Reviewartikel Massenanteile von radioaktiven Rückständen wie Konzentraten und Ionenaustauschern in mit Portlandzement immobilisierten Rückständen zwischen 20 bis 30 % [8]. In den Umweltberichten der Wismut GmbH wird beschrieben, wie Rückstände aus Behandlungsanlagen für mit natürlichen Radionukliden belasteten Gruben- und Sickerwässern des ehemaligen Uranbergbaus in Sachsen und Thüringen in Form von Schlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 40 % durch Vermischen mit Portland- bzw. Hochofenzement immobilisiert werden ([10], siehe zum Hintergrund auch [11]). In einer Publikation aus dem Jahre 1999 werden Vorgehen und Rezeptur zur Immobilisierung von Schlämmen aus einer dieser Wasserbehandlungsanlagen als ein zweistufiges Verfahren beschrieben, wobei im zweiten Schritt Geopolymer eingesetzt wird. Der Massenanteil des Rückstands am gesamten Immobilisierungsprodukt betrug 12 % [12].

Bereits in den 1950er-Jahren untersuchte Glukhovskiy alkaliaktivierte Systeme, die er „Erdsilikate“ nannte, während Davidovits in den 1970er-Jahren ähnliche Materialien als „Geopolymere“ bezeichnete [13], [14]. Geopolymere sind anorganische Polymere, die sich aus zwei Hauptkomponenten bilden: einem reaktiven pulverförmigen Feststoff, der wie Metakaolin idealerweise hauptsächlich aus amorphem SiO_2 und Al_2O_3 besteht, und einer alkalischen Aktivatorlösung auf Basis von Natrium oder Kalium. Die chemische Reaktion zwischen diesen Komponenten, die als Geopolymerisation bezeichnet wird, läuft in zwei Schritten ab. Zunächst entstehen Monomere wie $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. In der anschließenden Polykondensation bilden sich Polymerketten, die ein wasserbeständiges Aluminosilikatnetzwerk formen. Davidovits' ursprüngliche Untersuchungen basierten auf der Verwendung von Metakaolin und Alkalisilikaten (Wasserglas) als Ausgangsstoffe, die kein Calciumoxid enthielten [15].

Zu den Hauptvorteilen von Geopolymeren gehören ihr hoher chemischer Widerstand, insbesondere gegenüber Schwefelsäure und schwefliger Säure, ihre ausgeprägte Hitze- und Brandbeständigkeit, die schnelle Festigkeitsentwicklung, die geringe Permeabi-

lität aufgrund der sehr geringen Porendurchmesser des Materials, die Möglichkeit der Verarbeitung ähnlich wie herkömmlicher Zement sowie die ökologischen Vorteile durch geringeren CO_2 -Ausstoß bei der Produktion im Vergleich zu Zement [15]. (Vier Prozent der fossilen CO_2 -Emissionen stammen aus der Zementherstellung [16], [17]). Dem stehen jedoch deutlich höhere Kosten und ein höherer Aufwand für Arbeitsschutz aufgrund der Verwendung der stark alkalischen Aktivatorlösung entgegen. Ein weiterer Aspekt ist die im Vergleich zu Portlandzement sehr geringe Zahl an Lieferanten der Ausgangsstoffe.

Geopolymere finden Anwendung in Bereichen, die besondere Materialanforderungen stellen, z. B. in der Umgebung aggressiver Medien wie biogen entstehender Schwefelsäure (z. B. Abwasserrohre). Zudem eignen sie sich als Schnellreparaturmörtel und für feuerfeste Beschichtungen sowie Spezialbauteile aufgrund ihrer Hitze- und Brandbeständigkeit [13], [15], [18]. Aufgrund dieser Eigenschaften werden Geopolymere als Alternative zu herkömmlichen zementbasierten Systemen für die sichere Langzeitlagerung von NORM-Rückständen angesehen und auch für radioaktiven Abfall untersucht [19].

Das deutsch-vietnamesische Forschungsprojekt RENO-TITAN (2023 – 2026) untersucht die Verwertung und Entsorgung von NORM-Rückständen aus dem Titanbergbau in Vietnam.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Untersuchung dargestellt, wie eine langzeitsichere Entsorgung von NORM-Rückständen in Form von Immobilisierung umgesetzt werden kann, sodass (i) eine geringe Mobilität der eingebundenen Radionuklide und eine hohe Langzeitstabilität gewährleistet ist, (ii) das Verfahren sich auf wenige Prozessschritte beschränkt und einfach durchführbar ist, (iii) ein hoher Anteil an Rückstand in der Bindemittelmatrix kostengünstig verarbeitet ist und (iv) die zugrundeliegenden Rezepturen und Verfahren auf öffentlich verfügbaren Informationen beruhen. Hierzu wurden das bereits vielfach eingesetzte hydraulische Bindemittel Portlandzement sowie Geopolymer eingesetzt und bezüglich ihrer langzeitstabilen Einbindung von Rückständen verglichen.

