

1.3 Untersuchungen zur *in situ*-Sulfatreduktion in einer Enclosure-Anlage

M. KOSCHORRECK, K. FRIESE, R. FRÖMMICHEN, W. GELLER, P. HERZSPRUNG, S. KELLNER, A. LORKE, K. WENDT-POTTHOFF

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Gewässerforschung,
Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg

Einleitung

Schwerpunkt der Arbeiten im Untersuchungszeitraum bildete der Feldversuch zur Neutralisierung in Klein-Enclosures im Restsee 111 (Lausitzer Revier). Dabei konnte auf die fundierten Arbeiten des im März 1999 beendeten BMBF-Projektes "Untersuchung zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur *in situ*-Sulfatreduktion von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviers" aufgebaut werden. Im Rahmen des BMBF Projektes waren im Sommer 1998 sechs Klein-Enclosures (zwei mal zwei Meter) im Restsee 111 mit verschiedenen Kombinationen von Stroh und Carbonationskalk bzw. Ethanol beaufschlagt worden (Abb. 1), mit dem Ziel, *in situ* die mikrobielle Sulfatreduktion anzuregen und damit eine Neutralisierung des Wassers im Enclosure zu erreichen. Da es sich hier um ein Langzeit-Sanierungsverfahren handelt, konnten die Versuche im Rahmen der Laufzeit des BMBF-Projektes nicht abgeschlossen werden und wurden deshalb innerhalb des HGF-Strategiefondsprojektes übergangslos weitergeführt. Darüber hinaus ergaben sich während des laufenden Versuches neue Aspekte, die im Rahmen von experimentellen Modifikationen an den Enclosures untersucht wurden. Die bisher ausgewerteten Ergebnisse der im laufenden Versuch durchgeführten chemischen, limnophysikalischen und mikrobiologischen Untersuchungen werden im folgenden vorgestellt.

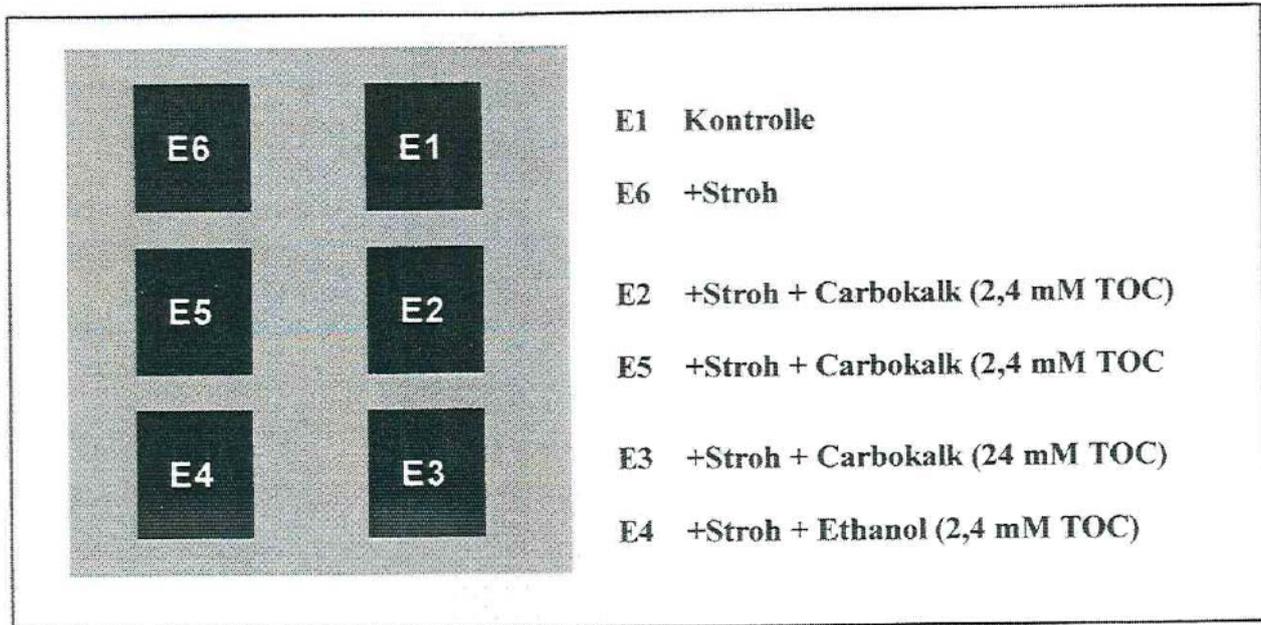


Abb. 1: Prinzipielle Versuchsanordnung der Enclosureanlage

Chemie

Die bisherigen Meßergebnisse werden anhand von ausgewählten Parametern im Hinblick auf das Entsäuerungsziel erläutert.

Die Konzentrationen des **anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC)** bewegten sich vor der Zugabe von Stroh am 5.5.98 auf einem für das pyritversauerte Wasser typisch niedrigen Niveau von $< 0,2$ mmol/l. Bereits nach Einbringen von Stroh waren die TIC-Konzentrationen über dem Grund in allen Enclosures relativ zur Kontrolle E1 deutlich erhöht. Nach Substrateinbringung kam es zu einer weiteren Erhöhung der TIC-Gehalte über dem Grund (bis zu 3 mmol/l). Diese Konzentrationserhöhung war in den mit Carbokalk beaufschlagten Enclosures stärker ausgeprägt. Als in dem mit Ethanol beaufschlagten Enclosure. Nach Einsetzen der Zirkulation im Oktober fielen die Werte auf ein niedriges Niveau ($< 0,4$ mmol/l) zurück. Die weitere Entwicklung der TIC -Konzentrationen zeigt keinen eindeutigen Trend.

Erwartungsgemäß blieben die Gehalte an **gesamt organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC)** im Kontroll-Enclosure durchwegs auf einem niedrigen Ausgangsniveau. Die Substrateinbringung mit Stroh, Ethanol bzw. Carbokalk

spiegelte sich in entsprechend höheren TOC-Konzentrationen gegenüber dem Kontroll-Enclosure wieder.

Die Konzentration des **reaktiven gelösten Phosphors SRP** ist in den substratbeaufschlagten Enclosures relativ zum Kontroll-Enclosure E1 und relativ zum See stark angestiegen. Nach Substrateinbringung stiegen die Werte zunächst nur über dem Grund auf bis zu etwa $10 \mu\text{mol/l}$ (Abb. 2). An der Oberfläche (Abb. 3) und in vier Meter Tiefe stiegen die SRP-Konzentrationen erst mit Einsetzen der Zirkulation im Herbst, während die Konzentrationen über dem Grund entsprechend rückläufig waren. Nach Einsetzen der Zirkulation wurden keine signifikanten Konzentrationsunterschiede mehr für SRP zwischen den Enclosures beobachtet.

