UFZ-Bericht

Nr. 33/2000 Dissertation

Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus

Kay Knöller

ISSN 0948-9452

FORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

RS

01

84 MA

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)

00408097

Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades:

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von:

Diplom-Mineraloge (Dipl. Min.) Kay Knöller

geboren am 25.05.1967 in Leipzig

Archiv

Gutachter:

Prof. Dr. W. Gläßer, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Prof. Dr. J. Hoefs, Geochemisches Institut der Universität Göttingen
PD Dr. H. Kupsch, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung e.V. Leipzig

Tag der Verleihung: 18.09.2000

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Zentralbibliothek
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

01-0081

Vorwort und Dank

Die vorliegende Arbeit basiert zum größten Teil auf Untersuchungen, die innerhalb des vom Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst geförderten Projektes "Schwefel-Isotopensignatur als Bewertungskriterium für den Versauerungsprozeß in Tagebaugewässern" durchgeführt wurden. Die Laufzeit des Projektes (Aktenzeichen 4-7531.50-03-UFZ/604) erstreckte sich von Juli 96 bis Dezember 98. In der Zeit von Januar 99 bis September 99 wurden die Forschungsarbeiten aus Hausmitteln des Umweltforschungszentrums finanziert. Entsprechend den Projektvorgaben lag der Hauptschwerpunkt der Untersuchungen auf der isotopischen Charakterisierung der Schwefelumsetzungsprozesse. Für die vorliegende Arbeit wurden Untersuchungen weiterer relevanter stabiler Umweltisotope ergänzt.

Mein besonderer Dank gilt dem Urheber des Projektes, Herrn Dr. G. Strauch (UFZ, Sektion Hydrogeologie), von dem mir während der gesamten Bearbeitungszeit intensive fachliche und organisatorische Unterstützung zuteil wurde und der wesentlichen Anteil am erfolgreichen Abschluß der Untersuchungen hat.

Herrn Prof. W. Gläßer (UFZ, Sektion Hydrogeologie) danke ich für die geologischen und hydrogeologischen Konsultationen zu den Untersuchungsgebieten und für den Beistand bei der Klärung organisatorischer Belange innerhalb der Sektion Hydrogeologie und des Umweltforschungszentrums.

Danken möchte ich Herrn H. Dohrmann für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen zum Untersuchungsgebiet Cospuden und für die intensive Unterstützung bei den Grundwasser-probenahmen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Th. Wieser (UFZ, Sektion Hydrogeologie) für die umfangreiche Hilfe bei der GIS-Bearbeitung der Untersuchungsgebiete.

Für die technische Sicherstellung der Schwefel- und Wasserstoffisotopenmessungen danke ich Herrn M. Gehre (UFZ, Sektion Analytik) und Herrn R. Höfling (UFZ, Sektion Hydrogeologie).

Herrn P. Kowski (UFZ, Sektion Hydrogeologie) danke ich für die Betreuung der Wasserisotopenanalytik, für zahlreiche fachliche Hinweise bei den methodischen Arbeiten und der Seebilanzierung sowie für die Überlassung der Daten der isotopischen Niederschlagszusammensetzungen.

Frau Dr. E. Bozau (UFZ, Sektion Hydrogeologie) bin ich für aufschlußreiche Diskussionen zum Untersuchungsgebiet TRS 111 und für die Durchsicht des Manuskripts dankbar.

Herrn R. Böhnke danke ich für seinen kräftezehrenden Einsatz bei der Errichtung von Grundwassermeßstellen am TRS 111.

Für die Hilfe bei den Geländearbeiten und für die vielen nützlichen Ratschläge bei der Bearbeitung der Kippe Cospuden/Zwenkau möchte ich Herrn H.-R. Gläser (UFZ, Sektion Hydrogeologie) danken.

Herrn Dr. K. Hanke, ehemals am Mineralogisch-Kristallografischen Institut der Universität Göttingen, gilt mein Dank für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Mineralanalysen und für die Unterstützung bei der Auswertung der Diffraktogramme.

Frau A. Sawallisch (UFZ, Sektion Hydrogeologie) danke ich für die gewissenhafte analytische Bearbeitung der zahlreichen Wasserproben und für die intensive Hilfe bei den Geländearbeiten.

Ganz besonders möchte ich auch den Technikerinnen des Isotopenlabors der Sektion Hydrogeologie, Frau Blümel, Frau Neuber und Frau Schäfer für die Isotopenpräparation und -messung sowie für die bereitwillige fachliche, organisatorische und moralische Unterstützung bei der Entwicklung der Sauerstoffisotopenanalytik danken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Lebensgefährtin Petra, die insbesondere in den letzten Monaten viel Verständnis und Geduld aufbringen mußte und die mir bei der endgültigen Fertigstellung der Arbeit sehr geholfen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**1-1**
2	**Die Untersuchungsgebiete**	**2-3**
2.1	Untersuchungsgebiet Cospuden	2-3
2.1.1	Geologische Einordnung	2-3
2.1.2	Grundwasserleiter	2-4
2.1.3	Restsee Cospuden	2-5
2.2	Untersuchungsgebiet Tagebaurestsee 111	2-6
2.2.1	Geologische Einordnung	2-7
2.2.2	Grundwasserleiter	2-7
2.2.3	Tagebaurestsee 111	2-8
3	**Methodik**	**3-11**
3.1	Probengewinnung	3-11
3.2	Analysenmethoden	3-11
4	**Bestimmung der $\delta^{18}O$-Werte des Sulfats**	**4-13**
4.1	Methodischer Überblick	4-13
4.2	Entwicklung einer eigenen Methode	4-15
4.2.1	Beschreibung der Methode	4-16
4.2.2	Abhängigkeit der Umsetzung von Temperatur und Druck	4-16
4.2.3	Experimentelle Optimierung der Versuchsparameter	4-20
4.2.3.1	Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die CO_2-Ausbeute	4-20
4.2.3.2	Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die isotopische Zusammensetzung des CO_2	4-22
4.2.3.3	Untersuchungen zum Austausch des Gasgemisches mit Quarz	4-25
4.2.3.4	Einfluß probenvorbereitender Schritte auf das Meßergebnis	4-26
4.2.4	Meßgenauigkeit und Aufwand der Methode	4-27
5	**Hydrochemische Charakterisierung der Grund- und Oberflächenwässer aus den Untersuchungsgebieten**	**5-29**
5.1	Qualität der Analysenergebnisse	5-29
5.2	Hydrochemie der Grund- und Oberflächenwässer des Untersuchungsgebietes Cospuden	5-30
5.2.1	Hydrochemische Typisierung der Wässer	5-30
5.2.1.1	Tertiäre und quartäre Grundwasserleiter	5-30
5.2.1.2	Grund-, Poren- und Oberflächenwässer der Kippe Cospuden/Zwenkau	5-32
5.2.1.3	Seewasser des Cospudener Sees	5-34
5.2.2	Variabilität der Elementgehalte in Grund-, Kippen- und Seewässern	5-34
5.2.3	Tiefenabhängige Variabilität physikalischer und chemischer Parameter in Seewasserproben des Cospudener Sees	5-36
5.3	Hydrochemie der Grund- und Oberflächenwässer des Untersuchungsgebietes Tagebaurestsee 111	5-39
5.3.1	Hydrochemische Typisierung der Wässer	5-39

5.3.2	Variabilität der Elementgehalte in Grund-, Kippen- und Seewässern im TRS 111-Gebiet	5-42
5.3.3	Tiefenabhängige Variabilität physikalischer und chemischer Parameter in Seewasserproben des Tagebaurestsees 111	5-45
6	**Untersuchung der stabilen Isotope des Sauer- und Wasserstoffs in Grund- und Oberflächenwässern**	**6-49**
6.1	$\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte in Wässern des Untersuchungsgebietes TRS 111	6-49
6.1.1	Regionale Variabilität der Isotopenwerte	6-49
6.1.2	Jahreszeitliche und tiefenabhängige Schwankungen der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte im Tagebaurestsee 111	6-53
6.1.3	Isotopenhydrologische Bilanzierung des TRS 111 mittels $\delta^{18}O$-Werten	6-56
6.1.3.1	Durchströmung des Mixolimnions	6-56
6.1.3.2	Durchströmung des Monimolimnions	6-62
6.2	$\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte in Wässern des Untersuchungsgebietes Cospuden	6-64
6.2.1	Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Wassers in quartären und tertiären Grundwasserleitern	6-64
6.2.2	Zeitliche und tiefenabhängige Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Cospudener Seewassers	6-66
6.2.3	Variabilität der isotopischen Zusammensetzung von Kippenwässern der Kippe Cospuden/Zwenkau	6-67
6.2.3.1	Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Sekundärmineralauflösung	6-70
6.2.3.2	Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Gas-Wasser-Austauschreaktionen	6-73
6.2.3.3	Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Wasser-Gestein-Wechselwirkung	6-74
7	**Untersuchung der stabilen Kohlenstoffisotope des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) in Wässern der Untersuchungsgebiete**	**7-77**
7.1	Untersuchungsgebiet Cospuden	7-79
7.1.1	Quartäre und tertiäre Grundwasserleiter	7-79
7.1.2	Kippenwässer der Kippe Cospuden/Zwenkau	7-83
7.1.3	$\delta^{13}C$-Werte des DIC im Seewasser des Cospudener Sees	7-87
7.2	Untersuchungsgebiet TRS 111	7-89
7.2.1	$\delta^{13}C$-Werte des DIC in Grund- und Kippenwässern	7-89
7.2.2	$\delta^{13}C$-Werte des DIC im Seewasser des TRS 111	7-92
8	**Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Wässern der Untersuchungsgebiete**	**8-95**
8.1	Herkunft des Sulfats	8-95
8.1.1	Variation der Schwefelisotopenzusammensetzung in den Sulfatquellen	8-95
8.1.1.1	Disulfidschwefel in marinen Sedimenten	8-95
8.1.1.1.1	Reduktion des Sulfatschwefels	8-95
8.1.1.1.2	Bildung von Eisendisulfiden	8-97
8.1.1.2	Schwefelverbindungen in Braunkohlen	8-99

8.1.1.3	Bestimmung der $\delta^{34}S$-Werte von Pyriten aus gewachsenen und Kippensedimenten der Untersuchungsgebiete	8-101
8.1.1.3.1	Kippe Cospuden/Zwenkau	8-101
8.1.1.3.2	Gewachsene und Kippensedimente des Untersuchungsgebietes TRS 111	8-102
8.1.1.4	Die Verwitterung der Pyrite	8-103
8.1.1.4.1	Grundlagen	8-103
8.1.1.4.2	Schwefelisotope bei der Pyritoxidation	8-104
8.1.1.4.3	Sauerstoffisotope des bei der Pyritoxidation freigesetzten Sulfats	8-105
8.1.1.5	Sulfat aus der atmosphärischen Deposition	8-106
8.2	Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Grund-, Poren- und Oberflächenwässern bzw. Mineralneubildungen des Untersuchungsgebietes Cospuden	8-107
8.2.1	Kippe Cospuden/Zwenkau	8-107
8.2.1.1	Gelöstes Sulfat in den Kippenwässern	8-107
8.2.1.2	$\delta^{34}S$-Werte in Mineralneubildungen der Verwitterungszone	8-111
8.2.1.3	Läßt sich anhand der isotopischen Sulfatzusammensetzung ein einheitlicher Sulfatabbautrend für die Kippenbereiche beschreiben?	8-112
8.2.1.3.1	Sulfatreduktion in der Absetzerkippe	8-114
8.2.1.3.2	Sulfatreduktion in der Förderbrückenkippe	8-116
8.2.2	Die isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats in quartären und tertiären Grundwasserleitern	8-118
8.2.3	Die Isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats im See- und Sedimentporenwasser des Cospudener Sees	8-121
8.3	Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Grund-, Poren- und Oberflächenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111	8-124
8.3.1	Gelöstes Sulfat in gewachsenen Grundwasserleitern des Untersuchungsgebietes	8-124
8.3.2	Gelöstes Sulfat in den Kippenwässern	8-128
8.3.3	Gelöstes Sulfat im Seewasser des Tagebaurestsees 111	8-131
8.3.3.1	Bilanzierung des Schwefelein- und -austrages für den TRS 111 anhand der isotopischen Sulfatzusammensetzung	8-134
8.3.3.2	Grundwasserzustrom oder Eisenrücklösung?	8-136
8.3.3.3	Entwicklung des Seewassersulfats im Abstromaquifer	8-136
9	**Zusammenfassung**	**9-137**
10	**Literatur**	**10-143**

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Schematischer Schnitt durch eine Folgelandschaft des Braunkohlebergbaus, die sich aus dem Einsatz einer Abraumförderbrücke ergibt	1-1
Abb. 1-2:	Lage der Untersuchungsgebiete	1-2
Abb. 2-1:	Idealisierter geologischer W-E-Schnitt durch den Bereich des ehemaligen Tagebaus Cospuden	2-4
Abb. 2-2:	Lage der Grundwassermeßstellen im Untersuchungsgebiet Cospuden	2-5
Abb. 2-3:	Digitales Geländemodell der Seebodenoberfläche des Cospudener Sees und Probenahmepunkte im Süd- und Hauptbecken nach WIESER (1999)	2-6
Abb. 2-4:	Vereinfachte stratigrafische Tabelle des Tertiärs im Niederlausitzer Braunkohlerevier	2-7
Abb. 2-5:	Übersichtskarte der oberflächlich anstehenden Gesteine und Lage der Grundwassermeßstellen im Untersuchungsgebiet TRS 111	2-8
Abb. 2-6:	Digitales Geländemodell der Seebodenoberfläche des TRS 111	2-9
Abb. 4-1:	Abhängigkeit des sich im Reaktionsgefäß einstellenden Druckes vom Anteil des CO_2 am Gasgemisch CO-CO_2	4-18
Abb. 4-2:	Theoretische CO_2-Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drucken im Reaktionsgefäß	4-20
Abb. 4-3:	Gemessene CO_2-Ausbeuten bei der Reaktion des Standards N mit zwei verschiedenen Kohlenstoffarten bei variierenden Mischungsverhältnissen	4-21
Abb. 4-4:	Massenspektrum des Gasgemisches, das bei der Reaktion des Standards N mit Graphit (Verhältnis 8:1) entsteht	4-22
Abb. 4-5:	Massenspektrum des Gasgemisches, das bei der Reaktion des Standards N mit HEKAtech-Kohle (Verhältnis 8:1) entsteht	4-22
Abb. 4-6:	$\delta^{18}O$-Meßwerte des CO_2 aus der Umsetzung des $BaSO_4$-Standards N mit Graphit und HEKAtech-Kohle bei verschiedenen Mischungsverhältnissen	4-23
Abb. 4-7:	$\delta^{13}C$-Meßwerte des CO_2 aus der Umsetzung des Standards N mit Graphit und HEKAtech-Kohle bei verschiedenen Mischungsverhältnissen	4-24
Abb. 4-8:	Abhängigkeit des $\delta^{18}O$-Wertes des CO_2 von der Reaktionszeit eines CO-CO_2-Gemisches mit der Wand der Quarzampulle bei 1020°C	4-26
Abb. 4-9:	Abhängigkeit des $\delta^{18}O$-Meßergebnisses von der Ausheiztemperatur bei der Evakuierung der Ampulle	4-27
Abb. 4-10:	Statistische Normalverteilung der Differenzen von Standardmeßwert und jeweiligem Standardmittelwert für die bei der Methodenentwicklung eingesetzten Arbeitsstandards.	4-28

Abb. 5-1:	Häufigkeitsverteilung der prozentualen Ionenbilanzfehler für 186 hydrochemische Vollanalysen von Grund- und Oberflächenwässern aus den Untersuchungsgebieten Cospuden und TRS111	5-30
Abb. 5-2:	PIPER-Diagramm für Wasserproben aus quartären und tertiären Grundwasserleitern des Untersuchungsgebietes Cospuden	5-31
Abb. 5-3:	Modifiziertes PIPER-Diagramm für Grund- bzw. Porenwässer aus Absetzer- und Förderbrückenkippe Cospuden/Zwenkau und Oberflächenwässer (Kippenseen) der Kippe Zwenkau.	5-33
Abb. 5-4:	Box-Whisker-Diagramme der hydrochemischen Parameter pH-Wert und Redoxpotential sowie der gelösten Bestandteile für See-, Kippen- und Grundwasserproben des Cospudener Untersuchungsgebietes	5-35
Abb. 5-5:	Vertikaler Temperaturverlauf im Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees zu drei verschiedenen Jahreszeiten.	5-37
Abb. 5-6:	Tiefenprofile der hydrochemischen Parameter und Stoffgehalte für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees vor (Oktober 97) und nach Beginn der verstärkten Fremdflutung (Juli 98)	5-38
Abb. 5-7:	Modifiziertes PIPER-Diagramm für Grund- Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111	5-40
Abb. 5-8:	Dreiecksdiagramm zur Darstellung der relativen Aluminium-, Eisen- und Erdalkaliengehalte in Grund-, Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111	5-41
Abb. 5-9:	Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalten und pH-Werten in Grund- und Kippenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111	5-42
Abb. 5-10:	Box-Whisker-Diagramme der hydrochemischen Parameter pH-Wert, Redoxpotential und der gelösten Bestandteile für See-, Kippen- und Grundwasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111	5-43
Abb. 5-11:	Box-Whisker-Diagramm zur Darstellung der Variabilität der Ammoniumgehalte in Grund-, Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111	5-45
Abb. 5-12:	Vertikale Temperaturprofile an der tiefsten Stelle des Tagebaurestsees 111 zu verschiedenen Jahreszeiten	5-46
Abb. 5-13:	Tiefenprofile ausgewählter hydrochemischer Parameter und Stoffgehalte für die tiefste Stelle des Tagebaurestsees 111	5-47
Abb. 5-14:	Tiefenprofile der Nitrat- und Ammoniumgehalte an der tiefsten Stelle des TRS 111 im Juli 98	5-48
Abb. 6-1:	$\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$ –Diagramm mit GMWL (*Global Meteoric Water Line*) für Grund- und Oberflächenwasserproben aus dem Untersuchungsgebiet TRS 111	6-50
Abb. 6-3:	Tiefenabhängige Variabilität der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte an der tiefsten Stelle des Tagebaurestsees 111 zu verschiedenen Jahreszeiten.	6-53
Abb. 6-4:	Zeitlicher Verlauf der gemessenen $\delta^{18}O$-Werte für ausgewählte Tiefen im Vertikalprofil des TRS 111	6-55

Abb. 6-5:	$\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm für Grundwasserproben aus tertiären und quartären Grundwasserleitern des Cospudener Gebietes sowie für Seewasserproben des Cospudener Sees	6-65
Abb. 6-7:	$\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm für Kippenwasserproben aus der Kippe Cospuden/Zwenkau	6-69
Abb. 6-8:	Zeitliche Entwicklung der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte für Kippenwasserproben aus den Meßstellen KF-2 und KF-10	6-69
Abb. 7-1:	Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für Wasserproben aus quartären und tertiären GWLn sowie Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes	7-80
Abb. 7-2:	Zusammenhang zwischen den DIC-Gehalten und der Summe aus den Ca^{2+} und Mg^{2+}-Konzentrationen für Wasserproben aus quartären und tertiären GWLn sowie Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes	7-81
Abb. 7-3:	Zusammenhang zwischen dem DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+}) – Verhältnis und den $\delta^{13}C$-Werten des mit DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau	7-84
Abb. 7-4:	Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des Wassers und dem Karbonatanteil des DIC für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau	7-86
Abb. 7-5:	Quellen und Senken für gelösten anorganischen Kohlenstoff im limnischen Umfeld	7-87
Abb. 7-6:	Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des CO_2(g) im Gleichgewicht mit dem DIC des Seewassers im April 97, Oktober 97 und Juli 98 für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees	7-88
Abb. 7-7:	Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im isotopischen Gleichgewicht stehenden CO_2 für Grund- und Kippenwasserproben aus dem Untersuchungsgebiet TRS 111.	7-90
Abb. 7-8:	Zusammenhang zwischen dem berechneten CO_2-Gleichgewichtspartialdruck und dem mit dem DIC im isotopischen Gleichgewicht stehenden CO_2 für Grund- und Kippenwasserproben aus dem TRS 111-Gebiet	7-91
Abb. 7-9:	Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für die tiefste Stelle des TRS 111 zu verschiedenen Jahreszeiten	7-93
Abb. 8-1:	Pyritgehalte und $\delta^{34}S$-Werte für Sedimentproben der Kippe Cospuden Zwenkau	8-101
Abb. 8-2:	Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Wässern aus der ASK, FBK und dem Tagebau Zwenkau	8-108
Abb. 8-3:	Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des Wassers und des gelösten Sulfats in Kippenwässern der ASK, FBK und des Tagebaus Zwenkau	8-110
Abb. 8-4:	Häufigkeitsverteilung der für Kippenwässer ermittelten Wassersauerstoffanteile im gelösten Sulfat unter der Annahme keiner Fraktionierung	8-111

Abb. 8-5:	Abhängigkeit der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats und der SO_4^{2-}-Gehalte vom Alter der Kippenschüttung für Kippenwässer aus der ASK	8-115
Abb. 8-6:	Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten und den $\delta^{34}S$-Werten sowie den Sulfatgehalten in Kippenwässern der ASK	8-115
Abb. 8-7:	Abhängigkeit der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats und der SO_4^{2-}-Gehalte vom Alter der Kippenschüttung für Kippenwässer aus der FBK	8-117
Abb. 8-8:	Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten und den $\delta^{34}S$-Werten sowie den Sulfatgehalten in Kippenwässern der FBK	8-117
Abb. 8-9:	Häufigkeitsverteilungen der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in den Grundwässern aus den quartären und tertiären Grundwasserleitern des Cospudener Untersuchungsgebietes	8-118
Abb. 8-10:	$\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Grundwässern aus tertiären und quartären Grundwasserleitern des Cospudener Untersuchungsgebietes	8-120
Abb. 8-11:	Tiefenprofile der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees im Oktober 97 und Juli 98	8-122
Abb. 8-12:	Tiefenprofile des Sulfatgehalts, der $\delta^{34}S$- und der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats im Porenwasser von Sedimentkernen aus dem Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees	8-123
Abb. 8-13:	Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in gewachsenen GWLn des Untersuchungsgebietes TRS 111	8-124
Abb. 8-14:	Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$- und $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats aus gewachsenen GWLn des TRS 111-Gebietes	8-125
Abb. 8-15:	Entwicklung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Abhängigkeit von der Fraktion des Residualsulfats bei der Sulfatreduktion	8-127
Abb. 8-16:	Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111	8-128
Abb. 8-18:	Zusammenhang zwischen den Sulfatgehalten und den $\delta^{34}S$- bzw. $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats aus Kippenwässern des TRS 111-Gebietes	8-130
Abb. 8-19:	Gegenüberstellung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern des TRS 111 Gebietes	8-131
Abb. 8-20:	Tiefenprofile der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats im Seewasser des TRS 111 zu verschiedenen Jahreszeiten	8-132
Abb. 8-21:	Zusammenhang zwischen den Sulfatgehalten und den $\delta^{34}S$-Werten im Seewasser des TRS 111	8-132
Abb. 8-22:	$\delta^{18}O$-Werte des Wassers und des gelösten Sulfats für Seewasserproben aus dem TRS 111	8-133

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Grundwasserleiter und darin verfilterte Meßstellen des Gütepegelnetzes Cospuden	2-4
Tab. 3-1:	Übersicht der analytischen Methoden	3-11
Tab. 4-1:	Vergleich der $\delta^{18}O$-Meßwerte verschiedener Labors für vier $BaSO_4$-Arbeitsstandards	4-24
Tab. 4-2:	Standardabweichungen und Mittelwerte für die Mehrfachbestimmungen der vier verschiedenen Arbeitsstandards	4-27
Tab. 4-3:	Meßgenauigkeiten von Verfahren zur $\delta^{18}O$-Bestimmung an $BaSO_4$	4-28
Tab. 6-1:	Parameter für die Berechnung des anhand von monatlichen Verdunstungsraten gewichteten Mittels für $\delta^{18}O_E$.	6-61
Tab. 6-2:	Einfluß der Variabilität der für die Berechnung des jährlichen Grundwassereintrages verwendeten Parameter auf das Endergebnis	6-62
Tab. 7-1:	pH-Werte, DIC-Gehalte, relative Anteile der C-Spezies, $\delta^{13}C$-Werte des DIC und des $CO_2(g)$ im Gleichgewicht mit DIC sowie CO_2-Partialdruck für Wässer aus den gewachsenen GWLn und Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes	7-82
Tab. 8-1:	Massenanteile der Schwefelbindungsformen (% der wasserfreien Substanz) und dazugehörige $\delta^{34}S$-Werte in den Braunkohleflözen der	8-100
Tab. 8-2:	Pyritgehalte und $\delta^{34}S$-Werte von Sedimentproben aus der unmittelbaren Umgebung des TRS 111	8-102

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

APS	Adenosin-5-Phosphosulfat
ASK	Absetzerkippe
ATP	Adenosintriphosphat
AVS	Acid Volatile Sulfur (säureflüchtiger Schwefel)
CDT	Cañon Diablo Troilit (Standard für $\delta^{34}S$)
C_{org}	organischer Kohlenstoff
DIC	Dissolved Inorganic Carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff)
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
el. Leitf.	elektrische Leitfähigkeit
FBK	Förderbrückenkippe
Gew.%	Gewichtsprozent
GMWL	Global Meteoric Water Line (weltweite meteorische Wasserlinie)
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermeßstelle
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometry
MWL	Meteoric Water Line (meteorische Wasserlinie)
n.b.	nicht bestimmt
PDB	PeeDee-Belemnit (Standard für $\delta^{13}C$)
RR	Reaktionsraum
TRS	Tagebaurestsee
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water (Standard für $\delta^{2}H$ und $\delta^{18}O$)
VWZ	Verwitterungszone

1 Einleitung

Die Geschichte der Braunkohlegewinnung reicht im Lausitzer Braunkohlerevier bis in das Jahr 1789 zurück, als in der Gegend von Lauchhammer erstmals Braunkohle entdeckt wurde. Noch früher begann der Abbau im Mitteldeutschen Revier. Bereits im 17. Jahrhundert wurde Braunkohle aus dem Geiseltal gefördert, kurze Zeit später begann man im Raum Altenburg und Zeitz mit der Nutzung der Braunkohle (PFLUG, 1998).

In beiden Revieren begann die industrielle Förderung in Großtagebauen in der Mitte der 20iger Jahre. Die erste Abraumförderbrücke der Welt wurde 1926 im Tagebau Plessa in der Lausitz in Betrieb genommen, 1929 nahm die erste Abraumförderbrücke im Mitteldeutschen Revier ihren Dienst auf. Heute läßt sich eine rückläufige Tendenz der Fördermengen beobachten. Während 1989 im Lausitzer und Mitteldeutschen Revier insgesamt 300Mio t Braunkohle gewonnen wurden, waren es 1995 nur noch 88Mio t (PFLUG, 1998).

Der Einsatz von Abraumförderbrücken in Großtagebauen verursacht einen massiven Eingriff in das natürliche geologische, grundwasserhydraulische und hydrochemische sowie geochemische System und erzeugt typische Bergbaufolgelandschaften. Die wesentlichen Kompartimente dieser Bergbaufolgelandschaft sind das durch Massendefizit entstandene Restloch, das nach dem Grundwasserwiederanstieg zum Restsee wird, der Kippenbereich und die durch die Tagebautechnologie angeschnittenen und entwässerten Grundwasserleiter (Abb. 1-1).

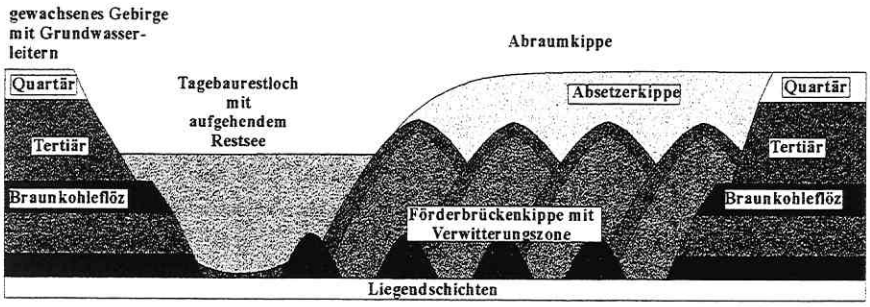

Abb. 1-1: Schematischer Schnitt durch eine Folgelandschaft des Braunkohlebergbaus, die sich aus dem Einsatz einer Abraumförderbrücke ergibt

Die vorteilhaften natürlichen Gegebenheiten der gemäßigten Breiten können die durch den Bergbau verursachten Schäden in geologisch sehr kurzen Zeiten heilen. Diese Zeiträume sind aber dennoch viel zu lang, betrachtet man den Verlust von Kulturlandschaft, der mit dem Braunkohlebergbau verbunden ist. Mit dem Ziel, Kulturlandschaft zu erhalten bzw. neu zu gestalten, erscheint es deswegen sinnvoll, die natürliche Regeneration durch geeignete Sanierungsmaßnahmen zu beschleunigen. Hierfür wiederum ist es aber unabdingbar, genauste Kenntnisse über die geotechnischen, hydraulischen, hydrochemischen und geochemischen Zustände und Prozesse im System der Bergbaufolgelandschaft zu erlangen.

In den meisten vorliegenden Untersuchungen wird ein Kompartiment der Folgelandschaft herausgegriffen und eingehend beschrieben (z.B. WISOTZKI, 1994; DOHRMANN, 1999; PEINE, 1998; PREIN & MULL, 1998; FRIESE *et al.*, 1998). Einen breiteren Ansatz liefert WERNER (1999) der die Wasserbeschaffenheitsentwicklung eines Restsees im Niederlausitzer Braunkohlerevier unter Einbeziehung seiner geologischen und hydraulischen Randbedingungen modellhaft beschreibt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die hydrochemischen Zustände und Prozesse in den Wässern aller drei Kompartimente der Folgelandschaft zu charakterisieren und Beziehungen zwischen den Kompartimenten sowohl qualitativ als auch quantitativ zu erfassen. Darüber hinaus sollen prognostische Aussagen über die Beschaffenheitsentwicklung der Wässer abgeleitet werden.

Die Bewertung der Zustände und Prozesse soll anhand von isotopenhydrologischen und isotopengeochemischen Untersuchungen der stabilen Umweltisotope vorgenommen werden. Die stabilen Umweltisotope haben sich als geeignetes Werkzeug für die hydro- und geochemische Prozeßcharakterisierung in natürlichen Aquifer- und Oberflächenwassersystemen in zahlreichen Anwendungen bewährt. Der methodische Ansatz in dieser Arbeit ist bewußt breit gewählt, um zu testen, inwieweit sich die anhand der Isotope in den natürlichen Systemen gewonnenen Erkenntnisse auf die Kompartimente der Bergbaufolgelandschaft mit den dort vorherrschenden speziellen Bedingungen übertragen lassen.

Da Schwefelumsetzungsprozesse eine Schlüsselposition in der Beschaffenheitsentwicklung der Wässer in bergbaulich gestörten Räumen einnehmen, wurde der Untersuchung der isotopischen Schwefel- und Sauerstoffzusammensetzung der gelösten und sedimentären Schwefelverbindungen besondere Bedeutung beigemessen. Darüber hinaus erfolgte die Analyse der isotopischen Zusammensetzung des Wassers und des gelösten anorganischen Kohlenstoffs sowie die Erfassung der hydrochemischen Parameter und gelösten Inhaltsstoffe.

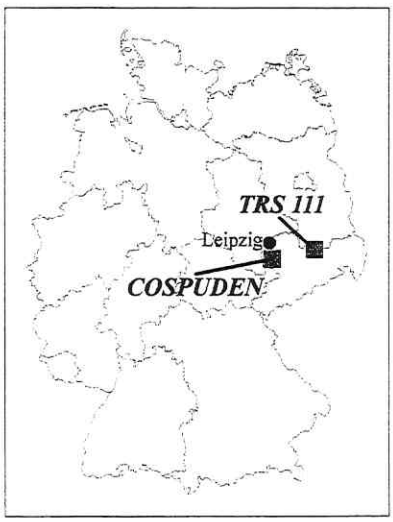

Abb. 1-2: Lage der Untersuchungsgebiete

Als Untersuchungsobjekte wurden das Gebiet des ehemaligen Tagebaus Cospuden und die angrenzende Kippe Cospuden/Zwenkau sowie das Gebiet um den Tagebaurestsee 111 im ehemaligen Tagebau Plessa ausgewählt (Abb. 1-2). Durch die Auswahl ergibt sich die Möglichkeit, Gemeinsamkeiten und durch lokale geologische Besonderheiten verursachte Unterschiede der Wasserbeschaffenheitsentwicklung im Mitteldeutschen und Lausitzer Braunkohlerevier herauszuarbeiten.

2 Die Untersuchungsgebiete

2.1 Untersuchungsgebiet Cospuden

2.1.1 Geologische Einordnung

Das Untersuchungsgebiet Cospuden befindet sich in der Leipziger Tieflandsbucht und ist geografisch im Norden durch die Stadt Leipzig, im Süden durch die Stadt Zwenkau, im Osten durch die Pleiße und im Westen durch die Weiße Elster begrenzt.

Die im Untersuchungsgebiet vorliegenden Schichten gehören der regionalgeologischen Einheit Weißelsterbecken an. Die Entstehung des Weißelsterbeckens erfolgte epirogen bzw. lateral-subrosiv im Tertiär. Die Sedimentation der für die Kohlebildung relevanten organischen Substanz fand in den erzeugten Senkungsräumen statt.

Prätertiär: Das Prätertiär wird im wesentlichen aus den Gesteinen des proterozoischen Leipziger Grauwackenkomplexes gebildet, der sich aus Grauwacken (Lithoklasten und feldspatführende Sandsteine), Schluffsteinen und Tonsteinen konstituiert, die lediglich anchimetamorph überprägt wurden. Die Hangendpartie des Grauwackenkomplexes bildet eine 15-60m mächtige kaolinitische Verwitterungsschicht.

Tertiär: Die tertiären Schichten des Weißelsterbeckens bestehen aus zwei großen Sedimentkomplexen. Die Bornaer Folge, die dem Obereozän bis Unteroligozän entstammt, beinhaltet sowohl das im Cospudener Gebiet 2-8m mächtige Bornaer Hauptflöz (Flöz 2) als auch das 8-12m mächtige Böhlener Oberflöz (Flöz 4), das gleichzeitig die Hangendpartie der Bornaer Folge darstellt. Zwischen den Kohleflözen befindet sich ein 1-3m mächtiges Zwischenmittel aus Flußsanden, limnisch-brackischen Sanden, Kiesen, Schluffen und Tonen.

Die Böhlener Schichten (Rupel), die das Hangende der Bornaer Folge bilden, bestehen aus marinen bis litoralen Feinsanden, die zwei Transgressionsphasen entstammen. Die braunen schluffigen Sande der älteren "Braune Folge" können erhebliche Pyritgehalte (bis 8 Gew.%; BELLMANN *et al.*, 1984) aufweisen. Karbonat läßt sich in diesen Sedimenten nur in Spuren finden. Die jüngere "Graue Folge" besteht aus grauen bis grau-grünen Sanden und Schluffen, deren Karbonatgehalt lokal bis 15 Gew.% betragen kann. Die Pyritgehalte liegen bei etwa 2 Gew.%, können aber im Glaukonitschluff bis 6 Gew.% erreichen (BELLMANN *et al.*, 1984). Die Sedimente der Böhlener Schichten stellen das Hauptausgangsmaterial der Kippe Cospuden/Zwenkau dar.

Quartär: Die quartären Deckschichten des Tagebaubereiches bestehen aus fluviatilen Schüttungen der frühweichselkaltzeitlichen Elster (Niederterrasse) und darüber akkumulierten holozänen Auelehmen und Flußrinnen mit Sanden und Schluffen. Die Mächtigkeit der jungquartären Abfolge schwankt zwischen 5 - 15 m. Westlich und östlich der Elsteraue stehen Sedimentabfolgen der Altmoränenverbreitung und frühelster- und frühsaaleglaziale Terrassen an.

Die detaillierte Beschreibung der geologischen Verhältnisse des Weißelsterbeckens und der Zusammensetzung der dort vorliegenden Sedimente erfolgt u.a. bei BELLMANN (1976), MÜLLER (1983), BELLMANN *et al.* (1984) und EISSMANN & LITT (1994).

Abb. 2-1 zeigt den idealisierten geologischen W-E-Schnitt durch den Bereich des ehemaligen Tagebaus Cospuden.

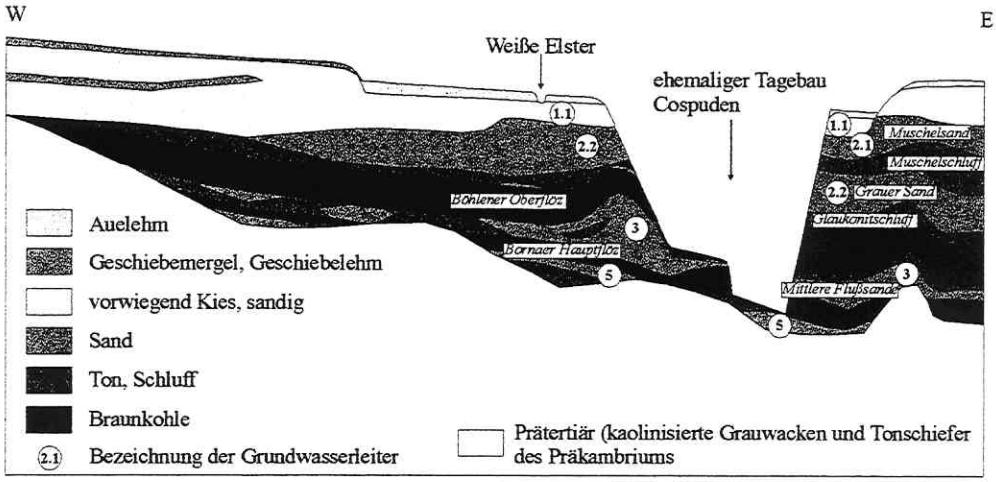

Abb. 2-1: Idealisierter geologischer W-E-Schnitt durch den Bereich des ehemaligen Tagebaus Cospuden (modifiziert nach LUCKNER *et al.* (1995))

2.1.2 Grundwasserleiter

Die im unmittelbaren Untersuchungsgebiet vorhandenen Grundwasserleiter sind im geologischen Schnitt in Abb. 2-1 gezeigt. Die Zuordnung der beprobten Meßstellen zu den einzelnen GWLn erfolgt in Tab. 2-1. Die Lage der Grundwassermeßstellen sowohl des Grundwassergütepegelnetzes Cospuden als auch des Beobachtungspegelnetzes der alten Kippe Zwenkau sind in Abb. 2-2 dargestellt.

Tab. 2-1: Grundwasserleiter und darin verfilterte Meßstellen des Gütepegelnetzes Cospuden

Nr. des GWL	Sediment	Meßstellen
1.1	Niederterrasse	Q-1...Q-8
2.1	Muschelsand	T-6
2.2	Grauer Sand	T-3...T-5
3	Mittlerer Flußsand	T-1, T-2

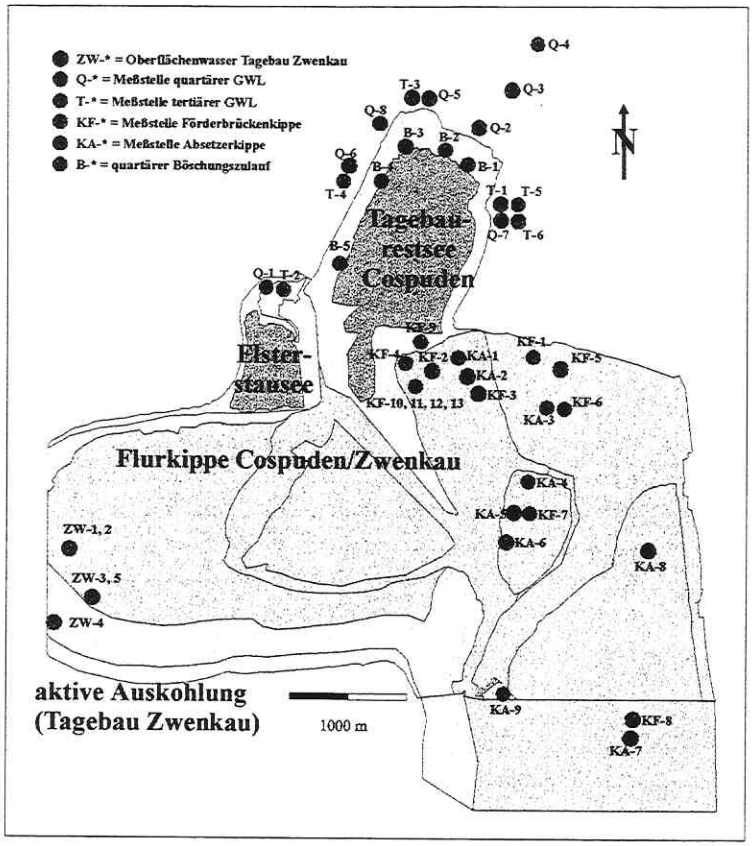

Abb. 2-2: Lage der Grundwassermeßstellen im Untersuchungsgebiet Cospuden

2.1.3 Restsee Cospuden

Die Flutung des Tagebaurestsees Cospuden wird voraussichtlich im Jahr 2000 mit der Erreichung einen Endwasserstandes von 110m NN abgeschlossen sein. In diesem Zustand wird das Wasservolumen des Sees $108*10^6 m^3$ betragen und die Wasseroberfläche eine Größe von $3.93 km^2$ haben (LUCKNER *et al.*, 1995).

Die Flutung wird einerseits über den Grundwasserzustrom andererseits über die Einleitung von Sümpfungswasser aus dem benachbarten Tagebau Zwenkau realisiert. Seit März 1998 erfolgt darüber hinaus eine intensivierte Fremdflutung mit Sümpfungswasser aus dem Tagebau Profen. Die mit dieser Maßnahme zusätzlich täglich eingeleitete Wassermenge beträgt $64000 m^3$.

Der überwiegende Teil des Seeböschung wird durch gewachsenes Gebirge gebildet. Nur im südlichen Bereich wird der See durch Kippensedimente flankiert. Abb. 2-3 zeigt das digitale Geländemodell der Seebodenoberfläche mit dem Kippenbereich und den Probenahmepunkten im Süd- und Hauptbecken.

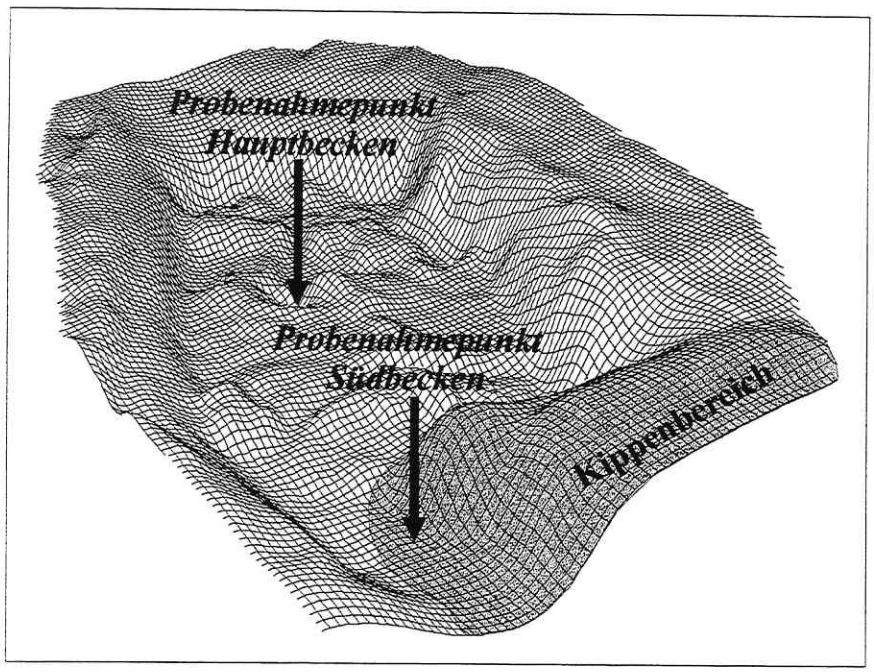

Abb. 2-3: Digitales Geländemodell der Seebodenoberfläche des Cospudener Sees und Probenahmepunkte im Süd- und Hauptbecken nach WIESER (1999)

2.2 Untersuchungsgebiet Tagebaurestsee 111

2.2.1 Geologische Einordnung

Das Untersuchungsgebiet TRS 111 befindet sich auf dem Gelände des ehemaligen Tagebaus Plessa, der das wichtigste Teilvorkommen der Braunkohlelagerstätte Lauchhammer darstellt. Großräumig befindet sich dieses Gebiet nördlich des Breslau-Magdeburger Urstromtales im südlichen Randbereich des Lausitzer Grenzwalls.

Regionalgeologisch ist das Untersuchungsgebiet dem Bereich der Hohenleipisch-Plessaer Stauchmoräne am östlichen Rand des saaleglazialen Hochflächen- und Endmoränenzuges von Haida-Kraupa zuzuordnen.

Die tertiären Sedimente lagern unmittelbar den präkambrischen Gesteinen des Lausitzer Blockes auf, der aus den Lausitzer Grauwacken und präkambrischen Graniten bzw. Granodioriten besteht.

Die Sedimentation des Kohleausgangsmaterials für den im Tagebau Plessa abgebauten 2. Lausitzer Flözhorizont erfolgte in ein epirogenes Becken im Miozän vor etwa 16Mio. Jahren.

Die tertiären Schichten, die während des Tagebaubetriebes angeschnitten worden sind, gehören zur Oberen Briesker Folge, die das Hangende des 2. Lausitzer Flözhorizontes bildet. Lithologisch besteht die Briesker Folge aus vorwiegend grauen bis graubräunlichen, glimmer-

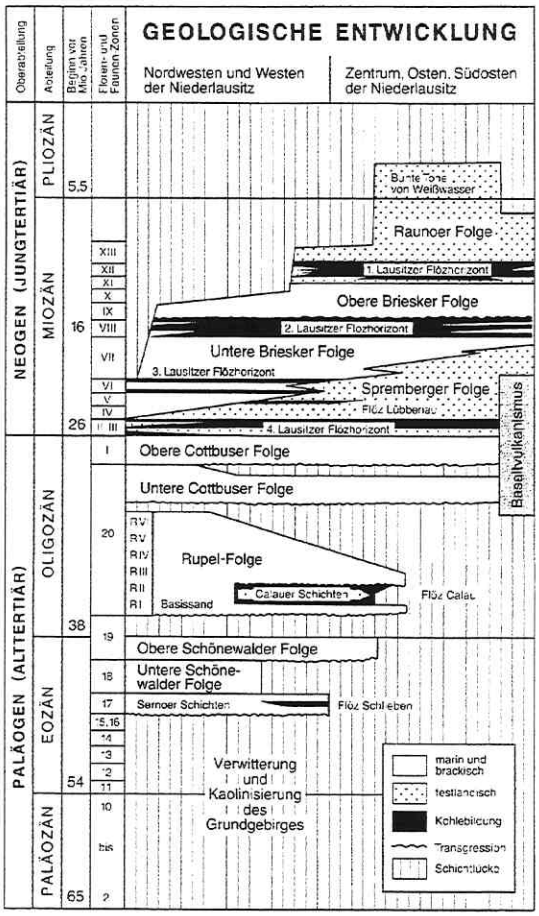

Abb. 2-4: Vereinfachte stratigrafische Tabelle des Tertiärs im Niederlausitzer Braunkohlerevier nach NOWEL *et al.* (1995)

haltigen Feinsanden, in die Schlufflagen und -schmitzen eingelagert sind, aus dunklen Schluffen mit hohem Kohleanteil und aus hellen Fein- bis Mittelsanden. Eine vereinfachte stratigrafische Tabelle des Tertiärs im Niederlausitzer Braunkohlerevier zeigt Abb. 2-4.

Die pleistozänen Deckschichten sind in der unmittelbaren Umgebung des TRS 111 vollständig entfernt worden. Eine teilweise Aufhaldung erfolgte westlich des Sees. Bei den dortigen Sedimenten handelt es sich um weiße bis gelbgraue, zum Teil kiesige Fein- bis Grobsande mit vereinzelten Geröllen.

Das Kippenmaterial konstituiert sich nahezu ausschließlich aus den Sedimenten der Oberen Briesker Folge.

Eine umfassendere Darstellung der geologischen und lithologischen Verhältnisse im Lausitzer Braunkohlerevier liefern NOWEL *et al.* (1995).

2.2.2 Grundwasserleiter

Durch die massive Sedimentumlagerung und -abtragung während des Tagebaubetriebes kann die ursprüngliche Abgrenzung der beiden Grundwasserleiter der Oberen Briesker Folge (GWL 300: heller Sand; GWL 400 bräunlicher Glimmerfeinsand) nicht mehr nachvollzogen werden. Vielmehr ist auch im gewachsenen Bereich von nur einem GWL auszugehen, der die Kohle überlagert und damit hydraulische Anbindung an den TRS 111 besitzt. In diesem GWL befinden sich die Grundwassermeßstellen P-1, P-3, P-6, P-48, P-52 und P-53.

Ein Einfluß von unterhalb des Kohleflözes befindlichen GWLn auf den See ist nicht zu erwarten, da ein im Liegenden der Kohle befindlicher fetter grauer Ton (Mächtigkeit 0.2-1m)

als Grundwasserstauer wirkt und dieser Ton in keinem Bereich des Untersuchungsgebiet entfernt worden ist.

Die im Kippenbereich vorliegenden Grundwässer werden durch die Grundwassermeßstellen P-4, P-5, P-50 und P-51 erfaßt.

Im Norden des TRS 111 befindet sich eine 15-25m breite Pflugkippe, die den See von den gewachsenen Sedimenten trennt. Das dort vorliegende Material besteht aus einer sehr heterogenen Mischung von hellen Fein- bis Mittelsanden, Geschiebemergel und kohligen Schluffen. Im Bereich der Pflugkippe befinden sich die Grundwassermeßstellen P-2 und P-49.

Eine idealisierte geologische Karte des Untersuchungsgebietes und die Lage der Grundwassermeßstellen sind in Abb. 2-5 dargestellt.

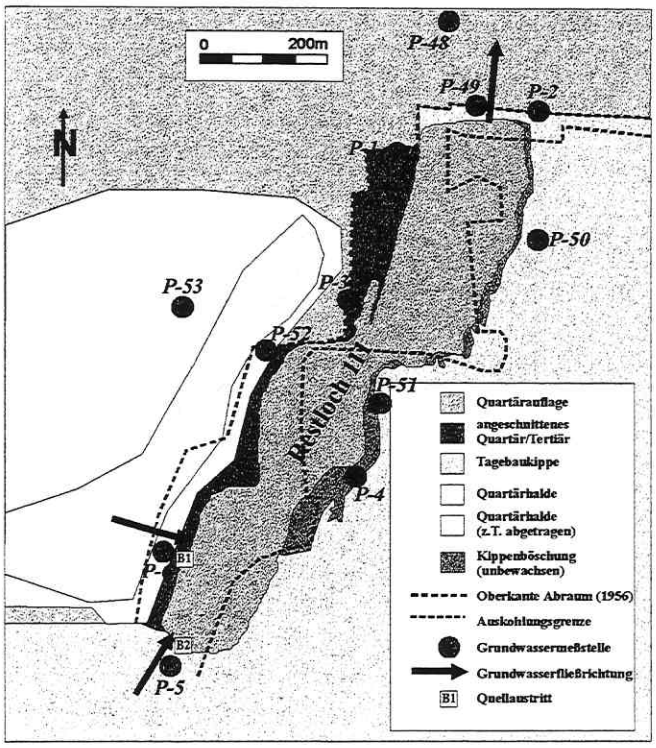

Abb. 2-5: Übersichtskarte der oberflächlich anstehenden Gesteine und Lage der Grundwassermeßstellen im Untersuchungsgebiet TRS 111

2.2.3 Tagebaurestsee 111

Nach Einstellung des Tagebaubetriebes im Jahr 1959 begann die Flutung des Restloches ausschließlich mit einströmendem Grundwasser. Der Flutungsendzustand wurde im Jahr 1969

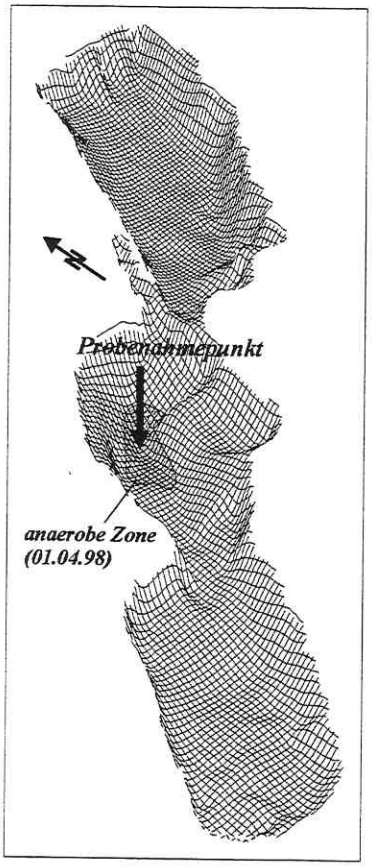

Abb. 2-6: Digitales Geländemodell der Seebodenoberfläche des TRS 111

erreicht. Seit dieser Zeit unterliegt der Seewasserspiegel nur geringfügigen Schwankungen, die im wesentlichen die lokalen zeitlichen Niederschlagsmengen nachzeichnen. Das Seewasservolumen beträgt 470000m^3, die Seeoberfläche 111000m^2. Der See ist in drei Teilbecken gegliedert, die durch Flachwasserbereiche voneinander getrennt sind. Die seetiefste Stelle (9.8m) befindet sich im Mittelbecken in einer steilwandigen kleinen Mulde, die etwa 0.4% des Seewasservolumens faßt. Die Morphologie des Seebodens und der Probenahmepunkt für das Seewasserprofil sind im digitalen Geländemodell (Abb. 2-6) gezeigt.

Mit dem Ende der Flutung stellte sich ein stationärer hydraulischer Zustand ein. Die Messungen der Grundwasserhöhen in den Meßstellen und des Seespiegels ergaben, daß der Grundwasserzustrom hauptsächlich im Südbecken über das West- und Südufer erfolgt. Der kontinuierliche Abstrom aus dem See erfolgt ausschließlich über das Nordufer. Der in den GWMn im westlichen Bereich des Mittel- und Nordbeckens gemessene Grundwasserspiegel entspricht dem Seewasserspiegel. Die GWMn auf der östlichen Kippenseite zeigen in Abhängigkeit von der Niederschlagstätigkeit Grundwasserhöhen sowohl unterhalb als auch oberhalb des Seespiegels an, so daß sich im Osten see- und kippenwärtige Wasserbewegungen abwechseln können.

3 Methodik

3.1 Probengewinnung

Die Gewinnung der Grundwasserproben erfolgte

- aus den Grundwassermeßstellen des Gütepegelnetzes Cospuden und des Beobachtungspegelnetzes der alten Kippe Zwenkau mit der Unterwassermotorpumpe GRUNDFOS® MP 1,
- aus den 2"-Beobachtungsmeßstellen der LMBV am TRS 111 mit einer batteriebetriebenen KOMET®-Kreiselpumpe und
- aus den 1"-Meßrohren auf der Kippe Cospuden bzw. am TRS 111 mit einer GEOGUARD®-Schlauchpumpe.

Die Grundwasserprobe wurde nach dem dreifachen Austausch des Filtervolumens (Filterrohrvolumen + Volumen des Hinterrohrraums), frühestens aber nach Erreichen konstanter Milieuparameter gewonnen. Die Milieuparameter pH-Wert, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Wassertemperatur wurden simultan zur Probenahme erfaßt.

Die tiefenabhängige Seewasserprobenahme sowohl im Restsee Cospuden als auch im TRS 111 wurde mit einer batteriebetriebenen KOMET®-Kreiselpumpe durchgeführt. Die Milieuparameter wurden mit den entsprechenden Tiefensonden erfaßt.

Die Sedimentkernentnahme im Cospudener See erfolgte mit einem UWITEC-Sedimentcorer in PVC-Rohren. Das Porenwasser wurde durch Zentrifugieren der einzelnen Sedimenthorizonte unter Schutzgas gewonnen.

3.2 Analysenmethoden

Die Analysenmethoden zur Bestimmung der gelösten Bestandteile und der stabilen Isotopenwerte sind in Tab. 3-1 zusammengefaßt.

Tab. 3-1: Übersicht der analytischen Methoden

Meßgröße	Präparations- und Meßmethode	Standard	Bestimmungs-fehler
HCO_3^-	• Titration mit 0.1M HCl		±0.02mmol/l
SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, Br^-	• Filtration 0.45µm, • Ionenchromatografie		±5%

Fortsetzung Tab. 3-1

K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}	• Filtration 0.45µm, • Ionenchromatografie		±5%
Fe_{ges}, Al^{3+}, Mn_{ges}	• Filtration 0.45µm, • Zugabe 1ml HNO_3-konzentriert • ICP-AES		±5%
NH_4^+	• Photometrie		±5%
$\delta^2H(H_2O)$	• Reduktion bei 850°C über Cr zu H_2 • Messung des H_2 am IRMS delta S	VSMOW	±1‰
$\delta^{18}O(H_2O)$	• Einstellung des pH-Wertes auf 6-6.5 • 4h Equilibrierung mit CO_2 • Messung des CO_2 am IRMS delta S	VSMOW	±0.1‰
$\delta^{13}C(DIC)$	• Zugabe von 30ml $Ba(OH)_2$ zur Probe unmittelbar nach Probenahme zur Fällung des DIC als $BaCO_3$ • Filtration, Trocknung, Homogenisierung • Zersetzung des $BaCO_3$ mit Phorphorsäure zu CO_2 • Messung des CO_2 am IRMS delta S	PDB	±0.05‰
$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$	• Fällung von $BaSO_4$ durch Zugabe von $BaCl_2$ • Karbonat entfernen, waschen, trocknen, homogenisieren • Umsetzung des $BaSO_4$ zu SO_2 durch Flash-Verbrennung • on-line Messung des SO_2 am IRMS delta S	CDT	±0.3‰
$\delta^{34}S$-gelöstes Sulfid	• Zugabe von Zn-Acetat und Fällung als ZnS • Filtration • Umfällung des ZnS zu Ag_2S • Umsetzung des Ag_2S zu SO_2 durch Flash-Verbrennung • on-line Messung des SO_2 am IRMS delta S	CDT	±0.3‰
$\delta^{34}S$-Pyrit	• Entfernung AVS durch HCl • Reduktion von FeS_2 zu H_2S mit $CrCl_2$ • Fällung des H_2S als ZnS • Umfällung zu Ag_2S • Umsetzung des Ag_2S zu SO_2 durch Flash-Verbrennung • on-line Messung des SO_2 am IRMS delta S	CDT	±0.3‰
$\delta^{34}S$-Sulfatminerale	• Auflösung mit HCl 1:1 bei 100°C • Filtration • Fällung als $BaSO_4$ durch Zugabe von $BaCl_2$ • waschen, trocknen, homogenisieren • Umsetzung des $BaSO_4$ zu SO_2 durch Flash-Verbrennung • on-line Messung des SO_2 am IRMS delta S	CDT	±0.3‰

4 Bestimmung der $\delta^{18}O$-Werte des Sulfats

4.1 Methodischer Überblick

Grundsätzlich erfolgt die Bestimmung des $^{18}O/^{16}O$-Verhältnisses von Sulfat am Meßgas CO_2, das durch die Reduktion von gefälltem $BaSO_4$ mit reinem Kohlenstoff unter Vakuum bei Temperaturen von 1000 - 1100°C gewonnen wird.

Die Untersuchung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Sulfats nach diesem grundlegenden Prinzip wird seit Mitte der sechziger Jahre praktiziert. Für die praktische Durchführung der $BaSO_4$-Umsetzung kommen dabei verschiedene Methoden zum Einsatz. RAFTER (1967) stellt ein Verfahren vor, bei dem das $BaSO_4$-Kohlenstoff-Gemisch auf ein Platinschiffchen geladen und anschließend in einem Quarzrohr zur Reaktion gebracht wird. Als Hitzequelle dient ein Rohrmuffelofen, der über das Quarzrohr geschoben werden kann.

Eine andere Methode beschreibt LLOYD (1968). Das $BaSO_4$-Kohlenstoff-Gemisch wird zu Pellets gepreßt, die in einem Graphittiegel mittels eines Induktionsofens auf Reaktionstemperatur erhitzt werden.

Auch HOLT (1977) setzt einen Induktionsofen ein. Bei diesem Verfahren wird eine Aufschwemmung aus $BaSO_4$ und Graphit durch eine poröse Graphitkapsel filtriert. Nach Waschen und Trocknen der Kapsel wird diese in einem Graphittiegel induktiv erhitzt. Einerseits ist die Verwendung von Induktionsöfen durch hohe Anschaffungs- und Betriebskosten sehr teuer, andererseits ist die Präparation sehr zeitaufwendig, da reaktionsvorbereitende Schritte, wie Evakuierung und Ausheizen, jeweils nur an einer Probe durchgeführt werden können.

Wesentlich wirtschaftlicher arbeitet das Verfahren von SHAKUR (1982), das eine Verbesserung der von SAKAI & KROUSE (1971) erstmals vorgeschlagenen Methode darstellt. In eine wassergekühlte Reaktionskammer können gleichzeitig vier Platinschiffchen mit dem $BaSO_4$-Kohlenstoff-Gemisch zwischen je zwei elektrische Kontakte gespannt werden. Das primäre Evakuieren und anschließende Ausheizen kann bei allen vier Proben gleichzeitig erfolgen. Die Schiffchen werden dann einzeln durch Anlegen eines elektrischen Stromes auf Reaktionstemperatur erhitzt.

Eine ähnliche Methode beschreibt MAYER (1992). Hier kommt statt der Platinschiffchen wesentlich kostengünstigere Molybdänfolie zum Einsatz, die allerdings, im Gegensatz zu den Platinschiffchen, nur einmal verwendet werden kann. Bei dieser Methode ist es essentiell, daß die Mo-Folien-Abschnitte immer gleich dimensioniert sind. Schon geringfügige Änderungen des Querschnitts ziehen einen anderen elektrischen Widerstand und damit durch Temperaturunterschiede veränderte Reaktionsbedingungen nach sich.

Ein sehr einfaches und schnelles Verfahren wird bei MAROWSKY (1969a, 1969b) erwähnt. Das $BaSO_4$ wird mit Graphit in einem unterstöchiometrischen Verhältnis gemischt, in eine evakuierte Quarzampulle eingeschweißt und eine Stunde lang bei 1000°C im Muffelofen zur

Reaktion gebracht. Das CO_2 wird nach der Reaktion aus dem entstandenen Gasgemisch kryogen extrahiert. Diese Methode wird in ähnlicher Weise von O'NEIL et al. (1994) für die Sauerstoff-Isotopen-Präparation biogener Phosphate verwendet.

Ziel aller genannten Verfahren ist die vollständige Umsetzung des Sulfatsauerstoffs zu CO_2. Experimentelle Arbeiten von LLOYD (1968) zeigen, daß bei der Verwendung anderer Sulfate als $BaSO_4$ (z.B.$CaSO_4$) im entstehenden Gasgemisch SO_2 und COS vorhanden sind, wodurch die massenspektrometrische Messung erheblich beeinträchtigt werden kann. Doch auch die $BaSO_4$-Umsetzung ergibt in den seltensten Fällen reines CO_2. Vielmehr entsteht bei der Reaktion ein Gemisch aus CO und CO_2, wobei die Partialdrücke der beiden Gase einerseits durch thermodynamische Einflußgrößen wie Druck und Temperatur, andererseits durch das Kohlenstoffangebot bestimmt werden. Nach SHAKUR (1982) kann die Abhängigkeit der CO_2-Ausbeute mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:

$$(x+2y)BaSO_4 + 4(x+y)C \rightarrow (x+2y)BaS + 4xCO + 4yCO_2 \quad \text{Gl. 4-1}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß für die vollständige Umsetzung des $BaSO_4$ mindestens ein $BaSO_4$: C Mischungsverhältnis von 9.7 : 1 und höchstens ein Verhältnis von 4.8 : 1 notwendig ist (Massenteile). Diese Mischungsverhältnisse repräsentieren in der genannten Reihenfolge jeweils eine 100%-ige Ausbeute von CO_2 bzw. CO, wobei aber durch Druck und Temperatur gesteuerte Disproportionierungen im Rahmen des BOUDOUARD-Gleichgewichts ($2CO \leftrightarrow CO_2 + C$) nicht berücksichtigt sind.

Bei den meisten oben aufgeführten Autoren wird durch zwei verschiedene Verfahren versucht, das bei der Reaktion entstehende CO vollständig zu CO_2 zu konvertieren. LLOYD (1968) verwendet zur Konvertierung des CO einen Nickel-Katalyse-Ofen, durch den das Gasgemisch während der Reaktion geleitet wird. Die häufiger angewendete Lösung des Problems ist eine Hochspannungs-Entlade-Vorrichtung. Zwischen zwei Platinelektroden wird ein Hochspannungsfeld erzeugt, in dem das im Gasgemisch befindliche CO zu CO_2 umgewandelt wird. Das entstehende Kohlendioxid wird simultan kryogen fixiert (RAFTER, 1967; HOLT, 1977; SHAKUR, 1982; MAYER, 1992).

Ausgehend von der Annahme, daß bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C keine Unterschiede in der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des CO und CO_2 bestehen, verzichtet MAROWSKY (1969a, 1969b) auf eine Konvertierung des Kohlenmonoxids. Durch sofortiges Abkühlen der abgeschweißten Ampullen nach der Reaktion sollen isotopisch wirksame Rückreaktionen verhindert werden. Das entstandene CO_2 wird kryogen extrahiert und am Massenspektrometer gemessen.

Ein völlig neues Verfahren zur on-line-Messung sauerstoffhaltiger Substanzen beschreiben KORNEXL et al. (1999). Die Probe wird dabei bei einer Temperatur von 1400°C und in Gegenwart von Nickel-konditioniertem Graphit pyrolytisch zersetzt. Das entstehende

Kohlenmonoxid wird in einem konstanten Heliumstrom in die Ionenquelle des Massenspektrometers transportiert. Störende Begleitgase, wie etwa Stickstoff, werden vorher gaschromatografisch abgetrennt. Da die Messung einer Probe insgesamt nur 770 s dauert, erlaubt dieses Verfahren, gekoppelt mit einem Autosampler, einen sehr hohen Probendurchsatz. Nachteilig sind die durch den apparativen Aufwand entstehenden hohen Kosten.

4.2 Entwicklung einer eigenen Methode

In Anlehnung an die erwähnten Verfahren wurde eine Methode konzipiert, die speziell auf die Anforderungen und Voraussetzungen zugeschnitten ist, die sich bei den Sulfatsauerstoff-Untersuchungen an Wässern im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergaben. Aufgrund der großen Anzahl von Proben (ca. 400 Einzelbestimmungen) war die Erzielung eines hohen Probendurchsatzes ein wesentliches Kriterium bei der Methodenentwicklung. Dabei sollte der technische Aufwand möglichst gering gehalten werden und die Meßpräzision nicht schlechter als in den bisher üblichen Verfahren sein. Bei den untersuchten Wässern handelt es sich um Grund- und Oberflächenwässer, die aufgrund ihrer bergbaulichen Überprägung hohe Sulfatgehalte aufweisen. Deshalb bestand keine Notwendigkeit, das Verfahren an kleinste Probenmengen anzupassen. Vielmehr ergab sich die Möglichkeit, präparationstechnische Nachteile, die im einfachen Versuchsaufbau begründet sind, durch große Probenmengen zu kompensieren.

Aufgrund seiner Einfachheit entsprechen die von MAROWSKY (1969b) und O'NEIL et al. (1994) beschriebenen Methoden am besten den genannten Anforderungen und Vorgaben. Hinsichtlich Mischungsverhältnis, Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und Umarbeitungsprozedur sind bezüglich der genannten Verfahren Modifizierungen notwendig.

Generell ergeben sich bei der Entwicklung der Präparationsprozedur folgende Fragestellungen:

- Welcher Reaktionstemperatur und Reaktionszeit bedarf es, um eine vollständige Reduktion des $BaSO_4$ zu erreichen?
- Welches Mischungsverhältnis von $BaSO_4$ und Kohlenstoff muß verwendet werden, um einerseits eine vollständige Umsetzung des Sulfats und andererseits eine größtmögliche CO_2-Ausbeute zu gewährleisten?
- Existiert zwischen CO und CO_2 bei der gewählten Reaktionstemperatur hinsichtlich der Sauerstoffisotopenzusammensetzung ein Unterschied?
- Läßt sich dieser Gleichgewichtszustand durch Abschrecken der Ampulle im kalten Wasser einfrieren?

- Welche Rolle spielen mögliche Austauschreaktionen zwischen der heißen Quarzwand und CO bzw. CO_2 für die Isotopenzusammensetzung der Gase?
- Welchen Einfluß haben andere präparative Schritte, wie Probenvorbehandlung, Ausheizen und Art des verwendeten Kohlenstoffs, auf die Meßergebnisse?
- Welche Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse läßt sich mit der Methode erzielen?

4.2.1 Beschreibung der Methode

Zunächst sollen die Schritte des Verfahrens kurz beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten des Kapitels werden dann die einzelnen Schritte begründet und eingehender erläutert. 40 mg $BaSO_4$, dessen Herstellung bereits bei der Beschreibung der Methode zur $\delta^{34}S$-Bestimmung erläutert wurde, werden mit 5 mg hochreiner Kohle der Fa. HEKAtech in einem Achatmörser innigst vermischt. Die Mischung kann als ausreichend betrachtet werden, wenn sich ein feines, grauschwarzes Pulver gebildet hat, in dem absolut keine weißen Körnchen mehr vorhanden sind. Genau 35 mg dieses Probe-C-Gemisches werden in ein ca. 4 cm^2 großes Stück Molybdänfolie eingewickelt und in die Quarzampulle gebracht, die vor ihrer Verwendung vier Stunden lang bei 1100°C ausgeglüht wird. Die Verwendung der Mo-Folie dient der besseren Handhabbarkeit der Probe und hat keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Umständlicher ist die Verwendung von kleinen Quarzröhrchen oder Nickelkartuschen. Bei der Einwaage der Probe in diese Gefäße lassen sich aber die gleichen Meßergebnisse wie bei der Mo-Folie erzielen. Die Ampulle mit der Probe wird an eine Vakuumapparatur gehängt und 1h bei 550°C evakuiert. Erzeugt wird diese Temperatur durch einen Wickelofen, der über die Quarzampulle geschoben wird. Das Abschweißen erfolgt mittels einer Propan-Sauerstoff-Flamme immer so, daß die Ampulle eine Länge von exakt 10 cm hat. Anschließend wird die Ampulle in einen 1020°C heißen Muffelofen gelegt und dort für 15 min belassen. Nach dieser Zeit wird sie aus dem Ofen entfernt und sofort in einem großen Gefäß mit kaltem Wasser abgeschreckt. Die Umarbeitung der Probe an einer Vakuumapparatur erfolgt unmittelbar nach dem Abschrecken. Nach dem Öffnen der Ampulle wird das entstandene CO_2 nach mehrfacher kryogener Reinigung und Entfernen des CO in ein Probenröhrchen eingefroren und am Massenspektrometer gemessen. Die Zeiten zwischen Abschweißen und Reaktion bzw. kryogener Reinigung und Messung besitzen keine Relevanz für das Meßergebnis. Essentiell ist aber das sofortige Abschrecken und Umarbeiten der Probe nach der Reaktion.