Material und Methoden

Rezepturen

Verschiedene Mörtelzemente auf Basis von Geopolymer oder Portlandzement wurden hergestellt, um die strukturelle Langzeitstabilität und das Elutionsverhalten der immobilisierten NORM-Rückstände zu untersuchen. Für die Rezepturen auf Portlandzement- und Geopolymerbasis wurde als Rückstand ein Schwermineralsandkonzentrat eingesetzt. Das Schwermineralsandkonzentrat mit der relativ engen Korngrößenverteilung von 0,1 – 0,2 mm wurde aus einem vietnamesischen küstennahen Titanbergbau gewonnen und enthielt nach Unternehmensangaben 71 – 75 % Ilmenit, 14 – 16 % Zirkon, 0,2 – 0,4 % Monazit sowie weitere Schwerminerale. Eine vorherige radiologische Charakterisierung in Deutschland ergab ein radioaktives Gleichgewicht für die Uran-238- und Thorium-232-Zerfallsreihe mit einer spezifischen Aktivität von jeweils 1.500 Bq/kg.

In den auf Portlandzement beruhenden Rezepturen wurde CEM I 42,5 R ohne Chromatreduzierer/CR als Standardzement verwendet. Die Herstellung der Probekörper erfolgte auf der Basis von

Portlandzement im Mischungsverhältnis von Zuschlagstoff: Zement: Wasser von 4:1:0,5. Circa 12 % bzw. 27 % des Zuschlagstoffes Sand (Bausand) wurden durch Rückstand ersetzt, was 9 % bzw. 20 % der Gesamtmasse des Probekörpers entsprach.

Bei Geopolymer wurde auf eine in Vogt [20] beschriebene Rezeptur („Basisrezeptur L54 ohne Silicastaub“) zurückgegriffen und die dort verwendeten Ausgangsstoffe Metaver R von Newchem als Bindemittel sowie Geosil 14515 von Woellner als Aktivatorlösung eingesetzt. Das Massenverhältnis der wässrigen Lösung zum Bindemittel (w/b-Wert) betrug 0,54. Das Molmodul $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ in der Aktivatorlösung lag bei 1,5. Mit 9 % bzw. 20 % Anteil an der Gesamtmasse des Probekörpers wurde Rückstand zugeführt. Die frisch hergestellten Probekörper wurden zur Reduzierung der Luftporen auf einem Laborrütteltisch verdichtet.

Eine Rezeptur mit handelsüblichen Trockenbeton (Baumit Trockenbeton C25/30) ohne zugeführten Rückstand diente als Vergleich zu den anderen Probekörpern.

Aus allen Rezepturen wurden mehrere würfelförmige Probekörper mit einer Kantenlänge von 3 cm hergestellt. Damit lag das Verhältnis Volumen zu Oberfläche der Probekörper in der gleichen Größenordnung wie in Untersuchungsreihen mit zylindrischen Prüfkörpern in Vogt [20].

Eine Übersicht über alle Rezepturen findet sich in **Tabelle 1**.

Untersuchungen zur strukturellen Langzeitstabilität

Nach einer Aushärtungszeit von 28 Tagen wurden die Probekörper unter folgenden Bedingungen auf Entwicklung ihrer Masse und auf strukturelle Veränderungen (z. B. Risse und Oberflächenrauigkeit, Ausblühungen) untersucht:

1. Lagerung im Wasser bei Raumtemperatur und 60 °C.
Die Proben wurden 12 Wochen in einem geschlossenen Behälter in destilliertem Wasser aufbewahrt. Am Anfang und Ende der Versuchsreihe wurde die Masse der Probewürfel nach Trocknung bei 105 °C bestimmt. Es erfolgte eine regelmäßige visuelle Kontrolle.
2. Lagerung in Säure.
Die Proben wurden 12 Wochen in Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 4 aufbewahrt. Da starke Säuren keine Pufferwirkung wie schwache Säuren besitzen, wurde regelmäßig mit 1M

Schwefelsäure nachgesäuert, um den pH-Wert aufrechtzuerhalten. Am Anfang und Ende der Versuchsreihe wurde das Trockengewicht nach Trocknung bei 105 °C bestimmt.

3. Feucht-Trocken-Wechsel.
Feucht-Trocken-Wechsel wurden in einer vereinfachten Prozedur in Anlehnung an den Standard ASTM D 4843 durchgeführt: Auf eine 24-stündige Trockenphase bei 60 °C wurden die Probekörper 1h auf Raumtemperatur abgekühlt, die Masse der Probekörper bestimmt und 23 Stunden in destilliertem Wasser gelagert. Nach jedem solchen Zyklus wurden die Oberfläche der Probekörper vorsichtig gesäubert und visuell auf Veränderungen der Oberfläche untersucht. Insgesamt wurden 13 Zyklen durchgeführt.
4. Frost-Tau-Wechsel.
Die Untersuchung wurde vereinfacht in Anlehnung an den Standard ASTM D 4842 und analog zum Feucht-Trocken-Wechsel durchgeführt. Nach einer 24-stündigen Lagerung bei – 20 °C, wurden die Proben eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert, die Masse der Probekörper bestimmt und anschließend 23 h in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach jedem Zyklus wurde die Oberfläche der Würfel vorsichtig gesäubert und visuell auf Veränderungen der Oberfläche kontrolliert. Insgesamt wurde der Zyklus 12-mal wiederholt.