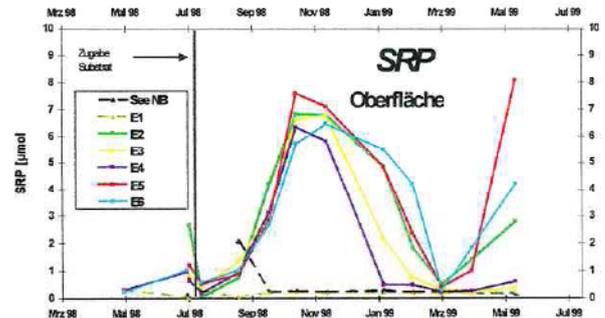
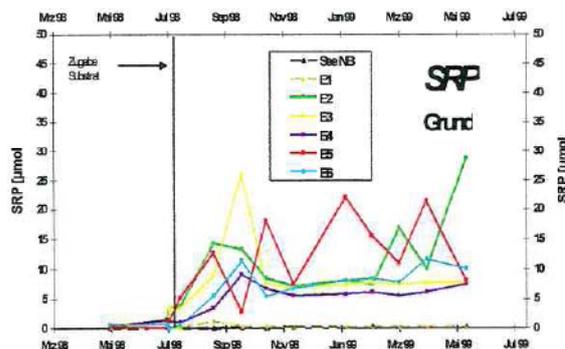


Abb. 2: SRP-Gehalte der Enclosure und des Sees (NB) über dem Seegrund **Abb. 3:** SRP-Gehalte der Enclosure und des Sees (NB) an der Wasseroberfläche

Ein Vergleich des Verlaufs der SRP Konzentrationen der Enclosures E2, E3 (Abb. 4), E4 und E5 mit dem Enclosure E6 (Abb. 5) (nur Strohzugabe) zeigt qualitativ gleiche Konzentrationsentwicklungen. Hieraus kann geschlossen werden, daß SRP in großem Ausmaß aus dem Stroh in die gelöste wäßrige Phase in den Enclosures übergeht. Im Kontroll-Enclosure E1 blieben die SRP-Konzentrationen demgegenüber auf einem konstant niedrigen Ausgangsniveau. Der Konzentrationsverlauf im Jahre 1999 zeigt ab März den Rückgang der SRP-Konzentrationen an der Oberfläche für alle substratbeaufschlagten Enclosure relativ zu den Tiefenstufen 4m und über dem Grund.

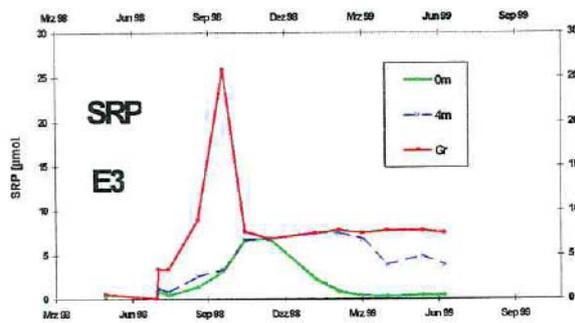


Abb. 4: SRP-Gehalte des Enclosures (E3)
(Stroh+Carbokalk; 24 mM TOC)
Probennahme: Seegrund, 4 m, 0 m

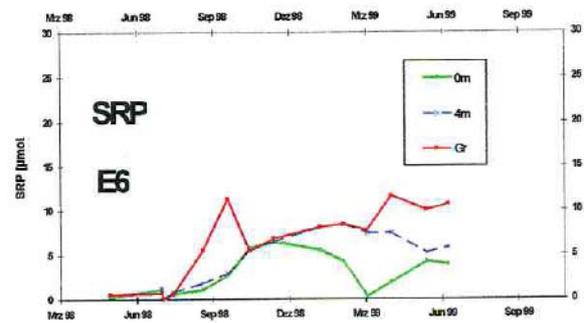


Abb. 5: SRP-Gehalte des Enclosures (E6) (Stroh)
Probennahme: Seegrund, 4 m, 0 m

Die Ergebnisse des Phosphateintrages aus dem Stroh in die Wasserphase der Enclosures kann mit der Beobachtung von starken Algenblüten jeweils an der Wasseroberfläche in Zusammenhang gebracht werden. Die relative Konzentrationsabnahme von SRP an der Oberfläche relativ zu tieferen Schichten kann mit dem Einbau von Phosphor in Algenbiomasse erklärt werden.

Die Konzentration von Ammoniumstickstoff ist im Tagebaurestsee RL111 mit etwa $200 \mu\text{mol l}^{-1}$ relativ zu neutralen, nicht anthropogen beeinflussten Seen relativ hoch. Typischerweise liegt das molare Verhältnis von Ammoniumstickstoff zu Nitratstickstoff in pyritversauerten Tagebaurestseen in der Größenordnung von zehn zu eins. Die relativen Ammoniumkonzentrationen sind hier so hoch, da offensichtlich die Nitrifikation unter den stark sauren pH-Bedingungen gehemmt ist. Die Analysen in den Enclosures zeigen bisher generell keine signifikanten Abweichungen von diesen Vorbedingungen. Auffällig ist lediglich, daß der Ammoniumgehalt in vergleichbarer Tiefe in den substratbeaufschlagten Enclosures allgemein etwas geringer ist als in den Kontrollproben E1 und NB. Dies deutet darauf hin, daß Ammonium in den substratbeaufschlagten Enclosures als Stickstoffquelle genutzt wird und in Biomasse eingebaut wird. Sinkende Ammoniumkonzentrationen bei starkem Algenwachstum wurden bereits in einem anderen pyritversauerten Tagebaurestsee im mitteldeutschen Braunkohlerevier beobachtet.

Ungewöhnliche Konzentrationsverläufe bezüglich Nitrat waren in E3 (Stroh + viel Carbokalk) zu verzeichnen. Die Nitratkonzentration war signifikant höher als in den anderen Enclosures bzw. Kontrollen E1 und NB. Während der Stratifikation war die Konzentration über dem Grund höher als an der Oberfläche im Unterschied zu allen anderen Enclosures und NB. Nachträglich ist noch zu klären, inwiefern der eingebrachte Carbonatationsschlamm als Quelle für Nitrat fungiert.

Die mikrobielle Reduktion von Nitrat erfolgt energetisch nach dem Sauerstoff und noch vor den dreiwertigen Eisenverbindungen und dem Sulfat und produziert ebenfalls Alkalinität. Die Sulfatreduktion wird erst stattfinden, wenn praktisch kein Nitrat mehr detektierbar ist. Die analytische Erfassung von Nitrat ist neben der Bestimmung des Eisen (III) : Eisen (II) - Verhältnisses und der Ermittlung des Redoxpotentials ein guter Parameter für die Beurteilung der momentanen Aussichten für eine beginnende Entsäuerung über dem Grund. Die Nitratkonzentrationen im Juni 1999 in den Enclosures besagen, daß der eigentliche Schritt der Entsäuerung zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht sein kann.

Steigende Konzentrationen von zweiwertigem **Eisen** gehen grundsätzlich einer beginnenden Sulfatreduktion und Entsäuerung voraus. Normalerweise können beim Einsetzen der Sulfatreduktion keine bedeutsamen Eisen (III) - Konzentrationen mehr detektiert werden.