4.2.2 Abhängigkeit der Umsetzung von Temperatur und Druck

Alle in diesem Kapitel benannten Autoren gehen davon aus, daß eine vollständige Umsetzung des $BaSO_4$ erst ab einer Temperatur von 1000°C möglich ist. Deshalb wird die Reaktion bei 1020°C durchgeführt. Ab einer Reaktionszeit von 10 min stellen sich bei den Versuchen stabile Meßwerte ein. Dies entspricht den Angaben von RAFTER (1967) und SHAKUR (1982). Um eine vollständige Reaktion sicherzustellen, wird die Umsetzungsdauer auf 15 min festgelegt.

Da die Reaktion in einer abgeschlossenen Quarzampulle abläuft, stehen die entstehenden Gase und verbleibenden Feststoffe in einem kleinen definierten Volumen ständig in Kontakt. Deswegen muß bei der Ermittlung des optimalen Mischungsverhältnisses $BaSO_4$: C nicht nur die Reaktion nach Gl. 4-1 sondern auch die bei hohen Temperaturen stattfindende Disproportionierungsreaktion $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ (BOUDOUARD-Gleichgewicht) berücksichtigt werden. Die Lage dieses Gleichgewichts ist stark temperatur- und druckabhängig. Um seine genaue Lage beurteilen zu können, müssen aber neben der definierten Reaktionstemperatur auch die in der Ampulle herrschenden Druckverhältnisse bekannt sein. Da die Ampullen immer auf eine gleiche Länge abgeschweißt werden, ist das Reaktionsvolumen als konstant zu betrachten. Zur Berechnung des Druckes wird die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung für reale Gase (Gl. 4-2) verwendet.

$$P = \sum p_j = \sum \left(\frac{n_j RT}{V - n_j b_j} - \frac{n_j^2 a_j}{V^2} \right) \quad \text{Gl. 4-2}$$

P: Gesamtdruck in der Ampulle
p_j: Partialdrücke CO, CO_2
n_j: Stoffmenge CO, CO_2
V: Ampullenvolumen *($4.1 * 10^{-6}\ m^3$)*
R: Gaskonstante
a_j, b_j: VAN DER WAALSsche Konstanten CO, CO_2 *($a\text{-}CO_2 = 36.4$, $a\text{-}CO = 15.1\ 10^{-2}\ m^6\ Pa\ mol^{-2}$; $b\text{-}CO_2 = 42.7$, $b\text{-}CO = 39.9\ 10^{-6}\ m^3\ mol^{-1}$)*

Bei der Berechnung wird von einem Ampullenvolumen von 4.1 ml und einer $BaSO_4$-Einwaage von 31.1 mg ausgegangen. Diese Probenmenge erweist sich als zweckmäßig, da aus ihr nach Abschluß der Präparationsprozedur eine optimale Gasmenge für die Messung am Massenspektrometer hervorgeht. Bei vollständiger Umsetzung des $BaSO_4$ zu CO_2 bildet sich im Reaktionsgefäß eine Gasmenge von 0.265mmol, die bei Reaktionstemperatur einen Druck von 6.9 atm erzeugt. Betrachtet man das andere theoretische Extrem der vollständigen Umsetzung zu Kohlenmonoxid ergibt sich die doppelte Gasmenge und ein Druck von 13.6 atm. Bei 20°C stellt sich für reines CO_2 ein Druck von 1.6 atm und für reines CO ein Druck von 3.1 atm ein. Der tatsächliche Druck ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke von CO und CO_2 und liegt, entsprechend den Extremwertberechnungen, zwischen 6.9 und 13.6 atm. Abb. 4-1 zeigt die Abhängigkeit des Gasdruckes in der Ampulle vom Anteil des CO_2 am Gasgemisch.

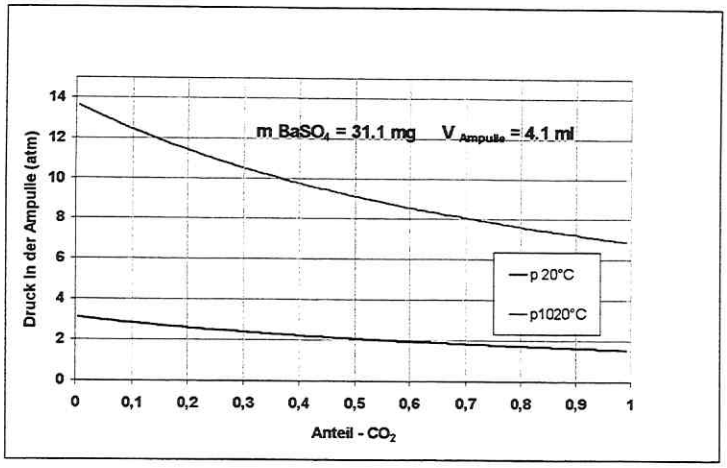

Abb. 4-1: Abhängigkeit des sich im Reaktionsgefäß einstellenden Druckes vom Anteil des CO_2 am Gasgemisch CO-CO_2

Unter Verwendung des ermittelten Druckbereiches und der Reaktionstemperatur kann die Gleichgewichtskonstante des BOUDOUARD-Gleichgewichts für die Reaktionsbedingungen bestimmt und damit die Anteile von CO und CO_2 an der Gasphase berechnet werden. Dies geschieht auf Grundlage der GIBBS-HELMHOLTZschen-Gleichung (Gl. 4-3).

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_R H_{298}^0 - T\Delta_R S_{298}^0 - \int_{298}^{T}\int \Delta_R C_p d\ln T dT \qquad \text{Gl. 4-3}$$

$\Delta_R G^0_T$: molare freie Reaktionsenthalpie
H^0_{298}: molare Bildungsenthalpie
S^0_{298}: molare Entropie
C_p: molare Wärmekapazität
T: Temperatur

Die molare freie Standardreaktionsenthalpie ist mit der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion gemäß Gleichung 4-4 verknüpft.

$$\ln K_x = -\frac{\Delta_R G^0}{RT} \qquad \text{Gl. 4-4}$$

K_x: Gleichgewichtskonstante
R: Gaskonstante

Durch Kombination der Gleichungen 4-3 und 4-4 kann die Gleichgewichtskonstante für Normdruck ermittelt werden. Die molaren Größen für CO und CO_2 sind in den meisten Standardlehrbüchern der anorganischen Chemie tabelliert. Die Berechnung des Doppelintegrals in Gleichung 4-3 erfolgt nach der zweiten ULICHschen Näherung, die davon ausgeht, daß $\Delta_R C_p$ als konstant zu betrachten ist. Aus der Gleichgewichtskonstanten lassen sich die Anteile von CO und CO_2 am Gasgemisch über folgende Formel berechnen:

$$K_x = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}^2} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Aus den Beziehungen $n_{CO2} = n_0 y$, $n_{CO} = n_0 (1\text{-}0.5y)$ und $x_i = n_i / n_{gesamt}$ ergibt sich

$$K_x = \frac{2y(2+y)}{(2-y)^2} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Das Auflösen dieser quadratischen Gleichung ermöglicht letztendlich die Bestimmung der Molenbrüche von CO und CO_2. Abb. 4-2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Molenbrüche bei 1 atm. Man erkennt, daß unterhalb 500°C ausschließlich CO_2 im System vorhanden ist. Bei der Reaktionstemperatur von 1020°C enthält das Gasgemisch jedoch nur noch 7% CO_2.

Da die Drucke in der Ampulle bei Reaktionstemperatur weit über Normdruck liegen, macht sich eine Druckkorrektur der Gleichgewichtskonstanten erforderlich. Dies erfolgt über eine einfache Berechnung entsprechend Gleichung 4-7.

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta n}{p} \qquad \text{bzw. integriert} \qquad \ln K_{x_{(p)}} - \ln K_{x_{(p0)}} = -\Delta n \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 4-7}$$

Wie aus Abb. 4-2 ersichtlich ist, verschiebt sich bei steigendem Druck das Gleichgewicht auf die Seite des CO_2. Ausgehend von den oben berechneten maximalen und minimalen Gasmengen, die bei der vollständigen Umsetzung des $BaSO_4$ entstehen, muß der Anteil CO_2 bei Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts in einem Bereich von 17...24% liegen. Da einerseits die Lage des Gleichgewichts durch den Druck bestimmt wird, andererseits Verschiebungen der Gleichgewichtslage die Speziesverteilung im Gasgemisch und damit den Druck in der Ampulle verändern, kann die Bestimmung der tatsächlichen theoretischen CO_2-Ausbeute nur durch die Lösung eines Gleichungssystems erfolgen. Die Abhängigkeit des Drucks von der Gasmenge bzw. der Zusammensetzung des Gasgemisches wird durch Gleichung 4-2 beschrieben. Über Gleichung 4-7 läßt sich die Zusammensetzung der Gasphase in Abhängigkeit vom Druck ermitteln. Die Lösung des Gleichungssystems

ergibt, daß sich unter den gegebenen Voraussetzungen von Temperatur und Einwaage im Gleichgewichtszustand ein Druck in der Ampulle von 11.2 atm einstellt. Die CO_2-Ausbeute bei diesem Druck beträgt 22%, der CO-Anteil beträgt 78%. Um bei der Umsetzung der 31.1 mg $BaSO_4$ diese Gaszusammensetzung zu erreichen, benötigt man genau 5.2 mg Kohlenstoff. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen und der Annahme, daß sich zwischen CO und CO_2 ein Gleichgewicht einstellt, ist deswegen für die vollständige Reaktion ein Mischungsverhältnis $BaSO_4$: C von 6:1 anzuwenden.

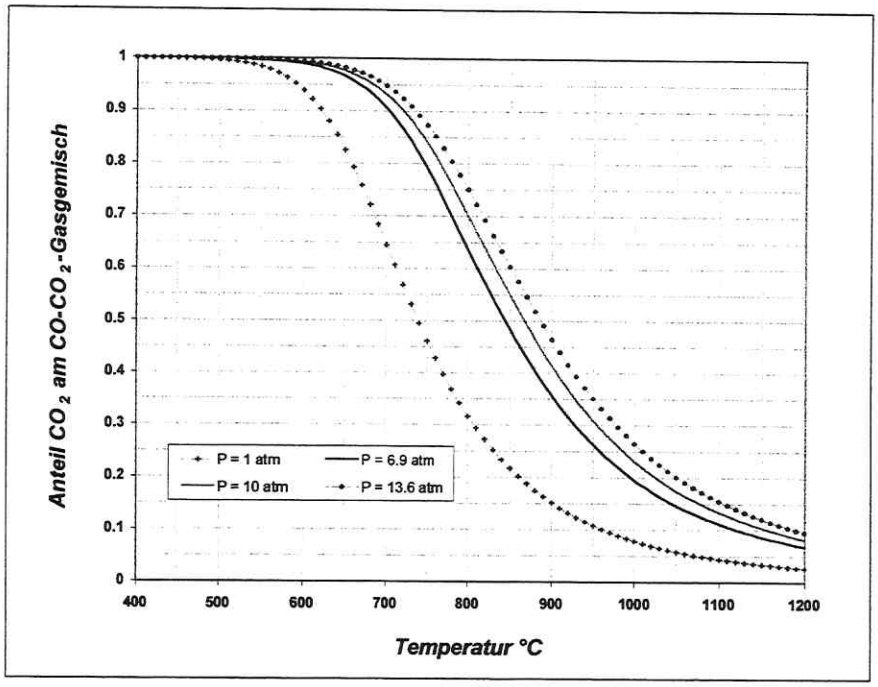

Abb. 4-2: Theoretische CO_2-Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drucken im Reaktionsgefäß

4.2.3 Experimentelle Optimierung der Versuchsparameter

4.2.3.1 Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die CO_2-Ausbeute

Die experimentelle Ermittlung des optimalen Mischungsverhältnisses wird mit zwei verschieden Kohlenstoffarten durchgeführt. Dabei handelt es sich einerseits um spektrografisch reines Graphitpulver, wie es bei allen im Abschnitt 4.1 genannten off-line-Verfahren verwendet wird, andererseits um hochreine Kohle der Fa. HEKAtech. Als Probenmaterial kommt in allen Versuchen der $BaSO_4$-Standard ‚N' zum Einsatz. Der $\delta^{18}O$-Wert dieses Standards wird in mehreren Labors mit 13.5...13.8‰ (VSMOW) bestimmt.

Betrachtet man zunächst die in Abb. 4-3 dargestellte experimentelle CO_2-Ausbeute bei einem variierenden Probe-Graphit-Verhältnis, stellt man fest, daß bei Kohlenstoffanteilen von 11% und darunter das Gasgemisch mehr als 90% CO_2 enthält. Dies widerspricht sowohl den

Berechnungen nach Gleichung 4-1 als auch der ermittelten Lage des BOUDOUARD-Gleichgewichts. Erst bei Mischungsanteilen von 25% und größer liegen die CO_2-Ausbeuten im thermodynamisch errechneten Bereich. Aus dieser Beobachtung kann man schließen, daß die eingesetzte Graphitmenge in der Reaktionszeit nicht vollständig zur Verfügung steht. Nach Beginn der Reaktion des reaktiven Anteils des Graphits mit der Probe wird zunächst entstehendes CO durch den noch vorhandenen Sulfatsauerstoff oxidiert, der freiwerdende Kohlenstoff beteiligt sich wieder an der Reduktion des $BaSO_4$. Der durch die begrenzte Reaktivität des Graphits hervorgerufene Kohlenstoffmangel verursacht, entsprechend dem Massenwirkunsgesetz, eine Verschiebung des CO-CO_2-Gleichgewichts auf die Seite des CO_2. Da aber das Verhältnis von Probe zu reaktivem Anteil des Kohlenstoffs unterstöchiometrisch ist, kann die Probe nicht vollständig umgesetzt werden. Abb. 4-4 zeigt einen Massenscan des Gasgemisches, das bei der Reaktion einer Mischung aus Standard N mit Graphit im Verhältnis von 8:1 entsteht. Neben den Hauptgasen CO_2 und CO erkennt man geringe Anteile von unerwünschtem SO_2.

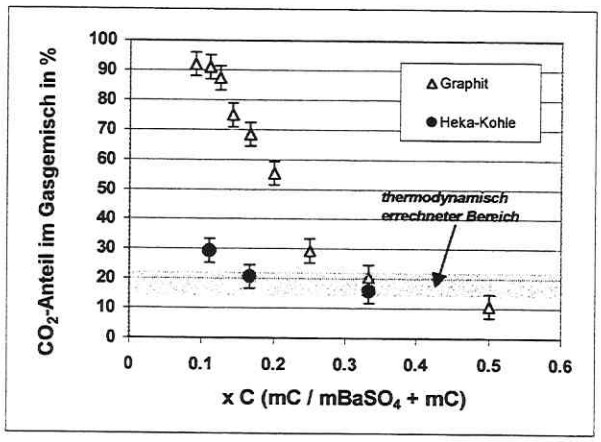

Abb. 4-3: Gemessene CO_2-Ausbeuten bei der Reaktion des Standards N mit zwei verschiedenen Kohlenstoffarten bei variierenden Mischungsverhältnissen

Im Gegensatz zum Graphit erweist sich die hochreine HEKAtech-Kohle als wesentlich reaktiver. Bei einem Mischungsverhältnis von 8:1 (xC=0.11) bewegt sich die gemessene CO_2-Ausbeute in einem Bereich von 30% (Abb. 4-3). Diese liegt damit geringfügig über dem thermodynamisch ermittelten Wert. Auch hier muß man davon ausgehen, daß die Probe nicht vollständig umgesetzt wird. Um ein Gemisch aus 70% CO und 30% CO_2 entstehen zu lassen, benötigt man für die vollständige Reaktion von 31.1 mg Probe ein Mischungsverhältnis $BaSO_4$: C von 6.35:1 (xC=0.14). Dieser stöchiometrische Kohlenstoffmangel verschiebt das Gleichgewicht zu einer geringfügig größeren CO_2-Ausbeute. Für die anderen getesteten Mischungsverhältnisse (5:1, xC=0.17; 2:1, xC=0.33) ist eine vollständige Umsetzung anzunehmen. Durch den stöchiometrischen Überschuß an Kohlenstoff wird die CO_2-Ausbeute aber negativ beeinflußt. Der in Abb. 4-5 dargestellte Massenscan des Gasgemisches aus der Reaktion des Standards N mit HEKAtech-Kohle (8:1) zeigt ein SO_2-freies Spektrum.

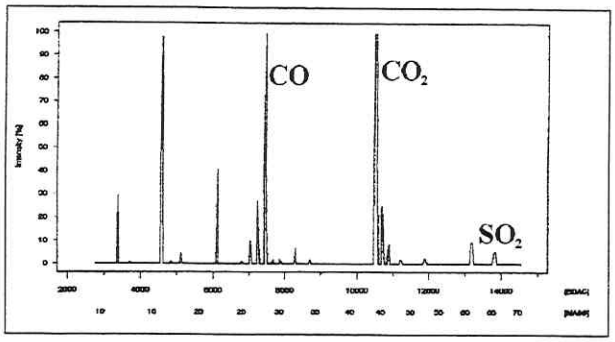

Abb. 4-4: Massenspektrum des Gasgemisches, das bei der Reaktion des Standards N mit Graphit (Verhältnis 8:1) entsteht

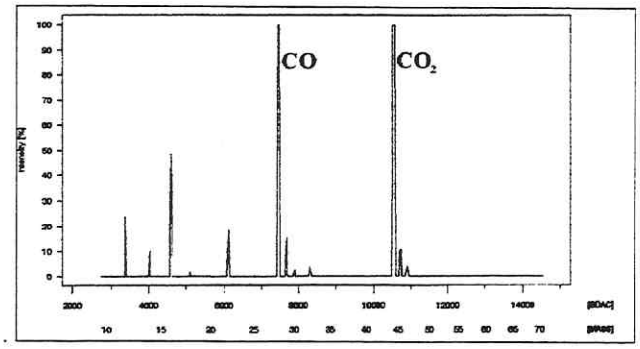

Abb. 4-5: Massenspektrum des Gasgemisches, das bei der Reaktion des Standards N mit HEKAtech-Kohle (Verhältnis 8:1) entsteht

4.2.3.2 Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die isotopische Zusammensetzung des CO_2

Nach O'NEIL et al. wirkt sich eine unterstöchiometrische Menge an Kohlenstoff und die damit verbundene unvollständige Umsetzung nicht auf den $\delta^{18}O$-Meßergebnis biogener Phosphate aus. Die in Abb. 4-6 dargestellten Meßwerte der $\delta^{18}O$-Werte des Standards N bei verschiedenen Mischungsverhältnissen zeigen im Gegensatz dazu für Graphit eine deutliche Abhängigkeit des Ergebnisses vom Kohlenstoffangebot. Mit steigendem Anteil von Kohlenstoff in der Mischung werden die Werte zunehmend leichter. Erst ab einem Kohlenstoffanteil von 25%, bei dem, wie oben gezeigt, die CO_2-Ausbeuten im theoretischen Bereich liegen, erreichen die Meßwerte den für Standard N durch verschiedenen Labors ermitteltem $\delta^{18}O$-Wert von 13.7‰ (VSMOW). Daß bei unvollständiger Umsetzung schwerere $\delta^{18}O$-Werte gemessen werden, berichtet auch MAROWSKY (1969a). Die unvollständige Umsetzung wird dort mit der zu geringen Reaktionstemperatur begründet. Diese Erscheinung widerspricht auf den ersten Blick den allgemeinen Gesetzen der isotopischen Fraktionierung. Danach würden Bindungen der leichteren Isotope aufgrund ihrer geringeren Dissoziationsenergie bevorzugt reagieren, das entstehende CO_2 hätte dann gegenüber dem $BaSO_4$ der Probe einen leichteren $\delta^{18}O$-Wert. Dies setzt aber voraus, daß man das gesamte

Volumen der Probenmischung als einheitlichen Reaktionsraum betrachtet, also eine ideale Mischung annimmt. Vielmehr besteht aber die Probe aufgrund der heterogenen Mischungsstruktur der beiden Feststoffe $BaSO_4$ und Kohlenstoff aus einer sehr großen Anzahl begrenzter Reaktionsräume. In den meisten dieser räumlich begrenzten Strukturen, die jeweils den $\delta^{18}O$-Wert der gesamten Probe repräsentieren, findet eine vollständige Umsetzung statt und das gebildete $CO\text{-}CO_2$-Gemisch hat den gleichen $\delta^{18}O$-Wert wie die Probe. Die durch Kohlenstoffmangel verursachte Oxidation des primär entstehenden Kohlenmonoxids bringt das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht und kann einen kinetischen Fraktionierungseffekt hervorrufen. Diese kinetische Fraktionierung bedingt wahrscheinlich die beobachteten schwereren $\delta^{18}O$-Werte des CO_2 aus der Reaktion der Probe mit Graphit bei Mischungen, die weniger als 25% C enthalten.

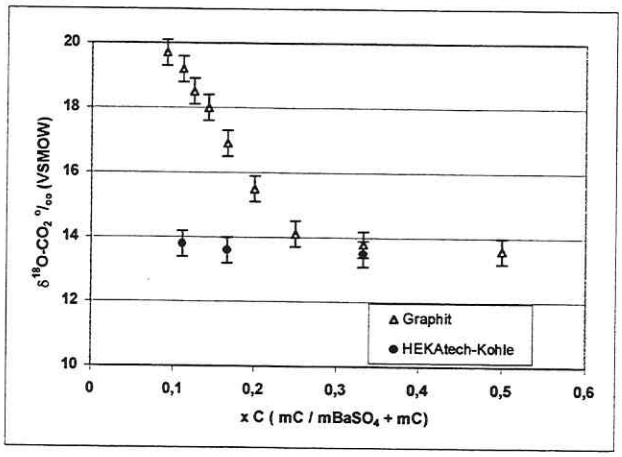

Abb. 4-6: $\delta^{18}O$-Meßwerte des CO_2 aus der Umsetzung des $BaSO_4$-Standards N mit Graphit und HEKAtech-Kohle bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Neben den $\delta^{18}O$-Werten werden die $\delta^{13}C$-Werte des CO_2 für Vergleichszwecke mitbestimmt. Anders als bei den Sauerstoffisotopen kann man beobachten, daß bei kleineren Kohlenstoffanteilen in der Mischung (<20% C) die Meßwerte einen konstanten Wert von -24.5‰ (PDB) einnehmen. Bei größeren Kohlenstoffzumischungen werden die Werte zunehmend schwerer und erreichen ab 25% C einen stabilen Endwert von -21‰ (PDB) (Abb. 4-7). Der Wert von -24.5‰ (PDB) entspricht dem tatsächlichen $\delta^{13}C$-Meßwert des eingesetzten Graphits. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die reaktiven Anteile des Graphits, die den $\delta^{13}C$-Wert des Gesamtgraphits repräsentieren, vollständig umgesetzt werden und daß dadurch keine kinetische Fraktionierung der Kohlenstoffisotope auftritt. Erst bei der unvollständigen Reaktion des reaktiven Graphitanteils treten Fraktionierungseffekte auf, wobei aber der konstante Wert bei C>25% ein isotopisches Gleichgewicht nahelegt.

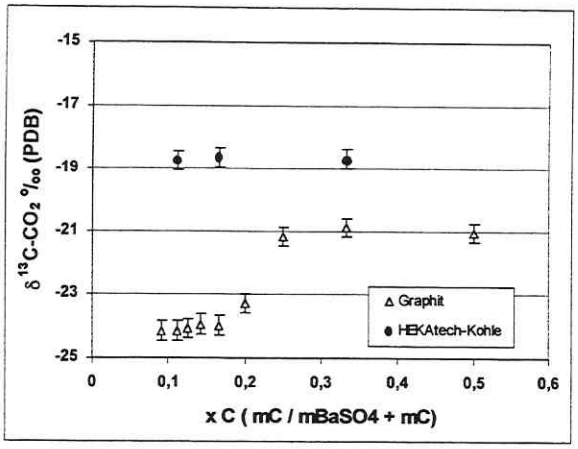

Abb. 4-7: $\delta^{13}C$-Meßwerte des CO_2 aus der Umsetzung des Standards N mit Graphit und HEKAtech-Kohle bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Beim Einsatz der reaktiveren HEKAtech-Kohle läßt sich weder eine Veränderung der $\delta^{18}O$- noch der $\delta^{13}C$-Werte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis beobachten (Abb. 4-6, 4-7). Die $\delta^{18}O$-Werte des gebildeten CO_2 entsprechen schon bei einem Kohlenstoffanteil von 11% denen des verwendeten Standards N. Mischungen mit höherem Kohlenstoffanteil liefern trotz größerem CO-Anteil im Gasgemisch die gleichen Meßwerte. Dies beweist, daß sich erstens zwischen CO und CO_2 bei Reaktionstemperatur keine meßbare isotopische Fraktionierung einstellt und zweitens sich diese Hochtemperaturverteilung der Isotope durch das Abschrecken der Ampulle im kalten Wasser bewahren läßt. Die Umsetzung von drei weiteren $BaSO_4$-Standards mit HEKAtech-Kohle im Mischungsverhältnis 8:1 (11% C) liefert $\delta^{18}O$-Werte für das CO_2, die den tatsächlichen Werten der Standards entsprechen (Tab. 4-1). Aus diesem Grund und wegen des höheren CO_2-Anteils im Gasgemisch wird das Mischungsverhältnisses 8:1, trotz einer unvollständigen Umsetzung des $BaSO_4$, in allen weiteren Umsetzungen verwendet.

Tab. 4-1: Vergleich der $\delta^{18}O$-Meßwerte verschiedener Labors für vier $BaSO_4$-Arbeitsstandards. Die Vergleichsbestimmung in den anderen Labors erfolgte nach der Methode von SHAKUR (1982) und MAYER (1992). Die Meßwerte sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben.

	Universität Lublin	GSF-Forschungs-zentrum Neuherberg	University of Calgary	diese Methode
Standard N	**13,5**	**13,7**	**13,8**	**13,8**
Fisher-$BaSO_4$	**11,6**	**12,1**	**12,0**	**12,0**
Atlantic Ocean	**9,9**		**9,6**	**9,7**
US-2	**-20,8**	**-19,3**	**-18,0**	**-19,5**

4.2.3.3 Untersuchungen zum Austausch des Gasgemisches mit Quarz

Eine mögliche Begleiterscheinung der $BaSO_4$-Umsetzung mit Kohlenstoff in einem Quarz-Reaktionsgefäß ist der Sauerstoffisotopenaustausch zwischen dem CO-CO_2-Gemisch und der heißen Quarzwand. Erstmals untersucht wird dieses Phänomen von SAKAI & KROUSE (1971). Die Autoren zeigen, daß einzig der Austausch CO-SiO_2 eine meßbare Relevanz besitzt und daß der CO_2-SiO_2-Austausch vernachlässigbar gering ist. Nach einstündiger Reaktionszeit bei einer Temperatur von 1000°C sind beim Kohlenmonoxid, in Abhängigkeit vom verwendeten Quarz, Differenzen im $\delta^{18}O$-Wert von -0.5...+6.0‰ zu beobachten. Leider machen die Autoren keine Angaben über Austauschfläche und eingesetzte Gasmenge, so daß eine Quantifizierung des Austausches nicht erfolgen kann.

Genauere Untersuchungen werden von STOLPER & EPSTEIN (1991) vorgestellt. In Quarzampullen, die etwa die gleiche Größe wie die hier verwendeten Ampullen haben, werden 0.05mmol CO_2 abgeschweißt. Nach 1h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 850°C hat sich der $\delta^{18}O$-Wert des CO_2 um -2.4‰ verändert. Nach 21 Tagen beträgt die Änderung -18‰. Die Autoren gehen davon aus, daß sich zwischen der inneren Oberfläche der Ampulle und dem Gas schnell ein isotopisches Gleichgewicht einstellt ($1000\ln\alpha$ CO_2-SiO_2 = 2.88). Die weitere Änderung des $\delta^{18}O$-Wertes wird durch diffusiven Transport der CO_2-Moleküle in das Quarzgitter und den damit verbundenen Sauerstoffisotopenaustausch verursacht. Weiterhin zeigen die Autoren, daß bei zunehmender Reaktionstemperatur die Gleichgewichts-fraktionierung zwischen CO_2 und Quarz geringer wird. Bei 1020°C verringert sich $1000\ln\alpha$ CO_2-SiO_2 auf einen Wert von 2.1. Die diffusive Fraktionierung wird allerdings bei höheren Temperaturen beschleunigt.

O'NEIL et al. (1994) beschreiben ebenfalls Versuche zum Gas-Quarz-Austausch. Untersucht wird die Entwicklung des $\delta^{18}O$-Wertes einer vergleichsweise geringen Menge CO_2 (0.02mmol), die in einer Quarzampulle bei 1200°C belassen wird. Nach nur 8 min läßt sich eine Änderung des $\delta^{18}O$-Wertes (CO_2) von -2.8‰ beobachten (Δ–$\delta^{18}O$ CO_2-SiO_2 = +25‰). Für geringere Δ-Werte (Δ–$\delta^{18}O$ CO_2-SiO_2 = -4.8‰) beträgt die Änderung nur +0.4‰.

Da die Reaktionstemperatur der hier beschriebenen Methode gegenüber den Versuchen von O'NEIL et al. (1994) wesentlich geringer ist, wird der Effekt der diffusiven Fraktionierung weniger zum Tragen kommen. Außerdem ist das Verhältnis von innerer Quarzoberfläche zu Gasmenge aufgrund der hohen Gasdrücke sehr klein, so daß Gleichgewichtsfraktionierungs-effekte am CO_2 nur sehr schwer nachweisbar sind. Aufgrund dieser Tatsachen ist davon auszugehen, daß der Austausch des Gasgemisches mit der Quarzwand keinen entscheidenden Einfluß auf das Meßergebnis hat.

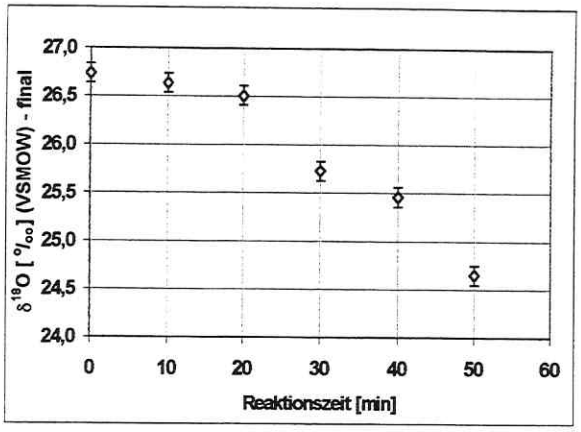

Abb. 4-8: Abhängigkeit des $\delta^{18}O$-Wertes des CO_2 von der Reaktionszeit eines CO-CO_2-Gemisches mit der Wand der Quarzampulle bei 1020°C. Die innere Oberfläche der Ampulle beträgt 22cm^2, die Gasmenge 0.25mmol CO_2

Zum Test dieser Aussage werden je 0.25mmol CO_2 mit bekanntem $\delta^{18}O$-Wert in 10 cm lange Ampullen abgeschweißt und unterschiedlich lange bei 1020°C im Muffelofen belassen. Damit reale Reaktionsbedingungen simuliert werden können, d.h., der Austausch CO-SiO_2 in die Betrachtung mit einbezogen werden kann, muß ein Gasgemisch erzeugt werden, das in etwa die bei der $BaSO_4$-Umsetzung entstehende Zusammensetzung hat. Dafür werden vor dem Abschweißen 5 mg HEKAtech-Kohle in jede Ampulle eingewogen. Der Kohlenstoff ermöglicht bei hohen Temperaturen die teilweise Reduktion des CO_2 zu CO. Die Meßergebnisse der $\delta^{18}O$-Werte des CO_2 sind in Abb. 4-8 dargestellt. Man erkennt, daß sich bis zu einer Reaktionszeit von 20 min der $\delta^{18}O$-Wert nur im Bereich des Meßfehlers ändert. Ab 30 min ist eine deutliche Werteverschiebung festzustellen, die nach 50 min ein Ausmaß von -2.1‰ erreicht. Bei einer Reaktionszeit von 15 min und einem Δ–Wert(CO_2-SiO_2) von +17.2‰ beträgt die Änderung des $\delta^{18}O$-Wertes -0.15‰. Da die Δ–Werte(CO_2-SiO_2) für die meisten Proben wesentlich geringer sind, wird sich der Austausch SiO_2-CO/CO_2 meßtechnisch nicht mehr auflösen lassen und kann somit vernachlässigt werden.

4.2.3.4 Einfluß probenvorbereitender Schritte auf das Meßergebnis

Vor dem Abschweißen der Ampullen werden diese bei einer Temperatur von 550°C eine Stunde lang evakuiert. Dieser Schritt ist notwendig, um am Kohlenstoff adsorptiv gebundene sauerstoffhaltige Komponenten, insbesondere Wasser, zu entfernen. Abb. 4-9 zeigt deutlich die Relevanz dieses Schrittes für das $\delta^{18}O$-Meßergebnis. Mit abnehmender Ausheiztemperatur werden die $\delta^{18}O$-Werte zunehmend leichter. Zwischen 500°C und 20°C ergibt sich eine Meßwertverschiebung von -1‰. Diese Differenz wird durch den Beitrag leichteren Sauerstoffs aus dem adsorptiv gebundenen Wasser hervorgerufen.

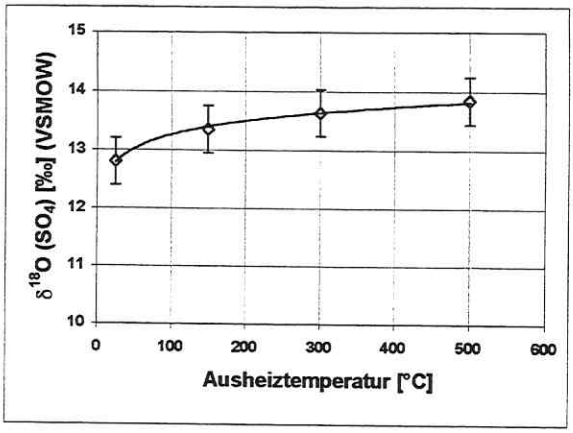

Abb. 4-9: Abhängigkeit des $\delta^{18}O$-Meßergebnisses von der Ausheiztemperatur bei der Evakuierung der Ampulle. Für die Versuche wird $BaSO_4$-Standard N und HEKAtech-Kohle verwendet

4.2.4 Meßgenauigkeit und Aufwand der Methode

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bzw. den Meßfehler der Methode machen zu können, erfolgt die mehrfache Umsetzung von vier verschieden Arbeitsstandards. Tab. 4-2 zeigt die jeweilige Anzahl der Umsetzungen, die berechneten Mittelwerte und die Standardabweichung.

Tab. 4-2: Standardabweichungen und Mittelwerte für die Mehrfachbestimmungen der vier verschiedenen Arbeitsstandards

	Standard N	Fisher-$BaSO_4$	US-2	Atlantic Ocean-$BaSO_4$
arithmetisches Mittel ‰ (VSMOW)	**13.83**	**12.00**	**-19.48**	**9.86**
Standard-abweichung ‰	**0.17**	**0.18**	**0.21**	**0.18**
Anzahl der Umsetzungen	**41**	**7**	**10**	**15**

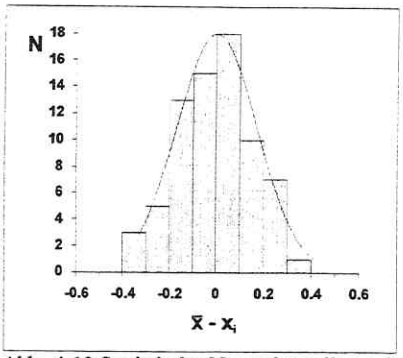

Abb. 4-10:Statistische Normalverteilung der Differenzen von Standardmeßwert und jeweiligem Standardmittelwert für die bei der Methodenentwicklung eingesetzten Arbeitsstandards.

Zur Festlegung des Meßfehlers werden die Differenzen der Meßwerte und der jeweils dazugehörigen Mittelwerte ($x_{Mittel} - x_i = \Delta x_i$) aller vier Arbeitsstandards in einer Häufigkeitsverteilung zusammengefaßt. Aus Abb. 4-10 erkennt man sofort, daß die Meßfehler annähernd einer Normalverteilung gehorchen. Die Standardabweichung (σ) der Meßfehler beträgt 0.18. Alle Werte befinden sich innerhalb eines Bereiches, der durch x_{Mittel} ± 0.4 oder ±2.22 σ beschrieben wird. Bei der Angabe des $\delta^{18}O$-Meßwertes einer beliebigen $BaSO_4$-Probe liegt dieser also, entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der Normalverteilung, mit 97.4%iger Wahrscheinlichkeit in einem Bereich, der durch den tatsächlichen $\delta^{18}O$-Wert ±0.4‰ aufgespannt wird. Die Genauigkeit von ±0.4‰ für diese Methode entspricht den in der Literatur beschriebenen Genauigkeiten für andere Verfahren zur $\delta^{18}O$-Bestimmung von $BaSO_4$ (Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Meßgenauigkeiten von Verfahren zur $\delta^{18}O$-Bestimmung an $BaSO_4$

Autor	Genauigkeit [‰]
MAROWSKY (1969b)	±0.4
MAYER (1992)	±0.5
KORNEXL (1999)	±0.5
RAFTER (1967)	±0.3
LLOYD (1968)	±0.2

Der Zeitaufwand der gesamten Präparations- und Meßprozedur des hier beschriebenen Verfahrens ist geringer als bei allen anderen in diesem Kapitel genannten off-line-Methoden. Die durchschnittliche Präparationszeit für eine Probe beträgt, ohne massenspektrometrische Messung, etwa 20min. Die Ermittlung dieser Zeit erfolgt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß erstens die Evakuierung von vier Ampullen gleichzeitig möglich ist und zweitens die Evakuierung, die Reaktion und die Umarbeitung räumlich getrennt und damit für verschiedene Proben parallel durchgeführt werden kann. Im Vergleich dazu benötigt man für eine Probe, die nach dem Verfahren von SHAKUR (1982) präpariert wird, durchschnittlich 50min.

5 Hydrochemische Charakterisierung der Grund- und Oberflächenwässer aus den Untersuchungsgebieten

5.1 Qualität der Analysenergebnisse

Um die Verläßlichkeit und Qualität der Analysendaten einschätzen zu können, wurden für insgesamt 186 hydrochemische Vollanalysen von Grund- und Oberflächenwasserproben der Untersuchungsgebiete die Ionenbilanzfehler bestimmt. Die Berechnung des prozentualen Fehlers erfolgte mittels Gleichung 5-1.

$$\Delta Q(\%) = \frac{\sum C_{eq} Kat - \sum C_{eq} An}{\frac{1}{2}\left(\sum C_{eq} Kat + \sum C_{eq} An\right)} * 100 \qquad \text{Gl. 5-1}$$

$\Delta Q(\%)$: prozentualer Ionenbilanzfehler
$C_{eq}Kat$: Äquivalentkonzentration Kationen
$C_{eq}An$: Äquivalentkonzentration Anionen

Der Meßfehler bei der Bestimmung der einzelnen Hauptionen beträgt ±5%. Im ungünstigsten Fall, d.h., bei einer 5%igen Überbestimmung aller Kationen und 5%igen Unterbestimmung aller Anionen, oder umgekehrt, kann sich die Ionenbilanzabweichung zu ±10% aufsummieren. DOHRMANN (1999) zeigt, daß vor allem bei hochmineralisierten, sauren Wässern wesentlich höhere Ionenbilanzfehler zu beobachten sind. Diese hohen, über den normalen Meßfehler hinausgehenden Abweichungen können einerseits durch Matrixeffekte bei der eigentlichen Bestimmung verursacht sein, andererseits haben zeitabhängige hydrochemische Veränderungen der Probe nach der Probenahme einen wesentlichen Einfluß auf das Meßergebnis. Insbesondere die Volatisierung gelöster Gase und der Einfluß von hinzutretendem Luftsauerstoff und damit verbundene Ausfällungen können die hydrochemische Zusammensetzung der Probe verschieben. Da die Bestimmung der einzelnen Bestandteile niemals simultan sondern, meßtechnisch bedingt, zeitlich versetzt erfolgt, beschreibt der Meßwert nur den für den unmittelbaren Meßzeitpunkt gültigen Zustand eines Parameters. Die Bilanzierung der zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessenen ionaren Bestandteile der Probe kann aus diesem Grunde erhebliche Abweichungen ergeben.

Abb. 5-1 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Ionenbilanzfehler der hydrochemischen Vollanalysen. Da die Fehler annähernd einer Normalverteilung entsprechen, ist davon auszugehen, daß keine Systematik hinsichtlich der Über- bzw. Unterbestimmung ausgewählter Ionen vorliegt und daß sich die Abweichungen aus der Summe der zufälligen Meßfehler ergeben. Diese Aussage wird auch dadurch bestätigt, daß sich zwischen hydrochemischen Parametern, wie pH, Eh und elektrische Leitfähigkeit, bzw. Gehalten an

bestimmten gelösten Bestandteilen und den Ionenbilanzfehlern keine Korrelation feststellen läßt.

Für den überwiegenden Teil der Analysen (n=167) liegt der Ionenbilanzfehler im als Gütekriterium festgelegten Intervall von ±10%. Nur insgesamt 19 Analysen weisen einen größeren Fehler auf, wobei aber nur 4 Analysen außerhalb eines Bereiches von ±12% liegen. Für weiterführende Interpretationen sind die Meßergebnisse der Hauptkomponenten SO_4^{2-}, Ca^{2+}, $Fe^{2+,3+}$ bei diesen Analysen kritisch zu betrachten.

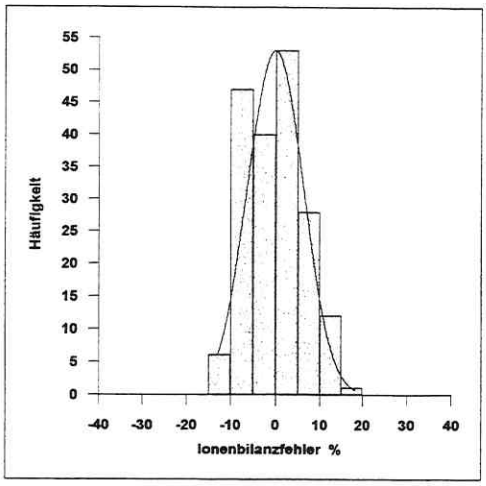

Abb. 5-1: Häufigkeitsverteilung der prozentualen Ionenbilanzfehler für 186 hydrochemische Vollanalysen von Grund- und Oberflächenwässern aus den Untersuchungsgebieten Cospuden und TRS111

5.2 Hydrochemie der Grund- und Oberflächenwässer des Untersuchungsgebietes Cospuden

5.2.1 Hydrochemische Typisierung der Wässer

5.2.1.1 Tertiäre und quartäre Grundwasserleiter

Um einen generellen Überblick darüber zu erhalten, inwieweit sich die gewachsenen Grundwasserleiter des Untersuchungsgebietes, bedingt durch unterschiedliches Ausmaß bergbaulicher Beeinflussung und atmosphärischer Deposition, voneinander unterscheiden, empfiehlt sich eine vom Speichergestein unabhängige Typisierung der Wässer anhand ihrer gelösten Hauptbestandteile. Diese Typisierung erfolgt nach einem von FURTAK & LANGGUTH (1967) vorgeschlagenen Verfahren. Die relativen Anteile der Hauptkomponenten werden in

einem PIPER-Diagramm aufgetragenen (Abb. 5-2). Die Lage der Punkte in durch FURTAK & LANGGUTH (1967) definierten typcharakterisierenden Feldern dieses Diagramms erlaubt die Zuordnung der Wässer zu bestimmten hydrochemischen Typen.

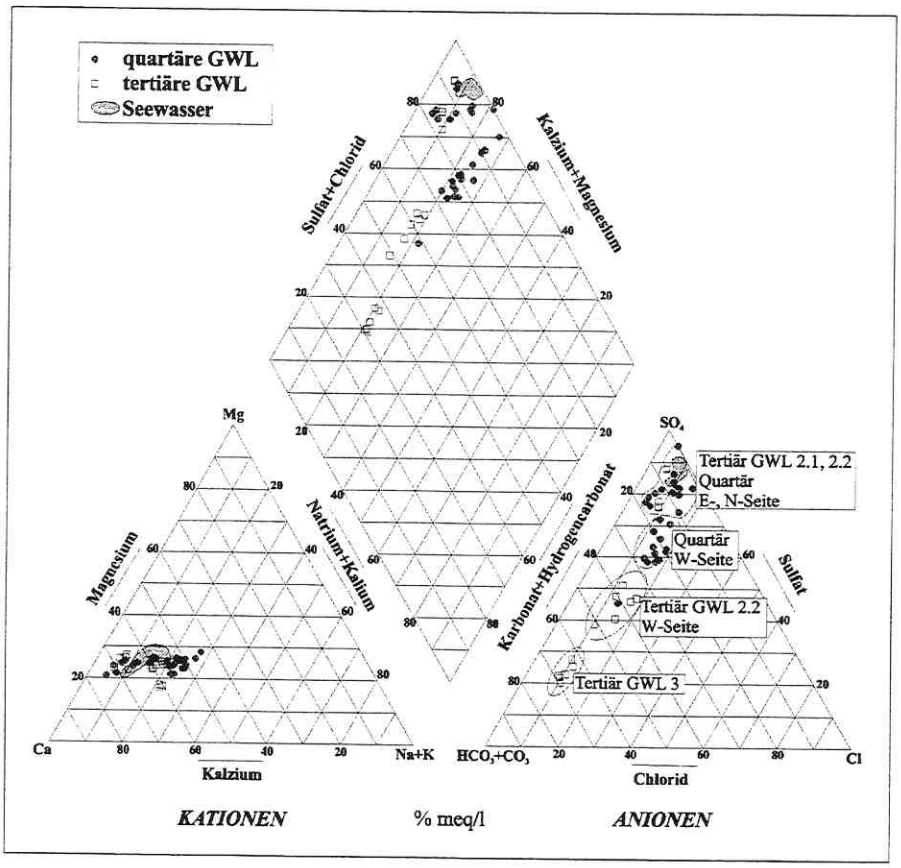

Abb. 5-2: PIPER-Diagramm für Wasserproben aus quartären und tertiären Grundwasserleitern des Untersuchungsgebietes Cospuden. Zum Vergleich sind Seewasserproben des Cospudener Sees aufgetragen.

Entsprechend diesem Zuordnungsprinzip liegen die quartären Grundwässer des nördlichen und westlichen Anstroms des Cospudener Sees im Bereich des erdalkalisch-sulfatischen Wassertyps. Bei allen übrigen quartären Grundwasserproben handelt es sich um erdalkalisch-sulfatische Wässer mit höherem Alkaligehalt. Alle tertiären Grundwässer entsprechen normal erdalkalischen Wässern. Die Zuordnung zu verschiedenen Typen ergibt sich aus der variierenden Anionenverteilung. Flachere tertiäre GWL (GWL 2.1, 2.2) an der Ostseite des Cospudener Sees sind als sulfatisch, flachere tertiäre GWL (GWL 2.2) an der Westseite des Sees als hydrogenkarbonatisch-sulfatisch und alle tiefen tertiären GWL (GWL 3) als hydrogenkarbonatisch zu bezeichnen.

Hinsichtlich der relativen Kationenzusammensetzung lassen sich für die Grundwasserproben aus allen gewachsenen Grundwasserleitern keine wesentlichen Differenzen feststellen. Die gleiche Aussage trifft auch für die relativen Chloridanteile zu. Da alle anderen Anionenspezies nicht oder nur in Spuren vorhanden sind, wirkt demzufolge nur das variierende HCO_3^-/SO_4^{2-}-Verhältnis Typ-bestimmend. Dieses Verhältnis und damit die Lage der Wasseranalysen im Anionen-Dreieck des PIPER-Diagramms kann unter den konkreten Bedingungen des Cospudener Untersuchungsgebietes als Hilfsmittel für eine grobe Abschätzung des Ausmaßes der anthropogenen (atmosphärischen und bergbaulichen) Belastung der gewachsenen Grundwasserleiter herangezogen werden. Alle quartären und flachen tertiären GWL der Ost- und Nordseite des Cospudener Sees lassen aufgrund ihres dominanten Sulfatanteils eine stärkere anthropogene Belastung vermuten. Eine geringere Belastung läßt sich bei den westlichen quartären GWL erkennen. Durch Anbindung dieser GWL an die Weiße Elster erweitert sich deren Einzugsgebiet auf Areale mit geringerer atmosphärischer Sulfatdeposition und Bereiche ohne bergbauliche Veränderung. Gleiches gilt für die flachen tertiären GWL der Westseite des Cospudener Sees. Keine anthropogene Sulfatbelastung ist bei den tiefen tertiären Grundwässern des GWL 3 zu vermuten, da dort der Sulfatanteil gegenüber dem Hydrogenkarbonatanteil nur eine untergeordnete Rolle spielt (Abb. 5-2).

5.2.1.2 Grund-, Poren- und Oberflächenwässer der Kippe Cospuden/Zwenkau

Da sich die hydrochemische Zusammensetzung der Kippenwässer wesentlich von der der quartären und tertiären Wässer unterscheidet, ist es wenig sinnvoll, die im vorangegangenen Abschnitt vorgenommene Typisierung auf die Kippe zu übertragen. Würde man diese Typisierung anwenden, erhielte man lediglich die Aussage, daß alle Kippenwässer dem erdalkalisch-sulfatischen Wassertyp zugehörig sind. Um eine genauere Differenzierung zu erreichen, macht es sich erforderlich, das PIPER-Diagramm dahingehend zu modifizieren, daß der für die Reaktionsraumzuordnung wesentliche Eisengehalt mit in die Betrachtung einbezogen wird. Dies geschieht dadurch, daß bei der Berechnung der Punktlagen die Eisengehalte anstelle der für Kippenwässer wenig relevanten Alkalien verwendet werden. Ein modifiziertes PIPER-Diagramm, in dem alle Kippenwasserproben aufgetragen sind, zeigt Abb. 5-3.

Die relativen Chloridanteile sind, wie auch bei den gewachsenen Grundwasserleitern, konstant. Die Variabilität in der Anionenzusammensetzung wird durch ein schwankendes HCO_3^-/SO_4^{2-}-Verhältnis hervorgerufen. Für saure Wässer der FBK und alle Oberflächenwässer liegen die Punkte, durch völliges Fehlen der HCO_3^--Komponente, auf dem Sulfatendpunkt des Anionendreiecks. Alle anderen Proben sind zwar Sulfat-dominiert, variieren aber dennoch in den HCO_3^--Anteilen.

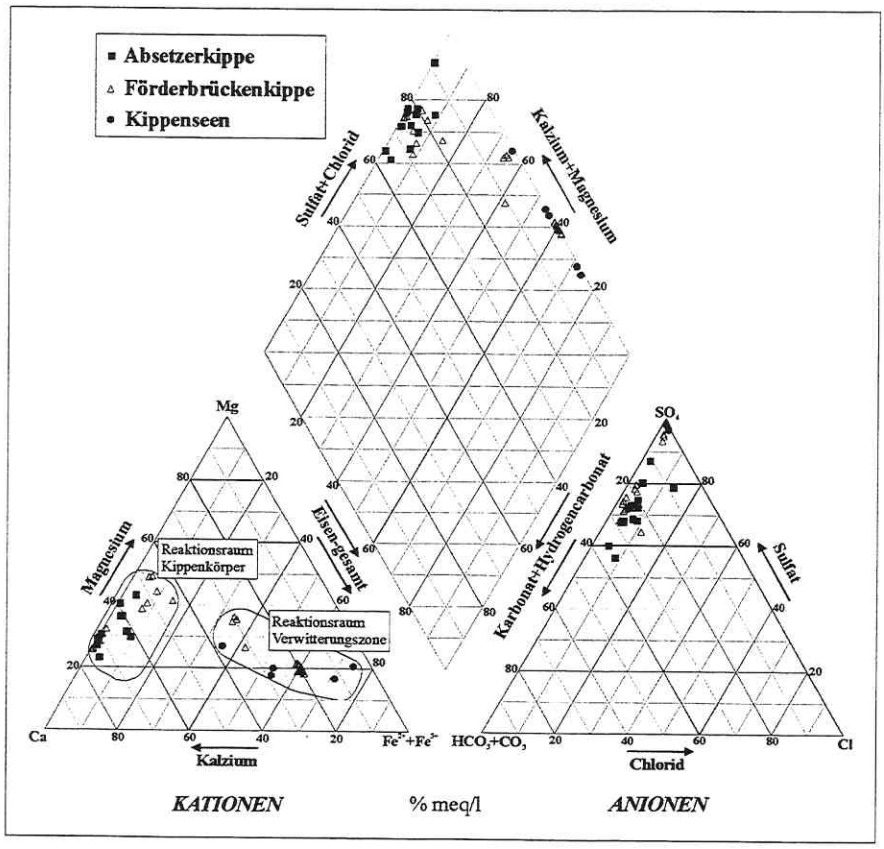

Abb. 5-3: Modifiziertes PIPER-Diagramm für Grund- bzw. Porenwässer aus Absetzer- und Förderbrückenkippe Cospuden/Zwenkau und Oberflächenwässer (Kippenseen) der Kippe Zwenkau.

Die Darstellung der relativen Kationenanteile läßt deutlich eine Zweiteilung der Kippenwasserproben erkennen. Der eine Bereich, dem alle ASK-Proben und Teile der FBK-Proben angehören, wird charakterisiert durch niedrige Fe-Anteile und ein geringfügig variierendes Ca/Mg-Verhältnis. Alle anderen FBK-Proben und die Oberflächenwasserproben gruppieren sich zu einem Bereich, der ein konstantes Ca/Mg-Verhältnis und mittlere bis sehr hohe Fe-Anteile aufweist. DOHRMANN (1999) beschreibt für Kippen zwei geohydrochemisch unterschiedliche Reaktionsräume. Die sich im Kationendreieck des PIPER-Diagramms abzeichnenden Gruppierungen entsprechen diesen Reaktionsräumen, wobei niedrige Fe-Anteile den Reaktionsraum Kippenkörper, hohe Fe-Anteile den Reaktionsraum Verwitterungszone repräsentieren. Obwohl sich die Reaktionsraumdefinition nur auf Grund- und Porenwässer in der Kippe bezieht, können die Oberflächenwässer dem Reaktionsraum Verwitterungszone zugeordnet werden. Diese Wässer entstammen auf der Oberfläche einer FBK befindlichen Kippenseen und werden somit hydrochemisch durch stoffliche Austauschprozesse mit der Verwitterungszone der FBK geprägt. Nach WISOTZKI (1994)

besteht zwischen dem relativen Fe-Anteil und der Menge der Pyritoxidationsprodukte im Sediment eine positive Korrelation. Diese Aussage kann hier nur eingeschränkt angewendet werden, da sie die den hydraulisch und hydrochemisch instationären Zustand der Kippe nicht berücksichtigt.

5.2.1.3 Seewasser des Cospudener Sees

Die relativen Kationen- und Anionenanteile in den Seewasserproben des Cospudener Sees sind in Abb. 5-2 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Analysenpunkte auf einen sehr engen Bereich begrenzt sind, daß also weder jahreszeitliche noch vertikale Schwankungen, noch die verstärkte Fremdflutung die relative hydrochemische Zusammensetzung beeinflussen. Das Cospudener Seewasser entspricht durch seine bergbauliche Überprägung einem erdalkalisch, stark Sulfat-dominierten Wassertyp.

5.2.2 Variabilität der Elementgehalte in Grund-, Kippen- und Seewässern

Um die Variabilität der Gehalte an den gelösten Bestandteilen in Wässern des Sees, der Absetzerkippe, der Förderbrückenkippe, der quartären und der tertiären Grundwasserleiter zu erfassen, wurden die hydrochemischen Analysen jedes dieser Kompartimente zusammengefaßt und deskriptiv-statistisch ausgewertet. Für die Darstellung der Auswertungsergebnisse eignen sich am besten Box-Whisker-Plots. Abb. 5-4 zeigt die Box-Whisker-Plots für die hydrochemischen Parameter pH-Wert, Redoxpotential und gelöste Hauptbestandteile. Für jede Kompartiment-Parameter-Kombination sind Median, Minimum, Maximum, unteres Quartil und oberes Quartil dargestellt. In der Box liegen demzufolge 50% der Meßwerte, 25% der Werte liegen unterhalb der Boxunterkante, 50% unterhalb des Medians und 75% unterhalb der Boxoberkante.

Die geringste Variabilität der Parameter läßt sich bei Seewasserproben erkennen. Vertikale Profildifferenzen und die verstärkte Fremdflutung beeinflussen die Stoffgehalte des Seewassers nur in geringem Ausmaß. Ausgenommen von dieser Aussage sind die pH-Werte. Sowohl die Veränderlichkeit des pH-Wertes im Tiefenprofil als auch der pH-Sprung nach Beginn der verstärkten Fremdflutung erzeugen eine pH-Spannweite von 4 Einheiten, die damit die größte von allen Kompartimenten des Cospudener Untersuchungsgebietes darstellt.

Für die Absetzer- und Förderbrückenkippe läßt sich feststellen, daß bei den Na^+-, K^+- , Ca^{++}- und Mg^{2+}-Gehalten keine markanten Unterschiede hinsichtlich Variabilität und Absolutgehalten bestehen. Schwankungen dieser Parameter sind hauptsächlich durch die jeweiligen Sedimenteigenschaften begründet. Erhebliche Unterschiede lassen sich jedoch bei den Fe_{gesamt}-, SO_4^{2-}- und HCO_3^--Gehalten sowie beim pH-Wert erkennen. Die Variabilität in der ASK ist wesentlich geringer, da nach DOHRMANN (1999) alle Wässer dort dem Reaktionsraum (RR) Kippenkörper zuzurechnen sind. In der FBK können die Wässer zwei verschiedenen Reaktionsräumen entstammen, die sich hydrochemisch dadurch unterscheiden, daß in Wässern des RR Verwitterungszone Pyritoxidationsprodukte gegenüber den Wässern des RR Kippenkörper angereichert sind. Je nach Ausmaß dieser Anreicherung erhöhen sich Eisen- und Sulfatgehalte während die pH-Werte und damit auch die Hydrogenkarbonatgehalte

sinken. Der unterschiedliche Anteil an Pyritoxidationsprodukten im Wasser ist damit verantwortlich für die höhere Variabilität in der FBK.

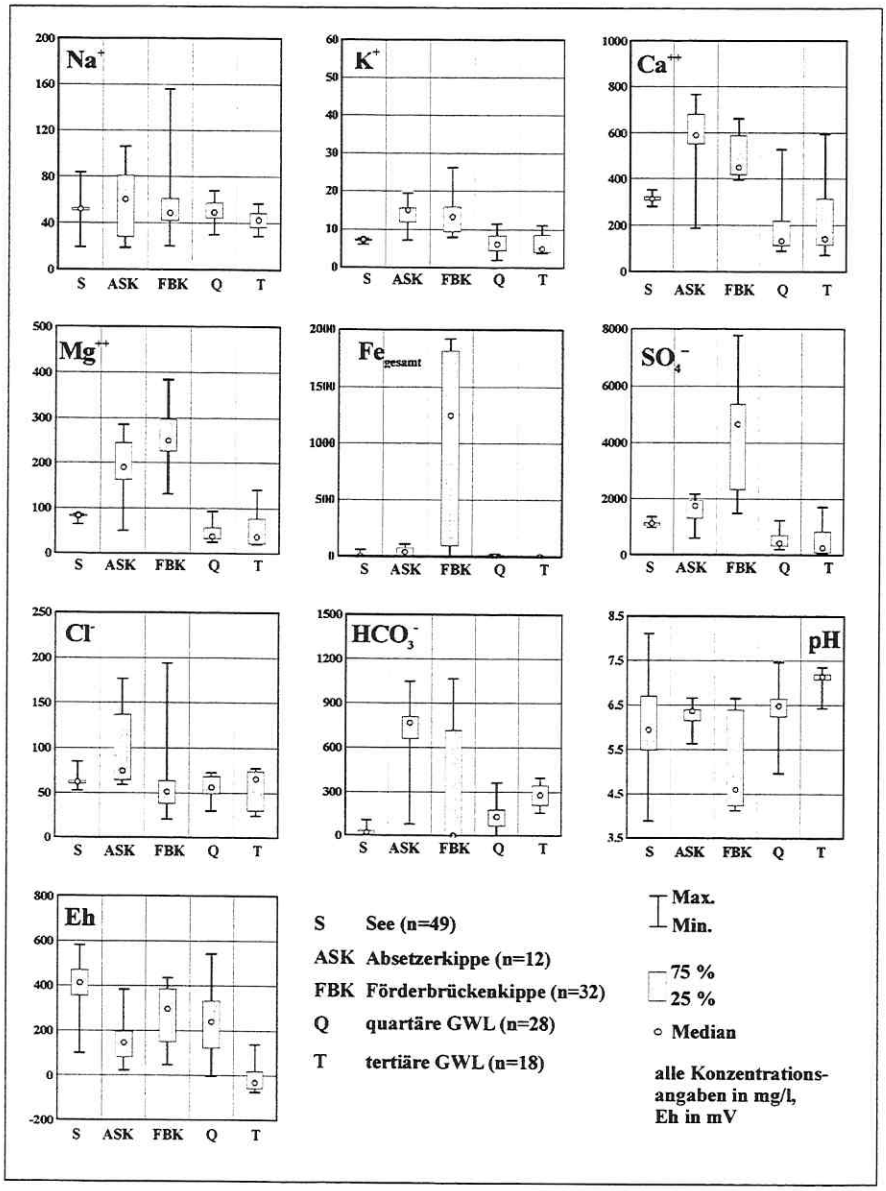

Abb. 5-4: Box-Whisker-Diagramme der hydrochemischen Parameter pH-Wert und Redoxpotential sowie der gelösten Bestandteile für See-, Kippen- und Grundwasserproben des Cospudener Untersuchungsgebietes

Verglichen mit den anderen Kompartimenten haben die Wässer aus tertiären und quartären Grundwasserleitern die geringsten Absolutgehalte an gelösten Bestandteilen. Die Variabilitäten der meisten Elementgehalte ist gering. Eine größere Streubreite besteht bei den Kalziumgehalten. Ursache hierfür können, wie schon bei den Kippen, unterschiedliche chemische und mineralogische Eigenschaften des jeweiligen Sediments sein. Zwischen den quartären und tertiären Wässern bestehen hinsichtlich der gelösten Bestandteile nur geringfügigen Unterschiede. Differenzen sind aber bei pH- und Eh-Werten deutlich. Aufgrund ihrer leichteren Zugänglichkeit sind quartäre GWL anfälliger für saure Niederschläge und Zutritt von Luftsauerstoff. In Abhängigkeit von der Pufferkapazität kommt es zu einer pH-Erniedrigung, der Zutritt von Sauerstoff zieht eine Anhebung des Redoxpotentials nach sich. Das Ausmaß dieser Veränderungen bestimmt die Variabilität dieser Parameter in den quartären Wässern.

5.2.3 Tiefenabhängige Variabilität physikalischer und chemischer Parameter in Seewasserproben des Cospudener Sees

Die Verteilung gelöster Stoffe und die Variabilität physikalisch-chemischer Parameter in vertikalen Seewasserprofilen wird wesentlich durch konvektive Bewegungen in der Wassersäule gesteuert. Die Konvektion wird in der Regel durch Windkräfte ausgelöst und setzt voraus, daß Temperatur- und damit Dichteunterschiede die vertikale Wasserbewegung nicht behindern. Ausgehend von dem Jahresgang der Temperatur in den gemäßigten Breiten ergeben sich daher für die meisten Seen jährlich zwei Konvektions- und Stagnationsphasen. Diese Seen werden als dimiktisch bezeichnet. In den Konvektionsphasen (Frühjahr, Herbst) herrschen in der Wassersäule isothermische Verhältnisse, d.h., es besteht kein Dichteunterschied zwischen den Wasserschichten. Der See wird dann, in Abhängigkeit von der Morphologie, vollständig durchmischt, es kommt zur stofflichen Gleichverteilung. In den Stagnationsphasen (Sommer, Winter) besteht im Vertikalprofil ein erheblicher Temperaturgradient. Eine leichtere Oberflächenwasserschicht (Epilimnion) lagert dadurch auf einer schwereren Tiefenwasserschicht (Hypolimnion). Beide Schichten werden durch die Sprungschicht (Metalimnion), in der ein extremer Temperaturgradient vorliegt, getrennt. Zwischen Epi- und Hypolimnion ist der Stoffaustausch gehemmt, was zu Sauerstoffzehrung und damit zu veränderten hydrochemischen Reaktionsverhältnissen im Hypolimnion führen kann (HUTCHINSON, 1957; WETZEL, 1983).

Die vertikale Temperaturverteilung ist demzufolge ein wesentlicher Indikator für die Schichtungsverhältnisse eines Sees. Die Temperaturprofile im Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees für drei verschiedene Jahreszeiten sind in Abb. 5-5 aufgezeigt. Der Temperaturverlauf im Oktober 97 läßt bei beiden Probenahmepunkten keine großen Schwankungen erkennen. Dennoch ist im Bereich zwischen 17m und 20m eine Sprungschicht angedeutet. Daraus folgt, daß zum Probenahmezeitpunkt die Herbstkonvektion noch nicht erfolgt ist, daß diese aber, aufgrund annähernder Isothermie, kurz bevorsteht. Im März 98 zeigt der vertikale Temperaturverlauf keine Sprungschicht. Zu erkennen ist aber eine beginnende Ausbildung eines Temperaturgradienten durch Erwärmung der oberen Schichten. In diesem Stadium ist von einer vollständigen Durchmischung des Sees auszugehen. Die

Ausbildung eines Hypolimnions bestätigt die Temperaturverteilung an beiden Probenahmepunkten des Sees im Juli 98. Eine deutliche Abgrenzung von Epi- und Metalimnion kann allerdings nicht erfolgen. Ursache hierfür können die durch die verstärkte Fremdflutung einströmenden großen Mengen kalten Grundwassers sein.

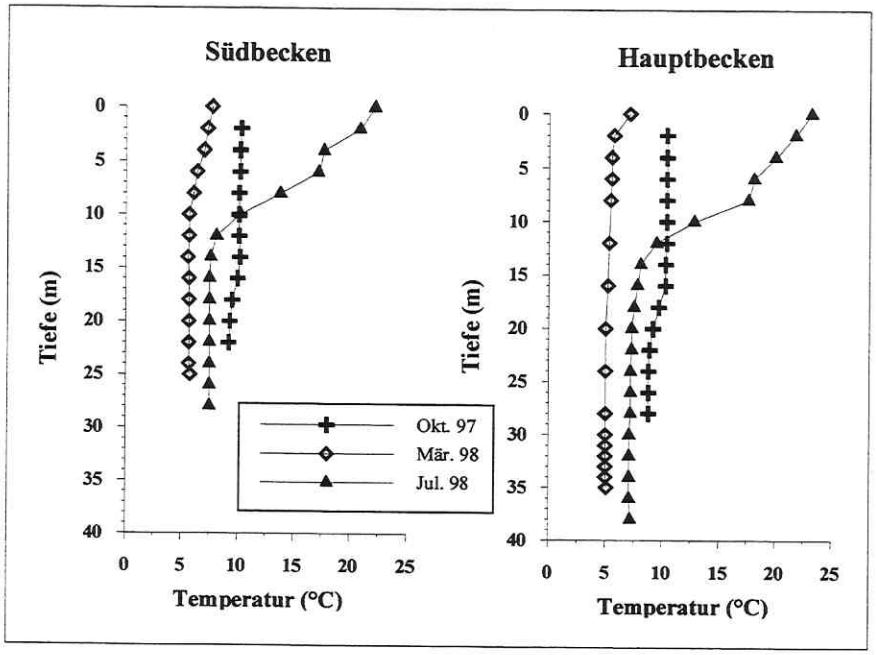

Abb. 5-5: Vertikaler Temperaturverlauf im Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees zu drei verschiedenen Jahreszeiten.

In Abb. 5-6 sind vergleichend die Tiefenprofile für hydrochemische Parameter und gelöste Inhaltsstoffe für Oktober 97 und Juli 98 dargestellt. Damit ist sowohl der Zeitpunkt vor als auch nach Beginn der verstärkten Fremdflutung erfaßt. Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, befindet sich der Cospudener See im Oktober 97 kurz vor der beginnenden Herbstkonvektion, ein Stoffaustausch ist also noch nicht erfolgt. Zu diesem Zeitpunkt fallen die pH-Werte im Profil des Südbeckens ab, die Sulfatgehalte steigen an. Da das Sediment im Südbecken zu großen Teilen aus Kippenmaterial besteht, lassen sich diese Profilverläufe durch Mobilisierung von Oxidationsprodukten aus dem Kippensediment erklären. Sowohl im Haupt- als auch im Südbecken lassen die nach unten abnehmenden Sauerstoffgehalte eine Sauerstoffzehrung im Hypolimnion erkennen. Im Südbecken wird O_2 dabei vollständig aufgebraucht. Alle anderen Parameter und Elementgehalte verhalten sich konservativ, d.h., es sind keine vertikalen Schwankungen zu beobachten.