Elutionsversuche

Vergleichende Analysen in [21] haben gezeigt, dass sich der S4-Test/DIN 19529-Schüttelversuch sowie der pH-stat-Test zur Quantifizierung der Radionuklidfreisetzung eignen und im Vergleich mit aufwendigeren Untersuchungsmethoden (z. B. sequentielle Elution) aussagekräftige Ergebnisse liefern. Der pH-stat-Test wies dabei höhere Radionuklidkonzentrationen auf und eignet sich daher für konservative Abschätzungen [21], [22]. Daher wurde auf den pH-stat-Test nach LAGA EW 98 p als Elutionsverfahren zur Untersuchung des Auslaugverhaltens (i) der Probewürfel mit immobilisierten Schwermineralsandkonzentrat und (ii) von Konzentrat ohne Immobilisierung als Vergleich zurückgegriffen [23]. Es wurde ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 10:1 bei einer jeweiligen Elutionsdauer von 24 Stunden verwendet und der pH-Wert mittels Schwefelsäure auf 4 konstant gehalten. Zwei Probewürfel mit einer Masse von ca. 60 g auf Basis von Portlandzement und Geopolymer mit einem Masseanteil von 9 % bzw. 20 % Schwer-

Tabelle 1: Übersicht über die zur Untersuchung der Langzeitstabilität und des Elutionsverhaltens verwendeten Rezepturen in Massenprozent pro Probekörper. PZ steht für Portlandzement, GP für Geopolymer, R für Rückstand und die Zahlen 09 und 20 beziehen sich auf den Anteil des NORM-Rückstandes in Prozent zur Gesamtmasse der Probekörper.

	Trockenbeton	Portlandzement		Geopolymer	
		PZ-R09	PZ-R20	GP-R09	GP-R20
Portlandzement	18 %	18 %	18 %		
Metaver R (Bindemittel)				58 %	52 %
Geosil 14515 (Aktivatorlösung)				32 %	27 %
Sand (Zuschlagstoff)	73 %	64 %	53 %		
Rückstand		9 %	20 %	9 %	20 %
Dest. Wasser	9 %	9 %	9 %	1 %	1 %

Quelle: Conrad Dorer et al.

Tabelle 2: Richtwerte der nuklidspezifischen Aktivitätskonzentrationen als Vergleichsmaßstab für die Bewertung der Aktivitätskonzentrationen im Eluat

Nuklid	Richtwert der Aktivitätskonzentration (mBq/l)	Anmerkungen
U-238	400	Abgeleitet aus dem chemisch-toxischen Parameterwert von 30 µg/l, der wesentlich geringer als der radiologisch begründete Parameterwert von 10.000 mBq/l ist [24].
U-234	1.000	In nationalen Regelwerken (z. B. TrinkwV in Deutschland [25]) sind die Parameterwerte im Vergleich zu den WHO Guidance Levels (24) teilweise höher, z. B. gilt in Deutschland ein Parameterwert von 200 mBq/l für Pb-210.
Ra-226	1.000	
Pb-210	100	
Po-210	100	
Ra-228	100	
Th-232 Th-230 Th-228	1.000	WHO Guidance Level [24]. Keine Entsprechung in den europäischen oder deutschen Regelwerken.

Quelle: Conrad Dorer et al.

mineralsandkonzentrat wurden in Stücke mit einer maximalen Korngröße von ca. 1 cm gebrochen und in 1,2 l Wasser eluiert. Parallel dazu wurden 200 g nicht immobilisiertes Schwermineralsandkonzentrat in 2 l Wasser in zwei aufeinanderfolgenden Elutionen untersucht. In den Filtraten wurden die Aktivitätskonzentrationen der in **Tabelle 2** angegebenen Radionuklide bestimmt und mit den dort angegebenen Referenzwerten als Vergleichsmaßstab gegenübergestellt. Bei der Durchführung der Elutionsversuche wurden die langlebigen natürlichen Radionuklide der Uran-238 und Thorium-232-Zerfallsreihen betrachtet, da diese annähernd im radioaktiven Gleichgewicht im Schwermineralsandkonzentrat vorlagen.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturelle Langzeitstabilität

Bei allen Untersuchungen zur Langzeitstabilität (Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur und 60 °C, Lagerung in Säure, Feucht-Trocken- und Frost-Tau-Wechsel) zeigten sich bei allen Probewürfeln (Trockenbeton, Portlandzement, Geopolymer) keine signifikanten Masseänderungen nach Beendigung der Versuchsreihen im Vergleich zur Ausgangssituation. Maximale Masseänderungen lagen zwischen – 3 und 9 % (**Tabelle 3**). Während der Lagerung in Wasser bzw. Säure erfolgte schnell eine geringfügige Zunahme der Masse, die sich durch die kapillare Wasseraufnahme in die Porenstruktur erklären lässt. Nach der Trocknung war die Massenänderung

bei den Probewürfeln, die auf Trockenbeton und Portlandzement basieren, leicht positiv und bei Geopolymer tendenziell bis auf die Frost-Tau-Wechsel leicht negativ (**Bild 1**).

Des Weiteren waren während der Untersuchungen und am Ende der Versuchsreihen keine strukturellen Veränderungen wie Risse, Ausblühungen oder Rauigkeit der Oberfläche feststellbar.