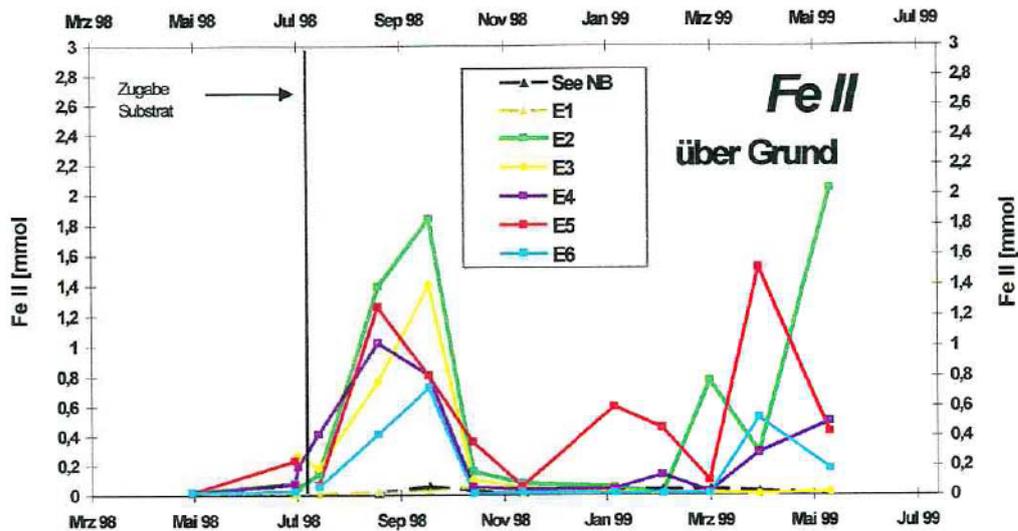


Abb. 6: Eisen(II)-Gehalte der Enclosures und des Sees (NB) über dem Seegrund

In allen substratbeaufschlagten Enclosures (auch in E6, nur mit Stroh beaufschlagt) konnten vorübergehend signifikant erhöhte Eisen (II) -Konzentrationen (über dem Grund) beobachtet werden (Abb. 6). Von Ende Juli bis zum Beginn der Stratifikation im Oktober 1998 war dies der Fall, während in den Kontrollen E1 und NB Eisen (II) auf einem relativ konstant niedrigen Niveau verblieb. Nach dem Beginn der Stratifikation im Frühjahr 1999 wurden in den oben genannten Enclosures E1,2,4,5,6 erneut steigende Eisen (II) Konzentrationen beobachtet. Signifikanterweise war in E3 (mit dem zehnfachen Substratansatz an Carbokalk gegenüber E2 und E5) im Frühjahr 1999 keine Entwicklung von Eisen (II) über dem Grund zu beobachten. Beim Stand der zuletzt ausgewerteten Ergebnisse am 15.6.99 gab es in allen substratbeaufschlagten Enclosures keine durchgreifende Abweichung der Gesamteisenkonzentration von den Kontrollproben in E1 und NB. Das Verhältnis von Eisen (III) zu Eisen (II) lag bisher generell deutlich über eins. Dieses Ergebnis besagt ähnlich wie das oben diskutierte Ergebnis zu den Nitratkonzentrationen, daß der eigentliche Entsäuerungsprozeß im Wasser noch nicht begonnen hat.

Eine Abnahme der **Sulfat**konzentrationen in der Wassersäule gibt, bei einer deutlichen Verringerung des Redoxpotentials und Anhebung des pH-Wertes

Hinweise auf Sulfatreduktion. In den substratbeaufschlagten Enclosures gab es relativ zu den Kontrollproben zu keinem Zeitpunkt eine signifikante Veränderung der Sulfatkonzentrationen. Eine merklich quantifizierbare Sulfatreduktion war aufgrund der bei den Parametern Nitrat und Eisen(II) diskutierten Ergebnisse auch nicht zu erwarten.

Die **Basenkapazität** ist als Summenparameter für die im Wasser vorhandenen Puffersysteme ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der erreichten Entsäuerung. Eine durchgreifende Abnahme der Basenkapazität relativ zu den Startbedingungen nach Substratzugabe und relativ zu den Kontrollen E1 und NB konnte nicht beobachtet werden. Die bisher gemessenen Basenkapazitäten $K_{b8,2}$ lagen deutlich über 10 mmol/l.

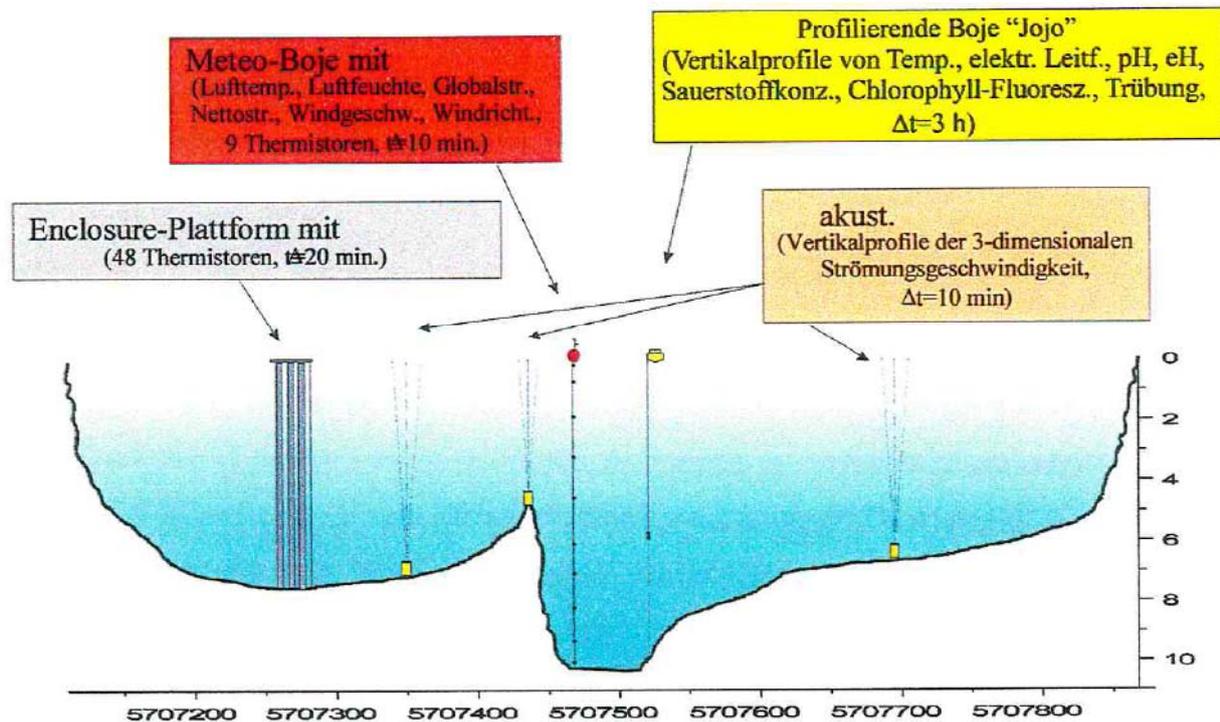


Abb. 7: Übersicht über die im RL 111 installierten automatischen Meßeinrichtungen

Limnophysik

Zur Untersuchung limnophysikalischer Prozesse sowie zum Monitoring physikochemischer Parameter in den Enclosures sowie im See selber wurde ein umfangreiches Sortiment automatisch arbeitender Meßeinrichtungen installiert. Diese sind in Abbildung 7 skizziert. In ausgewählten Enclosures sowie neben den Enclosures im Nordbecken des Sees wurden Thermistorketten installiert, die den Temperaturverlauf in unterschiedlichen Tiefen aufzeichnen. Im Mittelbecken des Sees ist seit November 1996 eine Meteoboje (Aanderaa) verankert, die neben den meteorologischen Sensoren zusätzlich mit einer Thermistorkette ausgestattet ist. Ebenfalls im Mittelbecken wurde im März 1999 eine profilierende Boje installiert, die in einem Zeitabstand von drei Stunden Vertikalprofile von Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential, Sauerstoffsättigung, Trübung und Chlorophyll-Fluoreszenz mißt. Zur Messung von Strömungsgeschwindigkeiten wurden ebenfalls im Frühjahr 1999 drei profilierende Strömungsmesser (Fa. RDI) ausgebracht, die in der Lage sind Vertikalprofile der dreidimensionalen Strömungsgeschwindigkeit zu messen.