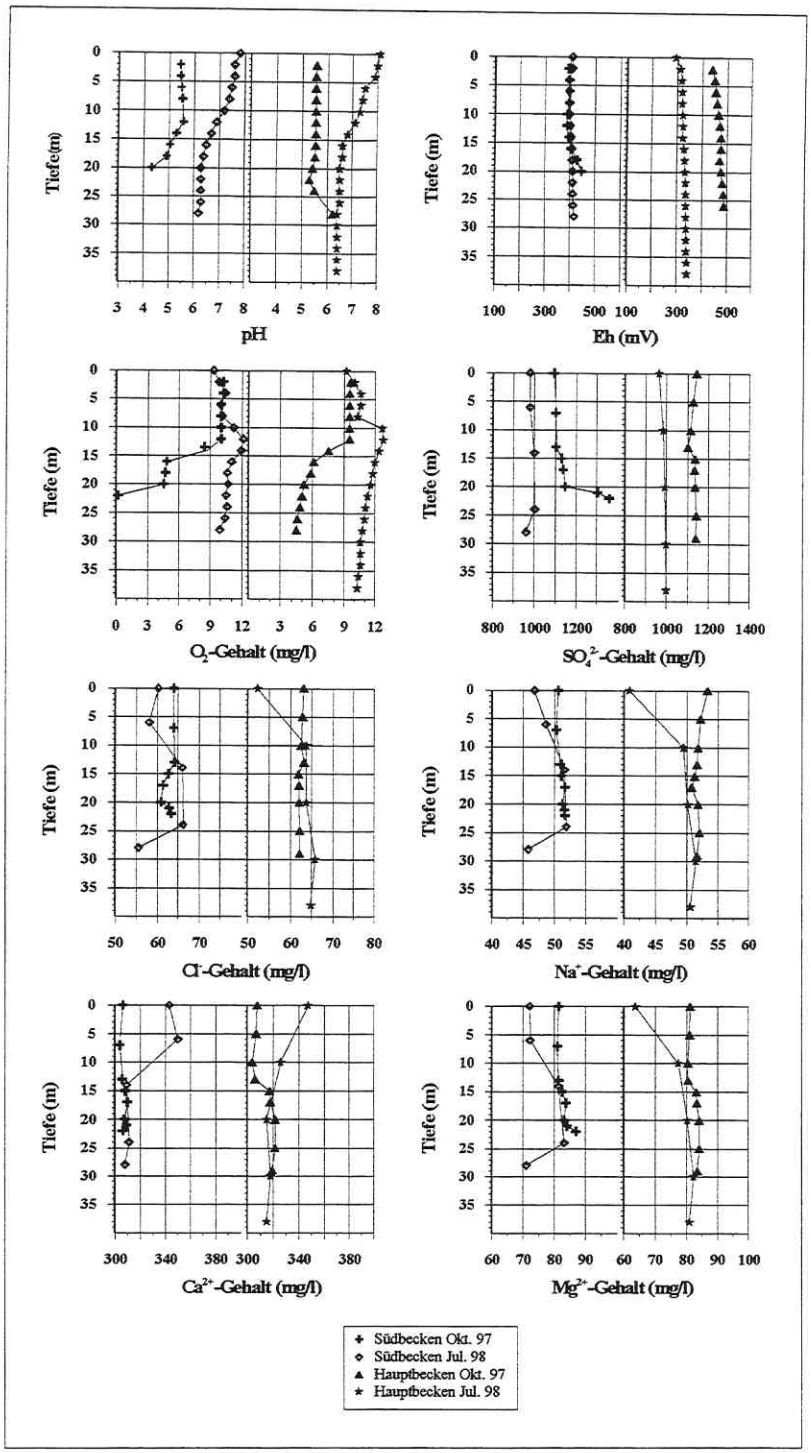

Abb. 5-6: Tiefenprofile der hydrochemischen Parameter und Stoffgehalte für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees vor (Oktober 97) und nach Beginn der verstärkten Fremdflutung (Juli 98)

Der Zustand nach dem Beginn der verstärkten Fremdflutung, repräsentiert durch die Beprobung im Juli 98, zeichnet sich durch höhere pH-Werte und niedrigere Sulfatgehalte in den Seewasserprofilen aus. Schwankungen des Sauerstoffgehalts oberhalb des Hypolimnions werden durch die Temperaturabhängigkeit der O_2-Löslichkeit bestimmt. Im Hypolimnion selbst ist nur eine unwesentliche Sauerstoffzehrung zu beobachten, was darauf hindeutet, daß die zum Beprobungszeitpunkt beobachteten Schichtungsverhältnisse noch nicht lange gegeben sind. Die Gehalte an gelösten Bestandteilen steigen oberhalb des Hypolimnions mit zunehmender Tiefe an, um im Hypolimnion selbst einen konstanten Wert anzunehmen. Ausgenommen davon ist der Ca^{++}-Gehalt. Die Kalziumkonzentration sinkt mit der Tiefe ab und erreicht dann im Hypolimnion einen stabilen Wert. Gleichgewichtsberechnungen mit dem Programm PHREEQEC (PARKHURST, 1995) zeigen, daß in den oberen Wasserhorizonten eine Kalzitübersättigung besteht, die wahrscheinlich dadurch verursacht wird, daß CO_2 aus dem einströmenden, sich erwärmenden Grundwasser entgast und damit die Kalzitlöslichkeit herabsetzt. Insgesamt erklären sich die vertikalen Verläufe der Elementgehalte dadurch, daß, bedingt durch die Fremdflutung, geringer mineralisiertes, relativ zum Hypolimnion wärmeres Grundwasser einströmt, das aufgrund seiner geringeren Dichte in den Oberflächenschichten verbleibt.

5.3 Hydrochemie der Grund- und Oberflächenwässer des Untersuchungsgebietes Tagebaurestsee 111

5.3.1 Hydrochemische Typisierung der Wässer

Verglichen mit dem Cospudener Gebiet umfaßt das Untersuchungsgebiet TRS 111 eine wesentlich geringere Fläche mit einer nur begrenzten Anzahl von GWM. Da sich sämtliche GWM in unmittelbarer Seenähe befinden, ist davon auszugehen, daß auch ein großer Teil der erfaßten quartären und tertiären Grundwässer bergbaulich stark veränderten Bereichen entstammen. Für See- und Kippenwasserproben trifft dies ohnehin zu. Aus diesem Grund werden die aus den drei Kompartimenten See, Kippe und GWL stammenden Wässer, im Gegensatz zur Vorgehensweise bei den Cospudener Proben (Abschnitt 5.2.1) zur Typisierung zusammengefaßt. Zweck der Typisierung ist einerseits die Abschätzung des Ausmaßes der bergbaulichen Belastung, andererseits können Schlüsse über die natürliche Regeneration der einzelnen Bereiche des Untersuchungsgebietes gezogen werden.

Wie schon im Abschnitt 5.2.1.2 erwähnt, macht sich bei bergbaulich überprägten Wässern eine Modifizierung des für die Typisierung verwendeten PIPER-Diagramms dahingehend erforderlich, daß die weniger aussagefähigen Alkaligehalte bei der Berechnung durch die Eisengehalte substituiert werden. Das modifizierte PIPER-Diagramm für alle Grund- und Oberflächenwasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111 zeigt Abb. 5-7.

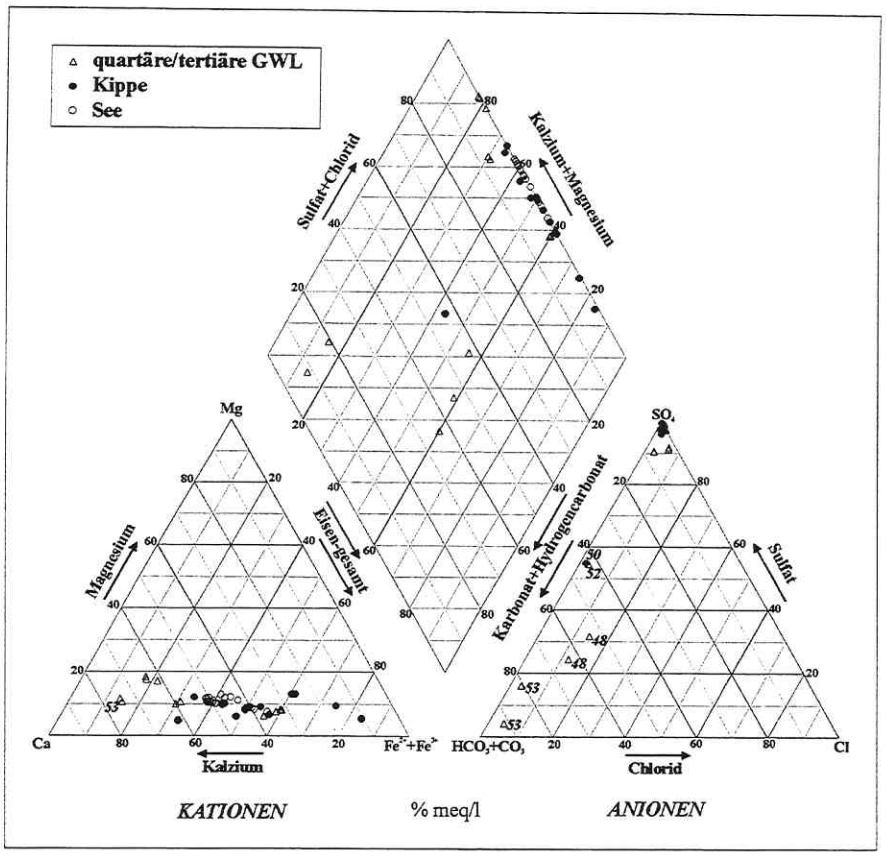

Abb. 5-7: Modifiziertes PIPER-Diagramm für Grund- Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111

Alle Seewasserproben, der größte Teil der Kippenwasserproben und etwa die Hälfte der quartären und tertiären Grundwasserproben sind extrem Sulfat-dominiert, was sich durch Lage der Analysenpunkte im Sulfat-Endpunkt des Anionendreiecks äußert. Die Sulfat-Dominanz der Wässer weist auf eine extreme anthropogene Belastung hin. Das völlige Fehlen der hydrogenkarbonatischen Komponente erklärt sich aus den durch die geringe Pufferkapazität hervorgerufenen niedrigen pH-Werten. Eine natürliche Regeneration läßt sich bei diesen Wässern nicht feststellen. Die in gewachsenen GWLn niedergebrachten seeferneren GWMn P-48, P-52 und P-53 zeigen in dieser Reihenfolge einen Anstieg des relativen Hydrogenkarbonatanteils. GWM P-53 ist sogar vollständig HCO_3^--dominiert. Der bergbauliche Einfluß ist hier entweder wesentlich geringer, oder eine fortschreitende Regeneration äußert sich dahingehend, daß durch Sulfatreduktion einerseits Sulfat abgebaut, andererseits durch die Begleitprozesse CO_2-Produktion und H^+-Ionen-Verbrauch der pH-Wert und der Hydrogenkarbonatgehalt angehoben werden. Eine Ausnahme bei den Kippenwässern bildet die GWM P-50. Dieses Kippenwasser unterscheidet von den anderen durch einen niedrigeren Sulfatgehalt und einen höheren Hydrogenkarbonatgehalt und pH-Wert. Dies spricht zunächst für eine fortgeschrittene Regeneration. Allerdings muß man davon ausgehen,

daß es sich hierbei um ein lokales Phänomen handelt, das nur den unmittelbaren Bereich der GWM betrifft und durch die altersbedingte mangelnde Meßstellenqualität (Zusetzen des Filters, Korrosion) hervorgerufen wird. Verallgemeinerungen hinsichtlich der Regeneration größerer Kippenbereiche können daraus nicht abgeleitet werden.

Die Punktlagen der relativen Kationenanteile im Kationendreieck des PIPER-Diagramms liefern ein indifferentes Bild. Eine klare Abgrenzung der einzelnen Kompartimente ist nicht möglich, die Bereiche für See-, Kippen- und Grundwasserproben überlappen sich weitestgehend. Insgesamt tendieren aber quartäre und tertiäre Wässer zu einem geringeren relativen Eisengehalt als die Kippenwässer. Der relative Mg^{2+}-Anteil ist bei allen Proben ungefähr gleich. Die verschiedenen Punktlagen ergeben sich demzufolge aus einem schwankenden Ca/Fe-Verhältnis. Den höchsten relativen Ca^{2+}-Anteil zeigen die Wässer aus GWM P-53. Kombiniert mit den Aussagen über die relativen Anionenanteile dieser Proben ergibt sich der Schluß, daß dieser Bereich des Untersuchungsgebietes keine oder eine nur sehr geringe anthropogene Belastung erfahren hat.

Durch die allgemein niedrigen pH-Werte in den Wässern der Region werden Al-haltige Minerale zersetzt, so daß Al^{3+} eine wesentliche hydrochemische Rolle spielt. Deshalb werden in Abb. 5-8 die relativen Gehalte an Al^{3+}, Fe_{gesamt} und den Erdalkalien gegenübergestellt.

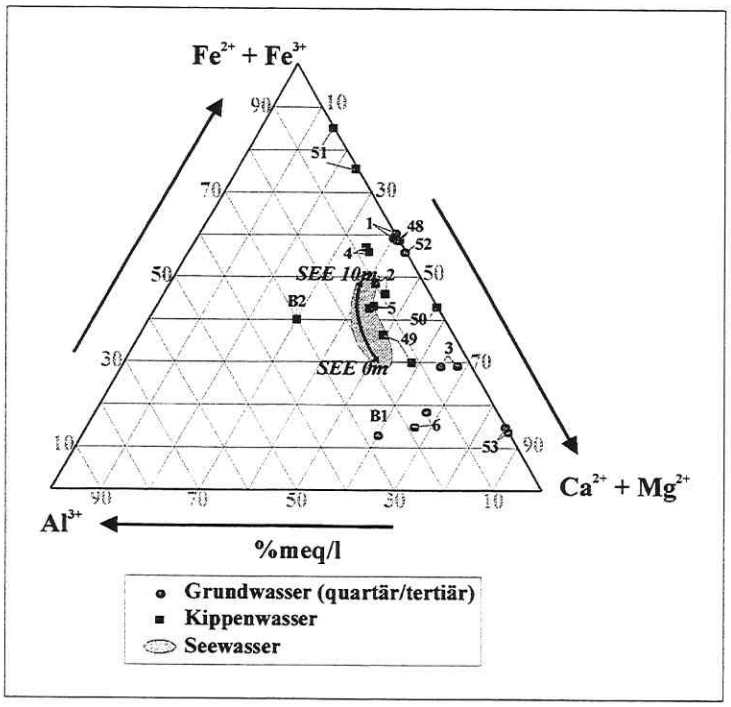

Abb. 5-8: Dreiecksdiagramm zur Darstellung der relativen Aluminium-, Eisen- und Erdalkaliengehalte in Grund-, Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111

Die höchsten Aluminiumanteile zeigen die Quellzuläufe B1 und 2. Durch Zutritt von O_2 kommt es in diesen Bereichen zu einer verstärkten Versauerung, begleitet von einer erhöhten Al-Mobilisierung aus dem Sediment. Das Ca+Mg/Fe-Verhältnis dieser Proben wird durch das korrespondierende Grund- bzw. Kippenwasser vorgegeben (GWM P-5 für B2 und GWM P-6 für B1). Kippen- und Seewasserproben decken in etwa den gleichen Bereich ab, was den Schluß nahelegt, daß die Seewasserzusammensetzung entscheidend durch die Wechselwirkung mit der Kippe bestimmt wird. Mit zunehmender Tiefe läßt sich im See ein Anstieg des relativen Fe-Anteils feststellen, der durch einen verstärkten Kippeneinfluß in größeren Tiefen verursacht sein kann. Die Punktlagen der quartären und tertiären Grundwässer streuen über einen großen Bereich und lassen keine Systematik erkennen. Die relativen und auch absoluten Al-Anteile dieser Proben werden durch die jeweils herrschenden pH Werte gesteuert (Abb.5-9).

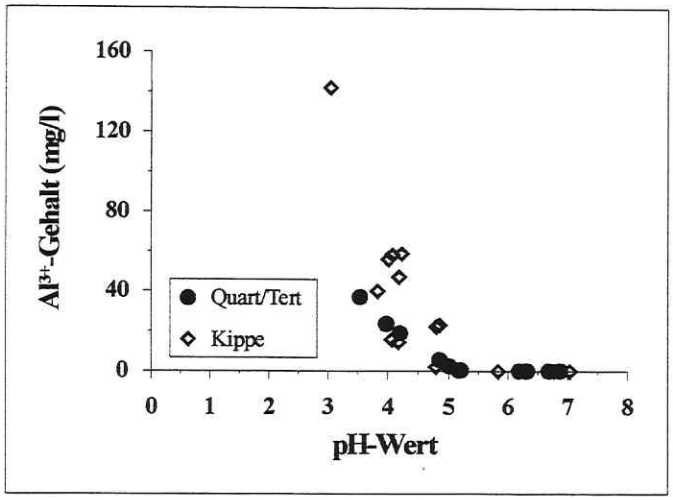

Abb. 5-9: Zusammenhang zwischen Aluminiumgehalten und pH-Werten in Grund- und Kippenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111

5.3.2 Variabilität der Elementgehalte in Grund-, Kippen- und Seewässern im TRS 111-Gebiet

Wie bereits im Abschnitt 5.2.2 beschrieben, erfolgt die Abschätzung der Variabilität der hydrochemischen Parameter und Elementgehalte mittels deskriptiv statistischen Methoden. Die Ergebnisse für die Kompartimente See, Kippe und gewachsene Grundwasserleiter sind wieder in Box-Whisker-Plots zusammengefaßt (Abb. 5-10).

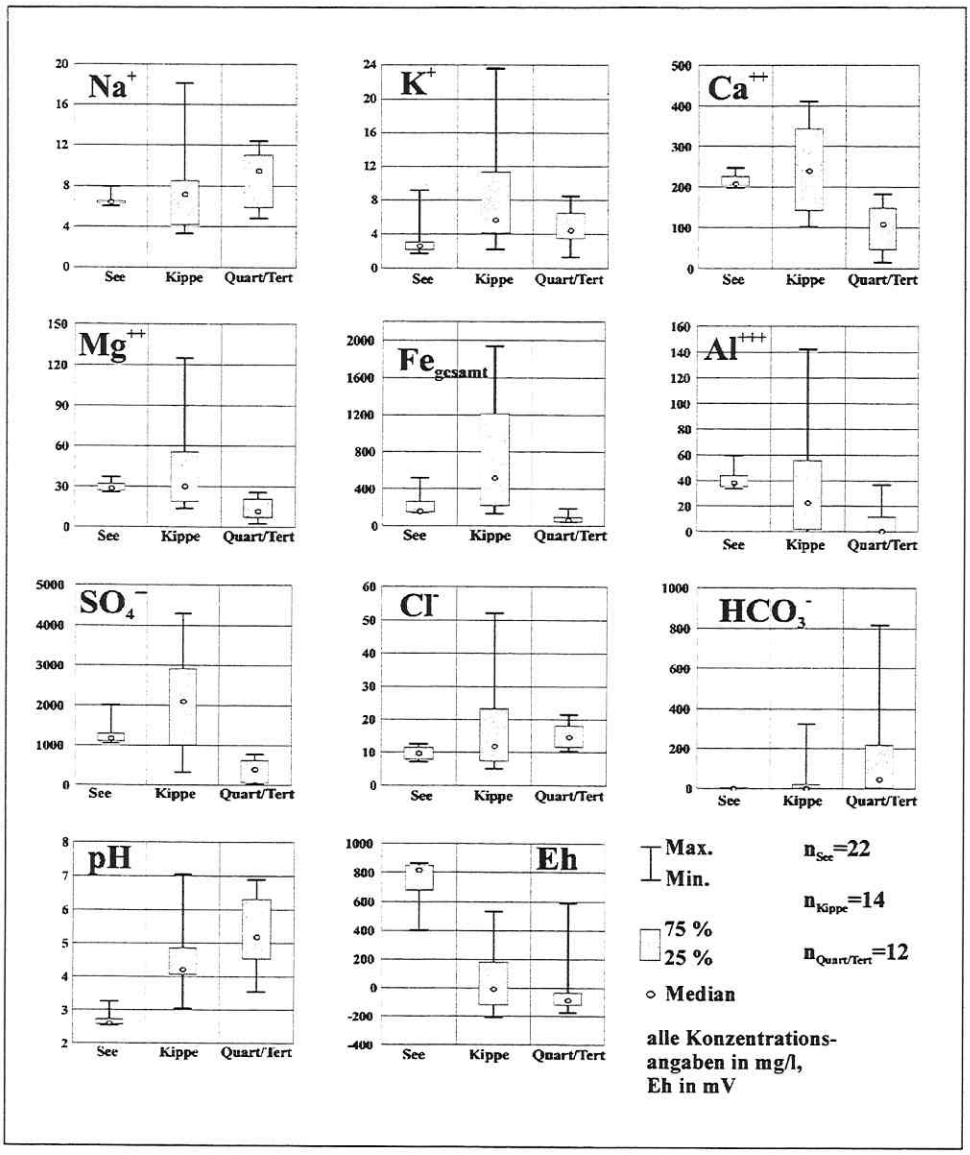

Abb. 5-10: Box-Whisker-Diagramme der hydrochemischen Parameter pH-Wert, Redoxpotential und der gelösten Bestandteile für See-, Kippen- und Grundwasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111

Die insgesamt größten Variabilitäten und höchsten Absolutgehalte lassen sich bei den Kippenwässern erkennen. Diese großen Schwankungen erklären sich dadurch, daß die Kippenwässer sowohl frisch oxidierten als auch extrem reduzierten Bereiche entstammen. Diese reduzierten Bereiche können jedoch auch, wie im vorherigen Abschnitt angedeutet,

lokale Phänomene sein, die sich in mangelhaften GWM ausbilden. Im Unterschied zur Cospudener Kippe wird die Kippe im Untersuchungsgebiet TRS 111 von keiner Absetzerschüttung überlagert. Die Verwitterungszone bildet damit den oberen Abschluß der Kippe. Aufgrund dieser Tatsache und den anderen hydraulischen Eigenschaften (gute hydraulische Leitfähigkeit) kann die für die Kippe Cospuden vorgenommene Reaktionsraumtrennung (DOHRMANN, 1999) hier nicht angewendet werden. Man muß deshalb davon ausgehen, daß jedes angetroffene Kippenwasser Verwitterungszonen-beeinflußt ist. Das Ausmaß dieser Beeinflussung, das neben Reduktionsprozessen für die Variabilität der Parameter in den Kippenwässern verantwortlich ist, wird durch die heterogene Verteilung von Pyrit und Pyritoxidationsprodukten im Kippenmaterial gesteuert.

Die quartären und tertiären Grundwässer weisen, wie zu erwarten, die niedrigsten Gehalte an denen für das Ausmaß der bergbaulichen Beeinflussung relevanten Ionen Eisen und Sulfat auf. Dementsprechend sind die durchschnittlichen pH-Werte dieser Wässer am höchsten. Ebenfalls geringer sind die Erdalkaliengehalte, während sowohl die Alkalien als auch Chlorid geringfügig gegenüber den Werten der beiden anderen Kompartimente erhöht sind. Bezüglich der HCO_3^--Gehalte läßt sich bei den Wässern aus gewachsenen GWL die größte Variabilität im Untersuchungsgebiet feststellen. Einerseits wird durch Sulfatreduktion in unterschiedlichem Ausmaß CO_2 produziert, andererseits ermöglichen die durch den Reduktionsprozeß erhöhten pH-Werte die Lösung des CO_2 im Grundwasser. Die Intensität der Sulfatreduktion ist somit eine wesentliche Ursache für die große Streuung der HCO_3^--Gehalte.

Die geringste Variabilität für alle Parameter läßt sich bei den Seewasserproben erkennen. Die Streuung ergibt sich aus Schwankungen im Vertikalprofil. Die Absolutgehalte liegen in einem Bereich der auch durch die Schwankungsbreite der Kippenwässer abgedeckt wird. Ausgenommen davon sind die Hydrogenkarbonatgehalte. Da die durchschnittlichen pH-Werte des Seewassers unter 3 liegen, kann kein gelöstes HCO_3^- vorhanden sein. Auch die Fe-, SO_4- und K-Gehalte sind geringfügig gegenüber den Kippenwässern erniedrigt. Ursache hierfür können einerseits Mineralausfällungen (Fe-Hydroxide, K-Jarosit) sein, die sich auf dem Seeboden und am Seeufer beobachten lassen, andererseits erniedrigt die Mischung mit niedriger mineralisierten Grundwässern aus gewachsenen GWLn die Gehalte an gelösten Bestandteilen. Die Seewasserproben weisen die höchsten Eh-Werte im Untersuchungsgebiet auf.

Im Unterschied zum Cospudener Gebiet weisen die Grund-, Kippen- und Seewässer in der Region des TRS 111 deutliche Ammoniumgehalte auf. Die Maximalwerte des Untersuchungsgebietes, beobachtet in Kippenwasserproben, erreichen dabei über 15mg/l. Wie auch schon bei den anderen Parametern treten im Kippenbereich die größten Schwankungen auf. Kippenquellaustritte zeigen die höchsten, Kippenwässer im Seeabstrom die niedrigsten NH_4^+-Gehalte in der Kippe. Weitaus geringer sind die NH_4^+-Gehalte in den Grundwässern aus gewachsenen GWL. Der Maximalwert liegt bei 1.5mg/l, bei der Hälfte der Proben ist überhaupt kein NH_4^+ vorhanden. Die Werte des Seewassers liegen konstant in einem Bereich von 3.5 - 4mg/l. In den tieferen Horizonten können aber auch Werte von über 6mg/l

beobachtet werden. Quelle für das Ammonium kann einerseits sich zersetzende organische Substanz, insbesondere Kohle sein. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß durch die extrem sauren Bedingungen Tonminerale zerstört werden und das NH_4^+ von den Austauscherplätzen ins Grundwasser gelangt. Die Variabilität der NH_4^+-Gehalte, dargestellt in einem Box-Whisker-Diagramm, ist in Abb. 5-11 ersichtlich.

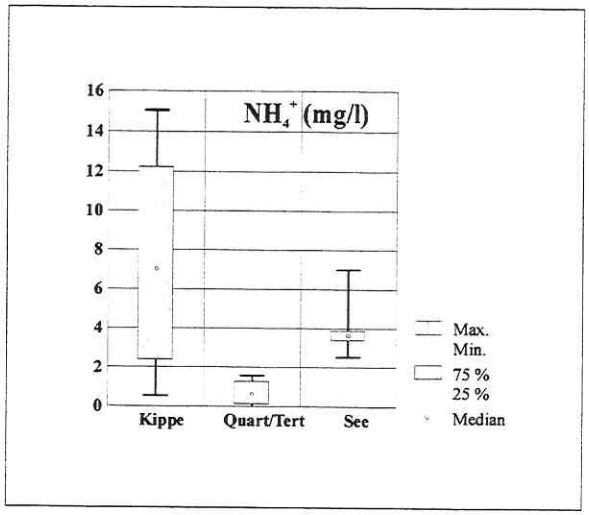

Abb. 5-11: Box-Whisker-Diagramm zur Darstellung der Variabilität der Ammoniumgehalte in Grund-, Kippen- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111

5.3.3 Tiefenabhängige Variabilität physikalischer und chemischer Parameter in Seewasserproben des Tagebaurestsees 111

Entsprechend den Aussagen von HUTCHINSON (1957) und WETZEL (1983), die davon ausgehen, daß Seen in gemäßigten Breiten im allgemeinen dimiktisch sind (siehe Abschnitt 5.2.3), müßten für den TRS 111 zwei jährlich Stagnations- und zwei Konvektionsphasen zu beobachten sein. Dies trifft für den überwiegenden Teil des Sees zu. Abweichungen von dem allgemeinen Modell treten im Bereich der tiefsten Stelle des Sees auf. Dieser Bereich stellt morphologisch eine kleine steilwandige Depression im Seeboden dar (7.5 - 10m Tiefe). In dieser Senke hat sich im Winter 95/96, als Folge der Eisbedeckung, ein Monimolimnion herausgebildet, das bis zum Ende des Probenahmezyklus im Juli 98 stabil war. Oberhalb des Monimolimnions verhielt sich der See dimiktisch (NIXDORF *et al.*, 1999).

Die Schichtungsverhältnisse werden durch die vertikale Temperaturverteilung nachgezeichnet. Abb. 5-12 zeigt die Temperaturprofile an der tiefsten Stelle des TRS 111 zu verschiedenen Jahreszeiten. Man erkennt, daß der See unterhalb einer Tiefe von 7.5m, also im Monimolimnion, ganzjährig eine konstante Temperatur aufweist. Lediglich im Spätsommer

(September 97) lassen sich dort leicht erhöhte Temperaturen feststellen. Der Wärmeaustausch mit den darüberliegenden Wasserhorizonten erfolgte dabei aber nicht konvektiv sondern durch Wärmeleitung, es fand keine Mischung der Wasserkörper statt. Die oberhalb des Monimolimnions stattfindende Konvektion und die damit verbundene vollständige Durchmischung kommt in den Temperaturverteilungen vom November 96 und April 97 zum Ausdruck. Beim letztgenannten Profil deutet sich aber eine beginnende Temperaturschichtung durch Erwärmung der oberen Horizonte an. Alle übrigen Profile repräsentieren Stagnationsphasen (August 96, September 97, Juli 98), bzw. deren Vorstufen (Mai 97, Dezember 97).

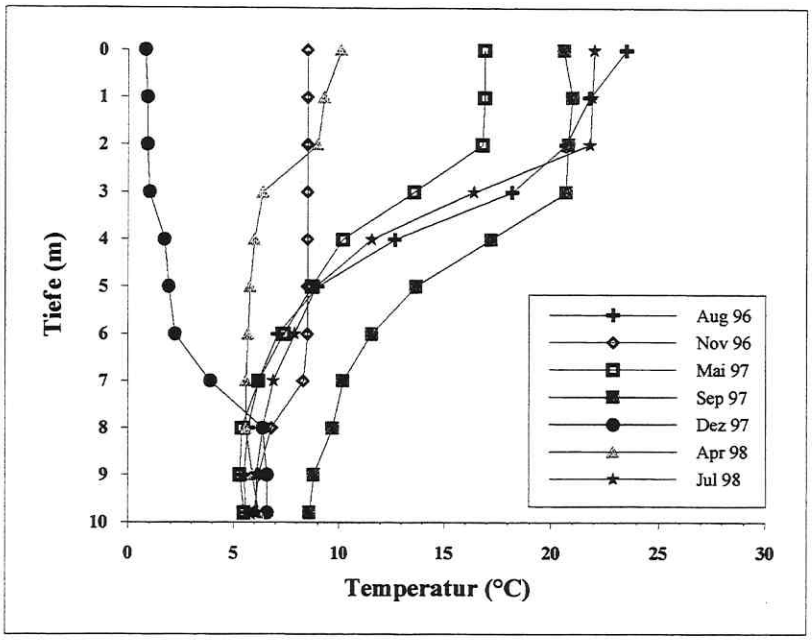

Abb. 5-12: Vertikale Temperaturprofile an der tiefsten Stelle des Tagebaurestsees 111 zu verschiedenen Jahreszeiten

Die in Abb. 5-13 dargestellten Vertikalprofile der hydrochemischen Parameter und Gehalte an gelösten Hauptbestandteilen zeichnen die Schichtungsverhältnisse im See nach. Außer bei den Cl^-- und Al^{3+}-Gehalten, die sich über das gesamte Seeprofil konservativ verhalten, läßt sich bei den übrigen Gehalten und Parametern ein Sprung beim Übergang ins Monimolimnion beobachten. Oberhalb des Monimolimnions, im dimiktischen Bereich, sind auch in den Stagnationsphasen keine vertikalen Differenzierungen zu erkennen.

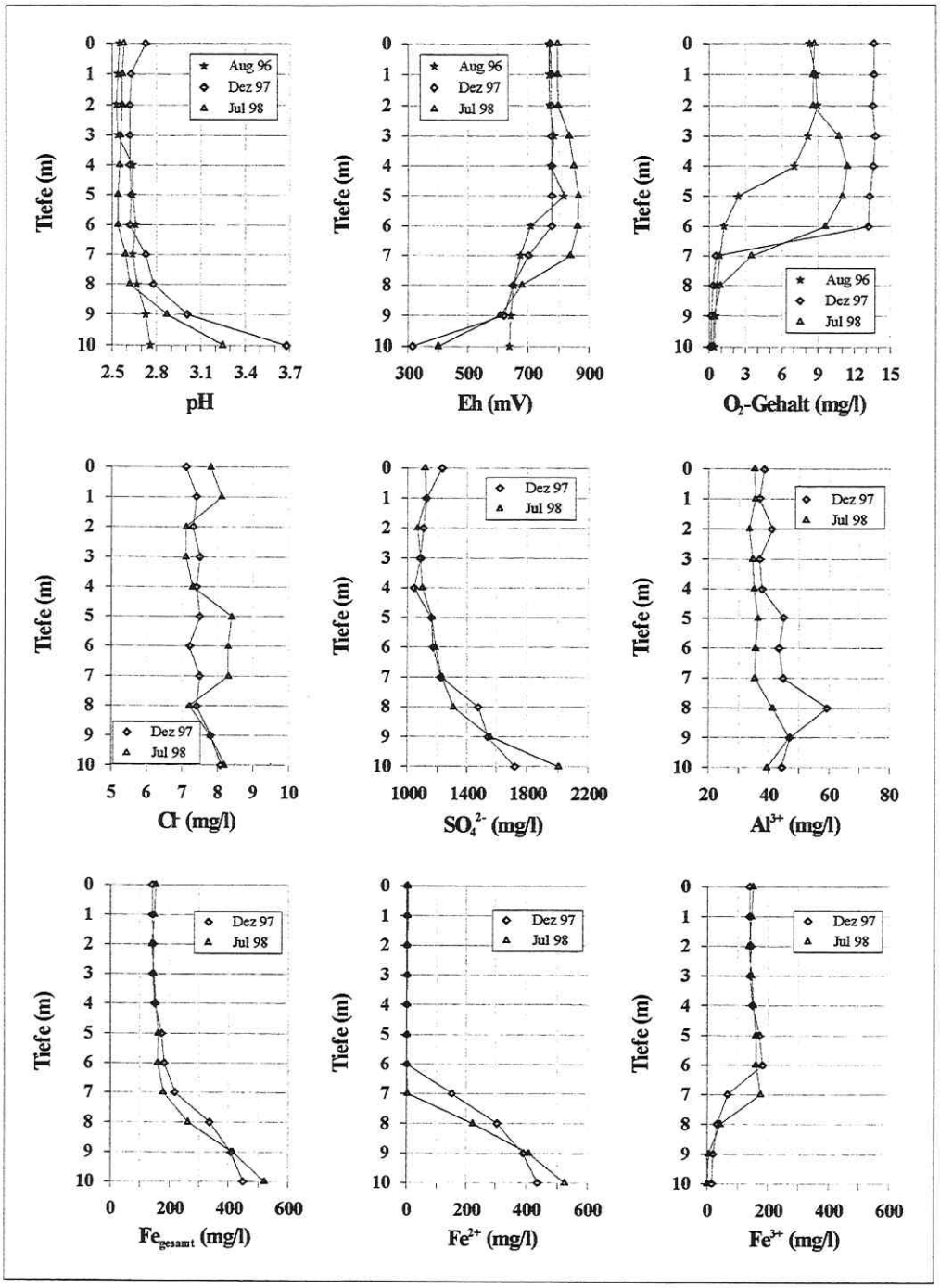

Abb. 5-13: Tiefenprofile ausgewählter hydrochemischer Parameter und Stoffgehalte für die tiefste Stelle des Tagebaurestsees 111

Schwankungen im Sauerstoffgehalt oberhalb des Monimolimnions werden einerseits durch das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten des Gases bestimmt, andererseits setzt die Sauerstoffzehrung, je nach Stabilität der Schichtung, zu unterschiedlichen Jahreszeiten in verschiedenen Tiefen ein (Anfang Juli 98 bei 6m, Ende August 96 bei 3m). Im Monimolimnion selbst ist gelöster Sauerstoff nicht oder nur in ganz geringen Mengen vorhanden.

Sowohl die Sulfat- als auch die Eisengehalte steigen im Monimolimnion an. Durch den fehlenden Austausch mit den oberen Wasserschichten wird die Hydrochemie des tieferen Seewassers durch die Wechselwirkung mit dem Kippenmaterial bzw. den Zustrom von Kippenwasser geprägt. Der Einfluß der geringer mineralisierten Grundwasserkomponente aus den gewachsenen GWL, die vor Bestehen der stabilen Schichtung in tiefere Bereiche eingemischt wurde, tritt immer mehr in den Hintergrund. Mit Fortbestehen des Monimolimnions werden die Wässer dort, durch anhaltenden Austausch und Zustrom, zunehmend die Kippensignatur annehmen.

Die vertikale Verteilung der Eh-Werte korrespondiert mit den Gehalten an gelöstem Sauerstoff und der Verteilung von zwei- und dreiwertigem Eisen in der Wassersäule. Die Speziesverteilung des Eisens wurde unter Verwendung aller hydrochemischen Parameter und Ionengehalte mit dem Gleichgewichtsprogramm PHREEQEC (PARKHURST, 1995) rechnerisch bestimmt.

Die pH-Werte in den tiefen Horizonten sind gegenüber den oberen Schichten des Sees erhöht. Eine wesentliche Rolle hierbei spielen im Seesediment stattfindende Sulfatreduktionsprozesse, die mit einem Verbrauch von H^+-Ionen verbunden sind. Durch den gehemmten Austausch mit aufliegendem Wasser besteht im Monimolimnion ein wesentlich höheres Sediment/Wassermenge-Verhältnis, wodurch der Effekt des pH-Anstiegs auch in der Wassersäule meßbar wird. Weiterhin ist davon auszugehen, daß auch durch Kippenwassereinfluß der pH-Wert steigen kann. Beim Zustrom von Kippenwasser steigen zwar die Sulfat- und Eisengehalte an, aber es kommt zu einer Verdünnung der H^+-Ionen-Konzentration.

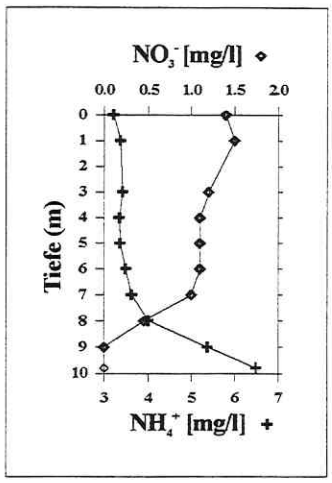

Abb. 5-14: Tiefenprofile der Nitrat- und Ammoniumgehalte an der tiefsten Stelle des TRS 111 im Juli 98

Die vertikalen Verläufe der Nitrat- und Ammoniumgehalte lassen eine gegenläufige Tendenz erkennen (Abb. 5-14). In oberen Seewasserschichten gelangt das Ammonium in Bereiche mit freiem Sauerstoff. Das ermöglicht eine Nitrifizierung, die durch ansteigende Nitratgehalte angezeigt wird.

6 Untersuchung der stabilen Isotope des Sauer- und Wasserstoffs in Grund- und Oberflächenwässern

6.1 $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte in Wässern des Untersuchungsgebietes TRS 111

6.1.1 Regionale Variabilität der Isotopenwerte

An allen Grund- und Oberflächenwasserproben des Untersuchungsgebietes TRS 111 wurden die $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte mit dem Ziel bestimmt, die Herkunft der Wässer genauer zu beschreiben und den Einfluß des Sees auf Grundwasserleiter und umgekehrt zu quantifizieren. Die Verwendung der Wasser- und Sauerstoffisotopenverhältnisse als Tracer ergibt sich aus der Tatsache, daß sie einerseits, sobald das Wasser im Grundwasserleiter konserviert ist, eine zeitliche Konstanz besitzen, andererseits durch hydrochemische Reaktionen weitgehend unbeeinflußt bleiben. Eine Ausnahme kann durch Isotopenaustauschreaktionen zwischen Wasser und dem Umgebungsgestein bzw. der Bodenluft hervorgerufen werden. Da für Wasserstoff unter den Bedingungen des Untersuchungsgebietes Austauschreaktionen nicht erwartet werden können, ist es möglich, mittels der gekoppelten Betrachtung beider Isotopenverhältnisse sekundären Veränderungen der $\delta^{18}O$-Werte zu erkennen.

Grundsätzlich lassen sich im Untersuchungsgebiet zwei Wassertypen hinsichtlich ihres ^{2}H- und ^{18}O-Anteils unterscheiden. Zum einen handelt es sich dabei um meteorische Wässer, also Niederschlagswässer, die mit unveränderter isotopischer Zusammensetzung in die GWL gelangen. Zum anderen lassen sich Wässer beobachten, deren isotopische Zusammensetzung durch Verdunstungsprozesse verändert ist.

Bei der Verdunstung erfolgt eine gravierende Verschiebung sowohl der Wasser- als auch der Sauerstoffisotopenverhältnisse. Verursacht wird diese Verschiebung durch eine isotopische Fraktionierung, die die Verdunstung von freien Wasseroberflächen begleitet. Der Isotopieeffekt setzt sich dabei zusammen aus einer thermodynamischen und einer kinetischen Komponente. Zwischen der unmittelbar über der Wasseroberfläche befindlichen wasserdampfgesättigten Schicht und dem Wasserkörper besteht eine thermodynamische Gleichgewichtsfraktionierung, die durch die unterschiedlichen Dampfdrucke der einzelnen Isotopenspezies verursacht wird. Aus dieser Grenzschicht diffundieren bevorzugt die leichten Isotope in die freie Atmosphäre, wodurch ein kinetischer Isotopieeffekt erzeugt wird. Die Größe der kinetischen Fraktionierung wird maßgeblich durch die Luftfeuchte gesteuert (CRAIG & GORDON, 1965; GAT, 1971; GONFIANTINI, 1986; CLARK & FRITZ, 1997). Eine Quantifizierung der Abhängigkeit des kinetischen Effektes nimmt GONFIANTINI (1986) vor:

$$\Delta\varepsilon^{18}O_{GS-D} = 14.2(1-h) \qquad \text{Gl. 6-1}$$

$$\Delta\varepsilon^{2}H_{GS-D} = 12.5(1-h) \qquad \text{Gl. 6-2}$$

$\Delta\varepsilon^{18}O,^{2}H_{GS-D}$: kinetische Fraktionierung zwischen Grenzschicht und freier Atmosphäre in ‰
h: relative Luftfeuchte

Würde bei der Verdunstung ausschließlich ein thermodynamischer Isotopieeffekt auftreten, lägen auch die Meßwerte verdunstungsgeprägter Wässer auf der MWL (*Meteoric Water Line*). Der Anstieg der MWL ergibt sich aus dem Verhältnis der temperaturabhängigen Gleichgewichtsfraktionierungsfaktoren für Wasserstoff und Sauerstoff. Da aber ein für H und O unterschiedlicher kinetischer Effekt hinzukommt, bewegen sich verdunstungsbeeinflußte Wässer von der MWL weg. Der Anstieg der Eindunstungsgeraden wird, wie oben gezeigt, durch die bei der Verdunstung herrschende relative Luftfeuchte maßgeblich festgelegt und ist umso steiler und der MWL ähnlicher, je höher die Wassersättigung der Luft ist (GONFIANTINI, 1986).

Im $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm (Abb. 6-1) läßt sich erkennen, daß die meisten Wasserproben aus den GWMn in einem Bereich auf der MWL streuen, der evaporationsunbeeinflußtes Wasser nahelegt und den durchschnittlichen jährlichen Grundwasserwert repräsentiert. Die Streuung der Werte wird dadurch verursacht, daß zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewonnene Grundwasserproben die jahreszeitlichen Schwankungen in den $\delta^{2}H$- und $\delta^{18}O$-Werten des Niederschlags nachzeichnen.

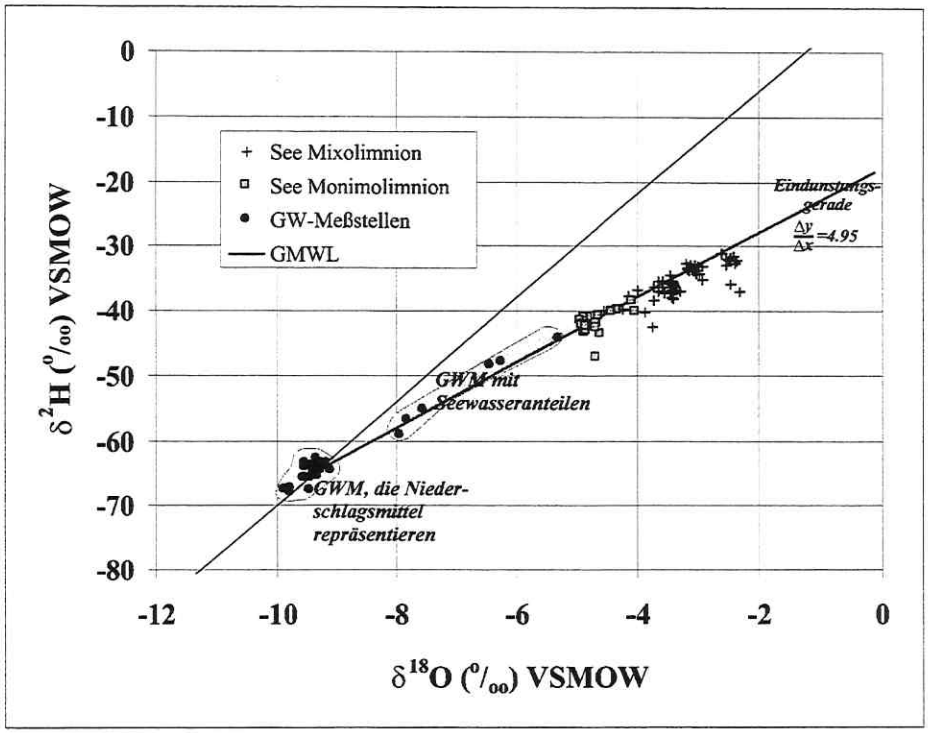

Abb. 6-1: $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$ –Diagramm mit GMWL (*Global Meteoric Water Line*) für Grund- und Oberflächenwasserproben aus dem Untersuchungsgebiet TRS 111

Die Nivellierung der durch die jahreszeitliche Variabilität der Isotopenzusammensetzung des Niederschlags im Grundwasser verursachten Schwankungen hängt von der Tiefe des GWLs und von der Beschaffenheit des ungesättigt durchströmten Substrats ab (ZIMMERMANN, 1967; EICHINGER *et al.*, 1984; CLARK & FRITZ, 1997). Große k_f-Werte in der durchströmten Zone und geringe Tiefe des GWLs begünstigen das Übertragen der Niederschlagsvariabilität auf die Isotopenzusammensetzung des Grundwassers. Die im Untersuchungsgebiet betrachteten GWL zeichnen sich alle durch eine geringe Tiefe aus und werden meist von Mittel- bis Feinsanden überlagert. Aus diesem Grund befindet sich die kritische Nivellierungstiefe der δ^2H– und $\delta^{18}O$-Werte, bei der die jahreszeitliche Variabilität der Meßwerte kleiner ist als der Fehler der Bestimmungsmethode (CLARK & FRITZ, 1997), unterhalb des Wasserspiegels. Isotopische Veränderungen im Niederschlag werden, wenn auch nur in geringem Ausmaß (Δ_{max}=0.7‰), im Grundwasser sichtbar. Da aber die Beprobung der Grundwassermeßstellen so erfolgte, daß alle Jahreszeiten erfaßt wurden, kann man davon ausgehen, daß die Mittelwerte für δ^2H und $\delta^{18}O$ aller im Bereich der MWL liegenden Wässer dem Jahresmittel der Grundwasserkomponente entsprechen. Für $\delta^{18}O$ ergibt sich ein Mittelwert von –9.3‰, für δ^2H –64.2‰.

Zwischen den Grundwasserneubildungsraten zu unterschiedlichen Jahreszeiten bestehen, bedingt durch variierenden Bewuchs und Evaporationsregime, erhebliche Unterschiede (DARLING & BATH, 1988; DOHRMANN *et al.*, 1997). So ist im Untersuchungsgebiet im Winter/Frühjahr eine größere Grundwasserneubildungsrate zu erwarten als im Sommerhalbjahr. Damit können sich die isotopisch leichteren Niederschläge des Winterhalbjahres in den Grundwasserleitern verstärkt akkumulieren, so daß das gewichtete jährliche Niederschlagsmittel gegenüber dem Grundwassermittel eine geringfügige Anreicherung an den schweren Isotopen aufweist. Das jährliche gewichtete Mittel des Niederschlags beträgt -8.46‰.

Die positive Verschiebung der δ^2H- und $\delta^{18}O$-Werte von Seewasserproben durch Evaporation ist sehr anschaulich in Abb. 6-1 zu erkennen. Die Punkte liegen auf einer Eindunstungsgeraden, die mit einem Anstieg von 4.95 erheblich von der MWL abweicht. Deutlich sichtbar ist auch der Kontrast zwischen den Werten des Monimolimnions und des Mixolimnions. Dieser Unterschied wird im Abschnitt 6.1.2 eingehender betrachtet.

Ebenfalls auf der Eindunstungsgeraden liegen die Wässer aus einem Teil der GWMn. Welche Meßstellen eine Eindunstungssignatur aufweisen, zeigt die Darstellung der regionalen Verteilung der δ^2H- und $\delta^{18}O$-Werte im TRS 111-Gebiet in Abb. 6-2. Da die in Grundwasserleitern konservierten Wässer keine Veränderungen ihrer Isotopensignatur durch Evaporation erfahren, ist davon auszugehen, daß die betroffenen Grundwässer Mischungsanteile von Seewasser enthalten, die die Verdunstungssignatur erzeugen. Mit Hilfe einer einfachen Mischungsgleichung (Gl. 6-3) können die Seewasseranteile berechnet werden.

$$M_{GW}\delta_{GW} = M_S\delta_S + M_N\delta_N \quad \text{Gl. 6-3}$$

$M_{GW,S,N}$: Menge an See- und Grundwasser bzw. und Grundwasserneubildung
$\delta_{GW,S,N}$: δ^2H- oder $\delta^{18}O$-Werte von See- und Grundwasser bzw. und Grundwasserneubildung

Da die absoluten Mengen nicht erfaßbar sind, setzt man für die Menge des Grundwassers den Wert 1 und bezieht sich damit auf die relativen Anteile von Grundwasserneubildung und Seewasser (Gl. 6-4)

$$\delta_{GW} = X_S\delta_S + X_N\delta_N \quad \text{Gl. 6-4}$$

$X_{S,N}$: relative Anteile von Seewasser und Grundwasserneubildung im Grundwasser der GWM

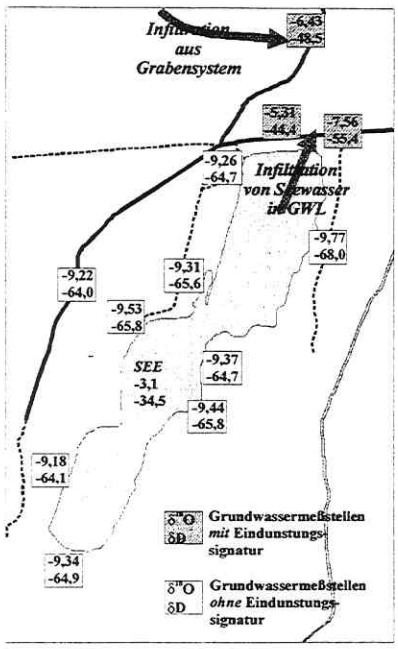

Abb. 6-2: Regionale Verteilung der δ^2H- und $\delta^{18}O$-Werte in Grund- und Oberflächenwässern des TRS 111-Gebietes.

Durch Umformen von Gl. 6-4 kann man den Seewasseranteil direkt sowohl aus den δ^2H- als auch aus den $\delta^{18}O$-Werten berechnen (Gl. 6-5)

$$X_S = \frac{\delta_{GW} - \delta_N}{\delta_S - \delta_N} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Als δ^2H- und $\delta^{18}O$-Werte für den Grundwasserneubildungsanteil, d.h. die evaporationsunbeeinflußte Komponente, werden die oben berechneten jährlichen Grundwassermittelwerte angenommen. Die Berechnung der Anteile wurde für verschiedene δ^2H- und $\delta^{18}O$-Werte der Seewasserkomponente durchgeführt. Verwendet wurden Maximal- und Minimalwert des Epilimnions sowie das gewichtete Mittel des Mixolimnion, um die jährliche Schwankungsbreite des Seewassers und damit des Abstromwassers zu erfassen. Die Berechnung des gewichteten Mittelwertes wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

Im Grundwasser der GWM P-49 läßt sich entsprechend der Berechnung mittels der $\delta^{18}O$-

Werte für September 97 ein Seewasseranteil von 64% (Min 58%, Max 67%) feststellen, im Juni 98 geht er auf 24% (Min 22%, Max 25%) zurück. Der Seewasseranteil in der GWM P-2 beträgt im August 98 22% (Min 20%, Max 23%), im Oktober ist er mit 28% (Min 25%, Max 29%) geringfügig erhöht. Die Verwendung der δ^2H-Werte für die Berechnung liefert die gleichen Ergebnisse. Die Variationen der δ-Werte des Abstromwassers wirkt sich nur unwesentlich auf die errechneten Seewasseranteile aus. Die jahreszeitlichen Schwankungen, insbesondere bei GWM P-49, sind weitaus größer. Ursache für diese Variabilität ist die von der Niederschlagsmenge abhängige Grundwasserneubildungsrate. Bei verstärktem Eintrag von Niederschlagswasser wird dementsprechend der relative Seewasseranteil zurückgedrängt.

Der Anteil von evaporationsbeeinflußtem Wasser in der GWM P-48 entstammt nicht dem Tagebaurestsee 111. Die grundwasserführende Schicht, in der sich die GWM P-48 befindet, steht in direktem Kontakt mit einem Grabensystem, aus dem das Wasser mit Eindunstungssignatur zugeführt wird. Relative Mischungsanteile lassen sich dort nicht bestimmen, da die δ-Werte des Grabenwassers aufgrund der zeitlich stark schwankenden hydrometeorologischen Bedingungen sehr variabel sind.

6.1.2 Jahreszeitliche und tiefenabhängige Schwankungen der δ^{18}O- und δ^2H-Werte im Tagebaurestsee 111

Die zeitlichen und tiefenabhängigen Schwankungen der δ^{18}O- und δ^2H-Werte im Tagebaurestsee 111 wurden durch die Beprobung eines Vertikalprofils an der tiefsten Stelle des Sees zu verschiedenen Jahreszeiten erfaßt. Die grafische Veranschaulichung der Meßergebnisse von vier ausgewählten Probenahmen erfolgt in Abb. 6-3.

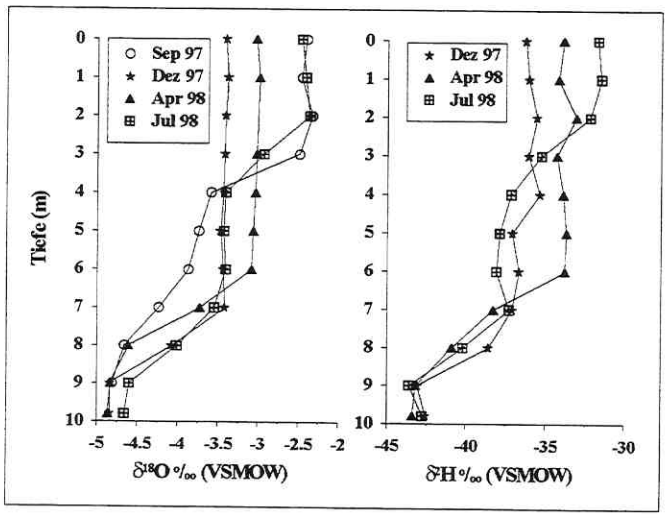

Abb. 6-3: Tiefenabhängige Variabilität der δ^{18}O- und δ^2H-Werte an der tiefsten Stelle des Tagebaurestsees 111 zu verschiedenen Jahreszeiten.

Im Tiefenprofil läßt sich erkennen, daß die $\delta^{18}O$-Werte die Schichtungsverhältnisse des Sees widerspiegeln. Im Dezember 1997 und im April 1998 weist das $\delta^{18}O$-Profil bis zu einer Tiefe von 6m keine Schwankungen auf. In diesem Zustand ist das Mixolimnion vollständig durchmischt. Die absolute Differenz zwischen den Meßwerten beider Profile ergibt sich aus der geringeren Verdunstung in den Wintermonaten im Zusammenhang mit einem Eintrag von isotopisch leichteren Komponenten aus Niederschlag und Grundwasser. Im Verlauf des Winters kommt es dadurch zu einer relativen Anreicherung von ^{16}O im Seewasser, die Meßwerte des Aprilprofils sind demzufolge gegenüber denen des Dezemberprofils erniedrigt.

Bei den anderen beiden Profilen im September 1997 und Juli 1998 ist eine Sprungschicht festzustellen, die im September in einer Tiefe von 3m, im Juli bei 2m einsetzt. Die Lage der Sprungschicht wird sehr genau durch den Temperaturverlauf nachgezeichnet. Im Juli ist die Erwärmung der oberen Wasserschichten noch nicht so weit fortgeschritten, wodurch sich das verdunstungsbeeinflußte Epilimnion, verglichen mit dem Zustand im September, nur in geringere Tiefen erstreckt. Im Hypolimnion unterhalb der Sprungschicht entsprechen die Meßwerte im Juli denen der letzten Durchmischungphase im April. Im Gegensatz dazu sind die Meßwerte des Septemberprofils erniedrigt. Diese Tatsache begründet sich dadurch, daß im September, durch die relativ längere Verweilzeit des Hypolimnions, der Einfluß von isotopisch leichterem Grundwasserzustrom bzw. diffusiven Austausch mit dem Monimolimnion stärker zum Tragen kommt.

Die $\delta^{18}O$-Werte des Monimolimnions unterscheiden sich dahingehend von denen des Mixolimnions, daß sie eine deutliche relative Anreicherung von ^{16}O im Wasser der tiefen Zonen des Sees aufzeigen. Diese Anreicherung wird einerseits durch zuströmendes Grundwasser erzeugt, andererseits ist das Wasser des Monimolimnions nicht konvektiv in die Evaporationszone eingebunden. An der Grenze zum Mixolimnion ist kein scharfer Sprung in den Meßwerten zu beobachten. Vielmehr besteht ein allmählicher Übergang, der aufgrund der fehlenden Konvektion an der Grenze Monimo- Mixolimnion auf diffusive Austauschprozesse zurückzuführen ist. In den Profilen des Jahres 1997 setzt diese Übergangszone bei 8m Tiefe ein, im April und Juli 98 ist sie hingegen bei 9m zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß sich die Stabilität des Monimolimnions abschwächt und daß dadurch zunehmend tiefere Bereiche in die Konvektion einbezogen werden, was letztendlich zur vollständigen Auflösung des Monimolimnions führt.

Die ebenfalls in Abb. 6-3 dargestellten Tiefenprofile der $\delta^{2}H$-Werte liefern im wesentlichen die gleichen Aussagen, die auch aus den $\delta^{18}O$-Werten abgeleitet werden können. Allerdings ergibt sich durch die größere Meßungenauigkeit bei der Bestimmung eine erhöhte Schwankungsbreite der Werte, so daß bei der Interpretation der Isotopenzusammensetzung des Wassers im konkreten Fall den $\delta^{18}O$-Werten der Vorrang eingeräumt werden sollte.

Abb. 6-4 zeigt die zeitliche Entwicklung der $\delta^{18}O$-Meßwerte aus ausgewählten Tiefen und die daraus abgeleitete theoretische Periodizität des jahreszeitlichen Verlaufes für Seeoberfläche und 6m Tiefe. Im Mixolimnion lassen sich dabei drei verschiedene Phasen unterscheiden.

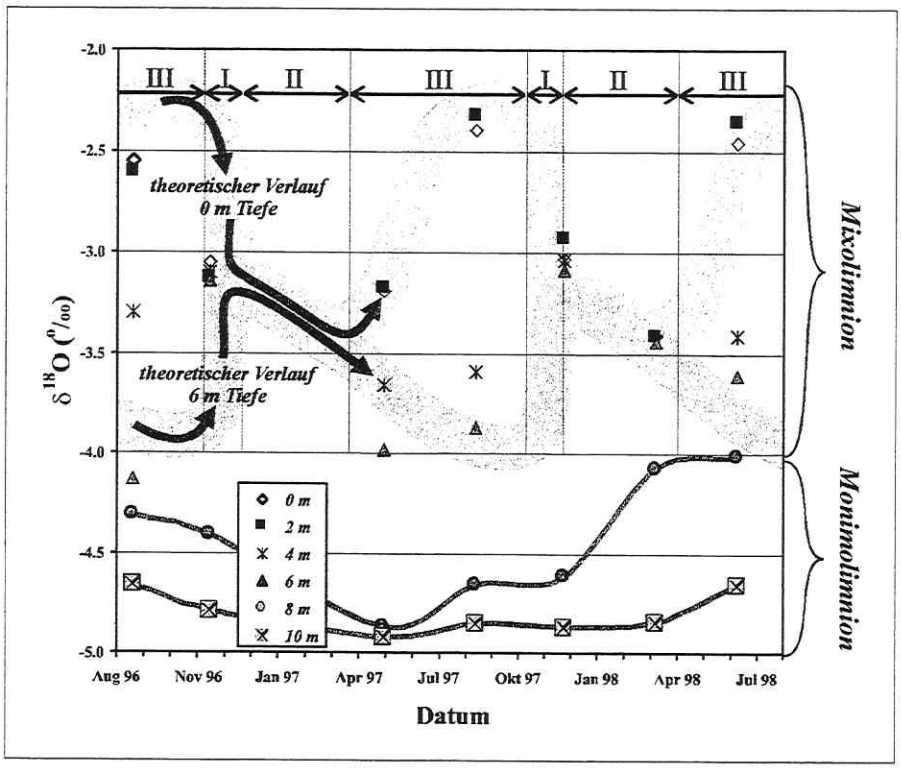

Abb. 6-4: Zeitlicher Verlauf der gemessenen $\delta^{18}O$-Werte für ausgewählte Tiefen im Vertikalprofil des TRS 111. Die grauen Bereiche kennzeichnen die aus den Meßwerten abgeleiteten theoretischen zeitlichen Verläufe an der Seeoberfläche und in 6m Tiefe. Die Erläuterung der Phasen I, II und III erfolgt im Text.

Phase I charakterisiert die etwa im November einsetzende unmittelbare vollständige Durchmischung des Wasserkörpers nach dem Ende der sommerlichen Stagnationsphase und legt somit den Beginn der Konvektionsphase fest. Die durch Evaporation hervorgerufenen Unterschiede der $\delta^{18}O$-Werte im Epi- und Hypolimnion werden sehr schnell konvektiv nivelliert.

Phase II beschreibt den Teil der Konvektionsphase, der sich unverzüglich an die erste vollständige Durchmischung anschließt. In diesem Zeitraum, der etwa Ende November beginnt, herrschen im Mixolimnion des Sees, außer bei einer längeren Eisbedeckung, konvektive Verhältnisse, so daß zwischen den $\delta^{18}O$-Werten in den einzelnen Wasserhorizonten keine Differenzen bestehen. Aufgrund der in den Wintermonaten bestehenden geringen Verdunstungsraten wird in dieser Zeit die $\delta^{18}O$-Signatur des Seewassers insgesamt

zu negativeren Werten tendieren, da die durch Evaporation hervorgerufene Abreicherung an ^{16}O geringer ist als die ^{16}O-Anreicherung durch den Eintrag von Grund- und Niederschlagswasser. Der niedrigste jährliche $\delta^{18}O$-Wert des Mixolimnions wird demzufolge etwa Ende April erreicht.

Phase III schließt unmittelbar an die Konvektionsperiode an und erstreckt sich über den gesamten Stagnationszeitraum. In diesem Abschnitt kommt es zur Auftrennung des Mixolimnions in das evaporationsbeeinflußte Epilimnion und das unbeeinflußte Hypolimnion. Mit fortdauerndem Bestand der Schichtung wird ^{16}O im Epilimnion zunehmend abgereichert, die $\delta^{18}O$-Werte steigen an, um am Ende von Phase III ein Maximum zu erreichen. Im Hypolimnion setzt sich die in Phase II begonnene Anreicherung von leichtem Sauerstoff fort. Da direkter Niederschlagseintrag in das Hypolimnion ausgeschlossen werden kann, wird die relative ^{16}O-Anreicherung nur durch Grundwassereintrag bzw. diffusiven Austausch mit dem Monimolimnion erzeugt.

Die zeitliche Variabilität der $\delta^{18}O$-Werte im Monimolimnion unterliegt keiner jahreszeitlichen Periodizität. Es ist davon auszugehen, daß die $\delta^{18}O$-Werte im Wasser des Monimolimnions bei seiner Entstehung im Winter 95/96 denen entsprachen, die sich im gesamten See nach einer vollständigen Durchmischung einstellen (-3.5...-3.0‰). Bis zum Sommer 97 wurden die Werte kontinuierlich durch Grundwasserzustrom bis auf -4.8‰ erniedrigt. Ab Herbst 97 deutet sich ein erneutes Ansteigen der $\delta^{18}O$-Werte an. Die oberen Horizonte des Monimolimnions sind dabei eher betroffen, als tiefere Schichten. Ursache für diese Erscheinung ist ein sich ausweitender Einfluß des evaporationsbeeinflußten Mixolimnions. Wie bereits oben erwähnt, ist deshalb davon auszugehen, daß sich der Stabilitätsbereich des Monimolimnions zunehmend einschränkt, bis es zu seiner vollständigen Auflösung kommt.

Sowohl für die Berechnung der Seewasseranteile in Grundwassermeßstellen, als auch für die im folgenden Abschnitt beschriebene isotopenhydrologische Bilanzierung des TRS 111 ist es notwendig, eine verläßliche mittlere isotopische Zusammensetzung der Seewasserkomponente zu bestimmen. Ausgehend von der Periodizität des zeitlichen Verlaufes läßt sich feststellen, daß die in Abb. 6-4 gezeigte Phase III ungefähr die gleiche Dauer hat, wie Phase I und II zusammen. Aus diesem Grund wurden für die Berechnung des jährlichen mittleren $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Wertes zwei Vertikalprofile aus der Stagnationsphase (September 97 und Juli 98) und je eins aus Phase I (November 96) und II (April 98) verwendet. Zusätzlich erfolgte eine Wichtung jedes einzelnen Meßwertes bezüglich des Volumens der Wasserschicht, die er repräsentiert. Als mittlere isotopische Zusammensetzung des Seewassers ergab sich durch diese Berechnung ein $\delta^{18}O$-Wert von -3.1‰ und ein $\delta^{2}H$-Wert von -34.4‰.

6.1.3 Isotopenhydrologische Bilanzierung des TRS 111 mittels $\delta^{18}O$-Werten

6.1.3.1 Durchströmung des Mixolimnions

Die stabilen Isotope des Sauer- und Wasserstoffs werden seit mehr als drei Jahrzehnten mit unterschiedlichen Intentionen für die hydrologische Bilanzierung von Seen verwendet (z.B.

DINCER, 1968; GAT, 1970; ZIMMERMANN & EHHALT, 1970; LEWIS, 1979, ZIMMERMANN, 1979; KRABBENHOFT *et al.*, 1990; GAT *et al.*, 1994; SAXENA, 1996; YEHDEGHO *et al.*, 1997). Die wichtigsten Zielstellungen dabei sind die Bestimmung der Evaporationsrate, der Menge des einströmenden Grundwassers und der Menge des oberirdischen und unterirdischen Abflusses.

Ziel der Anwendung dieser Methode beim TRS 111 ist es, mit möglichst geringem technischem Aufwand die Menge des einströmenden Grundwassers größenordnungsmäßig zu ermitteln. Diese Frage ist für die Festlegung geeigneter Sanierungsmaßnahmen von besonderer Tragweite, da der Grundwasserzustrom zum See zu einem großen Teil über Kippensedimente erfolgen kann und damit eine kontinuierliche Nachlieferung von Pyritoxidationsprodukten stattfinden würde. Da sich die Sanierungsmaßnahmen über einen mehrjährigen Zeitraum erstrecken werden, ist es angebracht, die Bilanzierung des möglichen Grundwassereintrages auf langjährige Mittelwerte zu stützen.

Bevor eine Quantifizierung vorgenommen wird, soll die Frage beantwortet werden, ob überhaupt ein Grundwassereintrag in den See qualitativ nachgewiesen werden kann. Für einen Grundwasserzustrom sprechen folgende Fakten:

⇒ Die Hydroisohypsen im Gebiet des TRS 111 deuten, zumindest im Süden und Südwesten des Sees, einen permanenten seewärtigen Gradienten an, der einen Grundwasserfluß zum See ermöglicht.

⇒ Der konstante Versauerungsgrad und die gleichbleibend hohe Mineralisation des Seewassers weisen auf eine ständige Nachlieferung an gelösten Oxidationsprodukten mit dem kippenbürtigen Grundwasser hin.

⇒ Sowohl im Monimolimnion als auch im Hypolimnion der Stagnationsphase kommt es zu einer relativen Anreicherung von ^{16}O, was einen kontinuierlichen Zustrom isotopisch leichten Grundwassers anzeigt (Abschnitt 6.1.2).

Die allgemeine hydrologische Bilanz für den See wird durch Gl. 6-6 beschrieben:

$$\frac{dV}{dt} = I_G + I_Z + N - E - O \qquad \text{Gl. 6-6}$$

V: Volumen des Sees
I_G: Grundwasserzustrom
I_Z: oberflächlicher Zufluß
N: Niederschlag
E: Verdunstung
O: unterirdischer und oberirdischer Abfluß

Seit Ende der Flutung des TRS 111 im Jahr 1959 hat sich ein konstantes Wasservolumen eingestellt, das nur geringfügigen jahreszeitlichen Schwankungen unterlegen ist. Damit wird die zeitliche Volumenänderung in Gl. 6-6 null. Für Niederschlagsmenge und Verdunstung existieren jährliche Mittelwerte, die über einen Zeitraum von 25 Jahren ermittelt wurden. Der mittlere jährliche Gebietsniederschlag beträgt 563mm (VEIT *et al.*, 1987), die mittlere jährliche Verdunstungshöhe von freien Wasseroberflächen bei einer mittleren Gewässertiefe von 4-9m 752mm (RICHTER, 1984). Bei einer Seeoberfläche von 111000m^3 ergibt sich ein absoluter jährlicher direkter Niederschlagseintrag von 62500m^3 und eine absolute jährliche Verdunstungsmenge von 83500m^3. Setzt man diese Größen in Gl. 6-6 ein, erhält man ein verdunstungsbedingtes Defizit von 21000m^3, das nur durch Grundwasserzustrom oder oberirdischen Zufluß ausgeglichen werden kann. Da der TRS 111 an keine Fließgewässer angegliedert ist, kann der oberirdische Zufluß nur über den Böschungsablauf erfolgen. Die Fläche der den TRS 111 umgebenden Böschung beträgt 23000m^2. Der maximale jährliche Eintrag über die Böschungsabläufe kann, entsprechend der Niederschlagsmenge, 13000m^3 Wasser betragen. Die tatsächlich abfließende Menge hängt von der Niederschlagsintensität, der Beschaffenheit des Substrats bzw. seiner jeweiligen Wassersättigung, der Hangneigung und der jeweiligen Verdunstungsrate ab. Da diese Parameter nur sehr schwer zugänglich sind und die Böschung nur gelegentlichen Bewuchs sowie eine starke Hangneigung aufweist, wird im folgenden vereinfachend davon ausgegangen, daß die gesamte Niederschlagsmenge von 13000m^3 jährlich oberflächlich in den See abfließt. Damit berechnet sich der minimale jährliche Grundwassereintrag zu 8000m^3.