Elutionsversuche bei pH 4

Die Aktivitätskonzentrationen sämtlicher freigesetzter Radionuklide aus den Portlandzement- und Geopolymer-Immobilisaten blieben unter den international und in Deutschland festgelegten Referenzwerten für radioaktive Stoffe im Trinkwasser, wie in **Tabelle 2** und **Bild 2** dargestellt. Im Gegensatz dazu zeigte das nicht immobilisierte Schwermineralsandkonzentrat bereits bei der ersten Elution deutlich höhere Werte für Radium-228 als die Immobilisat-Probekörper und überschritt die WHO-Referenzwerte. Eine zweite Elution desselben Konzentrat-Probematerials führte zu einem signifikanten Anstieg der Werte aller Radionuklide im Vergleich zur ersten Elution. Besonders erhöhten sich die Aktivitätskonzentrationen von Polonium-210 und Blei-210, die dabei die Referenzwerte nach WHO und deutscher Trinkwasserverordnung deutlich überstiegen. Bemerkenswert sind die in der zweiten Elution des Konzentrats erhöhten Werte für Thorium-228, obwohl Thorium generell eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Diese geringe Mobilität erklärt sich zum einen durch das äußerst niedrige Löslichkeitsprodukt von ThO₂ sowie zum anderen durch die ausgeprägte Tendenz von Thorium-Ionen, sich an Oberflächen anzula-

Tabelle 3: Prozentuale Änderungen der Ausgangsmasse der Probewürfel nach Beendigung der Messungen. RT steht für Raumtemperatur, TB für Trockenbeton, PZ für Portlandzement, GP für Geopolymer und die Zahlen 09 und 20 beziehen sich auf den Anteil des Rückstandes in Prozent zur Gesamtmasse der Probekörper.

	TB (1)	TB (2)	TB (3)	PZ-R09 (1)	PZ-R09 (2)	PZ-R09 (3)	PZ-R20 (1)	PZ-R20 (2)	PZ-R20 (3)	GP-R09 (1)	GP-R09 (2)	GP-R20 (1)
Wasser RT	1,9 %	2,0 %		2,6 %	2,0 %		2,2 %	2,9 %		-1,7 %		-0,7 %
Wasser 60 °C	8,7 %	7,4 %		3,2 %	3,8 %		3,5 %	4,1 %		-2,7 %		-2,2 %
Säure	6,5 %	4,2 %	5,2 %	2,3 %	1,9 %	2,2 %	1,2 %	1,4 %	1,1 %	-3,3 %	-3,3 %	-2,9 %
Feucht-Trocken	-0,4 %	1,1 %	1,2 %	1,1 %	0,7 %	1,0 %	1,8 %	1,6 %	1,7 %	-2,8 %	-2,9 %	-2,5 %
Frost-Tau	1,3 %	-1,1 %	1,1 %	1,9 %	1,8 %	1,7 %	2,4 %	2,4 %	2,6 %	1,7 %	2,0 %	0,7 %

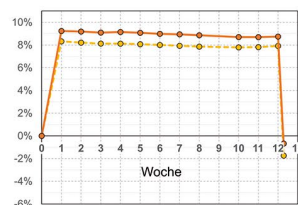
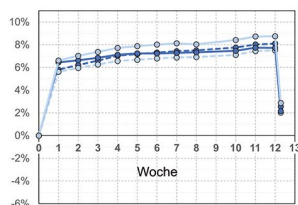
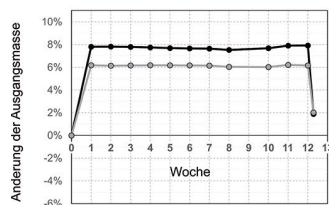
Quelle: Conrad Dorer et al.

Trockenbeton

Portlandzement

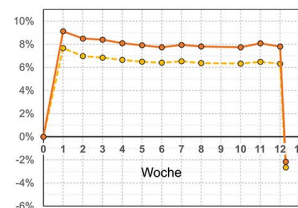
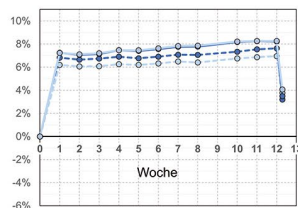
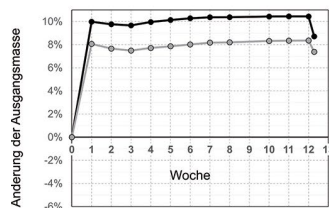
Geopolymer

Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur

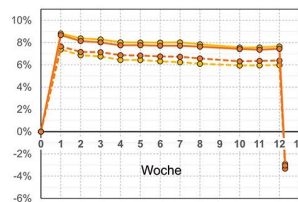
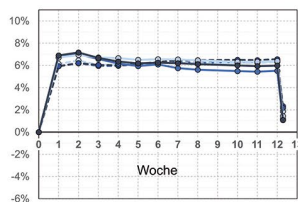
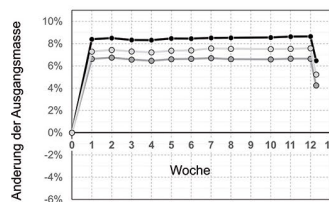


© Conrad Dörfer et al.