Darüber hinaus wurden zu den seit 1999 14-tägig durchgeführten Probenahme-kampagnen Vertikalprofile von Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential, Sauerstoffsättigung, Chlorophyll-Fluoreszenz und Trübung gemessen.

Hauptziel der limnophysikalischen Untersuchungen ist es, vertikale Transportprozesse in der Wassersäule bzw. in den Enclosures zu quantifizieren und ggf. in ein gekoppeltes physikalisch-chemisches Modell einfließen zu lassen.

Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß die Enclosures bezüglich der vertikalen Schichtungs- und somit Transportbedingungen nicht als vom See getrennt betrachtet werden können. Abbildung 8 zeigt einen Auszug des zeitlichen Temperaturverlaufs in verschiedenen Tiefen im Enclosure eins und im Nordbecken des Sees, direkt neben den Enclosures. Enclosure und See unterschieden sich hinsichtlich ihres Schichtungsverhaltens kaum. Da das Eindringen der kurzwelligigen Solarstrahlung und die oberflächliche Durchmischung durch das Wirken des Windes sich in den Enclosures durch das Verwenden der schwarzen Folie sehr vom See unterscheidet, läßt sich schließen, daß ein aktiver Wärmetransport durch die Enclosurefolie stattfindet. Das heißt, die thermische Schichtung in den Enclosures wird durch den See vorgegeben. Lediglich hochfrequente Temperaturschwankungen (interne Wellen) werden durch die Enclosure-Folie herausgefiltert (siehe Abb. 8). Daraus ergibt sich, für ein Verständnis der vertikalen Schichtungs- und Transportbedingungen in den Enclosures, die Notwendigkeit, dieselben für den gesamten See zu untersuchen. Da hier die vertikalen Transportprozesse besonders im Hypolimnion auch sehr entscheidend durch horizontale Transportphänomene bestimmt werden, erhöht sich dadurch die Komplexität der Untersuchungen. So müssen hier Prozesse wie windgetriebene Strömungen, Seiches (stehende interne Wellen, Schwingungen) oder Randmischung mit einbezogen werden. Besonders durch den Einsatz der profilierenden Strömungsmesser in Kombination mit dreidimensionalen Strömungsmodellierungen, die vom Verein zur Erforschung und zum Schutz der Gewässer e.V. (VESGO) durchgeführt werden, sind diesbezüglich gute Ergebnisse zu erwarten.

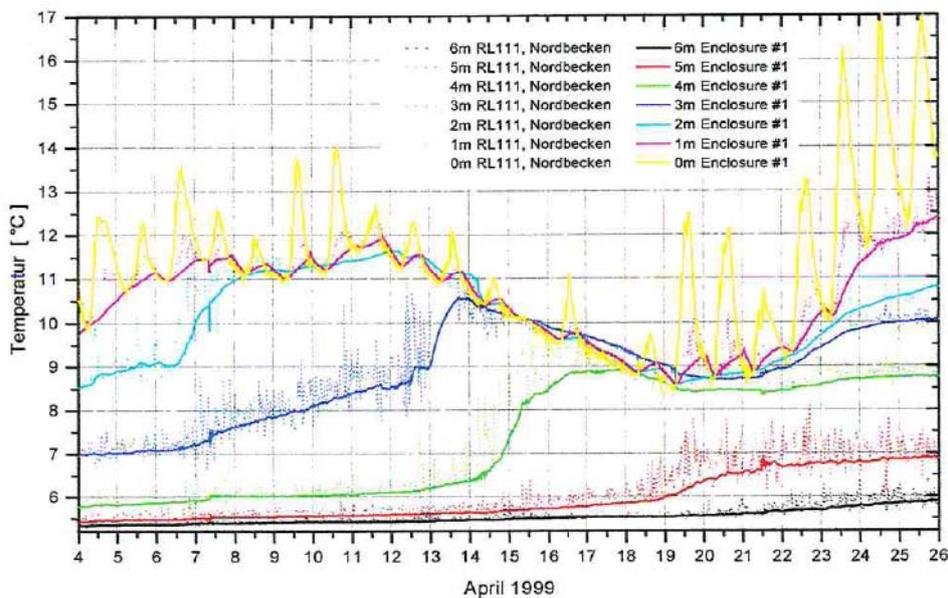


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf der Temperatur im Nordbecken des RL111 sowie im Enclosure 1. Dargestellt ist der Zeitraum vom 4. bis 26. April 1999, gemessen mit den installierten Thermistorketten.

Abbildung 9 zeigt exemplarisch mit Hilfe der Multiparametersonde am 07.04.99 gemessene Vertikalprofile in den Enclosures und im Nordbecken des Sees. Trotz der frühen Jahreszeit hatte sich zu diesem Zeitpunkt bereits eine stabile thermische Schichtung etabliert. Leicht erhöhte pH-Werte, verbunden mit einem abgesenkten Redoxpotential sind am deutlichsten im Enclosure E4 (Ethanol-Zugabe) sichtbar. Charakteristisch für alle behandelten Enclosures sind stark erhöhte Chlorophyll-Fluoreszenzwerte, die auf hohe Algenkonzentrationen schließen lassen. Diese sind besonders in einem Fluoreszenz-Peak zwischen drei und vier Meter Tiefe angesiedelt. Hier sind auch Sauerstoff-Maxima zu verzeichnen. Die Sauerstoffkonzentrationen sind allerdings auch im Tiefenwasser, über dem Sediment noch relativ hoch. Die Messungen aus dem Jahr 1998 haben gezeigt, daß sich dort auch nach längerer Stagnationsphase keine anaeroben Verhältnisse einstellen, die eine Voraussetzung für die mikrobielle Sulfatreduktion darstellen. Als Quellen für Sauerstoff wurden atmosphärischer Sauerstoffeintrag und/oder photosynthetische Sauerstoffproduktion durch Phytoplankton vermutet. Um den Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Sauerstoffkonzentration im Hypolimnion

abzuschätzen, wurden die Enclosure E4 und E5 am 05.05.99 mit einem Deckel aus blauer Schwimmfolie versehen. Diese sollten einerseits den atmosphärischen Sauerstoffeintrag und gleichzeitig durch Abdunklung der Enclosures die photosynthetische Sauerstoffproduktion verringern. Zusätzlich wurde im Enclosure E5 der in der Wassersäule vorhandene Sauerstoff durch eine Begasung mit Stickstoff nahezu ausgetrieben. Diese Begasung ist in Abbildung 10 dokumentiert. Die thermische Schichtung im Enclosure wurde während der Begasung vollständig zerstört, stellte sich aber durch die oben beschriebene thermische Kopplung mit dem See sehr schnell wieder ein (Abb. 10). Als Effekt sowohl der Abdeckung als auch der Begasung gingen die Phytoplanktonkonzentrationen in beiden Enclosures zurück, und insbesondere in dem begasten Enclosure wurde ein nahezu anaerobes Hypolimnion hergestellt. Dies führte allerdings nicht zu einer Beschleunigung des Neutralisationsprozesses.