Wie im Abschnitt 6.1 festgestellt, lassen sich in den Grundwassermeßstellen an der nördlichen Seeseite wechselnde Anteile von Seewasser im Grundwasser isotopisch nachweisen. Damit erhöht sich das durch Grundwasserzustrom auszugleichende Defizit in der hydrologischen Bilanz des TRS 111 um die Abstromkomponente. Die Quantifizierung dieser Komponente soll mit Hilfe der δ^{18}O-Werte der verschieden hydrologischen Bilanzglieder erfolgen. Dazu wird die isotopenhydrologische Bilanzgleichung 6-7 eingeführt.

$$\frac{V d\delta^{18}O_L + \delta^{18}O_L dV}{dt} = \delta^{18}O_N(I_Z + N) + \delta^{18}O_G I_G - \delta^{18}O_E E - \delta^{18}O_O O \qquad \text{Gl. 6-7}$$

$\delta^{18}O_L$:	Sauerstoffisotopenverhältnis des Seewassers
$\delta^{18}O_N$:	Sauerstoffisotopenverhältnis des Niederschlags (entspricht dem δ^{18}O-Werte des oberirdischen Zuflusses)
$\delta^{18}O_G$:	Sauerstoffisotopenverhältnis der Grundwasserkomponente
$\delta^{18}O_E$:	Sauerstoffisotopenverhältnis des aus der Evaporation hervorgegangenen Wasserdampfes
$\delta^{18}O_O$:	Sauerstoffisotopenverhältnis des unterirdischen Abflusses

Betrachtet für den Zeitraum eines Jahres, ist die zeitliche Änderung von Seevolumen und δ^{18}O-Wert des Seewassers null. Der mittlere δ^{18}O-Wert der Abstromkomponente entspricht

damit dem mittleren Seewasserwert, wenn man davon ausgeht, daß der unterirdische Abstrom über die gesamte Seetiefe erfolgt. Durch Kombination der Gleichungen 6-6 und 6-7 erhält man ein Gleichungssystem, durch dessen Lösung die Berechnung der zuströmenden Grundwassermenge möglich ist (Gl. 6-8).

$$I_G = \frac{(I_Z + N)\left(\frac{\delta^{18}O_N}{\delta^{18}O_L} - 1\right) + E\left(1 - \frac{\delta^{18}O_E}{\delta^{18}O_L}\right)}{\left(1 - \frac{\delta^{18}O_G}{\delta^{18}O_L}\right)} \qquad \text{Gl. 6-8}$$

Alle in Gl. 6-8 angeführten Größen, mit Ausnahme des $\delta^{18}O_E$-Wertes, sind bekannt. Die direkte Messung der isotopischen Zusammensetzung des Evaporates ist nicht möglich (ZIMMERMANN & EHHALT, 1970). Möglichkeiten der Abschätzung bestehen in der Verwendung eines in der unmittelbaren Nähe des Untersuchungsobjektes befindlichen Sees mit bekannter hydrologischer Bilanz zur Kalibrierung der Berechnung (DINCER, 1968) oder die Durchführung von Kesselverdunstungsexperimenten (ALLISON *et al.*, 1979; SAXENA, 1996). Da beim TRS 111 keine der beiden Möglichkeiten angewendet werden konnte, erfolgte die Berechnung des $\delta^{18}O_E$-Wertes mittels Gleichung 6-9, die aus dem Widerstandsmodell für den Evaporationsprozess (CRAIG & GORDON, 1965) abgeleitet ist.

$$\delta^{18}O_E = \frac{1}{1 - h - \Delta\varepsilon}\left(\frac{\delta^{18}O_L - \alpha + 1}{\alpha} - h\delta^{18}O_A - \Delta\varepsilon\right) \qquad \text{Gl. 6-9}$$

h: relative Luftfeuchte
α: Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor (R_{Wasser}/R_{Dampf})
$\Delta\varepsilon$: kinetischer Fraktionierungseffekt, der zusätzlich zur Gleichgewichtsfraktionierung auftritt
$\delta^{18}O_A$: Sauerstoffisotopenwert des atmosphärischen Wasserdampfes

Der Mittelwert für die relative Luftfeuchte, bestimmt über einen Zeitraum von 25 Jahren, beträgt 0.78 (PIEHL, 1985). Der Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor α zwischen Wasseroberfläche und dampfgesättigter Schicht bei einer für das Untersuchungsgebiet gültigen Jahresmitteltemperatur von 8.1°C (VEIT *et al.*, 1987) errechnet sich zu 1.01089 (MAJOUBE, 1971). Die Bestimmung der kinetischen Fraktionierung zwischen Grenzschicht über dem See und der freien Atmosphäre erfolgt nach Gl. 6-1. $\Delta\varepsilon$ beläuft sich demnach bei

der entsprechenden Luftfeuchte auf einen Wert von 0.003124 (bzw. 3.124‰). Der mittlere Sauerstoffisotopenwert des Seewassers wurde in Abschnitt 6.1.2 berechnet und beträgt -3.1‰.

Der am schwierigsten zu bestimmende Parameter ist der $\delta^{18}O$-Wert des atmosphärischen Wasserdampfes ($\delta^{18}O_A$). Um einen verläßlichen Mittelwert dieser Größe zu erhalten, bedarf es einer langjährigen, technisch aufwendigen Beprobung des lokalen atmosphärischen Wasserdampfes und der Analyse seiner isotopischen Zusammensetzung. Da diese Daten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erhoben werden konnten, muß versucht werden, den Parameter anhand von Literaturdaten so genau wie möglich festzulegen.

Ein gebräuchliches Verfahren zur Berechnung eines jährlichen Mittels von $\delta^{18}O_A$ ist die Annahme eines isotopischen Gleichgewichts zwischen dem atmosphärischen Wasserdampf und dem örtlichen Niederschlag (YEHDEGHO *et al.*, 1997). Diese Annahme erfolgt unter folgenden Voraussetzungen.

⇒ Der untersuchte See befindet sich in gemäßigten Breiten mit annähernd gleich verteiltem Jahresniederschlag. Eine Ungleichverteilung mit längeren Trockenperioden, wie in semi-ariden und ariden Regionen, kann eine Differenz zwischen den jährlichen $\delta^{18}O$-Werten des Niederschlags und des atmosphärischen Wasserdampfes erzeugen, die nicht der Gleichgewichtsfraktionierung entspricht.

⇒ Beim Untersuchungsobjekt handelt es sich um einen kleinen See, der das lokale Klima nicht beeinflußt. Große Seen sind in der Lage, die isotopische Zusammensetzung des atmosphärischen Wasserdampfes über der Seeoberfläche signifikant zu verändern (GONFIANTINI & FONTES, 1970).

Daß das Berechnungsverfahren den tatsächlichen natürlichen Verhältnissen entspricht, konnte durch SAXENA (1996) mittels Messung der isotopischen Zusammensetzung von Luftfeuchteproben an einem See in Mittelschweden nachgewiesen werden. Zwischen den meisten Niederschlägen und dem atmosphärischen Wasserdampf bestand ein isotopisches Gleichgewicht. Geringfügige Differenzen ließen sich nur bei örtlichen Schauern mit geringer Niederschlagsmenge feststellen.

Die Berechnung des Gleichgewichtsfraktionierungsfaktors erfolgt nach MAJOUBE (1971) unter Einbeziehung der mittleren Jahrestemperatur. Als $\delta^{18}O$-Wert des Niederschlags kommt das ungewichtete jährliche Mittel zum Einsatz. Für den lokalen Niederschlag beträgt dieses ungewichtete Mittel -8.87‰ (KOWSKI, persönliche Mitteilung1999). Daraus ergibt sich ein $\delta^{18}O_A$-Wert von -19.76‰.

Ausgehend von dem berechneten $\delta^{18}O_A$-Wert ergibt sich letztendlich ein jährlicher Mittelwert für $\delta^{18}O_E$ von -6.97‰.

Auf die Unzulänglichkeiten dieser Mittelwertberechnung weisen YEHDEGHO *et al.* (1997) hin. Nach Aussage der Autoren kann es zu erheblichen Fehlern bei der $\delta^{18}O_E$-Bestimmung kommen, wenn die jahreszeitlichen Verteilung von Niederschlag und Verdunstung nicht

übereinstimmen. Im Falle des TRS 111 existiert im Januar ein Verdunstung/Niederschlags-Verhältnis von 0.37, im Juli von 1.92. Aufgrund dieser saisonalen Differenzen ist es angebracht, $\delta^{18}O_E$ für jeden Monat einzeln zu ermitteln und zu einem über die monatlichen Verdunstungsraten gewichteten jährlichen Mittelwert zusammenzufassen. Zur Berechnung wurden die langjährigen Monatsmittel für Luftfeuchte nach PIEHL (1985), Verdunstung nach RICHTER (1984), Niederschlag und Temperatur nach VEIT *et al.* (1987) sowie der temperaturabhängige Gleichgewichtsfraktionierungsfaktor nach MAJOUBE (1971) verwendet. Die monatliche Sauerstoffisotopenzusammensetzung der oberen, für die Verdunstung relevanten Seewasserschicht wurde mit Hilfe der in Abschnitt 6.1.2 ermittelten zeitlichen $\delta^{18}O$-Verlaufskurve (Abb. 6-4) abgeschätzt. Die Parameter für die Berechnung und die Ergebnisse sind in Tab. 6-1 gezeigt.

Tab. 6-1: Parameter für die Berechnung des anhand von monatlichen Verdunstungsraten gewichteten Mittels für $\delta^{18}O_E$. Quellen für die Parameter sind im Text angegeben.

Monat	**T (Luft) (°C)**	**N (mm)**	**E (mm)**	**h (%)**	**α (T)**	**$\delta^{18}O_N$ (‰)**	**$\delta^{18}O_A$ (‰)**	**$\delta^{18}O_L$ (‰)**	**$\delta^{18}O_E$ (‰)**
Januar	0	35	13	86	1.01172	-11.27	-22.98	-3.3	20.66
Februar	0	28	18	83	1.01172	-11.79	-23.51	-3.3	13.07
März	4	33	36	74	1.01130	-8.88	-20.17	-3.4	-12.50
April	8	43	59	71	1.01090	-9.19	-20.09	-3.5	-13.93
Mai	13	50	87	70	1.01042	-7.86	-18.28	-3.2	-16.25
Juni	17	74	109	70	1.01006	-7.06	-17.11	-2.6	-15.82
Juli	18	67	129	72	1.00997	-6.63	-16.59	-2.4	-15.05
August	17	66	119	73	1.01006	-6.82	-16.87	-2.4	-14.06
September	13	42	83	78	1.01042	-7.22	-17.64	-2.4	-9.20
Oktober	9	42	51	83	1.01080	-8.53	-19.32	-3.1	-0.72
November	4	39	30	87	1.01130	-9.83	-21.13	-3.2	16.69
Dezember	1	44	17	88	1.01161	-11.37	-22.98	-3.3	31.05
gewichtetes Mittel $\delta^{18}O_E$:									**-9.71‰**

Setzt man das errechnete gewichtete Mittel für $\delta^{18}O_E$ in Gl. 6-8, erhält man einen jährlichen Grundwassereintrag in den TRS 111 von 23700m^3. Daraus ergibt sich eine jährliche unterirdische Abflußmenge von 15700m^3.

Die Notwendigkeit der Verwendung eines gewichteten Mittels für $\delta^{18}O_E$ wird dadurch verdeutlicht, daß man bei der Berechnung des Grundwassereintrages mit Hilfe des ungewichteten $\delta^{18}O_E$-Mittelwertes (-6.97‰) negative Werte für den Zustrom erhält, die das Defizit in der hydrologischen Bilanz noch vergrößern und somit keinen Sinn ergeben.

Die hohen unrealistischen Werte für $\delta^{18}O_E$ in den Wintermonaten deuten auf die beschränkte Anwendbarkeit von Gleichung 6-9 bei sehr hohen Luftfeuchten hin. Trotz der geringen Verdunstungshöhen in diesen Monaten kann dieser Fehler einen um fast 50% geringeren Grundwassereintrag vortäuschen.

Für die zur Berechnung notwendigen Parameter wurde eine *Sensitivitätsanalyse* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6-2 gezeigt. Schwankungen der Parameter, die in die Berechnung des $\delta^{18}O_E$-Mittelwertes eingehen (relative Luftfeuchte, $\delta^{18}O$-Seeoberfläche, $\delta^{18}O$-Niederschlag bzw. atmosphärischer Wasserdampf) besitzen eine wesentlich größere Relevanz für das Endergebnis, als die Variabilität der übrigen Parameter ($\delta^{18}O$-unterirdischer Abfluß, $\delta^{18}O$-Grundwasserzustrom). Die relative Luftfeuchte ist der sensibelste Parameter für die Bestimmung der Zustrommenge. Eine Erhöhung der relativen Feuchte um nur 2% ergibt einen für die Bilanzierung wenig sinnvollen negativen Grundwassereintrag.

Tab. 6-2: Einfluß der Variabilität der für die Berechnung des jährlichen Grundwassereintrages verwendeten Parameter auf das Endergebnis

	Variabilität des Parameters	Grundwassereintrag (m^3)	unterirdischer Abfluß (m^3)
Ausgangswert		**23700**	**15700**
$\delta^{18}O$-Seeoberfläche	+0.2‰	12600	4600
	-0.2‰	34800	26800
$\delta^{18}O$-Niederschlag bzw. Wasserdampf	+0.2‰	32200	24200
	-0.2‰	15200	7200
relative Luftfeuchte	+2%	-9400	-17400
	-2%	50100	42100
$\delta^{18}O$-unterirdischer Abfluß	+0.2‰	23200	15200
	-0.2‰	24200	16200
$\delta^{18}O$-Grundwasserzustrom	+0.2‰	24500	16500
	-0.2‰	23000	15000

6.1.3.2 Durchströmung des Monimolimnions

Da zwischen dem Monimolimnion und dem Mixolimnion des TRS 111 kein konvektiver Austausch besteht, wird das Monimolimnion bei der Bilanzierung des Grundwassereintrages mittels der $\delta^{18}O$-Werte als getrennter Wasserkörper angesehen. Betrachtet wird der Zeitraum zwischen seiner Entstehung im Januar 96 und dem Erreichen der niedrigsten $\delta^{18}O$-Werte im Mai 97. Die Berechnung der eingeströmten Grundwassermenge basiert dabei auf folgenden Voraussetzungen und vereinfachenden Annahmen.

⇒ Die Obergrenze des Monimolimnions befindet sich in einer Tiefe von 8m und ist über den gesamten Betrachtungszeitraum stabil.

⇒ Es findet kein Eintrag von verdunstungsbeeinflußtem Wasser aus den oberen Wasserhorizonten über die Grenzschicht Mixo-/Monimolimnion statt.

⇒ Die einströmende Grundwasserkomponente besitzt eine konstante Sauerstoffisotopenzusammensetzung .

⇒ Der $\delta^{18}O$-Wert im Monimolimnion zu seinem Entstehungszeitpunkt entsprach dem $\delta^{18}O$-Wert des gesamten Seewassers nach der letzten konvektiven Nivellierung.

⇒ Es findet eine kontinuierliche vollständige Durchmischung des eingetragenen Grundwassers mit dem Wasser im Monimolimnion statt.

Durch die Tatsache, daß Niederschlagseintrag und Verdunstungsverlust ausgeschlossen werden können, vereinfacht sich die hydrologische Bilanz (Gl.6-6) zu folgender Gleichung 6-10:

$$\frac{dV}{dt} = I_G - O \qquad \text{Gl. 6-10}$$

Entsprechend den oben gemachten Annahmen bleibt das Volumen des Monimolimnions konstant. Damit haben Grundwassereintrag und Abstrom die gleiche Größe. Die isotopische Bilanzgleichung 6-11 lautet demzufolge:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{I_G}{V}(\delta_G - \delta) \qquad \text{Gl. 6-11}$$

δ_G: $\delta^{18}O$-Wert des Grundwasserzustroms
δ: $\delta^{18}O$-Wert im Monimolimnion (entspricht dem $\delta^{18}O$-Wert des Abstroms)

Nach Auflösen der Integrale in Gleichung 6-12

$$\int_{\delta^{18}O_0}^{\delta^{18}O} \frac{d\delta}{\delta_G - \delta} = \frac{I_G}{V} \int_0^t dt \qquad \text{Gl. 6-12}$$

erhält man als Berechnungsformel für den Grundwassereintrag ins Monimolimnion Gleichung 6-13.

$$I_G = \frac{V}{t} \ln\left(\frac{\delta_G - \delta_0}{\delta_G - \delta}\right) \qquad \text{Gl. 6-13}$$

δ_0: initialer $\delta^{18}O$-Wert bei der Entstehung des Monimolimnions
t: Betrachtungszeitraum

Der initiale $\delta^{18}O$-Wert bei der Entstehung des Monimolimnions wird mit -3.5‰ angenommen. Der $\delta^{18}O$-Wert des einströmenden Grundwassers beträgt -9.3‰, der des Monimolimnionwassers am Ende des Betrachtungszeitraumes -4.8‰. Unterhalb einer Tiefe von 8m nimmt der See ein Volumen von 890m³ ein.

Setzt man die genannten Parameter in die Gleichung 6-13 ein, erhält man einen jährlichen Grundwassereintrag in das Monimolimnion von 170m³. Erhöht man bei der Berechnung den initialen $\delta^{18}O$-Wert auf -3.3‰, führt dies zu einer Änderung des Grundwassereintrages von +20m³. Eine Erniedrigung auf -3.7‰ zieht eine Erniedrigung des jährlichen Eintrages von 25m³ nach sich. Die Variabilität des $\delta^{18}O$-Wertes der Grundwasserkomponente hat einen geringeren Einfluß auf das Berechnungsergebnis. Eine Schwankung von ±0.2‰ verursacht eine Veränderung des Grundwassereintrages von ±7m³.

Das Verhältnis jährlicher Grundwasserzustrom/Seevolumen ist im Monimolimnion (I_G/V=0.19) viermal so groß wie im Mixolimnion (I_G/V=0.05). Dies läßt sich damit begründen, daß das Verhältnis von Seebodenoberfläche und damit potentieller Grundwassereinströmfläche zu Seevolumen morphologisch bedingt im Monimolimnion (A/V=1.9) erheblich größer ist, als im Mixolimnion (A/V=0.2).

Verallgemeinernd kann man sagen, daß der Grundwassereintrag in den TRS 111 ein sehr geringes Ausmaß besitzt. Das Wasser im überwiegenden Teil des Sees ist erst nach etwa 20 Jahren vollständig ausgetauscht. Im Monimolimnion kann dieser Austausch bereits nach etwa 5 Jahren erfolgen. Der vollständige Austausch dort wird aber aufgrund der abnehmenden Stabilität und letztendlichen Auflösung des Monimolimnions nicht stattfinden können.

6.2 $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte in Wässern des Untersuchungsgebietes Cospuden

6.2.1 Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Wassers in quartären und tertiären Grundwasserleitern

Entsprechend ihrer isotopischen Zusammensetzung handelt es sich bei den Wässern aus tertiären und quartären Grundwasserleitern um meteorische Wässer, die hinsichtlich ihrer $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte keine sekundäre Veränderung erfahren haben. Alle Meßpunkte liegen im $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm (Abb. 6-5) in einem engen Bereich um die *Global Meteoric Water Line*. Die Variabilität der Werte innerhalb dieses Bereiches begründet sich sowohl bei den flachen quartären GWLn als auch bei den tertiären GWLn weniger durch saisonale Schwankungen, als vielmehr durch die geologisch und morphologisch bedingten Unterschiede bei der Herkunft und der Alter der Grundwässer.

Die Mittelwerte der isotopischen Zusammensetzung der Grundwässer aus quartären GWLn betragen -8.88 ±0.28‰ für $\delta^{18}O$ und -60.9 ±1.6‰ für $\delta^{2}H$ (VSMOW). Diese Werte

entsprechen den langjährigen Mittelwerten für die isotopische Zusammensetzung des lokalen Niederschlags ($\delta^{18}O$: -8.9‰, $\delta^{2}H$: -62.1‰; KOWSKI, persönliche Mitteilung 1999).

Die mittleren Werte der Grundwässer aus tertiären GWLn sind geringfügig negativer. Für $\delta^{18}O$ und $\delta^{2}H$ ergeben sich Mittelwerte von -9.21 ±0.26‰ bzw. -63.7 ±1.4‰ (VSMOW). Zwischen den einzelnen tertiären GWLn besteht allerdings noch ein Unterschied dahingehend, daß in den flacheren GWLn die durchschnittlichen δ-Werte positiver als im tiefen GWL 3 sind. Die Auffüllung der flachen GWL erfolgt fast ausschließlich durch moderne Niederschlagswässer, während im GWL 3 Anteile von kaltzeitlichen Reliktwässern zu erwarten sind, deren charakteristische Isotopensignatur die Meßwerte in diesem GWL zu negativeren Werten hin verschiebt (GLÄßER, 1995).

Besonderes Augenmerk bei den $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Untersuchungen galt der Fragestellung, ob mit ansteigendem Seespiegel und der damit verbundenen Überstauung der Grundwasserleiter eine Infiltration von Seewasser in die Grundwasserbereiche nachgewiesen werden kann. Bis zum Ende der Messungen im Juli 1998 wurden in keiner der Grundwassermeßstellen, die in quartären bzw. tertiären GWLn niedergebracht sind, verdunstungsbeeinflußte Seewasseranteile angetroffen.

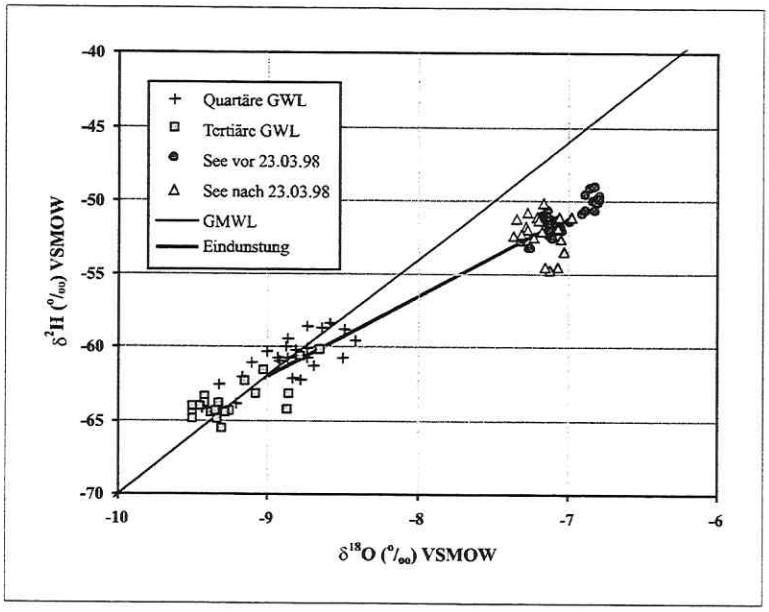

Abb. 6-5: $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm für Grundwasserproben aus tertiären und quartären Grundwasserleitern des Cospudener Gebietes sowie für Seewasserproben des Cospudener Sees

6.2.2 Zeitliche und tiefenabhängige Variabilität der isotopischen Zusammensetzung des Cospudener Seewassers

Die zeitlichen und tiefenabhängigen Schwankungen der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte im Cospudener See wurden durch die Beprobung von Vertikalprofilen an den jeweils tiefsten Stellen des Süd- und Hauptbeckens zu verschiedenen Jahreszeiten erfaßt. Die Meßergebnisse von zwei ausgewählten Probenahmen, die den Zustand vor und nach der intensivierten Fremdflutung repräsentieren, sind einerseits im $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm (Abb. 6-5) und andererseits als Vertikalprofil in Abb. 6-6 dargestellt.

Da die Flutung des Sees durch lokale Grundwässer vollzogen wird, entspricht die isotopische Ausgangszusammensetzung des Seewassers dem in Abschnitt 6.2.1 berechneten Mittelwert für Grundwässer aus quartären und tertiären GWLn. Die verdunstungsbedingte Anreicherung von ^{18}O bzw. ^{2}H im Seewasser hat im Cospudener See wesentlich geringeres Ausmaß als im TRS 111 (Abschnitt 6.1.2). Der sehr hohe Input von Grund- bzw. Fremdflutungswasser verhindert einen größeren Verdunstungseinfluß auf die Isotopie des Wassers. Nach Beginn der intensivierten Fremdflutung kommt dieser Effekt etwas stärker zum Tragen. Während vor März 1998 durchschnittliche $\delta^{18}O$-Werte von -7.0 ±0.15‰ im Seewasser vorlagen, sind die $\delta^{18}O$-Werte danach nur noch auf -7.2 ±0.1‰ gegenüber dem mittleren Grundwasserwert erhöht.

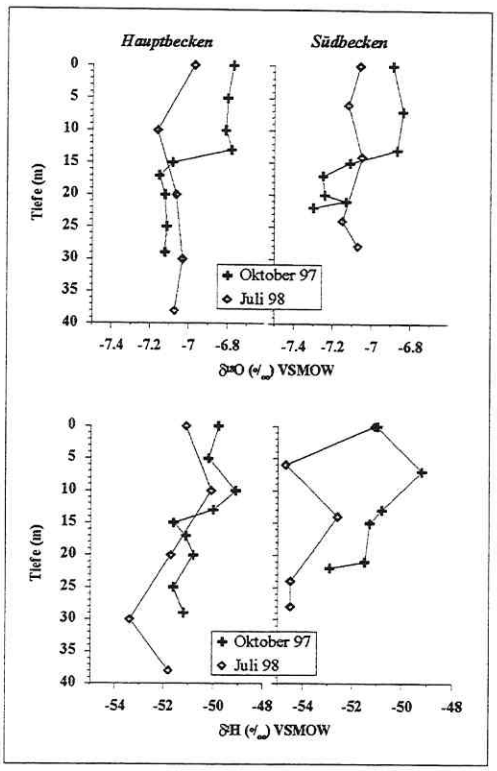

Abb. 6-6: Vertikale Variabilität der isotopischen Wasserzusammensetzung des Süd- und Hauptbeckens des Cospudener Sees im Oktober 97 und Juli 98.

Die $\delta^{18}O$-Tiefenprofile in Abb. 6-6 lassen im Oktober 97 eine ausgeprägte Schichtung des Cospudener Sees sowohl im Süd- als auch im Hauptbecken erkennen. Während die zur gleichen Zeit gemessene Temperaturverteilung (Abschnitt 5.2.3.) nur noch geringe Vertikaldifferenzen aufweist und damit eine bevorstehende Konvektion ankündigt, wird im Oktober im Epilimnion die maximale verdunstungsbedingte Anreicherung von ^{18}O und damit die größte Profildifferenzierung erreicht.

Die Temperaturverteilung im Juli 98 (Abschnitt 5.2.3.) zeigt keine eindeutige Abfolge von Epilimnion, Sprungschicht und Hypolimnion. Vielmehr sind die

oberen Wasserhorizonte durch eine zunehmende Erwärmung charakterisiert, die der Ausbildung der genannten Schichtabfolge vorangeht. Aus diesem Grund ist auch die Profildifferenzierung der $\delta^{18}O$-Werte durch Evaporation noch nicht weit fortgeschritten. Nur in den obersten Wasserhorizonten läßt sich eine geringfügige Anreicherung von schwerem Sauerstoff beobachten. Weiterhin wirkt die verstärkte oberflächliche Einleitung von isotopisch leichtem Grundwasser der verdunstungsbedingten Anreicherung von ^{18}O entgegen.

Die aus den $\delta^{18}O$-Werten abgeleiteten Aussagen über die Schichtungsverhältnisse können nicht eindeutig anhand der $\delta^{2}H$-Werte nachvollzogen werden. Eine Übereinstimmung läßt sich nur dahingehend feststellen, daß generell in den Oktoberprofilen eine verstärkte Anreicherung der schweren Isotope beobachtbar ist. Ursache für die Diskrepanz zwischen den Vertikalverläufen der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte ist die größere Meßungenauigkeit der $\delta^{2}H$-Bestimmungsmethode.

Eine Bilanzierung des Grundwassereintrages bzw. die Bestimmung der durchschnittlichen Wasserverweilzeit mit Hilfe der Isotopenzusammensetzung des Wassers kann für den Cospudener See nicht vorgenommen werden, da der Endwasserspiegel noch nicht erreicht ist. Durch das kontinuierliche Ansteigen des Wasserspiegels existiert kein stationärer Zustand und eine mittlere jährliche Bilanzierung, wie für den TRS 111 (Abschnitt 6.1.3), ist nicht möglich.

6.2.3 Variabilität der isotopischen Zusammensetzung von Kippenwässern der Kippe Cospuden/Zwenkau

Ziel der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Kippenwässern der Kippe Cospuden/Zwenkau war die Herkunftsbestimmung des am Aufsättigungsprozeß beteiligten Wassers. Grundsätzlich kommen für die Herkunft drei verschiedene Möglichkeiten in Betracht:

⇒ Aufsättigung durch Grundwasserneubildung aus Niederschlagswasser

⇒ Aufsättigung durch Akkumulation von im Abraummaterial eingeschlossener Restfeuchte (CHRISTOPH, 1999)

⇒ Aufsättigung durch Infiltration von Seewasser

Bei der im zweiten Punkt genannten Restfeuchte handelt es sich um Porenwasser, das im Zeitraum der montanen Grundwasserabsenkung im Tagebauvorfeld nicht aus den zu verlagernden Sedimenten entwässert wurde. Da es sich beim restfeuchteführenden Abraummaterial in erster Linie um tertiäre Sedimente handelt, entspricht die isotopische Zusammensetzung dieses Wassers der im Abschnitt 6.2.1 bestimmten mittleren Zusammensetzung für Grundwässer aus tertiären GWLn. Die mittleren $\delta^{18}O$- bzw. $\delta^{2}H$-Werte für tertiäre GWL sind aber nur unwesentlich negativer als die Werte des lokalen Niederschlags. Aus diesem Grunde wird eine eindeutige Unterscheidung zwischen

Grundwasserneubildung auf der Kippe und Restfeuchte anhand der $\delta^{18}O$- bzw. $\delta^{2}H$-Werte nur sehr schwer möglich sein.

Erfolgt die Aufsättigung der Kippe unter Beteiligung von Seewasser, müßte sich die evaporationsbedingte Anreicherung der schweren Isotope auch im Kippenwasser widerspiegeln. Aufgrund der geringen Differenz zwischen den δ-Werten des Ausgangsgrundwassers und des Seewassers ($\Delta_{min}[\delta^{18}O_{See}-\delta^{18}O_{GW}]= +1.6‰$) wird sich der Seewassereinfluß erst bei größeren Mischungsanteilen isotopisch nachweisen lassen.

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten von verdunstungsbeeinflußtem Wasser in der Kippe besteht darin, daß bei der Schüttung der Absetzerkippe kleine Kippenseen, die sich durch Niederschlag auf der Oberfläche der Förderbrückenkippe gebildet haben, in das Kippenmaterial eingeschlossen werden und zur Aufsättigung bestimmter Bereiche beitragen. Solche Kippenseen zeigen, in Abhängigkeit von der Liegezeit, sehr starke Anreicherungen der schweren Sauerstoff- und Wasserstoffisotope (z.B. für einen Kippensee auf der Förderbrückenkippe Zwenkau mit einer Fläche von etwa 300m²: $\delta^{18}O = -1.84‰$, $\delta^{2}H = -24‰$ (VSMOW)). Gewinnt man Kippenwasser aus einem Bereich, in dem Anteile aus den Kippenseen vorhanden sind, kann eine Seewasserinfiltration aus dem Cospudener See vorgetäuscht werden. Bei der Einschätzung des Seewassereinflusses muß deshalb die Möglichkeit des Einschlusses von Kippenseen geprüft werden (z.B. durch Auswertung von Luftbildaufnahmen der noch nicht abgedeckten Förderbrückenkippe).

Die im Untersuchungszeitraum gewonnenen $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Meßwerte für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau sind im $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm (Abb. 6-7) dargestellt.

Alle Proben aus der Absetzerkippe und ein großer Teil der Proben aus der Förderbrückenkippe liegen im gleichen Bereich, der auch durch die Grundwasserproben aus quartären und tertiären GWLn abgedeckt wird. Damit handelt es sich um Wässer, die entweder aus der Grundwasserneubildung oder aus der Restfeuchte der entwässerten Sedimente stammen. Die mittleren Werte dieser Kippenwässer ($\delta^{18}O = -9.1 \pm 0.17‰$, $\delta^{2}H = -63.5 \pm 1.3‰$) sind geringfügig leichter als das Niederschlagsmittel. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß der Anteil an sich akkumulierender Restfeuchte im Kippenwasser gegenüber der Grundwasserneubildung überwiegt. Diese Aussage bestätigt die Annahmen von CHRISTOPH (1999).

Eine Zumischung von Seewasseranteilen in das Kippenwasser ließe sich dadurch erkennen, daß die in Abb. 6-7 dargestellten $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Meßpunkte auf der Eindunstungsgeraden zwischen mittlerer See- und Grundwasserzusammensetzung lägen. Da diese Bedingung bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes in keinem Falle eindeutig erfüllt ist, lassen sich sowohl größere Seewassermischungsanteile als auch der Einfluß von eingeschlossenen Kippenseen ausschließen. Aufgrund der großen Streubreite der Isotopenwerte des Ausgangskippenwassers und wegen der geringen isotopischen Unterschiede zwischen den beiden Mischungskomponenten Seewasser und Kippenwasser können geringe Seewasseranteile (<15-20%) weder eindeutig bestätigt noch ausgeschlossen werden.

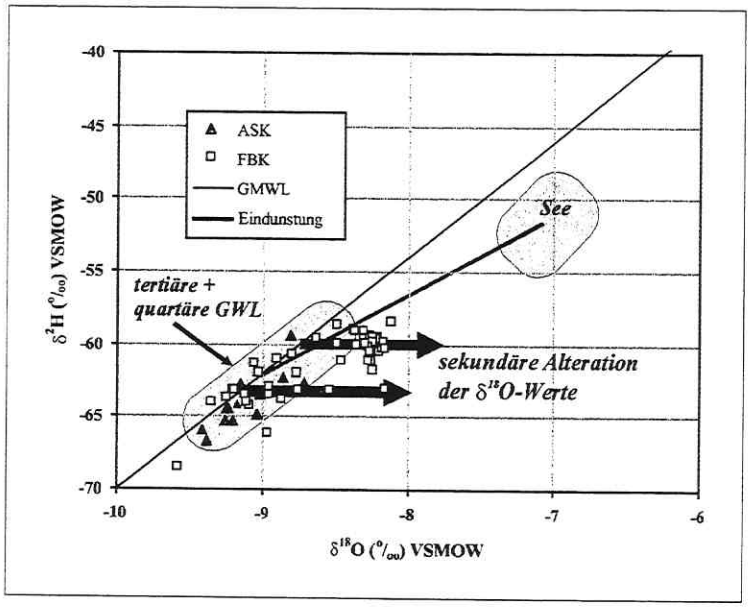

Abb. 6-7: $\delta^{18}O$-$\delta^{2}H$-Diagramm für Kippenwasserproben aus der Kippe Cospuden/Zwenkau. Zum Vergleich sind die Bereiche, die durch Grundwässer aus quartären und tertiären GWLn bzw. durch Seewässer abgedeckt werden (Abb. 6-5), im Diagramm eingezeichnet.

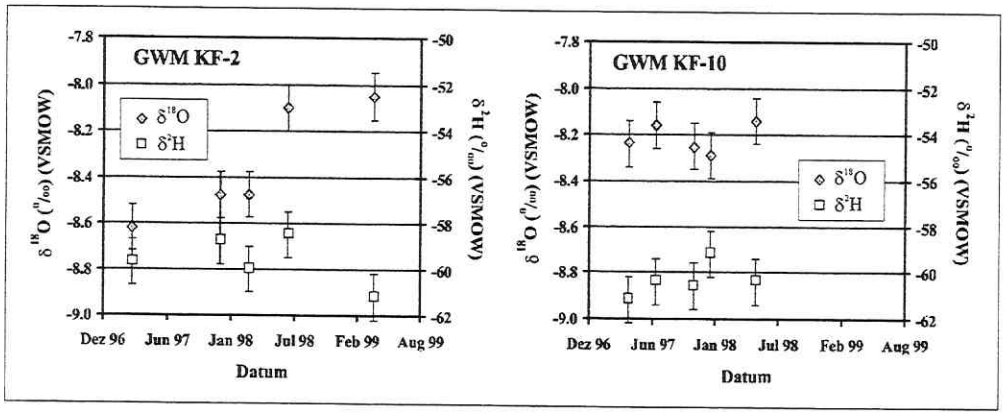

Abb. 6-8: Zeitliche Entwicklung der $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte für Kippenwasserproben aus den Meßstellen KF-2 und KF-10

Für einen Teil der Kippenwässer aus der FBK läßt sich in Abb. 6-7 eine Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte zu positiveren Werten erkennen. Im einzelnen handelt es sich dabei um Wässer aus den Meßstellen KF-2, KF-4 und KF-10. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der isotopischen Zusammensetzung der Wässer aus diesen Meßstellen (Abb. 6-8), kann man einerseits einen Entwicklungstrend mit zunehmender ^{18}O-Anreicherung (KF-2), andererseits eine zeitliche Konstanz der Werte (KF-10) erkennen.

Da die δ^2H-Werte der betroffenen Wässer unverändert sind und somit denen der Ausgangskippenwässern entsprechen, kann die positive Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte nicht durch Evaporation verursacht sein. Da weiterhin die örtlichen geologischen Verhältnisse ausschließen, daß geothermale Wässer mit typisch erhöhten Sauerstoffisotopenwerten (CRAIG, 1963) als Restfeuchte in der Kippe Cospuden/Zwenkau anzutreffen sind, muß die Alteration der $\delta^{18}O$-Werte sekundär durch hydrochemische Prozesse bzw. Wasser-Gestein-Wechselwirkungen im Kippenkörper verursacht worden sein.

Als Ursache für die sekundäre Alteration der $\delta^{18}O$-Werte sollen folgende Möglichkeiten diskutiert werden:

(1) Mobilisierung von kristallwasserreichen Mineralneubildungen aus der Verwitterungszone

(2) Wasser/Gasphase-Wechselwirkung (Sauerstoffisotopenaustausch des Wassers mit im Porenraum befindlichen CO_2)

(3) Wasser/Gestein-Wechselwirkung (Sauerstoffisotopenaustausch des Wassers mit Karbonatmineralen in der Kippenmatrix)

6.2.3.1 Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Sekundärmineralauflösung

Stehen bei der Verwitterung der sedimentären Sulfide ausreichend Ca^{2+}-Ionen zur Verfügung (Auflösung von Kalzit), stellt Gips eine wesentliche Mineralneubildung in der Verwitterungszone dar (WISOTZKI, 1994). Die Einlagerung von Kristallwasser bei der Gipsbildung geht mit einer Fraktionierung sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserstoffisotope einher (FONTES, 1965; FONTES & GONFIANTINI, 1967). Entsprechend den Aussagen dieser Autoren ist das Kristallwasser bei einer Temperatur von <20°C um etwa 4‰ an ^{18}O angereichert und um etwa 15‰ an ^2H abgereichert. Die Gipsabscheidung erfolgt aus einer übersättigten Lösung, die an der Oberfläche der freiliegenden Förderbrückenkippe durch Evaporation erzeugt wird. Diese Evaporation wird von einer Anreicherung der schweren Isotope im Wasser begleitet, so daß das im Gips vorliegende Kristallwasser wesentlich größere Differenzen vom Ausgangswasser aufweist, als durch die genannten Fraktionierungsfaktoren beschrieben wird.

Greift man das weiter oben genannte Beispiel eines Kippensees auf ($\delta^{18}O$ = -1.8‰, δ^2H = -24‰) und fällt durch zunehmende Eindunstung Gips aus, erhält man als isotopische Zusammensetzung des Kristallwassers im Gips einen $\delta^{18}O$-Wert von +2.2‰ und einen δ^2H-Wert von -39‰. Mit fortschreitender Eindunstung können sich die Kristallwasserwerte des jeweils abgeschiedenen Gipses zunehmend erhöhen. Diese Evaporationseffekte sind nicht ausschließlich an Kippenseen gebunden. ALLISON (1982) und ALLISON *et al.* (1984) beschreiben den durch Verdunstung hervorgerufenen Anstieg der Isotopenwerte des Porenwassers in der ungesättigten Bodenzone. Obwohl dieses Phänomen hauptsächlich für aride Klimate beschrieben wird, können unter den Bedingungen einer unbewachsenen Förderbrückenkippe bei längeren Trockenperioden in Abhängigkeit vom Porenvolumen

starke Verdunstungseffekte auftreten (MATSCHAK & WALDE, 1970). Die dort ausgefällten Gipse zeigen dann ein für den jeweiligen Verdunstungsgrad typisches Kristallwasser.

Ein Effekt, der die $\delta^{18}O$-Werte des Kristallwassers zusätzlich erhöhen kann, ist eine ^{18}O-Anreicherung in der Hydratationshülle polyvalenter Ionen in hochsalinaren Lösungen (O'NEIL & TRUESDELL, 1991). SOFER & GAT (1975) beschreiben z.B. für eine hochkonzentrierte $CaCl_2$-Lösung eine ^{18}O-Anreicherung von +26‰ gegenüber dem Umgebungswasser.

Nach Abdeckung der FBK durch die Absetzerkippe kann die so konservierte Verwitterungszone mit den akkumulierten Verwitterungsprodukten unter bestimmten Bedingungen durchströmt werden. Diese Bedingungen sind durch gesonderte Fließbahnen und möglicherweise auch durch großkalibrige Bohrungen gegeben (DOHRMANN, 1999; CHRISTOPH,1999). Bei der Durchströmung wird der abgeschiedene Gips aufgelöst. Das dabei freigesetzte isotopisch veränderte Kristallwasser mischt sich mit dem lösenden Wasser und kann bei hohen Δ-Werten (δ_{Gips}-$\delta_{Kippenwasser}$) eine Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung des Mischwassers hervorrufen.

Der mittlere Pyritgehalt des FBK-Materials beträgt etwa 2 Gew.-% (DOHRMANN, 1999). Geht man davon aus, daß dieser Pyrit vollständig oxidiert und anschließend die Oxidationsprodukte als Gips gefällt werden, würde sich im dm^3 Abraummaterial 1mol Kristallwasser akkumulieren. Bedingt durch die geringe Gipslöslichkeit können aber nur 0.015mol Gips durch 55.5mol (1l) Wasser gelöst und damit nur 0.03mol Kristallwasser freigesetzt werden. Erst wenn das bei der Gipsausfällung vorhandene Wasser eine Zusammensetzung von $\delta^{18}O = +160‰$ und $\delta^{2}H = +860‰$ hat, würde sich bei den $\delta^{18}O$-Werten des Mischwassers eine Verschiebung von +0.1‰ gegenüber dem Ausgangswasser ergeben. Die genannte isotopische Zusammensetzung des Wasser ist aber unrealistisch, da sich solch hohe Werte weder durch Evaporations- noch durch Hydratationsanreicherung erreichen lassen.

Nach CESNOVAR & PENTINGHAUS (1997) stellen Jarosite die Hauptmineralneubildung in der Verwitterungszone der Kippe Zwenkau dar, da die Gipsbildung durch das Ca^{2+}-Angebot limitiert wird. In Anlehnung an seine eigenen Untersuchungen bzw. Untersuchungen von BRINKMANN (1976), OBERMANN *et al.* (1990) und REICHEL (1991) nennt WISOTZKI (1994) weitere sekundäre Mineralphasen bei der Pyritoxidation im Rheinischen Braunkohlenrevier. Dabei handelt es sich um Eisensulfate (z.B. Melanterit, Coquimbit), Eisenhydroxosulfate (Copiapit, Hydronium-Jarosit), Aluminiumsulfate (Apjohnit) und Eisenhydroxide. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von Mineralneubildungen auf der Oberfläche der Kippe Cospuden/Zwenkau im Rahmen dieser Arbeit erbrachten den qualitativen Nachweis von Copiapit, Halotrichit, Jarosit, Gips und Epsomit. In unmittelbarer Nachbarschaft zu noch nicht vollständig verwitterten Pyritkonkretionen ließ sich auch Melanterit nachweisen.

Die meisten Eisensulfate, Eisenhydroxosulfate und Aluminiumsulfate enthalten erhebliche Anteile an Kristallwasser, die zum Teil über denen des Gipses liegen (Kristallwassergehalte: Gips 20%, Melanterit 45%, Copiapit 30%, Halotrichit 45%). Damit besitzen sie ebenso wie der Gips das Potential, bei ihrer Bildung eine Fraktionierung der Sauer- bzw.

Wasserstoffisotope hervorzurufen. Auch die Fällung von Fe-Hydroxiden wird von einer Isotopenfraktionierung begleitet. Nach YAPP (1987,1997) liegen die Fraktionierungsfaktoren bei der Goethitbildung für ^2H ($\alpha_{Mineral\text{-}Wasser}$) in Abhängigkeit vom Al-Gehalt zwischen 0.975 (AlOOH) und 0.905 (FeOOH). Die Fraktionierungsfaktoren für Sauerstoff betragen bei AlOOH 1.0175 und bei FeOOH 1.0061 (BIRD *et al.*, 1993; YAPP, 1997).

Für die meisten der genannten Mineralphasen existieren weder über die Größe der Fraktionierung noch über das Löslichkeitsverhalten genaue Daten. ALPERS *et al.* (1994) nehmen eine grobe Einteilung der bei der Pyritoxidation auftretenden Sekundärminerale hinsichtlich ihrer Löslichkeit vor. Copiapit, Epsomit, Gips, Halotrichit und Melanterit werden zu den leicht löslichen Mineralen gezählt, während Jarosite und Alunite nur eine geringe Löslichkeit aufweisen. Aufgrund der fehlenden Daten soll deshalb durch Rückrechnung aus den gelösten Inhaltsstoffen des Kippenwassers abgeschätzt werden, inwieweit eine Beeinflussung der isotopischen Wasserzusammensetzung durch Auflösung anderer Sekundärminerale möglich ist.

Das aus KF-10 gewonnene Kippenwasser enthält maximal 7g/l Sulfat, 2g/l Eisen und 0.05g/l Aluminium. Abzüglich der mittleren Gehalte der Ausgangslösung (1.8g/l SO_4, 0g/l Fe, 0g/l Al) ergeben sich aus der Verwitterungszone eluierte Stofffrachten von 5.2g/l SO_4, 2g/l Fe und 0.05g/l Al. Entstammen diese gelösten Bestandteile den Mineralphasen Copiapit und Halotrichit, werden beim Lösungsprozeß auch 0.2mol Kristallwasser freigesetzt. Setzt man einerseits voraus, daß die Mineralabscheidung aus einer stark evaporationsbeeinflußten Lösung erfolgte und daß andererseits die gleichen Fraktionierungsfaktoren wie beim Gips wirksam werden, ergibt sich für die $\delta^{18}O$-Werte eine Verschiebung von +0.05‰. Für die δ^2H-Werte ist keine Verschiebung erkennbar, da die verdunstungsbedingte Anreicherung von ^2H durch eine Abreicherung beim Einbau in das Kristallgitter weitestgehend kompensiert wird. Erfolgt die Berechnung mit Gleichgewichtsfraktionierungen, wie sie bei Tonmineralen (Montmorillonit, Smectit) beobachtet werden ($\varepsilon^{18}O_{Min\text{-}Wasser} = +27‰$, $\varepsilon^2H_{Min\text{-}Wasser} = -62‰$; SAVIN & EPSTEIN, 1970), beträgt die Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte +0.25‰ und der δ^2H-Werte -0.02‰.

Die anhand der gelösten Bestandteile des Kippenwassers berechneten Isotopenwertverschiebungen durch Kristallwasser reichen nicht aus, um die tatsächlich beobachteten Abweichungen der $\delta^{18}O$-Werte von +0.6 - +0.8‰ zu erklären. DOHRMANN (1999) berichtet aber über Durchströmungsexperimente, bei denen die Elution der Verwitterungszone Kippenwässer mit einem Sulfatgehalt bis zu 30g/l erzeugte. In diesem Fall könnten Kristallwassermengen bis zu 1mol freigesetzt werden, was unter Einbeziehung der oben gemachten Annahmen zu einer Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte von +1‰ führen würde. Die Gehalte an gelösten Bestandteilen werden im Nachhinein durch das Einstellen von Mineralgleichgewichten auf die in KF-10 angetroffenen Werte reguliert. Da die Gleichgewichtseinstellung durch die Abscheidung von Mineralphasen begleitet wird, kann in Abhängigkeit von der Art des neuformierten Minerals ein inverser Isotopieeffekt wirksam werden, der die Initialverschiebung teilweise kompensieren kann.

Der Einfluß der Sekundärmineralauflösung auf die isotopische Wasserzusammensetzung ist an verwitterungszonenbeeinflußte Kippenwässer gebunden. Während diese Voraussetzung bei KF-10 gegeben ist, handelt es sich bei den Kippenwässern aus den Meßstellen KF2 und KF4 um Wässer, die keine unmittelbare Beeinflussung durch Elutionsprozesse der Verwitterungszone aufweisen. Da die $\delta^{18}O$-Werte dieser Wässer aber eine positive Verschiebung gleichen Ausmaßes zeigen, muß die Alteration mindestens dort durch andere hydrochemische Prozesse verursacht worden sein.

6.2.3.2 Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Gas-Wasser-Austauschreaktionen

DOHRMANN *et al.* (1997), DOHRMANN (1999) und CHRISTOPH (1999) gehen davon aus, daß große Teile des Kippenkörpers ungesättigt sind. Damit koexistieren im Porenraum, auch in tiefen Kippenbereichen, flüssige Phase und Gasphase. Als maximal gemessenen CO_2-Anteil in der Kippenluft geben WISOTZKI (1994) 22%, NITZSCHE *et al.* (1999) 25% und HOTH *et al.* (1999) 40% an.

Der Sauerstoffisotopenaustausch zwischen H_2O und CO_2 vollzieht sich innerhalb sehr kurzer Zeit. Dieser Umstand wird auch bei der $\delta^{18}O$-Bestimmung des Wasser durch Equilibrierung mit CO_2 ausgenutzt. Die Gleichgewichtsfraktionierung CO_2-H_2O beträgt 40.37‰ bei 25°C (FRIEDMANN & O'NEIL, 1977) und 42.7‰ bei einer für Kippenwässer gemessenen Temperatur von 13°C (BOTTINGA, 1968).

Obwohl der durchschnittliche Gehalt an marinen Karbonaten in der FBK nur bei 0.02 Gew.-% liegt können lokale Maxima von bis zu 7 Gew.-% auftreten (DOHRMANN, 1999). Die $\delta^{18}O$-Werte mariner Karbonate liegen ausgehend von der isotopischen Seewasserzusammensetzung und dem von O'NEIL *et al.* (1969) bestimmten Fraktionierungsfaktor ($\alpha_{Kalzit\text{-}H_2O}$) zwischen +29 und +33‰ (VSMOW).

Die bei der Pyritoxidation entstehende Säure kann die marinen Karbonate unter Freisetzung von CO_2 lösen. Entsprechend der von SWART *et al.* (1991) vorgeschlagenen Gleichung für die temperaturabhängige Bestimmung der Fraktionierung zwischen Kalzit und CO_2 bei der Säurezersetzung ergibt sich für eine Grundwassertemperatur von 13°C beim Sauerstoff ein Fraktionierungsfaktor $\alpha(CO_2\text{-Kalzit})$ von 1.01078. Damit hat das aus marinen Karbonaten durch Säure freigesetzte CO_2 $\delta^{18}O$-Werte von +39.7...+43.7‰. Um durch Gleichgewichtseinstellung zwischen H_2O und diesem CO_2 den $\delta^{18}O$-Wert des Wassers von -8.8‰ auf -8.1‰ zu erhöhen, benötigt man ein molares Sauerstoffverhältnis (O_2-$[CO_2]/O_2$-$[H_2O]$) von 0.07...0.12. Bei einem Druck von 1atm müßte demzufolge ein Sauerstoffisotopenaustausch zwischen 1l H_2O und 50...80l $CO_2(g)$ der genannten isotopischen Zusammensetzung stattfinden, um eine Verschiebung des $\delta^{18}O$-Wertes im Wasser von +0.7‰ zu erreichen. Dieses Mengenverhältnis erscheint aber unter den konkreten hydraulischen Bedingungen einer FBK nicht realisierbar.

Sowohl NITZSCHE (1999) als auch HOTH (1999) haben durch Bestimmung der $\delta^{13}C$-Werte nachgewiesen, daß eine große Menge des CO_2, zumindest bis zu einer Tiefe von 10m, der

Oxidation organischer Substanz entstammt. Dieses CO_2 hat gegenüber dem CO_2 aus marinen Karbonaten einen leichteren $\delta^{18}O$-Wert, wodurch das für die Isotopenverschiebung erforderliche Mengenverhältnis CO_2/H_2O noch größer ist.

Für die erhöhten $\delta^{18}O$-Werte in den Kippenwässern aus den Meßstellen KF-2, 4 und 10 kann demzufolge der reine Gas-Wasser-Austausch nur zu einem geringen Teil verantwortlich sein.

6.2.3.3 Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Kippenwassers durch Wasser-Gestein-Wechselwirkung

Wie bereits im Abschnitt 6.2.3.2 erwähnt, enthält das Abraummaterial der Förderbrückenkippe lokal bis zu 7 Gew.-% Karbonat. Zischen Karbonat und Wasser findet ein Sauerstoffisotopenaustausch statt, dessen Fraktionierung für Kalzit bei 13°C 31.1‰ beträgt (O'NEIL *et al.*, 1969). Ausgehend vom $\delta^{18}O$-Wert des marinen Karbonats würde in einem System mit begrenztem Wasser- und unbegrenztem Kalzitreservoir nach isotopischer Gleichgewichtseinstellung ein Wasser mit einem deutlich positiveren $\delta^{18}O$-Wert von etwa 0‰ (VSMOW) vorliegen. Der eigentliche Austausch vollzieht sich in der wäßrigen Phase über die gelösten Karbonatspezies und ist demzufolge um so schneller, je mehr Karbonat sich in der Lösung befindet.

Die Kalzitlöslichkeit wird erheblich durch den herrschenden CO_2-Partialdruck gesteuert. Bei den in der Kippe gemessenen Maximalwerten des CO_2-Partaildruckes erhöht sich die Löslichkeit des Kalzits um etwa das zehnfache gegenüber der Löslichkeit unter atmosphärischen Bedingungen. Durch Berechnung anhand der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts-Beziehungen ergibt sich bei 13°C und dem CO_2-Partialdruck von 0.4 eine absolute Kalzitlöslichkeit von 5.7mmol/l. Der durch diese einmalige Auflösung verursachte Sauerstoffisotopenaustausch wirkt sich auf die isotopische Zusammensetzung des Wasser mit einer positiven Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte von nur +0.001‰ aus und ist somit meßtechnisch nicht nachweisbar ($\delta^{18}O_{inital}$-H_2O = -8.8‰; $\delta^{18}O$-Kalzit = +30‰ [VSMOW]).

Die Auswertung der hydrochemischen Daten der Kippenwässer aus den Meßstellen KF-2 und 4 mit dem Programm PHREEQEC (PARKHURST, 1995) ergab, daß zwischen den Wässern und der Mineralphase Kalzit ein Gleichgewicht besteht. Dies bedeutet, daß zwar die Lösungsgehalte relativ konstant sind, daß sich aber ein ständiger Wechsel zwischen Kalzitauflösung und –abscheidung vollzieht. Durch diesen Prozeß wird eine zunehmende Menge marinen Karbonats in den Sauerstoffisotopenaustausch einbezogen, so daß eine positive $\delta^{18}O$-Wert-Verschiebung hervorgerufen wird, die weit über das Maß der einmaligen Auflösung hinausgeht.

Um nach der Gleichgewichtseinstellung eine Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte von -8.8‰ auf -8.1‰ zu erreichen, muß das molare Verhältnis marines Karbonat/H_2O mindestens 0.027 betragen. Bei einem Karbonatgehalt von 7% und einer Porosität von 0.4 ergibt sich bei Vollsättigung des Porenraumes ein maximales $CaCO_3/H_2O$-Verhältnis von 0.045. Dieser theoretische Wert kann unter realen Bedingungen aufgrund der Verteilung des Kalzits im Sediment aber nicht erreicht werden. Im Fall eines ungesättigten Zustandes erhöht sich mit

abnehmender Sättigung das theoretische Verhältnis und damit das Ausmaß der Beeinflussung der isotopischen Zusammensetzung des Wassers durch den Sauerstoffisotopenaustausch mit dem Karbonat.

Bei der Meßstelle KF-2 muß man von einem geschlossenen System dahingehend ausgehen, daß in diesem Kippenbereich lediglich eine untergeordnete Fließdynamik existiert und somit die Zulieferung von isotopisch unverändertem Frischwasser nur begrenzt auftritt. Mit fortwährender Liegezeit der Kippe verschiebt sich der $\delta^{18}O$-Wert des dort geförderten Kippenwassers zunehmend in positive Richtung, was durch den in Abb. 6-8 dargestellten zeitlichen Verlauf der für diese Meßstelle bestimmten $\delta^{18}O$-Werte bestätigt wird.

Für die Erklärung der zeitlichen Konstanz der $\delta^{18}O$-Werte von Wässern aus der Meßstelle KF-10 (Abb. 6-8) gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder liegt in diesem Kippenbereich ein geschlossenes System im oben genannte Sinne vor und es hat sich bereits ein isotopisches Gleichgewicht zwischen Wasser und Karbonat eingestellt, oder es erfolgt, bedingt durch den mangelhaften Meßstellenausbau (DOHRMANN, 1999), eine Nachlieferung von isotopisch unverändertem Wasser in der Größenordnung, wie Kippenwasser bei der Probenahme entnommen wurde. Durch den regelmäßigen Probenahmezyklus hat das so entstehende Mischwasser immer die gleiche Zeit, den Isotopenaustausch mit dem Karbonat zu vollziehen und wird demzufolge bei einem unveränderlichen Beprobungsregime einen annähernd konstanten $\delta^{18}O$-Wert aufweisen.

Insgesamt erscheint die Erklärung der sekundären Alteration der $\delta^{18}O$-Werte durch den Wasser-Karbonat-Austausch kombiniert mit hohen CO_2-Partialdrücken am wahrscheinlichsten. Einerseits sind die quantitativen Voraussetzungen für eine positive Verschiebung der gemessenen Größenordnung in vielen Bereichen der Kippe realisiert und andererseits kann diese Erklärung für alle betroffenen Meßstellen gleichermaßen angewendet werden.

Daß die sekundäre Alteration bei den übrigen Meßstellen nicht auftritt, kann durch einen oder mehrere der folgenden Gründe verursacht sein:

⇒ Geringer Karbonatgehalt im Abraummaterial

⇒ Kleinerer CO_2-Partialdruck und damit verzögerter Austausch

⇒ Höhere Sättigung und damit ungünstigeres Karbonat/ Wasser-Verhältnis

⇒ Ständige Zuführung von isotopisch unverändertem Wasser durch höhere Fließdynamik.

7 Untersuchung der stabilen Kohlenstoffisotope des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) in Wässern der Untersuchungsgebiete

Die Untersuchung der stabilen Kohlenstoffisotope in Oberflächen-, Grund- und Porenwässern wurde mit dem Ziel durchgeführt, die Herkunft des gelösten anorganischen Kohlenstoffs zu ermitteln und damit Aussagen abzuleiten, inwieweit der DIC das hydrochemische Regime in den Untersuchungsgebieten beeinflußt. Besondere Bedeutung kommt dabei der Auflösung von Karbonaten zu, deren puffernde Wirkung der Versauerung durch freigesetzte Pyritoxidationsprodukte entgegenwirken kann.

Die $\delta^{13}C$-Werte eignen sich aufgrund ihrer großen Differenzen zwischen den einzelnen Reservoiren sehr gut als Tracer für die Herkunftsbestimmungen der Karbonatspezies und zur Beschreibung der hydrochemischen Entwicklung von karbonathaltigen Wässern. Zahlreiche Autoren haben deshalb durch Kombination der hydrochemischen und isotopischen Gesetzmäßigkeiten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts modellhafte Konzeptionen entwickelt, die die Evolution des DIC im Grundwasser unter verschiedenen Bedingungen beschreiben (z.B. DEINES *et al.*, 1974; WIGLEY *et al.*, 1978; SALOMONS & MOOK, 1986; MICHAELIS, 1987, 1992; PEARSON, 1989, 1991; SCHAEFER & USDOWSKI, 1992; CLARK & FRITZ, 1997).

Diese Modelle berücksichtigen die Variabilität verschiedener Parameter (z.B. pCO_2, initiale pH- und $\delta^{13}C$-Werte, Geschlossenheit des Systems hinsichtlich CO_2-Nachlieferung, Anwesenheit anderer Ca^{2+}-Spezies), schließen aber eine Beeinflussung des Systems durch andere Säurequellen aus. Da die Hydrochemie der Wässer in Braunkohlenfolgelandschaften maßgeblich durch das Vorhandensein großer Schwefelsäuremengen geprägt wird, ist davon auszugehen, daß die Modelle besonders im Kippenbereich nicht oder nur bedingt anwendbar sind.

Für die Herkunft des DIC in den Wässern der Untersuchungsgebiete kommen drei potentielle Quellen in Frage:

⇒ atmosphärisches CO_2

⇒ biogenes CO_2 (Zersetzung organischer Substanz, Wurzelrespiration)

⇒ CO_2 aus sich lösenden Karbonatmineralen.

Der $\delta^{13}C$-Wert des atmosphärischen CO_2 liegt zwischen -7 und -8‰ (PDB). CRAIG (1953) postulierte einen Wert -7‰ für nicht verunreinigtes CO_2. Durch die kontinuierliche Verbrennung fossiler Rohstoffe wird das atmosphärische CO_2 zunehmend mit ^{12}C angereichert, so daß das rezente CO_2 geringfügig leichter als -7‰ ist. Das vorausberechnete jährliche Absinken des $\delta^{13}C$-Wertes um 0.02‰ konnte jedoch nicht beobachtet werden, da einerseits Ozeane, andererseits die terrestrische Biosphäre erhebliche Senken für das neu gebildete CO_2 darstellen (HOEFS, 1997). Jahreszeitliche Schwankungen des $\delta^{13}C$-Wertes sind

besonders auf der Nordhalbkugel auf den jährlichen Zyklus der Photosyntheseintensität zurückzuführen. Im lokalen Maßstab hängt die isotopische Zusammensetzung des atmosphärischen CO_2 stark von der CO_2-Konzentration in der Luft ab, die wiederum durch die Menge des im Boden biologisch produzierten CO_2 beeinflußt wird. Untersuchungen der jahreszeitlichen und regionalen Variabilität der $\delta^{13}C$-Werte des CO_2 wurden z.B. durch KEELING (1958), KEELING *et al.* (1989, 1995), MOOK *et al.* (1983), CIAIS *et al.* (1995), FRANCEY *et al.* (1998) durchgeführt.

Der $\delta^{13}C$-Wert des biologisch fixierten Kohlenstoffs und damit der $\delta^{13}C$-Wert des biogenen CO_2 wird maßgeblich durch den Stoffwechseltyp der Pflanzen bestimmt. Die bei der Photosynthese stattfindende Isotopendiskriminierung erfolgt in zwei Schritten und setzt sich zusammen aus einer reversiblen diffusiven Fraktionierung bei der Aufnahme des CO_2 durch die Zellmembran und einer irreversiblen Fraktionierung bei der enzymatischen Kohlenstoffixierung (PARK & EPSTEIN, 1960; O'LEARY, 1981). Für Pflanzen des C_3-Stoffwechseltyps, die ausschließlich in den Untersuchungsgebieten angetroffen werden, ergibt sich ein Schwankungsbereich der $\delta^{13}C$-Werte von -20 bis -30‰ (PDB) mit einem Mittelwert von -27‰ (DEINES, 1980; VOGEL, 1993).

Da Braunkohle, die im Untersuchungsgebiet eine wesentliche DIC-Quelle darstellen kann, ebenfalls ausschließlich aus C_3-Pflanzen gebildet wurde, deckt sie etwa den gleichen Bereich der $\delta^{13}C$-Werte ab. Durch den Inkohlungsprozeß, bei dem sich isotopisch leichte Kohlenstoffverbindungen von der Matrix abspalten, wird jedoch die Schwankungsbreite der Werte geringfügig eingeschränkt, so daß sich ein für Zellulose typisches Spektrum der $\delta^{13}C$-Werte von -27...-22‰ (PDB) ergibt (DEINES, 1980; WHITICAR, 1996).

Bei den tertiären Braunkohlennebengesteinen in den Untersuchungsgebieten, die einerseits als gewachsene Grundwasserleiter auftreten, andererseits als heterogene Mischung im Kippenmaterial wiederzufinden sind, handelt es sich oftmals um marine Bildungen, die karbonatische Mineralphasen enthalten können. Die Lösung der marinen Karbonate kann erheblich zur Entwicklung des DIC in den untersuchten Wässern beitragen. Die $\delta^{13}C$-Werte mariner Karbonate liegen bei etwa 0±3‰ (PDB) (VEIZER & HOEFS, 1976; SCHIDLOWSKI *et al.*, 1983) und sind damit gegenüber biogenem und atmosphärischem CO_2 erheblich an ^{13}C angereichert.

Biogenes CO_2, das in der ungesättigten Bodenzone produziert wird, erfährt eine Veränderung seines $\delta^{13}C$-Wertes durch Diffusion. Bedingt durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ kommt es zu einer Anreicherung von 4.4‰ im Boden-CO_2 gegenüber dem CO_2-Flux, der den unmittelbar betrachteten Bodenhorizont verläßt. Aus diesem Grund muß bei dem für die Bildung von DIC relevanten Boden-CO_2 nicht ein $\delta^{13}C$-Wert von -27‰, sondern ein Wert von etwa -23‰ (PDB) angenommen werden. In Abhängigkeit von der CO_2-Produktionrate wird sich darüber hinaus im Boden-CO_2 ein Einfluß von atmosphärischem CO_2 bis zu bestimmten Tiefen bemerkbar machen, der zu einer weiteren ^{13}C-Anreicherung in der Bodenluft führt. Wenn die CO_2-Produktions- und Diffusionsbedingungen konstant bleiben, stellt sich ein stationärer Zustand mit einem

typischen $\delta^{13}C$-Bodenprofil ein, wie es von CERLING (1984), QUADE *et al.* (1989), CERLING *et al.* (1991) und AMUNDSON *et al.* (1998) durch Modellrechnungen und Feldmessungen beschrieben wurde.

Der $\delta^{13}C$-Wert des DIC im Gleichgewicht mit gasförmigem CO_2 hängt vom pH-Wert und damit von der Karbonatspeziesverteilung in der Lösung ab, da zwischen $CO_2(g)$ und H_2CO_3, HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} unterschiedliche Gleichgewichtsfraktionierungen wirksam werden (VOGEL *et al.*, 1970; MOOK *et al.*, 1974; DEINES *et al.*, 1974). Die Speziesverteilung der gelösten karbonathaltigen Phasen wird durch die Gesetzmäßigkeiten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts gesteuert, die in zahlreichen hydrochemischen Lehrbüchern umfassend erläutert sind (z.B. GARRELS & CHRIST, 1965; STUMM & MORGAN, 1981; NORDSTROM & MUNOZ, 1985). Für DIC im Gleichgewicht mit CO_2, das einen $\delta^{13}C$-Wert von -23‰ aufweist, wird sich bei pH 5 ein $\delta^{13}C$-Wert von -23.7‰, bei pH 7 ein Wert von -15.9‰, bei pH 9 ein Wert von -13.8‰ und bei pH 11 ein Wert von -15.3‰ einstellen. Die grafische Veranschaulichung der Abhängigkeit des $\delta^{13}C$-DIC-Wertes vom pH-Wert erfolgt bei CLARK & FRITZ (1997), S. 121.

7.1 Untersuchungsgebiet Cospuden

7.1.1 Quartäre und tertiäre Grundwasserleiter

Um einen direkten Vergleich der $\delta^{13}C$-Meßwerte aller Wasserproben zu ermöglichen, wurden die pH-bedingten Unterschiede in der C-Speziesverteilung und die damit verbundenen verschiedenen Gleichgewichtsfraktionierungen eliminiert. Dies erfolgte dadurch, daß für jede Probe der $\delta^{13}C$-Wert des im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC befindlichen gasförmigen CO_2 entsprechend des jeweiligen pH-Wertes berechnet wurde. Im folgenden wird nicht mehr der eigentliche $\delta^{13}C$-Wert des DIC, sondern der des Gleichgewicht-CO_2 betrachtet.

Abb. 7-1 zeigt die Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des Gleichgewicht-CO_2 für die Wasserproben aus den quartären GWLn und Böschungszuläufen sowie aus den tertiären GWLn. Bei der überwiegenden Mehrheit der Proben (n=27) wird der DIC durch ein CO_2 gebildet, das einen $\delta^{13}C$-Wert zwischen -24...-20‰ (PDB) aufweist und damit eindeutig biologischer Aktivität entstammt. Nur bei einem geringen Anteil der Proben (quartäre GWL: n=6, tertiäre GWL n=4, alle Böschungszuläufe) zeigen die $\delta^{13}C$-Werte eine Anreicherung von ^{13}C an. Bei den Böschungszuläufen ergibt sich die ^{13}C-Anreicherung durch CO_2-Entgasung bzw. durch angestrebte Gleichgewichtseinstellung mit atmosphärischem CO_2 auf dem Fließweg entlang der Böschung. Bei den betroffenen flachen quartären GWLn ergibt sich die ^{13}C-Anreicherung durch die diffusive Fraktionierung kombiniert mit einer Einmischung von atmosphärischem CO_2. Da bei den übrigen quartären GWLn dieses Phänomen nicht angetroffen werden kann, ist davon auszugehen, daß dort eine wesentlich höhere CO_2-Produktionrate vorherrscht, die den Einfluß der Atmosphäre nur auf die obersten

Bodenhorizonte beschränkt, so daß dieser nicht im Grundwasser wirksam werden kann. Für die ^{13}C-Anreicherung in den tertiären Grundwasserproben ist wahrscheinlich die Auflösung des im GWL befindlichen marinen Karbonats verantwortlich. Der betroffene GWL befindet sich im Muschelsand, der durchschnittlich 4Gew.% Kalzit und 7Gew.% Dolomit enthält (BELLMANN *et al.*, 1984).

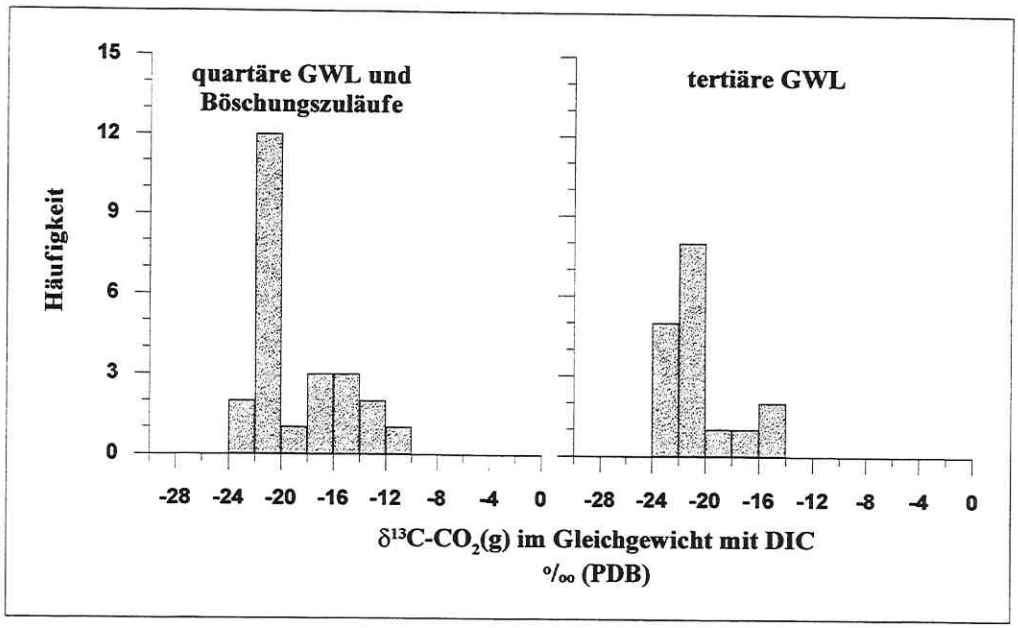

Abb. 7-1: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für Wasserproben aus quartären und tertiären GWLn sowie Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes

Der Zusammenhang zwischen den DIC-Gehalten und der Summe aus Ca^{2+} und Mg^{2+} ist in Abb. 7-2 dargestellt. Die größte Teil der Proben gruppiert sich in einem Bereich, der durch konstante Erdalkaliengehalte und variierende DIC-Gehalte beschrieben wird. Diese Variabilität parallel zur x-Achse des Diagramms ergibt sich aus unterschiedlichen CO_2-Partialdrücken, die durch die biologische CO_2-Produktionsrate bestimmt werden. Die Konstanz der Erdalkaliengehalte deutet darauf hin, daß die Lösung von Karbonaten keinen Einfluß auf den DIC besitzt. Die $\delta^{13}C$-Werte dieser Proben ergeben sich dadurch ausschließlich durch biogenes CO_2. Eine Ausnahme bilden die Böschungszuläufe. Durch ihre atmosphärische Exposition kommt es zur CO_2-Entgasung bzw. Austausch mit Luft-CO_2, so daß die DIC-Gehalte sinken und gleichzeitig ^{13}C angereichert wird.