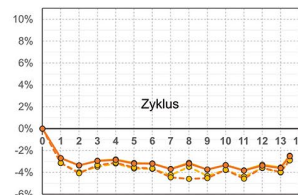
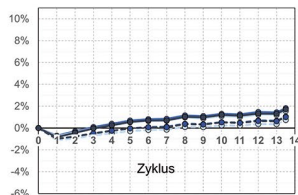
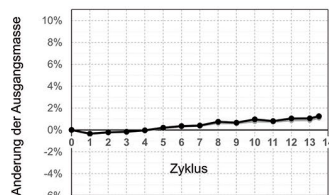
Lagerung in Wasser bei 60°C



Lagerung in Schwefelsäure (pH 4)



Feucht-Trocken-Wechsel



Frost-Tau-Wechsel

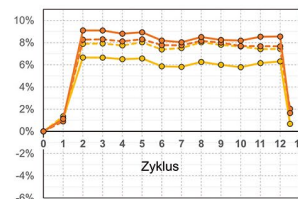
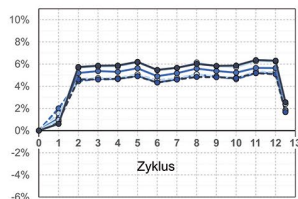
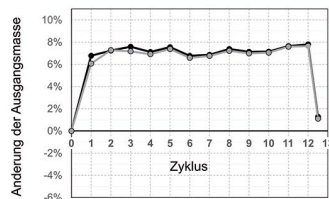


Bild 1: Prozentuale Änderungen der Ausgangsmasse der Probewürfel (Trockenbeton, Portlandzement und Geopolymer) in allen (Parallel-)Versuchen zur Langzeitstabilität: Bei Portlandzement und Geopolymer steht R für den Anteil an NORM-Rückstand: 9 % (gestrichelte Linien) bzw. 20 % (durchgezogene Linien) der Ausgangsmasse.

gern. Allerdings nimmt die Löslichkeit von ThO_2 bei pH-Werten unter 4,5 zu und kann durch die Präsenz anorganischer und gegebenenfalls organischer Liganden weiter gesteigert werden (26). Im Gegensatz dazu gab es keine signifikante Änderung der Aktivitätskonzentrationen bei einer wiederholten Elution des Portlandzement-Immobilisats.

Der Vergleich der Aktivitätskonzentrationen verschiedener Nuklide, die im immobilisierten Konzentrat in etwa gleichen spezifischen Aktivitäten vorliegen, im Eluat jedoch signifikant verschiedene Aktivitätskonzentrationen aufweisen, z. B. Ra-226 und Ra-228, deutet auf unterschiedliche mineralische Bestandteile hin,

an denen Nuklide der U-238- und Th-232-Reihe gebunden sind. Das Laugungsverhalten dieser chemisch verschiedenen Minerale unterscheidet sich, was sich in unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen von Nukliden desselben chemischen Elements widerspiegelt.

Aus diesen experimentellen Befunden lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- i. Immobilisierungssysteme auf Basis von Portlandzement und Geopolymer zeigten im untersuchten Rahmen eine gleichwertige Wirksamkeit hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität und der Rückhaltung von Radionukliden. Geopolymer bietet sich besonders für