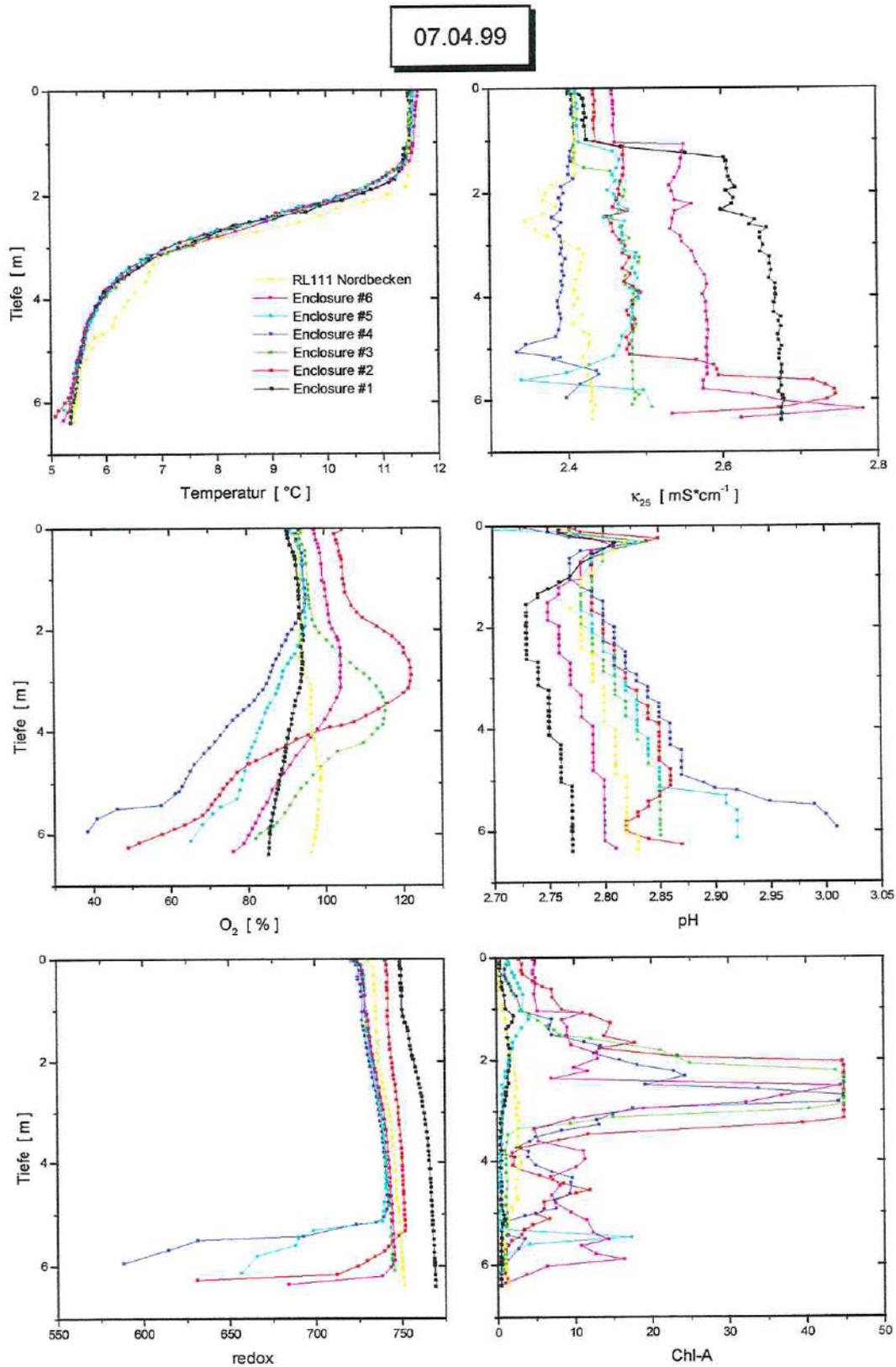


Abb. 9: Darstellung der Multiparameter-Profile aus den Enclosures und dem Nordbecken des RL111 vom 07.04.99. Redoxpotential in mV, Chl-A in relativen Einheiten.

Zusammenfassend ist in Abbildung 11 die zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in fünf Meter Wassertiefe dargestellt. Die Werte wurden aus den Sondenprofilen während der Probenahmekampagnen zusammengestellt. Der Vergleich der pH-Entwicklung in dem Kontroll-Enclosure E1 mit demjenigen im Nordbecken des Sees zeigt, daß es hinsichtlich des pH-Wertes keine signifikanten Enclosure-Effekte gibt. Enclosure E5 reagiert auf die Substratzugabe sehr prompt mit einer deutlichen pH-Erhöhung. Diese ist in dem mit Ethanol behandelten Enclosure E4 erst sehr viel später zu beobachten. In beiden Enclosures fällt der pH-Wert allerdings wieder und liegt seither kontinuierlich etwa 0,1 pH-Einheiten über dem des Kontroll-Enclosures.

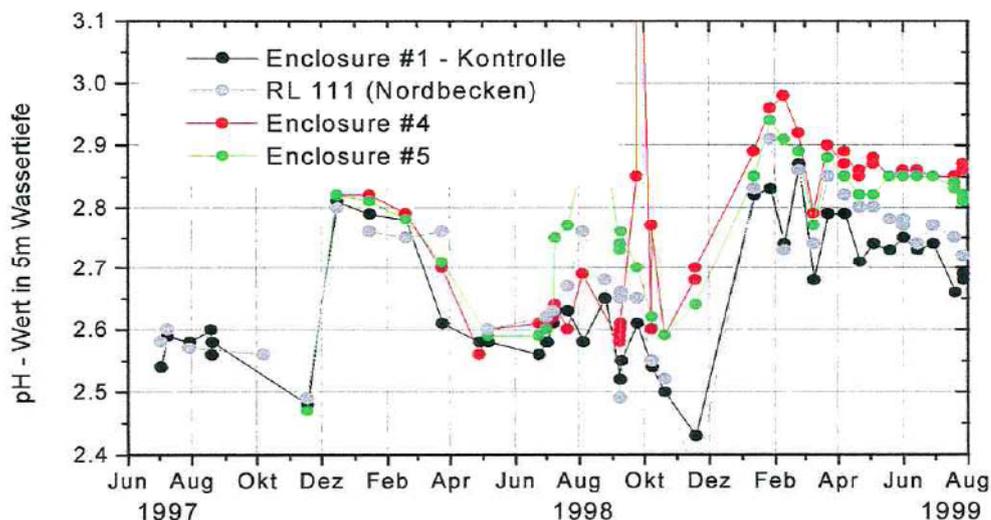


Abb. 11: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des pH-Wertes in 5 m Wassertiefe in dem Kontroll-Enclosure LE1 (Kontrolle), dem RL111, sowie den Enclosures LE4 (24 mM TOC) und LE5 (2,4 mM TOC) über den Untersuchungszeitraum.

Mikrobiologie

Aufgrund der geringen Größe der Enclosures war nicht auszuschließen, daß die Entnahme von Sedimentproben die Chemie und Schichtungsverhältnisse in der Wassersäule beeinflussen würde. Deshalb konnten während der laufenden Versuche keine Untersuchungen am Sediment durchgeführt werden. Die Messungen in der Wassersäule deuteten jedoch darauf hin, daß die Substratzugabe Veränderungen insbesondere im bzw. direkt über dem Sediment hervorrufen. Um zumindest einen Eindruck über die Verhältnisse im Sediment zu erhalten, wurde deshalb am 7.4.1999 stichprobenhaft das Sediment in Enclosure E5 (Stroh und Carbokalk: 2,4 mM TOC) untersucht und mit dem ungestörtem Sediment aus dem See neben der Enclosure-Anlage (7 Meter Stelle) verglichen.