Ein Teil der tertiären Grundwasserproben verhält sich genau entgegengesetzt. Bei konstanten DIC-Gehalten zeigt sich eine große Schwankungsbreite bei den Erdalkaliengehalten. Bei diesen Proben ist davon auszugehen, daß eine sekundäre Erdalkalienquelle den Anstieg in den Gehalten verursacht. Die betroffenen GWL sind im Zuge des Bergbaubetriebes angeschnitten

und partiell belüftet worden, wodurch ein Teil der sulfidischen Komponente verwittern konnte. Nach Einstellung der Wasserhaltung kommt es mit dem Anstieg des Wasserspiegels zur Mobilisierung der Verwitterungsprodukte. Der sich dabei lösende Gips ruft, unabhängig von der Karbonatauflösung, die Erhöhung der Ca^{2+}-Gehalte hervor. Die $\delta^{13}C$-Werte des DIC werden durch diese Erscheinung nicht beeinflußt. Das Problem der Ausbildung von Verwitterungszonen in angeschnittenen tertiären GWLn ist im folgenden Kapitel anhand der isotopischen Zusammensetzung des Sulfats eingehender untersucht.

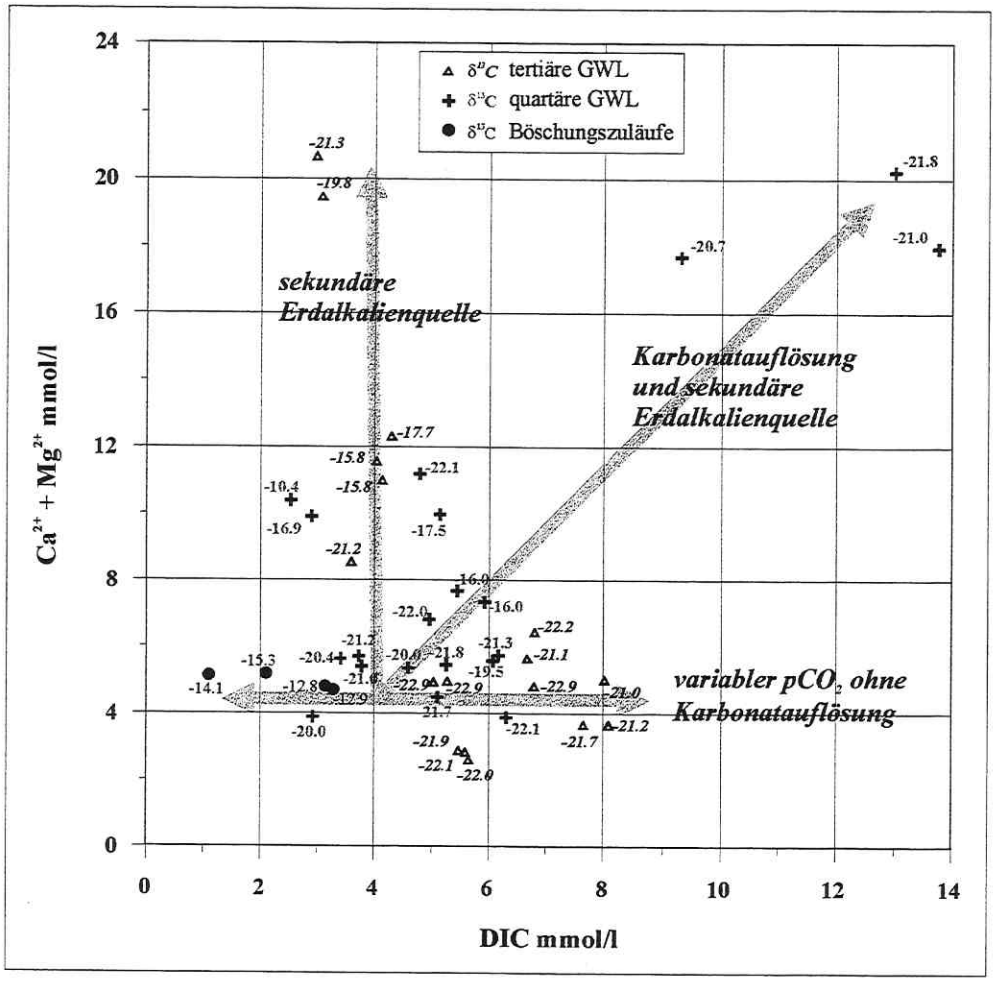

Abb. 7-2: Zusammenhang zwischen den DIC-Gehalten und der Summe aus den Ca^{2+} und Mg^{2+}-Konzentrationen für Wasserproben aus quartären und tertiären GWLn sowie Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes. Für jede Probe sind die dazugehörigen $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 in ‰ (PDB) angegeben.

In Abb. 7-2 läßt sich eine dritte Gruppe von Wässern abgrenzen, die sowohl erhöhte Gehalte an Ca^{2+}+Mg^{2+} als auch an DIC aufweisen. Die Auflösung karbonatischer Mineralsubstanz, die diese positive Korrelation erzeugt, wird durch sehr hohe CO_2-Partialdrücke verursacht, die bei den betroffenen Grundwässern Werte von bis zu $10^{-0.9}$ erreichen können. Die $\delta^{13}C$-Werte des DIC lassen auf ein bezüglich der CO_2-Nachlieferung offenes System schließen (DEINES *et al.*, 1974; CLARK & FRITZ, 1997). Da bei diesen Proben das Erdalkalien/DIC-Verhältnis größer ist, als stöchiometrisch bei der Karbonatlösung zu erwarten, muß von einer sekundären Erdalkalienquelle ausgegangen werden. Diese besteht entweder in der vor der Karbonatlösung ererbten Grundmineralisation des Wassers oder im Sekundäreintrag durch bergbaulich induzierte Verwitterungsprozesse bzw. atmosphärische Deposition.

Eine Übersicht der $\delta^{13}C$-Werte, der Verteilung der Karbonatspezies und des Gleichgewicht-CO_2-Partialdruckes der quartären und tertiären Grundwasserproben sowie der Böschungszuläufe liefert Tab.7-1.

Tab. 7-1: pH-Werte, DIC-Gehalte, relative Anteile der C-Spezies, $\delta^{13}C$-Werte des DIC und des $CO_2(g)$ im Gleichgewicht mit DIC sowie CO_2-Partialdruck für Wässer aus den gewachsenen GWLn und Böschungszuläufen des Cospudener Gebietes. Die angegebenen Daten stellen Mittelwerte aus mehreren Beprobungen der jeweiligen Meßstellen dar.

GWM/ Böschungs-zulauf	**pH**	**DIC [mmol/l]**	**f HCO_3^-**	**f H_2CO_3**	**$\delta^{13}C$-DIC [‰] (PDB) gemessen**	**$\delta^{13}C$-$CO_2(g)$ im Gleich-gewicht mit DIC [‰] (PDB)**	**pCO_2**
quartäre Grundwasserleiter							
Q-1	6.72	3.35	0.66	0.34	-14.8	-20.5	$10^{-1.7}$
Q-2	5.79	5.68	0.18	0.82	-15.2	-16.0	$10^{-1.1}$
Q-3	6.55	4.96	0.56	0.44	-15.8	-20.5	$10^{-1.5}$
Q-4	6.37	12.02	0.46	0.54	-17.5	-21.2	$10^{-1.0}$
Q-5	6.43	5.51	0.50	0.50	-17.6	-21.6	$10^{-1.4}$
Q-6	6.62	5.45	0.60	0.40	-16.4	-21.6	$10^{-1.4}$
Q-7	6.28	2.70	0.41	0.59	-10.5	-13.7	$10^{-1.6}$
Q-8	6.57	4.92	0.57	0.43	-14.9	-19.8	$10^{-1.5}$
tertiäre Grundwasserleiter							
T-1	7.02	7.87	0.79	0.21	-14.3	-21.4	$10^{-1.6}$
T-2	7.13	5.57	0.83	0.17	-14.4	-22.0	$10^{-1.8}$
T-3	7.08	7.16	0.82	0.18	-14.1	-21.4	$10^{-1.6}$
T-4	7.15	5.70	0.84	0.16	-15.3	-22.9	$10^{-1.8}$
T-5	7.17	4.16	0.84	0.16	-8.8	-16.4	$10^{-2.0}$
T-6	7.30	3.20	0.88	0.12	-12.7	-20.8	$10^{-2.2}$
Böschungszuläufe							
B-1	7.46	1.10	0.91	0.09	-5.7	-14.1	$10^{-2.8}$
B-2	7.14	2.10	0.83	0.17	-7.7	-15.3	$10^{-2.2}$
B-3	5.44	3.28	0.09	0.91	-13.0	-12.9	$10^{-1.3}$
B-4	6.23	3.13	0.38	0.62	-9.9	-12.8	$10^{-1.5}$

7.1.2 Kippenwässer der Kippe Cospuden/Zwenkau

Der DIC in den Kippenwässern entstammt im wesentlichen zwei verschiedenen Quellen. Dabei handelt es sich einerseits um marine Karbonate, andererseits um organische Substanz, insbesondere Kohle, die durch beim Schüttungsprozeß eingeschlossenen Luftsauerstoff oder, je nach Verfügbarkeit, durch andere Elektronenakzeptoren oxidiert wird. Atmosphärisches CO_2 kann in der Kippe, abgesehen von den obersten Bodenhorizonten, nur eine untergeordnete Rolle spielen, da das bei der Schüttung im Porenraum eingeschlossene Luft-CO_2 mengenmäßig nur einen Bruchteil des Gesamt-CO_2 bildet.

Für die Auflösung des marinen Karbonats gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird durch beschleunigte Oxidation organischer Substanz der CO_2-Partialdruck erhöht, was eine Erhöhung der Karbonatlöslichkeit nach sich zieht, oder das Karbonat löst sich durch Säure, die im Kippenwasser in großen Mengen enthalten sein kann.

Diese beiden Prozesse erzeugen unterschiedliche DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+}) - Verhältnisse. Schließt man alle anderen Erdalkalien- und DIC-Quellen aus, ergibt sich bei der Karbonatlösung durch Säure aufgrund des kongruenten Beitrags beider Komponenten ein Verhältnis von 1. Bei der Karbonatlösung durch CO_2 bei einer Temperatur von 10°C und einem CO_2-Partialdruck von $10^{-1.5}$ ergibt sich ein Verhältnis von 2.5 für die Lösung von Kalzit und 2.33 für die Lösung von Dolomit. Wird der Partialdruck auf $10^{-2.5}$ erniedrigt, betragen die Verhältnisse 2.1 für Kalzit und 2.05 für Dolomit. In Abhängigkeit von der Grundmineralisation der Wässer, die durch weitere Erdalkalienquellen (z.B. Gips) geprägt sein kann, wird sich das Verhältnis zu kleineren Werte verschieben. Größere Werte ergeben sich, wenn Karbonat nur in geringen Mengen vorhanden ist und vollständig gelöst werden kann. Dann wird der DIC-Gehalt durch den CO_2-Partaildruck gesteuert, während Erdalkaliengehalte durch das geringe Karbonatangebot limitiert sind.

Bei der Säurelösung wird neben der Verkleinerung des DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+}) – Verhältnisses eine Anreicherung von ^{13}C im DIC durch die kontinuierliche Zumischung isotopisch schweren marinen Karbonats stattfinden.

In Abb. 7-3 ist der Zusammenhang zwischen dem DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+}) – Verhältnis und den $\delta^{13}C$-Werten für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau dargestellt. Kurve A zeigt den theoretischen Verlauf der Entwicklung eines Wassers, das seinen Grundgehalt an Ca^{2+} und DIC in einem offenen System erlangt, in dem Karbonat vorliegt und ein CO_2-Partialdruck von $10^{-1.5}$ durch Oxidation von Kohle erzeugt wird. Die Ausgangsgehalte dieses Wassers betragen 7.97mmol/l DIC und 3.175mmol/l Ca^{2+}, als $\delta^{13}C$-Wert des mit DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 ergibt sich -22‰ (PDB). Der Kurvenverlauf entspricht dem kontinuierlichen Eintrag von DIC und Ca^{2+} aus der Säurelösung der Karbonate. Kurve B betrachtet den Fall, daß vor der partialdruckbedingten Karbonatlösung ein Ca^{2+}-Ausgangsgehalt von 1mmol/l vorlag, so daß das initiale DIC/Ca^{2+}-Verhältnis nicht wie bei Kurve A bei 2.5 sondern bei 1.9 liegt.

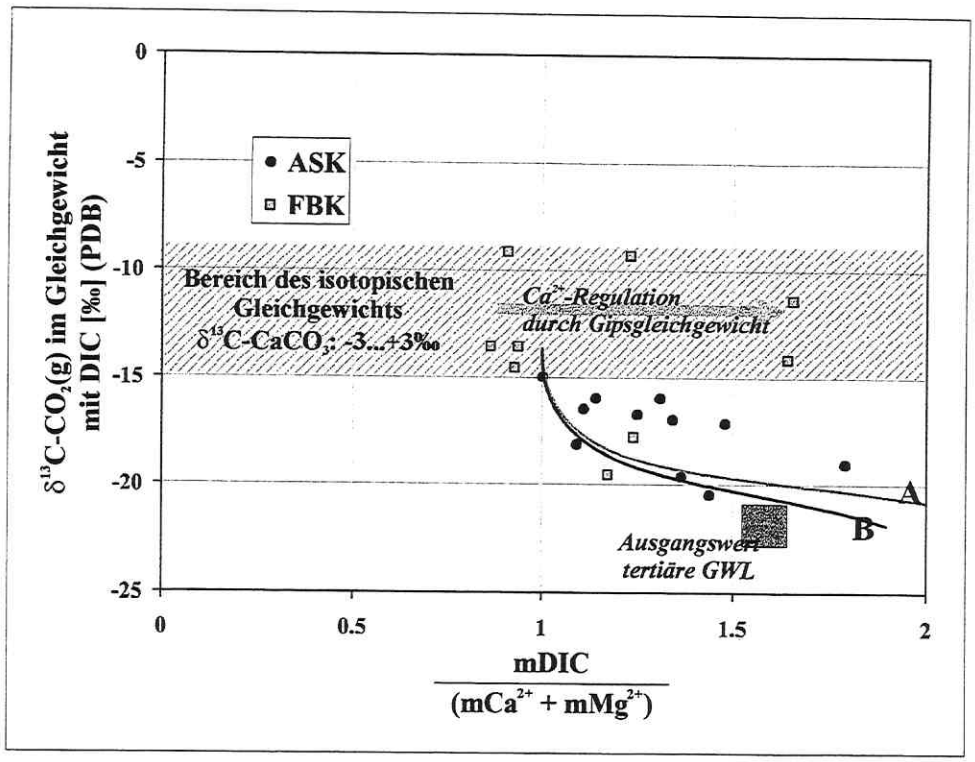

Abb. 7-3: Zusammenhang zwischen dem DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+}) – Verhältnis und den $\delta^{13}C$-Werten des mit DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau. Die Kurven A und B stellen den berechneten Verlauf der Entwicklung bei kontinuierlichem Säureeintrag dar, die Ausgangsparameter für die Berechnung sind im Text erläutert.

Die Meßwerte zeigen insbesondere für die Förderbrückenkippe zum Teil erhebliche Abweichungen von den berechneten Verläufen. Sind die DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+})-Verhältnisse kleiner als vorausberechnet, ist eine höhere Grundmineralisation an Erdalkalien oder ein sekundärer Eintrag aus nichtkarbonatischen Mineralphasen zu vermuten. Höhere DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+})-Verhältnisse gekoppelt mit erhöhten $\delta^{13}C$-Werten lassen auf eine Regulierung des Ca^{2+}-Gehaltes durch Gipsausfällung schließen. Für die meisten Kippenwasserproben besteht, entsprechend den Berechnungen mit dem Gleichgewichtsprogramm PHREEQEC (PARKHURST, 1995), ein Gleichgewicht mit den Mineralphasen Gips, Kalzit und Dolomit.

Der Eintrag von Säure aus der Oxidation sulfidischen Materials wird begleitet von einem Eintrag an Sulfationen. Damit kommt es zu einer Übersättigung und Abscheidung von Gips, wodurch Ca^{2+} der Lösung entzogen wird. Entsprechend Gleichung 7-1 kann die durch die Ca^{2+}-Erniedrigung hervorgerufene Auslenkung des Kalzitgleichgewichts nur durch eine Erhöhung des pH-Wertes oder durch eine Erhöhung des Gleichgewichtspartialdruckes und damit des DIC-Gehaltes kompensiert werden.

$$mCa^{2+} = \frac{K_c[H^+]^2}{\gamma_{Ca^{2+}} K_0 K_1 K_2 P_{CO_2}} \qquad \text{Gl. 7-1}$$

γ: Aktivitätskoeffizient
K_0: $=[H_2CO_3]/P\text{-}CO_2$
K_1: $=[H+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$
K_2: $=[H+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$
K_C: $=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$

Insgesamt vergrößert sich aber dann das DIC/(Ca^{2+}+Mg^{2+})-Verhältnis und verursacht eine rechtsseitige Verschiebung der Meßwerte von den berechneten Kurven in Abb.7-3.

Die $\delta^{13}C$-Werte des überwiegenden Anteils von FBK-Proben liegen in einem Bereich, der sich durch ein isotopisches Gleichgewicht mit dem marinen Karbonat ergibt. Daraus läßt sich schließen, daß zumindest bei diesen Proben die Hauptmenge des DIC aus der Säurelösung der Karbonate stammt.

Bei den im Kippenwasser herrschenden pH-Werten setzt sich der DIC nur aus H_2CO_3 und HCO_3^- zusammen. Der $\delta^{13}C$-Wert des DIC ergibt sich demzufolge und unter den weiteren Annahmen, daß nur zwei DIC-Quellen vorhanden sind und daß sich alle C-Spezies in einem isotopischen Gleichgewicht befinden, entsprechend Gleichung 7-2.

$$\delta^{13}C_{DIC} = f_1\left[X_C\left(\delta^{13}C_C + \varepsilon_{1C}\right) + \left(1 - X_C\right)\left(\delta^{13}C_{org} + \varepsilon_{1org}\right)\right] + f_2\left[X_C\left(\delta^{13}C_C + \varepsilon_{2C}\right) + \left(1 - X_C\right)\left(\delta^{13}C_{org} + \varepsilon_{2org}\right)\right] \qquad \text{Gl. 7-2}$$

f_1: relativer Anteil HCO_3^-
f_2: relativer Anteil H_2CO_3
X_C: Anteil des DIC aus Karbonat
ε_{1C}: $\varepsilon(HCO_3^-\text{-}CaCO_3) = -2.88‰$ (13°C; BOTTINGA, 1968; MOOK *et al.*, 1974)
ε_{2C}: $\varepsilon(H_2CO_3\text{-}CaCO_3) = -13.28‰$ (13°C; BOTTINGA, 1968; VOGEL *et al.* 1970)
ε_{1org}: $\varepsilon(HCO_3^-\text{-}CO_2) = +9.28‰$ (13°C; MOOK *et al.*, 1974)
ε_{2org}: $\varepsilon(H_2CO_3\text{-}CO_2) = -1.11‰$ (13°C; VOGEL *et al.*, 1970)

Durch Umformen der Gleichung 7-2 kann man den aus der Karbonatlösung stammenden Anteil des DIC berechnen (Gl. 7-3).

$$X_C = \frac{\delta^{13}C_{DIC} - f_1\left(\delta^{13}C_{org} + \varepsilon_{1org}\right) - f_2\left(\delta^{13}C_{org} + \varepsilon_{2org}\right)}{f_1\left(\delta^{13}C_C + \varepsilon_{1C} - \delta^{13}C_{org} - \varepsilon_{1org}\right) + f_2\left(\delta^{13}C_C + \varepsilon_{2C} - \delta^{13}C_{org} - \varepsilon_{2org}\right)} \quad \text{Gl. 7-3}$$

Bei der Annahme eines $\delta^{13}C$-Wertes der organischen Komponente von -22‰ (PDB) und der karbonatischen Komponente von +3‰ (PDB) ergeben sich für die ASK-Proben Karbonatanteile des DIC von 0.3-0.65 und für die FBK-Proben Anteile von 0.35-1. Daraus kann man schließen, daß die DIC-Entwicklung in der FBK wesentlich stärker durch den Säureeintrag aus der Verwitterungszone und die damit verbundene Karbonatlösung beeinflußt wird, als in der ASK.

Abb. 7-4 zeigt den Zusammenhang zwischen den relativen Karbonatanteilen im DIC und den $\delta^{18}O$-Werten des dazugehörigen Wassers. Bei den Proben der FBK läßt sich eine gute Korrelation feststellen, die sich in einem Korrelationskoeffizienten von R=0.86 äußert. Diese Korrelation bestätigt die im vorangegangenen Kapitel gemachte Annahme, daß die positive Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte in einigen Kippenwässern durch einen beschleunigten Isotopenaustausch mit dem marinen Karbonat verursacht wird. Beschleunigt wird dieser Prozeß nicht durch den Anstieg des CO_2-Partialdruckes aufgrund einer erhöhten Oxidationsrate, sondern wegen des kontinuierlichen Säureeintrages und der damit verbundenen Karbonatlösung.

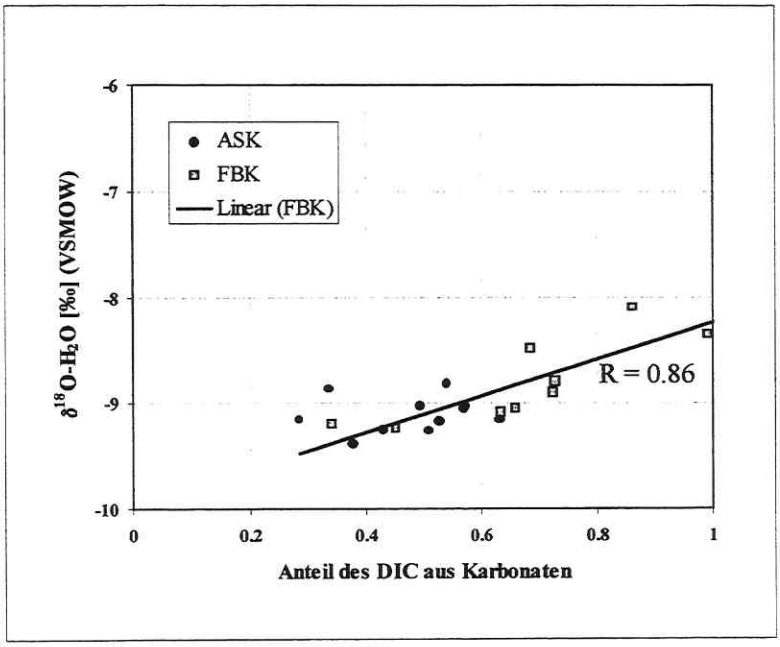

Abb. 7-4: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des Wassers und dem Karbonatanteil des DIC für Kippenwasserproben der Kippe Cospuden/Zwenkau

7.1.3 $\delta^{13}C$-Werte des DIC im Seewasser des Cospudener Sees

Während für die DIC-Entwicklung in Grundwässern zahlreiche Modelle entwickelt wurden (siehe Einleitung zu diesem Kapitel), existiert kein umfassendes Modell, das die isotopische Entwicklung des DIC in Seen beschreibt. Meist werden nur ausgewählte Teilaspekte, wie z.B. der Einfluß des atmosphärischen CO_2, die Biomasse-Produktionrate, die diagenetische Zersetzung organischen Materials und die Diffusion der C-Spezies im Sedimentporenwasser eingehender untersucht (z.B. QUAY *et al.*, 1986; HERCZEG & FAIRBANKS, 1987; HERCZEG, 1988). Einen umfassenderen Modellansatz, bei dem Grundwasserzustrom und Abstrom berücksichtigt sind, stellen WACHNIEW & RÓZANSKI (1997) vor.

Abb. 7-5 zeigt die prinzipiellen Quellen und Senken des DIC im limnischen Umfeld. Alle dort genannten Prozesse, außer dem Grundwasserabstrom, verursachen eine Veränderung der isotopischen Zusammensetzung des DIC.

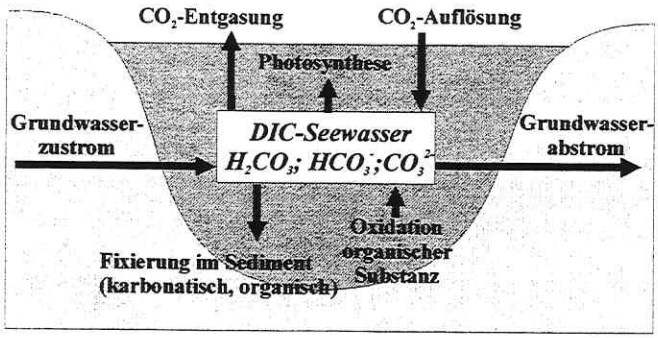

Abb. 7-5: Quellen und Senken für gelösten anorganischen Kohlenstoff im limnischen Umfeld

Sowohl bei der Photosynthese als auch bei der CO_2-Entgasung wird bevorzugt das leichte Kohlenstoffisotop dem DIC-Pool entzogen, so daß diese Prozesse zu einer ^{13}C-Anreicherung führen. CO_2-Auflösung und Grundwasserzustrom führen zu Mischungseffekten, die in Abhängigkeit von der isotopischen Ausgangszusammensetzung des DIC im Seewasser bzw. der Herkunft des DIC im Grundwasser eine positive oder negative Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte des DIC-Pools im See hervorrufen. Da die meisten Grundwässer des Untersuchungsgebietes DIC enthalten, der der Oxidation organischer Substanz entstammt, ist davon auszugehen, daß der Grundwasserzustrom eine ^{13}C-Abreichung im DIC des Seewassers verursacht. Die Rückoxidation der photosynthetisch gebildeten organischen Substanz in der Wassersäule und die Oxidation primären organischen Materials im Seeboden (Braunkohle) steuern isotopisch leichten DIC zum DIC-Pool des Sees bei. Die jahreszeitlichen Schwankungen ergeben sich, für den Fall eines stationären Zustandes und damit konstanten Grundwasserzustroms, aus der Periodizität der Produktions- und Abbaurate organischer Substanz und aus der durch die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen verursachten

Variation der Löslichkeit von atmosphärischem CO_2. Aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Flutung ist von einem geringen Eutrophierungsgrad des Cospudener Sees auszugehen. Damit ist der Einfluß der Produktion und Rückoxidation organischer Substanz in der Wassersäule auf die isotopische Zusammensetzung des DIC geringer als bei komplett gefluteten, stärker nährstoffbelasteten Seen. Grundwasserzustrom, Entgasung, Wechselwirkung mit atmosphärischem CO_2 und die Mobilisierung organischen und karbonatischen Materials aus dem Seeboden werden demzufolge die DIC-Zusammensetzung des Seewassers wesentlich bestimmen.

Die Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des $CO_2(g)$ im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC im Seewasser für April 97, Oktober 97 und Juli 98 sind in Abb. 7-6 dargestellt.

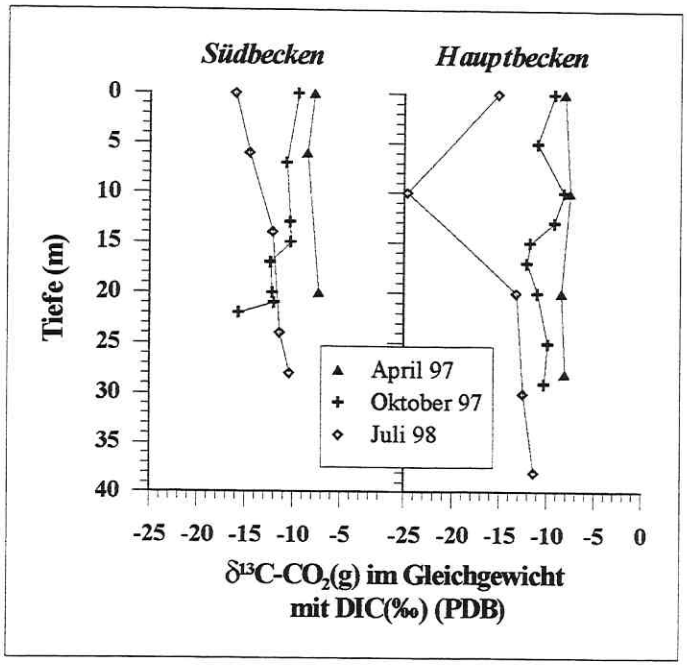

Abb. 7-6: Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des $CO_2(g)$ im Gleichgewicht mit dem DIC des Seewassers im April 97, Oktober 97 und Juli 98 für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees

Der Profilverlauf im April 97 sowohl im Haupt- als auch im Südbecken zeigt keine vertikale Differenzierung und verdeutlicht damit die vollständige Durchmischung des Seewassers zu diesem Zeitpunkt. Die $\delta^{13}C$-Werte des Gleichgewicht-CO_2 liegen zwischen -8...-7‰ (PDB), was eine erhebliche ^{13}C-Anreicherung gegenüber dem durchschnittlichen Grundwasserwert und dem biogenen DIC anzeigt. Da diese deutliche ^{13}C-Anreicherung in den Wintermonaten nicht durch Photosynthese verursacht sein kann, müssen der durch die niedrigen

Temperaturen verstärkte atmosphärische CO_2-Einfluß und die CO_2-Entgasung dafür verantwortlich sein.

In einem See, dessen isotopische DIC-Zusammensetzung maßgeblich durch biologische Aktivität (Produktion, Zersetzung) gesteuert wird, würde in den Sommermonaten durch die photosynthetisch und entgasungsbedingte ^{13}C-Anreicherung im Epilimnion und die oxidative ^{13}C-Abreicherung im Hypolimion eine zunehmende Profildifferenzierung stattfinden, die ihren Höhepunkt im September-Oktober erreicht (z.B. WACHNIEW & RÓZANSKI, 1997). Beim Cospudener See läßt sich diese Entwicklung nicht beobachten. Zwar weist das Oktoberprofil eine stärkere Differenzierung auf, die besonders in den tiefen Bereichen des Südbeckens einen Oxidationseinfluß verdeutlicht, aber insgesamt sind die $\delta^{13}C$-Werte negativer als im April. Ursache hierfür kann der wachsende Einfluß des isotopisch leichten Grundwasser-DIC gekoppelt mit einem relativ geringeren Austausch mit atmosphärischem CO_2 sein. Der atmosphärische Einfluß wird maßgeblich durch die Seeoberfläche gesteuert. Bedingt durch den fortdauernden Flutungsprozeß ist von April 97 bis Oktober 97 die Größe der Seeoberfläche und damit die potentielle Austauschfläche nur um 8% angewachsen, während das Seevolumen durch Grundwasserzustrom um 43% vergrößert wurde. Entsprechend den vorausberechneten Wiederanstiegskurven des Cospudener Sees beträgt das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ($V[10^6m^3]/A[km^2]$) im April 97 14.8 und im Oktober 97 19.6 (LUCKNER *et al.*, 1995).

Im Juliprofil 98 hat sich diese Entwicklung noch verstärkt. Durch die massive Fremdflutung seit März 98 hat sich das V/A-Verhältnis weiter vergrößert, so daß der Einfluß isotopisch leichten Grundwasserzustroms weiter ansteigt und die $\delta^{13}C$-Werte des Seewasser-DIC zunehmend negativ verschoben werden. Die besonders im Hauptbecken auftretende Profildifferenzierung ist dabei nicht durch vertikale Schwankungen der biologischen Produktions- und Zersetzungsrate bedingt, sondern ergibt sich aus dem bereits im Kapitel Hydrochemie aufgezeigten, durch die massive Fremdflutung verursachten speziellen Schichtungsverhalten des Sees. Oberflächlich eingeleitete kalte Sümpfungswässer sinken aufgrund ihrer gegenüber dem Seeoberflächenwasser erhöhten Dichte schnell in tiefere Bereiche und verursachen dort eine starke negative Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte des DIC.

Die Entwicklung des DIC im Seewasser des Cospudener Sees wird insgesamt durch den instationären Zustand bestimmt, der in der noch nicht abgeschlossenen Flutung begründet ist.

7.2 Untersuchungsgebiet TRS 111

7.2.1 $\delta^{13}C$-Werte des DIC in Grund- und Kippenwässern

Die Sedimente des Untersuchungsgebietes TRS 111 haben gegenüber den Sedimenten im Cospudener Gebiet einen wesentlich geringeren Gehalt an karbonatischen Mineralphasen. Die tertiären Braunkohlenbegleitgesteine, aus denen die Kippen hauptsächlich aufgebaut sind, enthalten kein Karbonat. Die quartären Ablagerungen des Gebietes können Geschiebemergel

und damit Karbonatanteile enthalten. Im Zuge des Tagebauaufschlusses wurde jedoch das gesamte Quartärmaterial abgetragen und gesondert abgelagert, so daß auf der gewachsenen Westseite des TRS 111 und im östlichen Kippenbereich karbonathaltige Linsen nur vereinzelt als lokale Phänomene auftreten. Durch den kontinuierlichen Säureeintrag während der Liegezeit der Sedimente wird sich der geringe Anteil karbonatischer Substanz, wenn überhaupt vorhanden, vollständig gelöst haben, so daß zu heutigen Zeitpunkt kein Einfuß der Karbonatlösung auf die isotopische Zusammensetzung des DIC mehr zu erwarten ist. Der geringe Karbonatgehalt wird aufgrund der fehlenden Pufferkapazität durch die allgemein sehr niedrigen pH-Werte der Wässer des Untersuchungsgebietes verdeutlicht.

Abb. 7-7 zeigt die Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im isotopischen Gleichgewicht stehenden CO_2 für Grund- und Kippenwasserproben aus dem Untersuchungsgebiet TRS 111.

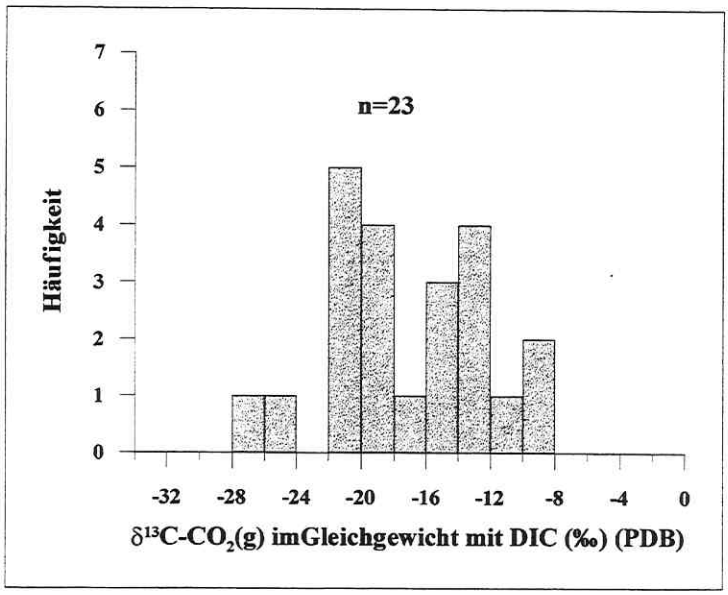

Abb. 7-7: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im isotopischen Gleichgewicht stehenden CO_2 für Grund- und Kippenwasserproben aus dem Untersuchungsgebiet TRS 111.

Die $\delta^{13}C$-Werte des Gleichgewicht-CO_2 sind sehr heterogen verteilt erstrecken sich über einen Bereich von -26.1...-7.0‰ (PDB). Die maximalen Werte werden dabei in Wässern aus dem Seeabstrom (GWM P-49) und aus gewachsenen Grundwasserleitern (GWM P-6) erreicht. Die minimalen Werte wurden in Kippenwasserproben aus der GWM P-50 gemessen. Da der karbonatische Einfluß auszuschließen ist, konstituiert sich der DIC der Grundwässer aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs und aus atmosphärischem CO_2. Die stark positive Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte bei einem großen Teil der Proben gegenüber dem Mittelwert

für die organische Substanz lassen entsprechend der Modelle von CERLING *et al.* (1991) und AMUNDSON *et al.* 1998 auf eine erhebliche atmosphärische Beeinflussung des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden Boden-CO_2 schließen. Da der Grundwasserspiegel sich in den meisten Fällen nur wenige Meter unter der Geländeoberfläche befindet und das Sediment zu großen Teilen aus gut durchlässigen Sanden besteht, ist bei entsprechend geringer organischer CO_2-Produktionsrate dieser erhebliche Einfluß atmosphärischen CO_2 durchaus als Grund für relative ^{13}C-Anreicherung anzunehmen. Ausgehend von den erwähnten Modellannahmen müßte sich aber bei einem zunehmenden atmosphärischen Einfluß nicht nur die Kohlenstoffisotopensignatur verschieben, sondern auch ein chemisches Gleichgewicht mit der Atmosphäre angestrebt werden, das sich in abnehmenden CO_2-Partialdrücken äußert. Abb. 7-8 zeigt jedoch daß die negative Korrelation zwischen dem berechneten CO_2-Gleichgewichtspartialdruck und den dazugehörigen $\delta^{13}C$-Werten des Gleichgewicht-CO_2 nicht beobachtet werden kann.

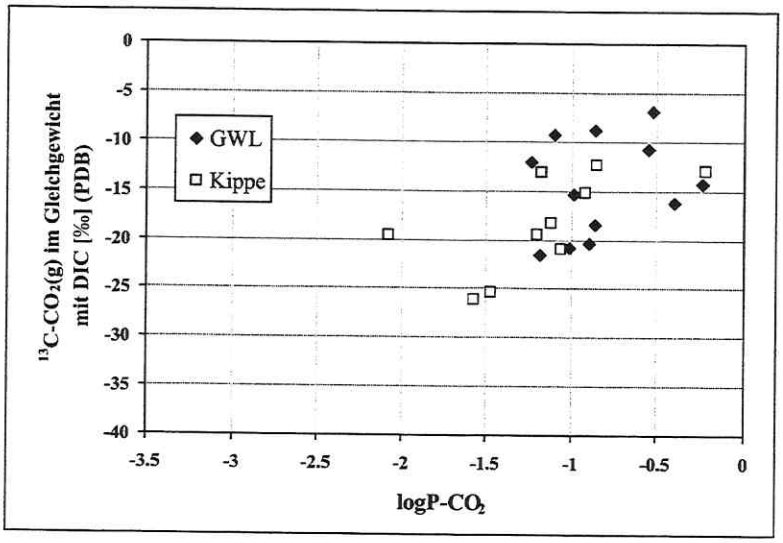

Abb. 7-8: Zusammenhang zwischen dem berechneten CO_2-Gleichgewichtspartialdruck und dem mit dem DIC im isotopischen Gleichgewicht stehenden CO_2 für Grund- und Kippenwasserproben aus dem TRS 111-Gebiet

Vielmehr zeigen Proben mit niedrigen $\delta^{13}C$-Werte sehr geringe CO_2-Partialdrücke und Proben mit positiveren $\delta^{13}C$-Werten gruppieren sich in einem Bereich, der durch hohe CO_2-Partialdrücke beschrieben wird. Die Umkehrung der erwarteten Korrelation läßt darauf schließen, daß weder ein isotopischer noch ein chemischer Gleichgewichtszustand vorliegt. Eine mögliche Erklärung für diese Erscheinung ist, daß durch biologische und chemische Oxidation organischen Kohlenstoffs in der wäßrigen Phase zwar ein sehr hoher CO_2-Partialdruck erzeugt wird, daß aber die durch den Eintrag von Pyritoxidationsprodukten bedingte Versauerung zu einer schnellen CO_2-Entgasung führt, die mit einer Anreicherung

von ^{13}C im verbleibenden DIC verbunden ist. Im weiteren Verlauf des CO_2 Transportes entlang des Konzentrationsgradienten in der ungesättigten Zone kommt es zu der in der Einleitung dieses Kapitels beschriebenen Diffusionsfraktionierung. Die positive Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte gegenüber der durch die C_{org}-Oxidation bestimmte Ausgangssignatur wird durch die Überlagerung der Effekte Entgasung, Diffusion und angestrebte Gleichgewichtseinstellung mit der Atmosphäre bedingt. Die Möglichkeit der ^{13}C-Anreicherung durch CO_2-Reduktion zu Methan (CLARK & FRITZ, 1997) kann aufgrund der gemessenen Redoxpotentiale ausgeschlossen werden.

Zwischen den beiden GWMn des Seeabstroms (GWM P-2 und P-49) bestehen klare Differenzen. Während in GWM P-49 seewasserähnliche $\delta^{13}C$-Werte von -10...-7‰ (PDB) angetroffen werden, zeigt GWM P-2 deutlich negativere Werte von -20‰. Vom Eintritt des Seewassers in den Grundwasserleiter bis zum Meßpunkt wird der DIC im Falle von GWM P-2 zunehmend durch C_{org}-Oxidation beeinflußt. Steigende pH-Werte und abnehmende Sulfatgehalte gegenüber dem Seewasser deuten darauf hin, daß die Oxidation durch Sulfatreduktion vollzogen wird. Bei GWM P-49 werden die Auswirkungen der Sulfatreduktion durch die im vorangegangenen Absatz erläuterten Effekte überlagert.

Ausgehend von den gemessenen pH-Werten und Sulfatgehalten wird die starke ^{13}C-Abreicherung in Kippen-GWM P-50 ebenfalls durch biogenes CO_2 aus der Sulfatreduktion hervorgerufen. Wie bereits im Kapitel Hydrochemie erwähnt, kann es sich hierbei aber um ein lokales, im Meßstellenausbau bedingtes Phänomen handeln, das nicht auf die gesamte Kippe übertragen werden kann.

7.2.2 $\delta^{13}C$-Werte des DIC im Seewasser des TRS 111

Der DIC im Seewasser des TRS 111 besteht aufgrund der vorliegenden pH-Werte ausschließlich aus undissoziierter Kohlensäure. Damit unterscheidet sich der $\delta^{13}C$-Wert des DIC nur unwesentlich vom Wert des gasförmigen CO_2, mit dem er im Gleichgewicht steht. Die Gleichgewichtsfraktionierung $\varepsilon(H_2CO_3\text{-}CO_2)$ schwankt für den im See relevanten Temperaturbereich zwischen -1.17 und -1.07‰ (VOGEL *et al.*, 1970). Die aus den gemessenen $\delta^{13}C$-Werten des DIC berechneten Werte für das Gleichgewicht-CO_2 liegen zwischen -5‰ als Maximalwert im Epilimnion und -21‰ (PDB) als Minimalwert im Monimolimnion und repräsentieren damit eine Zweikomponentenmischung aus atmosphärischem und organischem CO_2. Die an der tiefsten Stelle des TRS 111 ermittelten Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des Gleichgewicht-CO_2 im September 97, April 98 und Juli 98 sind in Abb. 7-9 dargestellt.

Die vertikale Verteilung der $\delta^{13}C$-Werte im Mixolimnion im April 98 verdeutlicht die vollständige Durchmischung dieses Seebereiches. Aufgrund der besseren CO_2-Löslichkeit bei kalten Temperaturen wird der DIC im Winter durch atmosphärisches CO_2 dominiert. Die geringfügig positive Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte gegenüber dem atmosphärischen Wert wird durch eine ^{13}C-Anreicherung verursacht, die durch den langsamen Temperaturanstieg und die damit verbundene CO_2-Entgasung bedingt ist. Eine Anreicherung durch Photosynthese wird sich nicht wesentlich auf die isotopische Zusammensetzung des DIC

auswirken, da die Produktionsrate stark durch das pH-bedingte geringe DIC-Angebot limitiert ist (SCHINDLER & HOLMGREN, 1971; GOLDMAN *et al.*, 1974). Im weiteren jahreszeitlichen Verlauf gewinnt das aus der Oxidation organischer Substanz hervorgegangene CO_2 zunehmend an Einfluß, so daß die $\delta^{13}C$-Werte im Mixolimnion kontinuierlich negativer werden. Oxidierbare C_{org}-Quellen sind primäre organische Substanz im Seeboden, eingetragener organischer Detritus und aus der Primärproduktion stammende Biomasse. Die beiden letztgenannten Quellen verstärken sich in den Sommermonaten durch die erhöhte biologische Aktivität, so daß im Spätsommer im Mixolimnion die höchste ^{12}C-Anreicherung erreicht wird (WACHNIEW & RÓZANSKI, 1997).

Im Monimolimnion ist der DIC ganzjährig durch Oxidations-CO_2 dominiert. Ein großer Anteil dieses CO_2 entstammt der im Seesediment stattfindenden Sulfatreduktion. Der diffusive Austausch mit dem Mixolimnion und erwärmungsbedingte Entgasung führen jedoch zu einer jahreszeitlich abhängigen ^{13}C-Anreicherung in dem von der Zirkulation ausgenommenen Monimolimnion, die sich in den erhöhten $\delta^{13}C$-Werten im Sommer äußert.

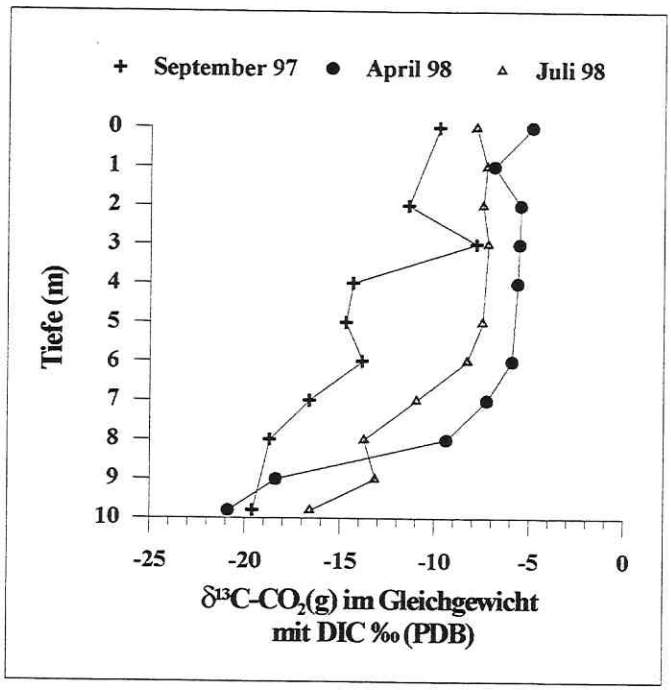

Abb. 7-9: Tiefenprofile der $\delta^{13}C$-Werte des mit dem DIC im Gleichgewicht stehenden CO_2 für die tiefste Stelle des TRS 111 zu verschiedenen Jahreszeiten

8 Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Wässern der Untersuchungsgebiete

8.1 Herkunft des Sulfats

Die dominante Sulfatquelle in den Untersuchungsgebieten ist der sowohl in den Braunkohlennebengesteinen als auch in der Braunkohle selbst vorhandene und durch Oxidation freigesetzte Disulfidschwefel. In den Braunkohleflözen enthaltener sulfatischer und organischer Schwefel kann lokal die isotopische Zusammensetzung des Sulfats entscheidend beeinflussen. Sulfat aus der atmosphärischen Deposition wird aufgrund seiner geringen relativen Anteile nur in bergbaulich völlig unbeeinflußten Grundwässern eine Rolle spielen. Sowohl die direkte Auflösung von Evaporiten als auch die Einmischung von Evaporit-beeinflußten Grundwässern aus anderen Regionen, wie z.B. im Falle des Tagebaurestsees Merseburg-Ost (TRETTIN *et al.*, 1999), kann in den Untersuchungsgebieten aufgrund der geologischen Verhältnisse nicht erwartet werden.

8.1.1 Variation der Schwefelisotopenzusammensetzung in den Sulfatquellen

8.1.1.1 Disulfidschwefel in marinen Sedimenten

8.1.1.1.1 Reduktion des Sulfatschwefels

Die für die Bildung der disulfidhaltigen Mineralphasen notwendige reduzierte Schwefelform wird durch dissimilatorische Sulfatreduktion des gelösten Sulfats in den Meeressedimenten produziert. Die Reduktion des Sulfatschwefels erfolgt dabei durch heterotrophe Bakterien der Gattungen *Desulfovibrio* und *Desulfotomaculum* vereinfacht nach Gleichung 8-1 unter obligat anaeroben Bedingungen.

$$2CH_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \qquad \text{Gl. 8-1}$$

CH_2O steht dabei als Synonym für ein weites Spektrum als Elektronendonatoren dienender organischer Substanzen, das u.a. Kohlenwasserstoffe, Kohlehydrate, Aminosäuren und Fettsäuren einschließt (BERNER, 1971).

Die höchste Sulfatreduktionsrate im marinen Milieu wird in den obersten Sedimenthorizonten erreicht. Hier steht einerseits genügend diffusiv ins Sediment eingetragenes Sulfat aus dem Meerwasser, andererseits ausreichend metabolisierbare organische Substanz aus der primär produzierten und sedimentierten Biomasse zur Verfügung.

Die Reduktion des Sulfats wird von erheblichen Isotopendiskriminierungen des Schwefels begleitet. Grundlage für die Erklärung der isotopischen Fraktionierung bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion bildet ein 4-Schritt-Modell, das von HARRISON & THODE (1958)

eingeführt und von REES (1973) präzisiert wurde. Folgende grundlegende Schritte sind im Modell beinhaltet:

(1) Sulfataufnahme durch die Mikroorganismen

(2) Reaktion des Sulfats mit Adenosintriphosphat (ATP) zu Adenosin-5-Phosphosulfat (APS)

(3) Reduktion des APS zu Sulfit

(4) Reduktion des Sulfits zu Schwefelwasserstoff. Diese Reduktion kann über Zwischenprodukte wie $S_3O_6^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ erfolgen (EHRLICH, 1981).

Entsprechend den Annahmen von REES (1973) handelt es sich bei (1), (2) und (3) um reversible Schritte, während (4) irreversibel ist.

Der Schritt der intrazellulären Sulfataufnahme wird von einer vergleichsweise geringen Isotopenfraktionierung von +3‰ begleitet. Ohne Fraktionierung läuft Schritt (2), da bei dieser Reaktion die Oxidationszahl des Schwefels nicht verändert wird. Bei den Schritten (3) und (4) kann jeweils eine maximale isotopische Fraktionierung von -25‰ auftreten, die in der bei beiden Reaktionen auftretenden Aufspaltung von S-O-Bindungen begründet ist.

Die Summe der bei den einzelnen Teilschritten auftretenden Fraktionierungen ergibt die Gesamtfraktionierung bei der Sulfatreduktion. Entsprechend den Modellannahmen kann der dabei abgedeckte Bereich zwischen +3‰ und -47‰ liegen. Die tatsächliche Größe der Fraktionierung hängt davon ab, durch welchen der Reaktionsschritte die Reduktionrate bestimmt wird. Bei geringem Sulfatangebot wirkt die Sulfataufnahme als limitierender Faktor, wodurch die Gesamtfraktionierung sehr gering oder sogar positiv sein kann. Bei hohem Sulfatangebot und hohen Reduktionsraten wird angenommen, daß die APS-Reduktion als limitierender Schritt zum Tragen kommt. Die resultierende Fraktionierung beträgt dann -22‰. Erst wenn die Sulfitreduktion limitierend wirkt, können größere Fraktionierungen erreicht werden. Die Limitierung durch die Sulfitreduktion tritt insbesondere bei niedrigen spezifischen Reduktionsraten auf (REES, 1973; HABICHT & CANFIELD, 1997) (spezifische Reduktionsrate = absolute Reduktionsrate/Zelldichte). Insgesamt besteht demzufolge eine negative Korrelation zwischen der Größe der Fraktionierung und der spezifischen Reduktionsrate. Bei hohen spezifischen Raten und bei geringem Sulfatangebot hängt die Sulfatreduktion zunehmend von dem Sulfatangebot in der Zelle ab, woraus kleinere Fraktionierungen resultieren. Eine direkte Beeinflussung der Fraktionierung durch physikochemische Parameter besteht nicht. Vielmehr wirken sich diese Faktoren auf die spezifische Reduktionrate aus, wodurch sich eine indirekte Beeinflussung der Fraktionierung ergibt. So kann z.B. ein Mangel an metabolisierbarer organischer Substanz durch die Herabsetzung der spezifischen Reduktionsrate in einer großen Fraktionierung resultieren.

Die unter natürlichen Bedingungen und in Laborversuchen beobachteten Gesamtfraktionierungen zwischen dem Ausgangssulfat und dem entstehenden Schwefelwasserstoff bei der Sulfatreduktion stimmen gut mit den beschriebenen Modellvorstellungen überein (HARRISON & THODE, 1958; KAPLAN & RITTENBERG, 1964, CHAMBERS *et al.*, 1975; FRITZ *et*

al., 1989; HABICHT & CANFIELD, 1997; HABICHT *et al.*, 1998). Weniger gute Übereinstimmung mit den Modellannahmen liefert die gemessene Abhängigkeit der Fraktionierungsgröße von der spezifischen Reduktionsrate. CHAMBERS & TRUDINGER (1979) zeigen in einer Zusammenfassung der Daten von HARRISON & THODE (1958), KAPLAN & RITTENBERG (1964), KEMP & THODE (1968) und CHAMBERS *et al.* (1975), daß bei nicht limitierendem Sulfatangebot eine Korrelation nur zwischen den gemessenen maximalen Fraktionierung und der jeweiligen Reduktionsrate besteht. Bei geringen Reduktionsraten können aber die gemessenen Fraktionierungen in einem Bereich von -46‰ bis -9‰ schwanken. Mit zunehmender Reduktionrate wird der Schwankungsbereich immer weiter eingeengt, so daß sich bei hohen Raten die Minimal- und Maximalwerte nur noch zwischen -10‰ und -7‰ bewegen.

Anhand der erwähnten Literaturdaten legen CHAMBERS & TRUDINGER (1979) für die dissimilatorische Sulfatreduktion bei ausreichendem Sulfatangebot unter Verwendung organischer Substanz als Elektronendonator eine Mindestfraktionierung von etwa -10‰ fest und beziehen diese auf die Summe der kinetischen Effekte der Schritte (1) und (3) des Modells von REES (1973). Für die Sulfitreduktion geben CHAMBERS & TRUDINGER (1979) einen kinetischen Isotopieeffekt von -14...-19‰ an. Für die Erklärung der beobachteten maximalen Fraktionierungen von -46‰ reicht demzufolge die Summe der kinetischen Effekte der einzelnen Reduktionsteilschritte nicht aus und zusätzliche Effekte durch Isotopenaustausch müssen in Betracht gezogen werden (KAPLAN & RITTENBERG,1964; KEMP & THODE, 1968; CHAMBERS & TRUDINGER, 1979).

8.1.1.1.2 Bildung von Eisendisulfiden

Pyrit und Markasit werden nicht direkt aus der Lösung abgeschieden, sondern bilden sich sekundär aus metastabilen Eisenmonosulfiden. Die initialen amorphen Eisenmonosulfide werden durch die Reaktion von Fe(II) mit Hydrogensulfid ausgefällt. Durch progressive Sulfidisierung bilden sich aus den Monosulfiden entsprechend der allgemeinen Gleichung 8-2 über metastabile Zwischenstufen wie Mackinawit und Greigit die Eisendisulfide (BERNER, 1970; WANG & MORSE, 1996).

$$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2 \qquad \text{Gl. 8-2}$$

Die Pyritisierung setzt nicht zwangsläufig das Vorhandensein der S^0-Spezies voraus. Thiosulfate und Polythionate können nach den Gleichungen 8-3 und 8-4 ebenso an diesem Prozeß beteiligt sein (LANGMUIR, 1997).

$$FeS + S_2O_3^{2-} \rightarrow FeS_2 + SO_3^{2-} \qquad \text{Gl. 8-3}$$

$$FeS + S_nO_6^{2-} \rightarrow FeS_2 + S_{n-1}O_6^{2-} \qquad \text{Gl. 8-4}$$

S^0, Thiosulfate und Polythionate entstammen dabei größtenteils der Rückoxidation von dissimilatorisch gebildetem H_2S. Demzufolge ist die Pyritbildung durch progressive Sulfidisierung auf einen Einfluß des oxidativen Teils des Sediment-Schwefelkreislaufes

angewiesen. Dieser Einfluß ist im streng reduzierenden Milieu der tieferen Sedimenthorizonte am geringsten und verstärkt sich mit abnehmender Sedimenttiefe.

WILKIN & BARNES (1996) wiesen experimentell nach, daß die Pyritbildung nicht an den Sulfidisierungsprozeß gebunden ist, sondern durch Fe^{2+}-Verlust vollzogen werden kann (Gleichung 8-5).

$$2FeS + 2H^+ \rightarrow FeS_2 + Fe^{2+} + H_{2(g)} \quad \text{Gl. 8-5}$$

Diese Pyritbildung läuft beschleunigt ab, wenn die umgebende Lösung leicht oxidierend ist (FURUKAWA & BARNES, 1995), da die Reaktion nach Gleichung 8-5 über Zwischenstufen verläuft, die mit der Bildung von Fe(III)-Oxihydroxyden auf den Oberflächen der Monosulfide einhergehen. Die Oxihydroxide werden durch H_2S wieder reduziert, während Fe^{2+} an die Lösung abgegeben wird. Freigesetztes Eisen wird erneut als Eisenmonosulfid festgelegt oder in die wachsende Disulfidoberfläche eingebaut. Bei zu stark oxidierend wirkender Umgebungslösung können die Fe(III)-Zwischenprodukte nicht rückreduziert werden, bei streng reduzierenden Verhältnissen können sie nicht entstehen. In beiden Fällen wird sich kein Pyrit bilden.

Die Pyritbildung in marinen Sedimenten wird durch die Angebote an Sulfat, reaktivem Eisen und metabolisierbarer organischer Substanz bestimmt. Unter normalen Bedingungen wird die organische Substanz als limitierender Faktor wirksam, so daß in den Sedimenten eine positive Korrelation zwischen Pyrit- und C_{org}-Gehalt besteht. In euxinischen Sedimenten mit hoher H_2S-Produktionsrate kann die Pyritbildung durch eine Mangel an reaktivem Eisen limitiert sein. In Sedimentbereichen, in die keine Sulfatnachlieferung erfolgt (geschlossenes System), wird mit fortschreitender Reduktion und dem damit verbundenen Sulfatverbrauch das Sulfatangebot die H_2S- und Pyritbildung limitieren.

Unabhängig von dem für die Pyritbildung angenommenen Modell kann davon ausgegangen werden, daß die isotopische Zusammensetzung des Schwefels im Pyrit sich nicht wesentlich von der im Monosulfid unterscheidet. In durch Eisenverlust entstandenen Pyriten wird gegenüber dem Monosulfid keine zusätzliche Schwefelkomponente eingebaut, so daß die Isotopensignaturen identisch sind (WILKIN & BARNES, 1996). Auch bei der Pyritbildung durch progressive Sulfidisierung kann kein großer isotopischer Unterschied zwischen Monosulfid und Pyrit bestehen, da der zusätzlich eingebaute Schwefel aus Schwefelzwischenprodukten der Oxidation des auch für die Monosulfidbildung relevanten H_2S stammt und der Oxidationsprozeß von keinen großen isotopischen Fraktionierungen begleitet wird (HABICHT *et al.*, 1998).

Experimentelle Arbeiten von OHMOTO & RYE (1979), PRICE und SHIEH (1979) und BÖTTCHER *et al.* (1998) belegen, daß im System FeS-H_2S-H_2O nur sehr geringe Fraktionierungen der Schwefelisotope auftreten, die zwischen -1.4‰ und +2.5‰ liegen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß im Sediment gebildeter Schwefelwasserstoff und sekundär entstandener Pyrit annähernd gleiche $\delta^{34}S$-Werte aufweisen. Damit existiert ein Widerspruch zwischen den bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion gemessenen ^{34}S-Abreicherungen von

-47‰ und den in Pyriten beobachteten maximalen Abreicherungen von -70‰ (z.B. OHMOTO *et al.*, 1990), d.h. es besteht neben der Fraktionierung bei der Sulfatreduktion ein weiterer Isotopieeffekt, der die zusätzliche ^{34}S-Abreicherung verursacht. JØRGENSEN (1990), CANFIELD & THAMDRUP (1994), HABICHT & CANFIELD (1997) und HABICHT *et al.* (1998) konnten zeigen, daß die bakterielle Disproportionierung der durch Rückoxidation entstandenen intermediären Schwefelverbindungen in H_2S und SO_4^{2-} von erheblichen Isotopieeffekten begleitet ist. Bei der Disproportionierung von S^0 z.B. kommt es zu einer ^{34}S-Abreicherung von 7‰ im H_2S und zu ^{34}S-Anreicherung von 17‰ im Sulfat. Die SO_3^{2-}-Disproportionierung erzeugt H_2S, der um 28‰ leichter und SO_4^{2-}, das um 9‰ schwerer ist, als die Ausgangssubstanz (CANFIELD & THAMDRUP, 1994; HABICHT & CANFIELD, 1997; HABICHT *et al.*, 1998). Bei der Fällung von Monosulfiden mit Disproportionierungs-H_2S werden demzufolge größere ^{34}S-Abreicherungen erreicht, als bei der Fällung mit H_2S, der direkt aus der Sulfatreduktion stammt.

Die natürliche Schwankungsbreite der $\delta^{34}S$-Werte von sedimentären Eisensulfiden aus allen geologischen Zeitabschnitten reicht von -50...+60‰ (CDT) (KRÜGER, 1967; Zusammenfassung von 333 Literaturdaten + 136 vom Autor erhobene Daten). Die extrem positiven Werte deuten dabei auf eine Sulfidbildung im gegenüber der Sulfatnachlieferung geschlossenen System hin. Zwar entspricht der intergrale $\delta^{34}S$-Werte aller Sulfide im System nach vollständigem Verbrauch des Sulfats dem Ausgangswert, aber durch den Rayleigh-Fraktionierungsprozeß können im Endstadium lokal extreme ^{34}S-Anreicherungen erzeugt werden, die die stark positiven $\delta^{34}S$-Maximalwerte von Pyriten erklären.

Die $\delta^{34}S$-Werte von tertiären Eisensulfiden in marinen Sedimenten der Untersuchungsgebiete wurden durch KRÜGER (1967) bestimmt. Die Werte streuen in einem Bereich von -36.8...+13.4‰ (CDT), der Mittelwert beträgt -3.2‰ (CDT). Ein Häufigkeitsmaximum ist bei -7.5‰ ausgebildet. Die große Schwankungsbreite entspricht zwar den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen natürlichen Variationen, läßt aber vermuten, daß die Randbedingungen der Pyritbildung auch im lokalen Maßstab sehr variabel waren.

8.1.1.2 Schwefelverbindungen in Braunkohlen

Die Schwefelverbindungen in Braunkohlen konstituieren sich syngenetisch im Prozeß der biochemischen Inkohlung aus dem in der pflanzlichen Ausgangssubstanz enthaltenen Schwefel oder epigenetisch durch externen Schwefeleintrag.

Bei der syngenetischen Bildung wird der hauptsächlich in Eiweißen enthaltene Schwefel zu H_2S reduziert oder durch andere organische Bindungsformen, wie etwa Huminsäuren, aufgenommen. Der Schwefelwasserstoff kann entweder als Sulfid festgelegt oder als $H_2S(g)$ bzw. in oxidierter Form als Sulfat aus dem System transportiert werden. Nach SMITH & BATTS (1974) ist bei Kohlen mit einem Schwefelgehalt von <1% nur die organische Ausgangssubstanz als Schwefelquelle anzunehmen. Die $\delta^{34}S$-Werte des Gesamtschwefels dieser Kohlen variieren in einem engen Bereich von +4...+8‰ (CDT).

Bei Kohlen mit höherem Schwefelgehalt wird dieser durch die Infiltration von gelöstem Sulfat aus den Hangend- und Liegendschichten des Kohleflözes verursacht. VULPIUS & NEUBERT (1982) zeigen exemplarisch an Profilen des 2. Lausitzer Flözhorizontes, daß in der Hangend- bzw. Liegendpartie des Flözes wesentlich höhere Schwefelgehalte auftreten, als in der Mitte des Flözes. Der epigenetisch eingetragene Schwefel kann sulfidisch, organisch oder in Sulfatmineralen festgelegt werden.

Bei der Reduktion des infiltrierten Sulfats und den damit verbundenen Zwischen- bzw. Ausfällungsreaktionen können in Abhängigkeit von den herrschenden Randbedingungen alle in den Abschnitten 8.1.1.1.1 und 8.1.1.1.2 beschriebenen Fraktionierungeffekte wirksam werden. Dadurch weisen Kohlen mit höheren S-Gehalten eine größere Variabilität der $\delta^{34}S$-Werte auf, als geringer schwefelhaltige Kohlen (SMITH & BATTS, 1974). Insgesamt ist aber davon auszugehen, daß isotopisch extrem leichte Schwefelverbindungen in Kohlen eher eine Ausnahme darstellen, da in den meisten Fällen das geringe Sulfatangebot limitierend wirkt und dadurch nur kleine Fraktionierung bei der Sulfatreduktion erzeugt werden.

Die isotopische Zusammensetzung der Schwefelverbindungen in Kohlen der Untersuchungsgebiete wurde von HAHNE (1982) eingehender untersucht. Die Massenanteile der Schwefelbindungsformen und die dazugehörigen $\delta^{34}S$-Werte für den 2. Lausitzer Flözhorizont, das Bornaer Hauptflöz und das Böhlener Oberflöz sind in Tab. 8-1 dargestellt.

Tab. 8-1: Massenanteile der Schwefelbindungsformen (% der wasserfreien Substanz) und dazugehörige $\delta^{34}S$-Werte in den Braunkohleflözen der Untersuchungsgebiete (Daten nach HAHNE, 1982)

	S_{org} %(wf)	S^- %(wf)	S^{6+} %(wf)	S_{org} $\delta^{34}S$ ‰ (CDT)	S^- $\delta^{34}S$ ‰ (CDT)	S^{6+} $\delta^{34}S$ ‰ (CDT)
Böhlener Oberflöz n=3	2.53 ± 0.64	0.71 ± 0.13	0.13 ± 0.05	4.2 ± 7.7	4.6 ± 6.3	4.1 ± 2.4
Bornaer Hauptflöz n=3	1.81 ± 0.70	0.69 ± 0.50	0.07 ± 0.02	11.9 ± 2.3	12.3 ± 2.4	11.9 ± 5.4
2. Lausitzer Flözhorizont n=3	1.04 ± 0.67	0.16 ± 0.21	n.b.	11.0 ± 0.1	12.6 ± 1.7	n.b.

In Tab. 8-1 ist zu erkennen, daß erstens die Braunkohlen im Untersuchungsgebiet Cospuden wesentlich höhere Gesamtschwefel- und Pyritgehalte aufweisen als die Braunkohlen im Untersuchungsgebiet TRS 111 und daß zweitens die $\delta^{34}S$-Werte der einzelnen Schwefelbindungsformen wenig variabel sind. Die ausnahmslos positiven Werte zeigen an, daß keine signifikante ^{34}S-Abreicherung gegenüber der pflanzlichen bzw. infiltrierten sulfatischen Ausgangssubstanz stattgefunden hat.

8.1.1.3 Bestimmung der $\delta^{34}S$-Werte von Pyriten aus gewachsenen und Kippensedimenten der Untersuchungsgebiete

8.1.1.3.1 Kippe Cospuden/Zwenkau

Im Rahmen einer Bohrung für den Ausbau einer Multilevelmeßstelle im seenahen Bereich der Kippe Cospuden/Zwenkau wurden aus sieben unterschiedlichen Teufen Sedimentproben gewonnen und der $\delta^{34}S$-Wert des Disulfidschwefels bestimmt. Abb. 8-1 zeigt die vertikale Verteilung sowohl der Pyritgehalte als auch der $\delta^{34}S$-Werte. Hinsichtlich der Gehalte an Pyrit lassen sich zwischen Absetzerkippe und Förderbrückenkippe keine Unterschiede feststellen. Die Gehalte schwanken in beiden Bereichen zwischen 0.6 und 1.2 Gew.% FeS_2 und zeigen damit gute Übereinstimmung mit den von DOHRMANN (1999) ermittelten Pyritgehalten für die in unmittelbarer Nachbarschaft des Bohrpunktes gelegenen Kippenbohrungen 1 und 2.

Die $\delta^{34}S$-Werte von Disulfiden aus der FBK unterscheiden sich wesentlich von denen aus der ASK. Die Meßwerte der FBK-Pyrite schwanken zwischen -27...-25‰ (CDT) und sind damit wenig variabel und isotopisch sehr leicht. Ausgehend von der Annahme, daß für die Pyritbildung in den vorliegenden oligozänen marinen Sedimenten Meerwassersulfat mit einem $\delta^{34}S$-Wert von +20‰ (NIELSEN, 1972; CLAYPOOL *et al.*, 1980; STRAUSS, 1997) als Schwefelquelle diente, ergibt sich eine Fraktionierung von -45...-47‰. Da DOHRMANN (1999) zeigt, daß keine Korrelation zwischen Pyritschwefelgehalt und organischem Kohlenstoff in den Sedimenten der FBK besteht, ist nicht von einer C_{org}-Limitierung der Pyritbildung auszugehen. Damit können die sehr großen Fraktionierungen nur durch die im Abschnitt 8.1.1.1.2 beschriebenen Disproportionierungsprozesse oxidierter Schwefelspezies hervorgerufen worden sein.