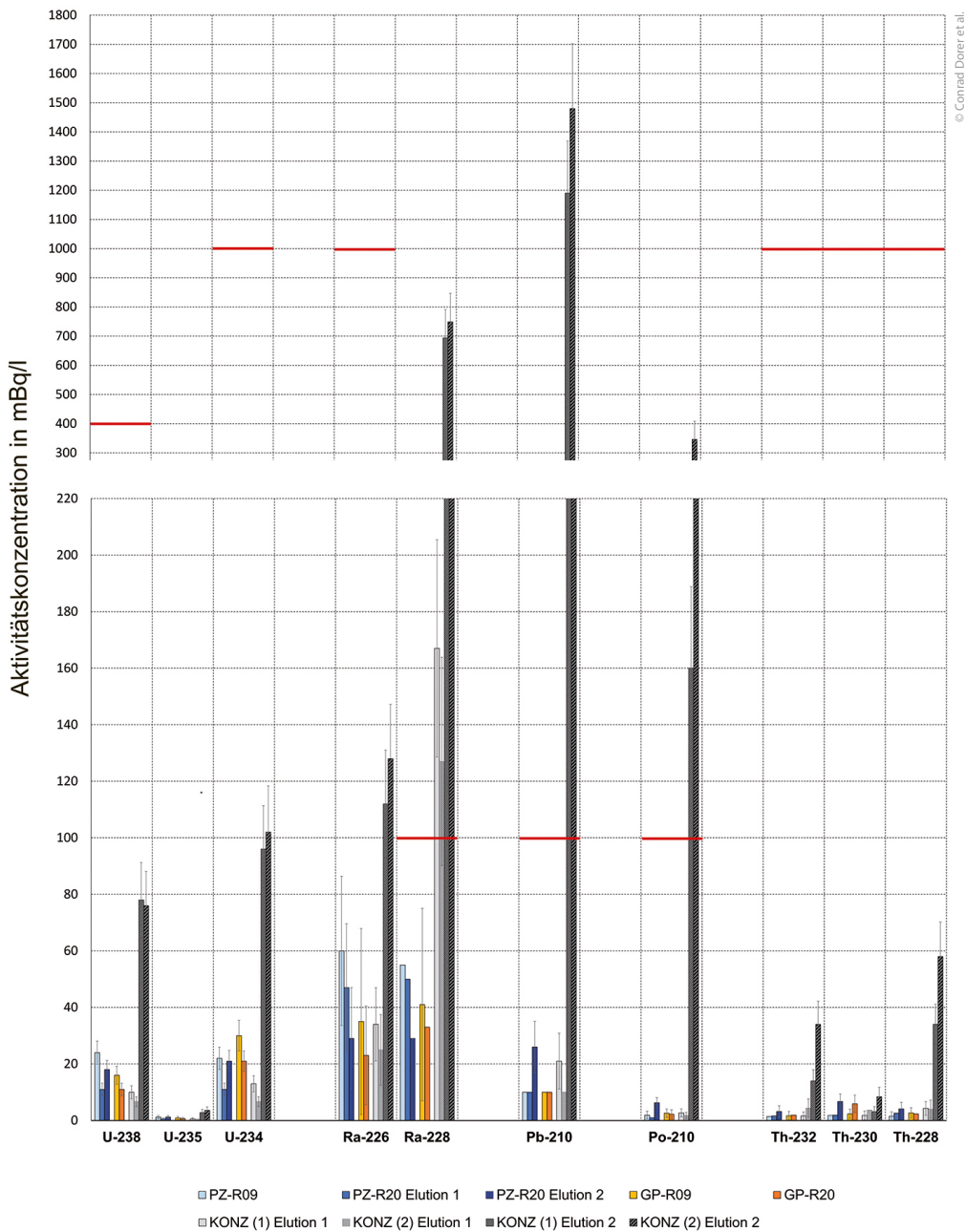


Bild 2: pH-stat-Elutionstests nach LAGA EW98 p bei pH 4. Aktivitätskonzentrationen freigesetzter Radionuklide nach ein- bzw.- zweimaliger Elution verschiedener Probewürfel: Portland- und Geopolymer-Immobilisate (9 % bzw. 20 % Schwermineralsandanteil bezogen auf die Gesamtmasse) sowie nicht immobilisiertes Schwermineralsandkonzentrat (Doppelversuch). Die rot gestrichelten Linien entsprechen den Richtwerten der Aktivitätskonzentration in Tabelle 2.

Anwendungsfälle an, in denen seine spezifischen Eigenschaften die deutlich höheren Materialkosten rechtfertigen. Bei einem Vergleich der Rezepturen (**Tabelle 1**) mit jeweils 20 % Rückstandsanteil zeigt sich, dass die Herstellung von Geopolymer-Immobilisaten 15-mal teurer ist als die von Portlandzement-Immobilisaten, wenn man nur die Kosten der Rezepturstoffe betrachtet.

ii. Die deutlich erhöhten Aktivitätskonzentrationen in den Eluaten des nicht immobilisierten Konzentrats, insbesondere bei zweifacher Elution im sauren Milieu, unterstreichen die Notwendigkeit einer effektiven Immobilisierung dieser und ähnlicher

Materialien. Entsprechende Immobilisierungsansätze wurden bereits in Vietnam für die Entsorgung von Rückständen aus der Weiterverarbeitung des Schwerminerals Zirkon zu Zirkoniumoxychlorid (ZOC) getestet [27].

iii. Die getesteten Rezepturen zur Immobilisierung eignen sich nicht nur zur Entsorgung von NORM-Rückständen, sondern bieten im Fall der untersuchten Schwermineralsand-Rückstände auch Potenzial zur Verwertung in Bauprodukten. Diese Verwertungsoption ist besonders für Vietnam – und vergleichbare Länder – von wirtschaftlicher Bedeutung, da dort eine erhebli-

che Bausandknappheit bei gleichzeitig starkem Wirtschaftswachstum besteht (28).

Der vietnamesische Standard TCXDVN 397:2007 reguliert die Anwendung von Baumaterialien mit natürlicher Radioaktivität [29] und wurde kürzlich am Beispiel von Stahlschlacken als NORM-Rückständen diskutiert [30]. Aktuelle Studien belegen die potenzielle bautechnische Eignung von Feinsand als partiellen Ersatz für konventionelle Bausande. Dabei können konventionelle Bausande durch Dünen-, Küsten-, See- und Wüstensand in Anteilen von 30 % bis 60 % ersetzt werden, ohne dass es zu nachteiligen Eigenschaften in Probekörpern kommt [31], [32], [33]. Dies ist besonders in Bezug auf Rückstände aus dem Abbau und der Verarbeitung titanhaltiger Schwerminerale aus Küstensanden wie in Vietnam von Interesse. Auch Rückstände aus der Weißpigmentherstellung, insbesondere Titanschlacken, wurden erfolgreich als mineralische Zuschlagstoffe in Bauprodukten getestet [34]. Zusätzlich wurden Tests mit Ilmenit-Aggregaten für hochstabilen, strahlenschutztechnisch geeigneten Beton durchgeführt [35].

Diese positiven Erfahrungen legen nahe, die Verwendung von NORM-Rückständen aus dem Titanbergbau und dessen industrieller Aufbereitung in Bauprodukten weiter zu untersuchen und im Sinne einer Kreislaufwirtschaft voranzutreiben.

Die Ergebnisse zur Immobilisierung von NORM-Rückständen aus dem Titanbergbau können auch für andere Anwendungsbeispiele mit NORM-Rückständen aus dem Bergbau relevant sein. Dies gilt insbesondere für die sich derzeit entwickelnde Gewinnung Seltenen Erden in Vietnam, wo – wie das hier betrachtete Fallbeispiel des etablierten Titanbergbaus zeigt – der Umgang mit NORM-Rückständen eine wichtige Rolle spielt [27]. Für eine umfassendere Einschätzung der Eigenschaften verschiedener Immobilisierungsmatrizes und deren Anwendungsfälle wären weitere Untersuchungen von Interesse: die Bestimmung von Zug- und Druckfestigkeiten der Mörtel- oder Betonprobekörper, mehrfache Wiederholungen von Eluatversuchen pro Probekörper sowie die Variation der Randbedingungen z. B. durch andere pH-Werte oder mikroskopische Analysen.

Zusammenfassung

Untersuchungen von Portlandzement- und Geopolymermatrices zur Immobilisierung von natürlich vorkommenden radioaktiven Materialien (NORM) aus dem Abbau und der Aufbereitung von titanhaltigen Schwermineralsanden zeigten eine gleichwertige Leistungsfähigkeit beider Systeme. Langzeitstabilitätstests unter verschiedenen Belastungsszenarien (Wasser, Säure, Feucht-Trocken-Wechsel, Frost-Tau-Wechsel) belegten die hohe Beständigkeit der Immobilisate. Bei Laugungstests lagen die Aktivitätskonzentrationen im Eluat der immobilisierten Rückstände durchgängig unterhalb der von der WHO und der deutschen Trinkwasserverordnung angegebenen Referenzwerte, während nicht-immobilisierte Konzentrate bei saurer Elution deutliche Überschreitungen aufwiesen. Unter den untersuchten Bedingungen ermöglichen die verwendeten Rezepturen mit Portlandzement eine kosteneffiziente und im Vergleich zu Geopolymer gleichwertige Immobilisierung, die sowohl für eine Deponierung als auch für die Verwertung im Sinne einer Kreislaufwirtschaft in Bauprodukten geeignet sind.

Zur Finanzierung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts RENO-TITAN (Reuse of NORM Residues from the Titanium Industry in Vietnam) durchgeführt. Das Projekt wird durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) über das Programm CLIENT II gefördert (Laufzeit: 01. April 2023 – 31. März 2026).

Literatur

- [1] Cowart JB, Burnett WC. The Distribution of Uranium and Thorium Decay-Series Radionuclides in the Environment - A Review. *Journal of Environmental Quality*. 1994;23(4):651-62.
- [2] Jones G. Mineral Sands: An Overview of the Industry. Capel WA: Iluka Resources Limited (unpublished); 2009.

WASSERWIRTSCHAFT

Das Fachmagazin für Wasser und Umwelt.

JETZT
AUSGABEN
kostenlos
TESTEN!

DIGITAL
INTERAKTIV
MOBIL



Fundierte Berichte aus Forschung und Wissenschaft – WasserWirtschaft bietet hohe technologische Kompetenz durch praxisnahe Fachbeiträge. Nutzen Sie den Vorteil der zehn Printausgaben im Jahr zum Vorzugspreis und exklusiv dem **interaktiven e-magazin** mit der beeindruckenden **Wissensdatenbank des Onlinearchivs** mit pdf-Download.

www.meinfachwissen.de/wawi

- [3] Gesetz zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzgesetz - StrlSchG), Strahlenschutzgesetz vom 27. Juni 2017 (BGBl. I S. 1966), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 20. Mai 2021 (BGBl. I S. 1194; 2022 I 15) geändert worden ist, BGBl. I S. 1966 (2017).
- [4] Kunze C, Schulz H, Baumert R. Gegenwärtige und zukünftige Entsorgung von NORM-Rückständen auf Deponien und Anforderungen an die Rückstandscharakterisierung. 13. Leipziger Deponiefachtagung. 2017.
- [5] Ettenhuber E, Gellermann R, Kahnwald S, Kunze C, Weiß D, Schulz H. Bestandsaufnahme und Prognose von NORM-Rückständen für die Endlagerung in einem Endlager für radioaktive Abfälle - Vorhaben 361OR03250 Bundesamt für Strahlenschutz (BfS); 2014. Bericht No.: BfS-RESFOR-96/14.
- [6] Verordnung zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV), Strahlenschutzverordnung vom 29. November 2018 (BGBl. I S. 2034, 2036; 2021 I S. 5261), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 17. April 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 132) geändert worden ist, (2018).
- [7] TAUW Umwelt GmbH. Handbuch Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; 1994.
- [8] Li J, Chen L, Wang J. Solidification of radioactive wastes by cement-based materials. *Progress in Nuclear Energy*. 2021;141:103957.
- [9] Glasser FP. Cements in Radioactive Waste Disposal. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA); 2013.
- [10] Wismut GmbH. Umweltbericht. 2019.
- [11] Hagen M, Kunze C, Schmidt P. Decommissioning and rehabilitation of uranium and thorium production facilities. *Kerntechnik*. 2005; 70(1-2):91-9.
- [12] Hermann E, Kunze C, Gatzweiler R, Kießig G, Davidovits J. Solidification of various radioactive residues by géopolymère with special emphasis on long-term-stability. Second International Conference on Geopolymer '99"; Saint Quentin, Frankreich, 1999. p. 211 – 28.
- [13] Komnitsas K, Zaharaki D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*. 2007;20(14):1261-77.
- [14] Kryvenko P. Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017;8:323-34.
- [15] Vogt O, Ukrainczyk N, Koenders E. Geopolymere als Spezialbaustoff. *Nachrichten aus der Chemie*. 2017;65(12):1198-202.
- [16] Andrew RM. Global CO2 emissions from cement production. *Earth Syst Sci Data*. 2018;10(1):195 – 217.
- [17] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones MW, Andrew RM, Bakker DCE, Hauck J, et al. Global Carbon Budget 2023. *Earth Syst Sci Data*. 2023;15(12):5301-69.
- [18] Davidovits J. Properties of Geopolymer Cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concretes; Kiev, Ukraine. 1994. p. 131 – 49.
- [19] Cantarel V, Motooka T, Yamagishi I. Geopolymers and Their Potential Applications in the Nuclear Waste Management Field – A Bibliographical Study – Japan Atomic Energy Agency; 2017. Bericht No.: JAEA-Review 2017-014
- [20] Vogt O. Zur Säurebeständigkeit von Geopolymeren [Dissertation]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt; 2021.
- [21] Hummrich H, Schulz H, Flesch K, Gellermann R. Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser – Vorhaben 3607S04552 und 3608S052/1. Bundesamt für Strahlenschutz (BfS); 2010. Bericht No.: BfS-RESFOR-36/10.
- [22] Kunze C, Schulz H, Baumert R. Radioaktive Ableitungen über den Wasserpfad: Charakterisierung radioaktiver Rückstände vor der Deposition und radiologisches Monitoring von Deponiesickerwässern. 14. Leipziger Deponiefachtagung, HTWK Leipzig. 2018.
- [23] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA). LAGA EW 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich – Herstellung und Untersuchung von wässrigen Luaten. Stand: September 2017.
- [24] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva 2022.
- [25] TrinkwV: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459). Zweite Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 20. Juni 2023 (BGBl. I, Nr. 159, 23. Juni 2023).
- [26] Merkel B, Dudel G. Untersuchungen zur radiologischen Emission des Uran-Tailings Schneckenstein. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung, Dresden; 1998.
- [27] Nguyen BT. Problems of managing for radioactive waste NORM/TENORM in facilities of mining and processing for minerals containing radioactive elements. [Văn đề quản lý chất thải dạng NORM/TENORM tại các cơ sở khai thác, chế biến quặng có chứa các nguyên tố phóng xạ]. IAEA; 2019.
- [28] Sekar NA, Hung Anh L, Schneider P. A DPSIR Assessment on Ecosystem Services Challenges in the Mekong Delta, Vietnam: Coping with the Impacts of Sand Mining. *Sustainability*. 2020;12(22):9323.
- [29] Vietnamese standard TCXDVN 397 – Natural radioactivity of building materials – Levels of safety and test methods, (2007).
- [30] Le ST, Le AT, Le CC, Nguyen TT, Luu HT, Le TT, et al. Assessment of natural radioactivity of Vietnamese steel slag for using as landfill material. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023;25(6):3885-92.
- [31] Ahmad J, Majdi A, Deifalla AF, Qureshi HJ, Saleem MU, Qaidi SMA, et al. Concrete Made with Dune Sand: Overview of Fresh, Mechanical and Durability Properties. *Materials*. 2022;15(17):6152.
- [32] Ganesan K, Kanagarajan V, Dominic JRJ. Influence of marine sand as fine aggregate on mechanical and durability properties of cement mortar and concrete. *Materials Research Express*. 2022;9(3):035504.
- [33] Ashwini Manjunath B T, Karthick T R, Manjunath M S, K L. Partial Replacement of Sea and Desert Sand in Place of River Sand for Mortar in Construction. *Global Research and Development Journal for Engineering*. 2017;2(7):5.
- [34] Chyliński F, Kuczyński K, Łukowski P. Application of Ilmenite Mud Waste as an Addition to Concrete. *Materials*. 2020;13(4):866.
- [35] Makarious AS, Bashter II, El-Sayed Abdo A, Samir Abdel Azim M, Kansouh WA. On the utilization of heavy concrete for radiation shielding. *Annals of Nuclear Energy*. 1996;23(3):195-206.

Autoren

Conrad Dorer

Fachbereich: Wasser, Umwelt, Bauen, Sicherheit (WUBS)
Arbeitsgruppe Ingenieurökologie
Breitscheidstraße 2
39114 Magdeburg
conrad.dorer@h2.de

Tina Engel

Dr. Christian Kunze
IAF-Radioökologie GmbH
Wilhelm-Rönsch-Straße 9
01454 Radeberg



Bergbau



Haas, H.-D. et al.: Bergbau und rohstofforientierte Industrien. In: Wirtschaftsgeographie Deutschlands. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2023.
<https://sn.pub/86bnde>