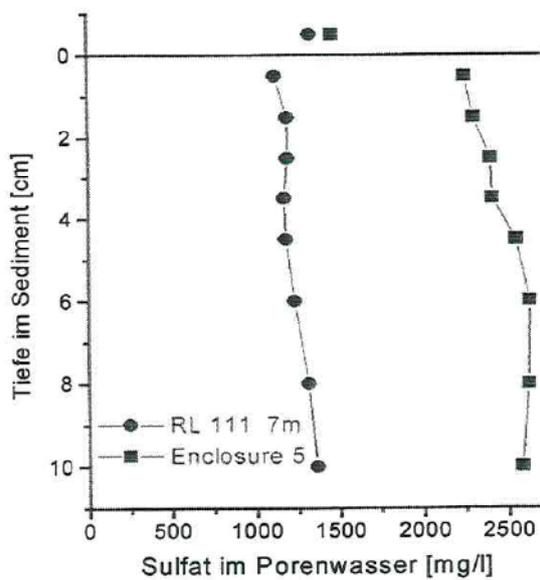


Abb. 12: Sulfatgehalte im Porenwasser

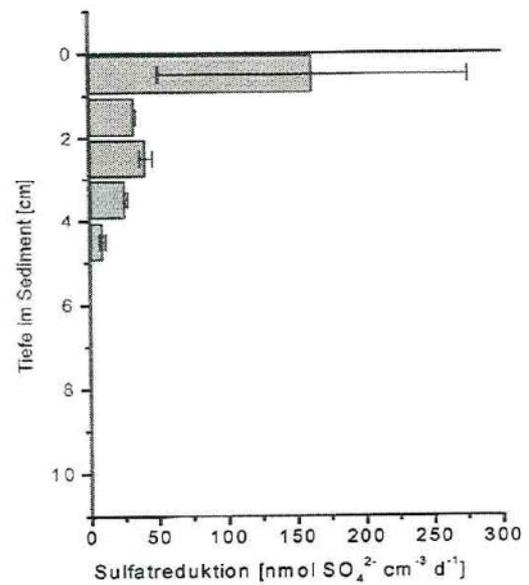


Abb. 13: Sulfatreduktionsraten; ³⁵S-Core injection.

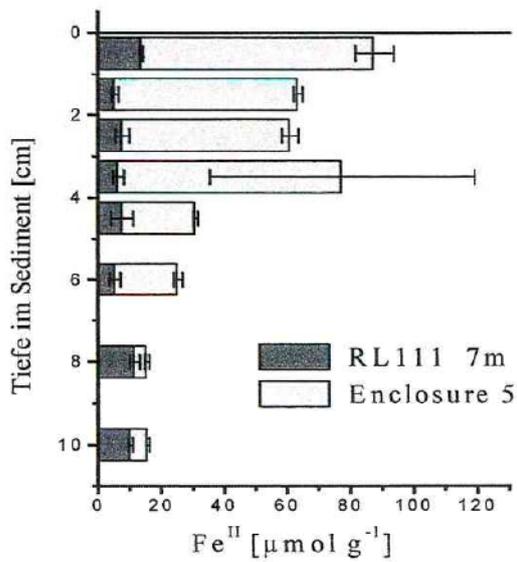


Abb. 14: Gehalte an HCl-löslichem Fe(II); RL111 (7m-Stelle)

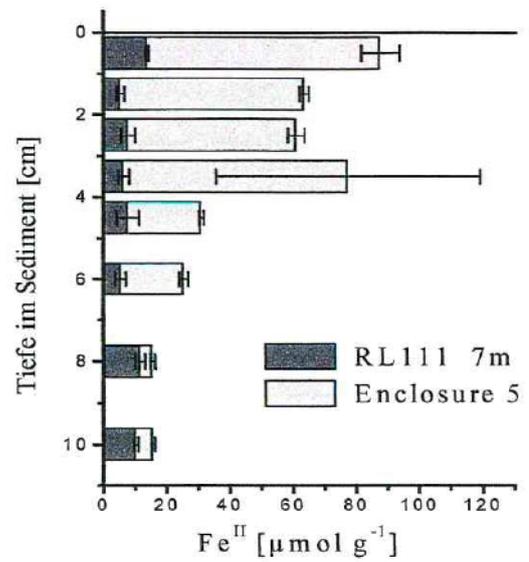


Abb. 15: Gehalte an Hydroxylamin-löslichem Eisen RL111 (7m-Stelle)