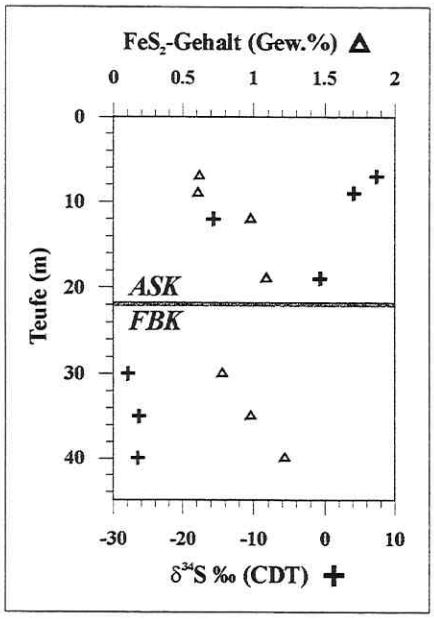

Abb. 8-1: Pyritgehalte und $\delta^{34}S$-Werte für Sedimentproben der Kippe Cospuden Zwenkau

In der ASK sind die $\delta^{34}S$-Werte des Disulfidschwefels sehr variabel. Der Schwankungsbereich erstreckt sich von -15‰ bis +7‰ (CDT). Die Variabilität begründet sich in der bergtechnologisch bedingten Heterogenität der Zusammensetzung des Abraummaterials in der ASK. Die gegenüber der FBK wesentlich positiveren $\delta^{34}S$-Werte werden durch den lokal sehr hohen Anteil an minderwertiger Schnittkohle, die im Tagebaubetrieb dem Absetzermaterial beigemischt wurde, verursacht. DOHRMANN (1999) weist auf lokale Maxima bis zu 26 Gew.% C_{org} und auf eine positive Korrelation zwischen Pyritgehalten und C_{org} hin und verdeutlicht damit den Einfluß der Schnittkohle auf die lokale Zusammensetzung der Sedimente in der ASK.

8.1.1.3.2 Gewachsene und Kippensedimente des Untersuchungsgebietes TRS 111

Für insgesamt 10 Sedimentproben, die im Zuge der Errichtung von Grundwassermeßstellen an verschiedenen Orten im unmittelbaren Umfeld des TRS 111 aus Teufen von 0.5-5m gewonnen wurden, erfolgte die Bestimmung der Pyritgehalte und der $\delta^{34}S$-Werte des Pyritschwefels.

Die Pyritgehalte sind sehr variabel und schwanken in einem Bereich von 0.05...5.1Gew.%. Dabei besteht keinerlei Systematik der Gehalte hinsichtlich der Sedimentherkunft (Kippe oder Gewachsenes, Teufe) oder der Sedimentzusammensetzung (Kohleanteil des Sediments). Ebensowenig läßt sich eine Korrelation zwischen den Pyritgehalten und den $\delta^{34}S$-Werten erkennen (Tab. 8-2).

Der $\delta^{34}S$-Mittelwert der sedimentären Pyrite beträgt +3.3‰ (CDT). Die Standardabweichung von 13.5‰ verdeutlicht die große Variabilität der Schwefelisotopenverhältnisse im sulfidischen Ausgangsmaterial des Untersuchungsgebietes. Zwischen $\delta^{34}S$-Werten und dem Kohlegehalt des Sediments scheint ein Zusammenhang dahingehend zu existieren, daß in stark kohlehaltigen Proben ausnahmslos Werte von über +10‰ (CDT) erreicht werden, während in den kohlefreien Proben alle Werte deutlich negativ sind (Tab. 8-2).

Die für die kohlehaltigen Proben bestimmten Isotopenverhältnisse stimmen gut mit den von HAHNE (1982) für den 2. Lausitzer Flözhorizont genannten Werten überein.

Durch den insgesamt hohen Kohlegehalt sowohl in den Kippen- als auch in den gewachsenen Sedimenten im TRS 111-Gebiet ist davon auszugehen, daß die isotopische Zusammensetzung der Hauptschwefelquelle durch Kohle-Pyrite dominiert wird und daß damit höhere durchschnittliche $\delta^{34}S$-Werte auch im gelösten Sulfat anzutreffen sind, als im Cospudener Untersuchungsgebiet.

Tab. 8-2: Pyritgehalte und $\delta^{34}S$-Werte von Sedimentproben aus der unmittelbaren Umgebung des TRS 111. Die Kohlegehalte wurden durch makroskopische Sedimentansprache abgeschätzt (++ hoher Kohleanteil, + geringer Kohleanteil, - keine Kohle)

Nr.	Herkunft	Teufe (m uGOK)	Kohlegehalt	Pyritgehalt Gew.%	$\delta^{34}S$ ‰ (CDT)
S1	Kippe	0.5	++	0.05	+14.3
S2	Kippe	1.5	+	0.8	-2.3
S3	Kippe	4.8	+	5.1	+2.3
S4	Kippe	1.8	-	2.0	-5.3
S5	Kippe	1.8	++	0.08	+11.7
S6	Tertiär	2.8	-	0.1	-23.4
S7	Tertiär	3.2	+	3.4	+5.5
S8	Tertiär	1.1	++	1.8	+16.5
S9	Tertiär	0.5	++	0.6	+13.8
S10	Tertiär	2.2	-	1.1	-10.3

8.1.1.4 Die Verwitterung der Pyrite

8.1.1.4.1 Grundlagen

Die Verwitterung der sedimentären Pyrite aus den tertiären Schichten stellt den maßgeblichen qualitätsbeeinflussenden Prozeß bei der hydrochemischen Entwicklung in den Folgelandschaften des Braunkohlenbergbaus dar, da von ihr ein erhebliches Versauerungs- und Mineralisationspotential ausgeht.

Sowohl bei der Umlagerung der Sedimente im Tagebaubetrieb als auch postmontan durch Gastransport in den Kippenkörper gerät der Pyrit mit gelöstem Sauerstoff in Kontakt, wodurch in der wäßrigen Phase eine initiale Verwitterung entsprechend Gleichung 8-6 ausgelöst wird.

$$FeS_2 + \tfrac{7}{2} O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad \text{Gl. 8-6}$$

Diese Reaktion ist in erster Linie chemisch gesteuert, kann aber im Beisein von chemoautotrophen acidophilen Bakterien wie *Thiobacillus thiooxidans* beschleunigt ablaufen (EVANGELOU & ZANG, 1995; SASAKI *et al.*, 1998).

Wesentlich größere Reaktionsraten, als bei der direkten Sauerstoffoxidation, werden bei der Pyritoxidation durch Fe^{3+} erreicht. Zunächst wird das primär entstandene Fe^{2+} biologisch durch *Thiobacillus ferrooxidans* zu Fe^{3+} oxidiert (Gleichung 8-7).

$$2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2} O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \qquad \text{Gl. 8-7}$$

Die Oxidation des Pyrits erfolgt dann chemisch nach Gleichung 8-8.

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad \text{Gl. 8-8}$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Thiobacillus ferrooxidans* und *Thiobacillus thiooxidans* erfolgt die Eisenreduktion und Schwefelfreisetzung auf chemischen Wege (Gleichung 8-9) während die Schwefeloxidation (Gleichung 8-10) biologisch gesteuert ist (SASAKI *et al.*, 1998)

$$FeS_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2S^0 \qquad \text{Gl. 8-9}$$

$$2S^0 + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \text{Gl. 8-10}$$

Die Oxidation des Schwefels verläuft über mehrere metastabile Zwischenprodukte wie Polythionate, Thiosulfate und Sulfite (GOLDHABER, 1983; MOSES *et al.*, 1987). Diese Zwischenprodukte werden aber bei pH-Werten von <8 schnell zu Sulfat oxidiert und spielen demzufolge nur eine untergeordnete Rolle.

Bei pH-Werten von <3.5 kann die Gleichung 8-6 unabhängig vom Reaktionsweg als Gesamtreaktion für die Pyritverwitterung angesehen werden. Die Nettosäurefreisetzung beträgt 2mol H^+ pro mol FeS_2. Bei höheren pH-Werten und bei vollständiger Oxidation des Pyrits wird amorphes Fe^{3+}-Hydroxid ausgefällt, so daß die Pyritverwitterung durch die Gesamtreaktion in Gleichung 8-11 beschrieben werden kann. Die Nettosäureproduktion beträgt in diesem Fall 4mol H^+ pro mol Pyrit.

$$FeS_2 + {}^{15}/_{4} O_2 + {}^{7}/_{2} H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \text{Gl. 8-11}$$

Die wichtigste Variable zur Steuerung der Pyritoxidation ist die Nachlieferung von Sauerstoff. Hauptquelle ist der atmosphärische Sauerstoff, dessen Transport in die Reaktionszone über Diffusion bzw. Konvektion in der Gas- und wäßrigen Phase erfolgt. Bestimmt wird die O_2-Nachlieferung durch substratspezifische Parameter wie Porosität, K_f-Wert, Gehalt an organischem Material und durch hydrologische bzw. physikalische Randbedingungen wie Grundwasserspiegel, Druck, Temperatur (RITCHIE, 1994; PREIN & MULL, 1998; EVANGELOU, 1998).

Eine weitere wesentliche ratenkontrollierende Variable der Pyritoxidation ist die Größe der für die Reaktion verfügbaren Oberfläche der Sulfidminerale. Im Sediment feindispers verteilter oder framboidaler Pyrit besitzt eine sehr große reaktive Oberfläche und kann demzufolge wesentlich schneller oxidiert werden, als massiver kristalliner Pyrit. Die Größe der reaktiven Oberfläche ändert sich kontinuierlich durch Massenverlust im Zuge der Oxidation. Im weniger sauren Milieu kann die reaktive Oberfläche durch eine Produktschicht (Fe^{3+}-Hydroxide) überzogen werden. Mit fortschreitender Oxidation wird der reaktive Kern kleiner, während die Mächtigkeit der Produktschicht anwächst. Damit wird die O_2-Nachlieferung in die Reaktionszone zunehmend gehemmt. Diesen Tatsachen wird mit dem *Shrinking Core Modell* der Pyritoxidation Rechnung getragen. (NICHOLSON, 1994; RITCHIE, 1994).

8.1.1.4.2 Schwefelisotope bei der Pyritoxidation

Während TORAN & HARRIS (1989) anhand von Literaturdaten eine durchschnittliche Fraktionierung von -2...-5.5‰ für die biologisch katalysierte Oxidation von Sulfiden postulieren, konnten TAYLOR & WHEELER (1994) für saure Grubenwässer der westlichen USA zeigen, daß zwischen dem Schwefel in der sulfidischen Ausgangssubstanz und in dem aus der Oxidation hervorgegangenen Sulfat keine isotopische Fraktionierung besteht. Grund dafür ist einerseits eine schnelle vollständige Reaktion, bei der sich keine flüchtigen Zwischenprodukte akkumulieren können, andererseits erfolgt die Oxidation schichtweise, wobei jede Schicht des Sulfidminerals den $\delta^{34}S$-Gesamtwert repräsentiert.

Die fehlende Fraktionierung ermöglicht es, den durchschnittlichen $\delta^{34}S$-Wert der lokal sehr variablen Sulfide anhand des $\delta^{34}S$-Wertes des gelösten Sulfats in frisch oxidierten Wässern festzulegen.

8.1.1.4.3 Sauerstoffisotope des bei der Pyritoxidation freigesetzten Sulfats

Da hinsichtlich des Reaktionsweges bei der Pyritverwitterung mittels der $\delta^{34}S$-Werte keine Aussage abgeleitet werden kann, muß dies über die Betrachtung der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte erfolgen.

Dies ist möglich, da sich die Sauerstoffkomponente des Sulfats bei der Oxidation neu konstituieren muß und diese Konstitution in Abhängigkeit von den herrschenden Reaktionsbedingungen von bestimmten Isotopieeffekten (Mischung, Fraktionierung) begleitet ist. Für die Herkunft des Sulfatsauerstoffs kommen Wasser und Luft in Frage. Beide Reservoire unterscheiden sich erheblich in ihrer isotopischen Zusammensetzung ($\delta^{18}O$-Wasser -10...-8‰ in Grundwässern der Untersuchungsgebiete, $\delta^{18}O$-Luft +23‰), so daß der $\delta^{18}O$-Wert des resultierenden Sulfats maßgeblich durch die relativen Anteile aus beiden Reservoiren definiert wird und einen großen Schwankungsbereich aufweisen kann.

Die stöchiometrische Isotopenbilanz (Gleichung 8-12) zur Beschreibung der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte ergibt sich aus den Reaktionsgleichungen (8-6 und 8-8) für die zwei verschiedenen Pyritoxidationswege.

$$\delta^{18}O_{SO_4^{2-}} = X_1\left[0.875\left(\delta^{18}O_{O_2} + \varepsilon_{O_2}\right) + 0.125\left(\delta^{18}O_{H_2O} + \varepsilon_{H_2O}\right)\right] + X_2\left(\delta^{18}O_{H_2O} + \varepsilon_{H_2O}\right) \quad \text{Gl. 8-12}$$

X_1: Anteil des Sulfatsauerstoffs aus Reaktion 8-6
X_2: Anteil des Sulfatsauerstoffs aus Reaktion 8-8
$\varepsilon_{O2,H2O}$: Anreicherungsfaktoren für Sauerstoff aus Luft und Wasser

Die Anwendung der stöchiometrischen Isotopenbilanz setzt voraus, daß die Isotopenfraktionierungen konstant sind und daß kein nachträglicher Isotopenaustausch des entstandenen Sulfats mit den Sauerstoffquellen stattfindet. Weiterhin muß vorausgesetzt werden, daß die beiden Sauerstoffquellen auf molekularer Ebene an der Reaktion teilhaben, daß also Sauerstoffatome direkt transferiert werden. Bei der mikrobiellen Reaktionsunterstützung kann aber Sauerstoff sowohl molekular involviert sein als auch ausschließlich für den Elektronentransfer verwendet werden. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Einführung eines allgemeinen Isotopenbilanzmodells (Gleichung 8-13) zur Bestimmung der Sauerstoffanteile aus Luft und Wasser (TAYLOR & WHEELER, 1994).

$$\delta^{18}O_{SO_4^{2-}} = X_{O_2}\left(\delta^{18}O_{O_2} + \varepsilon_{O_2}\right) + X_{H_2O}\left(\delta^{18}O_{H_2O} + \varepsilon_{H_2O}\right) \quad \text{Gl. 8-13}$$

$X_{O2,H2O}$: relative Anteile von Luftsauerstoff und Wasser
$\varepsilon_{O2,H2O}$: Anreicherungsfaktoren für Sauerstoff aus Luft und Wasser

Die genaue Bestimmung der Sauerstoffanteile aus Wasser und Luft gestaltet sich schwierig, da die Anreicherungsfaktoren $\varepsilon_{O2,H2O}$ sehr variabel sein können. In einer Zusammenstellung aller in der Literatur verfügbaren Anreicherungsfaktoren für Sauerstoff bei der Sulfatbildung geben VAN STEMPVOORT & KROUSE (1994) für ε_{O2} einen Bereich von 0...-11.4‰ und für ε_{H2O} einen Bereich von 0...+9.7‰ an. Nach TAYLOR *et al.* (1984) bzw. TAYLOR & WHEELER (1994) betragen für die mikrobielle Oxidation von Pyrit ε_{O2} -11.2‰ und ε_{H2O} +4.1‰.

Eine weitere Unsicherheit bei der Berechnung der Sauerstoffherkunft nach Gleichung 8-13 liegt im möglichen Isotopenaustausch der gelösten O_2-haltigen Schwefelverbindungen mit dem Wasser. Dabei spielt weniger der direkte Austausch des Sulfats mit dem Wasser die entscheidende Rolle, da dieser bei normalen Grundwassertemperaturen und neutralen pH-Werten extrem langsam abläuft (LLOYD, 1968; CHIBA & SAKAI, 1985). Selbst bei einem pH-Wert von 3 würde bei 4°C das Erreichen eines 97%-Gleichgewichtes zwischen SO_4^{2-} und H_2O 50Mio. Jahre dauern (CHIBA & SAKAI, 1985).

Vielmehr wird der Austausch über die bei der Oxidation entstehenden Zwischenprodukte geregelt. So kann z.B. Sulfit bei niedrigen pH-Werten beschleunigt Sauerstoffisotope mit dem Wasser austauschen, so daß die $\Delta^{18}O(SO_4^{2-}\text{-}H_2O)$-Werte im sauren Milieu größer werden (VAN STEMPVOORT & KROUSE, 1994; TAYLOR & WHEELER, 1994; QURESHI, 1986). Allerdings sind Zwischenprodukte bei niedrigen pH-Werten weniger stabil als im neutralen oder alkalischen Bereich, d.h. Austauschrate und Stabilität zeigen eine gegenläufige pH-Abhängigkeit. Dadurch ist der letztendlich resultierende Austauscheffekt nur schwer zu quantifizieren.

8.1.1.5 Sulfat aus der atmosphärischen Deposition

Da die Hauptquelle des atmosphärischen Sulfats in den Untersuchungsgebieten die industrielle oder häusliche Verbrennung von schwefelhaltigen Braunkohlen ist und beim Verbrennungsprozeß keine wesentlichen Fraktionierungen der Schwefelisotope auftreten, ist davon auszugehen, daß die $\delta^{34}S$-Werte der atmosphärischen Deposition denen des Gesamtschwefels der verbrannten Braunkohlen entsprechen.

KNIEF (1998) bestimmte für die Feuchtdeposition am Standort Bad Lauchstädt, der ebenfalls dem Mitteldeutschen Industrierevier zuzuordnen ist, einen mittleren $\delta^{34}S$-Wert von +3.1‰ (CDT) mit Maximalwerten bis +7‰ (CDT). Der Gesamtschwefel der Kohlen aus dem Tagebau Zwenkau/Cospuden weist $\delta^{34}S$-Werte von +4...+11‰ auf (HAHNE, 1982).

Die $\delta^{18}O$-Werte des atmosphärisch eingetragenen Sulfats hängen davon ab, welche Anteile bei der Kohleverbrennung als SO_2 und als primäres Sulfat emittiert wurden. Da die atmosphärische Oxidation von SO_2 über komplexe Gas- und Flüssigphasenreaktionen erfolgt, hängt der $\delta^{18}O$-Wert des entstehenden Sulfats vom Verhältnis O_2-Luft/O_2-Wasser ab. Je nach Reaktionsmechanismus und dem damit verbundenen Isotopenaustausch der Zwischenprodukte werden zwei bis drei Sauerstoffatome bei der Sulfatbildung dem Wasser entnommen, so daß sich eine positive Korrelation zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des an der Reaktion beteiligten Wassers und des Sulfats ergibt (HOLT *et al.*, 1981, 1983). Die von HOLT

(1981) für die wäßrige Oxidation von SO_2 experimentell ermittelte Regressionsgerade ergibt bei einem mittleren $\delta^{18}O$-Wert des Niederschlags von etwa -9‰ (VSMOW) einen $\delta^{18}O$-Wert des Sulfats von +5‰ (VSMOW).

Bei der industriellen Verbrennung der Kohle können direkt Sulfate freigesetzt werden. Die $\delta^{18}O$-Werte dieser primären Sulfate betragen, je nach Bildungsort im Verbrennungsraum, bis zu +40‰ (VSMOW) (HOLT *et al.*, 1982).

Die Niederschlagssulfate am Standort Bad Lauchstädt haben einen mittleren $\delta^{18}O$-Wert von +10.6‰ (KNIEF, 1998), welcher beweist, daß sich das atmosphärische Sulfat aus einer primären und sekundären Komponente konstituiert.

Insgesamt kommt der atmosphärischen Deposition als Schwefelquelle in den Untersuchungsgebieten nur eine mengenmäßig untergeordnete Rolle zu. Innerhalb der letzten 15 Jahre hat sich durch die industrielle Umstrukturierung der Schwefeleintrag selbst in ländlichen Gebieten auf 50-30% reduziert (BRUEGGEMANN & ROLLE, 1998). Aus diesem Grunde werden im Rahmen dieser Arbeit die mit dem atmosphärischen Schwefeleintrag verbundenen Prozesse nicht eingehender untersucht.

8.2 Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Grund-, Poren- und Oberflächenwässern bzw. Mineralneubildungen des Untersuchungsgebietes Cospuden

8.2.1 Kippe Cospuden/Zwenkau

8.2.1.1 Gelöstes Sulfat in den Kippenwässern

Die Schwefelumsetzungsprozesse besitzen im Kippenareal des Untersuchungsgebietes die größte Relevanz, da in diesem Bereich die Hauptmenge des sulfidisch gebundenen Schwefels mobilisiert wird und dementsprechend zur Regeneration wieder fixiert werden muß.

$\delta^{34}S$-Werte: Die Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern der Kippe Cospuden/Zwenkau ist in Abb. 8-2 dargestellt.

Die Meßwerte der FBK erstrecken sich in einem Bereich von -25...+0.3‰ (CDT). Das Häufigkeitsmaximum liegt zwischen -25 und -20‰ (CDT). Da die Meßwerte nicht normal verteilt sind und die Häufigkeit von negativen zu positiveren $\delta^{34}S$-Werten abnimmt, ist unter der Annahme, daß eine homogene S-Quelle in der FBK vorliegt, davon auszugehen, daß die Isotopensignatur des Sulfats, das primär durch die Oxidation des sulfidischen Ausgangsmaterials in der FBK entstanden ist und das Häufigkeitsmaximum repräsentiert, lokal durch sekundäre Prozesse überlagert ist, die zu einer Anreicherung von ^{34}S führen. Dabei kann es sich einerseits um Mischungsprozesse handeln, die in der Zuführung von isotopisch schwererem Sulfat aus der ASK über Drainagebereiche in der Kolmationsschicht zwischen ASK und FBK begründet sind. Eine andere mögliche Ursache stellen die Fraktionierungsprozesse dar, die den dissimilatorischen Abbau des gelösten Sulfats begleiten

und lokal zu einer ^{34}S-Anreicherung führen können. Das Häufigkeitsmaximum der $\delta^{34}S$-Werte des Sulfats weist gegenüber dem bestimmten Mittelwert der Ausgangspyrite in der FBK (Abschnitt 8.1.1.3.1) eine leicht positive Verschiebung von +2...+3‰ auf. Da nach TAYLOR & WHEELER (1994) keine Fraktionierung bei der Oxidation zu erwarten ist, repräsentieren entweder die gemessen $\delta^{34}S$-Werte des Pyrits nicht den tatsächlich in der FBK vorliegenden Mittelwert, oder der überwiegende Anteil der Proben ist durch die sekundäre Alteration beeinflußt. Allerdings deutet die relative Geringfügigkeit der Verschiebung darauf hin, daß bei dem größten Teil der Proben das Ausmaß der Alteration sehr klein ist und daß sich das Sulfat in den Wässern der FBK im wesentlichen aus dem unmittelbaren Beitrag aus der Oxidation der FBK-Pyrite konstituiert.

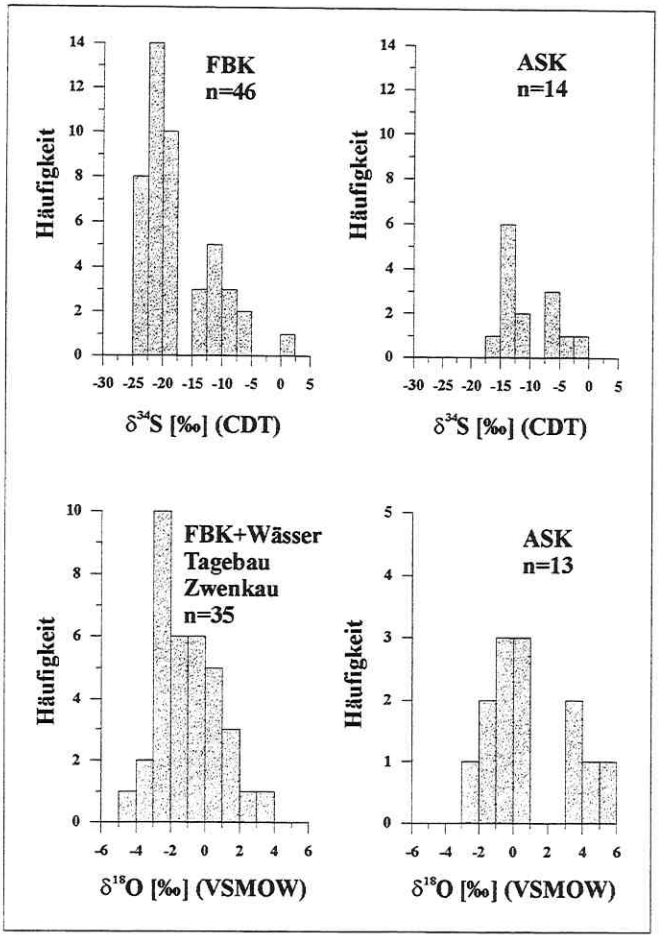

Abb. 8-2: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Wässern aus der ASK, FBK und dem Tagebau Zwenkau

Die $\delta^{34}S$-Werte des Sulfats der ASK erstrecken sich über einen Bereich -19...-2‰ (CDT). Das Häufigkeitsmaximum befindet sich zwischen -14‰ und -12‰ (CDT). Zwar liegt ebenfalls

keine Normalverteilung der Meßwerte vor, aber die Linksverschiebung des Maximums ist nicht so stark ausgeprägt wie bei den Meßwerten der FBK (Abb. 8-2). Ausgehend von der im Abschnitt 8.1.1.3.1 gezeigten Inhomogenität der isotopischen Zusammensetzung der ASK-Pyrite läßt sich zunächst annehmen, daß diese Variabilität auch durch das Sulfat reflektiert wird. Im Zuge des fortschreitenden Aufsättigungsprozesses der ASK können aber lokal auftretende Differenzen über einen größeren Bereich nivelliert werden, so daß das Häufigkeitsmaximum von -14‰ annähernd den Mittelwert der sedimentären Sulfide beschreibt. Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß bei der Nivellierung auch reduktionsbegleitende ^{34}S-Anreicherungen erfaßt werden, so daß der tatsächliche Mittelwert der Pyrite gerinfügig negativer als -14‰ sein kann. Da ein Einfluß von Sulfat aus der FBK ausgeschlossen werden kann, ergibt sich die Streuung der Werte aus noch nicht nivellierter lokaler Variabilität oder aus der ^{34}S-Anreicherung bei der Sulfatreduktion. Während für Meßwerte, die negativer als das Häufigkeitsmaximum sind, nur die Variabilität der Ausgangssubstanz verantwortlich ist, können positivere Werte sowohl durch Reduktion als auch durch die Pyritvariabilität verursacht sein.

$\delta^{18}O$-Werte: Die Häufigkeitsverteilungen für die $\delta^{18}O$-Meßwerte des gelösten Sulfats in beiden Kippenbereichen sind in Abb. 8-2 dargestellt.

Der in der FBK beobachtete Bereich der Meßwerte erstreckt sich von -4.2 bis +3.5‰ (VSMOW), das Häufigkeitsmaximum ist bei -2‰ (VSMOW) zu erkennen. In der ASK decken die Meßwerte einen Bereich von -2.2 bis +5.2‰ (VSMOW) ab. Das Häufigkeitsmaximum ist gegenüber der FBK leicht erhöht und liegt bei etwa 0‰ (VSMOW).

Die Variabilität der Meßwerte wird einerseits durch den Reaktionsmechanismus der Pyritoxidation (Abschnitt 8.1.1.4.3) definiert, andererseits kann eine Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte durch Sulfatreduktion verursacht sein (FRITZ *et al.*, 1989). Negativere Werte werden durch den größeren Anteil von Wassersauerstoff im Sulfat hervorgerufen, positivere Werte sind entweder durch einen höheren Luftsauerstoffanteil oder durch die relative ^{18}O-Anreicherung bei der Sulfatreduktion verursacht.

Die Anreicherung von ^{18}O im Residualsulfat bei der Sulfatreduktion wird durch die fortschreitende Einstellung eines isotopischen Gleichgewichts zwischen Sulfat und Wasser verursacht. Stark beschleunigt wird die normalerweise sehr langsame Gleichgewichtseinstellung (LLOYD, 1968; CHIBA & SAKAI, 1985) durch den Sauerstoffisotopenaustausch der Reaktionszwischenprodukte Sulfit und Sulfat-Enzym-Komplexe mit dem Wasser. Die Anreicherung von ^{18}O im Sulfat findet bei der Reduktion nur so lange statt, bis ein isotopisches Gleichgewicht mit dem Wasser erreicht ist. Deswegen streben die $\delta^{18}O$-Werte des Sulfats einem stabilen Endwert zu (FRITZ *et al.*, 1989).

Abb. 8-3 zeigt den Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des Wassers und des Sulfats für Kippenwasserproben der ASK und FBK bzw. für Proben aus Kippenseen der Förderbrückenkippe des Tagebaus Zwenkau. Die Grafik beinhaltet nach Gleichung 8-13 berechnete Kurvenverläufe für unterschiedliche Anteile von bei der Sulfatbildung eingebautem Wassersauerstoff (O_2-H_2O). Bei der Berechnung der Kurven wurden die

Anreicherungsfaktoren nach TAYLOR *et al.* (1984) bzw. TAYLOR & WHEELER (1994) für die mikrobielle Pyritoxidation in der gesättigten Zone verwendet (ε_{O2} -11.2‰ und ε_{H2O} +4.1‰). Für die gelösten Sulfate aus allen Kippenbereichen ergibt sich ein O_2-H_2O-Anteil von 50-100%. Die Meßwerte für das Sulfat aus den Kippenseen zeigen scheinbare Anteile von mehr als 100%. Dies wird dadurch verursacht, daß eine evaporationsbeeinflußte ^{18}O-Anreicherung im Wasser eine rechtsseitige Verschiebung der Werte im Diagramm erzeugt. Setzt man den mittleren Grundwasser-$\delta^{18}O$-Wert an, ergeben sich auch für diese Proben O_2-H_2O-Anteile von 70-80%. Bei der Angabe der prozentualen Anteile ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß durch die ^{18}O-Anreicherung bei der Sulfatreduktion höhere Luftsauerstoffanteile vorgetäuscht werden können.

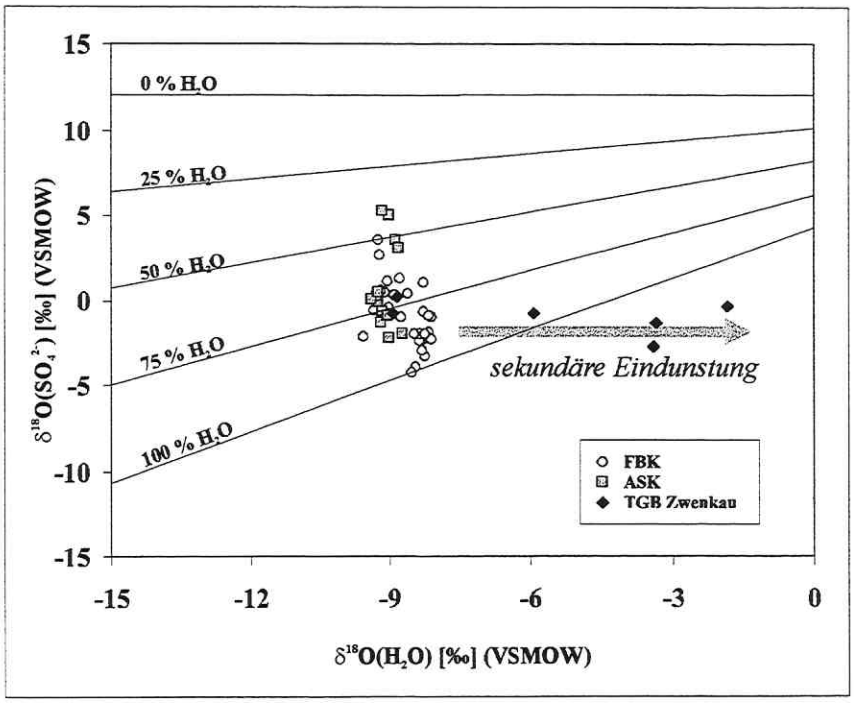

Abb. 8-3: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$-Werten des Wassers und des gelösten Sulfats in Kippenwässern der ASK, FBK und des Tagebaus Zwenkau. Die Kurven stellen die berechneten Abhängigkeiten bei unterschiedlichem prozentualen Wassersauerstoffeinbau während der Sulfatbildung dar.

Die Anreicherungsfaktoren können in Abhängigkeit von den bei der Pyritoxidation herrschenden Reaktionsbedingungen sehr variabel sein (Abschnitt 8.1.1.4.3). Aus diesem Grunde leiten TORAN & HARRIS (1989) zur besseren Datenvergleichbarkeit aus dem $\Delta^{18}O$-SO_4^{2-}-H_2O-Wert den Parameter $\%H_2O_{nf}$ ab, der den Anteil des Wassersauerstoffs bei einer angenommenen Fraktionierung von 0‰ beschreibt ($_{nf}$ = *no fractionation* = keine Fraktionierung). Abb. 8-4 zeigt die Häufigkeitsverteilung der nach Gleichung ohne Fraktionierung berechneten O_2-H_2O-Anteile für sämtliche Kippenwasserproben. Das Häufigkeitsmaximum

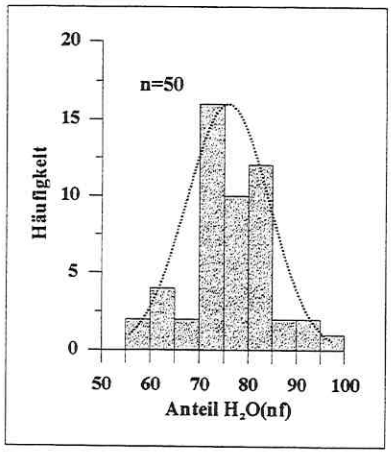

Abb. 8-4: Häufigkeitsverteilung der für Kippenwässer ermittelten Wassersauerstoffanteile im gelösten Sulfat unter der Annahme keiner Fraktionierung

ist zwischen 70 und 80% H_2O_{nf} zu erkennen. Für die FBK-Proben liegt der Mittelwert bei 76.6±6.2%, für ASK-Proben bei 69.2±7.8%. Damit entsprechen die Werte dem Überschneidungsbereich von biologischer (45-75%) und abiologischer Oxidation (60-90%) (TORAN & HARRIS, 1989).

Insgesamt zeigt sich aber anhand der hohen prozentualen H_2O-Anteile, daß die Pyritoxidation durch die in Gleichung 8-8 beschriebene Reaktion mit Fe^{3+} dominiert wird. Daß der Mittelwert der ASK-Proben kleiner als der FBK-Mittelwert ist, kann einerseits dadurch begründet sein, daß aufgrund der morphologisch bedingten besseren Zugänglichkeit für Luftsauerstoff die Reaktion 8-6 in der ASK eine größere Rolle spielt, andererseits könnten aber auch die höheren Luftsauerstoffanteile durch fortgeschrittenere Sulfatreduktion und der damit verbundenen ^{18}O-Anreicherung im Sulfat der ASK vorgetäuscht werden.

8.2.1.2 $\delta^{34}S$-Werte in Mineralneubildungen der Verwitterungszone

An insgesamt 5 Mineralseparaten aus der Verwitterungszone bzw. oberflächlichen Ausblühungen der Kippe Cospuden/Zwenkau wurden die $\delta^{34}S$-Werte bestimmt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergaben, daß es sich bei den Mineralphasen um die komplexen wasserhaltigen Sulfate Jarosit, Copiapit und Halotrichit bzw. Mischungen aus diesen Phasen handelt.

Die $\delta^{34}S$-Werte des Mineralsulfats sind wenig variabel und schwanken einem Bereich von -23.5...-22.5‰ (CDT). Damit entsprechen sie dem Häufigkeitsmaximum, das durch die $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats in der FBK beschrieben wird. Die Übereinstimmung der Werte zwischen dem gelösten Sulfat und den Sulfatmineralen zeigt an, daß die Mineralabscheidung von keiner Fraktionierung der Schwefelisotope begleitet wird. Damit spielen die Fixierung und erneute Mobilisierung von Pyritoxidationsprodukten in Verwitterungszonen keine Rolle als sekundäre Prozesse zur Veränderung zumindest der isotopischen Schwefelzusammensetzung des Sulfats im Kippenkörper.

Für die $\delta^{18}O$-Werte der Sulfatminerale können keine Aussagen getroffen werden, da aufgrund der hochtemperierten, stark sauren Präparationbedingungen bei der Extraktion des Sulfats aus den Mineralseparaten eine sekundäre Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte wahrscheinlich ist und somit der tatsächliche Ausgangswert unzugänglich bleibt.

8.2.1.3 Läßt sich anhand der isotopischen Sulfatzusammensetzung ein einheitlicher Sulfatabbautrend für die Kippenbereiche beschreiben?

Sulfatreduktionsprozesse, die die maßgebende Rolle im Sulfatabbau und damit für die natürliche Regeneration der Kippenwässer spielen, lassen sich mittels Isotopenuntersuchungen in geeigneter Weise charakterisieren. Deshalb wurden sowohl $\delta^{34}S$- als $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats herangezogen, um herauszufinden,

⇒ welche Relevanz die Sulfatreduktion im Kippenwasser besitzt,

⇒ ob sich ein zeitlicher Entwicklungstrend feststellen läßt und

⇒ ob und welche Unterschiede zwischen Absetzer- und Förderbrückenkippe bestehen.

Aufgrund der Kürze des Untersuchungszeitraumes und der für die Untersuchungen relevanten Analysenfehler war es nicht möglich einen meßstellenbezogenen Trend zu ermitteln. Deshalb wurden mehrere Meßstellen, die unterschiedliche Kippenalter repräsentieren, unter der entscheidenden Annahme in die Untersuchungen einbezogen, daß die für die Sulfatreduktion wirksamen Randbedingungen in den jeweiligen Kippenbereichen einheitlich sind.

Die modellhafte Konzeption, die zur Beschreibung der Sulfatabbauprozesse im Kippenkörper herangezogen wird, basiert auf den Gesetzmäßigkeiten der Rayleigh-Fraktionierung und der damit verbundenen sukzessiven ^{34}S-Anreicherung im Residualsulfat. Der sich nach einer bestimmten Zeit einstellende $\delta^{34}S$-Wert läßt sich demzufolge mit einer modifizierten Rayleigh-Gleichung (Gl. 8-14) berechnen.

$$\delta^{34}S_t = \left[\left(\delta^{34}S_0 + 1000\right) f_t^{(1-\alpha)}\right] - 1000 \qquad \text{Gl. 8-14}$$

$\delta^{34}S_t$: Schwefelisotopenwert zum Zeitpunkt t
$\delta^{34}S_0$: initialer Schwefelisotopenwert
f_t: Fraktion des verbleibenden Sulfats zum Zeitpunkt t
α: $\alpha(SO_4\text{-}H_2S)$, Fraktionierungsfaktor zwischen Sulfat und Schwefelwasserstoff

Die verbleibende Sulfatfraktion läßt sich mittels Gleichung 8-15 bestimmen.

$$f_t = 1 - \frac{C_A}{C_0} t \qquad \text{Gl. 8-15}$$

C_0: initiale Sulfatkonzentration
C_A: jährliche Sulfatabbaurate
t: Dauer der Sulfatreduktion in Jahren

Die Anwendung der Gleichung setzt voraus, daß nach dem Beginn der Sulfatreduktion eine konstante Abbaurate wirksam ist. Diese Voraussetzung ist nur dann gegeben, wenn die Reduktion in einem gegenüber Sulfatnachlieferung geschlossenen System vor sich geht, d.h., wenn kein sekundärer Sulfateintrag durch Mobilisierung von Oxidationsprodukten aus der

Verwitterungszone stattfindet. Im Falle eines sekundären Eintrages wäre die ^{34}S-Anreicherung nicht mehr durch einen Rayleigh-Fraktionierungsprozeß beschreibbar, sondern müßte darüber hinaus eine Isotopenmischung berücksichtigen. Die modellhafte Erfassung dieser Kombination von Isotopeneffekten kann allgemein durch Gleichung 8-16 beschrieben werden. Gleichung 8-16 ermöglicht die näherungsweise Berechnung der schrittweisen zeitlichen Entwicklung der $\delta^{34}S$-Werte in einer definierten Volumeneinheit in Abhängigkeit von der durch Sulfatabbau und sekundären Eintrag verursachte Änderung der absoluten Sulfatmenge.

$$\delta^{34}S_t = \frac{m_{(t-1)} - m_A}{m_t}\left[\left(\delta^{34}S_{(t-1)} + 1000\right)\left(\frac{m_{(t-1)} - m_A}{m_{(t-1)}}\right)^{(1-\alpha)} - 1000\right] + \frac{m_i}{m_t}\delta^{34}S_i \qquad \text{Gl. 8-16}$$

t: Index der den betreffenden Parameter zum Zeitpunkt t (Zeitdauer der Sulfatreduktion in Jahren) beschreibt

(t-1): Index für den Zeitpunkt t-1 Jahr

$m_{(t, (t-1))}$: absolute Sulfatmenge in einer definierten Volumeneinheit zu den Zeitpunkten t und (t-1)

m_A: absolute Sulfatmenge, die durch dissimilatorischen Sulfatabbau aus einer definierten Volumeneinheit entfernt wird

m_i: absolute Sulfatmenge, die durch sekundären Eintrag der definierten Volumeneinheit zugeführt wird

Da aber aufgrund der kippentypischen Fließdynamik die bei diesem Modell vorausgesetzte homogene Mischung nicht gewährleistet ist und da weder das Ausmaß noch die zeitliche Varianz der Inputgröße faßbar sind, ist dieser Modellansatz nur beschränkt anwendbar. Im Fall von $m_i=0$ stimmen die mit den Gleichungen 8-14 und 8-16 errechneten $\delta^{34}S$-Entwicklungskurven überein.

Ein wesentlicher Parameter für die Entwicklung der $\delta^{34}S$-Werte bei der Sulfatreduktion ist die Größe der isotopischen Fraktionierung. Da aufgrund der geringen Gehalte in den Kippenwässern eine Extraktion und isotopische Analyse des gelösten Schwefelwasserstoffs nicht möglich war, erfolgte die Bestimmung des Fraktionierungsfaktors anhand von Durchlaufsäulenversuchen, deren Aufbau bei DOHRMANN (1999) beschrieben ist. Dazu wurden frisch in den Säulen gefällte Monosulfide und das dazugehörige Sulfat aus vier verschiedenen Experimenten isotopisch untersucht. Die $\Delta^{34}S_{(Sulfid\text{-}Sulfat)}$-Werte liegen sehr einheitlich in einem Bereich von -13...-17‰. Da die isotopische Zusammensetzung des Sulfats in der Säule durch die ständige Nachlieferung eine zeitliche Konstanz aufweist, d.h. kein Rayleigh-Fraktionierungsprozeß vorliegt, und da die $\delta^{34}S$-Werte der Monosulfide sich nicht wesentlich von denen des dissimilatorisch produzierten H_2S unterscheiden (OHMOTO & RYE, 1979; PRICE & SHIEH, 1979; BÖTTCHER *et al.*, 1998), entsprechen die Δ-Werte dem Anreicherungsfaktor ε zwischen Sulfid und Sulfat bei der Sulfatreduktion. Aus dem mittleren $\Delta^{34}S_{(Sulfid\text{-}Sulfat)}$-Wert von -15‰ ergibt sich ein Fraktionierungsfaktor $\alpha(SO_4\text{-}H_2S)$ von 1.0151. Die Größe des bestimmten Fraktionierungsfaktors entspricht den experimentell ermittelten

(z.B. FRITZ *et al.*, 1989) bzw. im Feld gemessenen Werten (z.B. ASMUSSEN & STRAUCH, 1998).

Aufgrund der Konstanz des für die Sulfatreduktion relevanten hydrogeochemischen Umfelds in der Kippe (hohes Sulfatangebot, einheitliche DOC-Gehalte) wird für die Modellbetrachtung angenommen, daß der mittels Säulenversuchen bestimmte Fraktionierungsfaktor erstens auf den gesamten Kippenkörper gleichermaßen übertragbar ist und zweitens keine zeitliche Variabilität aufweist.

8.2.1.3.1 Sulfatreduktion in der Absetzerkippe

Die Abhängigkeit sowohl der $\delta^{34}S$-Werte als auch der SO_4^{2-}-Gehalte vom Kippenalter ist in Abb. 8-5 gezeigt. In den jeweiligen Diagrammen sind darüber hinaus die entsprechend den Modellannahmen (Gl. 8-14) berechneten Kurvenverläufe der zeitlichen Entwicklung der isotopischen Zusammensetzung des Sulfats und des Sulfatgehalts dargestellt. Da die Ausgangswerte bei der Kippenschüttung nicht bekannt sind, wurden als Startwerte die der jüngsten Meßstellen (Alter = 11 Jahre) verwendet ($\delta^{34}S$ -13.5‰ (CDT); SO_4^{2-} 1900mg/l). Die Anpassung der berechneten Verläufe an die Felddaten erfolgte über die Variation der Abbaurate. Bei den $\delta^{34}S$-Werten zeigte sich die beste Übereinstimmung der Felddaten mit dem berechneten Verlauf bei einer Abbaurate von 60mg/(l*a). Bei den Sulfatgehalten ergibt sich bei der Verwendung der gleichen Ausgangsparameter zwar eine trendmäßige Übereinstimmung, einzelne Meßwerte können aber bis zu 30% vom berechneten Verlauf abweichen. Die Extrapolation der Kurvenverläufe zur Bestimmung der Werte zum Zeitpunkt t=0 ergibt einen $\delta^{34}S$-Wert von -17.5‰ (CDT) und einen Sulfatgehalt von 2500 mg/l. Während der Sulfatgehalt durchaus für nichtreduzierte Wässer aus der ASK zutreffen kann (DOHRMANN, 1999), erscheint der initiale $\delta^{34}S$-Wert angesichts der vorliegenden isotopischen Pyritzusammensetzung geringfügig zu niedrig. Ursache hierfür kann eine zeitliche Verschiebung zwischen der eigentlichen Kippenschüttung und dem Beginn der Sulfatreduktion sein, die in der verzögerten Einstellung und Konsolidierung reduzierender Verhältnisse in der ASK begründet ist.

Abb. 8-6 zeigt die Gegenüberstellung von $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten und $\delta^{34}S$-Werten bzw. Sulfatgehalten. Eine positive Korrelation zwischen $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten ist charakteristisch für die Sulfatreduktion. Wie im Diagramm (Abb. 8-6) ersichtlich, folgen die meisten Proben einer positiven Korrelation. Ausnahmen bildet das Sulfat aus den Meßstellen KA-3 und KA-5. Obwohl die $\delta^{34}S$-Werte dieser Proben im berechneten Zeittrend liegen (Abb. 8-5), zeigen die $\delta^{18}O$-Werte ein wenig reduktionsbeeinflußtes Stadium an. Es ist deswegen davon auszugehen, daß die stark positive Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte bei den betroffenen Proben durch die lokale Variabilität der Sulfatquelle und nicht ausschließlich durch Sulfatreduktion verursacht wird.

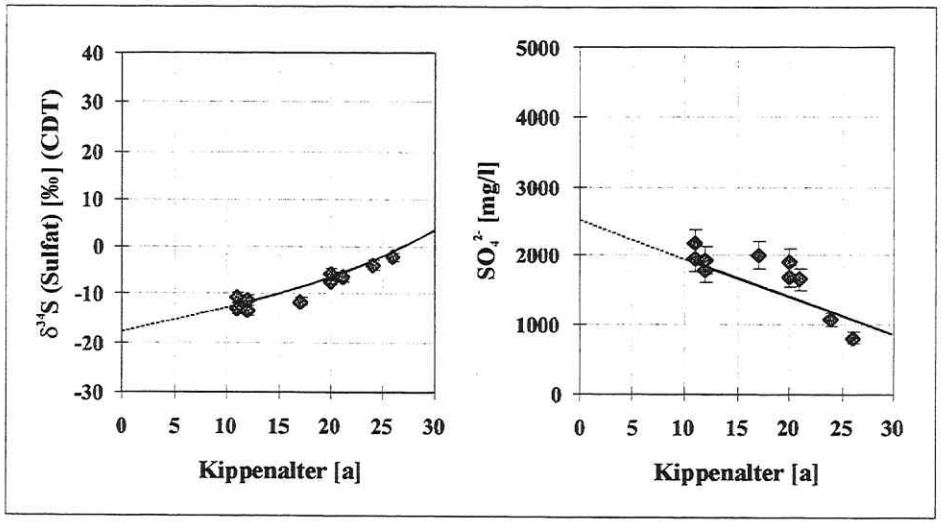

Abb. 8-5: Abhängigkeit der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats und der SO_4^{2-}-Gehalte vom Alter der Kippenschüttung für Kippenwässer aus der ASK

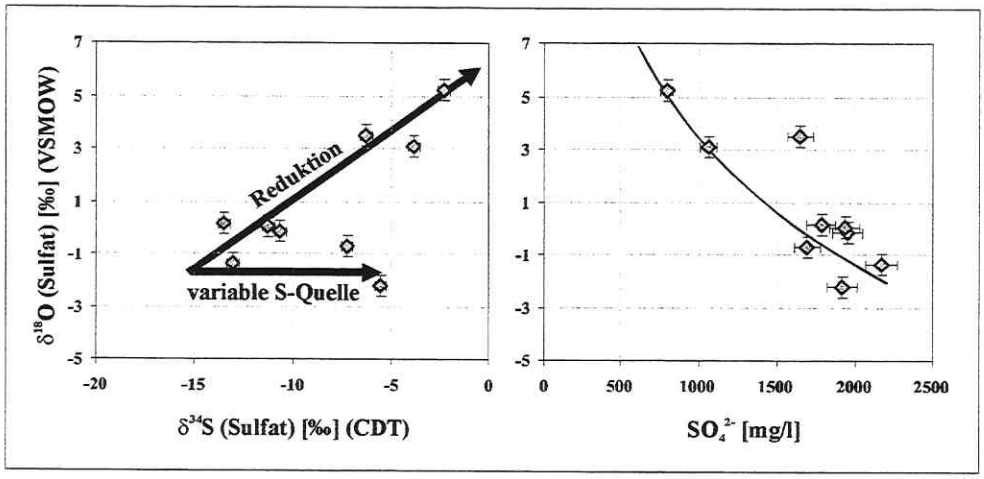

Abb. 8-6: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten und den $\delta^{34}S$-Werten sowie den Sulfatgehalten in Kippenwässern der ASK

Im Diagramm Sulfatgehalt-$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ (Abb. 8-6) läßt sich deutlich eine negative Korrelation erkennen. Aus den Korrelationen zwischen $\delta^{18}O$- und $\delta^{34}S$-Werten bzw. $\delta^{18}O$-Werten und Sulfatgehalten kann geschlußfolgert werden, daß zwar ein kontinuierlicher Reduktionstrend zu beobachten ist, daß dieser aber, entgegen den Modellannahmen, keine zeitliche Konstanz besitzt. Vielmehr ist davon auszugehen, daß bei den Meßstellen KA-3 und KA-5 die lokale

Heterogenität in der Kippenstruktur den Sulfatabbau maßgeblich beeinflußt und dort entweder unterschiedliche Abbauraten wirksam werden oder die Einstellung reduzierender Verhältnisse und damit der Beginn der Sulfatreduktion wesentlich gegenüber den anderen Meßstellen der ASK verzögert ist.

Aus der Korrelation zwischen $\delta^{18}O$-Werten und Sulfatgehalten wurde der in der ASK bei der Sulfatreduktion wirksame Anreicherungsfaktor für ^{18}O ermittelt. Dies erfolgte durch Anpassung der vereinfachten Rayleigh-Gleichung (Gl. 8-17) an die Meßdaten mittels Variation des Anreicherungsfaktors $\varepsilon_{18O(Produkt\text{-}Reaktant)}$.

$$\delta^{18}O_{SO_4^{2-}} = \delta^{18}O_{SO_4^{2-}(0)} + \varepsilon_{^{18}O} \ln f \qquad \text{Gl. 8-17}$$

Als initialer Sauerstoffisotopenwert ($\delta^{18}O\text{-}SO_4^{2-}{}_{(0)}$) wurde -2‰ (VSMOW), als initialer Sulfatgehalt 2200mg/l angenommen. Die beste Übereinstimmung zwischen Meßdaten und berechnetem Kurvenverlauf ergab sich bei einem ε von -7‰. Die berechnete Kurve ist im SO_4^{2-}-$\delta^{18}O$-Diagramm in Abb. 8-6 dargestellt. Das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$ beträgt 2.14 und liegt damit geringfügig unterhalb des von FRITZ *et al.* (1989) als typisch deklarierten Bereiches von 2.5...4.5. Da sich der $\delta^{18}O$-Wert des Sulfats bei der Sulfatreduktion asymptotisch einem konstanten Wert nähert, ändert sich mit fortgeschrittenem Reduktionsstadium zwängsläufig das $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnis zu größeren Werten. Im Falle der Kippenwässer in der ASK ist des isotopische Gleichgewicht zwischen Sulfat und Wasser lange nicht erreicht, so daß kleine $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnisse sehr wahrscheinlich sind.

8.2.1.3.2 Sulfatreduktion in der Förderbrückenkippe

Abb. 8-7 zeigt die Abhängigkeit der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats bzw. des Sulfatgehalts in Wässern der FBK vom Kippenalter. In beiden Diagrammen ist zu erkennen, daß keine Altersabhängigkeit der Parameter besteht. Dies kann einerseits dadurch verursacht sein, daß die Sulfatabbaurate lokal ein sehr unterschiedliches Ausmaß besitzt und daß andererseits aufgrund des lokal und zeitlich variierenden Einflusses der Verwitterungszone im Hangendbereich der FBK und der Zumischung von ASK-Wasser die initialen Konzentrationen und initialen isotopischen Zusammensetzungen schwanken bzw. ein nicht definierbarer sekundärer Sulfateintrag stattfindet. In diesen Fällen ist es unmöglich, einen kontinuierlichen, zeitabhängigen Reduktionstrend zu verfolgen.

Daß dennoch Sulfatreduktion stattfindet, beweist das $\delta^{34}S$-$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Diagramm in Abb. 8-8, in dem man die charakteristische positive Korrelation zwischen Schwefel- und Sauerstoffisotopen bei der Reduktion erkennen kann. Die Regressionsgeraden aller dargestellten Meßwerte ergibt ein $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnis von 4.0 mit einem Korrelationskoeffizienten von R=0.85. Dieses Verhältnis erscheint angesichts der in der ASK gemachten Beobachtungen als zu hoch, da in beiden Kippenbereichen im wesentlichen die gleichen Randbedingungen für die Sulfatreduktion vorliegen und somit ähnliche $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnisse zu erwarten sind. Setzt man ein $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnis von 2.1 an, gruppiert sich der überwiegende Teil der Proben in einem engen Bereich um die durch dieses Verhältnis

beschriebene Gerade (Abb. 8-8). Bei den Proben, die weiter rechtsseitig von der Gerade verschoben sind, ist davon auszugehen, daß die $\delta^{34}S$-Werte durch eine isotopisch schwerere Schwefelquelle, wie z.B. ASK-Wasser, überlagert sind. Daß Sulfatreduktion auch in diesen Bereichen stattfindet, zeigt die z.T. erhebliche ^{18}O-Anreicherung von bis zu 3‰ (VSMOW).

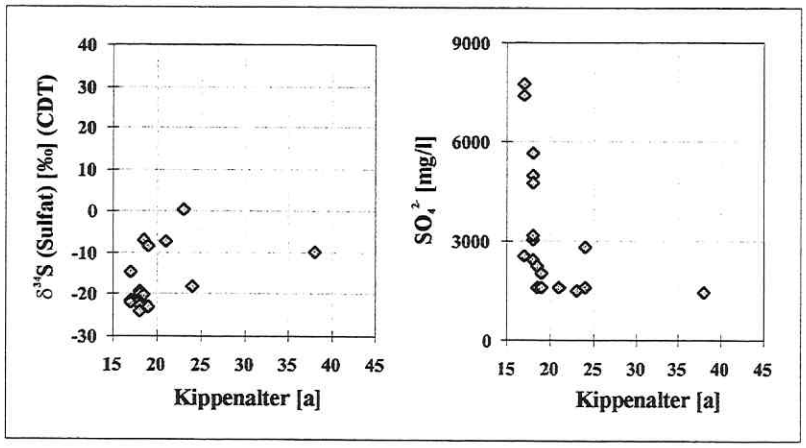

Abb. 8-7: Abhängigkeit der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats und der SO_4^{2-}-Gehalte vom Alter der Kippenschüttung für Kippenwässer aus der FBK

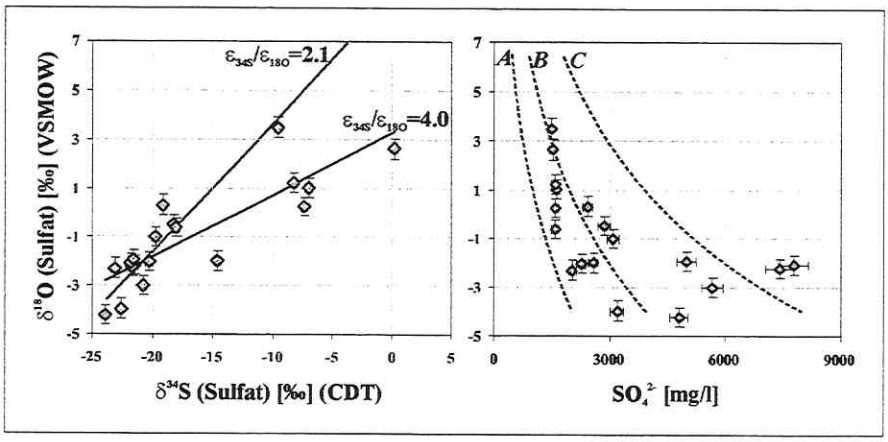

Abb. 8-8: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten und den $\delta^{34}S$-Werten sowie den Sulfatgehalten in Kippenwässern der FBK. Die Erläuterung der berechneten Kurven erfolgt im Text.

Im Diagramm SO_4^{2-}-$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ (Abb. 8-8) läßt sich keine eindeutige Korrelation zwischen beiden Parametern erkennen. Ursache hierfür ist die im unterschiedlichen Verwitterungszoneneinfluß begründete variable initiale Sulfatkonzentration. Die im Diagramm dargestellten Kurven A, B und C zeichnen den theoretischen Entwicklungsverlauf der Sulfatgehalte und $\delta^{18}O$-Werte nach, der sich bei einer Initialkonzentration von 2000mg/l (A), 4000mg/l (B) und 8000mg/l (C) vollziehen würde. Die Berechnung erfolgte entsprechend

Gleichung 8-17 unter der Annahme eines konstanten Anreicherungsfaktors von -7‰. Als initialer $\delta^{18}O$-Wert wurde der niedrigste in der FBK bestimmte Wert von -4‰ verwendet. Könnte man anstelle der Sulfatkonzentration die Fraktion des Residualsulfats den $\delta^{18}O$-Werten gegenüberstellen, würde sich ein deutlich negativer Zusammenhang abzeichnen. Dies ist aber aufgrund der fehlenden Initialdaten für die Bereiche der einzelnen Meßstellen nicht möglich.

Für beide Kippenbereiche läßt sich feststellen, daß zwischen den DOC-Gehalten und den als Maß für die Sulfatreduktion verwendbaren $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten keine Korrelation besteht. Dies läßt zunächst den Schluß zu, daß das Angebot an organischen Kohlenstoff nicht als limitierender Faktor für die Sulfatreduktion wirksam wird. Da aber die Zusammensetzung des DOC nicht bekannt ist, können jedoch keine Aussagen getroffen werden, in welchem Maße die angebotene organische Substanz durch Mikroorganismen metabolisierbar ist.

8.2.2 Die isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats in quartären und tertiären Grundwasserleitern

Die Häufigkeitsverteilungen sowohl der $\delta^{34}S$- als auch der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in den Grundwässern aus den quartären und tertiären Grundwasserleitern des Cospudener Untersuchungsgebietes sind in Abb. 8-9 dargestellt. Die Schwankungsbreite der $\delta^{34}S$-Werte erstreckt sich von -4.6...+16.1‰ (CDT), das Häufigkeitsmaximum liegt bei etwa +3‰ (CDT). Die $\delta^{18}O$-Werte schwanken in einem Bereich von -2.7...+11.3‰ (VSMOW), wobei das Häufigkeitsmaximum bei etwa +6‰ (VSMOW) zu erkennen ist.

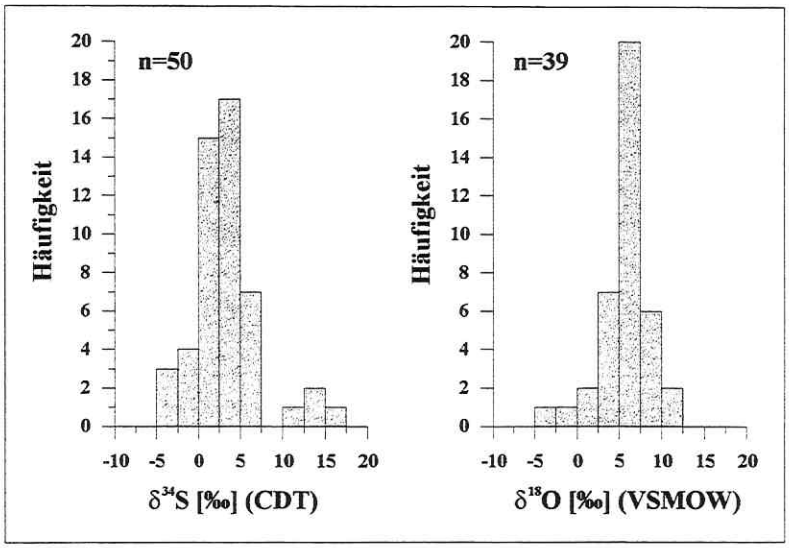

Abb. 8-9: Häufigkeitsverteilungen der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in den Grundwässern aus den quartären und tertiären Grundwasserleitern des Cospudener Untersuchungsgebietes

Nach KNIEF (1998) liegt der $\delta^{34}S$-Mittelwert der atmosphärischen Deposition am nahegelegenen Standort Bad Lauchstädt bei +3.1‰ (CDT). Dieser Wert entspricht ziemlich genau dem Häufigkeitsmaximum der Grundwässer im Cospudener Gebiet. Daraus ließe sich zunächst der Schluß ziehen, daß der atmosphärische Sulfateintrag die Hauptschwefelquelle für die GWL darstellt.

Der $\delta^{18}O$-Mittelwert der atmosphärischen Deposition beträgt nach KNIEF (1998) +10.6‰ (VSMOW). Damit besteht zwischen atmosphärischem Eintrag und dem Häufigkeitsmaximum der GWL eine Diskrepanz von 4.6‰. Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß die atmosphärische Deposition nicht als alleinige Sulfatquelle in Frage kommt. Es ist zu vermuten, daß die Mineralisation organischer Substanz in der ungesättigten Zone die beobachtete Verschiebung gegenüber dem atmosphärischen Sulfat verursacht. Bei der Oxidation des kohlenstoffgebundenen organischen Schwefels sind ähnliche negative $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte zu erwarten, wie bei der Oxidation anorganischer reduzierter Schwefelverbindungen (MAYER *et al.* 1995; KNIEF, 1998). Bei der Hydrolyse organischer Sulfate kann maximal ein neues Sauerstoffatom in das entstehende anorganische Sulfat eingebaut werden. Damit entsprechen die $\delta^{18}O$-Werte der Sulfate, die dieser Form der Mineralisation entsprungen sind, den Eintragssulfaten, die durch die Pflanze aufgenommen werden, oder sind allenfalls geringfügig negativ verschoben (MAYER, 1992). Welches Ausmaß die Mineralisation der organischen Substanz einnimmt und welche Mineralisationsform überwiegt, kann im Fall der Cospudener GWL nicht genau nachvollzogen werden.

Am Standort Bad Lauchstädt liegen die $\delta^{18}O$-Werte des anorganischen Bodensulfats, das über die Grundwasserneubildung teilweise in die Grundwasserleiter eingetragen werden kann, zwischen +4.3...+8.7‰ (VSMOW) (KNIEF, 1998). Dieser Bereich stimmt sehr gut mit dem Häufigkeitsmaximum der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte der Cospudener Grundwässer überein.

In Abb. 8-10 ist der Zusammenhang zwischen $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten des Grundwassersulfats dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Sulfate aus quartären GWLn keine wesentlichen Abweichungen von den Häufigkeitsmaxima der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte aufweisen. Das bedeutet einerseits, daß in diesen GWLn sekundäre Prozesse, die die Isotopie des aus der Bodenzone oder atmosphärisch eingetragenen Sulfats verändern, keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen, und daß andererseits ein bergbaulicher Einfluß in Form von eingetragenen Pyritoxidationsprodukten nicht nachzuweisen ist.

Bei den tertiären GWLn ist bei $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten sowohl eine negative als auch eine positive Verschiebung festzustellen (Abb. 8-10). Die negative Verschiebung ergibt sich aus dem Eintrag oder der Mobilisierung von Pyritoxidationsprodukten. Ein besonders deutliches Beispiel dafür liefert die GWM T-6, die im GWL 2.1 am Ostufer des Cospudener Sees verfiltert ist. Durch den Anschnitt des GWLs während des Tagebaubetriebes und durch kontinuierliche Sümpfung wurden Teile des GWLs belüftet, so daß sich eine Oxidationszone

ausbildete, in der sich die Oxidationsprodukte der sedimentären Pyrite akkumulieren konnten. Nach Einstellung der Wasserhaltung und dem damit verbundenen Wiederanstieg des Grundwasserspiegels im GWL wird die Oxidationsfront durch das Grundwasser erreicht und die Oxidationsprodukte werden mobilisiert.

Dieser Prozeß läßt sich anhand der SO_4^{2-}-Gehalte, der $\delta^{34}S$- und der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte nachvollziehen. Im März 1997 lagen in T-6 SO_4^{2-}-Gehalte von 620 mg/l, $\delta^{34}S$-Werte von +4.0‰ und $\delta^{18}O$-Werte von +5.4‰ vor. Innerhalb eines Jahres wurden durch die Mobilisierung der Verwitterungsprodukte der SO_4^{2-}-Gehalt auf 1600 mg/l erhöht und die $\delta^{34}S$- bzw. $\delta^{18}O$-Werte auf -2.0‰ (CDT) bzw. -1.9‰ (VSMOW) erniedrigt. Insbesondere der $\delta^{18}O$-Wert ist typisch für die Oxidation sedimentärer Pyrite, wenn der Hauptanteil der Oxidation durch Fe^{3+} erfolgt. Bis zum Juli 1998 dauerte die Mobilisierung weiter an, was sich durch weiter erniedrigte $\delta^{34}S$- bzw. $\delta^{18}O$-Werte von -3.0‰ (CDT) bzw. -2.6‰ (VSMOW) äußert.

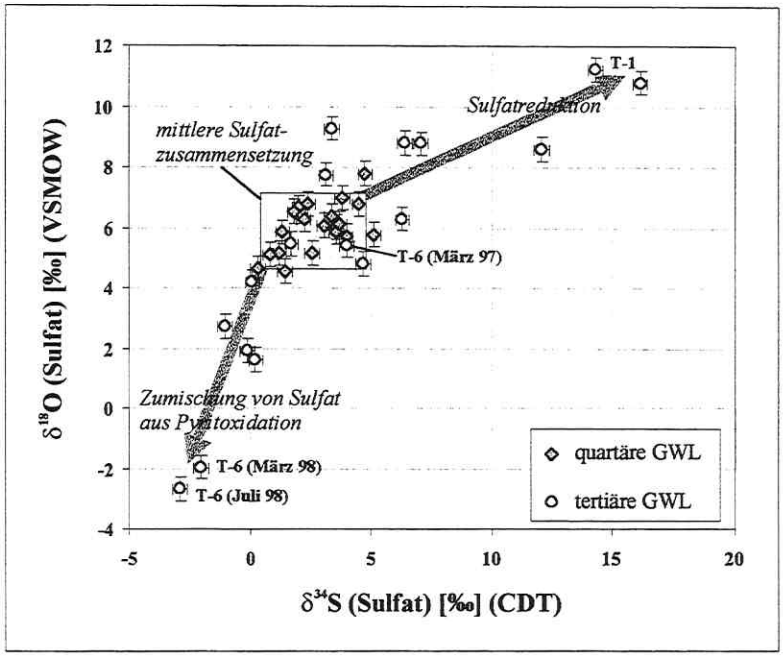

Abb. 8-10: $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Grundwässern aus tertiären und quartären Grundwasserleitern des Cospudener Untersuchungsgebietes

Die positive Verschiebung der Isotopenwerte wird durch den dissimilatorischen Sulfatabbau in den tertiären GWLn verursacht. Besonders deutlich werden diese Auswirkungen bei der GWM T-1. Dort sind die $\delta^{34}S$-Werte des Sulfats auf +16‰ (CDT) und die $\delta^{18}O$-Werte auf +11‰ (VSMOW) angereichert. Die $\Delta^{34}S$- und die $\Delta^{18}O$-Werte gegenüber der mittleren

isotopischen Zusammensetzung betragen +13 bzw. +5‰. Daraus ergibt sich ein $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnis von 2.6, das höher als das in der Kippe beobachtete Verhältnis ist. Dieses höhere Verhältnis in T-1 erklärt sich durch das fortgeschrittene Stadium des Sulfatabbaus und die damit verbundene asymptotische Annäherung des $\delta^{18}O$-Wertes an einen stabilen Endwert.

Die isotopische Untersuchung des gelösten Sulfids in T-1 ergab $\delta^{34}S$-Werte von -44...-41‰ (CDT). Daraus ergibt sich ein $\Delta^{34}S_{Sulfat\text{-}Sulfid}$-Wert von -58‰. Das Fehlen von gelöstem Fe^{2+} und die damit verhinderte FeS-Ausfällung bzw. die Größe des Δ-Wertes legen die Vermutung nahe, daß ein geschlossenes System mit einem sich bildenden Produktreservoir vorliegt. Die Größe des Anreicherungsfaktors kann nicht bestimmt werden, da die initiale Sulfatkonzentration nicht bekannt ist. Setzt man den für die Kippe relevanten Anreicherungsfaktor von -15‰ und die beobachteten $\delta^{34}S$-Werte in die Rayleigh-Gleichung, die die Entwicklung der Isotopenwerte in einem System mit Produktreservoir beschreibt (Gl. 8-18) ein, ergibt sich unter der Berücksichtigung einer Momentankonzentration von 100mg/l eine sehr unrealistische initiale Sulfatkonzentration von etwa 5000mg/l.

$$\delta^{34}S_{Sulfid} = \delta^{34}S_{Sulfat} - \frac{\varepsilon_{Sulfid-Sulfat} \ln f}{(1-f)} \qquad \text{Gl. 8-18}$$

Setzt man als Anreicherungsfaktor den der kinetischen Fraktionierung entsprechenden Wert von -22‰ ein, ergibt sich eine wahrscheinlichere, aber dennoch sehr hohe Initialkonzentration von 1000mg/l. Der tatsächliche Anreicherungsfaktor wird demzufolge geringfügig negativer als -22‰ sein. Die Ursachen für die gegenüber der Kippe größere Fraktionierung lassen sich nicht genau definieren, zumindest liegt aber die wahrscheinliche Fraktionierung in einem Bereich, der sehr häufig unter natürlichen Bedingungen anzutreffen ist (siehe Abschnitt 8.1.1.1.1).

8.2.3 Die Isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats im See- und Sedimentporenwasser des Cospudener Sees

Die isotopische Zusammensetzung des Seewassersulfats für die Tiefenprofile des Haupt- und Südbeckens zu zwei verschiedenen Zeitpunkten ist in Abb. 8-11 dargestellt.

In den $\delta^{34}S$-Profilen der beiden Probenahmepunkte läßt sich im Oktober keine ausgeprägte Profildifferenzierung erkennen. Die geringen Unterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion (0.5‰) sind durch das Schichtungsverhalten des Sees und den damit verbundenen unterschiedlichen Mischungsanteilen von Sulfat aus atmosphärischer und pyritischer Sulfatquelle in den einzelnen Wasserhorizonten bedingt.