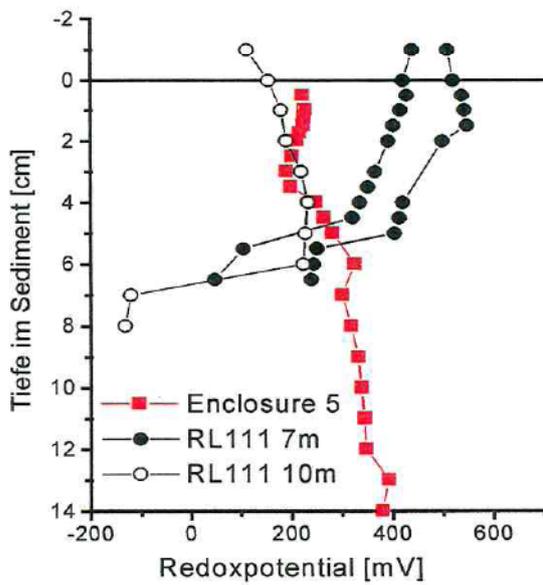


Abb. 16: *in situ*-Redoxpotentiale

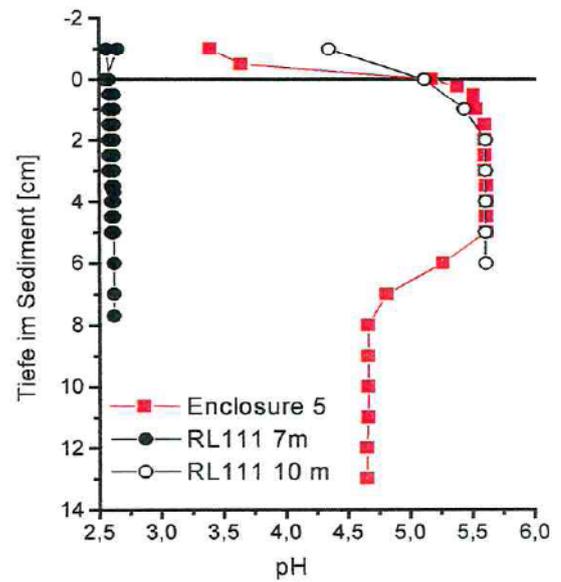


Abb. 17: *in situ*-pH-Wert; RL111 7 m: 2 Profile

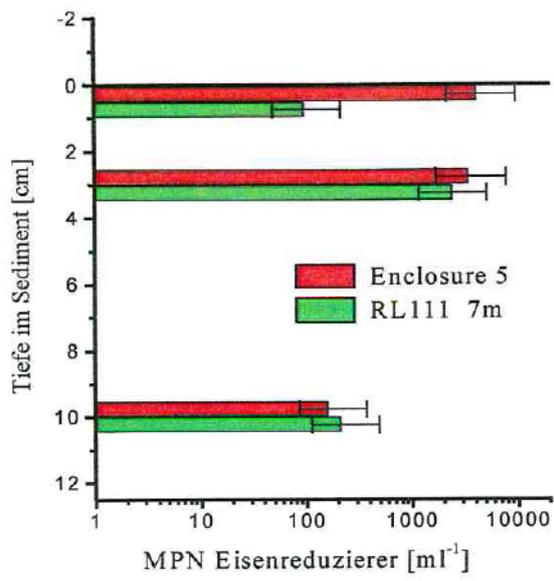


Abb. 18: Zellzahlen (most probable number) eisenreduzierender Bakterien

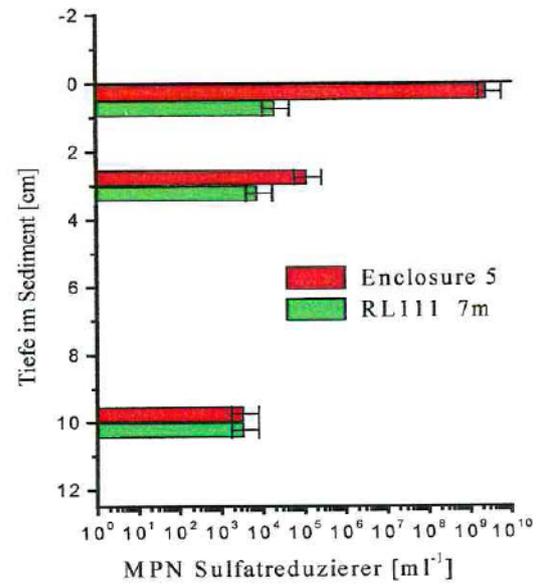


Abb. 19: Zellzahlen (most probable number) sulfatreduzierender Bakterien

Das Porenwasser des Sediments im Enclosure enthielt etwa doppelt soviel Sulfat wie das Seesediment (Abb. 12). Sulfat nahm mit der Sedimenttiefe leicht zu. Anscheinend kam es durch die Zugabe von Stroh und Carbokalk zu einer Mobilisierung von im Sediment festgelegtem Sulfat. Gegenüber dem See war im Enclosure der Gehalt an hydroxylamin-löslichem Eisen erhöht, d.h. es konnte hier ein Modifikationswechsel des Eisens im Sediment registriert werden (Abb. 15). Der Effekt war in den obersten sechs Zentimetern des Sedimentes am höchsten und wurde hauptsächlich durch eine deutliche Zunahme der HCl-löslichen Fe(II)-Fraktion verursacht (Abb. 14). Seit der Zugabe der Substrate, wechselten im Sediment des Enclosures (E5) $75 \mu\text{mol Fe g}^{-1} \text{TS}$ in den zweiwertigen Valenzzustand.

Das Redoxpotential an der Sedimentoberfläche war im Enclosure (5) und an der 10,5 Meter-Stelle identisch und von der 7 Meter-Stelle verschieden (Abb. 16). In den oberen 5 Zentimetern war das Redoxpotential im Enclosure um ca. 200 mV niedriger als im See, unterhalb von 6 Zentimetern war das Redoxpotential im Enclosure höher als an beiden Stellen im See. Offensichtlich konzentriert sich der Effekt der Mineralisation des zugegebenen organischen Materials auf die obersten fünf Zentimeter des Sedimentes. Dies wird auch durch das pH-Profil (Abb. 17) belegt. In den obersten sechs Zentimetern lag der pH-Wert im Enclosure und an der 10,5 Meter-Stelle über 5,5, unterhalb von acht Zentimetern im Enclosure konstant bei 4,7. Im See an der 7 Meter-Stelle war der pH-Wert konstant bei 2,6. Der Vergleich zeigt, daß es offensichtlich in dem Enclosure gelungen ist, die pH-Verhältnisse der 10 Meter-Stelle zu simulieren. Die Messung von zwei Profilen an der 7 Meter-Stelle zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Messung. Wenn man den Protonengehalt des gesamten Porenwassers im Enclosure und im See berechnet, kann man unter der Annahme, daß der See an der 7 Meter-Stelle heute mit dem Zustand des Enclosures vor Ausbringen der Substrate am 7.7.98 identisch ist, eine Protonenabnahme berechnen. Diese beträgt $134 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für die obersten fünf Zentimeter bzw. $434 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ für die obersten 13 Zentimeter des Sedimentes.

Die Sulfatreduktion wurde nur im Enclosure gemessen. Das Aktivitätsmaximum ist im obersten Zentimetern lokalisiert (Abb. 13). Darunter befindet sich eine drei bis vier Zentimeter dicke Schicht hoher Aktivität. Die gemessenen Raten sind für das RL111

sehr hoch. An der 7 Meter-Stelle war Sulfatreduktion bisher kaum nachweisbar und an der 10,5 Meter-Stelle liegen typische Sulfatreduktionsraten zwischen 5 und 10 $\text{nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (d.h. um einen Faktor >10 niedriger als im Enclosure). Unter der Annahme einer Stöchiometrie von zwei verbrauchten Protonen pro Molekül Sulfat läßt sich allein durch die Sulfatreduktion in den obersten fünf Zentimetern ein Protonenverbrauch von $2005 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ berechnen.

Gegenüber dem See sind die Zellzahlen der Sulfatreduzierer im Enclosure um bis zu fünf Größenordnungen erhöht. Die höchsten Zellzahlen findet man im obersten Zentimeter mit mehr als 10^9 Zellen ml^{-1} (Abb. 19). Dies ist eine sehr hohe Zahl. An der 7 Meter-Stelle fand man bisher maximal 10^3 Zellen ml^{-1} ; an der 10 Meter-Stelle weniger als 10^4 Zellen ml^{-1} . Nicht ganz so groß ist der Effekt bei den eisen-reduzierenden Bakterien, wobei auch hier die Zahlen im Enclosure an der Sedimentoberfläche gegenüber dem See deutlich erhöht sind (Abb. 18).

Am 19.7.1999 wurde das Sediment in einem weiteren Enclosure beprobt (E3). Auch hier war der pH im Sediment deutlich angestiegen. Die Daten zu dieser Probenahme sind jedoch noch nicht vollständig ausgewertet.

Fazit und Ausblick

Anhand eines ausgewählten Enclosures wurde gezeigt, daß durch Zugabe von Stroh und Carbokalk im Sediment die gewünschten Effekte erzielt wurden:

1. Die mikrobielle Sulfatreduktion wurde deutlich stimuliert, es kam zu einer Vermehrung sulfatreduzierender Bakterien
2. Die Eisenreduktion wurde deutlich stimuliert

Als Ergebnis kam es zu einer Produktion von Alkalinität und damit zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes im Sediment. Dies führte jedoch bislang nicht zu einer deutlichen Neutralisierung des Wasserkörpers. Der Versuch der sauerstoff-freien Begasung eines Enclosures zeigt, daß auch in einem anoxischen Wasserkörper die Neutralisierung nicht beschleunigt ist. Das heißt bei den eingesetzten vergleichsweise niedrigen Substratkonzentrationen findet die mikrobielle Alkalinitätsproduktion ausschließlich im Sediment statt. Dies bedeutet

auch, daß das Verfahren unabhängig von einem anoxischen Hypolimnion ist und somit in Seen verschiedenster Tiefen und Schichtungsverhältnissen anwendbar sein sollte. Insbesondere im Hinblick auf die geplanten Groß-Enclosures kommt der Quantifizierung der mikrobiologischen Umsatzraten im Sediment sowie der Untersuchung von Transportprozessen zwischen Sediment und Wasser eine entscheidende Bedeutung zu. Diese Daten sind zur Erstellung einer tragfähigen Neutralisierungsprognose unerlässlich. Dazu ist in Zusammenarbeit mit der GKSS die Beprobungstechnik für die Sediment-Wasser Kontaktzone zu optimieren.