Eine etwas deutlichere Profildifferenzierung (Δ_{max}=4‰) der $\delta^{34}S$-Werte stellt sich im Juli 98 dar. Auch in diesem Falle wird die Variabilität im Vertikalprofil durch unterschiedliche Mischungsanteile der relevanten Sulfatquellen in den einzelnen Wasserhorizonten bestimmt. Durch die intensivierte Fremdflutung wird oberflächlich eine große Menge Grundwasser eingeleitet, das isotopisch schwereres Sulfat enthält. Da das eingeleitete Grundwasser geringfügig wärmer als das Wasser im Hypolimnion ist, verbleibt es aufgrund seiner

geringeren Dichte im Epilimnion und verursacht dort eine positive Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte.

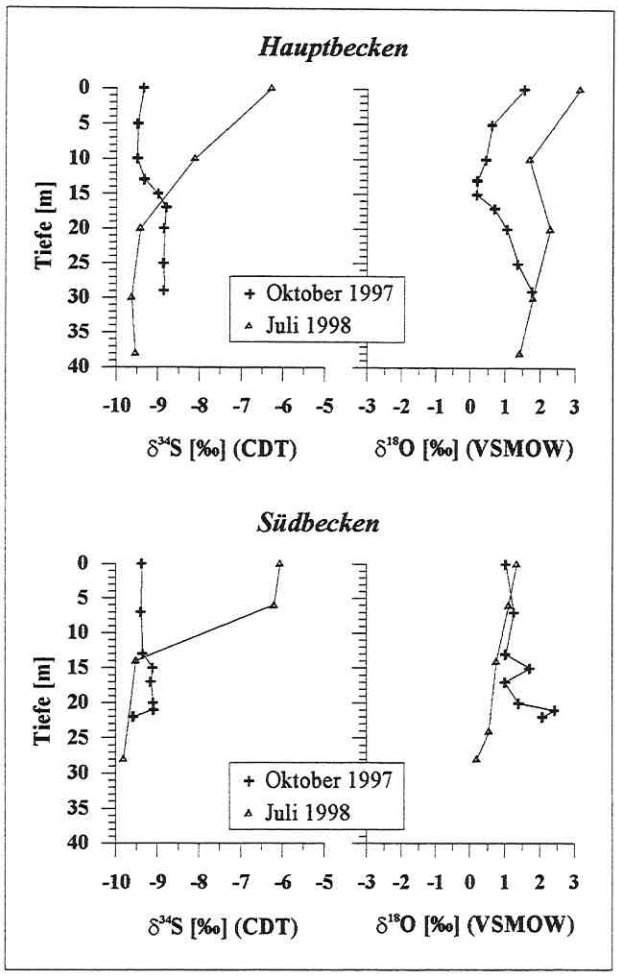

Abb. 8-11: Tiefenprofile der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats für das Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees im Oktober 97 und Juli 98

Der bei den $\delta^{34}S$-Werten beobachtete Einmischungseffekt kommt bei den $\delta^{18}O$-Profilen nur sehr undeutlich zum Tragen. Insgesamt zeigen die $\delta^{18}O$-Werte ein sehr indifferentes tiefenabhängiges Verhalten. Die mögliche Ursache für dieses Verhalten besteht darin, daß zwischen dem Ausgangsulfat im See und dem mit dem einströmenden Grundwasser eingetragenen Sulfat keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Sauerstoffisotopenzusammensetzung bestehen. Eine nachträgliche Veränderung der $\delta^{18}O$-Werte durch

Isotopenaustausch mit dem Wasser ist aufgrund der langsamen Austauschraten sehr unwahrscheinlich.

Sowohl die $\delta^{34}S$- als auch die $\delta^{18}O$-Werte verdeutlichen, daß die isotopische Zusammensetzung des gelösten Seewassersulfats ausschließlich durch Mischung variabler Sulfatquellen definiert wird. Sekundäre Prozesse, die von einer isotopischen Fraktionierung begleitet werden, wie z.B. dissimilatorische Sulfatreduktion, können anhand der vorliegenden Isotopendaten ausgeschlossen werden.

Diese Aussage läßt sich auch auf die Porenwässer der Seesedimente des Cospudener Sees erweitern. Abb. 8-12 zeigt die Tiefenprofile der Sulfatgehalte, der $\delta^{34}S$- und der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte für Porenwässer in zwei Sedimentkernen aus dem Süd- und Hauptbecken. Die Profile selbst zeigen nur eine undeutliche Differenzierung, gegenüber dem darüberliegenden Seewasser lassen sich aber erhebliche Unterschiede feststellen.

Im Sedimentkern aus dem Südbecken sind die Sulfatgehalte um 700mg/l gegenüber dem Seewasser erhöht, während die $\delta^{34}S$-Werte um fast 4‰ erniedrigt sind. Da das Sediment aus Kippenmaterial besteht, liegt der Schluß nahe, daß die Werteverschiebung durch den verstärkten Mischungsanteil von kippenbeeinflußtem Wasser hervorgerufen wird.

Beim Sedimentkern aus dem Hauptbecken handelt es sich um gewachsenes Material, das einen erheblichen Kohleanteil enthält. Die Sulfatgehalte des Porenwassers weisen gegenüber denen des Seewasser keine Unterschiede auf. Die stark positive Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte im Porenwasser bis auf -0.6‰ (CDT) verdeutlicht den Einfluß des in der Kohle enthaltenen isotopisch schweren pyritischen Schwefels.

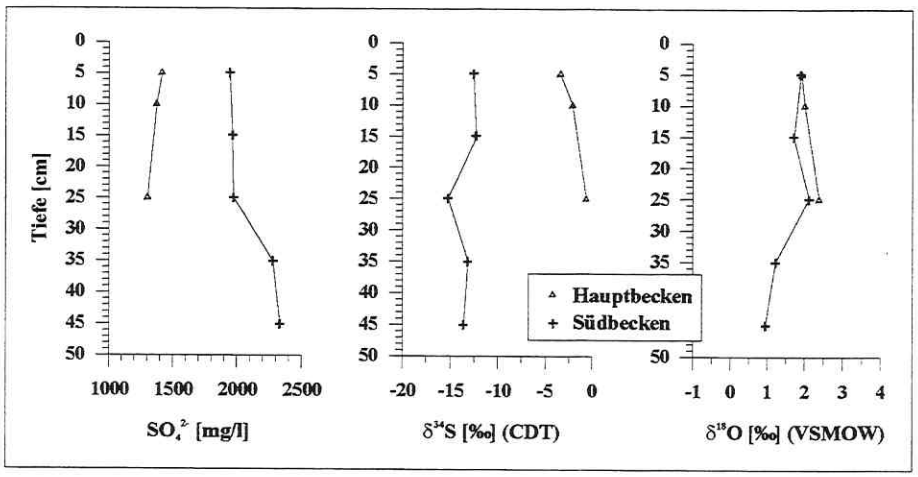

Abb. 8-12: Tiefenprofile des Sulfatgehalts, der $\delta^{34}S$- und der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats im Porenwasser von Sedimentkernen aus dem Süd- und Hauptbecken des Cospudener Sees

Die $\delta^{18}O$-Werte des Sulfats in beiden Sedimentkernen unterscheiden sich nicht von denen der darüberliegenden Wassersäule. Auch in diesem Fall ist es wahrscheinlich, daß zwischen den Sulfatquellen keine deutlichen Unterschiede in der Sauerstoffisotopenzusammensetzung bestehen, so daß variable Mischungsanteile anhand der $\delta^{18}O$-Werte nicht sichtbar werden.

Die fehlende Sulfatreduktion sowohl im Sediment als auch in der Wassersäule sind Ausdruck für den instationären Zustand des Cospudener Sees, der in der andauernden Flutung begründet ist. Durch das ständige massive Einströmen von sauerstoffgesättigtem Wasser wird die Ausbildung eine permanent anoxischen Zone verhindert, die für den obligat anaeroben Prozeß der dissimilatorischen Sulfatreduktion Voraussetzung ist.

8.3 Isotopische Zusammensetzung des Sulfats in Grund-, Poren- und Oberflächenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111

8.3.1 Gelöstes Sulfat in gewachsenen Grundwasserleitern des Untersuchungsgebietes

Die Häufigkeitsverteilungen sowohl der $\delta^{34}S$- als auch der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Wässern aus den gewachsenen GWLn des Untersuchungsgebietes TRS 111 sind in Abb. 8-13 dargestellt.

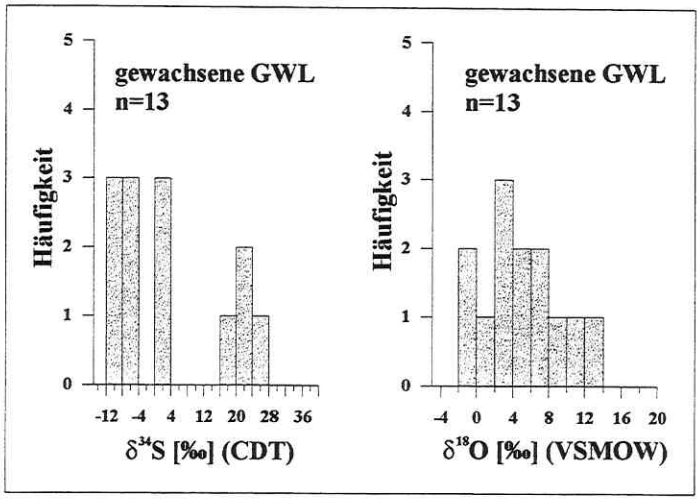

Abb. 8-13: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in gewachsenen GWLn des Untersuchungsgebietes TRS 111

Die Schwankungsbreite der $\delta^{34}S$-Werte erstreckt sich über einen sehr weiten Bereich von -11...+25.8‰ (CDT). In der Häufigkeitsverteilung läßt sich kein Maximum erkennen. Dafür können im wesentlichen zwei Ursachen in Frage kommen. Entweder zeichnen die $\delta^{34}S$-Werte die mögliche Heterogenität der Sulfatquelle nach oder eine sekundäre Alteration der

Schwefelisotope wird durch Sulfatreduktionsprozesse hervorgerufen, die an den verschiedenen Lokalitäten unterschiedliches Ausmaß annimmt. Im Abschnitt 8.1.1.3.2 dargestellte Untersuchungen zur Schwefelisotopenzusammensetzung der sedimentären Pyrite zeigen die große Variabilität dieser für die gewachsenen GWL relevanten Hauptschwefelquelle in Abhängigkeit vom Kohlegehalt. Da aber alle Grundwasserproben Bereichen entstammen, die geologisch und hydraulisch bedingt keinen unmittelbaren Kontakt mit stärker kohlehaltigen Sedimentbereichen aufweisen, sind für das sulfidische Ausgangsmaterial des gelösten Grundwassersulfats negative $\delta^{34}S$-Werte anzunehmen. Damit ist es wahrscheinlich, daß die große Schwankungsbreite durch die unterschiedlich starke ^{34}S-Anreicherung bei der Sulfatreduktion hervorgerufen wird.

Die $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats liegen zwischen -0.7 und +12.1‰ (VSMOW). Es deutet sich ein Häufigkeitsmaximum bei etwa +4‰ (VSMOW) an. Für die Variabilität der Meßwerte können sowohl eine ^{18}O-Anreicherung bei der Sulfatreduktion, als auch die aufgrund eines unterschiedlichen Reaktionsmechanismus bei der Pyritoxidation schwankenden relativen Wasser- und Luftsauerstoffanteile im gebildeten Sulfat verantwortlich sein. Daß im Untersuchungsgebiet TRS 111 größere Schwankungen der relativen Anteile als in Cospuden zu erwarten sind, ist dadurch begründet, daß neben der Oxidation in der gesättigten Zone durch Fe^{3+} auch eine Feucht-Trocken-Oxidation im Bereich des schwankenden Grundwasserspiegel auftreten kann, bei der die relativen Anteile von eingebautem Luftsauerstoff größer sind und somit der $\delta^{18}O$-Ausgangswert des Sulfats positiver wird (TAYLOR *et al.*, 1984; TAYLOR & WHEELER, 1994).

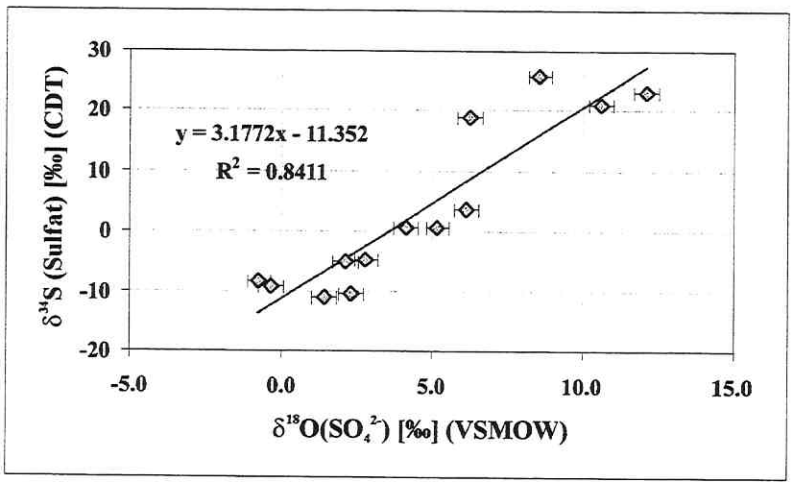

Abb. 8-14: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}O$- und $\delta^{34}S$-Werten des gelösten Sulfats aus gewachsenen GWLn des TRS 111-Gebietes

Die Gegenüberstellung von $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten des gelösten Sulfats zeigt Abb. 8-14. Die sichtbare positive Korrelation zwischen beiden Isotopensignaturen verdeutlicht einerseits einen einheitlichen Sulfatreduktionstrend und zeigt andererseits, daß für alle Grundwässer aus den gewachsenen GWLn wenig variable Initialwerte für Sulfatgehalt und isotopische Sulfatzusammensetzung vorlagen. Aus dem sich darstellenden Zusammenhang zwischen $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten läßt sich weiterhin die Aussage ableiten, daß im Gegensatz zu den tertiären und quartären Grundwässern des Cospudener Gebietes das Sulfat in den gewachsenen GWLn des TRS 111-Gebietes hauptsächlich aus der Oxidation der sedimentären Pyrite hervorgeht. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da während des Tagebaubetriebes im Umfeld des TRS 111 die quartären Deckschichten fast vollständig abgetragen wurden, so daß Sauerstoff in die jetzt oberflächlich anstehenden pyrithaltigen tertiären Sedimente eindringen und eine Pyritoxidation auslösen konnte. Der Eintrag der Oxidationsprodukte in den obersten GWL erfolgte durch Sickerwasser bzw. Grundwasserneubildung.

Andere Sulfatquellen lassen sich aber nicht völlig ausschließen. Die für Cospuden ermittelte mittlere isotopische Zusammensetzung des nicht bergbaulich verursachten Sulfateintrages (atmosphärische Deposition, Mineralisation organischer Substanz) liegt im durch die Regressionsgeraden (Abb. 8-14) beschriebenen Bereich. Mischungen aus pyritischer und nicht pyritischer Sulfatkomponente lägen dann ebenfalls auf der Regressionsgeraden und ließen sich nicht von reduktionsbeeinflußten Sulfaten aus der Pyritoxidation unterscheiden. Aufgrund der Standortbedingungen (Hauptwindrichtung, Ballungsgebietferne) ist aber davon auszugehen, daß bei den angetroffenen Maximalkonzentrationen von 900mg/l die atmosphärische Deposition nur einen vergleichsweise geringen Anteil des Sulfats in den GWLn produziert.

Aus dem Anstieg der ermittelten Regressionsgeraden läßt sich das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$ direkt ablesen. Mit einen Wert von 3.2 liegt es über den im Cospudener Raum gültigen Werten, aber in dem von FRITZ *et al.* (1989) genannten Bereich für natürliche Systeme.

Die Bestimmung der mittleren Anreicherungsfaktoren für ^{34}S und ^{18}O bei der Sulfatreduktion in den gewachsenen GWLn erfolgte durch Anpassung von logarithmischen Funktionen, die Gleichung 8-17 entsprechen und damit den Rayleigh-Fraktionierungsprozeß beschreiben, an die Meßdaten. Die in den GWLn bestimmte maximale Sulfatkonzentration von 900mg/l wurde für alle Proben als Initialgehalt angenommen. Anhand der gemessenen Sulfatkonzentration der einzelnen Proben wurde die Fraktion des Residualsulfats (*f*) berechnet. Abb. 8-15 zeigt den Zusammenhang zwischen *f* und den $\delta^{34}S$- bzw. $\delta^{18}O$-Werten sowie die Ergebnisse der logarithmischen Anpassung. Sowohl der Anreicherungsfaktor ε als auch die mittlere isotopische Initialzusammensetzung können direkt aus den ermittelten Funktionsgleichungen abgelesen werden. Für ε_{34S} ergibt sich ein Wert von -12‰, für ε_{18O} -3.6‰. Der mittlere initiale $\delta^{34}S$-Wert des Sulfats bei Beginn der Sulfatreduktion beträgt -9.9‰ (CDT), der initiale $\delta^{18}O$-Wert +0.7‰ (VSMOW).

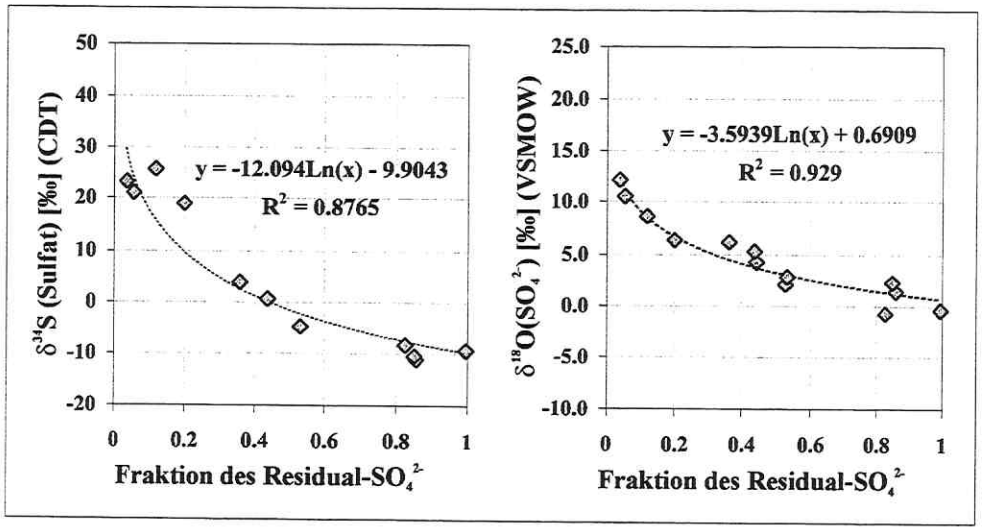

Abb. 8-15: Entwicklung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Abhängigkeit von der Fraktion des Residualsulfats bei der Sulfatreduktion

Verglichen mit den Fraktionierungen im marinen Milieu hat die ermittelte ^{34}S-Anreicherung nur ein kleines Ausmaß. Die Ursache hierfür könnte in den sehr geringen Sulfatgehalten bestehen, die teilweise in den gewachsenen GWLn angetroffen werden. Unterhalb einer SO_4^{2-}-Konzentration von etwa 400 mg/l kann das Sulfatangebot als limitierender Faktor bei der Sulfatreduktion wirksam werden, was in geringeren Fraktionierungen resultiert (BOUDREAU & WESTRICH, 1984).

Aus dem mittleren initialen $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Wert und dem mittleren $\delta^{18}O$-Wert des Grundwassers von -9.3‰ ergibt sich ein prozentualer Wassersauerstoffanteil im Sulfat von 69% bei der Annahme keiner Fraktionierung und von 66% bei der Annahme der Anreicherungsfaktoren von TAYLOR *et al.* (1984) für die mikrobielle Pyritoxidation in der gesättigten Zone. Diese Werte zeigen deutlich die Dominanz der Pyritoxidation durch Fe^{3+}, weisen aber auch darauf hin, daß der direkten Oxidation durch O_2 eine größere Bedeutung zukommt, als im Cospudener Gebiet. Dies konnte insofern erwartet werden, da einerseits der Sauerstoffeintrag durch die Sedimentparameter begünstigt ist und andererseits ein schwankender Grundwasserspiegel vorliegt, der die Feucht-Trocken-Oxidation und damit den Einbau von mehr Luftsauerstoff begünstigt.

Ausgehend von der gleichen Liegezeit der GWL seit ihrer bergbaulichen Beeinflussung zeigt die isotopische Zusammensetzung des Sulfats, daß kein einheitlich zeitabhängiger Reduktionstrend existiert. Vielmehr läßt sich eine lokale Variabilität des Ausmaßes des dissimilatorischen Sulfatabbaus erkennen, die ihre Ursache entweder in lokal unterschiedlichen Abbauraten oder im unterschiedlichen Zeitpunkt der Einstellung reduzierender Verhältnisse und damit des Beginns der Sulfatreduktion hat.

Eine Rückoxidation des dissimilatorisch gebildeten H_2S ist nicht sehr wahrscheinlich, da dieser aufgrund der starken Fe^{2+}-Präsenz in allen gewachsenen GWLn sofort als Monosulfid gefällt werden kann. Aus diesem Grund war auch eine Extraktion der sulfidischen Komponente aus dem Wasser für die $\delta^{34}S$-Analyse nicht möglich.

Der Reduktionstrend wird durch die positive Korrelation von $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten mit dem gemessenen pH-Wert bestätigt.

8.3.2 Gelöstes Sulfat in den Kippenwässern

Die Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern des TRS 111 (Abb. 8-16) läßt ein deutliches Maximum bei etwa +7‰ (CDT) erkennen. Die Meßwerte streuen in einem Bereich von +5.5 bis +34.5‰ (CDT). Das Kippensediment beinhaltet sowohl kohlefreie als auch kohlehaltige tertiäre Sedimente in einer tagebautechnologisch bedingten innigen Mischung. Aus diesem Grunde sind für das aus der Pyritoxidation stammende Sulfat mittlere Ausgangswerte zu erwarten, die einer Mischung aus isotopisch leichtem Pyritschwefel der kohlefreien Sedimente und isotopisch schwerem kohlegebundenen Pyritschwefel entsprechen. Das Häufigkeitsmaximum der $\delta^{34}S$-Werte repräsentiert diesen Mischwert. Die rechtsseitige Verschiebung einiger Meßwerte vom Maximum kann durch eine variable Quelle und durch dissimilatorischen Sulfatabbau verursacht sein. Für die extrem positiven Werte von über +25‰ kann nur die Sulfatreduktion verantwortlich sein, da die Sedimentuntersuchungen keine Meßwerte in dieser Höhe ergaben. Anhand des deutlichen Häufigkeitsmaximums, dem der überwiegenden Teil der Proben zuzuordnen ist, läßt sich erkennen, daß im Gegensatz zu den gewachsenen GWLn nur in wenigen Fällen eine ^{34}S-Anreicherung durch Sulfatreduktion stattgefunden hat.

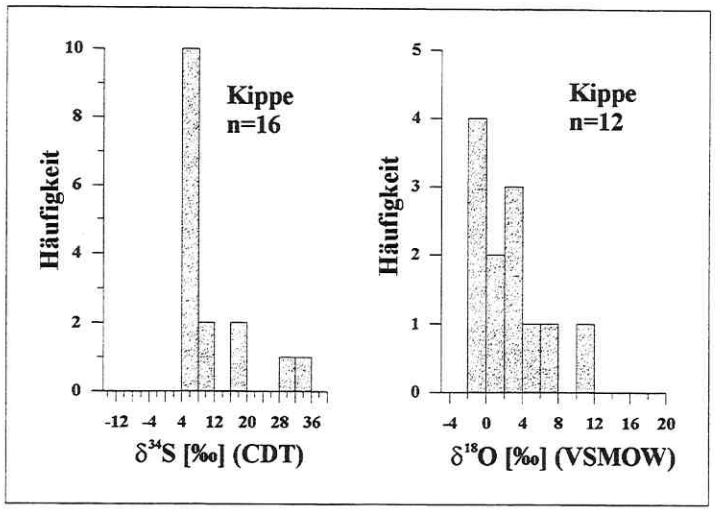

Abb. 8-16: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern des Untersuchungsgebietes TRS 111

Bei den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten stellt sich das Häufigkeitsmaximum nicht sehr ausgeprägt dar (Abb. 8-16). Die meisten Proben liegen in einem Bereich von -2 bis +4‰. Höhere Werte sind wiederum dem Reduktionsprozeß zuzuordnen. Angesichts des eng begrenzten Bereiches, der durch das $\delta^{34}S$-Häufigkeitsmaximum beschrieben wird und der den nichtreduzierten Zustand repräsentiert, kann aus dem breiten Häufigkeitsmaximum der $\delta^{18}O$-Werte gefolgert werden, daß kein einheitlicher Reaktionsmechanismus der Pyritoxidation vorliegt und daß sowohl Fe^{3+}-Oxidation als auch direkte O_2-Oxidation die initialen $\delta^{18}O$-Werte bestimmen.

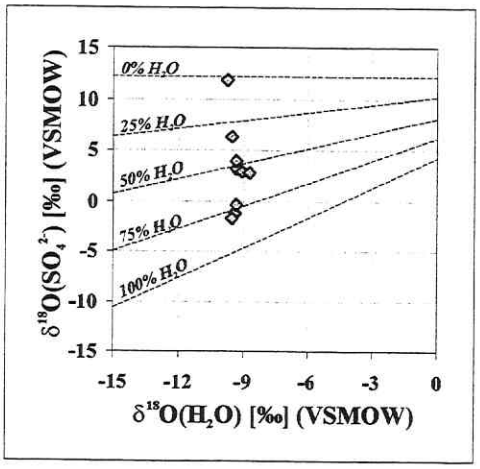

Abb. 8-17: $\delta^{18}O$-Werte des Wassers und des gelösten Sulfats für Kippenwässer aus dem TRS 111-Gebiet

Im Diagramm $\delta^{18}O(H_2O)$-$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ (Abb. 8-17), in dem auch die berechneten Zusammenhänge (ε_{O2} -11.2‰ und ε_{H2O} +4.1‰, TAYLOR *et al.*, 1984) für unterschiedliche prozentuale Wassersauerstoffanteile dargestellt sind, erkennt man, daß das Sulfat aus den Kippenwässern zwischen 0 und 75% O_2 aus H_2O enthält. Die extrem niedrigen prozentualen Anteile sind allerdings nur durch die sekundäre ^{18}O-Anreicherung bei der Sulfatreduktion vorgetäuscht. Der überwiegende Teil der Meßwerte gruppiert sich in einem Bereich zwischen 75 und 50% O_2 aus H_2O. Damit nimmt die Oxidation durch O_2 einen größeren Stellenwert ein, als bei den Proben aus den gewachsenen GWLn und den Kippenwässern des Untersuchungsgebietes Cospuden beobachtet wurde. Ursache dafür sind die aufgrund des schwankenden Grundwasserspiegels herrschenden Feucht-Trocken-Oxidationsbedingungen und die lokal sehr hohen kf-Werte der Kippensedimente, die einen schnelleren gasförmigen Sauerstofftransport bzw. das schnelle Absinken von O_2-gesättigten Sickerwässern in pyritführende Bereiche ermöglichen.

Abb. 8-18 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Sulfatgehalt und den $\delta^{34}S$-Werten in den Kippenwässern des TRS 111-Gebietes. Zwischen den Kippenbereichen an der Ostseite und der Südseite des Restsees sind deutliche Unterschiede sichtbar. Während sich bei den Wässern des östlichen Kippenbereiches ein ^{34}S-Anreicherungstrend erkennen läßt, ist dieser in der Südkippe nicht zu beobachten. Dort weisen die Proben sehr einheitliche Sulfatgehalte sowie $\delta^{34}S$-Werte (2200mg/l; +7‰ (CDT)) auf und zeigen ein reduktionsunbeeinflußtes Milieu an. In der Ostkippe wird der reduktionsunbeeinflußte Zustand durch $\delta^{34}S$-Werte von +7‰ (CDT) und Sulfatgehalte von über 4000 mg/l beschrieben. Der dissimilatorische Sulfatabbau führt zu einer ^{34}S-Anreicherung von bis zu +34‰ (CDT) und zu einer Erniedrigung der Sulfatgehalte auf bis zu 500 mg/l. Die logarithmische Anpassung der

Meßdaten aus der Kippenostseite ergibt einen mittleren Anreicherungsfaktor von -8.7‰. Da Sulfat aufgrund des hohen Angebots nicht als limitierender Faktor wirksam werden kann, erscheint die errechnete Fraktionierung als sehr niedrig. Es ist deswegen davon auszugehen, daß es sich um keinen einheitlichen Reduktionstrend handelt, sondern daß wiederum die strukturelle und stoffliche Heterogenität des Kippenkörpers für unterschiedliche Startparameter und Abbauraten bei der Sulfatreduktion verantwortlich ist.

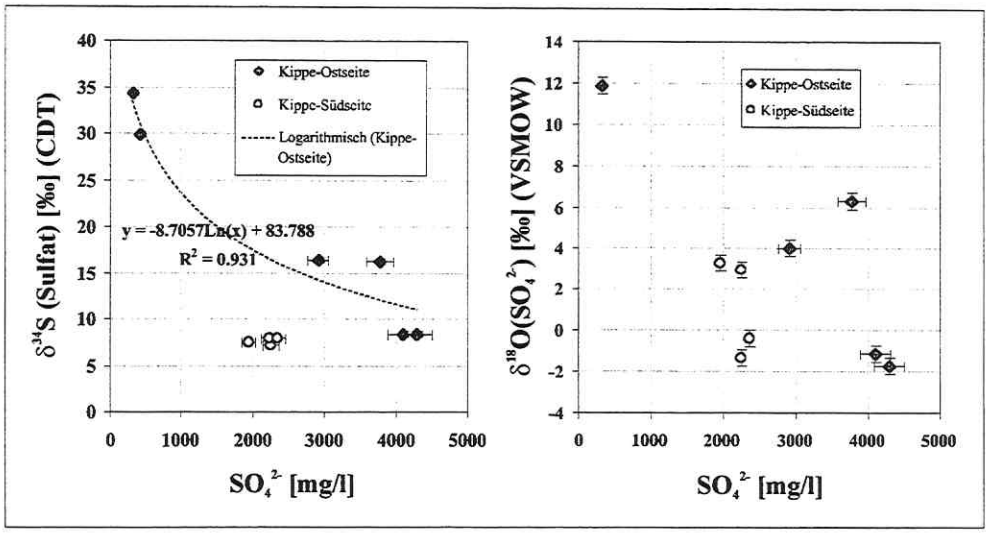

Abb. 8-18: Zusammenhang zwischen den Sulfatgehalten und den $\delta^{34}S$- bzw. $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats aus Kippenwässern des TRS 111-Gebietes

Einen ähnlichen Befund liefert der Zusammenhang zwischen den Sulfatgehalten und den $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten, der in Abb. 8-18 dargestellt ist. Eine logarithmische Anpassung der Meßdaten von der Kippenostseite führt zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Ursache dafür ist die Variabilität des Ausgangssulfatgehalts und der unterschiedliche Reaktionsmechanismus bei der Pyritoxidation. Besonders deutlich wird der Einfluß des Reaktionsmechanismus bei den Proben von der Kippensüdseite. Obwohl Sulfatgehalte und $\delta^{34}S$-Werte einheitlich sind und den nichtreduzierten Zustand repräsentieren, zeigen die $\delta^{18}O$-Werte eine Maximaldifferenz von 5‰ zwischen Proben, die aus 3m Tiefe und Quellaustritten entstammen. Die positiveren $\delta^{18}O$-Werte von +3‰ (VSMOW) sind den Quellaustritten zuzuordnen und verdeutlichen den stärkeren Einfluß, den der Luftsauerstoff bei der Pyritoxidation in den oberflächennahen Bereichen hat.

Die direkte Gegenüberstellung von $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werten des gelösten Sulfats zeigt eine positive Korrelation für die Proben der Kippenostseite mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.97 (Abb. 8-19). Dies widerspricht zunächst der bezüglich der Zusammenhänge zwischen den Isotopenwerten und den Sulfatgehalten gemachten Ableitung eines fehlenden einheitlichen Reduktionstrends. Allerdings ergibt sich aus dem Anstieg der Regressionsgeraden ein für die Sulfatreduktion zu kleines $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$-Verhältnis von 1.9, für das

der variierende $\delta^{18}O$-Startwert mit einer beobachteten Maximaldifferenz von 5‰ verantwortlich ist.

Zusammenfassend kann für die Kippe im TRS 111-Gebiet ausgesagt werden, daß Sulfatreduktion als regenerativer Prozeß eine wesentlich geringere Dimension einnimmt als bei den Grundwässer aus gewachsenen GWLn. Dominiert wird das Kippenwasser von nicht reduktionsbeeinflußtem Sulfat. Pyritoxidation findet auch nach über 40 Jahren Liegezeit in fast allen Kippenbereichen mit unvermindertem Ausmaß statt. Reduktionsprozesse, die zu einer extremen Erniedrigung der Sulfatgehalte führen können, sind auf sehr eng gefaßte Bereiche beschränkt und deswegen als lokale Phänomene zu betrachten.

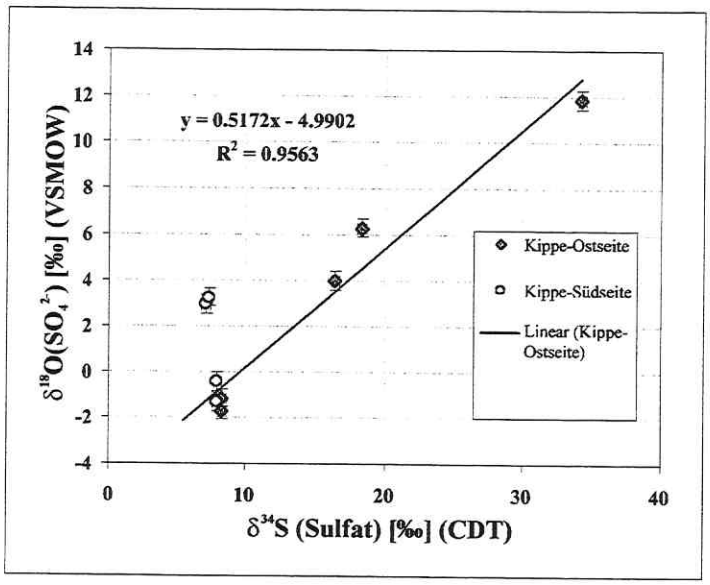

Abb. 8-19: Gegenüberstellung der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in Kippenwässern des TRS 111 Gebietes

8.3.3 Gelöstes Sulfat im Seewasser des Tagebaurestsees 111

Die $\delta^{34}S$-Werte des gelösten Sulfats im Seewasser des TRS 111 liegen in einem Bereich zwischen +3.3...+5.4‰ (CDT). Die tiefenabhängige Variabilität der Meßwerte zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten ist in Abb. 8-20 dargestellt. Zwischen den einzelnen Probenahmen werden keine wesentlichen Unterschiede deutlich. Bei allen dargestellten Probenahmen zeigt sich jedoch die gleiche Profildifferenzierung dahingehend, daß im Mixolimnion einheitliche, isotopisch leichtere Sulfate vorliegen, während ab einer Tiefe von etwa 7m im Übergangsbereich von Mixolimnion zu Monimolimnion und im Monimolimnion selbst eine ^{34}S-Anreicherung im Sulfat zu beobachten ist. Eine ^{34}S-

Anreicherung im anaeroben Tiefenbereich von Seen ist oftmals durch Sulfatreduktion verursacht (z.B. ASMUSSEN & STRAUCH, 1998). Im Fall des TRS 111 muß dieser Effekt aber ausgeschlossen werden, da die negative Korrelation zwischen Sulfatgehalten und $\delta^{34}S$-Werten nicht gegeben ist (Abb. 8-21).

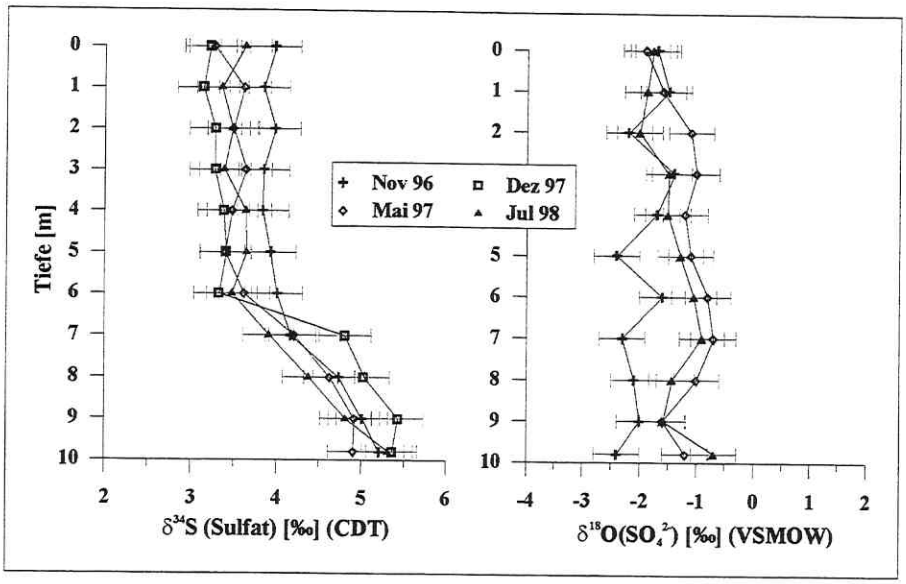

Abb. 8-20: Tiefenprofile der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats im Seewasser des TRS 111 zu verschiedenen Jahreszeiten

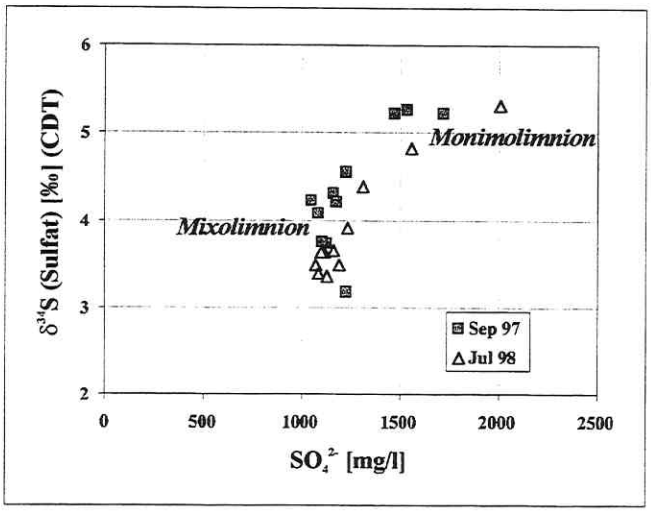

Abb. 8-21: Zusammenhang zwischen den Sulfatgehalten und den $\delta^{34}S$-Werten im Seewasser des TRS 111

Aus Abb. 8-21 ist ersichtlich, daß sich die Wertepaare von SO_4^{2-}-Gehalt und $\delta^{34}S$-Wert für das Mixo- und Monimolimnion in klar voneinander abgegrenzten Bereichen gruppieren. Während die SO_4^{2-}-Gehalte oberhalb einer Tiefe von 7m einheitlich zwischen 1200 bis 1400 mg/l schwanken, erreichen sie in den tieferen Seehorizonten Werte von über 1500mg/l bis 2000 mg/l. Aus Sulfatgehalten und $\delta^{34}S$-Werten muß gefolgert werden, daß für Mixo- und Monimolimnion unterschiedliche Sulfatquellen relevant sind bzw. daß die einzelnen Mischungskomponenten, aus denen sich das Sulfat in den jeweiligen Tiefen konstituiert, in verschiedenen Anteilen vorliegen. Wie bereits bei der Betrachtung der isotopischen Wasserzusammensetzung diskutiert wurde, ist im Monimolimnion ein größerer Grundwassereintrag zu erwarten, der hauptsächlich aus Kippenbereichen zugeführt wird. Aufgrund der fehlenden Konvektion kann sich im Monimolimnion verstärkt Kippenwasser akkumulieren, daß einerseits einen höheren Sulfatgehalt, andererseits positivere $\delta^{34}S$-Werte aufweist.

Die Tiefenprofile der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten sind in Abb. 8-20 aufgeführt. Sowohl zwischen den verschiedenen Profilen als auch innerhalb der einzelnen Profile läßt sich unter Einbeziehung der gültigen Meßfehler keine große Profildifferenzierung erkennen. Die Meßdaten schwanken unerheblich um einen mittleren Wert von -1.5‰ (VSMOW) und deuten damit an, daß bei der Bildung des Seesulfats unabhängig von der Quelle ein einheitlicher Mechanismus bei der Pyritoxidation vorlag bzw. daß die im Bildungsmechanismus begründeten Unterschiede zwischen den Mischungskomponenten sehr klein sind, so daß schwankende Mischungsanteile nicht sichtbar werden.

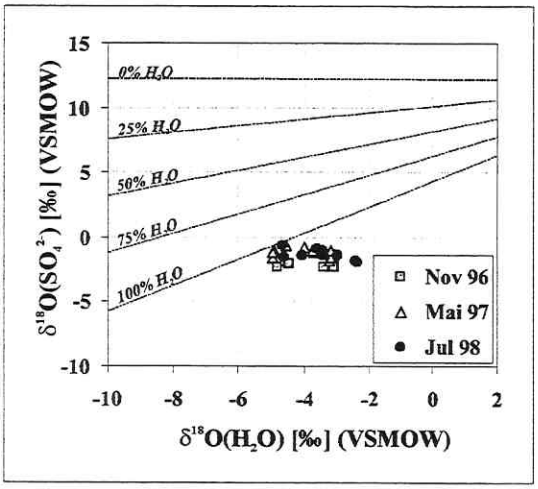

Abb. 8-22: $\delta^{18}O$-Werte des Wassers und des gelösten Sulfats für Seewasserproben aus dem TRS 111

Die Beziehung zwischen den $\delta^{18}O(H_2O)$- und $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werten im TRS 111 ist in Abb. 8-22 gezeigt. Alle Proben liegen außerhalb des berechneten 0-100% Bereiches für den Wassersauerstoffanteil im Sulfat. Die Berechnung erfolgte unter Einbeziehung der von TAYLOR *et al.* (1984) postulierten Anreicherungsfaktoren von -11.2‰ für ε_{O2} und +4.3‰ für ε_{H2O}.

Ursache für die prozentualen Werte von über 100% ist die sekundäre ^{18}O-Anreicherung im Seewasser durch Evaporation. Daraus ergibt sich die entscheidende Schlußfolgerung, daß der Bildungsort des Sulfats nicht im

See selbst liegt, d.h., daß keine rezente Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen durch das Eindringen von sauerstoff- oder Fe^{3+}-haltigem Seewasser ins Seesediment stattfindet bzw. diese Oxidation nur zu geringen Anteilen zum Sulfatpool des Sees beiträgt.

Bei einem 75%igen Wassersauerstoffanteil im Sulfat ergibt sich bei einem gewichteten $\delta^{18}O$-Mittelwert des Seewassers von -3.1‰ (VSMOW) unter der Berücksichtigung der Anreicherungsfaktoren von TAYLOR *et al.* (1994) ein $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Wert von +3.9‰ (VSMOW). Selbst bei einem Anteil von 100% würde der $\delta^{18}O$-Wert des Sulfats 1.2‰ (VSMOW) betragen und damit 3‰ schwerer als der im See festgestellte Mittelwert sein. Da die Sulfate des Seewassers sich in ihrer Sauerstoffisotopenzusammensetzung nicht von denen des westlichen und südlichen Grundwasserzustroms unterscheiden, ist davon auszugehen, daß der überwiegende Anteil des Sulfats extern eingetragen wird bzw. wurde.

8.3.3.1 Bilanzierung des Schwefelein- und -austrages für den TRS 111 anhand der isotopischen Sulfatzusammensetzung

Da die Reduktionsprozesse im Seewasser keine Rolle spielen, lassen sich aus den $\delta^{34}S$-Werten die relativen Anteile bestimmen, die durch den Zustrom aus gewachsenen GWLn bzw. aus der Kippe beigetragen werden. Der $\delta^{34}S$-Mittelwert des Mixolimnions liegt bei +3.6‰ (CDT), der des Monimolimnions bei +5.0‰ (CDT). Für den Grundwasserzustrom von der Westseite beträgt der mittlere $\delta^{34}S$-Wert -9.9‰ (CDT), für den südlichen Anstrom aus der Kippe wurde ein $\delta^{34}S$ von +7.0‰ (CDT) bestimmt. Daraus ergeben sich für das Mixolimnion Mischungsanteile von 20% Grundwasser- und 80% Kippensulfat, für das Monimolimnion beträgt der Grundwassersulfatanteil 10% während 90% des Sulfats mit dem Kippenwasser eingetragen werden.

Die für die Eintragskomponenten bestimmten Sulfatkonzentrationen betragen 700mg/l für den Grundwassereintrag von der westlichen Seite und 2200mg/l für den Kippenwassereintrag von Süden. Ausgehend von der mittels der $\delta^{18}O$-Seebilanzierung errechneten jährlichen Zustrommenge von 23700m³ ergibt sich der Gesamtsulfateintrag aus der Summe der Kippen- und Grundwassereinträge nach Gleichung 8-19.

$$V_{Eintrag} = \frac{m_{Kippe}}{C_{Kippe}} + \frac{(1 - X_{Kippe}) m_{Kippe}}{X_{Kippe} C_{GW}} \qquad \text{Gl. 8-19}$$

$V_{Eintrag}$:	Gesamtvolumen des Grund- und Kippenwassereinstroms
m_{Kippe}:	aus der Kippe eingetragene absolute Sulfatmenge
$C_{Kippe, GW}$:	Sulfatkonzentration des Kippen- bzw. Grundwassers
X_{Kippe}:	aus der isotopischen Bilanz ermittelter relativer Anteil des Kippensulfats im Seewasser

Die aus den gewachsenen Grundwasserleitern eingetragene Sulfatmenge (m_{GW}) ergibt sich nach Gleichung 8-20.

$$m_{GW} = \frac{(1 - X_{Kippe})}{X_{Kippe}} m_{Kippe} \qquad \text{Gl. 8-20}$$

Für das angenommene Volumen einer jährlich einströmenden Wassermenge von 23700m^3 beträgt die eingetragene Sulfatmenge aus dem Kippenbereich 29000kg, aus dem Bereich der gewachsenen Grundwasserleiter erfolgt ein Eintrag von 7000kg SO_4^{2-}. Für den bei der Sensitivitätsanalyse der $\delta^{18}O$-Seebilanzierung ermittelten Schwankungsbereich des jährlich einströmenden Volumens von 12000m^3 bis 50000m^3 ergibt sich eine mögliche Schwankungsbreite der eingetragenen Sulfatmenge von 20000kg bis 70000kg.

Der Schwefelaustrag aus dem See erfolgt über den Abstromgrundwasserleiter im Norden. Bei einer unterirdisch abfließenden Wassermenge von 15700m^3 und einer mittleren Sulfatkonzentration im See von 1200mg/l beträgt die ausgetragene Sulfatmenge 18t. Da im See eine konstante Sulfatkonzentration vorliegt, ist anzunehmen, daß die bestehende Differenz zwischen Sulfateintrag und Austrag von 18000kg im Seesediment in Form von Hydroxosulfaten wie z.B. Jarosit festgelegt wird. Bei einem Wasserzustrom von 50000m^3 hat entsprechend der hydrologischen Bilanz der Abfluß eine Größe von 42000m^3, so daß sich eine SO_4^{2-}-Mengendifferenz von 25000kg ergibt. Bei 12000m^3 Eintrag beträgt der Austrag 4000m^3 und die Mengendifferenz 15000kg.

Eine weitere Form des Ausgleichs des eingetragenen Sulfatüberschusses besteht in dissimilatorischen Reduktion des Sulfats zu H_2S und der anschließenden Festlegung in Metallsulfiden. PEINE (1998) gibt für das vergleichbare Restloch 77 Reduktionsraten von 1.1mmol*m^{-2}*d^{-1} an. Bei einer Seebodenfläche des TRS 111 von etwa 120000m^2 könnte bei der angegebenen Reduktionsrate jährlich eine maximale Sulfatmenge von 4500kg abgebaut werden. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß sich Sulfatreduktion in allen Sedimentbereichen des TRS 111 beobachten läßt, so daß die Abbaumenge wesentlich kleiner ausfallen wird.

Ausgehend von den Fe^{2+}-Konzentrationen der Inputgrößen (500mg/l Kippe; 50mg/l GWL) und den jährlich einströmenden Teilvolumina (13000m^3 Kippe; 10000m^3 GWL) ergibt sich ein jährlicher Fe^{2+}-Eintrag von 7200kg bzw. 0.13*10^{6}mol. Wird das Fe^{2+} vollständig zu Fe^{3+} oxidiert, werden entsprechend Gleichung 8-7 0.13*10^{6}mol H^+ gebunden. Mit dem Seeabstrom werden 0.04*10^6 mol Fe^{3+} wieder abtransportiert. Erfolgt die Festlegung der Differenz von 0.09*10^{6}mol Fe^{3+} im Sediment als amorphes $Fe(OH)_3$ kommt es zu einer Säurefreisetzung von 0.27*10^{6}mol H^+ entsprechend Gleichung 8-21. Die Nettosäurefreisetzung aus der Kombination von Zustrom, Oxidation, Abstrom und Festlegung beträgt 0.14*10^{6}mol H^+.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(am) + 3H^+ \qquad \text{Gl. 8-21}$$

8.3.3.2 Grundwasserzustrom oder Eisenrücklösung?

Ein von PEINE (1998) beschriebener Prozeß an der Wasser-Sediment-Grenzschicht ist die Rücklösung der Eisenhydroxosulfate. Durch das sich einstellenden reduzierende Milieu wird, bevor es zu Sulfatreduktion kommt, das Fe^{3+} in den amorphen eisenhaltigen Mineralphasen reduziert, so daß es zur Auflösung der Minerale und zur Freisetzung des Sulfats kommt. Die erhöhten Sulfatgehalte im Monimolimnion könnten demzufolge aus den Rücklösungsprozessen stammen. Im Untersuchungsgebiet Cospuden konnte gezeigt werden, daß die Fixierung und Mobilisierung von Pyritoxidationsprodukten, wie z.B. Jarosit, ohne isotopische Fraktionierung abläuft. Aus diesem Grund würde die Rücklösung zwar erhöhte Sulfatgehalte aber keine Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte erzeugen. Da im Monimolimnion aber eine positive Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte zu verzeichnen ist, muß die Einmischung einer isotopisch schwereren Sulfatkomponente mit dem Grundwasserzustrom erfolgen. Eisenrücklösung kann nicht ausgeschlossen werden, die Konzentrationserhöhung wird aber maßgeblich durch den Grundwassereintrag dominiert.

Eine weitere Möglichkeit der Isotopenwertverschiebung besteht in der Rückoxidation von dissimilatorisch im Sediment gebildetem H_2S in der Wassersäule. Zwar konnte das Vorhandensein von H_2S im Seewasser des Monimolimnions am Geruch identifiziert werden, eine merkliche negative Verschiebung der $\delta^{34}S$-Werte geht aber von der Schwefelwasserstoffoxidation nicht aus, so daß diesem Prozeß keine entscheidende Rolle zukommt. Bei der H_2S-Oxidation müßten darüber hinaus aufgrund der ^{18}O-Anreicherung im Seewasser die $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte positiv verschoben sein, was ebenfalls nicht beobachtet werden konnte.

8.3.3.3 Entwicklung des Seewassersulfats im Abstromaquifer

Die Sulfatgehalte im Abstromaquifer sind um etwa 300mg/l niedriger als im Seewasser. Sowohl $\delta^{34}S$- als auch $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte zeigen eine Anreicherung des jeweils schwereren Isotops. Die ^{34}S-Anreicherung gegenüber dem Seewasser beträgt dabei 2‰, die ^{18}O-Anreicherung 3-5‰. Das sich daraus ergebende Verhältnis der Anreicherungsfaktoren $\varepsilon_{34S}/\varepsilon_{18O}$ ist mit 0.66-0.4 für die Sulfatreduktion zu klein. Die Verschiebung der Isotopenwerte ergibt sich deshalb aus der Kombination von Sulfatreduktion und Mischung des eingetragenen Seewassersulfats mit einer Sulfatkomponente, die erhöhte $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte aufweist. Die Meßdaten für Wässer aus dem Abstromaquifer beweisen, daß bedingt durch die geringe Abstrommenge, durch Verdünnungseffekte und durch Sulfatreduktion kein weiträumiger Schadstoffaustrag aus dem See stattfindet.

9 Zusammenfassung

In zwei Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus, dem Untersuchungsgebiet Cospuden im Mitteldeutschen Braunkohlenrevier und dem Untersuchungsgebiet TRS 111 im Niederlausitzer Braunkohlenrevier, jeweils bestehend aus einer Tagebaukippe, einem Tagebaurestsee und einem Bereich mit gewachsenen Grundwasserleitern, wurden in den vorliegenden Grund-, Poren- und Oberflächenwässer die wichtigsten hydrochemischen Parameter bestimmt und Untersuchungen der stabilen Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasser, des Schwefels und Sauerstoffs im gelösten Sulfat und des Kohlenstoffs im gelösten anorganischen Kohlenstoff durchgeführt. Darüber hinaus erfolgte die $\delta^{34}S$-Bestimmung an sedimentären Pyriten und Mineralneubildungen der Pyritoxidation.

Ziel der Untersuchungen war es herauszufinden, inwieweit sich mit den stabilen Umweltisotopen Zustände in den Kompartimenten der Untersuchungsgebiete erfassen und Prozesse beschreiben und nachvollziehen lassen. Dabei konnten einerseits neue Erkenntnisse aus den Isotopenuntersuchungen abgeleitet, andererseits bereits bestehende Modellvorstellungen validiert werden. Weiterhin wurden anhand der stabilen Isotope stoffliche und hydrologische Bilanzierungen vorgenommen sowie prognostische Aussagen zur Beschaffenheitsentwicklung der Wässer in den Bergbaufolgelandschaften hergeleitet.

Für die Bestimmung der $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats wurde eine Methode entwickelt, die mit wenig apparativem Aufwand durch Reduktion von Bariumsulfat in einer abgeschlossen Quarzampulle das Meßgas CO_2 erzeugt, das in seiner isotopischen Sauerstoffzusammensetzung dem Ausgangssulfat entspricht. Mit der entwickelten Methode konnte der zeitliche Aufwand gegenüber den bislang international üblichen *off-line* Verfahren der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Präparation bei gleicher Meßpräzision um 60% gesenkt werden.

Die Tagebaukippen

Die Unterschiede zwischen der strukturellen und stofflichen Zusammensetzung der Kippensedimente der Untersuchungsgebiete spiegeln sich sowohl in der isotopischen Zusammensetzung der gelösten Bestandteile als auch partiell in der der Wässer wider.

Der Mechanismus der Pyritoxidation konnte anhand der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte festgelegt werden. In allen Kippenbereichen dominiert die Oxidation durch Fe^{3+} die isotopische Sauerstoffzusammensetzung des gelösten, reduktionsunbeeinflußten Sulfats. Höhere Anteile von Luftsauerstoff sind z.T. bei Kippenwässern aus dem TRS 111-Gebiet festzustellen, die sich im besser möglichen Sauerstofftransport begründen.

Dissimilatorische Sulfatreduktion als wichtigster autoregenerativer Prozeß bei der Beschaffenheitsenwicklung der Kippenwässer läßt sich anhand der $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Werte des gelösten Sulfats in allen Kippenbereichen in unterschiedlichem Ausmaß nachweisen.

Die nachhaltigste Wirksamkeit der Sulfatreduktion wird in der Absetzerkippe des Untersuchungsgebietes Cospuden deutlich. Hier zeichnet sich für die überwiegende Anzahl

der Proben ein zeitlich kontinuierlicher, einheitlicher Reduktionstrend ab. Anhand des durch Säulendurchlaufexperimente bestimmten S-Fraktionierungsfaktors $\alpha_{(Sulfat\text{-}Sulfid)}$ von 1.015 für die Kippensedimente in Cospuden wurde eine mittlere dissimilatorische Abbaurate von 60mg/(l*a) für weite Bereiche der Absetzerkippe abgeschätzt. Anhand der $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$-Werte konnte für einige Proben der ASK aber auch gezeigt werden, daß in bestimmten Bereichen ein gering reduktionsbeeinflußtes Stadium vorliegt, das den lokal wirksamen Eintrag von oxidierenden, die Sulfatreduktion hemmenden Lösungen aus der in der Hangendpartie der ASK befindlichen rezenten Verwitterungszone anzeigt.

Das Ausmaß der Sulfatreduktion in der Förderbrückenkippe Cospuden ist geringer als in der ASK. Bei einem großen Teil der Proben weist das gelöste Sulfat eine isotopische Zusammensetzung auf, die dem unreduzierten Zustand entspricht. Reduktionsbeeinflußte Sulfate können keinem einheitlichen Trend zugeordnet werden, da einerseits durch Eintrag isotopisch verschiedenen Sulfats aus der ASK, andererseits durch den variierenden Einfluß der Verwitterungszone die initialen Sulfatgehalte und $\delta^{34}S$-Werte variabel sein können. Aus diesem Grund ist die Abschätzung einer Sulfatabbaurate nicht möglich.

Bei der Kippe im TRS 111-Gebiet tritt Sulfatreduktion nur als lokales Phänomen in Erscheinung. Die überwiegende Mehrheit der Proben zeigt ein stark oxidierendes Milieu. Gehemmt wird der dissimilatorische Sulfatabbau einerseits durch die im fehlenden Karbonatpuffer begründeten niedrigen pH-Werte, andererseits durch die anhaltende Pyritoxidation, die durch den kontinuierlichen, lokal aufgrund der Sedimenteigenschaften leicht möglichen Sauerstoffzutritt verursacht wird. Die isotopische Heterogenität des sulfidischen Ausgangsmaterials und der variable Reaktionsmechanismus bei der Pyritoxidation machen es unmöglich, die isotopische Zusammensetzung des nicht reduktionsbeeinflußten initialen Sulfats festzulegen und damit einen einheitlichen Reduktionstrend zu beschreiben.

Die fehlende karbonatische Komponente in der Kippe des TRS 111-Gebietes äußert sich auch in den $\delta^{13}C$-Werten des DIC. Die isotopische Zusammensetzung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs wird in diesem Gebiet von der Oxidation der organischen Substanz dominiert. Sekundäre Veränderungen vollziehen sich durch diffusive Fraktionierung und Austausch mit der atmosphärischen CO_2-Komponente.

Im Unterschied dazu hat das in den Sedimenten der Kippe im Untersuchungsgebiet Cospuden vorhandene Karbonat nachhaltigen Einfluß auf die isotopische Zusammensetzung des DIC. Als wesentlicher Prozeß konnte die Lösung der Karbonate durch die bei der Pyritoxidation freigesetzte Schwefelsäure identifiziert werden. Ausgehend von der isotopischen Kohlenstoffzusammensetzung des karbonatischen und organischen Ausgangsmaterials sowie des DIC konnte, unter Berücksichtigung der karbonatischen Speziesverteilung, der aus der Karbonatlösung stammende Anteil des DIC berechnet werden. Für ASK und FBK ergeben sich deutliche Unterschiede dahingehend, daß in der ASK maximal 65% des DIC aus der Karbonatlösung stammen, während in der FBK sich der DIC teilweise vollständig aus dem Karbonat konstituiert. Der Karbonatanteil im DIC kann unter der Voraussetzung einer

homogenen sedimentären Karbonatverteilung als Maß für die eingetragene Säuremenge und damit für den Einfluß der Verwitterungszone herangezogen werden. Die z.T. sehr hohen Werte in der FBK bestätigen Modellannahmen, die von einer lokalen, an Drainagebahnen gebundenen Heranführung von Eluaten der Verwitterungszone ausgehen. Die alleinige Betrachtung der Gehalte an DIC und Kalzium reicht nicht aus, um den karbonatischen Einfluß zu definieren, da diese Gehalte durch Sättigungsgleichgewichte reguliert werden.

Die $\delta^{18}O$- und $\delta^{2}H$-Werte der Kippenwässer in den Untersuchungsgebieten unterscheiden sich nicht von der aus dem lokalen Niederschlag hervorgehenden Grundwasserneubildungskomponente. Dies liefert aber keinen zwingenden Beweis, daß Grundwasserneubildung tatsächlich stattfindet. Für die Kippe im TRS 111-Gebiet ist aufgrund der lokal großen K_f-Werte Grundwasserneubildung wahrscheinlich, während auf der Kippe in Cospuden, wegen des vorliegenden bindigeren Sedimentmaterials, Grundwasserneubildung erschwert ist. Die Isotopensignatur dort wird durch die sich akkumulierende Restfeuchte bestimmt, bei der isotopisch kein Unterschied zur Grundwasserneubildung besteht.

Bis zum Ende der Untersuchungen konnte in keinem Bereich der Kippen die Infiltration von evaporationsbeeinflußtem Seewasser isotopisch nachgewiesen werden. Beim TRS 111-Gebiet ist durch die hydraulischen Verhältnisse keine massive Wasserbewegung vom See in die Kippe möglich. In Cospuden besteht zwar das hydraulische Potential einer Infiltration. Aufgrund der schlechten hydraulischen Leitfähigkeit und der damit verbundenen langsamen Fließgeschwindigkeit hat das durch Fremdflutung infiltrierende Seewasser die Bereiche der Meßstellen allerdings noch nicht erreicht.

In einigen Wässern der FBK wurde eine positive Verschiebung der $\delta^{18}O$-Werte bei Konstanz der $\delta^{2}H$-Werte beobachtet. Ausgehend von der positiven Korrelation zwischen den $\delta^{18}O$-Werten und dem errechneten DIC-Anteil aus Karbonat kann die Säurelösung der Karbonate auch für eine $\delta^{18}O$-Verschiebung verantwortlich gemacht werden. Wichtige Voraussetzung für die Meßbarkeit dieses Effektes ist eine geringe Fließdynamik oder ein geringer Sättigungsgrad, so daß kleine Wassermengen mit großen Karbonatmengen in Wechselwirkung treten können. Diese Bedingungen, gepaart mit einer großen Säurefracht, sind hauptsächlich an lokale Strukturen der FBK gebunden.

Die gewachsenen Grundwasserleiter

Die gewachsenen Grundwasserleiter beider Untersuchungsgebiete zeigen die geringste Belastung durch bergbauliche Einflüsse.

Im Cospudener Gebiet stellen atmosphärische Deposition und Mineralisation organischer Substanz die wesentlichen Schwefelquellen für die Grundwasserleiter dar, so daß sich eine einheitliche isotopische Sulfatzusammensetzung in diesen Bereichen ergibt. In den tertiären Grundwasserleitern lassen sich z.T. erhebliche Abweichungen von der mittleren isotopischen Zusammensetzung des Sulfats beobachten, die einerseits durch Sulfatreduktion, andererseits durch Mobilisierung von Pyritoxidationsprodukten aus Verwitterungszonen verursacht sind, die sich beim bergtechnologisch bedingten Anschnitt der Grundwasserleiter ausbilden.

Die Isotopendaten des gelösten Sulfats in den GWLn des TRS 111-Gebietes beweisen, daß die Pyritoxidation die Hauptschwefelquelle in diesen Bereichen darstellt. Verglichen mit der Kippe ist der Einfluß der Pyritoxidation aber gering, da dissimilatorischer Sulfatabbau eine Verminderung der Sulfatbelastung bewirkt. Anhand des vorliegenden einheitlichen Reduktionstrends konnten durch logarithmischen Anpassung die Anreicherungsfaktoren für ^{34}S und ^{18}O bei der Sulfatreduktion ermittelt werden.

Anhand der $\delta^{13}C$-Werte zeigt sich, daß der DIC in den gewachsenen Grundwasserleitern durch die Oxidation von organischer Substanz dominiert wird. In wenigen Wässern aus quartären GWLn des Cospudener Gebietes und in größerem Ausmaß im TRS 111-Gebiet läßt sich eine Verschiebung der $\delta^{13}C$-Werte in Richtung ^{13}C-Anreicherung beobachten, die ihre Ursache in einer Kombination der Effekte Diffusionsfraktionierung, Entgasung und atmosphärischer Einfluß hat.

Die isotopische Zusammensetzung des Wassers der quartären GWL in Cospuden und der gewachsenen GWL im TRS 111-Gebiet repräsentiert die aus dem lokalen Niederschlag resultierende Grundwasserneubildungskomponente. Eine Ausnahme bilden die Grundwassermeßstellen nördlich des TRS 111. Diese befinden sich im Seeabstrom und weisen unterschiedliche Anteile von Seewasser auf.

Die mittlere isotopische Zusammensetzung der Grundwässer aus tertiären GWL des Cospudener Gebietes ist geringfügig zu negativeren Werten gegenüber der Grundwasserneubildungskomponente verschoben. Ursache dafür ist der Einfluß isotopisch leichter pleistozäner Reliktwässer, die zu unterschiedlichen Anteilen in den tiefen GWLn enthalten sein können.

Eine Infiltration von Seewasser in die Bereiche der Grundwasserleiter läßt sich, mit Ausnahme des Seeabstrom am TRS 111, isotopisch nicht nachweisen.

Die Tagebaurestseen

Anhand der isotopischen Zusammensetzung des gelösten Sulfats können für beide Seen hydrochemische Prozesse ausgeschlossen werden, die mit einer Fraktionierung der Schwefel- und Sauerstoffisotope im Sulfat verbunden sind, d.h. Sulfatreduktion in der Wassersäule findet nicht statt. Im Cospudener See kann diese Aussage auf das Seesediment erweitert werden. Im TRS 111 findet lokal Sulfatreduktion im Sediment statt, diese hat aber keinen Einfluß auf die Isotopie des Sulfats im Seewasser. Die isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats wird demzufolge ausschließlich durch im Schichtungs- und Zustromverhalten der Seen begründete unterschiedliche Mischungsanteile der Sulfatquellen in den einzelnen Wasserhorizonten bestimmt.

Beim TRS 111 wird eine Profildifferenzierung durch die stärkere Dominanz isotopisch schwererer Kippensulfate im Monimolimnion erreicht.

Die $\delta^{13}C$-Werte des DIC im Cospudener See ergeben sich aus dem instationären Zustand, der durch die anhaltende Flutung aufrechterhalten wird. Jahreszeitliche Effekte, die die

isotopische Zusammensetzung des DIC beeinflussen, werden durch den DIC-Eintrag mit der massiven Fremdflutung überlagert und können demzufolge nicht eindeutig beschrieben werden.

Aufgrund des niedrigen pH-Wertes spielt DIC im TRS 111 nur eine untergeordnete Rolle. Die $\delta^{13}C$-Werte im See repräsentieren eine Zweikomponentenmischung aus atmosphärischem und organischem CO_2, wobei die vertikale Verteilung der Mischungsanteile jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. Die niedrigsten Werte werden im Monimolimnion erreicht, was den Einfluß des im Seesediment bei der Sulfatreduktion freigesetzten CO_2 verdeutlicht. Die höchsten $\delta^{13}C$-Werte wurden an der Seeoberfläche beobachtet, wo der atmosphärische Einfluß am größten ist.

Der stationäre Zustand am TRS 111 erlaubt die Bilanzierung der einströmenden und abströmenden Grundwassermenge anhand der $\delta^{18}O$-Werte des See- und Grundwassers. Für den Zustrom ergab sich ein jährlicher mittlerer Wert von 23000m^3, für den Abstrom wurde ein Wert von 15000m^3 ermittelt. Mittels der $\delta^{34}S$-Werte und Sulfatgehalte der einströmenden Komponenten und des Seewassers sowie der Zu- und Abstromvolumina konnte der Sulfatein- und -austrag bilanziert werden. Der jährliche Sulfateintrag beträgt 36000kg, 18000kg werden mit dem Abstrom aus dem See ausgetragen. Die Differenz von 18000kg wird im Seesediment fixiert. Der jährliche Eiseneintrag beträgt 7200kg bzw. $0.13*10^6$mol. Die durch Oxidation zu Fe^{3+}, Austrag mit dem Seeabstrom und Festlegung als amorphes $Fe(OH)_3$ bestimmte Nettosäurefreisetzung durch den Eiseneintrag hat eine Größe von $0.14*10^6$mol H^+/a. Eine Rücklösung der fixierten Sulfatminerale durch Eisenreduktion konnte anhand von $\delta^{34}S$-Werten nicht nachgewiesen werden.

Der instationäre Zustand und die isotopische Variabilität der Inputgrößen verhindern die Möglichkeit der stofflichen Bilanzierung des Cospudener Sees.

Anwendbarkeit der Isotopenmethoden

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Grund- und Oberflächenwassersystemen angewandten Isotopenmethoden im Allgemeinen auch für Bergbaufolgelandschaften Gültigkeit besitzen. Insbesondere die Umsetzungsprozesse der Schwefelverbindungen, die in der Bergbaufolgelandschaft eine Schlüsselposition einnehmen, lassen sich durch die gekoppelte Betrachtung von Schwefel- und Sauerstoffisotopen treffend erfassen. Allgemeine Probleme ergeben sich aus den Unsicherheiten bei der Definition der isotopischen Quellenzusammensetzung und aus der sekundären Alteration von Isotopenverhältnissen durch hydrochemische Prozesse, die im normalen Grundwasserumfeld nicht angetroffen werden können.

Insgesamt stellt die Multi-Isotopenmethodik, d.h. die Kombination verschiedener und für definierte Reaktionsmechanismen spezifischer stabiler Umweltisotope ein hervorragendes Werkzeug zur Ableitung prognostischer Aussagen und zur stofflichen Bilanzierung in Bergbaufolgelandschaften dar.

Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Untersuchungen der stabilen Isotope belegen, daß die ASK im Cospudener Gebiet die besten Erfolgsaussichten für eine zügige Autoregeneration besitzt.

Der Einfluß der Verwitterungszone, die kontinuierlich eluiert werden kann, verzögert den natürlichen Regenerationsprozeß in der FBK auf unbestimmte Zeit. Durch die Auflösung der Karbonatminerale im Kippensediment kann aber der größte Teil der produzierten Säure gepuffert werden.

Eine negative Beeinflussung der hydrochemischen Beschaffenheitsentwicklung im Restsee Cospuden und den gewachsenen GWLn des Gebietes durch Kippenwässer kann ausgeschlossen werden, so daß hinsichtlich der Nutzungskriterien keine Sanierung der Kippenbereiche erforderlich ist.

Die schlechtesten Voraussetzungen für eine schnelle Regeneration liefert die Kippe im TRS 111-Gebiet. Anhaltende Pyritoxidation und fehlendes Karbonat verursachen eine permanente Versauerung, die nur durch das Aufbrauchen der sedimentären Pyrite oder die Verhinderung des Sauerstoffeintrages gestoppt werden kann.

Durch Anbindung der Kippe an den TRS 111 wird die anhaltende Versauerung auch im Seewasser wirksam. Für die geplanten Sanierungmaßnahmen am TRS 111 ergibt sich daher die entscheidende Konsequenz, daß der mit dem Grundwasserzustrom verbundene Eintrag von gelösten Stoffen berücksichtigt werden muß. Entweder muß die Sulfatreduktion im See auf ein solches Ausmaß beschleunigt werden, daß das eingetragene Sulfat vollständig abgefangen werden kann oder Sanierungsmaßnahmen dürfen nicht auf den See beschränkt sein, sondern müssen das kippenseitige Grundwasserumfeld einbeziehen.

Der in dieser Arbeit bewußt angewandte breite methodische Ansatz hat eine Reihe von Fragen aufgeworfen, die Inhalt weitergehender Forschung darstellen können. Insbesondere die Wechselwirkung der Feststoffe mit dem Wasser und den gelösten Bestandteilen, im Speziellen die Mobilisierung und Fixierung von Verwitterungsprodukten im Seesediment oder in Verwitterungszonen, sollte isotopisch genauer untersucht werden, da aus diesen Erkenntnissen entscheidende Aussagen über die Dauerhaftigkeit der stofflichen Festlegung abgeleitet werden können.

10 Literatur

ALLISON, G.B. (1982): The relationship between ^{18}O and deuterium in water in sand columns undergoing evaporation. - Journal of Hydrology 55, S. 163-169

ALLISON, G.B.; BARNES, C.J.; HUGHES, M.W. & F.W.J. LEANEY (1984): Effect of climate and vegetation on oxygen-18 and deuterium profiles in soils. - In: Isotope Hydrology 1983, IAEA, Wien, S. 105-123

ALLISON, G.B.; BROWN, R.M. & P. FRITZ (1979): Evaluation of water balance parameters from isotopic measurements in evaporation pans. - In: Isotopes in Lake Studies, IAEA, Wien, S. 21-32

ALPERS, C.N.; BLOWES, D.W.; NORDSTROM, D.K. & J.L. JAMBOR (1994): Secondary minerals and acid mine-water chemistry. - In: Blowes, D.W. & J.L. Jambor (Hrsg.), The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Short Course Handbook, Bd. 22, Waterloo, S. 247-270

AMUNDSON, R.; STERN, L.; BAISDEN, T. & Y. WANG (1998): The isotopic composition of soil and soil-respired CO_2. - Geoderma 82, S. 83-114

ASMUSSEN, G. & G. STRAUCH (1998): Sulfate reduction in a lake and the groundwater of a former lignite mining area studied by stable sulfur and carbon isotopes. - Water Air and Soil Pollution 108, S. 271-284

BELLMANN, H.-J. (1976): Zur Geologie und Mineralogie der Abraumschichten der Braunkohle in der Leipziger Bucht südlich von Leipzig. - Dissertation Bergakademie Freiberg, 150 S.

BELLMANN, H.-J.; RÖSLER, H.J. & R. STARKE (1984): Faziesdifferenzierung und Tonmineralbestand der oligozänen Schichten in der Leipziger Bucht. - Zeitschrift Geologische Wissenschaften 12, S. 409-418

BERNER, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation. - American Journal of Science 268, S. 1-23

BERNER, R.A. (1971): Principles of chemical sedimentology. - McGraw-Hill, New York, 240 S.

BIRD, M.I.; LONGSTAFFE, F.J.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. & A. KISHIDA (1993): An oxygen-isotope study of weathering in the eastern Amazon Basin, Brazil. - In: Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysical Monograph 78, S. 295-307

BÖTTCHER, M.E.; SMOCK, A.M. & H. CYPIONKA (1998): Sulfur isotope fractionation during experimental precipitaion of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature. – Chemical Geology 146, S. 127-134

BOTTINGA, Y. (1968): Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite-carbon dioxide-water. - Journal of Physical Chemistry 72, S. 800-808

BOUDREAU, B.P. & J.T. WESTRICH (1984): The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments. - Geochimica et Cosmochimica Acta 48, S. 2503-2516

BRINKMANN, K. (1976): Zur Geochemie und Genese der Eisensulfide in jungtertiären Sedimenten der Niederrheinischen Bucht. - Dissertation, Universität Köln, 133 S.

BRUEGGEMANN, E. & W. ROLLE (1998): Changes of some components of precipitation in East Germany after the reunification. - Water Air and Soil Pollution 107, S. 1-23

CANFIELD, D.E. & B. THAMDRUP (1994): The production of ^{34}S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. - Science, S. 1973-1975

CERLING, T.E. (1984): The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. - Earth and Planetary Science Letters 71, S. 229-240

CERLING, T.E.; SOLOMON, D.K.; QUADE, J. & J.R. BOWMAN (1991): On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. - Geochimica et Cosmochimica Acta 55, S. 3403-3405

CESNOVAR, R. & H. PENTINGHAUS (1997): Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlenlagerstätten: Mineralogische Signaturen des Abraums in Cospuden und Zwenkau. - Beihefte zum European Journal of Mineralogy 9/1, S. 71

CHAMBERS, L.A.; TRUDINGER, P.A.; SMITH, J.W. & M.S. BURNS (1975): Fractionation of sulfur isotopes by continuous cultures of Desulfivibrio desulfuricans. - Canadian Journal of Microbiology 21, S. 1602-1607

CHAMBERS. L.A. & P.A. TRUDINGER (1979): Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. - Geomicrobiology Journal 1, S. 249-293

CHIBA, H. & H. SAKAI (1985): Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures. - Geochimica et Cosmochimica Acta 49, S. 993-1000

CHRISTOPH, G. (1999): Modellstudien zum Aufsättigungsprozeß der Kippe Zwenkau/Cospuden. - In: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten - Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain. Proceedings zum Workshop, UFZ-Bericht Nr. 25/99, S. 40-51

CIAIS, P.; TANS, P.P.; TROLIERE, M.; WHITE, J.W.C. & R.J. FRANCEY (1995): A large northern hemisphere terrestrial CO_2 sink indicated by the $^{12}C/^{13}C$ ratio of atmospheric CO_2. - Science 269, S. 1098-1102

CLARK, I.D. & P. FRITZ (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. - 1. Auflage, Lewis Publishers, New York, 328 S.

CLAYPOOL, G.E.; HOLSER, W.T.; KAPLAN, I.R.; SAKAI, H. & I. ZAK (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. – Chemical Geology 28, S. 199-260

CRAIG, H. & L.I. GORDON (1965): Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. - In: E. Tongiorgi (Hrsg.), Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Spoleto, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, S. 9-130

CRAIG, H. (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes. - Geochimica et Cosmochimica Acta 3, S. 53-92

CRAIG, H. (1963): The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. - In: E. Tongiorgi (Hrsg.), Nuclear Geology on Geothermal Areas. Spoleto, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, S. 17-53

DARLING, W.G. & A.H. BATH (1988): A stable isotope study of recharge processes in the English chalk. - Journal of Hydrology 101, S. 31-46

DEINES, P. (1980): The isotopic composition of reduced organic carbon. - In: Fritz, P. & J.C. Fontes (Hrsg.), Handbook of Environmental Geochemistry, Bd. 1: The Terrestrial Environment-A. Elsevier, New York, S. 329-406

DEINES, P.; LANGMUIR, D. & R.S. HARMON (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. - Geochimica et Cosmochimica Acta 38, S. 1147-1164

DINCER, T. (1968): The use of oxygen-18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes. - Water Resources Research 4, S. 1289-1305

DOHRMANN, H. (1999): Untersuchungen zu hydraulischen und hydrochemischen Prozessen im Initialstadium bindiger Mischbodenkippen des Mitteldeutschen Braunkohlenreviers, Beispiel Flurkippe Cospuden/Zwenkau - Dissertation, Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig, 132 S.

DOHRMANN, H.; GLÄSER, H.-R.; KNAPPE, S.; LAZIK, D.; MEISSNER, R. & T. WIESER (1997): Approaches in complex modelling of hydrogeochemical developments of lignite dump piles. - European Geophysical Society News Letter No.62/3, S. 125

EHRLICH, H.L. (1981): Geomicrobiology. - Marcel Dekker, New York, 393 S.

EICHINGER, L.; MERKEL, B.; NEMETH, G.; SALVAMOSER, J. & W. STICHLER (1984): Seepage velocity determinations in unsaturated Quaternary gravel. - In: Recent Investigations in the Zone of Aeration, Symposium Proceedings, München, Oktober 1984, S. 303-313

EISSMANN, L. & T. LITT [Hrsg.] (1994): Das Quartär Mitteldeutschlands. Ein Leitfaden und Exkursionsführer. Mit einer Übersicht über das Präquartär des Saale-Elbe-Gebietes. – Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen, Heft 7, Altenburg, 458 S.

EVANGELOU, V.P. & Y.L. ZHANG (1995): A review: Pyrite oxidation mechanism and acid mine drainage prevention. - Environmental Science and Technology 25, S. 141-199

EVANGELOU, V.P. (1998): Pyrite oxidation control. - In: Geller, W.; Klapper, H. & W. Salomons (Hrsg.), Acidic mining lakes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 419-421

FONTES, J.C. & R. GONFIANTINI (1967): Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse. - Comptes Rendus, Academie des Sciences de Paris 265, S. 4-6

FONTES, J.C. (1965): Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfat de calium. - Geologische Rundschau 55, S. 172-178

FRANCEY, R.J.; STEELE, L.P.; LANGENFELDS, R.L.; ALLISON, C.E.; COOPER, L.N.; DUNSE, B.L.; BELL, B.G.; MURRAY, T.D.; TAIL, H.S.; THOMPSON, L. & K.A. MASARIE (1998): Atmospheric carbon dioxide and its stable isotope ratios, methane, carbon monoxide, nitrous oxide and hydrogen from Shetland Isles. - Atmospheric Environment 32, S. 3331-3338

FRIEDMANN, I. & J.R. O'NEIL (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. - In: Fleischer, M. (Hrsg.), Data of Geochemistry. US Geological Survey Professional Paper, 440-KK: 3

FRIESE, K.; HUPFER, M. & M. SCHULTZE (1998): Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district. - In: Geller, W.; Klapper, H. & W. Salomons (Hrsg.), Acidic mining lakes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 25-45

FRITZ, P.; BASHARMAL, G.M.; DRIMMIE, R.J.; IBSEN, J. & R.M. QURESHI (1989): Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial sulfate reduction. – Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 79, S. 99-105

FURTAK, H. & H.R. LANGGUTH (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. - Mem. IAH Congress, 1965 VII, Hannover, S. 86-96

FURUKAWA, Y. & H.L. BARNES (1995): Reactions forming pyrite from precipitated amorphous ferrous sulfide. - In: Vairavamurthy, M.A. & M.A.A. Schoonen (Hrsg.), Geochemical transformations of sedimentary sulfur, American Chemical Society, Kapitel 10, S. 194-205

GARRELS, R.M. & C.L. CHRIST (1965): Solutions, Minerals, and Equilibria. - Harper & Row, New York, 450 S.

GAT, J.R. (1970): Environmental isotope balance of Lake Tiberias. - In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, S. 109-127

GAT, J.R. (1971): Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigations.- Water Resources Research 7, S. 980-993

GAT, J.R.; BOWSER, C.J. & C. KENDALL (1994): The contribution of evaporation from the Great Lakes to the continental atmosphere: estimate based on stable isotope data. – Geophys. Research Letters 21, S. 557-560

GLÄßER, W. (1995): Das gestörte Grundwasserregime im Südraum von Leipzig. - In: Zukunft Südraum Leipzig; Beiträge zu Lehre und Forschung, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur, Leipzig, Sonderheft, S. 6-8

GOLDHABER, M.B. (1983): Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C. - American Journal of Science 283, S. 193-217

GOLDMAN, J.C.; OSWALD, W.J. & D. JENKINS (1974): The kinetics of inorganic carbon-limited algal growth. - Journal Water Pollution Control Federation 43(3), S. 554-574

GONFIANTINI, R. & J.C. FONTES (1970): Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmosphérique dans la region du lac Leman. - Earth and Planetary Science Letters 7, S. 325-329

GONFIANTINI, R. (1986): Environmental isotopes in lake studies. - In: Fritz, P. & J.C. Fontes (Hrsg.), Handbook of Environmental Geochemistry, Bd. 2: The Terrestrial Environment-B. Elsevier, New York, S. 113-168

HABICHT, K.S. & D.E. CANFIELD (1997): Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. - Geochimica et Cosmochimica Acta 61, S. 5351-5361

HABICHT, K.S.; CANFIELD, D.E. & J. RETHMEIER (1998): Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. - Geochimica et Cosmochimica Acta 62, S. 2585-2595

HAHNE, H. (1982): Zur Verteilung und Genese von Sulfiden in Braunkohlen. – Unveröffentlichter Abschlußbericht, Bergakademie Freiberg, 119 S.

HARRISON, A.G. & H.G. THODE (1958): Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. - Transactions of the Faraday Society 54, S. 84-92

HERCZEG, A.L. & R.G. FAIRBANKS (1987): Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric CO_2 and dissolved inorganic carbon induced by intense photosynthesis. – Geochimica et Cosmochimica Acta 51, S. 895-899

HERCZEG, A.L. (1988): Early diagenesis of organic matter in lake sediments: A stable carbon isotope study of pore waters. - Chemical Geology 72, S. 199-209

HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; New York, 201 S.

HOLT, B.D. (1977): Preparation of carbon dioxide from sulfates, sulfur dioxide, air, and water for determination of oxygen isotope ratio. - Analytical Chemistry 49, S.1664-1667

HOLT, B.D.; CUNNINGHAM, P.T..; ENGELKEMEIR, A.G.; GRACZYK, D.G. & R. KUMAR (1983): - Oxygen-18 study of the nonaqueous-phase oxidation of sulfur dioxide. - Atmospheric Environment 17, S. 625-632

HOLT, B.D.; KUMAR, R. & P.T. CUNNINGHAM (1981): Oxygen-18 study of the aqueous-phase oxidation of sulfur dioxide. - Atmospheric Environment 15, S. 557-566

HOLT, B.D.; KUMAR, R. & P.T. CUNNINGHAM (1982): Primary sulfates in atmospheric sulfates: Estimation by oxygen isotope ratio measurement. - Science 217, S. 51-52

HOTH, N.; BOY, S.; HÄFNER, F. & S. WAGNER (1999): Ansätze zum reaktiven Stofftransport und Ergebnisse zu Felduntersuchungen auf der Kippe Espenhain. - In: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten - Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain. Proceedings zum Workshop, UFZ-Bericht Nr. 25/99, S. 60-70

HUTCHINSON, G.E. (1957): A treatise on limnology. - Wiley, New York, 1015 S.

JØRGENSEN, B.B. (1990): A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. – Science 249, S. 152-154

KAPLAN, I.R. & S.C. RITTENBERG (1964): Microbiological fractionation of sulphur isotopes. – Journal Gen. Microbiology 34, S. 195-212

KEELING, C.D. (1958): The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine areas. - Geochimica et Cosmochimica Acta 13, S. 322-334

KEELING, C.D.; BACASTOW, R.B.; CARTER, A.F.; PIPER, S.C.; WHORF, T.R.; HEIMANN, M.; MOOK, W.G. & H. ROELOFFZEN (1989): A three dimensional model of atmospheric CO_2 transport based on observed winds. 1. Analysis of observational data. - Geophysical Monograph Series 55, American Geophysical Union, S. 165-236

KEELING, C.D.; WHORF, T.P.; WAHLEN, M. & J. VAN DER PLICHT (1995): Interannual extremes in the rate of rise of atmoshperic carbon dioxide since 1980. - Nature 375, S. 666-670

KEMP, A.L.W. & H.G. THODE (1968): The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. - Geochimica et Cosmochimica Acta 32, S. 71-91

KNIEF, K. (1998): Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O. - Dissertation Universität München, UFZ-Bericht Nr. 12/1998, 174 S.

KORNEXL, B.E.; GEHRE, M.; HÖFLING, R. & R.A. WERNER (1999): On-line $\delta^{18}O$-measurement of organic and inorganic substances. - Rapid Communications in Mass Spectrometry, in Druck

KRABBENHOFT, D.P.; BOWSER, C.J.; ANDERSON, M.P. & J.W. VALLEY (1990): Estimating groundwater exchange with lakes, 1: the stable isotope mass balance method. - Water Resources Research 26, S. 2445-2453

KRÜGER, P. (1967): Die Verteilung der Schwefelisotopen in sedimentären Eisensulfiden unter Berücksichtigung der Redoxbeziehungen im Bildungsraum. - Dissertation Bergakademie Freiberg, Zentrales Geologisches Institut, Berlin, 177 S.

LANGMUIR, D. (1997): Aqueous environmental geochemistry. - Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 600 S.

LEWIS, S. (1979): Environmental isotope balance of Lake Kinneret as a tool in evaporation rate estimation. - In: Isotopes in Lake Studies, IAEA, Wien, S. 33-55

LLOYD, R.M. (1968): Oxygen isotope behavior in the sulfate-water-system. - Journal of Geophysical Research 73/18, S. 6099-6110

LUCKNER, L.; HAFERKORN, B.; MANSEL, H.; SAMES, D. & F. REHFELD (1995): Rehabilitierung des Wasserhaushaltes im Braunkohlerevier Mitteldeutschland. – Lausitzer- und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft, Berlin, 86 S.

MAJOUBE, M. (1971): Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. - Journal of Chemical Physics 197, S. 1423-1436

MAROWSKY, G. (1969a): Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. - Contributions to Mineralogy and Petrology 22, S. 290-334

MAROWSKY, G. (1969b): Schwefel- und Sauerstoff-Isotopenanalysen von Sulfaten des Kupferschiefers. - Contributions to Mineralogy and Petrology 23, S. 361-366

MATSCHAK, H. & M. WALDE (1970): Untersuchungen über Versickerungs- und Zuflußanteile bei der Grundwasserregenerierung in Tagebaukippen. - Neue Bergbautechnik 20/11, S. 561-569

MAYER, B. (1992): Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald. - Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 179 S.

MAYER, B.; FRITZ, P.; PRIETZEL, J. & H.R. KROUSE (1995): The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. – Applied Geochemistry 10, S. 161-173

MICHAELIS J. (1987): Hydrogeochemische Modellbetrachtungen zur Kalkauflösung und Entwicklung karbonathaltiger Grundwässer im Göttinger Wald unter spezieller Berücksichtigung der stabilen Isotope des Kohlenstoffs und Schwefels. - Dissertation Universität Göttingen. 128 S.

MICHAELIS, J. (1992): Carbonate rock dissolution unter intermediate system conditions. - In: Matthess, G.; Frimmel, F.H.; Hirsch, P.; Schulz, H.D. & E. Usdowski (Hrsg.), Progress in Hydrochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 167-174

MOOK, W.G.; BOMMERSON, J.C. & W.H. STAVERMAN (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. - Earth and Planetary Science Letters 22, S. 169-176

MOOK, W.G.; KOOPMAN, M.; CARTER, A.F. & C.D. KEELING (1983): Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. I: Results from land stations. - Journal Geophysical Research 88, S. 10915-10933

MOSES, C.O.; NORDSTROM, K.K.; HERMAN, J.S. & A.L. MILLS (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. - Geochimica et Cosmochimica Acta 51, S. 1561-1571

MÜLLER, A. (1983): Fauna und Paläoökologie des marinen Mitteloligozäns der Leipziger Tieflandsbucht (Böhlener Schichten). - Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen, Heft 2, Altenburg, 152 S.

NICHOLSON, R.V. (1994): Iron sulfide oxidation mechanisms: Laboratory studies. - In: Blowes, D.W. & J.L. Jambor (Hrsg.), The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Short Course Handbook, Bd. 22, Waterloo, S. 163-183

NIELSEN, H. (1972): Sulphur isotopes and the formation of evaporite deposits. - UNESCO Earth Sciences 7, S. 91-102

NITZSCHE, H.-M.; GLÄSER, H.-R. & M. SCHRECK (1999): Ergebnisse faseroptischer Temperaturmessungen und Untersuchungen zur Isotopie der Kippengase als Hinweis auf Prozesse im Kippenkörper. - In: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten – Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain. Proceedings zum Workshop, UFZ-Bericht Nr. 25/99, S. 154-161

NIXDORF, B.; KLAPPER, H. & G. PACKROFF (1999): Limnologie und Gewässerchemie geogen-schwefelsaurer Bergbaurestseen und Fließgewässer im Lausitzer Braunkohlerevier. - LENAB-Abschlußbericht (Teilprojekt 3), Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 109 S.

NORDSTROM, D.K. & J.L. MUNOZ (1985): Geochemical Thermodynamics. – Benjamin/Cummings, Menlo Park, California, 465 S.

NOWEL, W.; BÖNISCH, R.; SCHNEIDER, W. & H. SCHULZE (1995): Geologie des Lausitzer Braunkohlereviers. - LAUBAG, LMBV, Senftenberg, Brieske, 104 S.

O'LEARY, M.H. (1981): Carbon isotope fractionation in plants. - Photochemistry 20, S. 553-567

OBERMANN, P.; Van BERK, W.; WISOTZKI, F. & F. REICHEL (1990): Zwischenbericht über die Untersuchungen zu den Auswirkungen der Abraumkippen im Rheinischen Braunkohlenrevier auf die Grundwasserbeschaffenheit (Erster Teilabschnitt). – Unveröffentlichter Bericht, Ruhr-Universität Bochum, 288 S..

OHMOTO, H. & R.O. RYE (1979): Isotopes of sulfure and carbon. - In: Barnes, H.L. (Hrsg.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Wiley, New York, S. 509-567

OHMOTO, H., KAISER, C.J. & K.A. GEER (1990): Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. - In: Herbert, H.K. & S.E. Ho (Hrsg.), Stable isotopes and fluid processes in Mineralisation, University of Western Australia Publications 23, S. 70-120

O'NEIL, J.R. & A.H. TRUESDELL (1991): Oxygen isotope fractionation studies of solute-water interactions. - In: Taylor, H.P., O'Neil, J.R. & I.R. Kaplan (Hrsg.), Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein; The Geochemical Society Special Publication No. 3, San Antonio, Texas, S. 17-25

O'NEIL, J.R.; LOIS, J.R.; REINHARD, E. & R.E. BLAKE (1994): A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. - Israel Journal of Earth-Sciences 43, S. 203-212

O'NEIL. J.R.; CLAYTON, R.N. & T.K. MAYEDA (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. - Journal of Chemical Physics 51, S. 5547-5558

PARK, R. & S. EPSTEIN (1960): Carbon isotope fractionation during photosynthesis. – Geochimica et Cosmochimica Acta 21, S. 110-126

PARKHURST, D.L. (1995): PHREEQEC-A computer program for specification, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculation. - US Geological Survey, Water Resources Report 95-4227, Lakewood, Colorado, 143 S.

PEARSON, F.J. Jr. (1989): Uncertainty analyses of models of ground-water carbonate isotope evolution. - In: Miles, D.L. (Hrsg.), Proceedings of the 6th International Symposium on Water-Rock Interaction, Malvern, U.K., A.A. Balkema, Rotterdam, S. 545-552

PEARSON, F.J. Jr. (1991): Carbonate isotopes. - In: Pearson, F.J. Jr.; Balderer, W.; Loosli, H.H.; Lehmann, B.E.; Matter, A.; Peters, T.; Schassmann, H. & A. Gautschi (Hrsg.), Applied isotope hydrology - A case study in northern Switzerland. Elsevier, Amsterdam, S. 175-237

PEINE, A. (1998): Saure Restseen des Braunkohletagebaus - Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung. - Dissertation Universität Bayreuth, Bayreuther Forum Ökologie Bd. 62, 83 S.

PFLUG, W. (Hrsg.) (1998): Braunkohlentagebau und Rekultivierung. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1068 S.

PIEHL, H.-D. (1985): Klimadaten der Deutschen Demokratischen Republik: Ein Handbuch für die Praxis. - Bd. 5: Luftfeuchte; Meteorologischer Dienst der DDR, Potsdam, 1985

PREIN, A. & R. MULL (1998): Oxygen as a limiting factor for pyrite weathering in the overburden of open pit lignite areas. - In: Geller, W.; Klapper, H. & W. Salomons (Hrsg.), Acidic mining lakes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 237-250

PRICE, F.T. & Y.N. SHIEH (1979): Fractionation of sulfur isotopes during laboratory synthesis of pyrite at low temperatures. - Chemical Geology 27, S. 245-253

QUADE, J.; CERLING, T.E. & J.R. BOWMAN (1989): Systematic variations in the stable carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, USA. - Geological Society of America Bulletin 101, S. 436-454

QUAY, P.D.; EMERSON, S.R.; QUAY, B.M. & A.H. DEVOL (1986): The carbon cycle for lake Washington - A stable isotope study. - Limnology Oceanography 31, S. 596-611

QURESHI, R.M. (1986): The isotopic composition of aqueous sulphate - A laboratory investigation. - Dissertation Universität Waterloo, 353 S.

RAFTER, T.A. (1967): Oxygen isotopic composition of sulphates-part I: A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversation to carbon dioxide for isotope radiation measurement. - New Zealand Journal of Science 10, S. 493-510

REES, C.E. (1973): A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. - Geochimica et Cosmochimica Acta 37, S. 1141-1162

REICHEL, F. (1991): Geologische Verhältnisse sowie geochemisch/mineralogische Veränderungen bei Braunkohlennebengesteinen im Bereich der Tagebaue Garzweiler I und II der Rheinbraun AG. - Unveröffentlichte Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 100 S.

RICHTER, D. (1984): Klimadaten der Deutschen Demokratischen Republik: Ein Handbuch für die Praxis. - Bd. 6: Verdunstung; Meteorologischer Dienst der DDR, Potsdam, 1984

RITCHIE, A.I.M. (1994): Sulfide oxidation mechanisms: Controls and rates of oxygen transport. - In: Blowes, D.W. & J.L. Jambor (Hrsg.), The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes. Short Course Handbook, Bd. 22, Waterloo, S. 201-246

SAKAI, H. & H.R. KROUSE (1971): Elimination of memory effects in $^{18}O/^{16}O$ determination in sulphates. - Earth and Planetary Science Letters 11, S. 369-373

SALOMONS, W. & W.G. MOOK (1986): Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. - In: Fritz, P. & J.C. Fontes (Hrsg.), Handbook of Environmental Geochemistry, Bd. 2: The Terrestrial Environment-B. Elsevier, New York, S. 239-269

SASAKI, K.; TSUNEKAWA, M.; OHTSUKA, T. & H. KONNO (1998): The role of sulfur-oxidizing bacteria Thiobacillus thiooxidans in pyrite weathering. - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 133, S. 269-278

SAVIN, S.M. & S. EPSTEIN (1970): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. - Geochimica et Cosmochimica Acta 34, S. 25-42

SAXENA, R.K. (1996): Estimation of lake evaporation from a shallow lake in Central Sweden by oxygen-18. - Hydrological Processes 10, S. 1273-1281

SCHAEFER, K.W. & E. USDOWSKI (1992): Application of stable carbon and sulfur isotope models to the development of groundwater in a limestone-dolomite-anhydrite-gypsum area. - In: Matthess, G.; Frimmel, F.H.; Hirsch, P.; Schulz, H.D. & E. Usdowski (Hrsg.), Progress in Hydrochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 157-163

SCHIDLOWSKI, M.; HAYES, J.M. & I.R. KAPLAN (1983): Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. - In: Schopf, J.W. (Hrsg.), Earth's earliest biosphere: its origin and evolution, Princeton University Press, Princeton, S. 149-186

SCHINDLER, D.W. & S.K. HOLMGREN (1971): Primary production and phytoplankton in the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario, and other low carbonate waters and a liquid scintillation method for determining ^{14}C activity in photosynthesis. - Journal of the Fisheries Research Board of Canada 28, S. 189

SHAKUR, M.A. (1982): $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ variations in terrestrial sulfates. - Dissertation, Department of Physics, Univeristy of Calgary, 229 S.

SMITH, J.W. & B.D. BATTS (1974): The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. - Geochimica et Cosmochimica Acta 38, S. 121-133

SOFER, Z. & J.R. GAT (1975): The isotopic composition of evaporating brines: effect on the isotopic activity ratio in saline solutions. - Earth and Planetary Science Letters 26, S. 179-186

STOLPER, E. & S. EPSTEIN (1991): An experimental study of oxygen isotope partitioning between silica glass and CO_2 vapor. - Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein; The Geochemical Society Special Publication No. 3, San Antonio, Texas, S. 35-51

STRAUSS, H. (1997): The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. – Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology 132, S. 97-118

STUMM, W. & J.J. MORGAN (1981): Aquatic Chemistry. - 2. Aufl. John Wiley & Sons, New York, 780 S.

SWART, P.K.; BURNS, S.J. & J.J. LEDER (1991): Fractionation of stable isotopes of C and O in CO_2 during the reaction of calcit with phosphoric acid as a function of temperature and technique. - Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 86, S. 89-96

TAYLOR, B.E. & M.C. WHEELER (1994): Sulfur- and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage in the Western United States. - In: Alpers, C.N. & D.W. Blowes (Hrsg.), Environmental geochemistry of sulfide oxidation, American Chemical Society Symposium Series 550, Washington D.C., S. 481-514

TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C. & D.K. NORDSTROM (1984): Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. - Nature 308, S. 538-541

TORAN, L. & R.F. HARRIS (1989): Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. - Geochimica et Cosmochimica Acta 53, S. 2341-2348

TRETTIN, R.; FREYER, K.; STRAUCH, G.; TREUTLER, H.C. & W. GLÄßER (1999): Isotopenuntersuchungen zur Wechselwirkung von Grund- und Oberflächenwasser in der Entstehungsphase von Bergbaurestseen.- Grundwasser 1/99, S. 3-10

VAN STEMPVOORT, D.R. & H.R. KROUSE (1994): Controls of $\delta^{18}O$ in sulfate. Review of experimental data and application to specific environments. - In: Alpers, C.N. & D.W. Blowes (Hrsg.), Environmental geochemistry of sulfide oxidation, American Chemical Society Symposium Series 550, Washington D.C., S. 447-480

VEIT, U.; PETZOLD, P. & H.-D. PIEHL (1987): Klimadaten der Deutschen Demokratischen Republik: Ein Handbuch für die Praxis. - Bd. 14: Klimatologische Normalwerte 1951/80; Meteorologischer Dienst der DDR, Potsdam, 1987

VEIZER, J. & J. HOEFS (1976): The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. - Geochimica et Cosmochimica Acta 40, S. 1387-1395

VOGEL, J.C. (1993): Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. - In: Ehleringer, J.R.; Hall, A.E. & G.D. Faquhar (Hrsg.), Stable isotopes and Plant Carbon-Water Relations, Academic Press, San Diego, California, S. 29-38

VOGEL, J.C.; GROOTES, P.M. & W.G. MOOK (1970): Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. - Zeitschrift Physik 230, S. 255-258

VULPIUS, R. & K.-H. NEUBERT (1982): Zur Verteilung und Genese des Schwefels in den Braunkohlen des 2. Lausitzer Flözhorizontes. - Neue Bergbautechnik 12/11, S. 653-658

WACHNIEW, P. & K. RÓZANSKI (1997): Carbon budget of a mid-latitude, groundwater-controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling. - Geochimica et Cosmochimica Acta 61, S. 2453-2465

WANG, Q. & J.W. MORSE (1996): Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. - Marine Chemistry 52, S. 99-121

WERNER, F. (1999): Modellgestützte Untersuchungen zur Genese der Wasserbeschaffenheit in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus. - Dissertation Universität Leipzig, Proceedings des DGFZ e.V., Heft 14, 124 S.

WETZEL, R.G. (1983): Limnology. - Saunders Company, 2. Auflage, 767 S.

WHITICAR, M.J. (1996): Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. - International Journal of Coal Geology 32, S. 919-215

WIESER, T. (1999). Das GeoInformationsSystem Cospuden. - In: Prozesse und Stoffströme in Kippensedimenten - Tagebaue Zwenkau, Cospuden und Espenhain. Proceedings zum Workshop, UFZ-Bericht Nr. 25/99, S. 172-181

WIGLEY, T.M.L.; PLUMMER, L.N. & F.J. PEARSON Jr. (1978): Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. - Geochimica et Cosmochimica Acta 42, S. 1117-1139

WILKIN, R.T. & H.L. BARNES (1996): Pyrite formation by reaction of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. - Geochimica et Cosmochimica Acta 60, S. 4167-4179

WISOTZKI, F. (1994): Untersuchung zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenrevieres und deren Auswirkung auf die Chemie des Grundwassers. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 58, Essen 1994, 158 S.

YAPP, C.J. (1987): Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites (α-FeOOH) and the determination of paleotemperatures. - Geochimica et Cosmochimica Acta 51, S. 355-364

YAPP, C.J. (1997): An assessment of isotopic equilibrium in goethites from a bog iron deposit and a lateritic regolith. - Chemical Geology 135, S. 159-171

YEHDEGHO, B.; ROZANSKI, K.; ZOJER, H. & W. STICHLER (1997): Interaction of dredging lakes with the adjecent groundwater field: an isotope study. - Journal of Hydrology 192, S. 247-270

ZIMMERMANN, U. & D. EHHALT (1970): Stable isotopes in the study of the water balance of Lake Neusiedl, Austria. - In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, S. 129-138

ZIMMERMANN, U. (1979): Determination by stable isotopes of underground inflow and outflow and evaporation of young artificial groundwater lakes. - In: Isotopes in Lake Studies, IAEA; Wien, S. 87-94

ZIMMERMANN, U.; MÜNNICH, K.O. & W. ROETHER (1967): Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. - Geophysical Monograph Series 11, American Geophysical Union, S. 109-120

A Anhang

A	Anhang	A-I
A.1	Isotopen- und hydrochemische Daten Tagebaurestsee Cospuden	A-II
A.2	Isotopendaten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet Cospuden	A-III
A.3	Hydrochemische Daten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet Cospuden	A-V
A.4	Isotopendaten Tagebaurestsee 111	A-VII
A.5	Hydrochemische Daten Tagebaurestsee 111	A-VIII
A.6	Isotopendaten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet TRS 111	A-VIII
A.7	Hydrochemische Daten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet TRS 111	A-IX
A.8	Hydrochemische und Isotopendaten von Oberflächenwasserproben der Förderbrückenkippe des aktiven Tagebaus Zwenkau	A-IX
A.9	Hydrochemische und Isotopendaten der Porenwässer aus den Sedimentkernen des Cospudener Sees	A-X
A.10	$\delta^{34}S$-Werte von schwefelhaltigen Mineralphasen der Kippe Cospuden/Zwenkau	A-X
A.11	Tiefenbezogene Seewasservolumenverteilung im TRS 111	A-X

A.1 Isotopen- und hydrochemische Daten Tagebaurestsee Cospuden

Tiefe	$\delta^{18}O(H_2O)$‰ (VSMOW)	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW)	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$‰ (CDT)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$‰ (VSMOW)	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB)
Südbecken Oktober 1997					
0	-6,9	-51,0	-9,4	1,0	-9,6
7	-6,8	-49,2	-9,4	1,3	-10,8
13	-6,9	-50,8	-9,4	1,0	-10,6
15	-7,1	-51,3	-9,1	1,7	-10,4
17	-7,3	-53,3	-9,2	1,0	-13,3
20	-7,2	-53,3	-9,1	1,4	-13,2
21	-7,1	-51,5	-9,1	2,4	-13,0
22	-7,3	-52,9	-9,6	2,1	-16,7
Hauptbecken Oktober 1997					
0	-6,8	-49,8	-9,4	1,5	-9,2
5	-6,8	-50,2	-9,5	0,6	-11,0
10	-6,8	-49,1	-9,5	0,4	-8,2
13	-6,8	-50,0	-9,3	0,2	-9,2
15	-7,1	-51,6	-9,0	0,2	-11,8
17	-7,2	-51,1	-8,8	0,7	-12,1
20	-7,1	-50,8	-8,9	1,1	-11,2
25	-7,1	-51,6	-8,9	1,4	-10,0
29	-7,1	-51,2	-8,9	1,8	-9,8
Südbecken Juli 1998					
0	-7,1	-51,1	-6,1	1,3	-8,2
6	-7,1	-54,7	-6,2	1,1	-6,5
14	-7,1	-52,6	-9,5	0,8	-6,4
24	-7,2	-54,5	-10,0	0,6	-8,2
28	-7,1	-54,5	-9,8	0,2	-7,8
Hauptbecken Juli 1998					
0	-7,0	-51,1	-6,3	3,1	-7,2
10	-7,2	-50,1	-8,1	1,7	-16,6
20	-7,1	-51,7	-9,4	2,3	-8,7
30	-7,0	-53,4	-9,6	1,8	-8,7
38	-7,1	-51,8	-9,5	1,4	-7,5

Tiefe	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	Fe_{ges} mg/l
Südbecken Oktober 1997								
0	5,46	2,02	63,9	1091	12,2	81,4	306	0,5
7	5,5	2,02	63,9	1101	12,2	81	303	0,4
13	5,39	2,01	64,1	1102	12,2	81,3	305	0,9
15	5,46	2,07	62,6	1129	12,2	82,5	307	0,8
17	4,85	2,08	61,3	1137	12,2	83,8	309	1,9
20	4,33	2,09	60,9	1148	12,2	83,2	307	2,9
21	3,89	2,16	62,8	1301	12,2	84,1	309	32,6
22	3,93	2,4	63,3	1357	12,2	87	306	57,6
Hauptbecken Oktober 1997								
0	5,56	2,03	63,1	1142	12,2	81,1	307	0,1
5	5,54	2,02	62,8	1127	12,2	81	306	0,1
10	5,53	2,02	62,5	1114	12,2	80,5	303	0,1
13	5,54	2,02	63,2	1102	12,2	80,6	306	0,2
15	5,53	2,06	61,9	1135	12,2	83,2	317	0,2
17	5,53	2,07	62,1	1134	12,2	83,4	317	0,1
20	5,42	2,08	62	1136	12,2	84,1	321	0,1
25	5,49	2,08	62,2	1143	12,2	84,1	321	0,2
29	6,2	2,08	62,2	1141	18,3	83,5	319	0,1
Südbecken Juli 1998								
0	7,8	1,86	60,2	978	105,5	72,2	343	<0,05
6	7,5	1,88	58	980	103,7	72,4	350	<0,05
14	6,7	1,91	66	1000	36,6	81,3	309	<0,05
24	6,3	1,9	66,2	1002	32,3	83,2	311	<0,05
28	6,2	1,91	55,5	962	29,9	71,2	308	0,929
Hauptbecken Juli 1998								
0	8,1	1,88	52,3	962	95,8	63,8	347	<0,05
10	7,3	1,92	63,7	983	61,6	77,4	326	<0,05
20	6,5	1,9	63,7	992	31,1	80,3	315	<0,05
30	6,4	1,9	65,8	998	28,1	82,3	318	<0,05
38	6,4	1,9	64,8	999	28,7	80,9	315	<0,05

A.2 Isotopendaten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet Cospuden

Meßstelle	Datum	$\delta^{18}O(H_2O)$‰ (VSMOW)	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW)	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$‰ (CDT)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$‰ (VSMOW)	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB)
Meßstellen Absetzerkippe						
KA-1	11.03.97	-9,2	-64,1	-13,0	-1,3	-14,1
KA-1	02.12.97	-9,2	-65,3	-15,1	n.b.	n.b.
KA-1	18.03.98	-9,3	-65,3	-13,5	0,2	-14,5
KA-1	25.07.98	-9,0	-64,9	-14,5	-0,9	-13,1
KA-2	11.03.97	-9,2	-64,4	-10,6	-0,1	n.b.
KA-2	04.12.97	-9,4	-65,9	-13,8	n.b.	n.b.
KA-2	24.03.98	-9,4	-66,7	-11,3	0,1	-15,0
KA-2	05.08.98	-9,3	-64,4	-13,4	0,4	-14,5
KA-3	11.06.97	-9,0	-63,4	-5,5	-2,2	-15,6
KA-4	16.06.97	-8,7	-62,6	n.b.	-2,0	-3,8
KA-5	18.06.97	-9,2	-63,0	-7,2	-0,7	-11,2
KA-6	18.06.97	-8,9	-62,3	-6,3	3,5	-16,0
KA-7	20.06.97	-9,0	-63,5	-12,9	5,0	-12,2
KA-8	23.06.97	-8,8	-59,4	-3,8	3,1	-11,1
KA-9	24.06.97	-9,2	-62,7	-2,2	5,2	-20,2
Meßstellen Förderbrückenkippe						
KF-1	24.03.97	-9,1	-63,6	-12,2	0,4	n.b.
KF-1	16.03.98	-9,2	-63,3	-11,2	0,5	-6,7
KF-1	24.07.98	-9,1	-64,3	-12,1	0,8	-15,2
KF-2	10.03.97	-8,6	-59,7	-19,1	0,3	n.b.
KF-2	08.12.97	-8,5	-58,8	-22,0	n.b.	n.b.
KF-2	18.03.98	-8,5	-60,0	-20,2	-2,0	-11,4
KF-2	24.07.98	-8,1	-58,5	-23,0	-2,3	-8,5
KF-2	14.02.99	-8,1	-61,2	n.b.	n.b.	n.b.
KF-3	13.03.97	-8,9	-61,1	-7,4	0,3	-8,6
KF-3	04.12.97	-9,0	-66,3	-7,7	n.b.	n.b.
KF-3	16.03.98	-9,0	-61,4	-6,9	1,1	-10,5
KF-3	05.08.98	-8,8	-60,8	-8,3	1,2	-9,1
KF-4	01.12.97	-8,3	-59,6	-11,5	n.b.	n.b.
KF-4	24.03.98	-8,4	-59,2	-12,5	n.b.	-5,5
KF-4	05.08.98	-8,2	-61,9	-14,6	-2,0	-5,5
KF-5	10.06.97	-9,2	-63,2	0,3	2,6	-15,6
KF-6	17.06.97	-9,0	-62,1	-18,2	-0,5	-6,2
KF-7	17.06.97	-9,3	-64,1	-18,0	-0,6	-5,6
KF-8	20.06.97	-9,2	-63,8	-9,6	3,5	-14,2
KF-9	03.12.97	n.b.	n.b.	-23,9	-4,1	n.b.
KF10	03.04.97	-8,2	-59,6	-22,0	n.b.	n.b.
KF10	27.06.97	-8,2	-59,7	-23,2	n.b.	n.b.
KF10	28.10.97	-8,2	-59,9	-20,1	-3,3	n.b.
KF10	22.12.97	-8,3	-60,0	-19,9	-1,0	n.b.
KF10	11.05.98	-8,1	-63,1	-21,6	-1,9	n.b.
KF11	03.04.97	-8,2	-59,7	-21,7	-2,2	n.b.
KF11	27.06.97	-8,3	-59,5	-23,1	n.b.	n.b.
KF11	28.10.97	-8,3	-60,2	-19,3	-2,2	n.b.
KF11	22.12.97	-8,3	-60,1	-19,9	-2,4	n.b.
KF11	11.05.98	-8,1	-65,9	-20,6	-1,0	n.b.
KF12	03.04.97	-8,2	-60,6	-22,0	n.b.	n.b.
KF12	27.06.97	-8,2	-59,6	-23,1	n.b.	n.b.
KF12	28.10.97	-8,3	-61,2	-19,6	-0,7	n.b.
KF12	22.12.97	-8,4	-59,1	-19,9	-2,0	n.b.
KF12	11.05.98	-8,2	-59,9	-20,4	-2,2	n.b.
KF13	03.04.97	-8,2	-61,2	-21,8	-2,1	n.b.
KF13	27.06.97	-8,2	-60,4	-23,2	n.b.	n.b.
KF13	28.10.97	-8,3	-60,6	-19,1	-2,3	n.b.
KF13	22.12.97	-8,3	-59,2	-20,7	-3,0	n.b.
KF13	11.05.98	-8,1	-60,4	-20,5	-0,9	n.b.
Meßstellen quartäre Grundwasserleiter						
Q-1	24.03.97	-9,3	-62,6	3,6	6,0	-14,4
Q-1	17.03.98	-9,2	-62,0	3,4	6,4	-14,9
Q-1	25.07.98	-8,8	-62,3	2,6	5,2	-15,2
Q-2	17.03.97	-8,6	-58,7	0,4	4,6	n.b.
Q-2	23.03.98	-8,8	-60,2	0,8	5,1	-15,3
Q-2	20.07.98	-8,7	-60,8	1,4	4,5	-15,1

Meßstelle	Datum	$\delta^{18}O(H_2O)$‰ (VSMOW)	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW)	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$‰ (CDT)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$‰ (VSMOW)	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB)
Q-3	17.03.97	-8,7	-60,1	1,2	5,2	-16,5
Q-3	02.12.97	-8,9	-65,5	1,3	n.b.	n.b.
Q-3	20.03.98	-8,9	-60,0	1,4	5,9	-14,3
Q-3	20.07.98	-8,4	-59,6	5,1	5,8	-16,5
Q-4	17.03.97	-8,9	-59,5	2,0	6,7	-18,2
Q-4	20.03.98	-9,1	-61,1	2,4	6,8	-18,2
Q-4	20.07.98	-8,9	-60,8	1,9	6,5	-16,0
Q-5	23.03.98	-8,9	-60,8	3,7	6,1	-17,3
Q-5	20.07.98	-8,7	-61,3	4,0	5,7	-17,4
Q-5	18.03.97	-8,7	-58,6	3,6	5,9	-18,1
Q-6	18.03.97	-8,6	-58,4	3,8	7,0	n.b.
Q-6	01.12.97	-8,6	-65,5	3,2	n.b.	n.b.
Q-6	24.03.98	-8,5	-58,8	4,8	7,8	-16,9
Q-6	20.07.98	-8,5	-60,8	4,5	6,8	-15,9
Q-7	03.12.97	-9,4	-64,2	4,0	n.b.	n.b.
Q-7	17.03.98	-9,4	-63,9	4,7	3,2	-7,2
Q-7	20.07.98	-9,2	-63,9	3,7	2,9	-13,8
Q-8	17.03.97	-9,0	-60,3	1,2	n.b.	n.b.
Q-8	24.03.98	-8,9	-61,0	3,1	6,1	-14,7
Q-8	20.07.98	-8,8	-62,1	2,2	6,3	-15,1
Meßstellen tertiäre Grundwasserleiter						
T-1	14.03.97	-9,4	-63,5	12,1	8,6	n.b.
T-1	03.12.97	-9,4	-64,0	13,2	n.b.	n.b.
T-1	17.03.98	-9,4	-64,2	14,3	11,3	-14,3
T-1	27.07.98	-9,2	-64,5	16,1	10,8	-14,4
T-2	24.03.97	-9,0	-61,7	2,3	n.b.	-14,6
T-2	17.03.98	-9,1	-62,5	3,4	9,3	-14,3
T-2	25.07.98	-8,9	-64,4	-4,7	3,8	-14,4
T-3	18.03.97	-9,3	-65,0	3,2	7,8	-13,7
T-3	23.03.98	-9,3	-64,5	1,7	5,5	-13,7
T-3	21.07.98	-9,1	-63,3	0,1	4,2	-14,8
T-4	18.03.97	-8,8	-60,7	7,1	8,8	-15,2
T-4	26.03.97	-8,5	-60,9	6,8	n.b.	n.b.
T-4	27.03.97	-8,5	-60,7	6,7	n.b.	n.b.
T-4	01.12.97	-8,8	-66,7	5,6	n.b.	n.b.
T-4	24.03.98	-8,8	-63,3	6,4	8,8	-15,4
T-4	21.07.98	-8,6	-60,3	6,3	6,3	-15,4
T-5	14.03.97	-9,3	-64,0	-1,0	2,7	-10,1
T-5	05.12.97	-9,5	-64,7	-1,6	n.b.	n.b.
T-5	17.03.98	-9,5	-64,2	0,2	1,6	-8,2
T-5	27.07.98	-9,3	-65,7	-0,1	1,9	-8,0
T-6	14.03.97	-9,4	-64,6	4,0	5,4	-13,1
T-6	17.03.98	-9,5	-65,1	-2,0	-2,0	-11,9
T-6	27.07.98	-9,3	-64,6	-2,9	-2,7	-13,3
Böschungszuläufe Cospudener See						
B-1	02.04.97	-6,4	-49,9	-1,2	n.b.	-4,3
B-2	02.04.97	-8,7	-60,6	-0,7	n.b.	-5,7
B-3	02.04.97	-9,0	-61,9	0,2	n.b.	-7,7
B-4	02.04.97	-8,9	-60,6	-0,9	n.b.	-13,0
B-5	02.04.97	-9,2	-62,8	-1,4	n.b.	-9,9

A.3 Hydrochemische Daten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet Cospuden

Meßstelle	Datum	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	Fe_{ges} mg/l	DOC mg/l
Meßstellen Absetzerkippe										
KA-1	11.03.97	6,18	4,02	112	2169	738	245	680	42	n.b.
KA-1	02.12.97	6,15	4,10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KA-1	18.03.98	6,15	4,01	138	2112	792	258	708	54	8,8
KA-1	25.07.98	6,23	3,78	137	1783	808	285	586	54	7,3
KA-2	11.03.97	6,41	3,86	82	1949	769	188	760	2	n.b.
KA-2	04.12.97	6,43	3,96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KA-2	24.03.98	6,43	3,82	144	1303	1049	190	460	6	6,7
KA-2	05.08.98	6,38	3,60	176	1936	848	195	766	5	5,3
KA-3	11.06.97	5,99	3,52	65	1914	488	162	552	109	26,5
KA-4	16.06.97	5,89	4,34	59	3008	458	245	478	914	19,6
KA-5	18.06.97	6,4	3,73	72	1694	702	196	633	95	8,5
KA-6	18.06.97	6,37	3,73	75	1659	885	188	608	96	10,1
KA-7	20.06.97	6,38	3,34	64	1296	659	134	588	11	6,4
KA-8	23.06.97	6,66	3,01	59	1060	793	109	569	38	3,8
KA-9	24.06.97	5,63	1,42	73	598	79	50	186	1	4,9
Meßstellen Förderbrückenkippe										
KF-1	24.03.97	5,27	5,12	63	4631	165	348	473	790	n.b.
KF-1	16.03.98	5,27	4,71	64	3955	153	317	462	716	9,1
KF-1	24.07.98	5,39	4,43	64	3226	174	309	415	666	6,3
KF-2	10.03.97	6,65	4,19	60	2414	744	257	587	110	n.b.
KF-2	08.12.97	6,28	4,30	71	2278	n.b.	302	631	n.b.	n.b.
KF-2	18.03.98	6,21	4,22	72	2249	1029	295	617	131	7,1
KF-2	24.07.98	6,24	3,96	76	2022	1064	320	558	142	5,6
KF-3	13.03.97	6,58	3,26	25	1591	683	139	661	5	n.b.
KF-3	04.12.97	6,44	3,20	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF-3	16.03.98	6,43	3,08	24	1602	610	138	640	4	4,5
KF-3	05.08.98	6,5	2,77	21	1573	650	132	629	<0,02	5,0
KF-4	01.12.97	6,38	4,44	85	2405	n.b.	366	576	n.b.	n.b.
KF-4	24.03.98	6,4	4,20	81	2437	1061	369	570	85	n.b.
KF-4	05.08.98	6,37	3,93	88	2575	799	384	609	76	8,9
KF-5	10.06.97	6,43	3,57	194	1510	720	141	579	11	7,8
KF-6	17.06.97	6,43	4,64	59	2845	817	347	610	281	3,5
KF-7	17.06.97	6,58	3,26	49	1576	702	141	610	4	4,1
KF-8	20.06.97	6,37	3,45	78	1478	763	173	588	9	6,5
KF-9	03.12.97	5,93	6,02	n.b.	4790	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF10	03.04.97	4,21	6,49	29	6260	0	298	450	1892	31,6
KF10	27.06.97	4,19	6,60	59	4881	0	283	432	1841	n.b.
KF10	28.10.97	4,34	6,42	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF10	22.12.97	4,41	6,38	49	5044	0	276	418	1712	
KF10	11.05.98	4,25	5,99	38	4973	0	248	398	1577	33,7
KF11	03.04.97	4,14	6,67	23	7427	0	271	448	1908	36,6
KF11	27.06.97	4,13	6,60	61	5397	0	245	427	1897	n.b.
KF11	28.10.97	4,24	6,33	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF11	22.12.97	4,61	6,33	52	5341	0	243	416	1787	n.b.
KF11	11.05.98	4,23	5,98	39	4690	0	228	407	1646	37,1
KF12	03.04.97	4,27	6,69	32	7219	0	271	446	1912	36,0
KF12	27.06.97	4,25	6,60	61	5494	0	250	433	1912	n.b.
KF12	28.10.97	4,32	6,33	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF12	22.12.97	4,43	6,28	46	5504	0	242	412	1744	n.b.
KF12	11.05.98	4,27	5,88	40	5110	0	221	395	1594	37,4
KF13	03.04.97	4,24	6,73	32	7781	0	266	434	1902	36,4
KF13	27.06.97	4,24	6,60	61	5332	0	246	433	1916	n.b.
KF13	28.10.97	4,37	6,42	n.b.	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
KF13	22.12.97	4,49	6,31	46	5666	0	241	411	1746	n.b.
KF13	11.05.98	4,26	5,98	40	5006	0	227	408	1635	37,7
Meßstellen quartäre Grundwasserleiter										
Q-1	24.03.97	6,71	0,87	50	233	116	26	87	<0,02	n.b.
Q-1	17.03.98	6,67	1,11	72	338	131	31	136	<0,02	n.b.
Q-1	25.07.98	6,77	1,01	71	316	156	32	137	<0,05	n.b.
Q-2	17.03.97	5,65	1,59	53	751	61	54	196	21	n.b.
Q-2	23.03.98	5,75	1,41	51	607	62	43	174	14	n.b.
Q-2	20.07.98	5,82	1,29	61	631	65	49	176	12	n.b.
Q-3	17.03.97	6,7	1,84	48	868	189	61	273	14	n.b.

Meßstelle	Datum	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	Fe_{ges} mg/l	DOC mg/l
Q-3	02.12.97	6,19	1,73	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Q-3	20.03.98	6,29	1,55	49	742	131	57	239	13	n.b.
Q-3	20.07.98	6,67	1,16	69	420	191	41	159	8	n.b.
Q-4	17.03.97	6,22	2,46	55	1216	317	92	447	<0,05	n.b.
Q-4	20.03.98	6,36	2,37	58	1241	362	90	527	<0,05	n.b.
Q-4	20.07.98	6,54	2,01	72	1108	317	84	452	<0,05	n.b.
Q5	23.03.98	6,5	1,14	48	291	167	29	102	15	n.b.
Q5	20.07.98	6,49	1,07	67	354	170	35	125	14	n.b.
Q-5	18.03.97	6,3	1,16	54	425	159	39	127	16	n.b.
Q-6	18.03.97	6,49	0,97	53	331	85	32	101	10	n.b.
Q-6	01.12.97	6,54	1,04	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Q-6	24.03.98	6,63	1,06	44	202	234	24	90	9	n.b.
Q-6	20.07.98	6,61	0,91	68	316	168	36	118	7	n.b.
Q-7	03.12.97	6,16	1,49	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Q-7	17.03.98	6,29	1,50	72	666	64	56	254	<0,05	n.b.
Q-7	20.07.98	6,27	1,40	73	608	71	56	239	<0,05	n.b.
Q-8	17.03.97	6,25	1,00	54	325	122	32	102	2	n.b.
Q-8	24.03.98	6,56	1,10	69	366	211	37	125	3	n.b.
Q-8	20.07.98	6,57	1,04	72	326	133	36	120	3	n.b.
Meßstellen tertiäre Grundwasserleiter										
T-1	14.03.97	7,22	1,00	34	130	378	20	119	<0,05	n.b.
T-1	03.12.97	6,93	0,75	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T-1	17.03.98	6,97	0,81	30	95	381	20	112	<0,05	n.b.
T-1	27.07.98	7,06	0,74	28	97	377	20	112	<0,05	n.b.
T-2	24.03.97	7,08	0,62	25	64	281	20	71	<0,05	n.b.
T-2	17.03.98	7,15	0,67	29	87	279	21	79	<0,05	n.b.
T-2	25.07.98	7,16	0,59	26	77	287	22	77	<0,05	n.b.
T-3	18.03.97	7,07	1,08	46	235	397	34	143	1	n.b.
T-3	23.03.98	7,08	1,23	56	306	331	38	163	1	n.b.
T-3	21.07.98	7,1	1,10	63	367	340	44	184	1	n.b.
T-4	18.03.97	7,2	1,12	72	264	275	37	136	<0,05	n.b.
T-4	26.03.97	7,19	1,18	81	316	232	46	161	1	n.b.
T-4	27.03.97	7,2	1,18	81	315	n.b.	46	157	<0,05	n.b.
T-4	01.12.97	7,13	1,13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.
T-4	24.03.98	7,14	1,07	68	246	345	34	136	<0,05	n.b.
T-4	21.07.98	7,11	0,94	74	264	253	36	137	1	n.b.
T-5	14.03.97	7,15	2,12	74	947	220	83	354	1	n.b.
T-5	05.12.97	7,12	1,96	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T-5	17.03.98	7,16	1,89	75	855	212	76	313	3	n.b.
T-5	27.07.98	7,2	1,76	76	847	210	83	325	3	n.b.
T-6	14.03.97	7,35	1,56	74	621	195	52	255	<0,05	n.b.
T-6	17.03.98	7,25	2,83	74	1638	162	117	585	1	n.b.
T-6	27.07.98	7,3	2,95	77	1701	159	140	595	<0,05	n.b.
Böschungszuläufe Cospudener See										
B-1	02.04.97	4,97	1,55	30	780	n.b.	57	186	<0,05	n.b.
B-2	02.04.97	7,46	1,07	44	415	61	32	118	<0,05	n.b.
B-3	02.04.97	7,14	1,07	44	367	107	38	110	2	n.b.
B-4	02.04.97	5,44	1,00	64	398	18	37	95	<0,05	n.b.
B-5	02.04.97	6,23	1,04	66	345	73	30	111	5	n.b.

A.4 Isotopendaten Tagebaurestsee 111

Tiefe (m)	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) August 96	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) November 96	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) Mai 97	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) September 97	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) Dezember 97
0	-2,6	-3,1	-3,2	-2,4	-3,0
1	n.b.	-3,1	-3,2	-2,5	-3,0
2	-2,6	-3,1	-3,2	-2,3	-2,9
3	n.b.	-3,0	-3,6	-2,5	-3,0
4	-3,3	-3,1	-3,7	-3,6	-3,0
5	n.b.	-3,1	-3,7	-3,7	-3,1
6	-4,1	-3,1	-4,0	-3,9	-3,1
7	-4,2	-3,4	-4,6	-4,2	-3,7
8	-4,3	-4,4	-4,9	-4,7	-4,6
9	-4,7	-4,7	-4,9	-4,8	-4,8
9,8	-4,7	-4,8	-4,9	-4,9	-4,9

Tiefe (m)	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) April 98	$\delta^{18}O(H_2O)$ ‰ (VSMOW) Juli 98	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW) Dezember 97	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW) April 98	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW) Juli 98
0	-3,4	-2,5	-33,9	-36,3	-31,7
1	-3,4	-2,4	-34,2	-36,1	-31,5
2	-3,4	-2,4	-33,1	-35,6	-32,2
3	-3,4	-2,9	-34,3	-36,1	-35,3
4	-3,4	-3,4	-33,9	-35,4	-37,2
5	-3,5	-3,4	-33,7	-37,1	-37,9
6	-3,4	-3,4	-33,8	-36,7	-38,1
7	-3,4	-3,6	-38,3	-37,1	-37,3
8	-4,1	-4,0	-40,9	-38,6	-40,2
9	-4,8	-4,6	-43,2	-43,1	-43,6
9,8	-4,8	-4,7	-43,4	-42,6	-42,8

Tiefe (m)	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT) November 96	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT) Mai 97	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT) Dezember 97	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT) Juli 98	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ ‰ (VSMOW) November 96
0	4,0	3,3	3,2	3,6	-1,8
1	3,9	3,6	3,1	3,4	-1,9
2	4,0	3,5	3,3	3,5	-2,0
3	3,9	3,6	3,3	3,4	-1,5
4	3,8	3,5	3,4	3,6	-1,5
5	3,9	3,4	3,4	3,7	-1,3
6	4,0	3,6	3,3	3,5	-1,0
7	4,2	4,2	4,8	3,9	-0,9
8	4,7	4,6	5,0	4,4	-1,4
9	5,0	4,9	5,4	4,8	-1,6
9,8	5,2	4,9	5,4	5,3	-0,7

Tiefe (m)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ ‰ (VSMOW) Mai 97	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ ‰ (VSMOW) Juli 98	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB) September 97	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB) April 98	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB) Juli 98
0	-1,9	-1,7	-10,9	-6,0	-8,9
1	-1,6	-1,5	n.b.	-8,0	-8,4
2	-1,1	-2,2	-12,5	-6,6	-8,5
3	-1,0	-1,4	-8,9	-6,7	-8,3
4	-1,2	-1,7	-15,4	-6,8	-8,2
5	-1,1	-2,4	-15,8	-4,1	-8,6
6	-0,8	-1,6	-14,9	-7,1	-9,4
7	-0,7	-2,3	-17,7	-8,4	-12,1
8	-1,0	-2,1	-19,8	-10,5	-14,9
9	-1,6	-2,0	-20,8	-19,5	-14,3
9,8	-1,2	-2,4	-20,7	-22,0	-17,7

A.5 Hydrochemische Daten Tagebaurestsee 111

Tiefe (m)	pH	el. Leitf.	Cl⁻ mg/l	SO_4^{2-} mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	Fe_{ges} mg/l	Al^{3+} mg/l
Dezember 97									
0	2,73	2,94	12	1229	0	29	207	141	38
1	2,63	2,93	11	1123	0	28	203	141	37
2	2,62	2,93	11	1106	0	30	206	145	41
3	2,62	2,93	11	1085	0	28	205	143	37
4	2,62	2,92	11	1044	0	27	202	150	38
5	2,63	2,92	11	1159	0	32	200	172	45
6	2,62	2,91	11	1173	0	33	198	183	43
7	2,73	2,85	11	1222	0	35	205	219	45
8	2,78	3,15	11	1476	0	37	232	336	59
9	3,01	3,13	12	1541	0	32	246	408	47
9,8	3,68	2,98	12	1722	0	32	247	448	44
Juli 98									
0	2,58	2,64	8	1113	0	27	207	154	35
1	2,57	2,65	8	1123	0	27	212	148	35
2	2,57	2,65	7	1065	0	26	200	140	33
3	2,56	2,65	7	1084	0	26	206	147	35
4	2,55	2,66	7	1097	0	27	208	153	35
5	2,54	2,71	8	1161	0	27	209	161	36
6	2,54	2,72	8	1186	0	27	209	160	36
7	2,59	2,7	8	1231	0	27	211	178	35
8	2,62	2,89	7	1307	0	29	227	263	41
9	2,87	3,11	8	1559	0	31	233	413	47
9,8	3,25	2,95	8	2006	0	31	242	521	39

A.6 Isotopendaten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet TRS 111

Meßstelle	Datum	$\delta^{18}O(H_2O)$‰ (VSMOW)	$\delta^{2}H(H_2O)$ ‰ (VSMOW)	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$‰ (CDT)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$‰ (VSMOW)	$\delta^{13}C(DIC)$ ‰ (PDB)
Grundwassermeßstellen und Böschungszuläufe gewachsene Grundwasserleiter						
B-1	01.04.98	-9,3	-63,6	-9,2	-0,3	-16,6
B-1	30.06.98	-8,8	-62,8	-8,3	-0,7	-14,7
P-1	06.08.98	-9,3	-64,7	0,5	4,1	-9,8
P-1	06.10.98	-9,4	-64,0	0,7	5,2	-12,6
P-3	06.08.98	-9,3	-65,6	-4,9	2,1	-17,0
P-3	05.10.98	-9,3	-64,5	-4,8	2,8	-15,2
P-48	09.09.97	-6,4	-48,5	21,1	10,6	n.b.
P-48	22.06.98	-6,3	-47,9	23,2	12,1	-18,9
P-52	22.06.98	-9,5	-65,8	3,8	6,2	-15,0
P-53	09.09.97	-9,6	-65,9	19,0	6,3	-14,3
P-53	22.06.98	-9,2	-64,0	25,8	8,6	-14,9
P-6	06.08.98	-9,2	-64,1	-11,0	1,4	-16,5
P-6	05.10.98	-9,2	-63,6	-10,6	2,3	-10,0
Grundwassermeßstellen und Böschungszuläufe Kippe						
B-2	01.04.98	-9,4	-64,1	7,3	3,3	-18,8
B-2	30.06.98	-9,1	-64,6	7,2	3,0	-12,3
P-2	06.08.98	-7,9	-59,1	5,7	1,1	-20,7
P-2	06.10.98	-7,6	-55,4	5,6	1,4	-22,1
P-4	06.08.98	-9,4	-65,8	8,3	-1,1	-19,4
P-4	05.10.98	-9,5	-63,6	8,3	-1,7	-14,2
P-49	08.09.97	-5,3	-44,4	6,6	n.b.	-11,6
P-49	23.06.98	-7,8	-57,0	5,5	3,8	-7,9
P-5	06.08.98	-9,4	-64,8	7,9	-1,3	-16,3
P-5	05.10.98	-9,3	-62,9	8,0	-0,4	-13,5
P-50	01.04.98	-9,9	-67,6	29,8	n.b.	-19,4
P-50	22.06.98	-9,8	-68,0	34,3	11,9	-18,9
P-51	08.09.97	-9,5	-64,2	18,3	6,3	-13,7
P-51	22.06.98	-9,4	-64,7	18,4	4,0	n.b.

A.7 Hydrochemische Daten Grundwassermeßstellen Untersuchungsgebiet TRS 111

Meßstelle	Datum	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl⁻ mg/l	SO_4^{2-} mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	Fe_{ges} mg/l	Al^{3+} mg/l
Grundwassermeßstellen und Böschungszuläufe gewachsene Grundwasserleiter										
B-1	01.04.98	3,50	1,52	n.b.	895	0	26	150	77	36
B-1	30.06.98	3,55	1,44	13	743	0	25	141	54	37
P-1	06.08.98	5,17	0,76	20	395	13	7	46	119	<0.05
P-1	06.10.98	5,21	0,75	20	393	10	8	49	127	<0.05
P-3	06.08.98	5,01	0,89	11	476	45	11	110	76	2
P-3	05.10.98	4,85	0,89	10	479	45	12	109	80	6
P-48	09.09.97	6,30	0,34	16	49	106	2	17	42	<0.05
P-48	22.06.98	6,19	0,28	12	34	110	2	16	41	<0.05
P-52	22.06.98	6,33	1,10	11	324	325	9	92	190	<0.05
P-53	09.09.97	6,88	1,20	21	31	816	18	182	47	<0.05
P-53	22.06.98	6,69	1,34	15	107	683	16	182	51	<0.05
P-6	06.08.98	4,20	1,30	15	772	0	26	152	74	19
P-6	05.10.98	3,98	1,22	15	764	0	25	147	58	23
Grundwassermeßstellen und Böschungszuläufe Kippe										
B-2	01.04.98	3,04	3,56	n.b.	2210	0	21	176	340	36
B-2	30.06.98	3,05	3,55	5	2250	0	30	263	584	142
P-2	06.08.98	4,18	1,39	11	895	0	16	111	223	14
P-2	06.10.98	4,07	1,50	11	997	0	19	141	246	16
P-4	06.08.98	4,08	4,94	24	4101	0	125	400	1341	58
P-4	05.10.98	4,23	4,78	23	4288	0	125	411	1315	59
P-49	08.09.97	4,85	1,84	13	1051	22	30	216	189	23
P-49	23.06.98	4,80	1,36	11	793	21	19	143	180	22
P-5	06.08.98	4,19	2,81	6	2237	0	38	302	501	47
P-5	05.10.98	4,02	2,87	5	2350	0	38	325	538	56
P-50	01.04.98	6,79	1,04	n.b.	n.b.	228	12	86	132	<0.05
P-50	22.06.98	7,04	1,09	7	320	323	13	102	132	<0.05
P-51	08.09.97	6,78	4,85	52	3780	55	56	178	1941	<0.05
P-51	22.06.98	5,84	3,72	32	2912	22	67	186	1215	<0.05

A.8 Hydrochemische und Isotopendaten von Oberflächenwasserproben der Förderbrückenkippe des aktiven Tagebaus Zwenkau

	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl⁻ mg/l	SO_4^{2-} mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l
Zw1	1,97	21,60	53	31251	2077	461
Zw2	2,45	7,13	27	8894	452	480
Zw3	2,47	5,42	47	2865	227	349
Zw4	2,46	4,70	25	2696	137	211
Zw5	6,09	1,97	50	1035	78	232
Zw6	2,73	4,00	40	2354	132	218
	Fe_{ges} mg/l	Al^{3+} mg/l	Mn_{ges} mg/l	Zn	$\delta^{18}O\ H_2O$	$\delta^{18}O\ SO_4$
Zw1	2077	1544	137	29	-3,4	-2,7
Zw2	452	353	39	8	-3,3	-1,3
Zw3	227	103	15	3	-1,8	-0,4
Zw4	137	166	8	2	-5,9	-0,8
Zw5	78	0	3	1	-8,8	0,2
Zw6	132	100	10	2	-8,9	-0,8

A.9 Hydrochemische und Isotopendaten der Porenwässer aus den Sedimentkernen des Cospudener Sees

Tiefe (cm)	pH	el. Leitf. mS/cm	Cl^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l
Sedimentkern Südbecken				
0-10	6,11	3,03	75	1948
10-20	5,83	2,94	74	1970
20-30	6,11	3,02	75	1978
30-40	5,24	3,15	79	2281
40-50	6,38	3,24	81	2335
Sedimentkern Hauptbecken				
0-5	6,37	2,42	64	1415
5-10	6,79	2,45	66	1378
10-30	6,75	2,24	66	1305
Tiefe (cm)	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT)	$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ ‰ (VSMOW)
Sedimentkern Südbecken				
0-10	134	399	-12,5	1,9
10-20	124	369	-12,3	1,7
20-30	130	397	-15,2	2,1
30-40	113	317	-13,2	1,2
40-50	119	322	-13,6	1,0
Sedimentkern Hauptbecken				
0-5	109	397	-3,4	1,9
5-10	109	402	-2,1	2,0
10-30	99	371	-0,6	2,4

A.10 $\delta^{34}S$-Werte von schwefelhaltigen Mineralphasen der Kippe Cospuden/Zwenkau

Pyrite					**Sulfatminerale**		
Probe	**Tiefe (m)**	**Zuordnung**	**FeS_2 Gew.%**	**$\delta^{34}S$ ‰ (CDT)**	**Probe**	**SO_4^{2-} Gew.%**	**$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ‰ (CDT)**
Py1	7	ASK	0,62	7,4	MIN1	12,2	-23,5
Py2	9	ASK	0,61	4,2	MIN2	22,3	-22,5
Py3	12	ASK	0,98	-15,6	MIN3	28,4	-23,5
Py4	19	ASK	1,09	-0,6	MIN4	10,9	-23,1
Py5	30	FBK	0,78	-27,9	MIN5	25,0	-22,5
Py6	35	FBK	0,98	-26,3			
Py7	40	FBK	1,22	-26,5			

A.11 Tiefenbezogene Seewasservolumenverteilung im TRS 111

Tiefe [m]	**Volumen [m^3]**
0-1	105463
1-2	95244
2-3	85393
3-4	72713
4-5	54908
5-6	35393
6-7	14958
7-8	2834
8-9	850
9-9.8	40

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie
Theodor-Lieser-Straße 4
D-06120 Halle
Telefon 0345/5585-202
Telefax 0345/5585-559