Um die eventuell durch Sediment-Wasser Transportprozesse limitierte Neutralisierungsrate zu erhöhen, wurde in Zusammenarbeit mit der GKSS ein aktiver *in situ*-Reaktor entwickelt und in Betrieb genommen. Es handelt sich dabei um ein 6,5 Meter langes mit Stroh gefülltes Rohr, das in ein Enclosure hineingehängt wurde und über eine Pumpe ständig mit Tiefenwasser, dem Ethanol zudosiert wird, von oben nach unten durchströmt wird. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß damit tatsächlich innerhalb weniger Wochen ein meßbarer pH-Anstieg im Enclosure erreicht werden kann, wobei es jedoch aufgrund der hohen Substratzugabe zu einer Eutrophierung des Enclosures kommt. Im Hinblick auf einen eventuell in einem der geplanten Groß-Enclosures zu verwirklichenden aktiven Reaktors ist die Frage der Substratzudosierung zu klären. Es muß hier ein Kompromiß zwischen Eutrophierungsgefahr und Neutralisierungsgeschwindigkeit eingegangen werden.

Die Rolle der mikrobiellen Eisenreduktion ist noch nicht geklärt und soll in Zusammenarbeit mit dem FZK genauer untersucht werden. Der Einfluß des Algenwachstums, das durch den Phosphateintrag aus dem Stroh hervorgerufen wird auf die Zielstellung Entsäuerung ist bisher unklar. Unter autotrophen Wachstumsbedingungen würde eine Primärproduktion resultieren, also eine zusätzliche Freisetzung von Sauerstoff und Produktion von organisch gebundenem Kohlenstoff unter gleichzeitigem Verbrauch von anorganisch gebundenem Kohlenstoff. Die Produktion von Sauerstoff kann der Entstehung von anoxischen Bedingungen im Gesamt-Enclosure behindern. Auf der anderen Seite wird durch Photosynthese organisch gebundener Kohlenstoff erzeugt, der bei einer Sedimentation der Algen (nach dem Absterben) zum Grund als Reduktionsmittel für Eisen (III) und Sulfat

zusätzlich zum eingebrachten Substrat zur Verfügung stehen könnte. Da endgültige Forschungsergebnisse über die Lebensweise von Algen in pyritversauerten Seen noch ausstehen, kann bisher nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Algenpopulationen überwiegend oder ausschließlich heterotroph leben. Unter dieser Annahme würden die Algen im Enclosure einen Teil des eingebrachten Substrates, das prinzipiell organisch gebundenen Kohlenstoff mit der Aufgabe der Eisen- und Sulfatreduktion darstellt, zur Energiegewinnung nutzen. Diese Energiegewinnung könnte dann insgesamt zu Lasten des Entsäuerungszieles gehen.

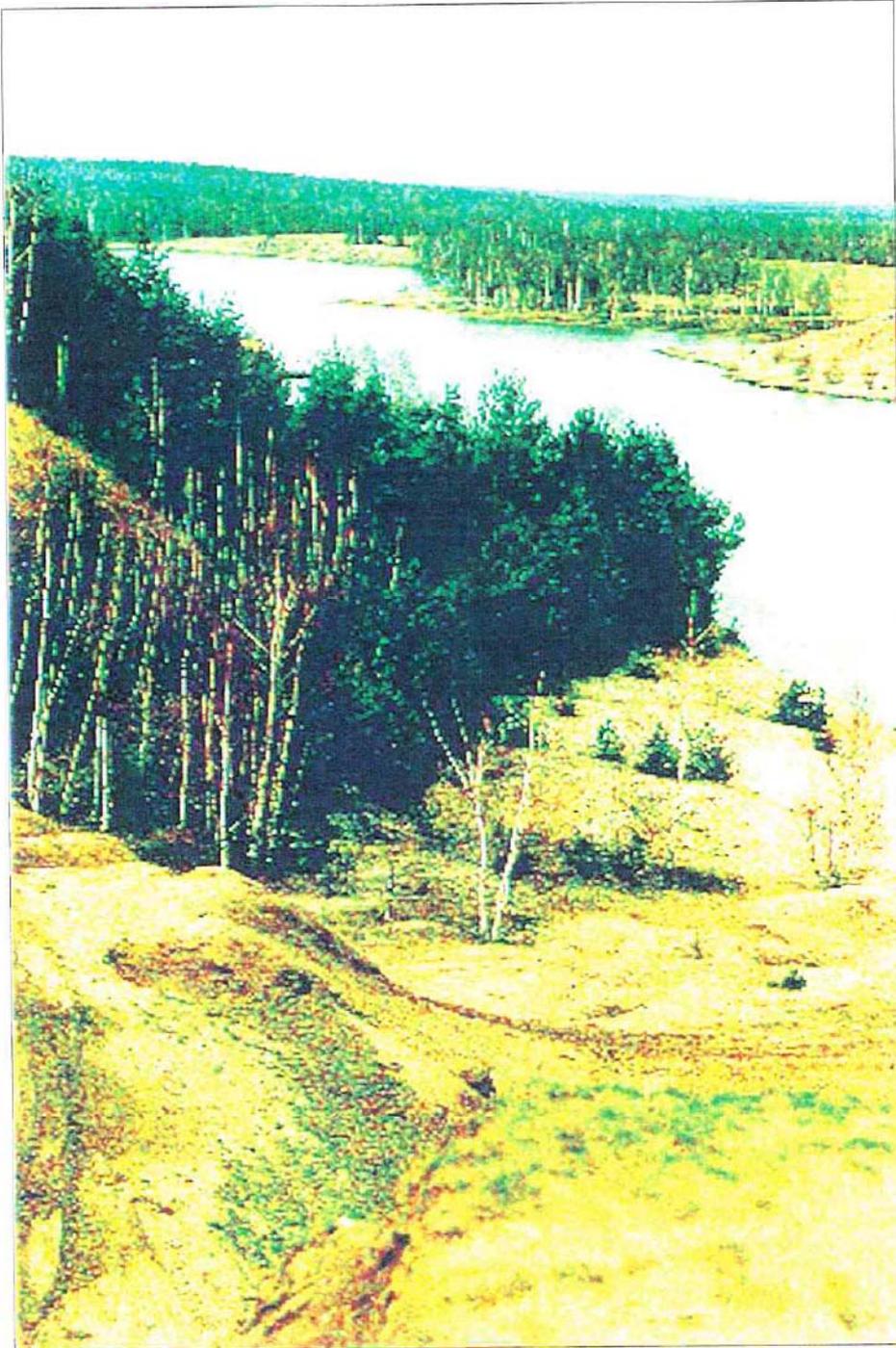
Die chemischen Untersuchungen der Wassersäule der Enclosures stehen mit den mikrobiellen Untersuchungen des Sediments im Einklang. Die erhöhten Eisen (II) Konzentrationen über dem Grund der substratbeaufschlagten Enclosures korrelieren mit der Stimulation der Eisenreduktion. Die Mobilisierung von Sulfat (Konzentrationserhöhung im Sediment-Porenwasser) unter anoxischen Bedingungen bedarf noch weitreichender Forschungen. Hier kann die Arbeitsgruppe des FZK durch Untersuchung der beteiligten Mineralphasen Jarosit, Schwertmannit und Goethit einen wertvollen Beitrag leisten. Hydrogeologische Untersuchungen der Sektion Hydrogeologie (UFZ) können Aufschluß geben, inwiefern Konzentrationen von Porenwasserinhaltsstoffen durch Transportprozesse über das Grundwasser beeinflußt werden.

Zwischenbericht zum HGF-Strategiefondsprojekt

**Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch
und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern**

L. Meierling¹⁾, N. Schmidt¹⁾ (Herausgeber)

W. Babel¹⁾, W. Geller¹⁾, M. Höfle²⁾, U. Stottmeister¹⁾



1) UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

2) Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig