UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

Nr. 9/2000 Dissertation

Isotopenanalytische Charakterisierung hydrodynamischer und biogeochemischer Prozesse in Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern der Torgauer Elbtalwanne unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und Umwandlungen von Kohlenstoff- und Schwefelspezies

German Mallén

ISSN 0948-9452

Isotopenanalytische Charakterisierung hydrodynamischer und biogeochemischer Prozesse in Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern der Torgauer Elbtalwanne unter besonderer Berücksichtigung der Herkunft und Umwandlungen von Kohlenstoff- und Schwefelspezies

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

Dipl. Geol. **German Mallén**
geboren am 29.12.1966 in Buenos Aires

Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. Peter Fritz, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Prof. Dr. habil. Walter Gläßer, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Prof. Dr. -Ing. habil. Wolfgang Nestler, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH)

Tag der Verleihung: 13.12.1999

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie geförderten Teilprojektes "Weiterentwicklung und Anwendung isotopenanalytischer Methoden zur Beurteilung der Herkunft und Bewegung der Grundwässer und Inhaltsstoffe" (Förderkennz. 02WT9456/5) und ist in das Verbundforschungsvorhaben "Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern im Einzugsgebiet der Elbe" (Förderkennz. 02WT9454) eingebunden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Trettin, Sektion Hydrogeologie des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH, der als Leiter des Teilprojektes durch permanente fachliche Betreuung und Durchsicht der Arbeit wesentlich zu deren Entstehung beitrug und Herrn Prof. W. Gläßer, Leiter der Sektion Hydrogeologie des UFZ, für die Unterstützung, Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Dr. G. Strauch für seine stete Diskussionsbereitschaft und die Durchsicht der Arbeit.

Bedeutenden Anteil an dieser Arbeit hatten Herr Dipl.-Phys. M. Gehre, Dipl.-Ing. R. Höfling und Frau I. Flügel durch zahlreiche massenspektrometrische Messungen sowie Frau M. Neuber und Frau Dipl.-Ing. G. Stams durch Präparation zahlreicher $^{13}C_{DIC}$- und $^{34}S_{SO4}$-Proben. Ihnen sowie Frau G. Schäfer, die $^{15}N_{NO_3}$ präparierte, Frau C. Zorn, die Tritium analysierte, Frau R. Kautz und vielen anderen Laborantinnen des UFZ sei gedankt für stete Hilfe bei auftretenden Schwierigkeiten im Labor.

Dank auch an viele ungenannte Mitarbeiter des UFZ für die stete Diskussionsbereitschaft und praktische Unterstützung.

Für die organisatorische und fachliche Unterstützung sowie zahlreiche Anregungen danke ich dem Initiator und Leiter des obengenannten Verbundprojektes Herrn Prof. W. Nestler vom Lehrbereich Geotechnik & Wasserwesen der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH).

Herrn Dipl.-Ing. T. Grischek, Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden, danke ich für die Bereitstellung umfangreicher, zur Interpretation der Isotopenvariationen notwendiger Daten aus chemischen Analysen sowie von Sedimentproben zur Gesamtschwefelextraktion. Ihm und Herrn Dr. J. Dehnert, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie in Radebeul, verdanke ich viele Anregungen und Zuarbeiten zu Abschlußberichten. Sie leisteten bedeutende Beiträge zum Verständnis der Hydrodynamik und der Umsetzungsprozesse. Herrn U. Naake danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen Beprobungen.

Die enge fachliche und logistische Kooperation mit den Dresdener Verbundpartnern sowie die in den vorangegangenen Jahren von ihnen konzipierten Meßprofile und geleisteten Vorarbeiten schufen wichtige Voraussetzungen zur Erstellung dieser Arbeit.

Weiterer Dank gebührt den Verbundprojektpartnern Herrn Prof. W. Walther und Herrn Dr. P. Neitzel vom Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden, Herrn Dr. K.Freyer und Herrn Dr. H.-C. Treutler, Sektion Analytik des UFZ, Herrn Prof. F. Jacobs und Frau Dipl.-Phys. C. Reißmann, Institut für Geophysik und Geologie der Universität Leipzig, für hilfreiche Erläuterungen und kritische Hinterfragungen meiner Interpretationen.
Für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung danke ich Herrn Dipl.-Ing. I. Nietzsche, Leiter des technischen Büros, und Herrn U. Heilmann, Leiter des Wasserwerkes Torgau-Ost sowie Frau Dipl.-Geol. R. Jessullat, Dipl.-Chem. Frau K. Ende und Herrn Dipl.-Ing. M. Krüger. Die Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz GmbH unterstützte die Forschungsarbeiten bei gemeinsamen Beprobungen und durch Analyse zahlreicher Wasserproben wesentlich.

Den Herren Prof. H. Brause, Bergakademie Freiberg, Dr. A. Müller, Sächsische Akademie der Wissenschaften in Leipzig, Dr. H. Hiller, Wismut GmbH Chemnitz, Dr. D. Brinschwitz und Dipl. Geol. R. Gehmlich, HGN Torgau, danke ich herzlich für hilfreiche Erläuterungen zur Geologie des Torgauer Raumes und für die Bereitstellung umfangreicher, häufig unveröffentlichter Berichte und Bohrlochdokumentationen aus Archiven.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	**Einleitung**	
1.1	Problemstellung	1
1.2	Aufgaben und Ziele der Isotopenanalytik	3
1.3	Meßstellen im Untersuchungsgebiet Torgau-Ost	4
2	**Geologische und hydrogeologische Verhältnisse**	
2.1	Regionalgeologische Gliederung	10
2.1.1	Grundgebirge	10
2.1.2	Permokarbone Rhyolithe und vulkanitische Sedimente (Übergangsstockwerk)	13
2.1.3	Permotriasisches Deckgebirge	13
2.1.4	Tertiäre Lockergesteinsüberdeckung	16
2.1.5	Quartäre Sedimentationen und Überformungen	19
2.2	Hydrodynamische Verhältnisse	24
3	**Meßgrößen und Analysenverfahren**	
3.1	Probenahme und hydrochemische Analytik	27
3.1.1	Berechnungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	28
3.2	Isotopenanalytische Verfahren und Zielsetzungen	31
3.2.1	Präparation sulfathaltiger Mineraldünger zur δ^{34}S-Bestimmung	35
3.2.2	Präparation des sedimentären Gesamtschwefels zur Konzentrations- und δ^{34}S-Bestimmung	35
3.2.3	Kontaminationsfreie Gewinnung der Fulvinsäurefraktion des DOC zur ^{14}C-Bestimmung	38
3.3	Theoretische Grundlagen zu den Isotopenverhältnissen	40
3.3.1	Isotopenfraktionierungen	40
3.3.2	Interpretation der stabilen Isotope	43
3.3.3	Interpretation der radioaktiven Isotope	45
4.	**Isotopenanalytische Charakterisierung der Strömungs- und Mischungsprozesse im Aquifer zwischen Elbe und Uferfiltratfassungen**	
4.1	Isotopenverhältnisse des Wassers	49
4.1.1	^{18}O- und ^{3}H-Variationen in der Elbe	49
4.1.2	Tritium im Grundwasser und Uferfiltrat	51
4.1.3	δ^{18}O/δD im Grundwasser und Uferfiltrat	53
4.2	Variationen des $^{13}C_{DIC}$, $^{15}N_{NO3}$ und $^{34}S_{SO4}$ in der Elbe	57

4.3 Identifizierung und Abgrenzung des Uferfiltrats in den Meßprofilen Torgau-Ost I und II ... 62
4.3.1 Temperaturabhängiger Abbau organischen Kohlenstoffs in der Kolmationszone ... 62
4.3.2 Differenzierung zwischen Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern durch $^{13}C_{DIC}$ .. 66
4.3.3 Differenzierung zwischen Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern durch $^{34}S_{SO4}$ .. 68
4.3.4 Nachweis der Elbeunterströmung unter dem Zwischenstauer des Meßprofiles Torgau-Ost I ... 72
4.4 Einträge von Inhaltsstoffen aus der ungesättigten Zone ins oberflächennahe Uferfiltrat ... 77
4.4.1 Beeinflussung des DIC im Uferfiltrat durch Sickerwasser und Boden-CO_2 ... 77
4.4.2 Beeinflussung des SO_4^{2-} im Uferfiltrat durch Sickerwasser ... 78
4.5 Denitrifikation und Sickerwassereintrag im ufer- und oberflächennahen Uferfiltrat des Meßprofiles Torgau-Ost I ... 82
4.6 Zusammenfassende Betrachtung ... 85

5 Schwefelisotopische Charakterisierung biogeochemischer Redoxreaktionen im Aquifer
5.1. Schwefel in der Lockergesteinsmatrix ... 88
5.1.1 Bildung anorganischer Sulfide im Aquifer ... 88
5.1.2 Horizontspezifische Konzentration und Signatur des sedimentären Gesamtschwefels im Meßprofil Torgau-Ost I ... 90
5.1.3 Vergleiche zu anderen Extraktionsverfahren ... 96
5.2. Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels in Fassungsnähe ... 97
5.2.1 Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation im Uferfiltrat des Meßprofil I ... 97
5.2.2 Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation im landseitigen Zustrom des Meßprofil I ... 102
5.2.3 Ursachen der autotrophen Denitrifikation im Meßprofil Torgau-Ost I ... 105
5.2.4 Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion im Uferfiltrat und landseitigen Zustrom der Fassungen ... 106
5.3. Schwefelisotopenvariationen im Vorfeld der Fassungen ... 111
5.4 Auswirkung der Bevorzugung von Sulfid als Elektronendonator auf Eisen und Sulfat im landseitigen Grundwasser der Elbaue von Torgau-Ost ... 115
5.4.1 Eisenkonzentrationsanstieg durch Fe(III)-Reduktion im nitratfreien Grundwasser .. 115
5.4.2 Redoxprozesse im anthropogen unbeeinflußten Grundwasser ... 117
5.4.3 Änderung der Abfolge der Redoxreaktionen ... 118
5.4.4 Ursachen der Verschiebung der Redoxzonen in der Elbaue ... 120
5.5 Zusammenfassende Betrachtung ... 123

6 Atmosphärische und landwirtschaftliche Sulfatquellen
6.1 atmosphärische Schwefeldeposition 128
6.1.1 Entwicklung der Depositionsraten bis in die Gegenwart 128
6.1.2 Signatur des atmosphärischen Schwefels 131
6.2 Schwefeleintrag durch Gülle und Stallmist in Torgau-Ost 133
6.3 Eintrag und schwefelisotopische Signatur sulfathaltiger Mineraldünger 134
6.3.1 Stickstoffdünger 138
6.3.2 Phosphatdünger 141
6.3.3 Kaliumdünger 143
6.4 Zusammenfassung der Schwefeleinträge auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen ...145

7 Kohlen- und schwefelisotopische Fraktionierungen im Grundwasser
7.1 ^{13}C-Variationen des DIC im landseitigen Grundwasser 148
7.1.1 Isotopenfraktionierungen bei Übergängen der DIC-Spezies 148
7.1.2 Einfluß von Methanogenese auf den DIC 153
7.2 Identifikation aufsteigender Wässer aus prätertiären Sedimenten anhand von Sulfat und DIC 157
7.2.1 Anomalien in den MP I-7/5 und I-8/5 als Hinweis für aufsteigende Tiefenwässer .. 157
7.2.2 Anteilsberechnung von Tiefenwasser anhand von ^{34}S-Sulfat und ^{13}C-DIC 160
7.2.3 Rückschlüsse auf den Chemismus des Tiefenwassers 164
7.3 ^{14}C als Indikator für die Herkunft und Wandlung von DOC 165
7.3.1 Charakterisierung des DOC 165
7.3.2 ^{14}C der Fulvinsäurefraktion des DOC im Uferfiltrat 166
7.3.3 ^{14}C-Variationen im landseitigen Grundwasser 167

8 Zusammmenfassung und Schlußfolgerungen 173

9 Forschungsbedarf 180

Literatur 182

Abkürzungen

a	anno (Jahr)
α	Fraktionierungsfaktor
aq	aquatisch gelöst
ACZ	Agrochemiezentrum
Br.	Trinkwasserförderbrunnen der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz
c	Konzentration
$c(DIC)_c$	berechneter DIC-Gehalt
$c(DIC)_m$	maßanalytisch bestimmter DIC-Gehalt
CDT	Cañon Diablo Troilit
$CO_{2(aq)}$	im Wasser gelöstes CO_2 (incl. H_2CO_3)
C_{org}	organischer Kohlenstoff
d	Tag
δ	δ-Wert der Isotopenverhältnisse
DOC	dissolved organic carbon
ε	Anreicherungsfaktor
e^-	Elektron
FA	Fulvinsäurefraktion des DOC
fG	Feinkies
F_{ges}	Gesamteisen
FWV	Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
GWS	Grundwasserspiegel
γ	Aktivitätskoeffizient
h	Stunde
HA	Huminsäurefraktion des DOC
IRMS	isotope ratio mass spectrometer
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert
K_t	Gesamtkalium
K_1	erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure
K_2	zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure
konz.	konzentriert
LN	landwirtschaftliche Nutzfläche
Lf.	Leitfähigkeit (μS/cm)
m	Masse
MD	Mineraldünger

MP	Meßpunkt bzw. Filterstrecke (1m-Edelstahlfilter oder Membranpumpe)
MS	Meßstelle (z.B. MS II-7 entspricht Meßstelle II-7 im Meßprofil Torgau-Ost II)
mS	Mittelsand
MT	mittlere Teufe
n	Anzahl
N	Molarität
N_t	Gesamtstickstoff
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachweisbar
N, E, S, W	Himmelsrichtungen (Norden, Osten, Süden, Westen)
OT	obere Teufe
p.a.	pro analytica (zur Analyse geeigneter Reinheitsgrad)
P_t	Gesamtphosphor
PDB	Pee Dee Belemnit
RIS	reduced inorganic sulfur
RO	Reversosmose
s	solid (fest)
σ	Streuung bzw. "Standardabweichung der Einzelwerte x_i", $\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$,
$\sigma_{\bar{x}}$	Standardabweichung der Mittelwerte $\bar{x}$, $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$
S	Schwefel
S_{org}	organischer Schwefel
S_t	sedimentärer Gesamtschwefel
SOC	sedimentary organic carbon
SI	Sättigungsindex (= Ionenaktivitätsprodukt IAP / Löslichkeitskonstante K)
SW	Sickerwasser der ungesättigten Zone
t	Zeit
TU	Tritium Units
UG	Untersuchungsgebiet
UT	untere Teufe
U, t	toniger Schluff
V	Volumen
V-SMOW	Vienna standard mean ocean water
WW	Wasserwerk

1 Einleitung

Die Elbtalglazialwanne, die die Fortsetzung der großen glazialen Destruktionszonen Brandenburgs und der Lausitz darstellt, ist das wichtigste Trinkwasserfördergebiet und eines der größten Reservoire Sachsens. Nördlich und südlich von Torgau fördert die Fernwasserversorgung (FWV) Elbaue-Ostharz GmbH unterschiedlich beschaffene Grundwässer eines breiten Alterspektrums zur überregionalen Versorgung. Da die Brunnengalerien entlang des westlichen Elbeufers in nur wenigen hundert Metern Entfernung angeordnet sind, tritt die Uferfiltration, deren stoffliche Quellen und hydraulische Randbedingungen im wesentlichen vom Fluß bestimmt wird, als weitere Komponente hinzu. Bei einem Uferfiltratsanteil von teilweise $\geq 50\,\%$ in elbnahen Brunnen beeinflußt die Flußwasserqualität je nach Strömungsverhältnissen, Stoffart und Milieubedingungen die Rohwasserbeschaffenheit erheblich.
Das Hauptinteresse der Wasserwerksbetreiber gilt dem Leistungsvermögen der Untergrundpassage verschiedene Wasserinhaltsstoffe zu eliminieren und Stoßbelastungen zu puffern, da dies entscheidende Kriterien zur Bewertung der Sicherheit des durch Uferfiltration gewonnenen Trinkwassers sind. Wie auch im landseitigen GW bestimmen die Dispersion, die Milieubedingungen sowie die von den Eigenschaften der Inhaltsstoffe und der Bodenmatrix abhängigen Sorptions- und Umsetzungsprozesse die Wirksamkeit des beanspruchten Aquiferraumes hinsichtlich Pufferung und Abbau stoßweiser und kontinuierlicher Schadstoffeinträge.
Die nach der politischen Wende infolge weitreichender Industriestillegungen verbesserte Qualität des Elbewassers und erste Effekte der eingeleiteten Sanierungsmaßnahmen im Stromeinzugsgebiet haben das Uferfiltrat als Rohwasserquelle aufgewertet, während die landseitigen Beeinträchtigungen weiterhin zunehmen und sich sogar zum vorrangigen Problem entwickeln.

Im Zuge der Erkundungsarbeiten durch HGN Torgau wurden schon vor Beginn der Trinkwasserförderung (1985-87) Untersuchungen zur Hydrodynamik und Wasserqualität im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost durchgeführt, denen regelmäßige Überwachungen der Wasserqualität in zahlreichen Vorfeldmeßstellen der Förderbrunnen folgten. Spätere Forschungsarbeiten erweiterten das Verständnis der Hydrochemie und -dynamik, u.a. durch Darstellung der Beschaffenheitsentwicklung und Abbauprozesse im Fluß, Uferfiltrat und landseitigen GW-Zustrom (NESTLER 1993; GRISCHEK 1995 a, b & 1997). Für die Praxis ergaben sich daraus wichtige Informationen zur Einschätzung von Gefährdungen des Trinkwassers. Diese Untersuchungen stießen u.a. bei der Herkunftsbestimmung der Grundwässer und Inhaltsstoffe sowie der Darstellung von Mischungsprozessen an Grenzen, die die Anwendung von Isotopentechniken erforderlich machten.

1.1 Problemstellung

Bei der Erfassung und Charakterisierung der Schichtungs-, Strömungs- und Mischungsprozesse können verschiedene Umweltisotope als natürliche Tracer genutzt und über deren Variationen teilweise auf Herkunft und Evolution der Wässer und ihrer Inhaltsstoffe

geschlossen werden, was durch die alleinige Bestimmung hydrochemischer Kennwerte häufig nicht mit ausreichender Sicherheit gelingt. Auch die hydrodynamische Modellierung anhand der Druckpotentialverteilung und Durchlässigkeiten bleibt ohne ergänzende Zusatzinformationen und Validierungen durch chemische und isotopische Daten unvollständig.

Die milieuabhängigen Abbau- und Umsetzungsprozesse zwischen C-, N- und S-Verbindungen erfordern simultane Betrachtungen mehrerer Isotopenspezies zum Nachweis der Verflechtungen und Reaktionsabläufe. Zudem kommt den hydrochemischen Kennwerten Nitrat, Eisen und Sulfat eine besondere Bedeutung zu, da die Einträge aus verschiedenen Quellen die Rohwasserqualität beeinträchtigen und damit einen auf Zusammensetzung und Anteile der Wasserkomponenten abgestimmten Betrieb der Fassungsanlagen und aufwendige Aufbereitungsmaßnahmen erforderlich machen.

Häufig kann nur über die Kenntnis der Herkunft verschiedener Inhaltsstoffe auf sie betreffende Stoffumsetzungen geschlossen werden. Können z.B. im Aquifer freigesetzte Inhaltsstoffe nicht von oberflächlichen Einträgen oder Zumischungen aus anderen Wässern unterschieden werden, lassen sich über die Redoxprozesse im Aquifer nur Vermutungen anstellen. Dies trifft besonders auf das Verhältnis von Fe(II) und SO_4^{2-} zu, da die plötzliche Freisetzung von Fe(II) im tieferen Uferfiltrat und landseitigen Zustrom der Fassungen ohne erkennbare SO_4^{2-}-Bildung abläuft, was der Stöchiometrie der autotrophen Denitrifikation und anderer zunächst als Ursache vermuteter Prozesse widerspricht. Zudem erschweren zeitliche und räumliche Variationen der SO_4^{2-}-Konzentration die Abschätzung des Konzentrationsanstiegs durch Sulfidoxidation, wenn der so entstandene Anteil sekundären Sulfats nicht isotopenanalytisch quantifiziert wird.

Bisher beschränkten sich Untersuchungen zu Isotopenverhältnissen und Konzentrationsverteilungen des sedimentären Schwefels, dessen Beteiligung an Umsetzungsprozessen sowie zu Wechselwirkungen zwischen Wasser und Aquifermatrix, die den Schwefel und seine Redoxpartner einbeziehen, auf marine Sedimente, pyrit- und braunkohlereiches Tertiär (LEUCHS & OBERMANN 1992, WISOTZKY 1994 & 96, SCHULTE et al. 1997) und vorwiegend S_{org}-reiche Bodenhorizonte (MAYER 1993, KNIEF 1998). Vergleichbare Erkenntnisse über die $\delta^{34}S$-Werte und Konzentrationen des sedimentären Gesamtschwefel in S-armen quartären Lockergesteinsaquiferen liegen bisher nicht vor. Der sedimentäre Schwefel wird daher aus den vorwiegend sandigen Quartärablagerungen quantitativ extrahiert und massenspektrometrisch untersucht (Kap. 5.1) sowie dessen erheblicher Einfluß auf die Redoxprozesse im Aquifer und die GW-Beschaffenheit nachfolgend erläutert.

Wird die Vermischung zweier unterschiedlich beschaffener Wässer hydrochemisch untersucht, ist nur bei genauer Kenntnis der Ausgangskonzentration des jeweils betrachteten Inhaltsstoffes in beiden Mischungspartnern eine Berechnung der Volumenanteile möglich. Dies bereitet besonders in den Randbereichen des Uferfiltrats bei Grund- oder Sickerwasserzumischungen Probleme, da häufig nicht festgestellt werden kann, welcher Mischungspartner dominiert oder ob überhaupt eine Mischung vorliegt. So konnten Zumischungen landseitigen Grundwassers im unteren Bereich des uferfiltratbeeinflußten Raumes teilweise nicht sicher und Uferfiltrat bei

hohem Anteil neugebildeten Grundwassers im oberen Aquiferbereich nur mittels EDTA nachgewiesen werden (GRISCHEK et al. 1997). Die Mischungsanteile der Inhaltsstoffe selbst sind nur isotopenanalytisch erfassbar.

1.2 Aufgaben und Ziele der Isotopenanalytik

Die Isotopenanalytik stellt durch Ermittlung der Umsetzungsprozesse in verschiedenen Aquiferzonen sowie der Herkunft und Evolution der Wässer und Inhaltsstoffe ein wichtiges Hilfsmittel zur Verifizierung der Hydrodynamik und Aufklärung der Ursachen der Beschaffenheitsschwankungen dar. Sie kann damit grundlegende Sachverhalte für die Beurteilung von Beschaffenheitsentwicklungen und Gefährdungen und für die Erarbeitung nachhaltiger Bewirtschaftungsstrategien in Trinkwassereinzugsgebieten aufzeigen. Die Erfassung der komplexen Zusammenhänge im Torgauer Talgrundwasserleiter erfordert Untersuchungen an einem breiten Spektrum stabiler und radioaktiver Umweltisotope.

Die Radioisotope ^{3}H und ^{14}C des DIC und DOC sollen Einblick in die Altersschichtung und Herkunft der landseitigen Grundwässer sowie zu Kommunikationsbeziehungen zwischen verschiedenen Aquiferbereichen geben. Bei der Datierung alter Grundwässer durch Radiokohlenstoff ist zu prüfen, ob Redox- und Lösungsprozesse zu Verfälschungen führen können und wie weit diese korrigierbar sind.

Zeitliche Variationen des $^{18}O_{H_2O}$ in der Elbe sollen das tiefenabhängige Fließzeitspektrum des Uferfiltrats zwischen Fluß und Brunnengalerie anzeigen und mit den Resultaten physikalischer und hydrochemischer Analysen der Verbundpartner, z.B. mit Cl^- als fast ebenso konservativem Tracer wie das Wasser selbst, verglichen werden.

$^{34}S_{SO4}$ und $^{13}C_{DIC}$ sind auf ihre Eignung zur Tracerung und Differenzierung von Uferfiltrat und verschiedener landseitiger Grundwässer sowie zur Aufklärung von Strömungs- und Mischungsprozessen in der Torgauer Elbtalwanne, insbesondere entlang der Meßprofile Torgau-Ost I und II, zu prüfen. Diese Isotope können unter bestimmten Voraussetzungen präzisere und z.T. verallgemeinerungsfähige Aussagen zur Elbunterströmung bei Fassungsbetrieb im Meßprofil I liefern. Die dort herrschenden Verhältnisse sind in Teufe 4 der elbnahen Meßstellen durch ungenaue hydrochemische Differenzierbarkeit der Wässer nicht so sicher nachvollziehbar wie an der Quartärbasis in Teufe 5.

Um die Herkunft der im Uferfiltrat und GW gelösten Inhaltsstoffe aufklären zu können, müssen zahlreiche Quellen näherungsweise quantifiziert und ihr jeweiliges, teilweise zeitlich variierendes Isotopenverhältnis ermittelt werden. Oberflächliche Einträge sind in Abhängigkeit von der Zeit zu betrachten, da teufenspezifische Änderungen der Zusammensetzungen nicht immer auf Prozesse im Aquifer zurückzuführen sind. Kann anhand möglichst vollständig erfaßter Quellen oder aus Meßpunkten (MP) im Anstrom auf eine ursprüngliche Wasserbeschaffenheit und Isotopensignatur in einem MP zurückgeschlossen werden, läßt sich die Konzentration und Signatur eines dazwischen erfolgenden Eintrags berechnen oder ein stattfindender Umsetzungsprozeß im Aquifer analysieren.
Insbesondere zur Ermittlung der Ursachen der ungewöhnlich hohen SO_4^{2-}-Konzentrationen in jungen und einige Jahrzehnte alten (^{3}H-reichen) Grundwässern der Elbtalwanne sind

atmosphärische und landwirtschaftliche Einträge (organische und zahlreiche mineralische Düngemittel), die die wichtigsten SO_4^{2-}- und NO_3^--Quellen darstellen, so weit wie möglich zu quantifizieren und schwefelisotopisch zu charakterisieren. Dabei sind die seit Beginn der Industrialisierung erheblichen Schwankungen unterworfenen, regionalspezifischen Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der oberflächlichen S-Depositionen so weit wie möglich einzugrenzen.
Über die Depositionsraten und Isotopenverhältnisse des atmosphärischen Schwefels, der in der südlichen DDR bis zur Wende vor allem aus Kraftwerksemissionen stammt, liegen bis in die 70er Jahre zurückreichende Informationen vor (IHLE & LIPPOLD 1995, MÖLLER & LUX 1992, NIELSEN et al. 1991, NEWMAN & FORREST 1991, CLARK & FRITZ 1997), auf die in Kap. 6.1 eingegangen wird. Die davor herrschenden Verhältnisse sind nur in Gletschergebieten bekannt (PICHLMAYER & BLOCHBERGER 1994).
Die Statistischen Jahrbücher der DDR und RUNGE (1991) geben Durchschnittswerte zum Einsatz S-haltiger Mineraldünger an, wobei vor allem DDR-spezifisches Ammonsulfat und Superphosphat, über deren Signatur bisher nichts bekannt war, quantitativ hervortreten.

Die Abgrenzung geogener und anthropogener Inhaltsstoffe erfordert nicht nur Betrachtungen zum Stoffbestand des Quartärs, sondern auch zu eventuellen Beeinflussungen aus dem in früheren hydrochemischen Untersuchungen vernachlässigten Präquartär. Daraus ergeben sich nähere Hinweise zur Durchlässigkeit der tertiären Aquitarde (oder gar Aquiclude) und zur Spezifizierung der Strömungs- und Mischungsprozesse im Aquifer. Im Gegensatz zu dem von MÜLLER (1988) detailliert beschriebenen Quartär existieren zur regionalen Geologie des Präquartärs lediglich fragmentarische, meist als interne und bis zur Wende geheim gehaltene Arbeitsberichte und Bohrlochdokumentationen vorliegende Einzelinformationen, deren Auswertung und Zusammenfassung daher ebenfalls Teil dieser Arbeit ist (Kap. 2).

Schließlich müssen Redoxprozesse beschrieben werden, durch die sich die möglichst entlang der Fließpfade der Wässer beobachteten Isotopenfraktionierungen und Konzentrationsänderungen der Redoxpartner miteinander in Einklang bringen lassen. Natürliche und durch anthropogen verursachte Milieuänderungen hervorgerufene Umsetzungsprozesse im Fern- und Nahbereich der Trinkwasserförderbrunnen sind voneinander zu unterscheiden. Einträge von Elektronenakzeptoren in größere Tiefen können mittel- oder langfristig das Reinigungspotential des Aquifers vermindern. Im Fassungsnahbereich sind Abhängigkeiten der Stoffumsetzungen von Betrieb und Förderleistung der Brunnen zu untersuchen.

1.3 Meßstellen im Untersuchungsgebiet Torgau-Ost

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Elbtalwanne im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost unter Nutzung der 1994 errichteten Gütemeßnetze der FWV. Das dichte Meßstellennetz ermöglicht die Aussagefähigkeit verschiedener Techniken zu testen und die erhaltenen objektspezifischen und methodischen Erkenntnisse mit denen der Verbundprojektbeteiligten zu vergleichen.

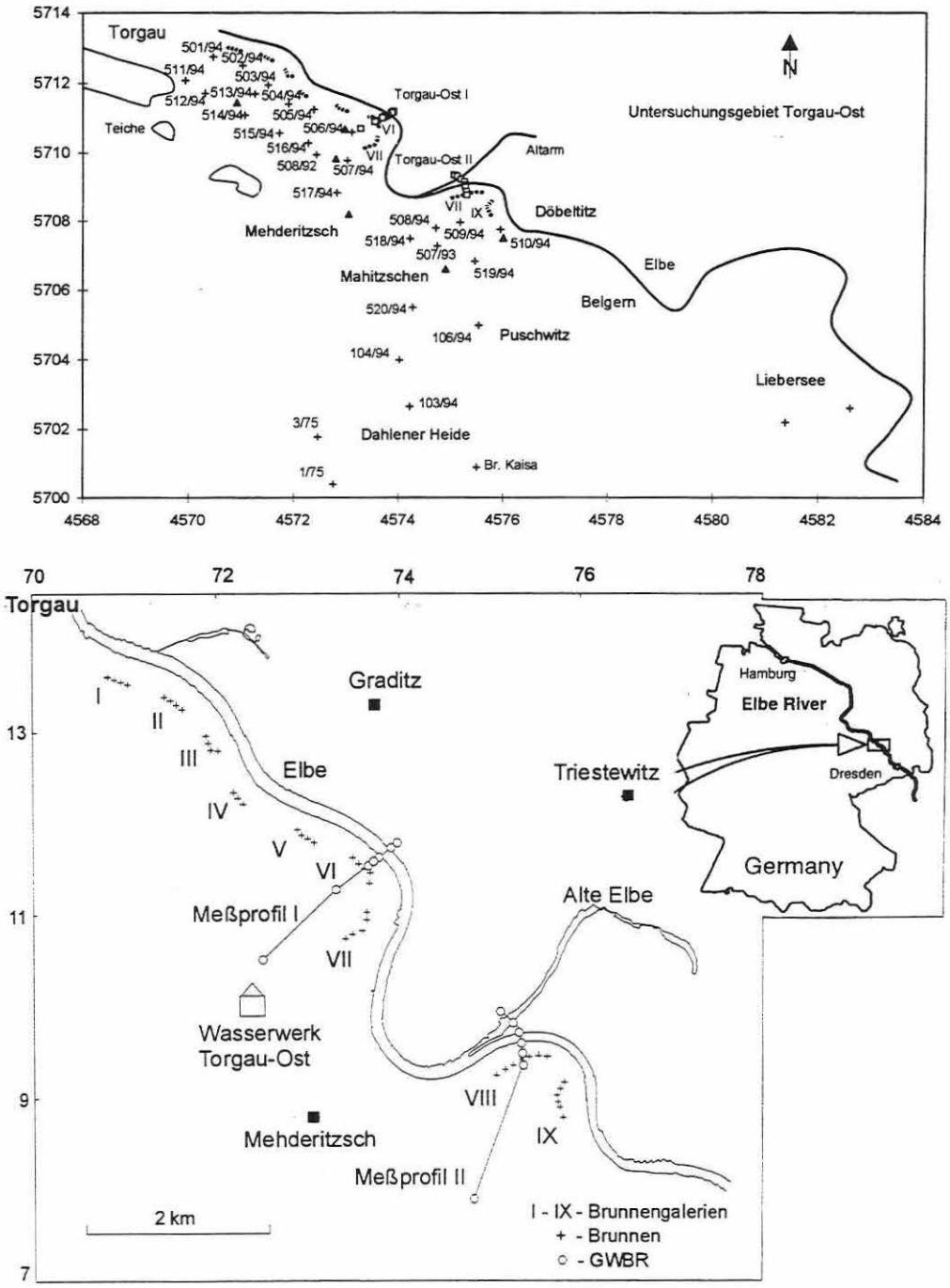


Abb. 1.3-1: Lage und Bezeichnung der Meßstellen im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost.

Gütemeßnetz Torgau-Ost

Jedes der 20 Meßstellenbündel im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost besteht aus meist drei 5"-GW-Beobachtungsrohren, die als separate Bohrungen nebeneinander liegen und über dem Ende der jeweiligen Bohrung auf 2 m verfiltert sind, um so teufenspezifische Beprobungen zu ermöglichen:

- ein oberer Meßpunkt (MP) an der Untergrenze des holozänen Schotterkörpers,
- ein mittlerer im glazifluviatilen Mittelsandbereich und
- ein unterer in der fluviatilen Grobsandschicht unmittelbar über der Quartärbasis.

Ausgehend von halbjährlichen Kontrollbeprobungen sind die entlang eines inneren und äußeren Riegels angelegten Meßstellen so positioniert, daß die Aufenthaltszeit zwischen den Brunnen und den zugeordneten Meßstellen des inneren Riegels etwa 200-300 Tage beträgt. Die am Rand der Elbaue verlaufenden Meßstellen des äußeren Riegels dienen der Erfassung des Zustroms von der Hochterrasse südwestlich der Aue.

Meßprofile Torgau-Ost I und II

1991/92 wurden zur GW-Beobachtung im Einzugsbereich des Wasserwerkes Torgau-Ost die ca. 2 km langen repräsentativen Meßprofile Torgau-Ost I und II errichtet, die die Elbe queren und jeweils über den zentralen Brunnen einer Brunnengalerie bis ins Hinterland verlaufen (Abb. 1.3-1). Die gruppenweise nebeneinander angeordneten GW-Beobachtungsrohre (Durchmesser 4,5" oder 2") sind im oberen, mittleren und basisnahen Aquiferbereich mit 1 m langen Johnson-Edelstahlfiltern sowie in Torgau-Ost I in beiden zwischenliegenden Teufen teilweise mit verloren eingebauten, mittels Druckluft beprobbaren Membranpumpen verfiltert (Abb. 1.3-2). Die Profile ermöglichen damit eine teufenabhängige Beprobung in 3 oder 5 Horizonten (NESTLER et al. 1993). Zur Beprobung unterhalb des Elbeflußbettes verfügen beide Meßprofile über sog. Kolmationsmeßstellen, die aus jeweils 3 Membranpumpen bestehen. Die Profile ermöglichen

- eine prozeßbezogene und fließwegverfolgende Beprobung,
- die Untersuchung einzelner Strömungskomponenten und
- eine gesonderte Erfassung der Wirkung der Kolmationszone.

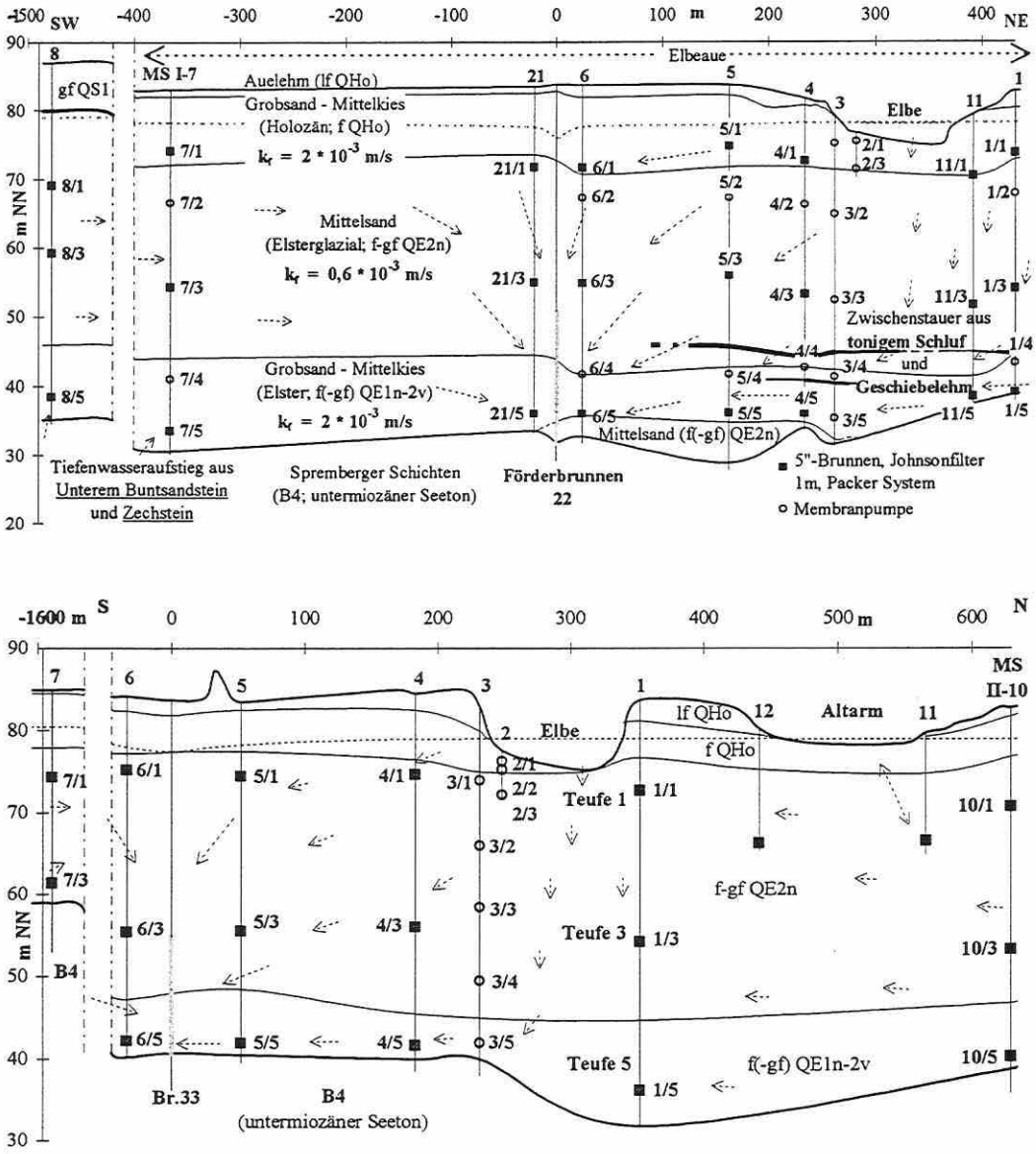


Abb. 1.3-2: Anordnung der Meßpunkte, Hydrodynamik und Quartärgeologie in den Meßprofilen Torgau-Ost I (oben) und II (unten).

Ab März 1995 wurde die Förderleistung der 5 Brunnen der Fassung VI am Meßprofil I von je 150 m^3/h auf ca. 230 m^3/h (angestrebt wurden 250 m^3/h) angehoben. In Fassung VIII am Meßprofil II wurden wegen sinkender Trinkwasser-Nachfrage die beiden äußeren Brunnen abgeschaltet und die 3 inneren weiterhin mit 150 m^3/h betrieben. Die in der Wasserwerkspraxis üblichen Unterbrechungen des Brunnenbetriebs konnten trotz aller Bemühungen nicht immer vermieden werden. Die Ausfälle der Bezugsbrunnen 22 (Fassung VI) und 33 (Fassung VIII)

sind in Abb. 1.3-3 dokumentiert und betrafen, mit Ausnahme des alleinigen Ausfalls des Br. 22 vom 1.10. bis 12.10.95, sämtliche Brunnen der jeweiligen Fassung.
Temporäre Brunnenabschaltungen lassen die im Aquifer ablaufenden Prozesse durch erhöhte Fließzeiten weiter fortschreiten, erhöhen den Anteil neugebildeten Grundwassers im oberflächennahen Uferfiltrat und führen zur Vermischung des in die Elbe exfiltrierenden landseitigen Grundwassers mit tieferem Uferfiltrat.

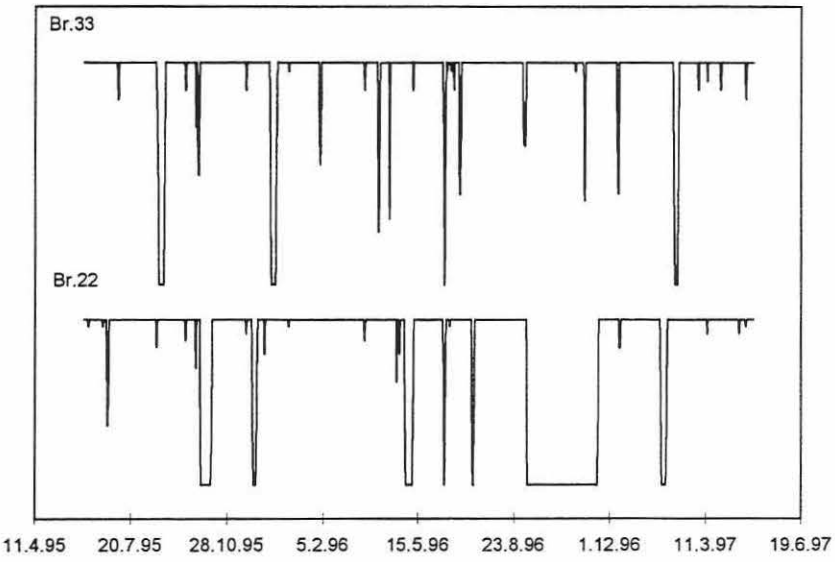


Abb. 1.3-3: Ausfallzeiten der Brunnen 22 und 33 im Versuchszeitraum (TRETTIN et al. 1998).

Kolmationsmeßstellen unter der Flußsohle
Die oberste Schicht der Flußsohle wird wegen des bei Flußwasserinfiltration stattfindenden Eintrags von kolloidalen Feinteilchen und organischer Substanz sowie deren Ablagerung auf der Oberfläche als Kolmationsschicht bezeichnet. Deren Durchlässigkeit hat sich mit dem Rückgang der zementierenden Suspensionsfracht nach der Wende erhöht, liegt jedoch noch immer deutlich unter der des Aquifers darunter.
Die in verschiedenen Tiefen unterhalb der Flußsohle eingebauten Membranpumpen der Kolmationsmeßstellen sind von einem Bedienpult am Ufer über Schlauchleitungen beprobbar und sollen:

* den raschen Abbau von Wasserinhaltsstoffen und der damit verbundenen Isotopenfraktionierungen in den mikrobiell hochaktiven ersten Dezimetern der Untergrundpassage erfassen. Damit können die Abbaubarkeit bzw. Adsorbierbarkeit von Schadstoffen und die Umsetzungsprozesse auf dem weiteren Fließweg sicherer beurteilt werden.
* Änderungen der chemischen und isotopischen Zusammensetzungen im Fluß innerhalb weniger Tage anzeigen, kurzzeitige Schwankungen jedoch ausreichend dämpfen. Dies

ermöglicht in der Praxis der Trinkwasserüberwachung Gefährdungsbewertungen bei Stoßbelastungen, die unmittelbar unter dem Flußbett aufgrund noch geringer Vermischung und Dispersion mit relativ hoher Sensitivität wahrgenommen werden können (NESTLER et al. 1995).

2 Geologische und hydrogeologische Verhältnisse

2.1 Regionalgeologische Gliederung

2.1.1 Grundgebirge

Das altpaläozoische und proterozoische Grundgebirge der Region gehört zur saxothuringischen Zone des variszischen Tektogens. Der nördliche Außenrand der zwischen Torgau und Wittenberg verlaufenden Mitteldeutschen Kristallinzone bildet die Grenze zum jüngeren Rhenoherzynikum (KATZUNG & EHMKE 1993).

Tektonischer Bau

Die Untersuchungsgebiete bei Torgau liegen zwischen den durch die Elbtalzone voneinander getrennten Teilblöcken des Nordsächsisch-Lausitzer Massivs. Südwestlich der Elbe befindet sich der zur Südthüringisch-Nordsächsischen Antiklinalzone gehörende Oschatzer Teilblock und im NE das zur Südthüringisch-Niederlausitzer Synklinalzone gehörende Torgau-Doberluger Synklinorium, welches wiederum Hillmersdorfer Teilblock im N und Bernsdorfer Teilblock im S voneinander trennt (BRAUSE & HOFFMANN 1974). Infolge germanotyper Bruchtektonik im Fernfeld der alpidischen Tektogenese brach in die Elbtalzone südöstlich von Torgau spätestens in der Oberkreide auf ca. 25 km Länge der sog. "Mühlberger Graben" ein, an dessen nordwestlichem Ende das Untersuchungsgebiet (UG) Torgau-Ost liegt. Der Grabeneinbruch bewahrte permische, im besonders tief abgesenkten zentralen und westlichen Bereich des Grabens sogar untertriasische Sedimente vor weiterer Abtragung.

Der Mühlberger Graben findet seine Fortsetzung nordwestlich von Torgau in der Düben-Torgauer Senke und dem Bitterfelder Graben. Diesen Komplex gemeinsamer Genese faßt KNOTH (1978) unter dem Begriff "Bitterfeld-Düben-Torgauer Grabenzug" zusammen. Östlich davon bzw. nördlich von Torgau setzt sich die ungefähr dem Elbelauf folgende Störungszone des Elbelineaments fort. Anders als im Grabenzug sind dort keine Reste des permotriasischen Deckgebirges erhalten, so daß im Gebiet Mockritz (unmittelbar nördlich von Torgau) unter dem Tertiär Rotliegendes folgt.

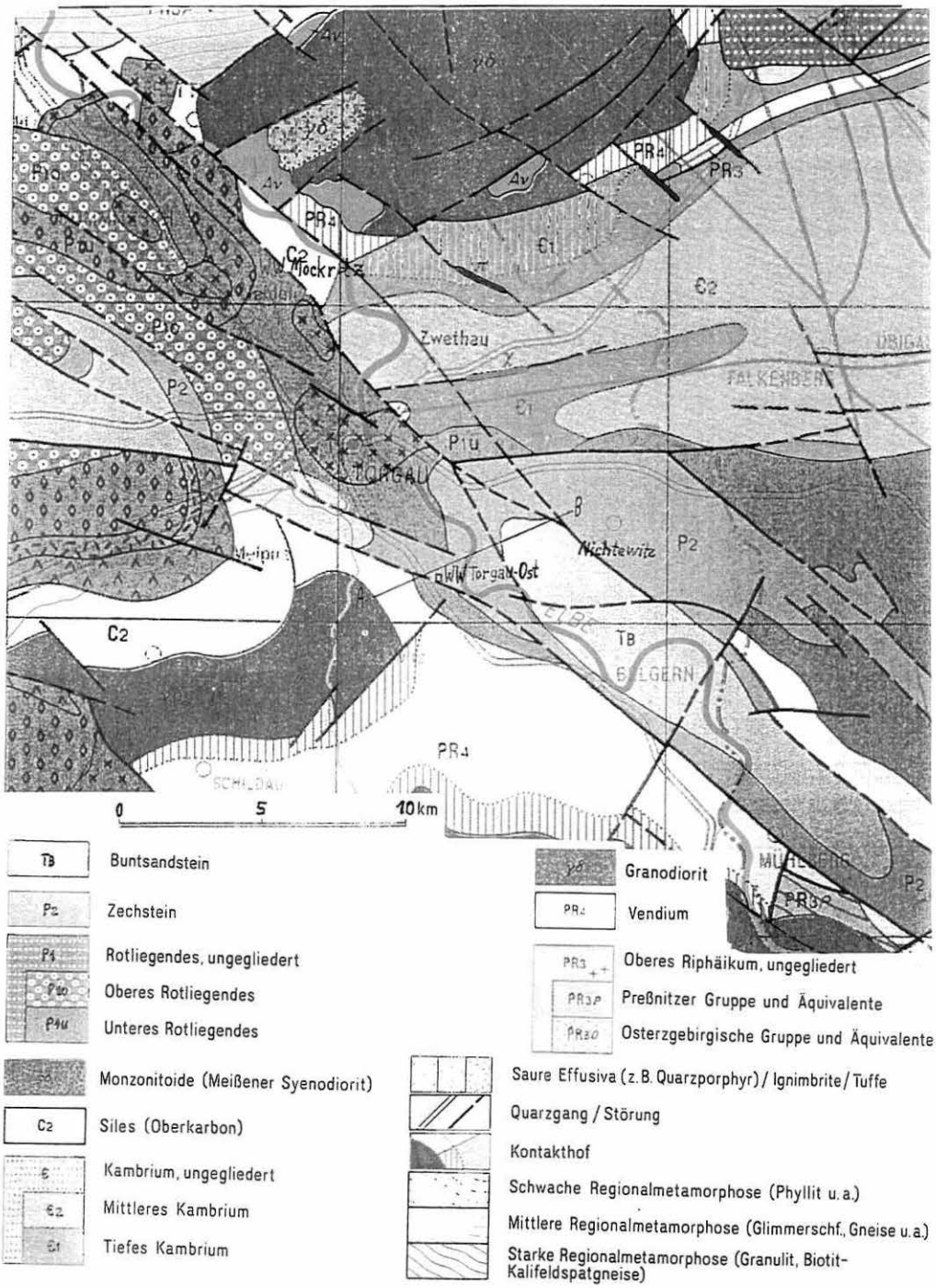


Abb. 2.1-1: Ausschnitt der Geologischen Übersichtskarte von Sachsen ohne känozoische Überdeckung (1995) im Raum Torgau. Das Kartenbild stützt sich im Bereich des Mühlberger Grabens im wesentlichen auf Untersuchungen von BRAUSE & HOFFMANN (1974), jedoch noch nicht auf jene von TONNDORF (1989). Maßstab 1:200 000.

Petropraphie des kristallinen Grundgebirges (Oberproterozoikum - Kambrium)

Beiderseits des Mühlberger Grabens bilden nicht mehr oberpermisches und untertriasisches Deckgebirge, sondern zum Nordsächsisch-Lausitzer Massiv gehörende, monotone Grauwacken des Vendium das prätertiäre Fundament. Diese steilgestellte, vermutlich mehrere tausend Meter mächtige, turbiditische Fazies baut die Kernzone des Nordsächsischen Sattels auf. Unter den pelititisch-psammitischen Klastika der weit verbreiteten Grauwacken überwiegt Quarz, gefolgt von Feldspat, Effusivgesteinsbruchstücken, granitischen Quarz-Feldspat-Verwachsungen, Quarziten, Lyditen, Tonschiefern und Phylliten in serizitreicher Grundmasse. Die Grauwacken gehen an der Grenze zum Kambrium teilweise in Kieselschiefer und Schluffstein der bei Bad Liebenwerda aufgeschlossenen Rothsteiner Folge über (TONNDORF 1989, EISSMANN 1994).

Die Sedimente werden von im obersten Proterozoikum und Kambrium intrudierten Plutonen granitisch bis granodioritischer Zusammensetzung unterlagert und durchschlagen und sind in deren Nähe entsprechend kontaktmetamorph verändert. Am SW-Rand des Mühlberger Grabens liegt das Tertiär auf dem sog. Beckwitzer Granodiorit und einem von Riesa nach NW reichenden Komplex, bestehend aus präkambrischem Großenhainer Gneis und kambrischem Laaser Granodiorit (BRAUSE & HOFFMANN 1974, MÜLLER 1988).

In die Grundgebirgsgesteine des Nordsächsisch-Lausitzer Massivs dringen im Oberkarbon zunächst quarzarme bis -freie Monzodiorite sowie nachfolgend Amphibol-Quarz-Monzonite und Granodiorite, die auch im NE der Dahlener Heide, am Rande des GW-Einzugsgebietes des Wasserwerkes Torgau-Ost, stellenweise die prätertiäre Oberfläche erreichen. Monzonitoide im Liegenden des Tertiärs sind aus Taura und großflächiger, zwischen Lausa und Riesa bekannt (BRAUSE & HOFFMANN 1974). Die aus Meißen bekannten Leukogranite scheinen dort nicht ausgebildet zu sein (BEEGER & QUELLMALZ 1994). Diese variszischen Intrusionen sind Teil des an das Lineament der Elbtalzone gebundenen Meißener Massivs (früher Meißener Syenodiorit-Komplex) und bilden mehrere 100 m bis einige km ins Nebengestein hineinreichende Kontakthöfe, in denen das Grundgebirge zu Paragneis (Biotitgneis), Glimmerschiefer, Phyllit, Quarzit und Orthogneis umgewandelt wurde und bereits seit der assyntischen Phase (oberstes Proterozoikum-Kambrium) vorliegende Metamorphite eine nochmalige Überprägung erfuhren.

Das aus Dolomit, Kalkstein und turbiditischen Ablagerungen (pelitisch-psammitische Wechselfolgen) aufgebaute Unter- und Mittelkambrium (jeweils mindestens 500 m mächtig) im sog. Torgau-Doberluger Synklinorium, östlich von Torgau, entging der Abtragung während des Paläozoikums durch Krusteneinbruch zwischen Hillmersdorfer und Bernsdorfer Teilblock (FREYER & SUHR 1987). Es folgt dort im Liegenden des Tertiärs – in einigen Rinnen auch unmittelbar unter dem Quartär – und setzt sich nach W unter den permokarbonen und triasischen Folgen der Düben-Torgauer Senke bis nach Delitzsch fort. Neben dem, u.a. bei Zwethau erbohrten Kambrium, das nach FREYER & SUHR (1987) eines der ältesten organogenen Carbonate der Erdgeschichte darstellt, existieren im Torgauer Umland nur noch im Zechstein mächtige Carbonatserien.

2.1.2 Permokarbone Rhyolithe und vulkanitische Sedimente (Übergangsstockwerk)

Der subsequente Vulkanismus der variszischen geothermischen Ereignisse bildet die bis zu 500 m mächtigen, ganz überwiegend dem Unterrotliegenden zuzuordnenden, häufig ignimbritischen Rhyolithoide des Nordwestsächsischen Vulkanitkomplexes, die im östlichen Randbereich des Mühlberger Grabens das Liegende des Tertiärs bilden sowie als Schildauer Berg und Torgauer Schloßfelsen zutage treten. Im Liegenden wurden in zwei Bohrungen zwischen Schildau und Torgau graue und braunrote Sandsteine mit Einschaltungen von Tuffen, Schluffsteinen und Konglomeraten erbohrt, die die im Oberkarbon bis möglicherweise Unterrotliegenden abgelagerte Basis der permokarbonen Schichtenfolge bildet (BRENDEL 1963).

Als weite Teile der Umgebung im Oberrotliegenden der Abtragung unterlagen, lagerten sich über 400 m mächtige Porphyrkonglomerate mit Einschaltungen roter, rundkörniger Sandsteine ab. Zwischen diesen Vulkanitsedimenten sind u.a. Quarze, Grauwacken und serizitische Quarzite aus dem böhmischen und erzgebirgischen Kristallin enthalten. Westlich des Elbelaufs zwischen Torgau und Bad Schmiedeberg, darunter auch im Gebiet des Wasserwerkes Mockritz, bildet diese Serie, neben den oben genannten Rhyolithoiden, das Liegende des Tertiärs. Deckgebirge blieb in diesem Teil der Elbtalzone nicht erhalten, weil die Absenkungen geringer waren als im westlich anschließenden Kernbereich der Düben-Torgauer Senke.

Die permokarbonen Magmatite, daraus hervorgegangenen Sedimente und ins Vorland des variszischen Orogens geschütteten Abtragungsprodukte werden als eigenständiges "Übergangsstockwerk" von Grund- und Deckgebirge abgetrennt. Zwischen dem Permokarbon und den kambrischen Sedimenten im Torgau-Doberluger Synklinorium als jüngster Grundgebirgseinheit klafft eine weite Sedimentationslücke.

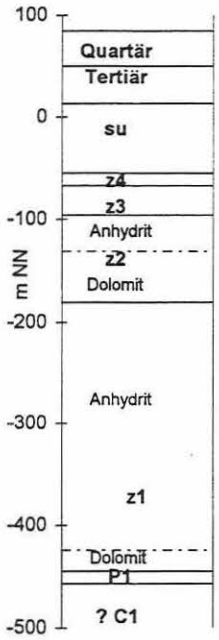
2.1.3 Permotriasisches Deckgebirge

Zechstein (z1-z4; Oberperm)

Zwischen Merseburger Platte und Niederlausitz erreicht das reliktisch erhaltene Zechstein die größte Mächtigkeit innerhalb des Beckenrandbereiches. Teilweise ist in der Grabenzone die vollständige Abfolge mit allen 4 Hauptserien des Zechsteins erhalten geblieben. Daher konnten Bohrungen und refraktionsseismische Messungen bis zu 400 m Gesamtmächtigkeit für das überwiegend marine Zechstein der Elbtalzone im Bereich des Mühlberger Grabens belegen (BRAUSE & HOFFMANN 1974). Einige Kilometer südlich liegt Zechstein bereits in kontinentaler und küstennäherer Beckenrandfazies vor (Bornaer Senke, Mügelner Mulde) und wird daher überwiegend aus von S herantransportierten, terrigenen Schüttungen oder Carbonaten aufgebaut. Absenkungen innerhalb der Elbtalzone können dazu beigetragen haben, daß das Zechsteinvorkommen des Mühlberger Grabens stärker marin geprägt ist als benachbarte Vorkommen. Über dem sehr mächtigen Werra-Anhydrit des Mühlberger Grabens sind die nachfolgenden drei Hauptserien des Zechsteins ähnlich wie Raum Merseburg-Halle ausgebildet.

Über steil einfallendem, nur wenig Feinsandstein enthaltenden, carbonatfreien Tonsteinen in den untersten 32 m der Bohrung Triestewitz, die als fragliches Unterkambrium eingestuft

werden, sowie nur 12 m Oberrotliegendem, stellt feinglimmriger, grauschwarzer Dolomitmergelstein bis -schiefer in 529 m Tiefe die Zechsteinbasis dar. Die 0,4 m mächtige Schicht ist das Äquivalent des Kupferschiefers Thüringens und des Mansfelder Landes.
Die nachfolgende Werra-Serie (z1) läßt die beiden Transgressionsphasen des Werra-Zyklus erkennen (ERZBERGER & LOTSCH 1960). Die ältere bildet 20 m mächtigen, massigen, dicht bis feinstkörnigen Dolomit mit geringem Bitumengehalt. Aus der jüngeren gehen 244 m mächtige, ebenfalls schwach bituminöse Anhydritfolgen mit dünnen Carbonat- und Tonzwischenlagen hervor. Der Anhydrit ist nur an der Basis und in den obersten Metern zu Gips hydratisiert. Dieser Überrest des ursprünglich zusammenhängenden Merseburg-Niederlausitzer-Werra-Anhydritwalls verdankt seine ungewöhnliche Mächtigkeit möglicherweise synsedimentärer Absenkung in der schon variszisch aktiven Elbtalzone, vor allem aber der späteren, tiefen Absenkung im Graben, wodurch die Subrosion durch zirkulierendes GW minimiert wurde. Die teilweise auch am Beckenrand auskristallisierten leichtlöslichen Salze (NaCl, evt. auch KCl) sind dennoch nahezu vollständig ausgelaugt.



In der überlagernden, stärker carbonatisch geprägten Staßfurt-Serie (z2) läßt sich wieder der gleiche Zyklus erkennen: 49 m graubrauner, ungeschichteter, schwach bituminöser Dolomit und darüber 35 m verschiedenfarbige, teilweise dolomitisch bis tonig gemaserte Gips- und Anhydritlagen.
Die darauffolgende 28 m mächtige Leine-Serie (z3) besteht zu mehr als der Hälfte aus Anhydrit, daneben aus Gips mit Tonschlieren, einzelnen Fasergipslagen und in den obersten 8 m aus tonig-feinsandigem Schluffstein mit Gipsbrocken oder feinkristallinen Gipszonen. Der rotbraune, feinstglimmrige Schluffstein leitet in die überwiegend terrestrisch geprägte Aller-Serie (z4) über. Dort folgen auf 2 m Gips, ähnlich wie zuvor in der Leine-Serie, z.T. fein- bis mittelbrekziöse Schluffsteine mit Kalk-, Dolomit- und Schluffsteinbruchstücken sowie Gipsbrocken. Ob es sich bei den in allen Serien häufig angetroffenen Brekzien um primäre Ablagerungen oder um Kataklasierungen entlang subrosionsbedingter oder tektonischer Störungen handelt, geht aus der Bohrung nicht hervor.

Abb. 2.1-2: Bohrung Triestewitz (ERZBERGER & LOTSCH 1960).

Unterer Buntsandstein (su; Untere Trias)
Der Untere Buntsandstein geht unter Zunahme des terrigenen Einflusses ohne Sedimentationsunterbrechung aus dem Zechstein hervor und wird durch eine carbonatische bis tonige Matrix geprägt.
Die als "Aller-Serie des Zechsteins" und "Böckelschieferzone des Unteren Buntsandstein oder Obere Bunte Letten des Zechstein" (z 5-8) gedeuteten fein- bis mittelbrekziösen, kalk- und gipsführenden, rotbraunen Schluffsteine in –65 bis –43 m NN bilden einen Übergang, über dem

eine 57 m mächtige Wechselfolge aus Kalkfeinsandsteinen und Tonsteinen mit Kalk-, Kalksandstein- und Rogensteinbänken (Kalkoolith mit sandigem Bindemittel) lagert. Die vorwiegend rotbraune Färbung der feinglimmrigen Klastika deutet auf küstennahe, die nach oben zunehmende grünlichgraue Farbe auf erneut beckenwärts verlagerte Sedimentation. Das Fehlen der in anderen Teilen NW-Sachsens entwickelten Basiskonglomerate deutet auch hier wieder auf küstenfernere Sedimentation als außerhalb des Senkungsfeldes der Elbtalzone hin. Später abgelagerte triasische Sedimente wurden durch nachfolgende Hebungen spätestens in der jungkimmerischen Phase abgetragen, so daß der Untere Buntsandstein das jüngste prätertiäre Fundament im Mühlberger Graben darstellt.

Deckgebirgstruktur in Torgau-Ost

Fast 3 km östlich von Triestewitz, in der ebenfalls noch im Blatt Torgau-Ost (4444) gelegenen Bohrung Nichtewitz bei Arzberg, stößt das Tertiär unmittelbar auf nur noch 119 m mächtigen Werra-Anhydrit. Dies zeigt, wie stark die Absenkungsbeträge zwischen den einzelnen Bruchschollen des Mühlberger Grabens auf engstem Raum wechseln. Da in dieser tektonischen Hochscholle Werra-Anhydrit an die Prätertiäroberfläche stößt und daher vor und während des Tertiärs stärker ausgelaugt wurde als der tieferliegende Zechstein zwischen Triestewitz und Bennewitz, kam es zur Bildung einer markanten morphologischen Depression, die sich später – bei weiter fortschreitender Subsidenz – mit tertiären Sedimenten füllte und damit eine typische Reliefumkehr darstellt.

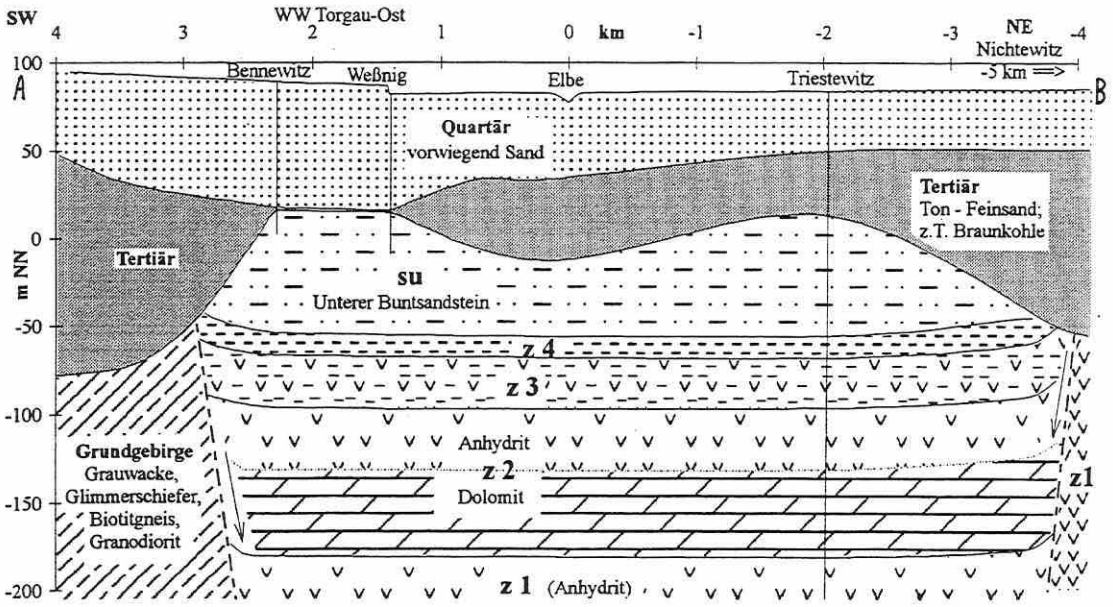


Abb. 2.1-3: Geologischer Querschnitt durch Westrand und Zentrum des "Mühlberger Grabens" entlang der in Abb. 2.1-4 dargestellten Profillinie am nordwestlichen Ende der etwa 25 km langen Bruchstruktur.

Vermutlich bricht der Graben auch westlich der Elbe, entlang von tief ins Deck- und Grundgebirge hinabreichenden Störungen, in zahlreichen Staffelbrüchen ab, so daß die in Abb. 2.1-3 von der Bohrung Triestewitz nach SW interpolierten Schichtgrenzen innerhalb des Zechsteins als stark simplifiziert anzusehen sind. An der Mächtigkeit der konkordant aufeinanderfolgenden Zechsteinserien, die bei Triestewitz fast horizontal lagern, ändert dies jedoch wenig.
Die Grenze des Buntsandsteins zum diskordant aufliegenden Tertiär wurde von TONNDORF (1989) an 5 Punkten zwischen Bennewitz und dem Alten Elbearm bei Kamitz durchbohrt, so daß diese relativ genau dargestellt werden kann. Da die Bohrungen bis zu 30 m tief in den Unteren Buntsandstein hineinreichen, ist davon auszugehen, daß dessen in Triestewitz ermittelte Mächtigkeit von 57 m bis Bennewitz nicht wesentlich unterschritten wird.

Unmittelbar bei Bennewitz verläuft der südwestliche Hauptabbruch des Grabens, an dem die permotriasischen Sedimente auf die Grauwacken, Glimmerschiefer, Biotitgneise und Granodiorite des Oschatzer Teilblocks sowie evt. auf Monzonitoide des Meißener Komplexes im Süden stoßen. Die Begrenzung des Mühlberger Grabens setzt sich über den Ortskern von Belgern weiter nach SE fort. Die in der Geologischen Übersichtskarte Sachsens (Abb. 2.1-1) – zumindest im UG Torgau-Ost – nicht berücksichtigten Bohrungen von TONNDORF (1989) zeigen, wie ungenau das aus geophysikalischen Messungen interpretierte geologische Kartenbild von BRAUSE & HOFFMANN (1974) dort noch ist.

2.1.4 Tertiäre Lockergesteinsüberdeckung

Prätertiäres Relief und Tertiärbasis

Die Gesteine des prätertiären Fundaments sind unterhalb der Auflagerungsfläche tiefgründig verwittert und je nach Charakter der Ausgangsgesteine vertont, vergrust oder versandet – z.T. auch pyritisiert – und darin enthaltene Feldspäte kaolinisiert. Die Kaolinisierung greift weithin 10 bis 40 m, in verwitterungsbegünstigten Störungszonen bis zu 90 m hinab (TONNDORF 1989, EISSMANN 1994).
Die Ausfüllung der meisten Senken durch ältere, oligozäne, teilweise sogar eozäne Sedimente sowie mächtigkeits- und höhenkonstante Fortsetzung auflagernder, jüngerer Serien über die Ränder der Senken und Bruchstrukturen hinweg, lassen erkennen, daß dort die prätertiäre Oberfläche das Relief der vorsedimentären Oberfläche widerspiegelt und die tektonischen Absenkungen im Mühlberger Graben schon vor Ablagerung der tertiären Basisschichten nahezu abgeschlossen waren. Hingegen weist das Tertiär in den kleinräumigen Subrosionssenken (z.B. bei Nichtewitz) häufig auf noch nicht abgeschlossene Auslaugungsprozesse zum Zeitpunkt der Ablagerungen hin. Dort können die Schichtmächtigkeiten an der Tertiärbasis konstant bleiben oder nur geringfügig zunehmen und so den Strukturen der Prätertiäroberfläche folgen, d.h. hier wurden nahezu horizontal abgelagerte Schichten erst später deformiert. Die während und nach den schubweisen

Absenkungen darüber abgelagerten Serien weisen infolgedessen größere Mächtigkeiten als außerhalb dieser jüngeren Senkungsfelder auf.

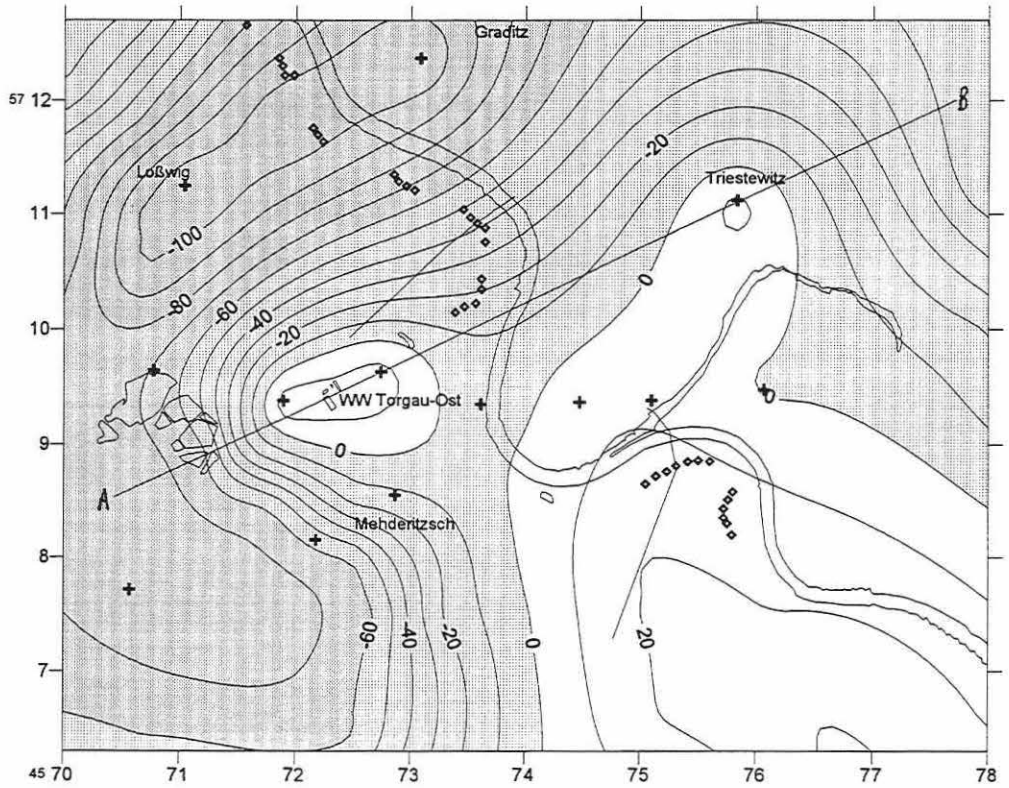


Abb. 2.1-4: Tertiärbasis bzw. Prätertiär-Oberfläche (m NN) in Torgau-Ost;
✚: Prätertiär erreichende Bohrungen der SDAG Wismut (TONNDORF 1989) und des VEB Geologische Forschung und Erkundung;
◊: Brunnengalerien der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz.

Das Untersuchungsgebiet Torgau-Ost liegt über den Ausläufern einer östlich von Riesa ausgehenden Schwelle der Prätertiäroberfläche, die südwestlich von Mehderitzsch von einer tiefen Erosionsrinne sowie an der Stirn (Loßwig, Graditz) und NE-Flanke (Nichtewitz, Arzberg) von über 100 m tiefen Subrosionssenken umgeben ist (Abb. 2.1-4). Letztere enthalten mächtige Ton- und Braunkohleablagerungen und weisen bevorzugt an den Flanken halotektonische Störungen auf (TONNDORF 1989). Da Grund- und Deckgebirge nördlich des Profils Torgau-Ost I sukzessiv bis zum Torgauer Schloßfelsen ansteigen, liegt die Vermutung nahe, daß die Subrosionssenke zwischen Loßwig und Graditz ihre Entstehung der damit verbundenen rascheren Auslaugung des höhergelegenen Zechsteins verdankt. Wie in der Subrosionssenke bei Arzberg bildet möglicherweise auch dort die Werra-Serie das prätertiäre Fundament.

Im südlichen Vorfeld dieser Senke verschwindet das Tertiär teilweise oder vollständig. Unter einer undeutlich ausgebildeten Quartärrinne im westlichen Randbereich der Elbtalwanne,

zwischen Bennewitz und Wasserwerk Torgau-Ost, trennen nur wenige Meter stauenden Seetons der Spremberger Schichten Buntsandstein und Quartär voneinander (Abb. 2.1-3). Wahrscheinlich existieren dort geologische Fenster, an denen der tertiäre GW-Stauer abgetragen ist und daher carbonathaltige Wässer aus dem Unteren Buntsandstein ungehindert aufsteigen können.

Lithologie und Genese des Tertiärs

Die von Süden herangeschütteten Abtragungsprodukte aus der oberkretazisch-alttertiären Verwitterung des Lausitzer Granodiorit-Massivs sowie der böhmischen und erzgebirgischen Kristalline bauen die "Älteren und Jüngeren Nordwestsächsischen Schwemmfächer" (Mitteleozän-Unteroligozän und Oberoligozän-Untermiozän) auf und sind vollkommen frei von carbonatischen und sulfatischen Klastika, da entsprechende Gesteine im Herkunftsgebiet sehr selten auftreten und darüber hinaus verwitterungsanfälliger sind als die silikatischen Gesteine der Grundgebirge.

Gegenüber den meisten Vorkommen Sachsens hebt sich das Tertiär im Raum Torgau-Schildau-Mühlberg durch ein Vorherrschen wasserstauender Tonkomplexe gegenüber durchlässigen Sandhorizonten hervor. "Ein Über- und Nebeneinander linsenförmiger, schlecht sortierter und klassierter Tone, Schluffe und Feinsande prägt den Aufbau der tertiären Schichtenfolgen" (TONNDORF 1989).

Aufeinanderfolgende tonige, schluffige und feinsandige Klastika in zyklisch wechselnder mariner und terrestrischer Sedimentation bauen die tieferen Lagen der tertiären Schichten in den Senken rund um das UG Torgau-Ost auf. Dort liegen terrestrische Tone und Schluffe der "Beckwitzer Folge" (Unteroligozän), die nördlich von Beckwitz und Torgau mit marin-brackischem Rupelton und -schluff verzahnen, sowie glaukonitreiche flachmarine Feinsande der "Cottbuser Schichten" (Oberoligozän) vor. Beide oligozänen Folgen haben ihre südliche Verbreitungsgrenze in Torgau-Ost. Innnerhalb tiefer kleinräumiger Subrosionssenken, insbesondere im Gebiet der Bohrung Nichtewitz sowie zwischen Arzberg und Elbe, bildet vereinzelt braunkohlereiches, bis 25 m mächtiges, kontinentales Eozän aus einer ebenfalls tonig-schluffig-feinsandigen Wechselfolge die Tertiärbasis.

Der Wechsel flachmariner und kontinentaler Ablagerungen setzt sich bis in die untermiozäne Bitterfelder Decktonfolge (Spremberger Schichten, B4) fort, die über Torgau-Ost hinaus regional flächendeckend bis an die Südgrenze der Tertiärverbreitung bei Dahlen, Riesa und Mühlberg ausgebildet ist (TONNDORF 1989, EISSMANN 1994). Dort bewirkte die Heraushebung des Erzgebirges und seines nördlichen Vorlandes im Miozän eine von S nach N fortschreitende Erosion der tertiären Sedimente und eine entsprechende Verlagerung ihrer südlichen Verbreitungsgrenze bis ins Pleistozän

Unmittelbar östlich und westlich der beiden Meßprofile stoßen Bohrungen des VEB Geologische Forschung und Erkundung und der SDAG Wismut im untersten Bereich der Spremberger Schichten auf Braunkohle des vierten Miozänen Flözhorizontes (auch bekannt als "Bitterfelder" oder "4. Lausitzer Flözhorizont"), die in teilweise subrosiv gebildeten, für die Moorbildung geeigneten, flachen Senken entstand und zu kontinentalen Bildungen überleitet.

Feinsandige Zwischenlagen in den unteren Spremberger Schichten werden nach oben immer seltener, bis extrem geringdurchlässige, plastische, dunkle limnische Tone und Schluffe fast vollständig die Folge aufbauen. Die in Torgau-Ost im Liegenden des quartären Aquifers erbohrten, blaugrauen bis schwarzen limnischen Tone der Spremberger Schichten gehen aus der Absetzung der Flußtrübe mäandrierender Lausitzer Flüsse und der "Urelbe" in Überschwemmungsgebieten, Altwasserarmen (pflanzenführende Schluffe und Feinsande) und seeartig offenen Wasserflächen einer langsam sinkenden Überschwemmungslandschaft hervor und bestehen vorwiegend aus Kaolinit, Quarz und Feinglimmer. Vereinzelt auftretende Sande bilden nach EISSMANN (1994) die Flußbettfazies.
Bei dem in Meßstelle I-8 erbohrten braunkohleführenden, extrem sulfidreichen (5,6 Gew.-% S; Abb. 5.1-1 & -2) tonigen Schluff der Spremberger Schichten handelt es sich vielleicht schon um die im anaeroben Bereich einer Flachküste abgelagerte „Alauntonfazies" des höheren Bitterfelder Decktonkomplexes, die nach MÜLLER (1988) reich an feindispers verteilter Braunkohle ist. Zwischen Dübener und Dahlener Heide sind die Spremberger Schichten und die in der tieferen Exarationsstruktur der Elbtalwanne fehlenden, brackischen Briesker Schichten glazigen stark gestört.

2.1.5 Quartäre Sedimentationen und Überformungen

Besonders mächtig entwickelte Quartärablagerungen, die diskordant die Tertiärformation überdecken und noch weit nach S über sie hinweggreifen, prägen die Elbtal-Glazialwanne und das Torgauer Umland. Der Charakter der Schichtenfolgen in der Exarationswanne und in den weniger deutlich geschichteten Ablagerungen in den Endmoränenzügen der Dahlener und Dübener Heide wird durch wiederholte Vorstöße und Rückzüge des Inlandeises geprägt. Die von N erfolgten Eisschübe im Pleistozän bewirkten sowohl flächenhafte Wiederabtragung der jeweils zu oberst liegenden Schichten als auch lokal begrenzte, tief in die Schichtenfolge und z.T. bis in das prätertiäre Fundament hineingreifende Ausräumungen entlang von Rinnen und Wannen. Infolge der Wiederabtragungen sind im UG nur kurze Zeitabschnitte repräsentierende Ablagerungen des Quartärs, insbesondere spätelstereiszeitliche Akkumulationen und Nachschüttbildungen, erhalten.
Typisch für alle quartären Ablagerungen der Region sind aufeinanderliegende Schichten von fluviatilen Sanden, Kiesen, Schottern, limnischen Tonen, glazigenen Geschiebelehmen und äolischen Lößablagerungen mit einer entsprechend wechselhaften Durchlässigkeit für zirkulierende Grund- und Schichtwässer. Die quartären Sedimente sind in der ungesättigten Zone und im von Wasserstandsschwankungen beeeinflußten, oxidierenden Milieu der ersten Meter unter dem GW-Spiegel rostig bzw. limonitisch braun, im permanent reduzierenden Milieu darunter dagegen unverändert grau gefärbt. In der Elbaue bei Torgau vollzieht sich dieser Farbwechsel nahe der Grenze holozäner zu elstereiszeitlichen Sedimenten, so daß zur Unterscheidung der Sedimente Korngrößenanalysen notwendig sind, um den Bereich des Farbwechsels nicht mit der Schichtgrenze zu verwechseln.

Druck und Schubkraft der dem Tertiär auflastenden Eiskappe bewirkten eine mechanische Abtragung der unmittelbar anstehenden teriären Schichten – inklusive zugehöriger Braunkohleflöze – und deren teilweise Resedimentation inmitten pleistozäner Sande und Kiese. Durch Ablagerung zuvor exarierter oder erodierter braunkohleführender Tertiärsedimente gelangte ebenso feindispers verteilte Braunkohle ins Quartär. Der gesamte sedimentäre organische Kohlenstoff (SOC) setzt sich – neben resedimentierten Braunkohleresten – aus Holzbruchstücken und teilweise inkohlten Pflanzenhäcksel zusammen, deren ^{14}C-Aktivitäten in spätpleistozänen bis holozänen Ablagerungen schwach, in elster- und saaleeiszeitlichen Sedimenten längst nicht mehr nachweisbar sind (Nachweisgrenze ~ 40 ka).

Geröllzählungen, die zwangsläufig auf gröbere Kornfraktionen beschränkt bleiben, geben ein gutes Bild über die durchschnittliche Zusammensetzung des Quartärs und ermöglichen abzuschätzen, inwieweit einige gelöste Inhaltsstoffe des Grundwassers aus Lösungsprozessen im quartären Aquifer stammen können. Die Analysen von EISSMANN (1994) und MÜLLER et al. (1973, 1988, 1994) zeigen, daß alle quartären Ablagerungen der Region – und damit der für die Trinkwassergewinnung und -beobachtung perforierte Aquifer – nahezu vollkommen silikatisch sind. Hauptbestandteil ist stets Quarz, welcher zwischen 50 und 90 % der Gerölle ausmacht. Den Rest bilden Quarzite, Grauwacken, Kieselschiefer, Rhyolithe und weitere, meist völlig kaolinisierte Kristalline.

In den oberflächenwirksameren und damit für die Wechselwirkung zwischen Matrix und GW wichtigeren feinkörnigeren Sedimenten sind die instabilen Gesteinskomponenten noch weniger vertreten als es durch die Geröllanalysen den Anschein hat, so daß sich die Verhältnisse in den überwiegend sandig-kiesigen Folgen des Pleistozäns und Holozäns zugunsten der verwitterungsresistenteren Bestandteile, insbesondere des Quarzes, verschieben. Daher sind carbonat- und gipsführende Klastika, die man schon in den groben Geröllen der Elbtalwanne bei Torgau vergebens sucht, in den quartären Sanden noch viel weniger zu erwarten. Ein nennenswerter geogener Eintrag von Carbonat oder gar Sulfat aus dem Quartär ins GW kann somit ausgeschlossen werden. Der Mangel an primären Gesteinscarbonaten ist auf Kalkarmut der nordischen Geschiebe und – wie schon im Tertiär – auf die seltenen Vorkommen carbonatischer Gesteine im gesamten Einzugsgebiet der Elbe bzw. "Urelbe" zurückzuführen. Wo Carbonat an der Geländeoberfläche ansteht, ist die Reliefenergie häufig so gering, daß dort nur Lösungsverwitterung stattfindet und daher keine mechanischen Abtragungsprodukte von dort bis in die Elbtalwanne gelangen können.

Obwohl innerhalb extrem geringdurchlässiger bindiger Tone und Schluffe wieder vermehrt leichter lösliche Komponenten auftreten, kann die Auslaugung der seltenen carbonatischen Ablagerungen – ob nun in nordischen Geschieben oder einigen fluviatilen Gesteinsfragmenten aus dem Süden – durch die mit der Kalkarmut bzw. -freiheit des Aquifers verbundene relativ hohe Konzentration an überschüssigem, kalkagressiven CO_2 im GW, als überwiegend abgeschlossen betrachtet werden.

Dahlener und Dübener Heide

Links der Elbe, zwischen Belgern, Schildau und Dahlen, sind die Quartärablagerungen durch bis vor wenigen Jahren noch als saaleeiszeitlich eingestufte "Stauchendmoränen" bis 120 m mächtig. Dort sind die Ablagerungen "extrem kompliziert und regellos aufgebaut, einem aufgetürmten Schutthaufen gleichend" (TONNDORF 1989). Zahlreiche hydrogeologische Bohrungen der 70er und 80er Jahre ließen im wesentlichen 4 Einheiten erkennen, die den inneren Bau der Dahlener Heide kennzeichnen (EISSMANN 1994):

- saaleeiszeitlich modifizierte Strukturen und weichseleiszeitlicher Sandlöß in Oberflächennähe;
- ein im Gelände bei etwa 110 m NN ansetzendes, wirres Schollen- und Schmelzwassersediment-Stockwerk, für das EISSMANN die Bezeichnung "Schollenstapelmoräne" dem Begriff "Stauchendmoräne" vorzieht;
- eine zweigeteilte (Elster-)Grundmoräne unter dem Schollenstapel, und schließlich
- periglaziale, vor- und frühelstereiszeitliche Flußschotter der Freiberger Mulde in normaler, im wesentlichen unverstellter Lagerung. Dies sind die einzigen nicht direkt von der Elbe abgelagerten fluviatilen Quartärsedimente im Umfeld des Untersuchungsgebietes.

Darunter folgt diskordant das Tertiär oder im Bereich tief eingeschnittener Rinnen unmittelbar das Grundgebirge.

Die tertiären, überwiegend tiefmiozänen Massenanteile der Schollen entstammen offensichtlich einem größeren Ausräumungsgebiet, wofür vorzugsweise die Elbtal-Glazialwanne nördlich der Linie Belgern-Torgau in Frage kommt. Dort wurden die tertiären bis elster-1-glazialen Schichtpakete durch das Inlandeis ausgequetscht, abgeschert und bis zu 20 km weit nach Süden transportiert.

Seit dem Spätelsterglazial ist die Dahlener Heide der erosiven Abtragung bzw. während der Saalevereisung auch glazigener Überformung ausgesetzt gewesen. Einige Meter mächtige, frühsaaleeiszeitliche Schüttungen und Schwemmfächer (gfQS1) aus der Dahlener Heide sind als mittelsandiger Aquifer auf der Hauptterrasse westlich der Elbaue weit verbreitet. Im Dahlener Sander – dem fast zeitgleichen Äquivalent dieser Schüttung südlich der Heide – konnten FUHRMANN UND HÄNDEL (1991) durch pollenanalytischen Nachweis holsteinwarmzeitlicher Sedimente in Toteissenken die elstereiszeitliche Bildung der Dahlener und wahrscheinlich auch der Dübener Schollenstapelmoränen belegen.

Unter den gfQS1-Sanden liegt die im Raum Loßwig-Torgau-Welsau sogar flächenhaft ausgebildete 1. Saalegrundmoräne, in die sich elbewärts Beckenschluffe einschieben. Letztere lagern am Beobachtungsbrunnen I-8 als ca. 1 m mächtige, tonige Schluffschicht auf den E2-Füllsedimenten der Wanne (Abb. 4.3-6).

Geschiebemergel treten in den Schollenstapeln und Grundmoränen der Dahlener und Dübener Heide deutlich häufiger auf als in den glazilimnischen Sedimenten der Elbtalwanne. Daher sind $^{13}C_{DIC}$-Anreicherungen in einigen Meßpunkten der Dahlener Heide und sogar pH-Anstieg und Calcitübersättigung in MP 3/75 vermutlich auf Carbonatlösung zurückzuführen. Die damit verbundene $^{14}C_{DIC}$-Abnahme führt zur Überschätzung des GW-Alters.

Elstereiszeitliche Nachschubschotter der Elbtalwanne

Die Elbtal-Glazialwanne erstreckt sich bei Torgau vom Randabfall der Dübener und Dahlener Heide, unmittelbar westlich des heutigen Elbelaufs, weit nach E bis über die Schwarze Elster bei Herzberg und Bad Liebenwerda hinaus. Da der wenige Kilometer breite Streifen des östlichen Elbeeinzugsgebietes innerhalb der Wannenstruktur an das Einzugsgebiet der Schwarzen Elster grenzt, ist diese Begrenzung nicht durch morphologische Erhebungen gekennzeichnet.

Die ca. 10 m mächtige, als tiefstes Füllsediment der Wanne direkt auf Tertiär liegende "untere, grobe Folge des Torgauer Fluviatils" (f(-gf) QE1n-2v) stellt nach MÜLLER (1988) zwischen E1- und E2-Vereisung (Miltitzer Intervall) über Toteis akkumulierten und beim Auftauen abgesenkten Flußschotter dar (Abb. 1.3-2). Wie die anderen quartären Verfüllungen der Exarationswanne fallen die Schotter mit sehr geringer Inklination nach N bis NW ein. Ihre Korngröße nimmt nach N etwas rascher ab als in den überlagernden elstereiszeitlichen und holozänen Serien, so daß anstelle der in Torgau-Ost überwiegenden grobsandig-kiesigen Flußschotter in Mockritz Sande treten. Petrographische Unterschiede treten zwischen beiden Standorten kaum auf. Nur der Randbereich der Schuttfächer unterscheidet sich bei Mockritz deutlich. Dort werden die elsterglazialen Folgen im W und E von höher aufragenden glazilimnischen, teilweise mergeligen Sedimenten flankiert.

Nach Ende des erneut nordisches Material heranführenden E2-Eisvorstosses wurde die gänzlich auftauende Exarationswanne von Riesa her mit sich nach NW vorbauenden fluviatil-glazifluviatil gemischten Sedimenten und von den Rändern her mit glazifluviatilen Sedimenten gefüllt, die die "mittlere, feinkörnige Folge" (f-gf QE2n) bilden.

An dessen Basis setzten sich bevorzugt Geschiebe und glazilimnische Sedimente wie im Meßprofil Torgau-Ost I ab, wo dünne, als Zwischenstauer wirkende Schichten aus tonigem Schluff und Geschiebelehm einen wesentlichen Einfluß auf das Strömungsregime von GW und Uferfiltrat zwischen Elbe und Fassungsanlagen haben. Die in Torgau-Ost über 30 m mächtigen E2-Nachschubschotter bilden den Hauptteil des für die Trinkwassergewinnung genutzten Aquifers westlich der Elbe.

Die in den Bohrungen I-4 und I-5 einige Dezimeter, in Bohrung I-11 dagegen nur 5 cm mächtige Schluffschicht kann eine kleinräumige, beispielsweise in einer Toteissenke gebildete, glazilimnische Sedimentation oder die feinkörnige Ablagerung eines Altarmes sein. Bei der darunterliegenden, nur in den Bohrungen I-3 und -4 angetroffenen, kalkfreien Geschiebelehmschicht, handelt es sich entweder um einen Rest der auf der unteren, groben Folge ausgewalzten E2-Grundmoräne oder um eine beim nachfolgenden Abschmelzen des Eises abgelagerte und durch Schmelzwasserbäche zerstreute Ablationsmoräne, die als dünne Moränendecke zurückblieb und von EISSMANN (1994) als für die Elbtalwanne "typische Drop- und Driftmoräne" bezeichnet wird.

Carbonatische oder gar sulfatische Gesteine konnte MÜLLER (1988) bei detaillierten schichtbezogenen Geröllanalysen mehrerer Bohrungen in Torgau-Ost nicht nachweisen. Selbst flußaufwärts, z.B. in Meißen und Dresden, sind die Äquivalente des in Torgau sedimentierten Quartärs, trotz eines höheren Anteils instabiler Gesteinskomponenten, carbonat- und sulfatfrei.

Holozäne Aufschüttungen der Elbaue

Das vollkommen carbonatfreie Holozän (f QHo) der "Rezenten Aue" folgt unmittelbar über den E2-Schottern, da saaleeiszeitliche Ablagerungen ebenso wie die weichseleiszeitlichen der Erosion zum Opfer fielen. In Torgau-Ost und Mockritz sind sowohl die frühsaaleglaziale Elbehauptterrasse (f QS1) als auch die 15-19 m mächtigen Schotter der weichselglazialen Niederterrasse (f QW) in der Elbaue durch holozäne Seitenerosion (Mäanderbildung) beseitigt. Westlich der Aue blieben lediglich die saaleglazialen Sedimente erhalten. Dort grenzt das Holozän der Elbaue mit jungen Mäanderbildungen und deutlicher Stufe an elstereiszeitliche und noch stärker durch Schüttungen aus der Dahlener Heide geprägte frühsaaleeiszeitliche Sedimente (Abb. 1.3-2).

Östlich der Elbe greift das Holozän unregelmäßig in und über die kaum abgetragene Niederterasse und liegt daher auf weichselglazialen Schottern. Der Einschnitt in die reliktisch erhaltene, morphologisch dort nicht mehr in in Erscheinung tretende Niederterrasse erfolgte in der kurzen Zeitspanne des Spätglazials, die Aufschotterung bis zur Überstauung vieler Niederterrassenflächen im Bereich Torgau-Ost erst im Jungholozän. Nördlich und südlich von Torgau-Ost ragt die Niederterrasse dagegen 1-4 m über die heutige Auenoberfläche (MÜLLER 1973).

Die Geröllanalysen in den holozänen Elbeschottern ähneln denen der E2-Sedimente und unterscheiden sich wie diese nur unwesentlich zwischen den Standorten Torgau-Ost und Mockritz.

Über den grobkörnigen, holozänen Schüttungen aus dem Süden begann im jüngeren Atlantikum die flächenhafte Bildung der "Auelehmdecke" (lf QHo), die im Mittelalter ihren Höhepunkt erreichte. Trotz ständiger Aufarbeitung nahm sie in Abhängigkeit von menschlichen Besiedlungsaktivitäten, insbesondere großflächigen Rodungen, an Mächtigkeit zu und setzt sich überwiegend aus Sand mit geringem Schluffgehalt zusammen. Der Begriff "Auelehm" bleibt also nicht nur auf Auelehmbildungen der Elbe-Altarme beschränkt, sondern wird auf die gesamte bodennahe Überdeckung der Flußniederung ausgedehnt. Während die groben holozänen Ablagerungen in der Elbaue ca. 10 m mächtig sind, erreichen die auflagernden "Auelehme" höchstens 2 m.

Durchlässigkeit des quartären Aquifers

Zwar ist die Porosität, d.h. das Gesamtporenvolumen, naturgemäß in den feinstkörnigen Sedimenten am größten, das effektive Porenvolumen und damit die Permeabilität wegen der großen Kornoberfläche jedoch minimal, weil das Haftwasservolumen dem Gesamtporenvolumen nahe kommt und das effektive Porenvolumen als Differenz beider Volumina am geringsten ist. Die Permeabilität bzw. Durchlässigkeit erreicht nach HÖLTING (1995) in den Grobsanden ein Optimum, um dann mit zunehmender Korngröße, hin zu den Kiesen wieder abzunehmen. Daher weist die untere, grobsandig-kiesige Folge (f(-gf) Q1n-2v), ebenso wie der mittlere Teil des Holozäns (f QHo), die höchste nach BEYER (1964) berechnete Durchlässigkeit auf (Abb. 1.3-2). Die Zusammensetzung des Gemisches klastischer Sedimente wurde durch Korngrößenanalysen ermittelt, wobei die zu untersuchenden Sedimentproben

durch Siebsätze unterschiedlicher Maschenweite (0,063-10 mm) geschüttelt und fraktionsweise gewogen wurden (GRISCHEK 1998). Der Schnittpunkt der Summenkurve mit jener Linie, die 50 Gew.-% der Sediment-Gesamtmenge darstellt kennzeichnet die jeweilige mittlere Korngröße. Die Korngrößeneinteilung erfolgt nach DIN 4022 als Ton (T, < 0,002 mm), Schluff (U, 0,002-0,063 mm), Sand (S, 0,063-2 mm) oder Kies (G, 2-64 mm). Steine (> 64 mm) treten im Lockergestein selten auf und haben keinen Einfluß auf Hydrodynamik oder hydrochemische Wechselwirkungen zwischen GW und Gestein. Obwohl die Siebanalysen keine Unterscheidung zwischen Ton und Schluff zulassen, kann die Aquiclude (Spremberger Schichten) aufgrund ihrer Eigenschaften beim Zerreiben in feuchtem Zustand ("seifiges" Verschmieren zwischen den Fingern) als überwiegend tonig klassifiziert werden.
Aus den Korngrößenanalysen ergeben sich k_f-Werte von durchschnittlich $0,6*10^{-3}$ m/s in der dominierenden Mittelsandschicht und $2*10^{-3}$ m/s in den geringmächtigeren Grobsand- und Feinkiesschichten im oberen und unteren Aquiferbereich. Die in Torgau-Ost I durchgeführten Pumpversuche deuten sogar auf noch höhere Durchlässigkeiten, wobei die Differenz zu den Durchlässigkeiten nach BEYER bis zu eine Zehnerpotenz betragen kann (DEHNERT 1998).

2.2 Hydrodynamische Verhältnisse

Die Hydrodynamik ist durch GW-Zustrom zur Elbe als Vorfluter gekennzeichnet, wird in der Aue jedoch stark durch das Betriebsregime der Wassergewinnung wie auch die wechselnden Wasserstände der Elbe modifiziert und ist daher nicht zeitkonstant. Eine Unterquerung der Elbe durch ostelbisches GW im Sog der flußnahen westelbischen Fassungen ist lokal belegt (NESTLER et al. 1996).
Umfangreiche hydrodynamische Untersuchungen im Gebiet Mockritz zur "Rüstungsaltlast WASAG Elsnig" (TGU 1997) ergeben aus den k_f-Werten der pleistozänen Sedimente und den Druckgradienten entlang der Strombahnen GW-Fließzeiten bis zu wenigen Jahrhunderten von den Randgebieten des ca. 90 km^2 großen Einzugsgebietes zu den Mockritzer Fassungen. In Torgau-Ost ist mit ähnlichen Verweilzeiten zu rechnen. Wegen der äußerst komplizierten Stratigraphie in den Schollenstapelmoränen sind westlich der Aue stark differierende vertikale Kommunikationseffekte zu erwarten. Die GW-Neubildung beträgt im Torgauer Raum durchschnittlich ca. 123 ± 30 mm (mündl. Mitt. Dr. HERZOG). Im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mockritz ist neben dem Hauptvorfluter die am westlichen Auenrand parallel zur Elbe verlaufende Weinske, von der temporäre Einspeisungen in den Aquifer ausgehen können, zu berücksichtigen. Im westlichen Randgebiet von Torgau-Ost beeinflußen als einzige Oberflächenwässer eine Kette von z.T. ausgedehnten Fischzuchtgewässern zwischen Torgau und Bennewitz das GW.
Der anhand von $^{18}O_{H2O}$ und $^{13}C_{DIC}$ erkennbare gelegentliche Kontakt zwischen MP II-11/1 (Meßprofil Torgau-Ost II) und dem Altarm zeigt, daß unter infiltrierenden Bedingungen von Altarmen der Elbe – selbst wenn diese nur episodisch mit der Elbe verbunden sind – nicht zu vernachlässigende Beeinflussungen des Grundwassers ausgehen.

Trotz seiner Bedeutung als Hauptvorfluter erstreckt sich das Einzugsgebiet der Elbe nicht weit vom Fluß. Während im Westen die Heidehochflächen die Grenze zum Einzugsgebiet der Mulde und ihrer Zuflüsse darstellt, verläuft die Wasserscheide zur Schwarzen Elster im Gebiet von Torgau-Ost und Mockritz etwa parallel zur Elbe in nur 4-7 km Entfernung. Nach SE wird das Fassungsgebiet von Torgau-Ost durch die Decktonaufragung von Belgern begrenzt, während im NW der im Stadtgebiet von Torgau anstehende Hartenstein-Porphyr die quartären Aquifere von Torgau-Ost und Mockritz voneinander trennt.

Abb. 2.2-1 gibt beispielhaft einen Isohypsenplan für das nähere Untersuchungsgebiet von Torgau-Ost wider. Im Vorfeld der Fassungen VIII-IX (am Meßprofil Torgau-Ost II) lassen Stichtagsmessungen stellenweise deutliche vertikale, sowohl nach oben als auch nach unten gerichtete Druckgradienten erkennen.

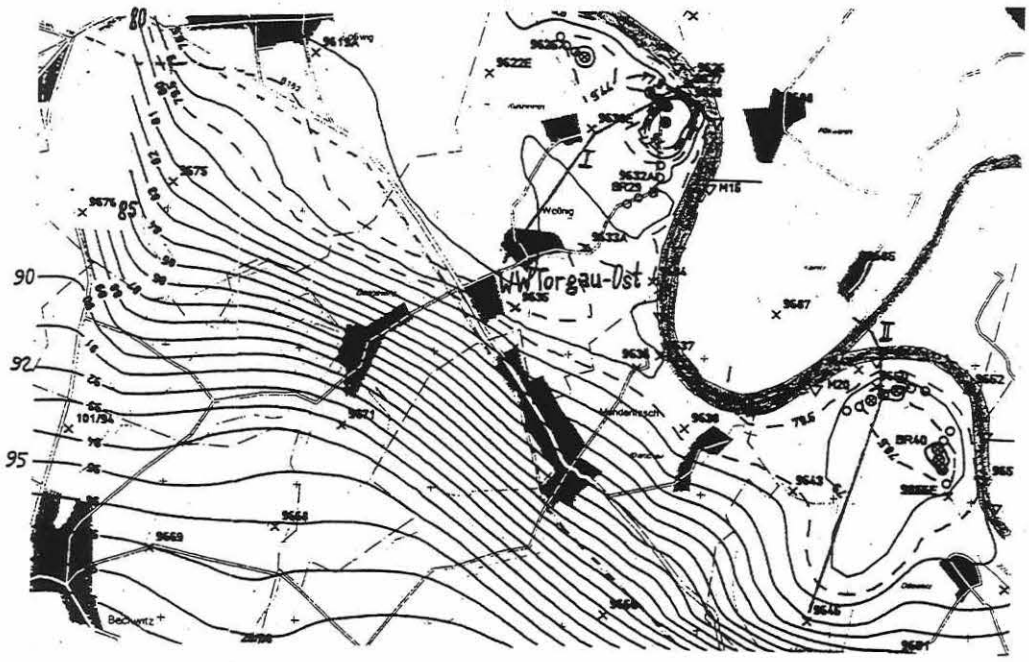


Abb. 2.2-1a: Isohypsen im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost bei Fassungsbetrieb an beiden Meßprofilen (HGN Torgau 1994) und aus Hydroisohypsen-Karte der DDR (Blätter 1108-1/2 und 1108-3/4 von 1984; Abb. 2.2-1b).

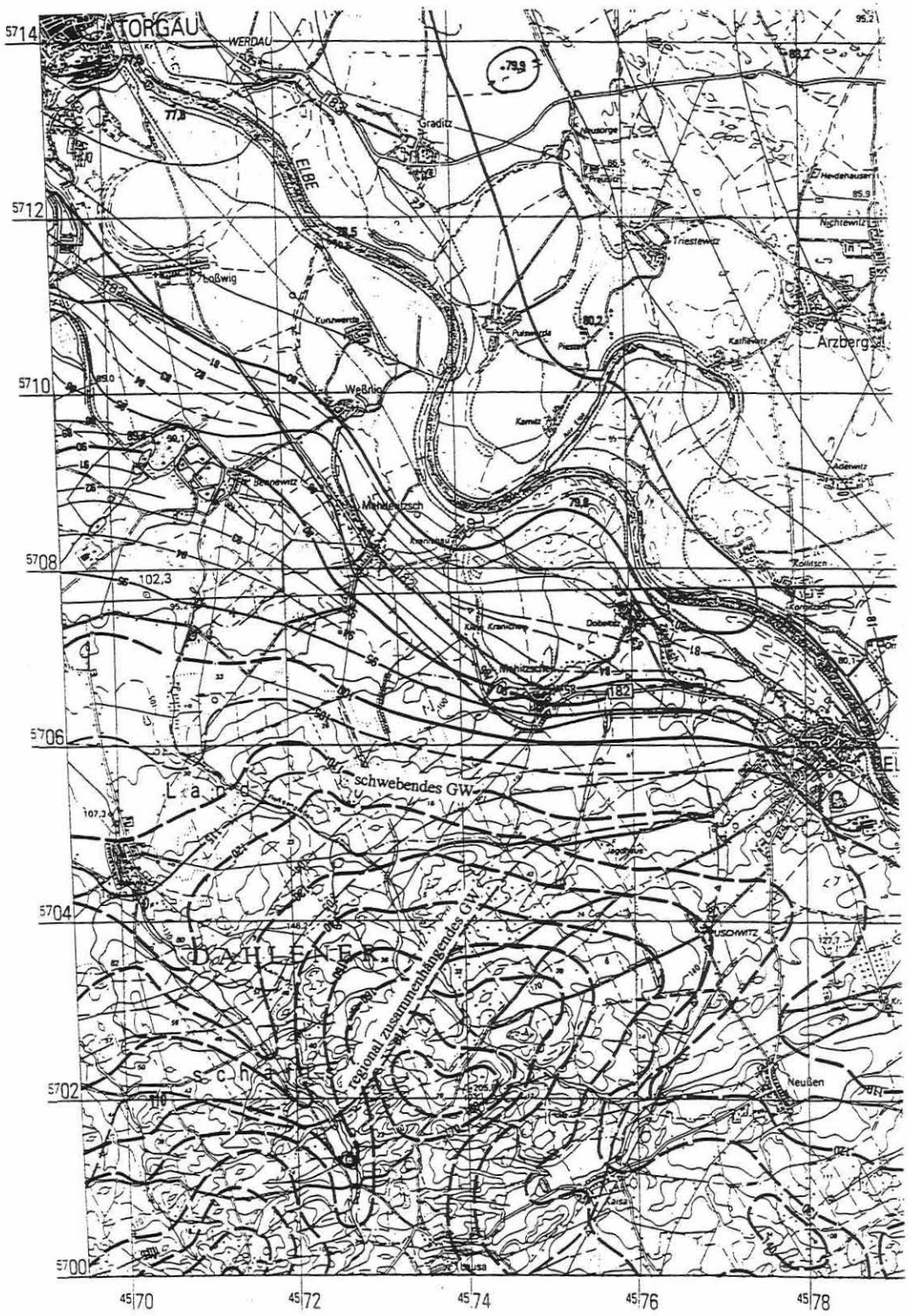

TORGAU
WERDAU
Graditz
ELBE
Triestewitz
Arzberg
Weßnig
Mehlteuersch
102,3
schwebendes GW
Land
DAHLENER
Schicht
regional zusammenhängendes GW
Neußen
5714
5712
5710
5708
5706
5704
5702
5700
4570
4572
4574
4576
4578

Abb. 2.2-1b

3 Meßgrößen und Analysenverfahren

3.1 Probenahme und hydrochemische Analytik

Die Beprobungen der Elbe und der GW-Meßpunkte erfolgte in Annäherung an das nunmehr aktuelle Regelwerk des DVWK (1997). Das Abpumpvolumen bei Beprobung der GW-Beobachtungsrohre lag über dem von DEHNERT (1998) mittels Radon-222-Messungen bestimmten notwendigen Abpumpvolumen. An einigen in situ mit Membranpumpen ausgerüsteten Meßstellen war aufgrund der geringen Fördermenge keine sichere Messung des gelösten Sauerstoffgehaltes im Wasser möglich.

Die Bestimmung der Sofortparameter Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff und Redoxpotential erfolgte mittels Feldmeßtechnik der Fa. WTW GmbH, Weilheim. Die Bestimmung der Säurekapazität $K_{S4,3}$ (m-Wert) erfolgte ebenfalls sofort nach der Probenahme im Feld durch Titration mit HCl. Die anderen Wasserinhaltsstoffe wurden in Reihenfolge zunehmender Stabilität im Labor analysiert. Die Überprüfung der routinemäßig eingesetzten kolorimetrischen Methoden mit anderen Nachweismethoden zeigte sehr gute Übereinstimmungen der Ergebnisse. Die Analysen erfolgten überwiegend im Labor des Wasserwerkes Torgau-Ost sowie im Labor des Institutes für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden. Die hydrochemischen Parameter wurden nach den in Tab. 3.1-1 aufgeführten Methoden bestimmt.

Tab. 3.1-1: Hydrochemische Bestimmungsmethoden (TRETTIN et al. 1998, 19).

Parameter	Bestimmungsmethode
el. Leitf.	elektrochemisch (DIN 38404 C8)
pH-Wert	elektrochemisch
Eh-Wert	elektrochemisch
O_2	elektrochemisch
HCO_3^-	maßanalytisch (m-Wert)
Cl^-	ionenchromatographisch (DIN EN ISO 10304-1)
SO_4^{2-}	ionenchromatographisch (DIN EN ISO 10304-1)
NO_3^-	ionenchromatographisch (DIN EN ISO 10304-1)
NO_2^-	kolorimetrisch, photometrisch
NH_4^+	photometrisch (Indophenolblau)
Ca^{2+}	ionenchromatographisch, AAS (DIN 38406 E3)
K^+	ionenchromatographisch, AAS (DIN 38406 E13)
Mg^{2+}	ionenchromatographisch, AAS (DIN 38406 E3)
Na^+	ionenchromatographisch, AAS (DIN 38406 E14)
Fe^{2+}	kolorimetrisch (AMW* 5.8.4), photometrisch (DIN 38406 E1)
Fe_{ges}	kolorimetrisch (AMW* 5.8.1), photometrisch (DIN 38406 E1)
Mn	kolorimetrisch (AMW* 5.13.2)
DOC	NPOC-Messung (DIN 38409 H3), Geräte: liqui TOC, Fa Foss Heraus; Dohrmann TOC Analyser DC-190, Rosemount GmbH, Hanau

*AMW: Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung. Band 1, VEB Gustav Fischer Verlag Jena, 1986, 2. Aufl., 517 S.

3.1.1 Berechnungen zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Die pH-Werte sämtlicher Wässer des Untersuchungsgebietes liegen in einem Bereich, in dem die Konzentration an Carbonationen vernachlässigbar gering ist und somit im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht nicht als Spezies des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) berücksichtigt zu werden braucht. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht vereinfacht sich zu

$$CO_{2(g)} + H_2O \Leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Somit stammt das im Gelände als Bariumcarbonat für $\delta^{13}C_{DIC}$-Bestimmungen gefällte DIC lediglich aus Hydrogencarbonat und im Wasser gelöstem CO_2, das durch die Erhöhung des pH-Wertes auf 10-11 bei der $Ba(OH)_2$-Zugabe ebenfalls zu Bariumcarbonat überführt wird.
Der CO_2-Partialdruck (p_{CO_2}) für das 1. Gleichgewicht und die Konzentration des gelösten CO_2 für das Bicarbonat-Gleichgewicht berechnen sich aus m-Wert (Säurekapazität) und pH-Wert:

$$p_{CO_2}\,(atm) = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_H \cdot K_1} \qquad (3.1\text{-}1)$$

$$c(CO_{2(aq)})\,(mol/l) = [CO_{2(aq)}] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} \qquad (3.1\text{-}2)$$

Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Temperatur (°K) beschreiben APPELO & POSTMA (1996) wie folgt:

$$\log K_H = 108{,}3865+0{,}01985076*T-6919{,}63/T-40{,}45154*\log T+669365/T^2$$

und

$$\log K_1 = -356{,}3094-0{,}06091964*T+21834{,}37/T+126{,}8339*\log T-1684915/T^2$$

Bei 10°C (283,15°K) sind $K_H = 10^{-1{,}27}$ und $K_1 = 10^{-6{,}46}$

Das im Wasser gelöste bzw. freie $CO_{2(aq)}$ setzt sich aus im Gleichgewicht zum Hydrogencarbonat stehenden und überschüssigem, kalkagressiven CO_2 zusammen und schließt den geringen Anteil tatsächlicher Kohlensäure (H_2CO_3) mit ein (HÖLTING 1995, 198). Die Fehlerempfindlichkeit ist wegen der pH-Abhängigkeit erheblich. In den untersuchten Wässern kann ein Fehler des pH-Wertes um 0,2 in beiden Fällen zu relativen Fehlern von bis zu 65 % des Gasdruckes bzw. der Konzentration führen. Im Gegensatz dazu ist der durch den üblichen Analysefehler des HCO_3^--Gehaltes verursachte Fehler von p_{CO_2} und $c(CO_{2(aq)})$ mit deutlich weniger als 20 % vergleichsweise gering.
Die Gesamtionenkonzentration der untersuchten Wässer ist meist so hoch, daß der Unterschied zwischen Aktivität und analytisch bestimmter (molarer) Konzentration (c) nicht mehr vernachlässigbar ist. So gilt für das Hydrogencarbonat:

$$[HCO_3^-] = \gamma_{HCO3} \cdot c(HCO_3^-) \qquad (3.1\text{-}3)$$

Für einwertige Ionen wie HCO_3^- resultieren aus der DEBEY-HÜCKEL-Gleichung γ-Werte zwischen 0,86 in dem von salinaren Tiefenwässern beeinflußten MP I-7/5 und 0,92-0,93 in relativ gering mineralisierten alten Grundwässern (z.B. MP I-1/5, II-7/1 und -7/3). Die als DAVIS-Gleichung bekannte Erweiterung der DEBEY-HÜCKEL-Gl. im Programm "PHREEQC"

liefert unwesentlich höhere γ-Werte zwischen 0,88 und 0,93 ($\Delta\gamma_{HCO_3^-}$ in Tab. 7.1-3). Für das ladungsneutrale $CO_{2(aq)}$ in Gl. 3.1-2 sind selbstverständlich keine Unterschiede zwischen Konzentration und Aktivität zu berücksichtigen.

Das gesamte CO_2 (übliche Bezeichnungen: ΣCO_2, TIC; hier DIC) berechnet sich im wesentlichen aus der Summe von gelöstem CO_2 und Hydrogencarbonat:

$$c(DIC)\ (mol/l) = c(CO_{2(aq)}) + c(HCO_3^-) = c(HCO_3^-)\cdot\left(1+\gamma_{HCO_3^-}\cdot\frac{[H^+]}{K_1}\right) \qquad (3.1\text{-}4)$$

Hier liegt der durch die m-Wertbestimmung vorgegebene Fehler deutlich unter 20 %, erreicht aber bei einem Fehler des pH-Wertes um 0,2 bis zu 40 % des DIC-Gehaltes. Die so kalkulierten Werte zeigen in der Regel gute Übereinstimmungen zu maßanalytisch ermittelten DIC-Gehalten an Calcit-gepufferten Proben (Tab. 3.1-2). Zu diesem Zweck wurde den Wässern bei der Probenahme Calcit im Überschuß zugesetzt, um $CO_{2(aq)}$ zu puffern, und die Titration zur Säurekapazität bis pH 4,3 analog zur HCO_3^--Bestimmung im Labor vorgenommen.

Mit dem "Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1997)" kann der nach Gl. 3.1-2 ermittelte Gehalt an gelöstem CO_2 überprüft werden. Anhand des aus der calcitübersättigten Lösung gemessenen DIC-Gehaltes $c(DIC)_m$ und der Feldparameter pH und Leitfähigkeit (µS/cm) kann die Konzentration des in den Wässern gelösten CO_2 (incl. H_2CO_3) gemäß DIN 38405 des Einheitsverfahrens näherungsweise berechnet werden:

$$[CO_{2(aq)}]_{DIN} = \frac{c(DIC)_m}{1+\frac{K_1}{[H^+]}\cdot 10^{\frac{0,09}{800}\cdot Lf+0,0375}} \quad (mol/l) \qquad (3.1\text{-}5)$$

Auch in diesem Fall ist das Ergebnis wesentlich stärker vom pH-Wert als von den anderen Parametern abhängig, insbesondere bei hohem pH-Wert bzw. geringer CO_2-Konzentration. Daraus läßt sich der im Gleichgewicht zugehörige pH_{DIN} berechnen und mit dem pH-Meßwert vergleichen.

$$pH_{DIN} = -\log\left(K_1\cdot\frac{[CO_{2(aq)}]_{DIN}}{[HCO_3^-]}\right) \qquad (3.1\text{-}6)$$

In Tab. 3.1-2 sind gemessene und berechnete DIC- und CO_2-Gehalte sowie pH-Werte einander gegenübergestellt, wobei es sich um Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Einzelwerte aus 2 Beprobungskampagnen (September 1995, April 1996) im Profil Torgau-Ost I handelt. Da die DIC-Konzentrationen ausreichend hoch sind und Störungen durch andere Puffersubstanzen kaum ins Gewicht fallen, können die Konzentrationen an gelöstem CO_2 und Hydrogencarbonat aller im Raum Torgau untersuchten Wässer aus p- und m-Werten bestimmt werden. Daher weichen die aus calcitübersättigter Lösung gemessenen DIC-Gehalte, bis auf wenige Ausnahmen, um weniger als 15 % von den nach Gl. 3.1-4 berechneten Konzentrationen ab und belegen damit eine relativ gute Übereinstimmung.

Tab. 3.1-2: Mittelwerte und Streuungen (1σ) der Einzelwerte von gegenübergestellten Meß- und Berechnungswerten der DIC- und CO_2-Gehalte sowie pH-Werte in Torgau-Ost I während der Beprobungskampagnen 9/95 und 4/96, bei denen zusätzlich die DIC-Gehalte aus calcitübersättigten Lösungen gemessen wurden. Wo nur ein DIC-Meßwert ($c(DIC)_m$) vorliegt, ist der zugehörige Beprobungszeitpunkt in der ersten Spalte angegeben.

MP	$c(DIC)_m$ (mmol/l)	c(DIC) (mmol/l)	$[CO_{2(aq)}]_{DIN}$ (mmol/l)	$[CO_{2(aq)}]$ (mmol/l)	pH_{DIN}	pH (Meßwert)
1/1	2,6 ±0,6	2,6 ±0,5	1,6 ±0,6	1,8 ±0,5	6,1 ±0,2	6,1 ±0,1
1/2	2,0 ±0,5	2,0 ±0,3	1,0 ±0,4	1,1 ±0,3	6,4 ±0,2	6,4 ±0,1
1/3	1,9 ±0,3	1,9 ±0,4	0,7 ±0,3	0,8 ±0,3	6,6 ±0,2	6,6 ±0,2
1/4	1,9 ±0,3	1,9 ±0,3	0,8 ±0,2	0,9 ±0,2	6,5 ±0,1	6,5 ±0,1
1/5	2,0 ±0,2	1,9 ±0,3	0,6 ±0,2	0,6 ±0,2	6,8 ±0,1	6,8 ±0,2
11/1 (9/95)	2,3	2,1	0,9	0,9	6,5	6,5
11/3 (9/95)	2,5	2,0	1,1	1,0	6,4	6,5
11/5 (9/95)	1,8	1,9	0,7	0,6	6,7	6,7
Elbe	1,6 ±0,3	1,6 ±0,3	0,11 ±0,05	0,11 ±0,05	7,6 ±0,2	7,5 ±0,2
2/1 (9/95)	2,0	1,9	0,3	0,3	7,1	7,1
2/3 (9/95)	1,8	2,0	0,3	0,3	7,2	7,1
3/2 (9/95)	2,0	2,0	0,2	0,3	7,2	7,2
3/3 (9/95)	1,9	2,1	0,3	0,4	7,1	7
3/4	1,8 ±0,4	2,1 ±0,5	0,7 ±0,4	0,9 ±0,5	6,6 ±0,3	6,5 ±0,3
3/5	1,9 ±0,1	2,4 ±0,2	0,5 ±0,3	0,6 ±0,4	7,1 ±0,6	6,9 ±0,5
4/1	2,3 ±0,1	2,4 ±0,4	0,6 ±0,2	0,7 ±0,3	6,9 ±0,2	6,8 ±0,3
4/2	2,0 ±0,2	2,5 ±1,0	0,4 ±0,2	0,6 ±0,5	7,1 ±0,2	7,0 ±0,3
4/3	2,0 ±0,2	2,5 ±0,6	0,5 ±0,4	0,7 ±0,6	7,1 ±0,4	6,9 ±0,4
4/4	2,1 ±0,5	2,4 ±0,5	0,9 ±0,6	1,1 ±0,7	6,7 ±0,4	6,6 ±0,4
4/5	2,0 ±0,3	2,3 ±0,9	0,7 ±0,5	0,9 ±0,8	6,9 ±0,4	6,8 ±0,5
5/1	2,9 ±0,8	3,3 ±1,6	1,0 ±0,7	1,4 ±1,1	6,8 ±0,3	6,7 ±0,4
5/2	1,7 ±0,2	1,9 ±0,04	0,2 ±0,01	0,25 ±0,03	7,3 ±0,1	7,2 ±0,1
5/3	2,0 ±0,7	2,1 ±0,6	0,4 ±0,3	0,4 ±0,3	7,1 ±0,3	7,1 ±0,3
5/4	2,0 ±0,5	2,1 ±0,5	0,6 ±0,3	0,7 ±0,3	6,8 ±0,2	6,7 ±0,2
5/5	2,0 ±0,4	1,9 ±0,4	0,6 ±0,2	0,6 ±0,2	6,7 ±0,1	6,7 ±0,1
6/1	2,6 ±0,1	2,5 ±0,2	0,7 ±0,2	0,8 ±0,2	6,8 ±0,1	6,8 ±0,2
6/2	2,5 ±0,4	2,2 ±0,3	0,7 ±0,2	0,7 ±0,1	6,8 ±0,1	6,8 ±0,1
6/3	2,2 ±0,2	2,4 ±0,6	0,6 ±0,3	0,8 ±0,5	6,9 ±0,2	6,8 ±0,2
6/4	2,0 ±0,7	2,1 ±0,3	0,4 ±0,2	0,5 ±0,1	7,0 ±0,2	7,0 ±0,1
6/5	2,0 ±0,5	2,0 ±0,3	0,6 ±0,3	0,7 ±0,2	6,8 ±0,2	6,7 ±0,1
Br.22	2,4 ±0,7	2,2 ±0,3	0,8 ±0,4	0,8 ±0,3	6,7 ±0,2	6,7 ±0,1
21/1 (4/96)	1,9	2,7	1,6	2,2	5,9	5,8
21/3 (4/96)	1,8	2,3	1,0	1,4	6,4	6,3
21/5 (4/96)	1,8	2,6	0,7	1,1	6,7	6,5
7/1	2,6 ±1,1	2,6 ±0,4	1,7 ±1,2	1,7 ±0,7	6,2 ±0,5	6,1 ±0,3 [k]
7/2	2,3 ±0,3	2,4 ±0,1	0,8 ±0,1	0,9 ±0	6,7 ±0,1	6,6 ±0 [k]
7/3	2,5 ±0,5	3,0 ±0,2	1,2 ±0,5	1,6 ±0,4	6,5 ±0,2	6,4 ±0,2 [k]
7/4	2,3 ±0,6	2,8 ±0,4	1,0 ±0,3	1,4 ±0,3	6,6 ±0,1	6,5 ±0,1 [k]
7/5 (9/95)	2,4	3,3	1,0	1,6	6,6	6,4 [k]
8/1	1,6 ±0,4	1,6 ±0,7	1,2 ±0,2	1,3 ±0,7	5,8 ±0,2	5,8 ±0,2 [k]
8/3	1,4 ±0,1	1,3 ±0,3	0,9 ±0	0,9 ±0,2	6,1 ±0	6,1 ±0,1 [k]
8/5	1,9 ±0,6	1,7 ±0,1	0,6 ±0,1	0,6 ±0	6,7 ±0	6,7 ±0 [k]

k: pH-Meßwert im Sep.'95 korrigiert

Auch die CO_2-Gehalte stimmen recht gut überein, wenngleich der nach Gl. 3.1-5 ermittelte $[CO_{2(aq)}]_{DIN}$ um durchschnittlich 0,1 mmol/l niedriger ist. Daher ist der nach Gl. 3.1-6 berechnete zugehörige pH_{DIN} nur geringfügig höher als der gleichzeitige pH-Meßwert. Der gelegentlich im Gelände bestimmte p-Wert durch Titration zur Basekapazität bis pH 8,2 zeigte in der Regel ebenfalls nur geringe Abweichungen von den routinemäßig nach Gl. 3.1-2 berechneten $CO_{2(aq)}$-Konzentrationen. Dagegen zeigen die nach Gesamtbeprobungen des Profils Torgau-Ost I (9/95, 4/96) versuchsweise vorgenommenen p-Wert-Bestimmungen im Labor deutliche CO_2-Minderbefunde (bis 50 %) in allen Proben, vermutlich hervorgerufen durch nicht völlig vermeidbare Entgasung des CO_2 bis zur Analyse.

3.2 Isotopenanalytische Verfahren und Zielsetzungen

Sauerstoff-18 des Wassers

Die $\delta^{18}O$-Bestimmung an Wässern erfolgte nach der Äquilibrierungsmethode zwischen Wasser und CO_2 bei konstanter Temperatur. Die Wasserprobe wurde zur Einstellung des Isotopengleichgewichtes 3 Stunden mit CO_2 bekannter Isotopenzusammensetzung äquilibriert. Das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis des CO_2 wurde massenspektrometrisch am IRMS (isotope ratio mass spectrometer) Delta S (Fa. Finnigan MAT) bestimmt und der $\delta^{18}O$-Wert des Wassers unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Isotopentrennfaktors berechnet. Die Angaben erfolgen in δ-Einheiten unter Bezug auf den internationalen Standard SMOW. Die Standardabweichung der $\delta^{18}O$-Messung am Wasser beträgt bei der Doppelbestimmung ≤ 0,1 ‰.

Zielsetzung:

^{18}O und in Einzelfällen D wurden zur Differenzierung und Klärung der Herkunft von Grundwässern sowie als Tracer im Uferfiltrat, insbesondere zur Fließzeitbestimmung, eingesetzt.

Deuterium

Zur Deuterium-Analyse am H_2-Gas wurde Wasser über Chromium reduziert und der Wasserstoff im IRMS Delta S (Finnigan-MAT) analysiert. Die Gehaltsangabe erfolgt in der üblichen δ-Notation unter Bezug auf den Standard SMOW. Der Meßfehler der Doppelbestimmung beträgt 1 ‰.

Zielsetzung:

Vereinzelt wurden ^{18}O-Daten durch D ergänzt und/oder ^{18}O-Anomalien dahingehend überprüft, ob sie dem gleichen Trend folgen. Bei Verdunstungseffekten ist eine Anreicherung der schweren Isotope und eine charakteristische Abweichung von der lokalen MWL (meteoric water line), die das $\delta^{18}O/\delta D$-Verhältnis widerspiegelt, bzw. im Deuteriumexzeß zu erwarten.

Tritium

Tritium wurde nach elektrolytischer Anreicherung um etwa den Faktor 15 mittels Flüssigszintillationsspektrometrie (Quantulus 1220) gemessen. Alle Konzentrationsangaben erfolgen in Tritiumeinheiten (TU). Die Nachweisgrenze beträgt 0,5 TU, die Standardabweichung des relativen Fehlers zusätzlich ca. 10 % des Meßwertes.

Zielsetzung:

In den landseitigen Grundwässern diente ^{3}H der Untersuchung der vom Alter abhängigen Stockwerksgliederung und der Konstanz der Schichtungsverhältnisse, deren Verfolgbarkeit auch unter der Elbe untersucht wurde. Wichtigstes Anliegen war die Erkennung und grobe Quantifizierung von Jungwasserzumischungen im tieferen Quartär. Die GW-Beschaffenheit und Isotopenvariationen können damit auf ihre Abhängigkeit von Wasseralter und anthropogener Beeinflussung untersucht werden.

Kohlenstoff-13 des DIC

Alle DIC-Spezies (CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}) wurden im Gelände durch Zusatz von ca. 30 ml $Ba(OH)_2$-Lösung (in Abhängigkeit vom m-Wert) je halbem Liter Wasserprobe bei pH 10-11 als $BaCO_3$ gefällt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoffatmosphäre neutral gewaschen, getrocknet und unter Vakuum durch Reaktion mit 100%iger Phosphorsäure das CO_2-Meßgas freigesetzt. Das Isotopenverhältnis $^{13}C/^{12}C$ des kryogen gereinigten CO_2 wurde massenspektrometrisch am Delta S (Finnigan-MAT) gemessen. Die Meßwertangabe erfolgt in δ-Einheiten (‰) im Verhältnis zum internationalen Standard PDB. Die Standardabweichung einer Doppelbestimmung bei der massenspektrometrischen ^{13}C-Analyse beträgt 0,1 ‰.

Zielsetzung:

$^{13}C_{DIC}$ wurde auf Eignung zur Unterscheidung und räumlichen Abgrenzung von Grundwässern und Uferfiltrat, insbesondere in den Meßprofilen Torgau-Ost I und II, sowie zum Nachweis darin ablaufender Mischungs- und Stoffumsetzungsprozesse untersucht.

Kohlenstoff-14 des DIC

Für die ^{14}C-Analyse am DIC wurde CO_2 aus bis zu 150 l Wasser nach Ansäuern mit Schwefelsäure extrahiert. Nach schrittweiser Konvertierung des Kohlenstoffs in Benzol erfolgte die Messung im LS-Spekrometer TRI-CARB 2260 XL. Die Konzentration wird unter Bezug auf die Standards "NBS-Oxalsäure neu" und "ANU-Succrose" in percent Modern Carbon (pMC) angegeben. Die $^{14}C_{DIC}$-Werte sind wegen möglicher Fraktionierungsfehler auf $\delta^{13}C = -25$ ‰ korrigiert, doch bleibt dieser Fehler – ebenso wie beim organischen Kohlenstoff – weit unter dem analytischen Meßfehler von ca. 1 pMC.

Zielsetzung:

Das Alter ^{3}H-armer Grundwässer nahe der Quartärbasis kann, trotz einer nicht erfaßten Zeitlücke von 45 bis 1000 Jahren, anhand des $^{14}C_{DIC}$ enger eingegrenzt werden. Bei DIC-Bildung durch Oxidation alten organischen Kohlenstoffs oder Carbonatlösung in der gesättigten Zone sind die berechneten $^{14}C_{DIC}$-Alter näherungsweise zu korrigieren.

Kohlenstoff-14 des DOC

Die ^{14}C-Messungen an der isolierten FA wurden mittels TAMS (Tandem Accelerator Mass Spectrometry) im ISOTRACE-Laboratory der University of Toronto (Canada) durchgeführt (BEUKENS et al. 1986). Die zugeschickten Trockensubstanzen werden dort mittels CuO bei > 600°C zu CO_2 oxidiert und kryogen vom gebildeten Reaktionswasser gereinigt. Über Lithiumcarbid wird das CO_2-Gas zu Acetylengas synthetisiert, das in einer Funkenentladungsstrecke zwischen Metallelektroden zu Graphit reduziert und auf ein Aluminium-Substrat als sog. Target aufgebracht wird. Das Graphit-Target wird mit einem Cäsium-Ionenstrahl beschossen, wodurch ein mit dem TAMS analysierbarer C-Ionenstrahl erzeugt wird. Die angegebenen ^{14}C-Werte sind Mittelwerte zweier Messungen, die jeweils mindestens 0,3 mg Graphit erfordern. Der Meßfehler ist < 1 pMC und wird unter Einbeziehung der Präparationsschritte im ISOTRACE-Laboratory und möglicher Probenkontaminationen (memory effect) mit maximal 1,35 pMC angegeben.

Alle ^{14}C-Werte werden gemäß internationaler Konvention wegen möglicher ^{14}C-Fraktionierungen bei Aufbereitung und Messung durch den $\delta^{13}C$-Wert korrigiert, wobei davon ausgegangen wird, daß der organische Kohlenstoff durchschnittlich –25 ‰ PDB aufweist und ^{14}C bis zur Messung mehr als doppelt so stark fraktioniert wird wie ^{13}C (CLARK & FRITZ 1997, 18).

$$^{14}C_k = {}^{14}C_m \cdot \left(1 - 2{,}3\frac{\delta^{13}C + 25}{1000}\right) \qquad (3.2\text{-}1)$$

Die Korrektur ist gegenüber dem 2σ-Vertrauensbereich der Meßwerte vernachlässigbar klein.

Zielsetzung:

Auf $^{14}C_{DIC}$ beruhende GW-Datierungen können anhand des $^{14}C_{FA}$ auf mögliche Altersüberschätzung (z.B. durch Carbonatlösung) überprüft werden. Die Untersuchungen sollten zeigen, wie weit auch DOC zur GW-Datierung geeignet ist und ob es vielleicht sogar zum DIC im silikatischen Aquifer vergleichbare Resultate liefert. Durch ^{14}C-Bestimmungen an der Fulvinsäurefraktion des DOC kann der maximale Anteil ^{14}C-freien, sedimentären organischen Kohlenstoffs am DOC näherungsweise berechnet werden. Im Uferfiltrat des Meßprofil I wurde die Eignung des DOC als Indikator für Mischungs-, Lösungs- und/oder Umsetzungsprozesse untersucht.

Stickstoff-15 des Nitrats

Das gelöste Nitrat wurde durch ca. 5 g Devarda-Legierung zu Ammonium reduziert und dieses durch Destillation der alkalischen Lösung über eine Kjeldahl-Apparatur in eine mit H_2SO_4 angesäuerte Vorlage überführt. Enthielt eine Probe Ammonium wurde dieses vor der Nitrat-Reduktion auf gleiche Weise ca. 20 Minuten destilliert und überführt. Das anschließend getrocknete Ammoniumsulfat gelangte on-line über den Elementanalysator Carlo Erba als N_2 in den IRMS Delta C (Finnigan-MAT) zur Bestimmung des $^{15}N/^{14}N$-Verhältnisses. Die apparativen Vorraussetzungen zur $\delta^{15}N_{NO_3}$-Analyse wurden 1996 geschaffen. Der analytische Fehler der Doppelbestimmung beträgt 0,5 ‰ gegen Luftstandard.

Zielsetzung:
Die $\delta^{15}N_{NO_3}$-Analysen hatten Untersuchungen zur Variation in der Elbe sowie zu Einträgen und ablaufenden Denitrifikationsprozessen im ufernahen Infiltrationsmeßprofil von Torgau-Ost I und in ausgesuchten NO_3^--reichen Vorfeldmeßstellen westlich der Aue von Torgau-Ost zum Ziel.

Schwefel-34 des Sulfats

Um Isotopenfraktionierungen im Sulfat-Schwefel der gewonnenen Probe durch mikrobiell induzierte Reaktionen und durch Sulfidoxidation zu vermeiden, wurde die Wasserprobe im Gelände mit Zinkacetat (5 ml/l) und Chloroform (1 ml/l) versetzt. Vorhandenes Sulfid wird daraufhin als ZnS gefällt, während das Chloroform die mikrobielle SO_4^{2-}-Reduktion unterbindet. Nach Filtration des Wassers (SARTORIUS Zelluloseacetatfilter, 0,45 µm) wurde das darin enthaltene SO_4^{2-} bei pH 3-3,5 und ca. 70°C durch Zugabe von selten mehr als 25 ml 0,5 N $BaCl_2$-Lösung (in Abhängigkeit von der SO_4^{2-}-Konzentration) quantitativ als $BaSO_4$ gefällt. Die Ansäuerung soll DIC als CO_2 austreiben und die Mitfällung von Carbonat unterbinden. Lösung und Niederschlag wurden noch 1-2 Stunden heiß gehalten, um den Enthalpie-Rückgang zu beschleunigen. Anschließend ließ man die Rekristallisationsprozesse, die mit einer Selbstreinigung des Niederschlags von Fremdionen verbunden sind, über Nacht abklingen. War die Reaktion vollständig, so daß bei erneuter Zugabe von 0,5 N $BaCl_2$-Lösung zum Aliquot kein Niederschlag mehr ausfiel, wurde das $BaSO_4$ filtriert (Zellulosenitratfilter, 0,45 µm). Zur Vermeidung unerwünschter Nebeneffekte bei der Massenspektrometrie wurde Cl^- mit Reinstwasser aus dem $BaSO_4$ gewaschen bis im Filtrat kein Cl^- durch $AgNO_3$ mehr nachweisbar war. In der Regel stimmten die anhand des getrockneten $BaSO_4$ berechneten SO_4^{2-}-Konzentrationen gut mit den ionenchromatographischen Ergebnissen überein und bestätigten damit die quantitative Fällung.
Das $^{34}S/^{32}S$-Verhältnis wurde nach vollständiger Überführung des Sulfatschwefels zu SO_2-Gas durch Continuous Flow Combustion-Technik im IRMS Delta S (Fa. Finnigan-MAT) gemessen. Durch die thermische Zersetzung des $BaSO_4$ mit V_2O_5 im Überschuß (1:10) bei 900°C wird das sauerstoffisotopische Verhältnis des SO_2 vom V_2O_5 bekannter Isotopenzusammensetzung geprägt und damit eine konstante ^{18}O-Korrektur gegenüber der Masse 66 bei der $\delta^{34}S$-Bestimmung ermöglicht. Die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse werden in δ-Notation unter Bezug auf den internationalen Standard CDT angegeben. Der Meßfehler der Doppelbestimmung beträgt 0,2 ‰.

Zielsetzung:
Gegenstand der ^{34}S-Untersuchungen waren die zeitliche Variation in der Elbe, die Eignung zur Unterscheidung und räumlichen Abgrenzung von Grundwässern und Uferfiltrat in den Testprofilen, der Nachweis darin ablaufender Umsetzungsprozesse sowie die Herkunft und Evolution des SO_4^{2-}-Schwefels. Dazu sind Charakterisierungen der regional eingesetzten S-haltigen Mineraldünger und rezenten Niederschläge sowie die Abschätzung der Konzentration und Isotopie vergangener atmosphärischer S-Depositionen als wichtige Inputgrößen notwendig.

An quartären Sedimenten wurde geprüft, ob der mineralogisch nicht nachweisbare, feindispers verteilte sedimentäre Gesamtschwefel quantitativ, ohne Isotopenfraktionierungen und in einer für die Massenspektrometrie geeigneten Form gewonnen werden kann. Die teufenspezifische Charakterisierung der Isotopenverhältnisse des aus dem Bohrgut ausgesuchter GW-Meßstellen im Meßprofil I extrahierten sedimentären Gesamtschwefels legt den Vergleich mit der Signatur sekundär gebildeten Sulfats nahe.

Sauerstoff-18 des Sulfats

Bei der $BaSO_4$-Fällung, analog zum ^{34}S, darf der pH-Wert nicht unter 3 liegen, da durch die Bildung von HSO_4^- und H_2SO_4 der Sauerstoffisotopenaustausch mit H_2O, ähnlich wie bei den DIC-Spezies, selbst bei niedrigen Temperaturen beschleunigt abläuft (CLARK & FRITZ 1997, 148). Die $^{18}O_{SO_4}$-Messungen führte Dr. W. GRAF am Institut für Hydrologie der GSF in Neuherberg unter Verwendung der von MAYER (1993) modifizierten Methode nach THODE aus. Ein $BaSO_4$-Graphit-Gemisch wurde kurzzeitig bei ca. 600°C vakuumgetrocknet und von organischen Kontaminationen gereinigt, anschließend bei 1000-1150°C zur Reaktion gebracht, wobei gebildetes CO_2 ausgefroren und CO unter Hochspannung (~1kV) im elektrischen Feld zu CO_2 und C umgesetzt wurde. Das CO_2 stand nach kryogener Reinigung als Meßgas zur Verfügung. Der Meßfehler der $\delta^{18}O$-Bestimmung am Sulfat beträgt 0,5 ‰.

Zielsetzung:
Eine begrenzte Zahl von $^{18}O_{SO4}$-Analysen diente zur Ergänzung bzw Bestätigung der ^{34}S-Daten und der Überprüfung auftretender Anomalien.

3.2.1 Präparation sulfathaltiger Mineraldünger zur $\delta^{34}S$-Bestimmung

Sofern die Mineraldünger nicht schon pulverförmig vorlagen, wurden sie zermörsert und daraufhin in erhitztem und mit HCl angesäuertem Millipore-Reinstwasser (pH < 2) aufgelöst, unlösliche Rückstände durch Filtration (0,45µm Membranfilter) entfernt und das in Lösung übergegangene SO_4^{2-} wie bei den GW-Proben als $BaSO_4$ gefällt. Anhand von Hersteller- oder Literaturangaben zu den S-Gehalten konnte stets eine vollständige Extraktion des in den Mineraldüngern enthaltenen Schwefels nachgewiesen werden; selbst in einigen trotz Ansäuerung nicht vollkommen wasserlöslichen Düngern wie beispielsweise Superphosphat. Daher waren in keinem Fall Isotopenfraktionierungen während der Präparation zu befürchten.

3.2.2 Präparation des sedimentären Gesamtschwefels zur Konzentrations- und $\delta^{34}S$-Bestimmung

Das homogenisierte, auf Korngröße < 2 mm gesiebte Bohrklein aus 0,5-1m Bohrstrecke stammt aus den 1991/92 niedergebrachten Bohrungen (MS I-1 bis I-8) im Meßprofil Torgau-Ost I und der Erweiterung des Infiltrationsmeßprofiles im September 1995 (MS I-12 bis I-21). Neben quartären Proben konnte an den Meßstellen I-8 und I-21 jeweils der oberste Dezimeter des konsolidierten, schwer durchteufbaren tertiären Seetons gewonnenen werden. Die Sedimentproben wurden bei Zimmertemperatur oder durch sanfte Erwärmung unter der UV-

Lampe luftgetrocknet, da zur Extraktion des sedimentären Gesamtschwefels (S_t) kein Schutz der Sulfide vor einer Oxidation notwendig ist.

Die geringen Gehalte überwiegend reduzierten anorganischen Schwefels in den quartären Sedimenten machen dessen Extraktion aus großen Probemengen erforderlich und schließen die Anwendung der meisten herkömmlichen, vom Einsatz geringer Probemengen ausgehenden Methoden zur S_t-Gehaltsbestimmung aus. Die naßchemische Oxidation des sedimentären Schwefels aus unlimitierter Einwaage ist ein geeigneter Aufschluß für Gehaltsbestimmungen und erlaubt gleichzeitig die Präparation von $BaSO_4$ für nachfolgende $\delta^{34}S$-Messungen (KROUSE & TABATABAI 1986, MAYER 1993). Die von MAYER an Bodenhorizonten nachgewiesene Eignung dieses Extraktionsverfahrens konnte auf den S-armen, überwiegend sandigen Torgauer Aquifer ausgedehnt werden. Um die Genauigkeit der Gehaltsbestimmungen zu erhöhen und die durch Probeninhomogenitäten verursachten Fehler zu minimieren, wurde wesentlich mehr S extrahiert als zur massenspektrometrischen Analyse notwendig ist, wenn es der S_t-Gehalt der Sedimente zuließ sogar die Fällung von mindestens 50 mg $BaSO_4$ angestrebt. Ca. 200 g Sedimentprobe (bzw. weniger als 50 g bei Proben mit S_t-Gehalten > 1000 ppm) wurde in ein 400 ml Becherglas gefüllt, unter laufendem Abzug mit konzentrierter Salpetersäure (67%) und Brom (HNO_3:Br_2 im Volumenverhältnis 10:1 und etwa 0,5-1 cm überstehend) versetzt, auf der Heizplatte unter anfänglichem Verrühren bei ca. 150°C über mindestens 24 h bis zur Trockenheit eingedampft sowie die Prozedur anschließend mit konzentrierter Salzsäure (32%) wiederholt, um sedimentären S aller Oxidationsstufen zu SO_4^{2-} zu oxidieren. Dieses wird mit deionisiertem Wasser und konzentrierter HCl (im Volumenverhältnis 10:1) aufgenommen, erhitzt und das Aliquot durch Dekantieren über eine Fritte (G3 oder G4) vorfiltriert. Danach wird auch das Sediment aus dem Becherglas auf die Fritte gespült und mit heißem Reinstwasser verbliebene SO_4^{2-}-Reste ausgewaschen. Ionenchromatographische Messungen zeigten, daß das Filtrat während des Waschvorgangs rasch seine SO_4^{2-}-Konzentration verringert und nach Auswaschen des Sediments mit ca. ¾ l Reinstwasser nahezu SO_4^{2-}-frei ist, so daß das anfallende Filratvolumen auf 1-1,2 l begrenzt werden konnte.

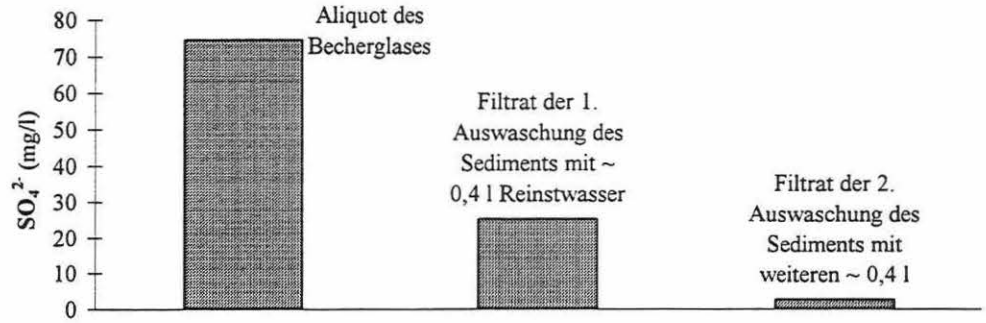


Abb. 3.2-1: Sulfatkonzentrationen (mg/l) im Aliquot des Becherglases nach erster Aufnahme des sedimentären Schwefels mit ca. 250 ml Reinstwasser und ca. 25 ml HCl sowie nach erster und zweiter Auswaschung des Sedimentrückstands auf einer Fritte mit jeweils ca. 0,4 l heißem Reinstwasser. Von dieser repräsentativen und anderen quartären Sedimentproben ging nach der 2. Auswaschung keine nachweisbare SO_4^{2-}-Lösung mehr aus.

Anschließend verläuft das Verfahren wie bei SO_4^{2-}-Fällungen aus GW-Proben:
Nach der Hauptfiltration durch einen Zelluloseacetatfilter (0,45 µm) wird das SO_4^{2-} mit mindestens 25 ml 0,5 N $BaCl_2$-Lösung im Überschuß als $BaSO_4$ ausgefällt, wobei die hochsaure Lösung eine Mitfällung von $BaCO_3$ ausschließt. Einige S-reiche Proben mußten wiederholt präpariert werden, wenn bei SO_4^{2-}-reichem Filtrat die zur vollständigen $BaSO_4$-Fällung notwendige $BaCl_2$-Menge unterschätzt wurde. Das $BaSO_4$ wird durch angelegten Unterdruck filtriert, Cl^--frei gewaschen bis das Filtrat bei $AgNO_3$-Zugabe keine Ausfällung mehr erkennen läßt und später mit Pinsel vom luftgetrockneten Zellulosenitratfilter (0,45 µm) abgenommen. Liegen – wie im Fall einiger holozäner Sedimentproben – weniger als 10 mg $BaSO_4$ auf dem Filter, wird dieser in einem glassierten Porzellantiegel etwa 30 Minuten bei 850°C im Muffelofen rückstandslos verascht. Aus der $BaSO_4$-Menge ergibt sich der S_t-Mindestgehalt im Sediment, da mit 80-100% Wiederfindungsrate zu rechnen ist (MAYER 1993, 44). Im sulfidfreien oberen Aquiferbereich können signifikante Minderbefunde durch schwer oxidierbaren kohlenstoffgebundenen S nicht ausgeschlossen werden. Durch Verbrennung zahlreicher $BaSO_4$-Proben im LECO sulfur analyzer und nachfolgende Messungen direkt am SO_2-Gas durch IR-Spektroskopie konnte Dr. H. SCHULZ (UFZ) nachweisen, daß die Fällungen tatsächlich zu fast 100 % aus $BaSO_4$ bestehen und nicht durch etwaige Mitfällung von Verunreinigungen zu hohe S_t-Gehalte vortäuschen.

Da bei ca. 200 g S-armen Sediments ca. 120 ml HNO_3, 12 ml Br_2 und 145 ml HCl (ca. 120 ml HCl zur Extraktion und weitere 25 ml zur SO_4^{2-}-Aufnahme mit ca. 250 ml Reinstwasser) zum Einsatz kommen, kann laut Herstellerangaben bis zu 1,5 mg $BaSO_4$ aus den Reagenzien (Reinheitsgrad p.a.) stammen. Dem steht bei einem S_t-Gehalt von 10 ppm 14,6 mg $BaSO_4$ aus dem Sediment gegenüber. Daher kann in einigen, z.T. noch S_t-ärmeren holozänen Sedimentproben, die aufgrund aerober Milieubedingungen keine anorganischen Sulfide enthalten, eine signifikante Verschiebung der $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse und eine Überschätzung der S_t-Gehalte um bis zu 15 Gew.% nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 3.2-1: Mögliche SO_4^{2-}-Kontaminationen durch Chemikalien bei Gesamtschwefel-Extraktion aus 200 g Sediment und dadurch hervorrufbare maximale $BaSO_4$-Ausfällung.

	HNO_3 (65 %)	Br_2	HCl (32 %)
Herstellergarantie	< 0,5 ppm SO_4^{2-}	< 5 ppm SO_4^{2-}	< 1 ppm SO_4^{2-} < 1 ppm SO_3^{2-}
Dichte (kg/l)	1,40	3,14	1,16
eingesetzte Chemikalien-Menge	120 ml bzw. 168 g	12 ml bzw. 38 g	145 ml bzw. 168 g
maximale $BaSO_4$-Menge (mg)	< 0,20	< 0,46	< 0,82

Zwei Blindproben, die die Prozedur des Standardverfahrens mit allen oben beschriebenen Reagenzien und Filter durchlaufen hatten, wiesen jedoch weder optisch erkennbare noch gravimetrisch nachweisbare $BaSO_4$-Fällungen auf. Da die Löslichkeit von $BaSO_4$ im ionisierten Wasser – incl. Aktivitätskorrektur und Berücksichtigung des $BaSO_4^0$-Komplexes – 2,5 mg/l beträgt und das vermutete SO_4^{2-} aus 100 ml – d.h. um mehr als den Faktor 10 – angereicherter Lösung auszufällen versucht wurde, können aus den Chemikalien und Filtern kaum mehr als

0,1 mg SO_4^{2-}/l in die beiden Blindproben eingetragen worden sein. Angesichts der deutlich unter den Herstellergarantien liegenden Konzentrationen sind signifikante SO_4^{2-}-Einträge somit selbst bei S-armen Proben unwahrscheinlich.

Aus Doppelextraktionen und -messungen (n = 8) sowie dem Vergleich des oben beschriebenen Säureaufschlußverfahrens mit Königswasseraufschlüssen (Kap. 5.1) ergibt sich die Reproduzierbarkeit der gesamten Probenpräparation mit einer durchschnittlichen Standardabweichung der $\delta^{34}S$-Mittelwerte ($\sigma_{\bar{x}}$) von 0,3 ‰. Mit einem durchschnittlichen relativen Fehler von fast 10 % variieren die ermittelten S_t-Gehalte hingegen nicht unerheblich. Mögliche Ursachen können die nicht vollständig erreichbare Homogenisierung der Proben, eine z.T. vielleicht unvollständige Oxidation kohlenstoffgebundenen Schwefels und geringe Verunreinigungen im $BaSO_4$ sein.

3.2.3 Kontaminationsfreie Gewinnung der Fulvinsäurefraktion des DOC zur ^{14}C-Bestimmung

Voranreicherung durch Reversosmose im Gelände

Da wegen der geringen Huminstoffkonzentration bis zu mehreren hundert Liter Probe transportiert werden müßten, erfolgte der erste Anreicherungszyklus direkt am Entnahmeort mittels einer mobilen Geländeapparatur zur Reversosmose (RO), deren Aufbau von GEYER (1994) und KIM et al. (1995) detailliert beschrieben wird. Das DOC wird mit hohem Wasserdurchsatz (~ 250 l/h) rasch angereichert, um bei weiterer Anreicherung im Labor aus 50 l konzentrierter Lösung ausreichend Trockensubstanz für die ^{14}C-Analyse gewinnen zu können. Anders als bei der vielfach großtechnisch angewandten RO (z.B. Meerwasserentsalzung, Reinstwasserproduktion) gilt hier das Interesse nicht dem hyperfiltrierten Permeat, sondern dem zurückgehaltenen, an Salzen und DOC angereicherten Retentat.

Das aus dem Pegel geförderte GW gelangt zunächst durch je einen Vor- und Hauptfilter mit 1 und 0,45 µm Porenweite in ein 50 l V2A-Edelstahlfaß, aus dem es – unter Überwindung des in Gegenrichtung wirkenden osmotischen Druckes – durch eine semipermeable Dünnschicht-Kompositmembran im RO-Modul gepumpt wird. Während das durch die Membran tretende Permeat verworfen und durch einleiten neu geförderten Grundwassers im Faß ergänzt wird, gelangt das nun höherkonzentrierte Retentat zurück in die Ausgangslösung, worin durch wiederholte Teilnahme am Kreislauf die DOC-Konzentration kontinuierlich ansteigt. Auf diese Weise werden die Inhaltsstoffe von meist etwa 500 l Volumen in 50 l angereichert. Trotz des im Einzelfall hohen analytischen Fehlers bei der DOC-Gehaltsbestimmung von bis zu 20 %, lassen die Konzentrate gegenüber dem ursprünglichen Wasser eine DOC-Zunahme erkennen, die im Durchschnitt dem Faktor der Volumenreduktion (meist 10) entspricht, d.h. das DOC wurde zu fast 100 % angereichert.

Isolierung der Fulvinsäure (FA) durch Adsorptionschromatographie am XAD-8-Harz

Dank ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in saurer Lösung können Fulvin- und Huminsäure (FA und HA) zunächst voneinander getrennt werden, indem das im Gelände vorangereicherte

Wasser noch im Faß mit HCl bis pH 1-2 angesäuert wird. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch eine geringere mittlere Größe der FA-Moleküle sowie deren Löslichkeit bei der Protonierung ihrer ionenaustauschenden Gruppen (GEYER 1994). Während FA weiterhin in Lösung bleibt sollte HA ausfallen, doch trotz DOC-Voranreicherung sind die HA-Konzentrationen der untersuchten Wässer noch zu gering, um einen Niederschlag zu bilden. Lediglich aus dem Elbewasser fällt HA aus, die durch Zentrifugation noch gründlicher vom Aliquot getrennt werden kann.
Infolge der Ansäuerung werden die beiden aquatischen Huminstoffe durch Übergang in die protonierte Form zunehmend hydrophob und können daher an geeigneten organischen Harzen sorbieren. Im Labor erfolgt die eigentliche Isolierung der Huminstoffe aus dem DOC-Konzentrat durch chromatographische Abtrennung im Amberlite XAD-8 Harz, einem schwach polaren Acrylester-Polymer (20-50 mesh), das nur organische Moleküle zurückhält. Da das Harz gelöste Huminstoffe adsorbiert, die den größten DOC-Anteil darstellen, und nach intensiver Reinigung keine meßbaren organischen Stoffe mehr abgibt, läßt die so angereicherte Substanz repräsentative $^{14}C_{DOC}$-Bestimmungen erwarten.
Zur Vermeidung organischer Verunreinigungen werden stets nur Glas oder weichmacherfreie Kunststoffe als Gefäß- und Schlauchmaterial benutzt und selbst das Harz – trotz Reinheitsgrad p.a. – zusätzlich mit Methanol und etwa 0,1 N NaOH gereinigt. Auch nach jeder Anreicherung einer Probe wird das Harz in den Chromatographiesäulen mit NaOH, Millipore-Reinstwasser und HCl gereinigt und anschließend in NaOH gelagert.

Die hydrophobe DOC-Fraktion liegt in den untersuchten Wässern überwiegend als FA vor, die definitionsgemäß jene DOC-Fraktion darstellt, die bei pH 2 am XAD-8-Harz sorbiert und mit 0,1 N NaOH daraus eluiert werden kann. Zur Sorption durchfloß das angesäuerte Konzentrat mit ca. 2 l/h die mit insgesamt ca. 300 cm³ Harz gefüllten Glassäulen. Zur Vermeidung der Überschreitung der Adsorptionskapazität und eines damit verbundenen Durchbruchs der hydrophoben Huminstoffe wurde das Harz, in Abhängigkeit von der Huminstoff-Konzentration nach 10-20 l Durchfluß zunächst mit 0,1 N HCl ausgewaschen, um die FA zu entsalzen (vor allem von Ca^{2+} und Mg^{2+}) und anschließend mit 0,1 N NaOH eluiert, um die organischen Moleküle quantitativ zu desorbieren. Das ausfließende Huminstoffkonzentrat wurde in Glassäulen aufgefangen und auf pH 2 angesäuert.
Fällt nach mindestens 2-tägiger Lagerung des Eluats im Kühlschrank noch etwas HA aus, so wird diese von der in Lösung verbleibenden FA durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt. Durch wiederholte Aufnahme mit 0,1 N HCl und anschließendes Dekantieren wird dem HA-Präzipitat der letzte zurückgebliebene FA-Rest entzogen. Die ausschließliche Verwendung der FA zu Isotopenanalysen soll sicherstellen, daß Messungen und Vergleiche zwischen den Proben an einer chemisch gleichwertigen DOC-Fraktion vorgenommen werden. Schließlich wird das Eluat gefriergetrocknet und der überwiegend aus NaCl bestehende Rückstand aus dem Gefäß gekratzt, wobei mindestens ¼ g Festsubstanz anfallen sollte, weil dieses nur wenig C (bis zu einem Minimum von 1 %) enthält.

Hydrophile Säuren, d.h. organische Makromoleküle, die weder im sauren pH-Bereich ausfallen noch noch mit XAD-8 Harz angereichert werden können, werden mit dem Filtrat verworfen. Sie können noch nicht für ^{14}C-Analysen angereichert werden.

3.3 Theoretische Grundlagen zu den Isotopenverhältnissen

3.3.1 Isotopenfraktionierungen

Prinzipiell wird das Isotopenverhältnis der Elemente im natürlichen Stoffkreislauf vom Verlauf und Ergebnis chemischer Reaktionen (Kinetik, Gleichgewicht) und physikochemischer Prozesse (Temperaturänderung, Diffusion, Dispersion, Mischung) beeinflußt. Bei Stoffumsätzen, Transportprozessen und thermisch kontrollierten Gleichgewichten reagieren bevorzugt die leichten Isotope, so daß sich das Isotopenverhältnis zwischen den schweren und leichten Isotopen (z.B. $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, $^{18}O/^{16}O$, $^{34}S/^{32}S$) eines Elementes in einer Verbindung ändert. Zwischen dem betrachteten Element im Ausgangs- und Endprodukt einer Reaktion tritt eine Isotopenfraktionierung auf, die durch den Gleichgewichts-Isotopenfraktionierungsfaktor α oder den entsprechenden Anreicherungsfaktor ε beschrieben wird. Typische Reaktionen mit Isotopenfraktionierungen sind das Kohlensäuregleichgewicht ($CO_{2\text{-gas}}$, $CO_{2\text{-aqueous}}$, HCO_3^-, DIC) und Redoxreaktionen (z.B. Denitrifikation, Desulfurikation), in denen sich das schwere Isotop in der verbleibenden Ausgangsverbindung anreichert.

Das Häufigkeitsverhältnis des schweren, zweithäufigsten stabilen Isotops zum Hauptisotop der betrachteten Elemente ist gering und wird durch Fraktionierungsprozesse nur wenig modifiziert, so daß sich die Isotopenverhältnisse um weniger als 0,01 verändern. Darüberhinaus erfordert die Absolutbestimmung der Isotopengehalte einen erheblichen technischen Aufwand und das Ergebnis beinhaltet unvermeidliche systematische Fehler, die Vergleiche zwischen verschiedenen Laboratorien und sogar die Reproduzierbarkeit am gleichen Massenspektrometer unmöglich machen. Da das Interesse aber vielmehr den Variationen als den tatsächlichen Verhältnissen der beiden häufigsten Isotope des jeweiligen Elements gilt, werden die ermittelten "scheinbaren" Isotopenverhältnisse mit einem gleichzeitig am selben Massenspektrometer gemessenen Standard bekannter Isotopenzusammensetzung verglichen und damit etwaige Abweichungen eliminiert. Der δ-Wert gibt das Isotopenverhältnis R einer Probe relativ zum Isotopenverhältnis R eines international kalibrierten Standards an:

$$\delta R_{Probe}\,(‰) = \frac{R_{Probe} - R_{Standard}}{R_{Standard}} * 1000 \qquad (3.3\text{-}1)$$

So dient beispielsweise im Falle des Kohlenstoffs das Calcit des Rostrums von *Belemnitella americana* aus der kreidezeitlichen Pee Dee Formation im US-Bundesstaat South-Carolina als Standard, dessen ermitteltes $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis als VPDB von der IAEA in Wien definitionsgemäß auf 0 ‰ PDB festgelegt ist (CLARK & FRITZ 1997).

$$\delta^{13}C_{Probe}\,(‰\ PDB) = \left(\frac{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{Probe}}{\left(^{13}C/^{12}C\right)_{Standard}} - 1 \right) * 1000 \qquad (3.3\text{-}2)$$

Demnach sind die schweren Isotope in Proben mit positiven δ-Werten gegenüber dem jeweiligen Standard angereichert, bei negativen δ-Werten hingegen abgereichert.
Der Fraktionierungsfaktor zwischen dem Reaktanten A und dem Produkt B ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{R_A / R_{St}}{R_B / R_{St}} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \qquad (3.3\text{-}3)$$

und läßt sich auch durch den Anreicherungsfaktor ε ausdrücken:

$$\varepsilon\,(‰) = (\alpha - 1) \cdot 1000\,‰ = \frac{\delta_A - \delta_B}{1000 + \delta_B} \qquad (3.3\text{-}4)$$

Bei nicht zu starken Fraktionierungen gilt näherungsweise: $\varepsilon\,(‰) \approx 1000 \cdot \ln\alpha \approx \delta_A - \delta_B$

Demnach entspricht die Differenz der δ-Werte zweier koexistierender Phasen annähernd dem Anreicherungsfaktor ε (‰). Für $\delta_A - \delta_B < 10$ ‰ beträgt der Fehler dieser Näherung < 0,05 ‰. Besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht, wie z.B. zwischen unbegrenzt vorhandenem Boden-CO_2 und gelöstem CO_2 an der GW-Oberfläche, so bleiben die Isotopensignaturen bzw. δ-Werte der beiden Spezies und ihre Differenzen zueinander konstant. Bei kinetischen, d.h. vornehmlich in eine Richtung ablaufenden Reaktionen, wie etwa bei biochemischen Prozessen oder Phasenübergängen im Wasserkreislauf, reagieren die aus leichten Isotopen zusammengesetzten Ionen oder Moleküle schneller und reichern sich daher im Produkt an, während der Reaktant bei mangelnder Nachlieferung im geschlossenen System isotopisch schwerer wird. Daraus erklärt sich die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungsfaktoren. Je geringer die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, desto stärker die Fraktionierung, d.h. desto größer die Differenz der Isotopenverhältnisse zwischen Reaktant und Produkt.
Liegt der Reaktant als limitiertes, nicht ständig ergänztes Reservoir vor und kann das Produkt kein Isotopengleichgewicht zum verbliebenen Reaktanten herstellen, so verändern sich im Laufe der Reaktion die Isotopenzusammensetzungen von Reaktant und Produkt, wobei – bezogen auf das Produkt – zwischen offenem und geschlossenem System unterschieden werden muß (Abb. 3.3-1). Nach der Rayleigh-Beziehung kann das Isotopenverhältnis in der verbleibenden Restfraktion f des Reaktanden berechnet werden (FRITZ & FONTES 1980, CLARK & FRITZ 1997). Ist α wie in Gl. 3.3-3 festgelegt so gilt:

$$\frac{R_A}{R_{Ao}} = \frac{\delta_A + 1000}{\delta_{Ao} + 1000} = f^{\frac{1}{\alpha}-1} \qquad (3.3\text{-}5)$$

Bezogen auf das Produkt im offenen System

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} = \frac{R_{Ao}}{R_B} * f^{\frac{1}{\alpha}-1} = \frac{\delta_{Ao} + 1000}{\delta_B + 1000} * f^{\frac{1}{\alpha}-1} \qquad (3.3\text{-}6)$$

und im geschlossenen System

$$\frac{R_{Ao}}{R_B} = \frac{\delta_{Ao} + 1000}{\delta_{B-akk} + 1000} = \frac{1-f}{1-f^{\frac{1}{\alpha}}} \qquad (3.3\text{-}7)$$

Wird α zur Vereinfachung als $\alpha = R_B/R_A$ definiert, so gilt:

für die Signatur des Reaktanten

$$\delta_A\,(‰) = f^{\alpha-1} \cdot (\delta_{Ao} + 1000) - 1000 \qquad (3.3\text{-}8)$$

für die Signatur des Produktes

im offenen System

$$\delta_B\,(‰) = \alpha \cdot f^{\alpha-1} \cdot (\delta_{Ao} + 1000) - 1000 \qquad (3.3\text{-}9)$$

und im geschlossenen System

$$\delta_{B\text{-}akk}\,(‰) = (\delta_{Ao} + 1000) \cdot \frac{1-f^{\alpha}}{1-f} - 1000 \qquad (3.3\text{-}10)$$

Das bei der SO_4^{2-}-Reduktion gebildete und im GW akkumulierte H_2S ist ein typisches Beispiel für nahezu geschlossene Systembedingungen. Trotz der in der Elbtalwanne sehr geringen Desulfurikationsraten kann daher häufig bei der Förderung älteren Grundwassers entgasendes H_2S olfatorisch wahrgenommen werden, was schon ab 1 mg H_2S/l möglich ist.

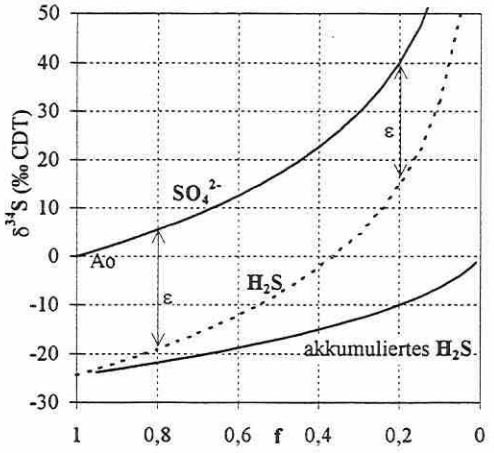


Abb. 3.3-1: Rayleigh-Beziehung am Beispiel fortschreitender Desulfurikation unter offenen Systembedingungen (d.h. H_2S wird sofort entfernt) und geschlossenen Bedingungen (H_2S akkumuliert sich und erreicht nach völliger SO_4^{2-}-Reduktion die Ausgangszusammensetzung A_0 des Sulfats). $\varepsilon_{H2S\text{-}SO4}$ wird bei bakterieller Reduktion auf -25 ± 10 ‰ geschätzt (CLARK & FRITZ 1997, 146). f ist die Restfraktion des Reaktanten SO_4^{2-}.

Für Mischungsprozesse zweier isotopisch unterschiedlicher Komponenten, aus denen sich der Isotopenwert δ der Mischung ergibt, gilt:

$$f_1\,\delta_1 + f_2\,\delta_2 = \delta \qquad \text{mit } f_1 + f_2 = 1 \qquad (3.3\text{-}11)$$

wobei δ_i und f_i die δ-Werte und Anteile der einzelnen Komponenten sind. Auf diese Weise lassen sich Mischungsanteile von Komponenten unterschiedlicher Genese ermitteln, wenn deren Isotopenverhältnisse bekannt sind.

3.3.2 Interpretation der stabilen Isotope

Sauerstoff-18 und Deuterium

Die Isotopenzusammensetzung des Wassers hängt primär vom Niederschlag und den GW-Neubildungsbedingungen ab. Infolge höherer Fraktionierung während der Verdunstung bei niedrigen Temperaturen sind die Winterniederschläge isotopisch leichter als im Sommer. Die Phasenverschiebung zwischen Temperaturkurve und Ganglinie des $\delta^{18}O_{H2O}$ im Niederschlag beträgt weniger als 1 Monat. Daneben wird die Isotopenzusammensetzung der Niederschläge auch durch die Herkunft der Luftmassen (atlantisch, kontinental) sowie vorangegangene Niederschläge und Aufnahme neuer Feuchtigkeit, die zur Abreicherung der schweren Isotope kontinentalwärts führen, bestimmt.

Die Isotopensignatur der Niederschläge überträgt sich entsprechend der lokalen Versickerungs- und Verdunstungsraten unter leichter Anreicherung der schweren Isotope auf das GW und wird dort vorwiegend durch Mischungseffekte nivelliert. Der Niederschlagsanteil des Sommerhalbjahres trägt, trotz höherer Niederschläge in dieser Jahreszeit, infolge höherer Evapotranspiration weniger zur GW-Neubildung bei.

Stärkere Verdunstungen über den flachen, ausgedehnten Gewässern zwischen "Großem Teich" und den Bennewitzer Teichen können im GW-Abstrom zu weiterer Anreicherung der schweren Isotope führen. Die durch variierende Neubildungsverhältnisse in Abhängigkeit von Bewuchs, Bebauung und Bodenart beeinflußte räumliche Verteilung der Isotopenverhältnisse im GW zu erfassen würde einen erheblichen Aufwand und eine höhere Meßstellendichte erfordern.

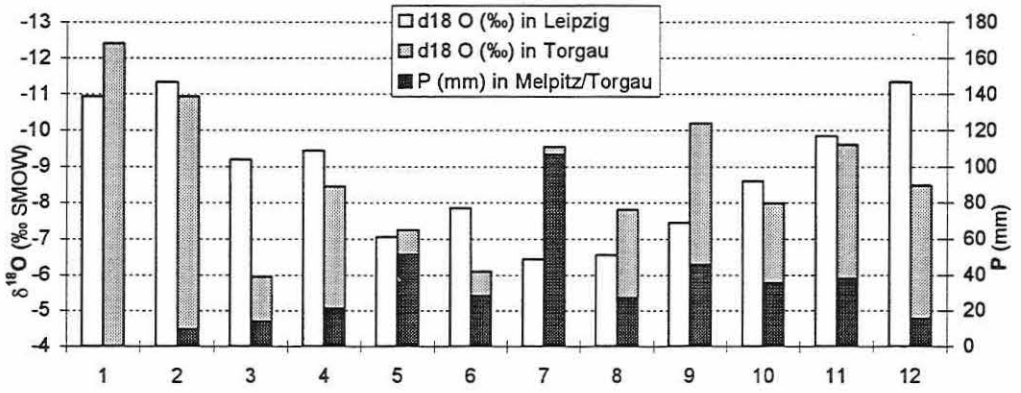


Abb. 3.3-2: Mittlerer Jahresgang der $\delta^{18}O$-Werte (‰ SMOW) im monatlichen Niederschlag der Station Leipzig zwischen 1986 und 1996 sowie Monatsmittelwerte von Torgau im Meßzeitraum 4/96-6/97 (TRETTIN et al. 1998) mit zugehöriger Niederschlagshöhe der Station Melpitz/Torgau (BRÜGGEMANN et al. 1999). Die äquivalenten $\delta^{18}O$-Monatswerte verschiedener Jahre variieren in Abhängigkeit von Bildungstemperaturen, Herkunft und Genese der Niederschläge erheblich.

Kohlenstoff-13

Niederschlagswasser steht zunächst im Gleichgewicht zum atmosphärischen CO_2, dessen $\delta^{13}C$ infolge zunehmender Verbrennung fossiler Brennstoffe von ursprünglich –6,4 ‰ PDB auf mittlerweile fast –8 ‰ abgesunken ist (FRIEDLI et al. 1986). Bei Infiltration in den Boden stellt sich rasch ein Gleichgewicht zum Boden-CO_2 ein, das in der Regel –23 ± 2 ‰ PDB aufweist. Der ohne wesentliche Isotopenfraktionierung oxidierende C_{org}, der bei den in Mitteleuropa verbreiteten C3-Pflanzen –27 ± 3 ‰ PDB aufweist, erfährt nach der Mineralisierung bei der CO_2-Diffusion zur Oberfläche eine ^{13}C-Anreicherung um ca. 4 ‰. Durch bakterielle Oxidation abgestorbener Vegetation im Boden und Respiration in der Wurzelzone entsteht ein um etwa 1 bis 2 Zehnerpotenzen höherer CO_2-Partialdruck als in der Atmosphäre. Daneben hängt es von Temperatur und initialem pH-Wert des Wassers ab, wieviel CO_2 gelöst werden kann. Hat sich das gasförmige $CO_{2(g)}$ im Perkolat und an der GW-Oberfläche gelöst, assoziiert das $CO_{2(aq)}$ teilweise mit Wassermolekülen zur tatsächlichen Kohlensäure (H_2CO_3), wodurch der pH gesenkt wird. Aus der ersten Dissoziation der Kohlensäure bildet sich Hydrogencarbonat, während die zweite Dissoziation angesichts neutraler bis leicht saurer Fluß- und Grundwässer vernachlässigt werden kann.

Die mikrobiell hochaktive Kolmationszone unter den ersten Dezimetern des Flußbetts verhält sich ähnlich wie die Bodenzone. Dort läßt ein hoher CO_2-Partialdruck den $\delta^{13}C_{DIC}$ im Uferfiltrat gegenüber dem Flußwasser absinken.

Die zwischen den DIC-Spezies auftretenden Isotopenfraktionierungen bei den Übergängen von $CO_{2(g)}$ zu $CO_{2(aq)}$ und HCO_3^- lassen sich wie folgt veranschaulichen:

$$^{13}CO_{2(g)} + {}^{12}CO_{2(aq)} \Leftrightarrow {}^{12}CO_{2(g)} + {}^{13}CO_{2(aq)} \qquad (3.3\text{-}12)$$

$$^{13}CO_{2(g)} + H{}^{12}CO_3^- \Leftrightarrow {}^{12}CO_{2(g)} + H{}^{13}CO_3^- \qquad (3.3\text{-}13)$$

Da im wesentlichen die thermodynamischen Gleichgewichtsprozesse die Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der DIC-Spezies in der ungesättigten Zone bestimmen, lassen sich aus den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktoren näherungsweise die Signaturen der einzelnen Spezies errechnen.

Die Gleichgewichtseinstellung zu dem im Überschuß vorhandenen Boden-CO_2 verhindert selbst bei Lösung des aus der landwirtschaftlichen Düngung stammenden Carbonats in der ungesättigten Zone einen nennenswerten $\delta^{13}C_{DIC}$-Anstieg, so daß der Lösungsprozeß lediglich eine Zunahme der DIC-Konzentration im Wasser bewirkt. Hingegen führen kinetische Reaktionen unter fast geschlossenen Systembedingungen bereits wenige Meter unter dem GW-Spiegel zu Veränderungen der Isotopenverhältnisse:

* Die Signatur des organischen Kohlenstoffs überträgt sich bei der Oxidation auf das sekundär gebildete HCO_3^-,
* Bei Methanogenese nach Aufbrauch der Elektronenakzeptoren kommt es zu besonders starker $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung (Kap. 7.1.2).
* Durch Carbonatlösung in glazialen Geschiebemergeln der Heide kann weiteres, isotopisch schweres DIC ins GW gelangen (Kap. 7.1.1 & 7.3.3).

Bei der langsam ablaufenden Silikatverwitterung in der praktisch carbonatfreien Elbtalwanne wird zwar CO_2 oder H_2CO_3 konsumiert, der pH unter geschlossenen Bedingungen erhöht und die Speziesverteilung zum HCO_3^- verschoben, doch gelangt kein zusätzlicher, isotopisch schwerer Kohlenstoff ins GW.

Schwefel-34 und Sauerstoff-18 des Sulfats

Je nach Herkunft und vorangegangenen Reaktionsabläufen kann die Isotopenzusammensetzung des Sulfats stark variieren und somit als Indikator für Quellen, stattgefundene Prozesse oder einfach zur Differenzierung von Grundwässern dienen.

Landwirtschaftliche Düngung und atmosphärische Deposition, insbesondere aus Kraftwerksemissionen der Vorwendezeit, lassen bereits durch das Sickerwasser mehrere 100 mg SO_4^{2-}/l ins GW gelangen. Die Signatur dieser Quellen wird durch Vermischung und lange Zwischenlagerung im Boden verwischt. Daneben erfolgen in der gesättigten Zone des Untersuchungsgebietes Einträge aus geogenen Quellen, die als sekundäre sulfidische und salinare sulfatische Verbindungen im Locker- und Festgestein vorliegen. Erstere bilden bei der Oxidation und Lösung isotopisch leichtes SO_4^{2-}, während die Lösung letzterer zur Zunahme isotopisch schweren Sulfats im GW führt.

Mikrobielle Reaktionen können sowohl für reduktive als auch oxidative Veränderungen des S-Budgets und damit einhergehende Isotopenfraktionierungen im GW verantwortlich sein. Da die S-Isotope bei der SO_4^{2-}-Reduktion wesentlich stärker fraktioniert werden als die O-Isotope und letztere bei der Oxidation reduzierten Schwefels aus O_2- und H_2O-Molekülen bezogen werden müssen, weist der Sauerstoff des Sulfats im Vergleich zum Schwefel deutlich geringere Variationsbreiten der Isotopenverhältnisse auf (FRY et al. 1988, KROUSE et al. 1991). Zunächst ist die Fraktionierung $\varepsilon^{18}O$ etwa um den Faktor 2,5-4 geringer als $\varepsilon^{34}S$, doch mit weiter fortschreitender SO_4^{2-}-Reduktion bleibt $\delta^{18}O_{SO4}$ sogar konstant (FRITZ 1989).

3.3.3 Interpretation der radioaktiven Isotope

Tritium

Aus natürlicher kosmischer Bestrahlung und in sehr viel stärkerem Maße aus den bis 1962 durchgeführten oberirdischen Kernwaffentests stammende Neutronen setzten durch Kollision mit ^{14}N Tritium frei, das nachfolgend mit den Niederschlägen ins GW gelangte (CLARK & FRITZ 1997):

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H$$

Der vor 1953 durchschnittlich 5 TU betragende natürliche ^3H-Gehalt der Niederschläge ist bei einer Halbwertszeit von 12,43 a auf mittlerweile weniger als 1 TU (= 0,12 Bq/l) gesunken. Nach dem Höhepunkt der Kernwaffentests erreichte die Konzentration 1963 über 1500 TU (IAEA 1969), wovon nach Zerfall in einem unvermischten Wasser heute ca. 200 TU erhalten wären. Bereits 1970 war die Konzentration vor allem durch Auswaschung aus der Strato- und Atmosphäre auf ca. 500 TU abgeklungen und näherte sich während der 80er Jahre einem Grundniveau (Abb. 3.3-3). Der heutige Niederschlagswert fällt durch geringe ^3H-Freisetzungen

aus kerntechnischen Anlagen nicht auf das natürliche Niveau zurück und entspricht etwa der nach Zerfall verbliebenen Konzentration von 1957.
Eine Differenzierung der seit Mitte der 80er Jahre fallenden Niederschläge ist noch anhand jahreszeitlicher Variationen möglich (gegenwärtig ca. 6-20 TU; TRETTIN et al. 1998), wie die auf Torgau übertragbare Kurve von Leipzig zeigt (Abb. 3.3-3), doch schon kurz nach der GW-Neubildung läßt die Durchmischung der Wässer kaum mehr eine Differenzierbarkeit zu. Das langjährige jahreszeitliche Maximum liegt infolge stärkeren Luftaustausches zwischen Strato- und Atmosphäre im Mai und das entsprechende Minimum im November.
Der maximale ^{3}H-Input der 60er Jahre findet sich heute vorwiegend in mittlerer Tiefe des Torgauer Talaquifers wieder. Tiefere Grundwässer mit signifikant weniger als 10 TU wurden überwiegend vor 1957 gebildet und werden daher als ^{3}H-alt bezeichnet.

Eine Abschätzung der mittleren Verweilzeiten durch Piston-Flow-, Dispersions- und Exponentialmodell ist wegen zeitlich und räumlich wechselnder Strömungsverhältnisse zwischen GW-Neubildungsgebiet und Fassungen und damit verbundener Durchmischung von teilweise sehr unterschiedlichen Wässern sowie durch große horizontale und vertikale Abstände zwischen den einzelnen Filterstrecken nicht sinnvoll. ^{3}H dient daher vielmehr als Hilfsmittel zur qualitativen Differenzierung ^{3}H-alter, ^{3}H-reicher und junger Grundwässer sowie zur Zuordnung alterspezifischer Variationen verschiedener chemischer und isotopischer Parameter.

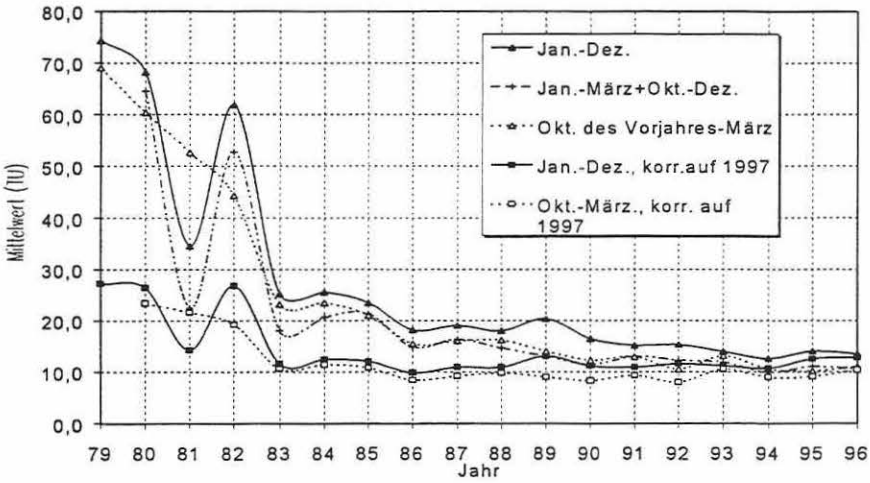


Abb. 3.3-3: Tritium-Jahresmittelwerte aus ungewichteten Monatsproben der Leipziger Niederschläge unter Bezug auf verschiedene Infiltrationsperioden mit und ohne Zerfallskorrektur für 1997 (TRETTIN et al. 1998).

Radiokohlenstoff

Gleichzeitig mit dem ^{3}H-Maximum führten starke Neutronenfreisetzungen während der oberirdischen Nuklearwaffenexplosionen, durch Kollision mit ^{14}N und Protonenfreisetzung wie

bei der natürlichen ^{14}C-Bildung in der Stratosphäre, zu annähernder Verdopplung der $^{14}CO_2$-Aktivität (bis ca. 200 pMC) in der nördlichen Hemisphäre.

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + p$$

Analog zum ^3H ist auch die erhöhte ^{14}C-Konzentration mittlerweile nahezu vollständig aus der Atmosphäre ausgewaschen, liegt aber nun teilweise organisch gebunden vor. Verminderungen der gebietsspezifischen ^{14}C-Anfangsgehalte bei der GW-Neubildung durch lange Aufenthaltszeiten des Kohlenstoffs, besonders in humusreichen Böden, können dadurch bis in ferne Zukunft teilweise kompensiert werden.

^3H-arme oder -freie Wässer, die noch zu jung für einen nennenswerten ^{14}C-Zerfall sind, können Hinweise auf die ^{14}C-Anfangswerte vor Beginn der nuklearen Tests liefern. Dieses Kriterium erfüllen z.B. rechtselbische Grundwässer an der Quartärbasis beider Meßprofile von Torgau-Ost, deren Neubildungsgebiet wenige km östlich der Elbe inmitten der Wanne liegt und die keine Beeinflußung durch karbonatisches Deckgebirge erkennen lassen. Weiterhin zeigt das noch kaum durch Reduktion an ^{34}S angereicherte SO_4^{2-} dieser Wässer, daß darin noch keine wesentlichen DIC-Anteile aus der Oxidation schwer abbaubaren, älteren organischen Kohlenstoffs in der gesättigten Zone enthalten sind.

Dort treten bei ^3H-Gehalten nahe Null $^{14}C_{DIC}$-Aktivitäten zwischen 70 und 80 pMC auf, wohingegen Wässer mit > 10 TU über 80 pMC aufweisen (Abb. 3.3-4) und daher zu Altersüberschätzungen führen können, wenn sie als Anfangswert herangezogen werden.

Daneben existieren in Torgau-Ost zahlreiche, nicht abgrenzbare Wässer, die trotz nachweisbaren ^{14}C-Rückgangs Zumischungen ^3H-reichen Wassers anzeigen.

Aufgrund der Freisetzungen organischen Kohlenstoffs aus den Quartärsedimenten können ^{14}C-Anfangsgehalte des DOC nur im oberflächennahen GW ermittelt werden. Werte von 80-100 pMC in Filtertiefe 1 zeigen, daß bei vorsichtiger Altersabschätzung ebenfalls von ca. 80 pMC als Anfangsgehalt (c_0) ausgegangen werden sollte.

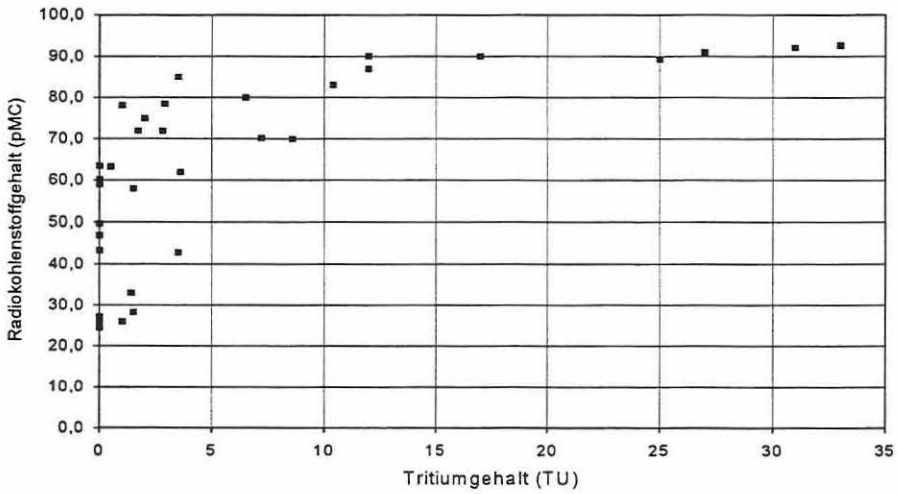


Abb. 3.3-4: Zusammenstellung von ^{14}C-^3H-Meßwertpaaren für regionale Grundwässer im Raum Torgau (Meßzeitraum 1991-1997; TRETTIN et al. 1998; siehe auch Tab. 7.3-3).

Zu radiometrischen Datierungen kann ^{14}C des DIC oder DOC erst ab einer mittleren Verweilzeit > 1000 Jahre herangezogen werden. Aus der gemessenen ^{14}C-Konzentration (c_t), der mittleren Lebensdauer (τ) bzw. der Halbwertszeit $T_{1/2}$ (5730 a) des Radionuklids ergibt sich die mittlere Verweilzeit (t_{Modell}) des Grundwassers wie folgt:

$$t_{Modell} = \tau \ln (c_0/c_t) \qquad \text{mit} \quad \tau = T_{1/2}/\ln 2 = 8267 \text{ a} \qquad (3.3\text{-}14)$$

Ausführliche Modellansätze beschreibt FONTES (1992).

In der Regel beschränken sich die Aussagen auf qualitative Altersabschätzungen, da alte Grundwässer mit nachweisbarem ^{14}C-Zerfall durch Oxidationen und Lösungen alter C-Verbindungen zusätzliche ^{14}C-Rückgange erfahren haben.

Da DOC-Freisetzungen durch Lösung sedimentären organischen Kohlenstoffs und HCO_3^--Bildungen durch C_{org}-Oxidation und Carbonatlösung die ^{14}C-Gehalte senken, d.h. zu hohe GW-Alter vortäuschen, wurden teilweise vergleichende ^{14}C-Untersuchungen am DIC und der Fulvinsäurefraktion des DOC durchgeführt (vgl. GEYER 1994, KIM et al. 1995). Im praktisch carbonatfreien Quartär der Elbtalwanne sollte DIC deutlich höhere ^{14}C-Konzentrationen aufweisen als das teilweise aus sedimentären Organika stammende DOC.

4. Isotopenanalytische Charakterisierung der Strömungs- und Mischungsprozesse im Aquifer zwischen Elbe und Uferfiltratfassungen

4.1 Isotopenverhältnisse des Wassers

4.1.1 ^{18}O- und ^{3}H-Variationen in der Elbe

Die D- und ^{18}O-Gehalte des Basisabflusses bei Niedrigwasserständen spiegeln zunächst die Isotopenzusammensetzung exfiltrierender Grundwässer eines breiten Altersspektrums wider. Niedrige Flußwasserstände, hohe Temperaturen und geringe Luftfeuchtigkeiten begünstigen die weitere Anreicherung der schweren Isotope im Fluß durch Verdunstung.

Steigende Elbewasserstände infolge starker Niederschläge führen zu jeder Jahreszeit aufgrund der Zunahme des rasch abfließenden Oberflächenabflusses zu signifikantem $\delta^{18}O$-Rückgang. Die kurzfristigen niederschlagsabhängigen Variationen und die gegenüber der Flußwassertemperatur um einige Monate verzögerten $\delta^{18}O_{H2O}$-Werte führen dazu, daß diese mit dem Durchfluß deutlich, mit der Elbetemperatur jedoch kaum korrelieren.

Die rasch fluktuierende $\delta^{18}O$-Kurve zeigt bei starker Glättung einen typischen Verlauf mit einem Minimum in der 1. und einem Maximum in der 2. Jahreshälfte, wobei deren Höhe zwischen den einzelnen Jahren beträchtlich variiert. Infolge der Schneeschmelze verzögert sich der $\delta^{18}O$-Rückgang während der 1. Jahreshälfte länger als der nachfolgende Anstieg im Sommer.

Die Frühjahrshochwässer zur Zeit der Schneeschmelze bilden aufgrund hoher Anteile isotopisch leichter Winterniederschläge besonders deutliche und lang anhaltende $\delta^{18}O_{H2O}$-Minima, die sich durch dichte Meßreihen im Uferfiltrat unter fortschreitender Dämpfung verfolgen lassen (vgl. SONTHEIMER 1991, MALOSZEWSKI & TRIMBORN 1997).

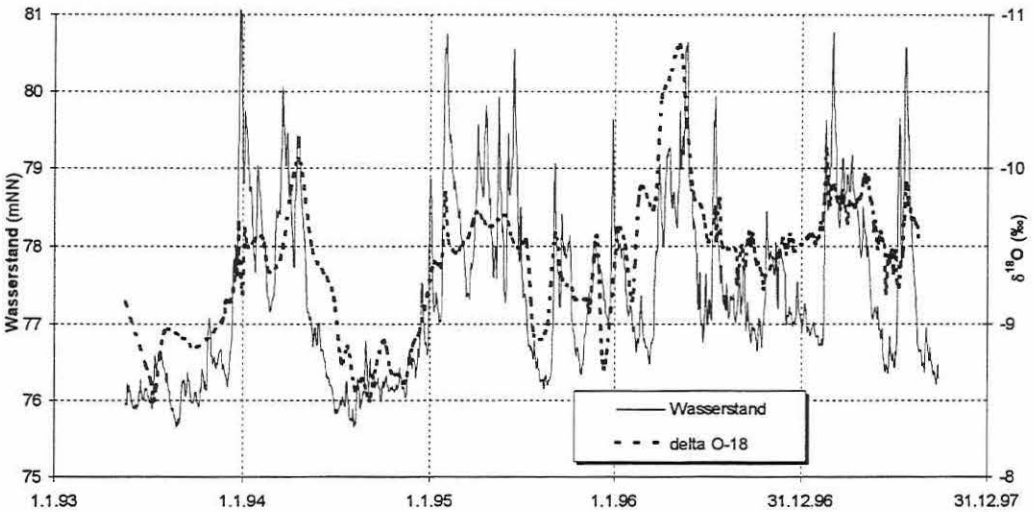


Abb. 4.1-1: $\delta^{18}O$-Werte und Wasserstände der Elbe bei Torgau im Zeitraum Mai 93 bis Sep. 97 (TRETTIN et al. 1998).

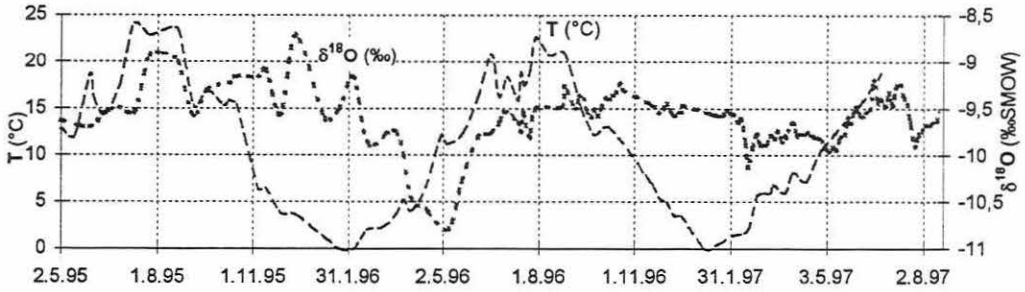


Abb. 4.1-2: Wassertemperatur und verzögert folgende $\delta^{18}O$-Werte der Elbe bei Torgau.

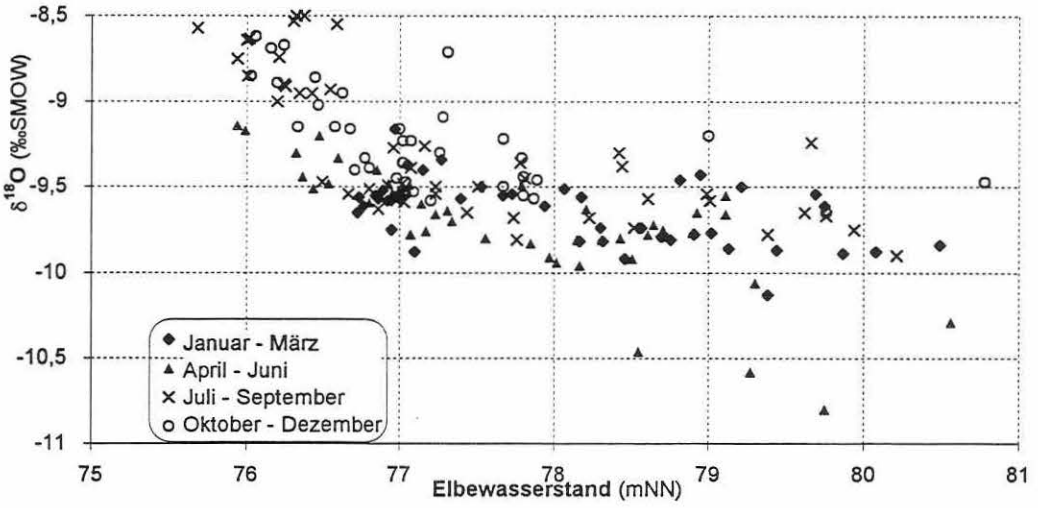


Abb. 4.1-3: $\delta^{18}O$-Werte in Abhängigkeit von Wasserstand und Jahreszeit (unter Berücksichtigung verzögerter Saisonalität).

Sowohl in den oberflächennahen Grundwässern als auch in der Elbe liegen die ^3H-Konzentrationen aufgrund älterer Wasseranteile über der gleichzeitig in Leipzig gemessenen Niederschlagsaktivität (Abb. 3.3-3). Während die ^3H-Konzentration im Niederschlag mittlerweile nahezu konstant niedrig ist, geht sie in der Elbe noch immer deutlich zurück, da der ^3H-Gehalt in den Grund- und Oberflächenwässern zerfallsbedingt und durch Zumischungen der entsprechend der Abklingkurve ^3H-ärmer gewordenen Niederschläge kontinuierlich abnimmt. Zudem leisten ^3H-reiche Grundwässer mit zunehmendem Alter einen stetig sinkenden Beitrag zur Abflußspende im Elbeeinzugsgebiet. Saisonale Variationen von bis zu 5 TU gehen vor allem auf Frühjahrshochwässer mit geringen ^3H-Gehalten zurück, hervorgerufen durch hohe Anteile an Schmelzwasser und/oder ^3H-armen Grundwässern.

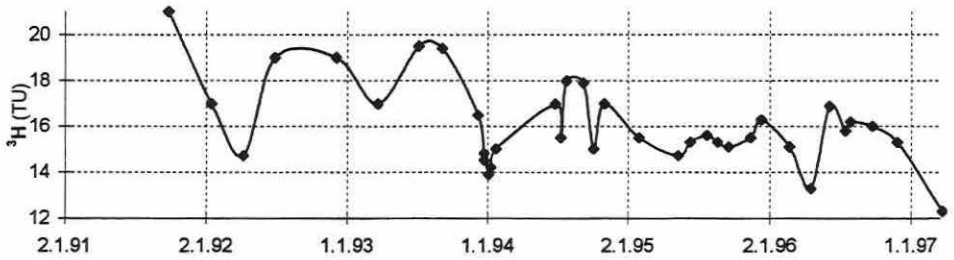


Abb. 4.1-4: Tritiumkonzentrationen (TU) der Elbe bei Torgau (TRETTIN et al. 1998).

4.1.2 Tritium im Grundwasser und Uferfiltrat

Meßprofil Torgau-Ost I

Die deutliche Saisonalität der ^{3}H-Gehalte in der Elbe wäre vermutlich, trotz fortschreitender Dämpfung des Signals auf dem Fließweg, zur Verfolgung des Uferfiltrats im Aquifer nutzbar, doch läßt der hohe analytische Aufwand nicht die dafür erforderliche Meßdichte im Fluß und Uferfiltrat zu.

Die Konzentration in der Elbe unterscheidet sich nur wenig vom Durchschnittswert des Grundwassers im oberen Aquiferbereich der Elbtalwanne, so daß sich Uferfiltrat und GW nur teilweise anhand des Tritiums unterscheiden lassen. Das ^{3}H der Elbe und die ähnlich hohen Gehalte im jungen und mittelalten rechtselbischen GW des Meßprofil I lassen sich unvermindert bis unter die Schluffschicht in Teufe 4 verfolgen und geben damit die gleichen Strömungsverhältnisse wie $^{34}S_{SO4}$ und $^{13}C_{DIC}$ bei Routinebetrieb der Fassung wider. Auch die die in Abb. 4.3.6 dargestellte Elbunterströmung unterm Zwischenstauer wird praktisch identisch nachgezeichnet:

- das ^{3}H in Teufe 4 wird bei Fassungsbetreb nicht durch Zumischung aus Teufe 5 verdünnt und
- das überwiegend ^{3}H-alte (> 45 a), mineralarme GW im tiefsten Aquiferbereich gelangt nahezu unverändert bis I-4/5 und läßt den Zustrom rechtselbischen Grundwassers zur Fassung VI besonders deutlich erkennen.

Erst mit Annäherung an Br. 22 nimmt der ^{3}H-Gehalt an der Quartärbasis (MP I-5/5 und -6/5) durch Vermischung mit von oben zuströmendem jüngeren Wasser zu.

Am 8.9.'94, einige Wochen nach Fassungsabschaltung, führte aus Teufe 5 aufsteigendes, in die Elbe exfiltrierendes GW zum ^{3}H-Rückgang auf 3,5 bzw. 4,6 TU in I-3/4 und -4/4 (TRETTIN et. al 1998). Die Abschaltung dauerte nicht lange genug, um den Effekt auch in Teufe 3 nachweisen zu können, zeigt jedoch die zwangsläufig damit verbundene Beeinflussung des Uferfiltrats durch aufsteigendes rechtselbisches GW unter dem Zwischenstauer auf.

Im linkselbischen landseitigen Zustrom des Br. 22 ist der Einfluß junger Grundwässer bis zur Quartärbasis hoch. ^{3}H-alte Komponenten nehmen im Mischwasser der Teufe 5 weniger als die Hälfte ein.

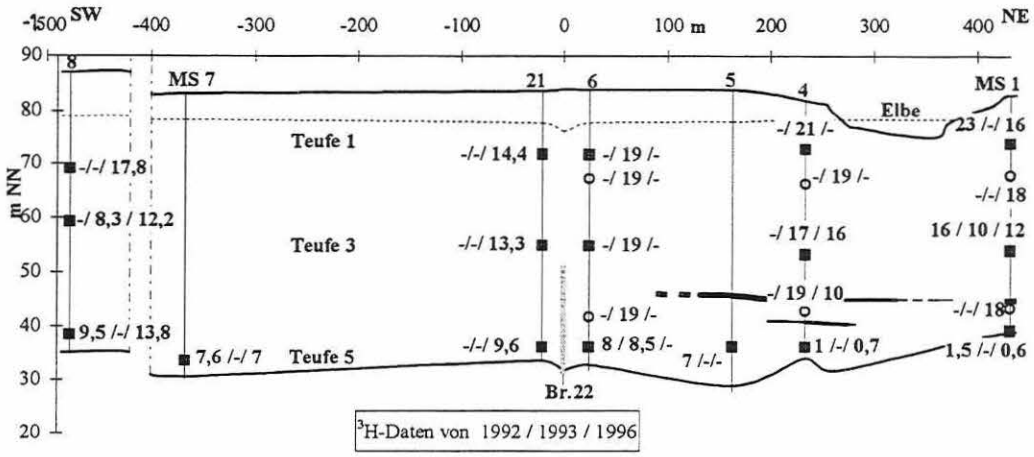


Abb. 4.1-5: ^{3}H-Konzentrationen (TU) im Meßprofil Torgau-Ost I (TRETTIN et al. 1998). Letzte Daten der Meßstelle I-8 von 1997.

Meßprofil Torgau-Ost II

Bis auf den Zustrom alten, permanent ^{3}H-freien Grundwassers aus der Dahlener Heide in beiden Filtertiefen der MS II-7 sind die landseitigen Grundwässer im Meßprofil II im Durchschnitt etwas ^{3}H-reicher als im Profil I und unterscheiden sich daher noch weniger vom Uferfiltrat. An der Quartärbasis sind keine ^{3}H-armen Komponenten erkennbar. Die Konzentrationsunterschiede im landseitig des Br. 33 gelegenen MP II-6/5 deuten auf zeitvariable Alters- bzw. Herkunftsverhältnisse hin. Anders als im Profil I weist das tiefste rechtselbische GW (MP II-10/5) überdurchschnittlich hohe ^{3}H-Gehalte auf, die auf eine mittlere Verweilzeit von über 20 Jahren schließen lassen. In II-10/3 wurde zwischen Sep. 93 und Okt. 95 eine Schicht oder Linse überwiegend ^{3}H-alten Wassers scheinbar vollständig durch jüngeres GW ersetzt. Eine ^{3}H-Zunahme durch eindringendes Elbewasser liegt hier nicht vor, da anhand des $^{13}C_{DIC}$ Flußwasserinfiltrationen in allen Filtertiefen der MS II-10 stets ausgeschlossen werden können (Abb. 4.3-7).

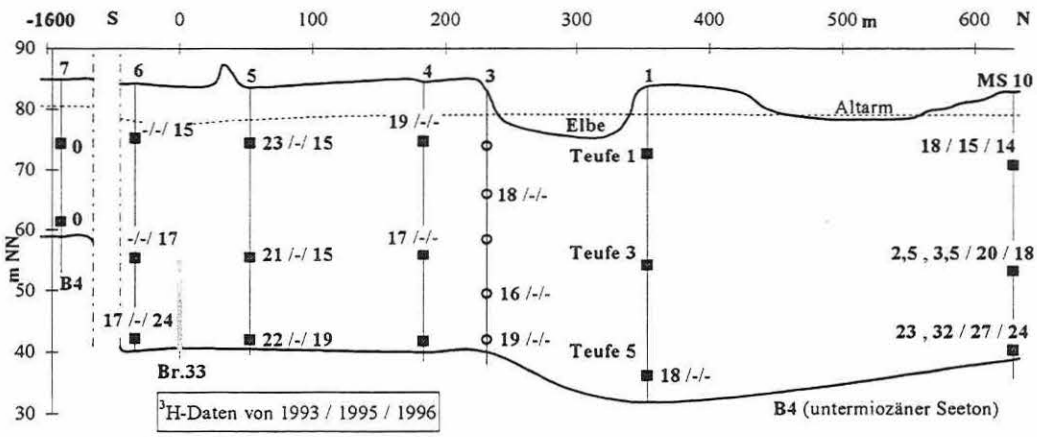


Abb. 4.1-6: ^{3}H-Konzentrationen (TU) im Meßprofil Torgau-Ost II (TRETTIN et al. 1998).

4.1.3 $\delta^{18}O/\delta D$ im Grundwasser und Uferfiltrat

Da die $\delta^{18}O$-Mittelwerte sowohl in der Elbe und im Uferfiltrat als auch in den landseitigen Grundwässern vorwiegend um $-9,5 \pm 0,1$ ‰ streuen und die Unterschiede damit nahe der Meßunsicherheit liegen, ist $^{18}O_{H2O}$ kein geeigneter Indikator zur Differenzierung der verschiedenen Wasserkörper und damit zur Erfassung der Schichtungen und Mischungen im Aquifer. Auch die $\delta^{18}O/\delta D$-Verhältnisse und Deuteriumexzesse unterscheiden sich kaum voneinander (TRETTIN et al. 1998). Nur durch wesentlich stärkere, mit zunehmender Verweilzeit gedämpfte Schwankungen unterscheidet sich das Uferfiltrat von den landseitigen Grundwässern. Ausgeprägte jahreszeitliche Variationen der Elbe erlauben Fließzeitbestimmungen des Uferfiltrats zu verschiedenen Filterstrecken bis kurz vor die Fassungen.

Meßprofil Torgau-Ost I

Aufgrund des erhöhten Infiltrationswiderstandes in der partiell kolmatierten Flußsohle spiegeln sich zeitliche Variationen des $\delta^{18}O_{H2O}$ der Elbe sehr unterschiedlich im nur 5 m darunter verfilterten MP I-2/3 wider. Dort erscheinen

- $\delta^{18}O$-Rückgänge infolge steigenden Elbewasserstandes binnen weniger Tage und
- $\delta^{18}O$-Anstiege durch fallenden Elbewasserstand mit erheblicher Verzögerung.

Auch bei gering variierenden Wasserständen treten Verzögerungen bis zu mehreren Wochen und trotz des geringen Abstandes zur Elbe sehr starke Dämpfungen auf. Daher stammt ein überproportionaler Anteil des langsam strömenden Uferfiltrats vertikal unter der Elbe aus Phasen rascher Infiltration während steigender Wasserstände. Dagegen wird in Teufe 1 zwischen Elbe und Fassung eine weitgehend kontinuierliche Infiltration festgestellt (NESTLER et al. 1998). Daraus folgt, daß je stärker die horizontale Fließkomponente in einem Abschnitt des Uferfiltrats ausgeprägt ist, desto gleichmäßiger infiltriert das Elbewasser in den Aquifer.

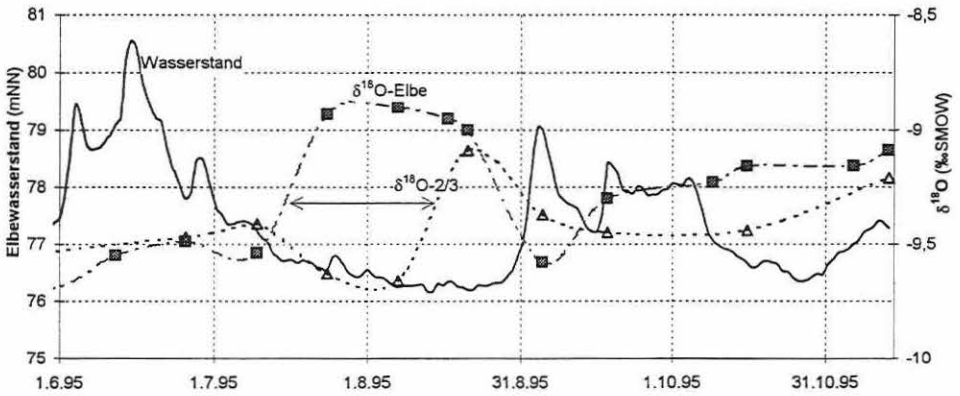


Abb. 4.1-7: Reaktion von MP I-2/3 auf $\delta^{18}O$-Variationen der Elbe nach fallendem und rasch ansteigendem Elbewasserstand (TRETTIN et al. 1999).

Das Beispiel in Abb. 4.1-7 zeigt, daß I-2/3 auf die an fallenden Elbewasserstand gebundene ^{18}O-Anreicherung im Juli '95 mit einmonatiger Verzögerung und auf $\delta^{18}O$-Rückgang durch steigenden Elbewasserstand hingegen sofort reagiert, um danach wieder verzögert zu folgen. Zwischen Mai und Juli 94 deuten die $\delta^{18}O_{H2O}$-Werte sogar eine Verzögerung von über 2 Monaten an. Anhand von Cl^--Ganglinien ermittelte Fließzeiten von 3-6 d bei Durchflußanstieg und von 26-36 d bei Mittel- und Niedrigwasser (NESTLER et al. 1998, 53) stimmen gut mit den isotopischen Daten überein.

Aufgrund fortschreitender Dämpfung der Elbe-Schwankungen im Aquifer, vorwiegend durch Mischung und Dispersion, eignen sich nur längerfristige Variationen, insbesondere die markanten Frühjahrspeaks von 1994 und 96 (Abb. 4.1-1) zur Verfolgung im Uferfiltrat.
Die $\delta^{18}O$-Kurven der Elbe spiegeln sich mit geringer Zeitverschiebung und kaum gedämpft in I-4/1 wider. Trotz 2-monatiger Verzögerung und im Gegensatz zu kurzzeitigen geringeren $\delta^{18}O$-Fluktuationen wird das Frühjahrsminimum in I-4/2 kaum gedämpft. In I-4/3, wo die $\delta^{18}O$-Werte mischungsbedingt kaum noch variieren, deuten $\delta^{13}C_{DIC}$-Variationen (infolge saisonal schwankender mikrobieller C_{org}-Oxidation in der Kolmationszone unmittelbar unter dem Flußbett) auf eine etwa einjährige Fließzeit hin (Abb. 4.3-3). In den MS I-5 und I-6 sind Fließzeitbestimmungen durch Kurvenanpassungen ebenfalls nur in den beiden oberen Filtertiefen und I-6/3 möglich. Für das tiefere Uferfiltrat stehen lediglich Fließzeiten von über einem halben Jahr fest.

Tab. 4.1-1: Aus $\delta^{18}O$-Variationen abgeleitete Fließzeiten (d) zwischen Elbe und Meßpunkten im Meßprofil Torgau-Ost I (TRETTIN et al. 1999).

	Fließzeit in Tagen		
Teufe	Meßstelle 4	Meßstelle 5	Meßstelle 6
1	14 ± 3	30 ± 5	45 ± 5
2	60 ± 6	120 ± 10	75 ± 8
3	> 180 (? ~1a)	> 180	130 ± 10
4	-	-	>> 180

Die hauptsächlich auf das $\delta^{18}O$-Minimum im Frühjahr 1996 zurückgehenden mittleren Fließzeiten in Tab. 4.1-1 stimmen gut mit den von NESTLER et al. (1998) anhand von Cl^- ermittelten Ergebnissen bei Mittel- bis Niedrigwasser überein. Perioden steigender Durchflüsse stellen bei mehrwöchigen oder -monatigen Fließzeiten vergleichsweise kurze Abschnitte dar und verringern daher die in Tab. 4.1-1 angegebenen Zeiten nur um wenige Tage. Von MS I-6 zum Br. 22 ist bei einem horizontalen Abstand von 25 m und wegen zunehmender Strömungsgeschwindigkeit in Brunnennähe nur noch mit wenigen Tagen Aufenthaltszeit zu rechnen. Vor Steigerung der Förderleistung aller Brunnen der Fassung VI von jeweils etwa 150 auf 230 m^3/h (max. 250 m^3/h) im März 1995 wurden an den MS I-4 bis -6 nur wenig geringere, nicht proportional niedrigere Fließgeschwindigkeiten ermittelt (TRETTIN et al. 1998, NESTLER et al. 1998, 54).

Im grobkörnigen Holozän strömt oberflächennahes Uferfiltrat (auch schon vor Steigerung der Förderleistung) in der sog. Stromröhre, die dem perkolatbeeinflußten Bereich in Abb. 4.3-6

entspricht, wesentlich schneller zur Fassung VI als in den elstereiszeitlichen Mittelsanden unter der Teufe I. Durch höheren Stömungswiderstand in vertikaler Richtung sinkt die Fließgeschwindigkeit mit zunehmender Tiefe weiter. Infolge Zunahme von Fließgeschwindigkeit und vertikaler Strömungskomponente unmittelbar vor dem Zentrum des Absenktrichters werden I-6/2 und -6/3 schneller angeströmt als die gleichen Filtertiefen der MS I-5 und nachfolgend dem Brunnen ein überproportionaler Anteil des oberen Uferfiltrats zugeführt. Zur Erfassung der Fließzeit des Uferfiltrats in I-6/4 wäre mindestens eine einjährige $\delta^{18}O$-Zeitreihenmessung und eine um ein weiteres Jahr zurückreichende Elbeganglinie erforderlich.

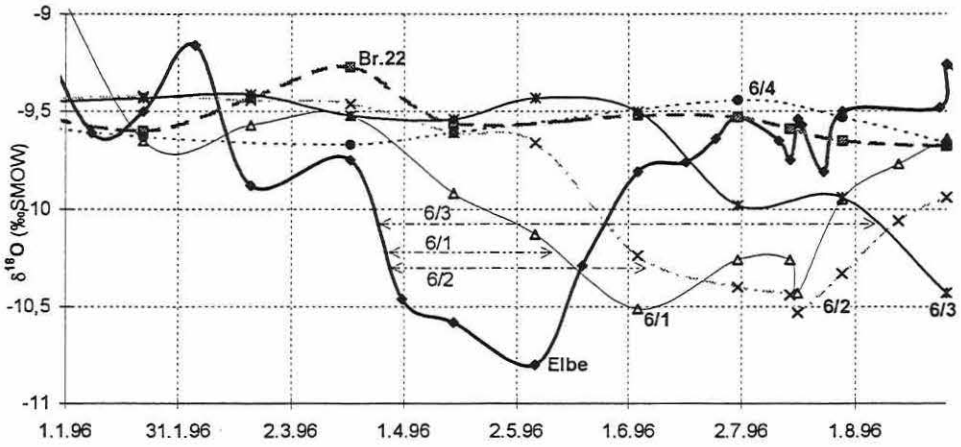


Abb. 4.1-8: Reaktion der 3 oberen Filtertiefen der Meßstelle I-6 auf das $\delta^{18}O$-Frühjahrsminimum der Elbe (s. TRETTIN et al. 1998). Die $\delta^{18}O$-Werte in I-6/4 und Br. 22 bleiben nahezu konstant.

Die Vermischung mit landseitigem GW in den Förderbrunnen ist nicht die einzige Ursache der dort auftretenden Dämpfung von Signalen aus der Elbe. Trotz deutlicher Variationen im stärker zu gewichtenden oberen Uferfiltrat der MP I-6/1 bis -3 und eines u.a. durch EDTA ermittelten Uferfiltratsanteils von > 50 % im Brunnenrohwasser, variieren die $\delta^{18}O$-Werte in Br. 22 kaum. Neben der Tiefenabhängigkeit des Zustroms werden auch laterale, außerhalb des Beobachtungsfeldes liegende Fließzeitunterschiede dafür verantwortlich sein. Dafür spricht u.a. der gegenüber den beiden Nachbarbrunnen um ca. 2 m tiefer liegende Absenktrichter des Br. 22. Mit zunehmender Entfernung von der Profilebene sind abnehmende Stömungsgeschwindigkeiten zu erwarten, wodurch sich das Spektrum der sich im Brunnen mischenden Uferfiltratskomponenten erweitert.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich Messungen (auch anderer Parameter) unmittelbar vor dem Brunnen (MS I-6) zur Ermittlung der Fließzeit der schnellsten Uferfiltratskomponente und damit der Reaktionszeit bei eventuellen Stoßbelastungen in der Elbe, jedoch kaum zur Abschätzung von Mischungsanteilen im Förderbrunnen eignen.

Meßprofil Torgau-Ost II

Aufgrund ungewöhnlich geringer Fließgeschwindigkeit reagiert das Uferfiltrat in II-5/1 nicht auf die $\delta^{18}O_{H2O}$-Variationen der Elbe und nimmt einen höheren Anteil neugebildeten Grundwassers auf als das oberflächennahe Uferfiltrat im Profil I (Kap. 4.4). Hingegen treten in Elbenähe (II-3/1 und -4/1) und auch noch in den beiden unteren Filtertiefen der MS II-5 deutliche, an die Elbe gebundene Variationen auf. Das Fühjahrsminimum 1996 erreicht II-5/3 nach knapp 6 Monaten und II-5/5, deutlich gedämpft, nach knapp einem Jahr.

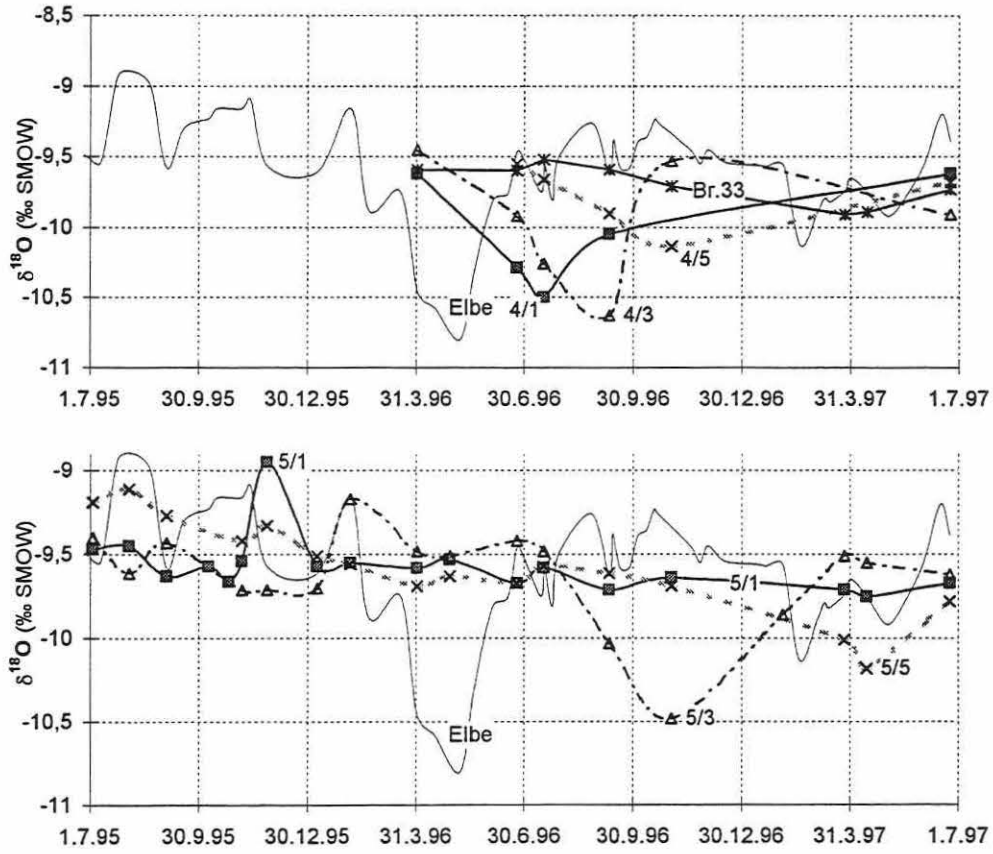


Abb. 4.1-9: $\delta^{18}O$-Ganglinien in den 3 Filtertiefen der Meßstellen 4 und 5 sowie in Br.33 im Meßprofil Torgau-Ost II (s. TRETTIN et al. 1998).

Statt in einer bis kurz vor der Fassung in Teufe 1 verlaufenden Stromröhre, wird die höchste Fließgeschwindigkeit in mittlerer Aquifertiefe des Profil II erreicht. Die dort am 9.9.96 festgestellten $\delta^{18}O_{H2O}$-Werte $\leq -10{,}0$ ‰ lassen die Verbreitung des während des Frühjahrshochwassers infiltrierten Elbewassers und die bevorzugte Fließstrecke des Uferfiltrats in mittlerer Aquifertiefe erkennen. Die Befunde deuten stark auf eine geringere Permeabilität des oberen Aquiferbereichs als im Profil I hin.

Unter dem Altarm (II-12) scheint zu diesem Zeitpunkt ein partiell aus dem Fluß stammendes Wasser zu residieren, das angesichts des hohen $\delta^{18}O_{H2O}$-Wertes bei Niedrigwasser, vorzugsweise im Herbst infiltriert sein müßte, doch lassen andere gleichzeitig ermittelte Parameter – insbesondere der $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert von −18,9 ‰ PDB – keinen Zweifel daran aufkommen, daß hier ausschließlich landseitig neugebildetes GW vorliegt.

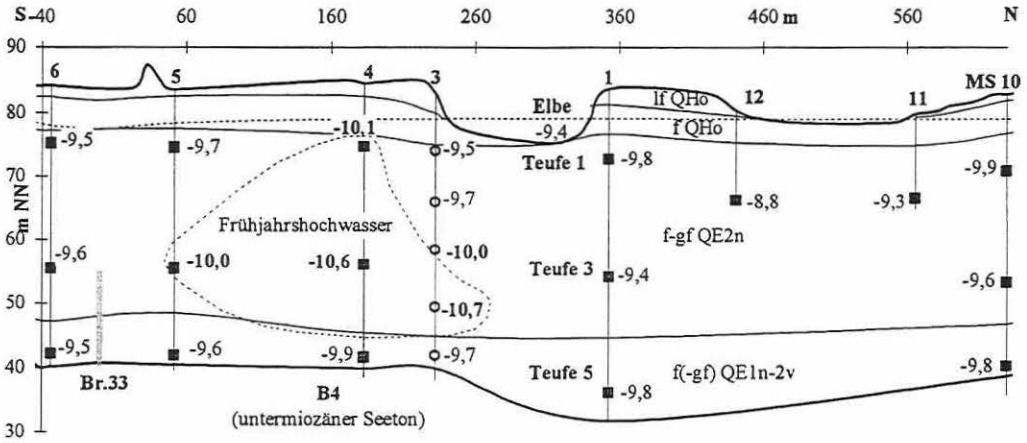


Abb. 4.1-10: $\delta^{18}O_{H2O}$-Verteilung bei Fassungsbetrieb im Meßprofil Torgau-Ost II am 9.9.1996 unter Hervorhebung der durch das Elbeminimum (−10,8 ‰ SMOW am 7.5.96) gekennzeichneten Meßpunkte mit ≤ −10,0 ‰ (TRETTIN et al. 1998).

4.2 Variationen des $^{13}C_{DIC}$, $^{15}N_{NO3}$ und $^{34}S_{SO4}$ in der Elbe

Die parallel zu den Untersuchungen im Uferfiltrat – hauptsächlich zwischen Frühjahr '96 und Sommer '97 – durchgeführten Messungen der stabilen Isotope $^{13}C_{DIC}$, $^{15}N_{NO3}$ und $^{34}S_{SO4}$ in der Elbe lassen, trotz starker kurzfristiger Variationen, einen jahreszeitlichen Zyklus erkennen. Die Konzentrationen der Inhaltstoffe und ihre Isotopenverhältnisse hängen von Redoxprozessen und den Anteilen verschiedener Quellen ab.

$^{13}C_{DIC}$

Beim DIC führt eine Vielzahl einander überlagernder Effekte zu unregelmäßigen Schwankungen der Konzentration und kohlenstoffisotopischen Signatur, die beide meist invers zueinander korrelieren, jedoch nur teilweise Zusammenhänge mit Wasserstand und Temperatur der Elbe erkennen lassen. Daher kann nicht immer auf die Ursachen der in Abb. 4.2-3 dargestellten $^{13}C_{DIC}$-Variationen (bis 3 ‰) im Fluß zurückgeschlossen werden.

Das von Nährstoffangebot und Temperatur abhängige Algenwachstum führt durch photosynthetische Assimilation von bevorzugt isotopisch leichtem CO_2 zur ^{13}C-Anreicherung im verbleibenden DIC, wogegen die heterotrophe Respiration des C_{org} zu CO_2 mit der Zunahme von isotopisch leichtem DIC verbunden ist. In diesen Prozessen sieht KEMPE (1979) die Ursache für saisonale DIC-Konzentrationsschwankungen in der Elbe. DIC-Minimalgehalte

im April führt er auf Algenblüte und DIC-Maxima im Juli auf verstärkten mikrobiellen C_{org}-Abbau zurück. Minimale DIC-Konzentrationen wurden auch 1996 und 97 jeweils im Fühjahr beobachtet, doch scheint zu dieser Zeit das Elbehochwasser der wichtigste Einflußfaktor gewesen zu sein. Auf dem Höhepunkt des Hochwassers am 7.5.96 wurde der niedrigste $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert beobachtet, was die Photosynthese als Ursache des gleichzeitig geringen DIC-Gehaltes ausschließt. Neben dem in exfiltrierenden Grundwässern enthaltenen isotopisch leichten DIC kann mit dem Zwischenabfluß durch Auswaschungsprozesse weiteres Boden-CO_2 in die Elbe gelangen und am $\delta^{13}C$-Rückgang beteiligt sein, wobei zeitliche Verzögerungen des Eintrags von Tagen und Wochen nicht ungewöhnlich sind (PAWELLEK & VEIZER 1994). Eine während des Hochwassers verminderte Äquilibrierung mit Luft-CO_2 kann eine weitere Ursache des niedrigen $\delta^{13}C$-Wertes sein.

Hingegen kann eine einsetzende Algenblüte, entsprechend den Vorstellungen von KEMPE (1979), die mit ^{13}C-Anreicherung verbundene DIC-Abnahme im April 97 hervorgerufen haben, zumal der Wasserstand schon seit Februar rückläufig war.

Hohe $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte werden vorzugsweise bei Niedrigwasserständen im Sommer beobachtet. Während dieser Zeit wirken die Photosynthese und die teilweise Äquilibrierung des DIC im Fluß mit atmosphärischem CO_2 der gleichzeitigen $\delta^{13}C_{DIC}$-Abnahme durch mikrobielle C_{org}-Oxidation entgegen. Obwohl geringere Oberflächen- und Zwischenabflußanteile sowie eine schlechtere Löslichkeit des CO_2 bei hohen Temperaturen gegen einen stärkeren atmosphärischen CO_2-Eintrag sprechen, begünstigt die höhere spezifische Oberfläche der im Sommer meist wasserarmen Elbe einen kontinuierlichen CO_2-Austausch zwischen Fluß und Atmosphäre. Luft-CO_2 mit einem $\delta^{13}C$-Wert von –7...–8 ‰ PDB führt infolge der Isotopenfraktionierungen bei der Lösung des gasförmigen CO_2 und bei der HCO_3^--Bildung zu einem $\delta^{13}C_{DIC}$ von etwa 0 ‰ und unterscheidet sich damit kaum von der Signatur gelösten, überwiegend landwirtschaftlichen Carbonats (CLARK & FRITZ 1997). Geogenes Carbonat gleicher Signatur existiert nur an sehr wenigen Stellen des tschechischen und deutschen Elbeinzugsgebietes und hat daher keinen nennenswerten Einfluß auf das Isotopenverhältnis des DIC in der Elbe.

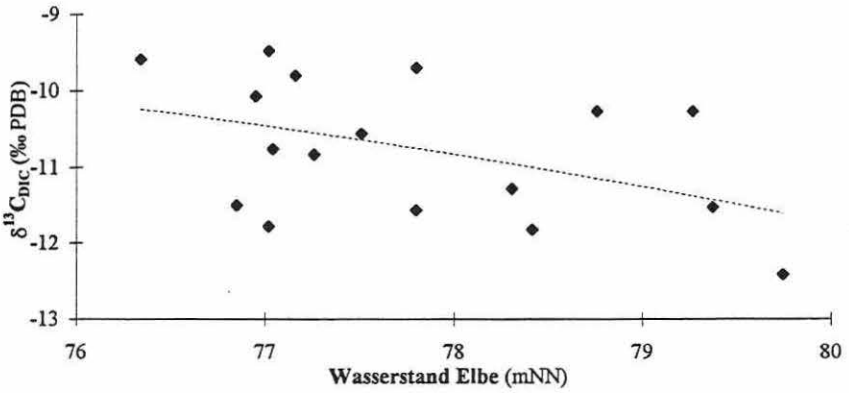


Abb. 4.2-1: Schwach ausgeprägte Abhängigkeit des $\delta^{13}C_{DIC}$ in der Elbe vom zugehörigen Wasserstand (Pegel Torgau).

$^{15}N_{NO3}$

Bei einem analytischen Fehler von 0,5 ‰ air macht sich die über ein Jahr (7/96-6/97) bestimmte $\delta^{15}N_{NO_3}$-Variationsbreite von ca. 5 ‰ in der Elbe deutlich bemerkbar. Das Auftreten hoher NO_3^--Konzentrationen während hoher Elbwasserstände, die bevorzugt im Winter und Fühjahr auftreten, legt die Vermutung nahe, daß der größte Teil durch Oberflächenabfluß, Auswaschung und Entwässerung landwirtschaftlicher Nutzflächen in die Elbe gelangt. Bekräftigt wird dies durch NO_3^-, das isotopisch stets schwerer als atmosphärischer oder organisch gebundener Stickstoff ist und zwischen 17 und 29 mg/l variiert. Die von Sep. 96 bis Mai 97 zwischen 5 und 8 ‰ air variierenden $\delta^{15}N_{NO_3}$-Werte entsprechen vorwiegend den von METSCHIES (1996) festgestellten Signaturen im durch NO_3^--Düngung belasteten GW des oberen und mittleren Aquiferbereichs westlich der Aue.

Während der Sommermonate sind wahrscheinlich die NO_3^--Aufnahme der Vegetation und beschleunigte biologische Stoffumsetzungsprozesse für den NO_3^--Rückgang in der Elbe mitverantwortlich. Zudem finden im O_2-armen und -freien Milieu unmittelbar unter dem Flußbett Denitrifikationsprozesse statt, die nach PFENNIG & MCMAHON (1996) im wesentlichen vom Angebot an oxidierbarem C_{org} und der Temperatur abhängen. Da das C_{org}-Angebot vergleichsweise geringen jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist, steuert neben der Durchflußhöhe im wesentlichen die Temperatur und die davon abhängige mikrobielle Aktivität die Konzentration und Signatur des Nitrats. Hohe Temperaturen im hydrologischen Sommerhalbjahr korrelieren mit geringen NO_3^--Gehalten und führen im verbleibenden NO_3^--Rest zur ^{15}N-Anreicherung bis zu 10,6 ‰ air. Untersuchungen im ufernahen Infiltrationsmeßprofil bestätigen, daß temperaturabhängige Denitrifikationsprozesse in der Kolmationszone bei kontinuierlichem Wasseraustausch entlang des gesamten Flußbettes einen starken Einfluß auf die N-Isotopensignatur in der Elbe ausüben müssen (Abb. 4.5-2).

$^{34}S_{SO4}$

Die in der Elbe auftretenden zeitlichen Variationen der SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte sind deutlich mit den Wasserständen verbunden und nicht auf Temperatureinflüsse zurückzuführen. In der Regel treten bei Niedrigwasserständen der Elbe erhöhte SO_4^{2-}-Konzentrationen mit bevorzugt niedrigeren $\delta^{34}S$-Werten auf. Steigt der Wasserstand unter Verdünnung des Sulfats an, so ist – obwohl der $\delta^{34}S$ nicht so deutlich wie das SO_4^{2-} mit den Wasserständen korreliert – ein schwach ausgeprägter Trend zu höheren $\delta^{34}S$-Werten erkennbar. Höchstwasserstände im Mai 96 und Feb. 97 ließen jedoch bei sehr unterschiedlichen SO_4^{2-}-Konzentrationen die $\delta^{34}S$-Werte auf Minimalwerte von 1,8 und 1,3 ‰ sinken. Hier zeigt sich besonders deutlich, wie schwierig es ist, anhand hydrochemischer und isotopischer Veränderungen während der "im üblichen Rahmen" liegenden Wasserstandsschwankungen auf die Veränderungen bei selteneren Extremereignissen zurückzuschließen. Im Falle des Sulfats würde eine Prognose zur Signatur durch einfache Interpolation in Abhängigkeit vom Durchfluß in die verkehrte Richtung führen.

Ähnlich wie beim NO_3^-, dürfte das bei sehr hohen Durchflüssen in die Elbe geschwemmte, isotopisch leichtere SO_4^{2-} vorwiegend aus der Bodenzone – und damit aus der im Elbeeinzugsgebiet sehr hohen atmosphärischen Deposition der vergangenen Jahrzehnte (mit $\delta^{34}S$-Werten nahe 0 ‰ CDT, Kap. 6.1-2) sowie der landwirtschaftlichen Düngung mit meist höheren $\delta^{34}S$-Werten (bis 12 ‰ CDT, Tab. 6.3-7) – stammen.

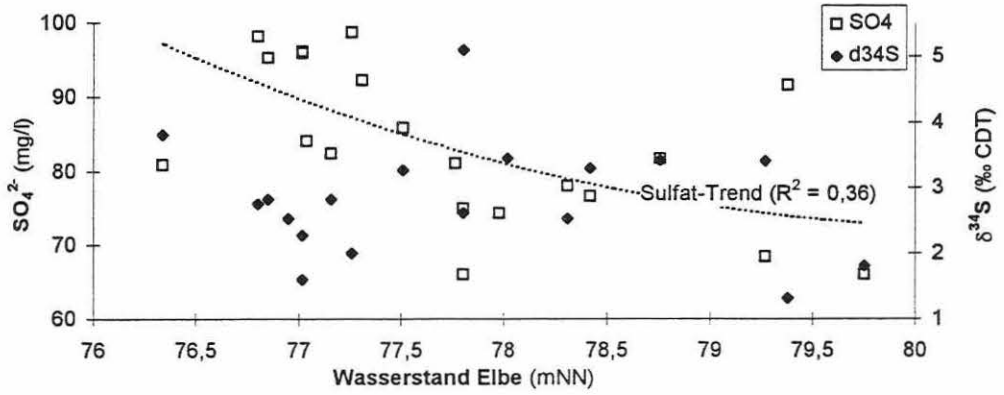


Abb. 4.2-2: SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte in Abhängigkeit vom Elbe-Wasserstand.

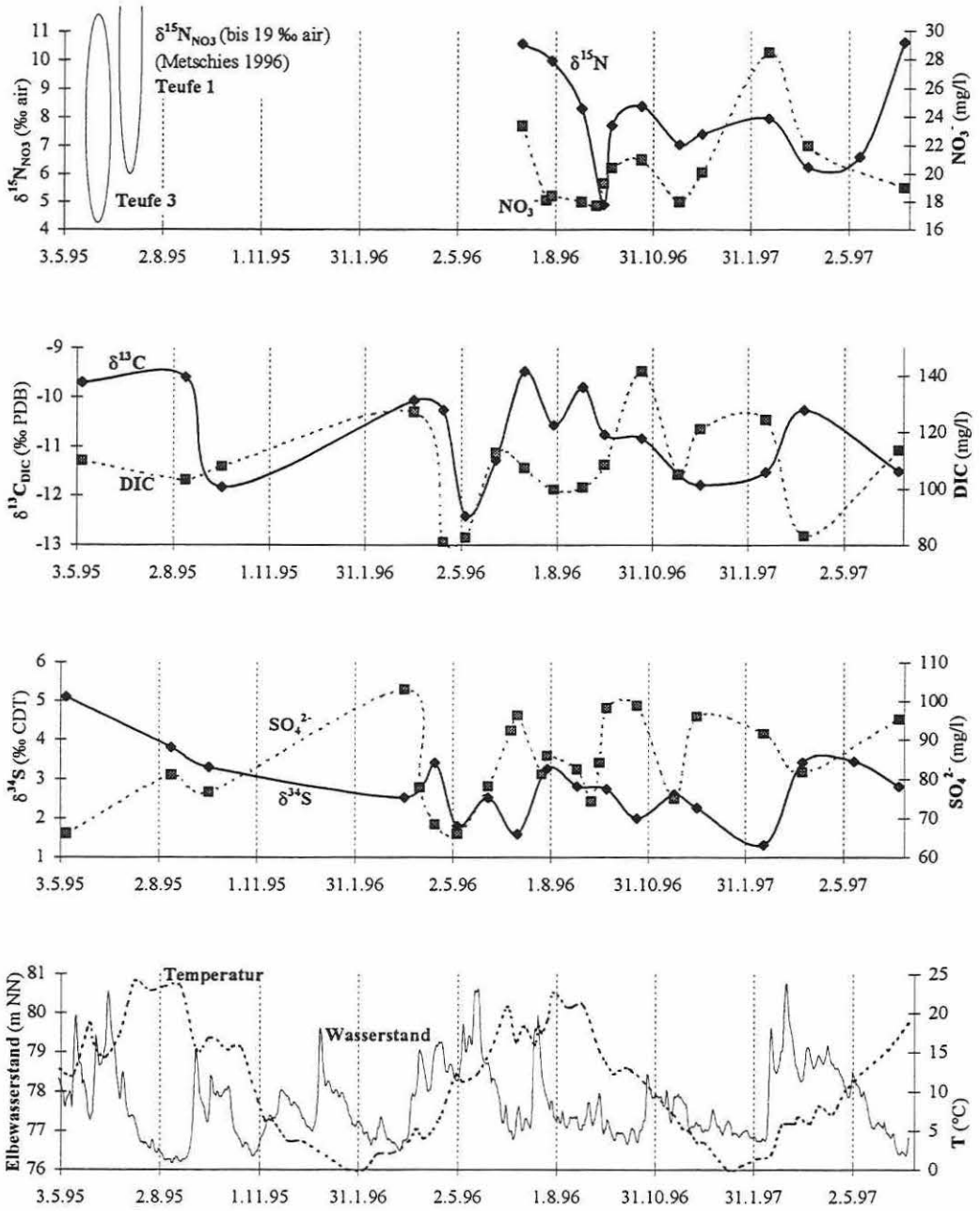


Abb. 4.2-3: Ganglinien der Isotopensignaturen und Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe der Elbe.

Tab. 4.2-1: Mittelwerte und Standardabweichung der Einzelwerte (1σ) von Isotopensignatur und Konzentration der Elbeinhaltsstoffe.

$\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB)	DIC (mg/l)	$\delta^{15}N_{NO_3}$ (‰ air)	NO_3^- (mg/l)	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	SO_4^{2-} (mg/l)
$-10,8 \pm 0,9$	107 ± 17	$8,0 \pm 1,7$	21 ± 3	$2,8 \pm 0,9$	84 ± 11

4.3 Identifizierung und Abgrenzung des Uferfiltrats in den Meßprofilen Torgau-Ost I und II

Entlang beider Meßprofile wurde die Isotopensignatur der gelösten Wasserinhaltsstoffe zur Ermittlung von Schichtungen, Mischungsprozessen und Fließwegen im uferfiltratdurchströmten und angrenzenden Aquiferbereich genutzt. Zusammen mit den zugehörigen Stoffkonzentrationen bieten sowohl $^{13}C_{DIC}$ als auch $^{34}S_{SO4}$ geeignete Unterscheidungsmerkmale zur Differenzierung von Teilströmen im GW und Uferfiltrat. Hingegen kann $^{15}N_{NO_3}$ nicht in gleicher Weise zur Verfolgung des Uferfiltrats eingesetzt werden, da NO_3^- bereits ab Teufe 2 fast vollständig abgebaut ist.
Die $^{13}C_{DIC}$- und ^{34}S-Variationen im Uferfiltrat mit denen der Elbe oder den Strömungsbedingungen im Aquifer zu korrelieren und daraus möglicherweise – wie anhand des $\delta^{18}O_{H2O}$ – auf Fließgeschwindigkeiten zu schließen, hätte eine unverhältnismäßig hohe Beprobungsdichte erfordert und wird durch den Umstand erschwert, daß die Inhaltsstoffe nicht nur – wie Wassermoleküle – der Dispersion und Mischung, sondern darüberhinaus Stoffumsetzungsprozessen unter zeitlich und entlang des Fließweges veränderlichen Milieubedingungen unterworfen sind.
Das Meßprofil Torgau-Ost I wurde soweit möglich in halbjährlichem Abstand, 1996 sogar vierteljährlich vollständig beprobt, das Uferfiltrat in Abhängigkeit vom Fassungsbetrieb zeitweise monatlich untersucht. Bedauerlicherweise konnten wegen unvorhergesehener längerer Fassungsabschaltungen jeweils im Herbst 1995, 96 und '97 (Abb. 1.3-3) nur wenige Winterdaten gewonnen werden, da bis zur Wiederherstellung konstanter Verhältnisse bis zu mehrere Monate im tieferen Uferfiltrat vergehen (Abb. 5.2-2). Darüberhinaus führten strenge Fröste zu Vereisungen in den Schläuchen von den Membranpumpen zu den Bedienpulten.
Um Vergleichsmöglichkeiten zu den in Torgau-Ost I gewonnenen Ergebnissen zu erhalten und die Übertragbarkeit der Daten auch unter teilweise differierenden Bedingungen (insbesondere geringerer Förderleistung der Fassung VIII und fehlendem Zwischenstauer) zu überprüfen, wurde das Meßprofil Torgau-Ost II zweimal (9/96, 6/97) vollständig und viermal (4/96, 6/96, 9/96, 6/97) soweit möglich im uferfiltratbeeinflußten Bereich beprobt. Dazwischen fanden an vielen Meßpunkten Sonderbeprobungen statt.

4.3.1 Temperaturabhängiger Abbau organischen Kohlenstoffs in der Kolmationszone

In den als Kolmationszone bezeichneten ersten Dezimetern und Metern unter dem Flußbett gelangt zu dem stark durch Luft-CO_2 geprägten DIC der Elbe weiteres isotopisch leichtes DIC aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs ins Uferfiltrat beider Meßprofile. Steigende Temperaturen beschleunigen diesen Effekt.
Während am 18.3.96, unmittelbar vor Einsetzen des Frühjahrshochwassers, die verminderte mikrobielle Aktivität in der Kolmationszone als einzige Ursache des hohen $\delta^{13}C_{DIC}$-Wertes in I-4/1 in Frage kommt, hält der nachfolgend erkennbare Trend zur $\delta^{13}C$-Abnahme, trotz steigenden Elbehochwassers und dadurch beschleunigter Infiltration in den Aquifer, an. Daher muß die temperaturabhängige Aktivität der Mikroorganismen unmittelbar unter dem Flußbett die Hauptursache jahreszeitlicher $\delta^{13}C$-Variationen im Uferfiltrat sein. Die Elbe selbst ist nicht

für die Schwankungen im Uferfiltrat verantwortlich, da sich der Fluß sogar schwach gegenläufig verhält, d.h. höhere $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte vorzugsweise in den Sommermonaten aufweist. Der sekundäre DIC-Anteil läßt sich aus den $\delta^{13}C_{DIC}$-Werten in der Elbe und im Uferfiltrat des jeweiligen Meßpunktes berechnen. Das sekundäre DIC sollte im geschlossenen System die Signatur des organischen Kohlenstoffs (ca. –27 ‰ PDB) nahezu unverändert widerspiegeln.

$$f_{sek.DIC}\,(\text{Gew.-\%}) = \frac{\delta^{13}C_{Elbe} - \delta^{13}C_{MP}}{\delta^{13}C_{Elbe} + 27} \qquad (4.3\text{-}1)$$

Dieser Anteil bleibt stets unter einem Drittel.

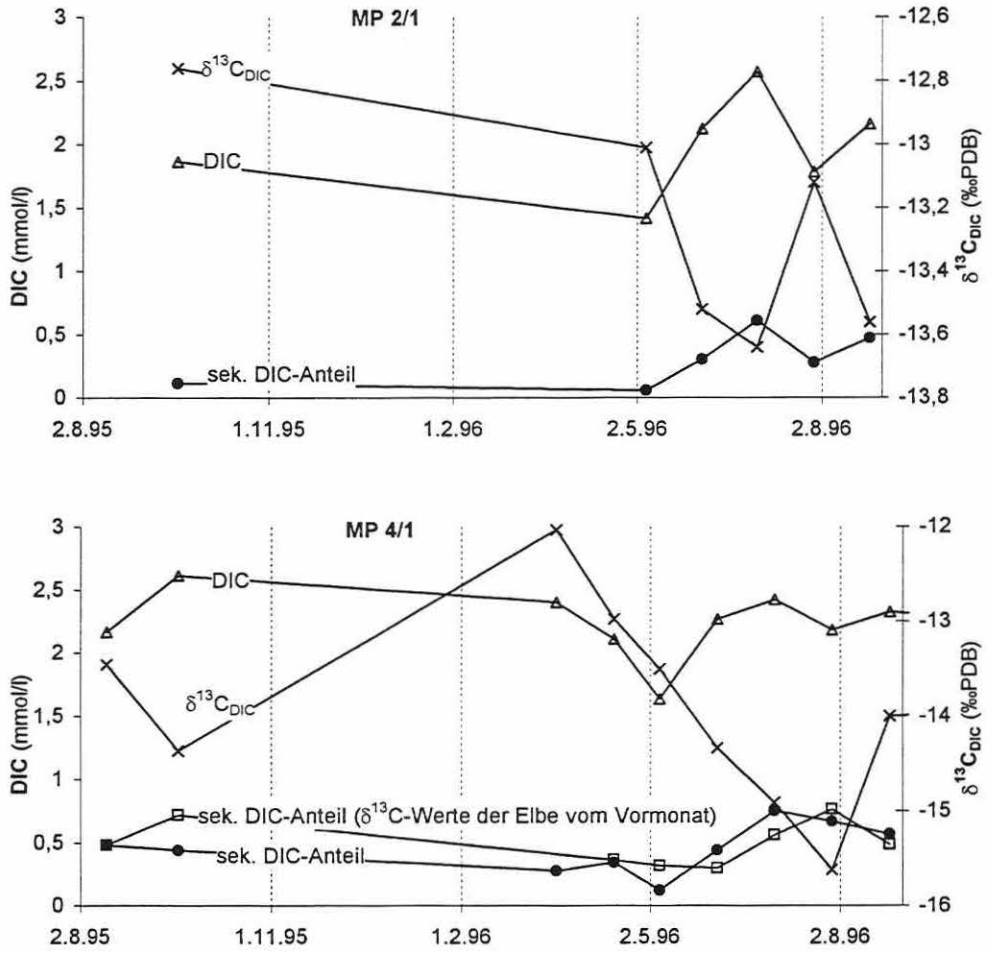


Abb. 4.3-1: Konzentration und $\delta^{13}C$-Wert des DIC im Uferfiltrat der elbnahen Meßpunkte 2/1 (Fließzeit 1-6 Tage bei Mittel- bis Niedrigwasser) und 4/1 (Fließzeit 2-3 Wochen bei Mittel- bis Niedrigwasser) im Meßprofil Torgau-Ost I sowie nach Gl. 4.3-1 berechneter sekundärer DIC-Anteil. In MP 4/1 werden zusätzlich zu den zeitgleichen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte der Elbe solche des Vormonats zur Berechnung herangezogen.

Ein Teil des in der Elbe enthaltenen DOC wird in der Kolmationszone abgebaut und ließe daher zunächst einen noch stärkeren DOC-Rückgang im während der Sommermonate neugebildeten Uferfiltrat erwarten. Doch lassen vom Frühjahr zum Sommer '96 kontinuierlich zunehmende DOC-Gehalte in MP I-2/1 und -4/1 erkennen, daß durch die mit der Temperatur zunehmende mikrobielle Aktivität in der Kolmationszone verstärkt DOC aus partikulärem, an die Bodenmatrix sorbiertem organischen Kohlenstoff freigesetzt wird und damit der DOC-Abbau teilweise kompensiert wird. Daher wird, geht man von der DOC-Konzentrationsdifferenz zwischen Elbe und jeweiligem Uferfiltrats-Meßpunkt aus, der Anteil den das in der Kolmationszone abgebaute DOC an der Bildung des sekundären DIC hat zwangsläufig unterschätzt; besonders in der warmen Jahreszeit.

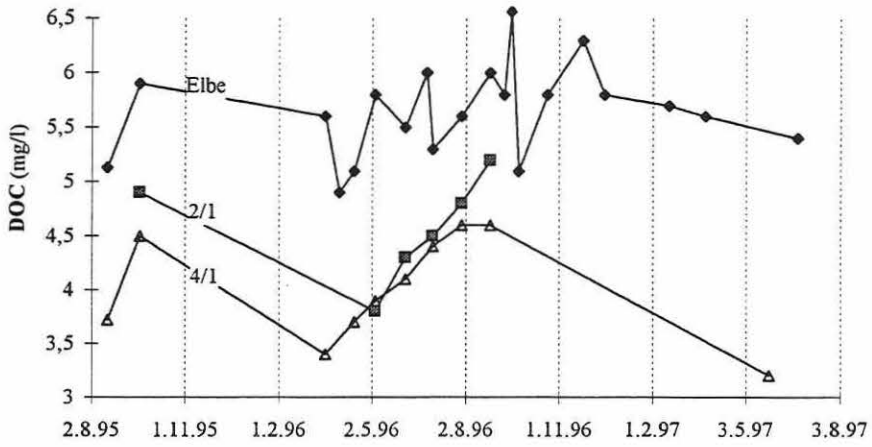


Abb. 4.3-2: Zeitliche Variationen der DOC-Gehalte in der Elbe und im Uferfiltrat der elbnahen Meßpunkte 2/1 und 4/1 im Meßprofil Torgau-Ost I (vgl. Zeitreihenanalysen, NESTLER et al. 1998).

Der Mineralisationsprozeß und der damit verbundene $\delta^{13}C_{DIC}$-Rückgang um durchschnittlich 2 bis 3 ‰ vollzieht sich im wesentlichen im noch aeroben gesättigten Bereich der biologisch hochaktiven Kolmationszone unmittelbar unter der Flußsohle. Unterhalb der Teufe 1 bleiben die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte im Uferfiltrat nahezu konstant, weil jenseits der Kolmationszone der biologische Umsatz unter anoxischen Bedingungen nur noch gering ist und daher unter C_{org}-Oxidation ablaufende Redoxreaktionen keinen nennenswerten Beitrag zum DIC-Pool leisten können. Dies gilt auch im Uferfiltrat-Sickerwasser-Gemisch der Teufe 1, wo die weitere Zunahme von isotopisch leichtem DIC im Bereich des oberen Fließpfades auf den Eintrag von Boden-CO_2 aus der ungesättigten Zone zurückzuführen ist. Wo kein Perkolat oder GW zugemischt wird, ändert sich daher der $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert im Uferfiltrat beider Meßprofile auf dem

weiteren Fließweg zu den Fassungen, trotz mehrmonatiger Aufenthaltszeit im Aquifer, kaum noch. Die Ursachen sind:

- die im Vergleich zum DIC geringen Konzentrationen an DOC (< 3 mg/l), der unterhalb der Kolmationszone ohnehin einen schwer abbaubaren Überrest darstellt,
- die extrem geringe Abbaubarkeit des im Quartär eingebetteten sedimentären organischen Kohlenstoffs (SOC).

Darüberhinaus wird unter veränderten Milieubedingungen im Aquifer das allmählich abnehmende Sulfidreservoir unterhalb der Teufe 1 als Elektronendonator bevorzugt (Kap. 5.2.1).

In Übereinstimmung mit der in Tab. 4.1-1 angegebenen Fließzeit reagiert I-4/2 gegenüber I-4/1 mit fast 2-monatiger Verzögerung und unter erheblicher Dämpfung durch Mischungsprozesse, Dispersion und Diffusion. Die $\delta^{13}C_{DIC}$-Variationen in I-4/3 weisen wahrscheinlich auf eine ca. einjährige Verzögerung gegenüber der Kolmationszone hin.

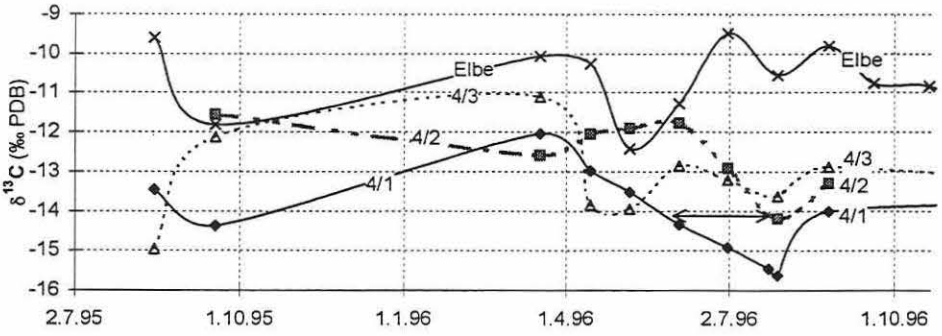


Abb. 4.3-3: Auswirkung der biologischen Aktivität in der Kolmationszone auf die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte in den 3 oberen Filtertiefen der Meßstelle 4 im Meßprofil Torgau-Ost I.

Tab. 4.3-1: $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte (unter Hervorhebung der durch verminderte biologische Aktivität in der Kolmationszone gekennzeichneten Meßdaten) und Konzentrationen der beiden wichtigsten DIC-Spezies im Uferfiltrat beider Meßprofile. Das tiefere Uferfiltrat variiert zeitlich verzögert in guter Übereinstimmung mit den Fließzeiten in Tab. 4.1-1.

Meßpunkt	$\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB)	$CO_{2(aq)}$ (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	DIC (mg/l)
I-5/1				
18.9.95	−17,6	95	140	235
18.3.96	**−13,3**	43	95	138
15.4.96	**−13,9**	24	99	124
1.7.96	−15,7	24	102	125
I-5/2				
18.9.95	−12,1	12	100	112
18.3.96	−13,4	25	101	127
15.4.96	**−11,8**	10	106	117
1.7.96	**−11,6**	15	98	113
I-6/1				
18.9.95	−14,2	41	106	147
18.3.96	−15,2	56	102	158
15.4.96	**−13,0**	26	107	133
1.7.96	−14,9	14	98	112
I-6/2				
18.9.95	−15,5	33	103	136
15.4.96	**−12,9**	26	88	114
1.7.96	−14,1	17	87	104
I-6/3				
18.9.95	−14,2	51	106	157
15.4.96	−13,7	20	93	113
1.7.96	**−13,0**	16	104	120
II-3/1				
1.4.96	**−12,3**	12	116	128
25.6.96	−13,8	14	90	104
9.9.96	−14,0	15	101	116
23.6.97	−13,7	7	95	102
II-4/1				
1.4.96	**−13,1**	17	98	114
9.9.96	−14,8	24	96	120
23.6.97	−15,3	18	90	107

4.3.2 Differenzierung zwischen Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern durch $^{13}C_{DIC}$

Trotz der Freisetzung des isotopisch leichten DIC in der Kolmationszone bleibt der $\delta^{13}C_{DIC}$ im Uferfiltrat wesentlich höher als in den umgebenden landseitig neugebildeten Grundwässern und eignet sich daher hervorragend zur Abgrenzung der Wässerkörper und Erkennung von Mischungsprozessen im Randbereich des von Uferfiltrat durchströmten Aquiferraumes (Abb. 4.3-6 & -7).

Meßprofil Torgau-Ost I

Die während der Wasserförderung in Fassung VI durch veränderte Druckpotentiale geschaffenen infiltrierenden Verhältnisse lassen einen Teil des Uferfiltrats unter der Elbe, nach Durchströmung der Kolmationszone, nahezu vertikal zum Zwischenstauer strömen. Die in Abb. 4.3-6 dargestellte räumliche Verteilung der mittleren $\delta^{13}C$-Werte und DIC-Konzentrationen ist typisch für den Routinebetrieb, d.h. den ununterbrochenen Betrieb aller 5 Förderbrunnen der Fassung VI. Ein theoretisch denkbarer, fast horizontaler Zustrom rechtselbischen Grundwassers nach I-4/3 und -3/3 wurde nicht festgestellt, da die Elbe bis zum Zwischenstauer hinab die hydraulischen Randbedingungen festlegt.

Unter dem rechtselbischen Ufer konnte nur in I-11/1 am 18.9.95, 2 Wochen nach dem Höhepunkt eines Hochwassers, Uferfiltrat nachgewiesen werden, das bei einem $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert von −15,1 ‰ PDB sogar gegenüber dem rechtselbischen GW dominierte. Da in Teufe 1 noch keine Sulfidoxidation stattfindet, eignet sich $^{34}S_{SO4}$ nicht zum Uferfiltratsnachweis in I-11/1, doch läßt die gegenüber dem landseitigen GW wesentlich geringere SO_4^{2-}-Konzentration über 85 % Uferfiltrat erkennen. Zu anderen Zeitpunkten herrschte in I-11/1 landseitiges GW mit $\delta^{13}C$-Werten von −18...−20 ‰ und hohen SO_4^{2-}-Konzentrationen vor. Der rechtselbische GW-Zustrom stößt mit zunehmender Tiefe weiter vor, so daß I-11/3 – ebenso wie die 40 m weiter vom Fluß entfernte MS I-1 – stets frei von Zumischungen des Uferfiltrats bleibt.

Meßprofil Torgau-Ost II

Da zwischen Elbe und den Brunnen der Fassung VIII keine großflächig ausgebildeten, geringdurchlässigen Ton- und Schluffschichten das Uferfiltrat an der Ausbreitung hindern, ist der Aquifer bis zur Quartärbasis vollständig mit Uferfiltrat ausgefüllt. Die $\delta^{13}C_{DIC}$-Abnahme in der mikrobiell hochaktiven Kolmationszone ist mit jener in Torgau-Ost I vergleichbar und wie dort bleibt die Signatur in mittlerer Aquifertiefe bis zum Erreichen des Brunnens nahezu unverändert. Gleiches gilt für das Uferfiltrat in allen 5 Filtertiefen der MS II-3, wodurch erkennbar wird, daß in der Profilebene kein rechtselbisches GW zum Brunnen strömt. In den tiefsten Filterstrecken der MS II-1 und -3, beiderseits des Elbedurchstiches, ist vor allem anhand der $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte deutlich erkennbar, daß bis in den unteren Aquiferbereich unter der Elbe Uferfiltrat und GW klar voneinander getrennt sind und in der Profilebene keine signifikanten Zumischungen unter die Elbe hindurch stattfinden. Obwohl von beiden Meßstellen nur die Ergebnisse zweier Messung (9/96 und 6/97) vorliegen, können diese als typisch während des Fassungsbetriebs angesehen werden, da die $\delta^{13}C$-Werte weniger als 0,7 ‰ variieren und die anderen isotopischen und chemischen Parameter zeitlich ebenso konstant sind. Daher gelangen die in II-4/5 und -5/5 bei jeder Beprobung (4/96, 6/96, 9/96, 6/97) nachweisbaren GW-Anteile, die nicht klar der linken oder rechten Elbeseite zugeordnet werden können, vermutlich durch quer zur Profilebene verlaufende Stömungsvektoren dorthin.

Anders als im rechtselbischen MP I-11/1 dominiert in dem dazu äquivalenten MP II-1/1 selbst bei Niedrigwasserverhältnissen das Uferfiltrat, da dort der landeinwärts gerichtete Wasserdruck am Prallhang der Flußbiegung höher ist und rechtselbisches GW bereits in den Altarm exfiltrieren kann. Wie in Torgau-Ost I sinkt der Uferfiltratseinfluß unter dem rechten

Elbeufer mit zunehmender Tiefe. In II-1/3 ergaben 2 Messungen (9/96 und 6/97) ein jeweils etwa zur Hälfte aus Uferfiltrat und rechtselbischem GW bestehendes Gemisch, das bis zur Teufe 5 vollständig vom GW verdrängt wird.
Die beiderseits des Altarms positionierten, jeweils nur im oberen Aquiferbereich verfilterten MS 11 und 12 verhalten sich überraschenderweise sehr unterschiedlich. Während letzterer scheinbar überwiegend regionales GW enthält, deuten die $\delta^{13}C$-Werte in MS 11 auf gelegentlichen Zustrom aus dem Altarm hin, was durch $\delta^{18}O_{H2O}$-Fluktuationen bekräftigt wird. MS II-10 weist ebenso wie MS I-1 in keiner Filtertiefe Uferfiltratszumischungen auf.

4.3.3 Differenzierung zwischen Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern durch $^{34}S_{SO4}$

Meßprofil Torgau-Ost I

Im Meßprofil I erlaubt $^{34}S_{SO4}$ eine fast ebenso deutliche Abgrenzung des Uferfiltrats von den umgebenden GW-Körpern wie $^{13}C_{DIC}$. Die aus der Elbe ins Uferfiltrat übernommene SO_4^{2-}-Konzentration und S-Isotopensignatur bleiben während der Durchströmung der Kolmationszone, trotz darin stattfindender intensiver biochemischer Reaktionen, konstant und werden erst unterhalb der Teufe 1 mit weiter fortschreitender Infiltration in den Aquifer durch Oxidation sedimentärer Sulfide zunehmend verändert. Die damit verbundene $\delta^{34}S$-Abnahme um einige Promille hebt das tiefere Uferfiltrat deutlich von landseitig neugebildeten Grundwässern ab und ermöglicht infolgedessen die verschiedenen Wasserkörper räumlich voneinander abzugrenzen (Abb. 5.2-1).
Trotz erheblicher Schwankungen (bis zu 3 ‰ CDT) kann das bei Fassungsbetrieb zwischen Elbe und Br. 22 in I-6/4 und Teufe 3 fließende Wasser anhand des $\delta^{34}S$ stets sicher als Uferfiltrat identifiziert werden. Meist trifft dies auch auf Teufe 2 zu, doch bei geringer Aufnahme isotopisch leichten sekundären Sulfats bedarf es dort manchmal einer Überprüfung durch $^{13}C_{DIC}$ oder chemische Parameter. Die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse der umgebenden landseitigen Grundwässer variieren zeitlich in der Regel um weniger als 1 ‰.
$^{13}C_{DIC}$ und $^{34}S_{SO4}$ stimmen in der Identifikation des Uferfiltrats an allen entsprechenden Meßpunkten überein und bestätigen beide die bei Routinebetrieb der Fassung ausbleibende Zumischung rechtselbischen Grundwassers in die drei oberen linkselbischen Filtertiefen. Andernfalls würden die höheren SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte im oberen und mittleren rechtselbischen Aquiferbereich eine von dort ausgehende Beeinflussung der 3 oberen linkselbischen Filtertiefen sofort erkennen lassen. Auch unter natürlichen exfiltrierenden Bedingungen, wenn bei Fassungsruhe und nicht ansteigendem Durchfluß das Druckpotentialminimum in der Elbe liegt, kann rechtselbisches GW nicht weiter als bis zum Fluß vordringen. Eine temporäre Zumischung rechtselbischen Grundwassers in den uferfiltratbeeinflußten Aquiferraum ist nur bei einem Umschlag von infiltrierenden zu exfiltrierenden Verhältnissen möglich, wenn das unter dem Zwischenstauer zur Fassung fließende, basisnahe, rechtselbische GW aufgrund sich ändernder Druckverhältnisse zur Elbe aufsteigt. Dieser Fall tritt im Anschluß an die vollständige oder teilweise Abschaltung der Fassung ein, ist aber auch bei rasch zurückgehendem Elbewasserstand nicht ausgeschlossen.

Saisonale $\delta^{34}S_{SO4}$-Variationen im Uferfiltrat des Meßprofil I

Während der Wintermonate verminderte Abbauleistung in der Kolmationszone führt zu erhöhten NO_3^--Konzentrationen im jungen Uferfiltrat von I-4/1 und -4/2. Aufgrund rascher Infiltration während des ansteigenden Hochwassers im Mai 96 konnte das Uferfiltrat in I-4/2 keine nennenswerten Mengen sekundären Sulfats aus darüber beginnender Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation aufnehmen und spiegelt daher die $\delta^{34}S$-Werte der Elbe unverändert wider. Nachfolgend wurde eine zunehmende NO_3^--Menge im Anstrombereich durch mikrobiell katalysierte (Kap. 5.2.1) und wohl daher verzögert einsetzende Sulfidoxidation abgebaut, was zu kontinuierlicher Zunahme isotopisch leichten Sulfats in I-4/2 bis zur Fassungsabschaltung (6.9.-19.11.96, Abb. 1.3-3) führte.

Die gleichzeitig im NO_3^--freien MP I-4/3 stetig sinkenden $\delta^{34}S$-Werte müssen mit einem ähnlichen, länger zurückliegenden Ereignis zusammenhängen. Die Zunahme des sekundären Sulfats kann dabei entweder auf geringeren NO_3^--Abbau in der Kolmationszone bei der Infiltration im Winter, insbesondere während des Hochwassers mit Höhepunkt am 27.12.95, oder sogar auf das erst ab 15.6.95 zurückgehende Frühjahrshochwasser (Abb. 4.2-3) zurückzuführen sein. Trifft letzteres zu, wäre dies ein weiteres Indiz für eine etwa einjährige Fließzeit zum MP I-4/3. Das Hochwasser vom Sep.95 vermochte hingegen nicht eine zur Bildung des sekundären Sulfats ausreichende NO_3^--Menge unter die Teufe 1 mitzuführen.

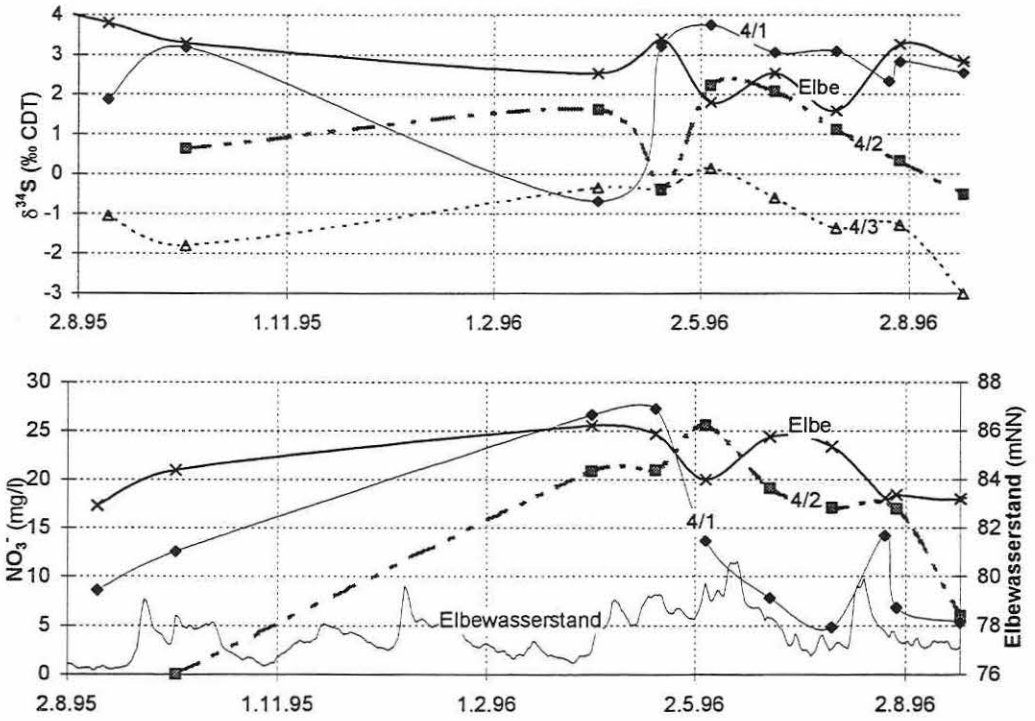


Abb. 4.3-4: Ganglinien der $\delta^{34}S$-Werte und NO_3^--Konzentrationen in den Uferfiltrats-Filterstrecken der Meßstelle I-4 im Meßprofil Torgau-Ost I im Vergleich zum jeweiligen Meßwert und Wasserstand der Elbe.

Bisweilen treten im tieferen Uferfiltrat (Teufe 3) $\delta^{34}S$-Minimalwerte zwischen –4 und –3 ‰ auf, die einen sekundären Anteil von bis zu ¼ der SO_4^{2-}-Konzentration anzeigen, wozu – gemäß der Stöchiometrie der Gl. 5.2-1 – 20-30 mg NO_3^-/l mit Sulfid umgesetzt werden muß. Diese NO_3^--Konzentration kann nur im Winter und Frühjahr aus der Elbe ins Uferfiltrat gelangen und in sulfidführende Aquifertiefen vordringen bevor ein wesentlicher Teil heterotroph abgebaut wird. Das $\delta^{34}S$-Minimum in I-6/3 kann aufgrund bekannter Fließzeit (Tab. 4.1-1) tatsächlich auf winterliche Infiltration (Februar oder März 96) und die zu dieser Zeit in I-4/1 ermittelten hohen NO_3^--Gehalte zurückgeführt werden. Die mit den $\delta^{34}S$-Minima in den anderen Meßpunkten assoziierten überdurchschnittlich hohen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte (durch verringerte mikrobielle Aktivität in der Kolmationszone) legen ebenfalls eine Infiltration im Winter bzw. Vorfrühling nahe. Aufgrund geringer Fließgeschwindigkeit (insbesondere der Vertikalkomponente) in weiter Distanz zur Fassung, weisen I-5/3 bis -3/3, trotz Nähe zur Elbe, wesentlich längere Fließzeiten (> ½ a nach Tab. 4.1-1) auf als I-6/3 und spiegeln daher in den niedrigen $\delta^{34}S$-Werten möglicherweise bereits 1-1,5 Jahre im Aquifer verweilendes Uferfiltrat wider.

Da die Elbehochwässer infolge des Verdünnungseffektes meist unterdurchschnittliche SO_4^{2-}-Konzentrationen aufweisen, müssen die starken $\delta^{34}S$-Rückgänge keineswegs mit überdurchschnittlichen SO_4^{2-}-Konzentrationen assoziiert sein. In Tab. 4.3-2 weist nur I-6/3 zum Zeitpunkt des kleinsten $\delta^{34}S$-Wertes eine über dem langjährigen Medianwert des Meßpunktes liegende SO_4^{2-}-Konzentration auf.

Tab. 4.3-2: $\delta^{34}S$-Minimalwerte im Uferfiltrat der Teufe 3 im Meßprofil Torgau-Ost I mit zugehörigen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werten, SO_4^{2-}-Konzentrationen und deren Medianwert nach NESTLER et al. (1998, 108).

Datum	Meßpunkt	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	SO_4^{2-} (mg/l); [Medianwert]	$\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB)
18.9.95	I-3/3	–3,9	112; [114]	–11,8
26.8.96	I-4/3	–3,0	107; [113]	–12,9
15.4.96	I-5/3	–3,3	105; [110]	–11,0
1.7.96	I-6/3	–3,8	112; [104]	–13,0

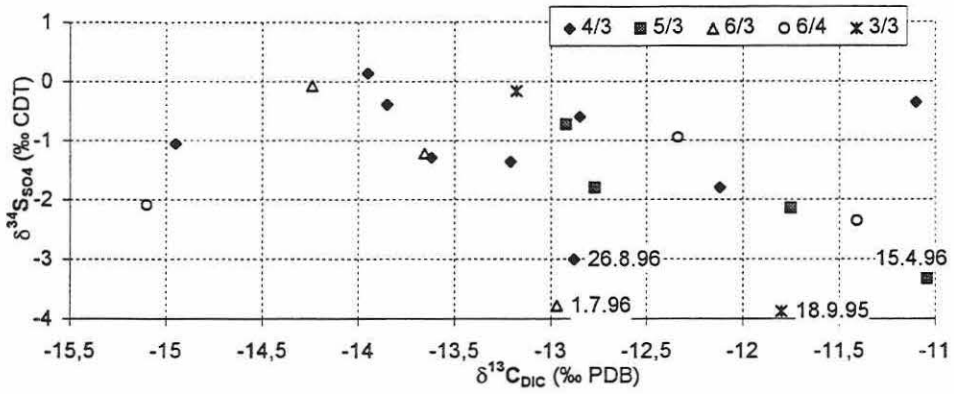


Abb. 4.3-5: $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte (‰ PDB) und $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte (‰ CDT) im tiefen Uferfiltrat des Meßprofil Torgau-Ost I bei Fassungsbetrieb. Im Winter bzw. Vorfrühling infiltriertes Elbewasser weist bevorzugt hohe $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte und niedrige $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte auf.

Meßprofil Torgau-Ost II

Die $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte in den landseitigen Grundwässern des Meßprofil II variieren zwischen –2 und +5 ‰ CDT, wenn man von den durch Desulfurikation veränderten GW-Zuflüssen der Dahlener Heide am Auerand absieht. Meist unterscheiden sie sich jedoch wenig von der Signatur des Sulfats in der Elbe, deren $\delta^{34}S$ ungefähr dem in den Grundwässern der Aue angetroffenen Durchschnitt entspricht. Da an der Fassung VIII keine nennenswerte Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation stattfindet, ändern sich die $\delta^{34}S$-Werte im "reinen" Uferfiltrat kaum und bei Zumischung von Perkolat oder landseitigem GW nur wenig. Anders als in Torgau-Ost I eignet sich die SO_4^{2-}-Signatur daher nicht zur Abgrenzung des Uferfiltrats gegen links- oder rechtselbisches GW. In diesem Fall stellt die hohe SO_4^{2-}-Konzentration in den Grundwässern der Aue ein deutlich besseres Unterscheidungsmerkmal dar.

Daß trotz vernachlässigbar geringer Sulfidoxidation ein SO_4^{2-}-Konzentrationsanstieg in den MP II-4/3 und -5/3 zu beobachten ist, läßt sich – wie im Uferfiltrat der Teufe 3 in Torgau-Ost I – nur durch Relikt-SO_4^{2-} erklären, das bei Fassungsabschaltungen mit exfiltrierendem GW in den sonst uferfiltratdurchströmten Aquiferraum gelangt (Kap. 5.2-1). Da $^{13}C_{DIC}$ (als verläßlichster Indikator) keine signifikanten Anteile landseitigen Grundwassers erkennen läßt, kann das zusätzliche SO_4^{2-} nur teilweise aus höherkonzentriertem Restporenwasser stammen. Ohne Retardation des Sulfats durch Ad- und Desorption an der Aquifermatrix ist der deutlich über dem Volumenanteil liegende SO_4^{2-}-Anteil aus landseitigem GW nicht erklärbar.

4.3.4 Nachweis der Elbeunterströmung unter dem Zwischenstauer des Meßprofiles Torgau-Ost I

Mittels $^{34}S_{SO4}$

Trotz SO_4^{2-}-reduzierender Milieubedingungen (Eh < –200 mV) stellt das östlich der Fassung VI in Filtertiefe 5 des Meßprofil I in geringen Konzentrationen vorliegende SO_4^{2-} keineswegs ein nach Reduktion verbliebenes Rest-SO_4^{2-} dar, da dieses isotopisch wesentlich schwerer sein müßte, wenn es vor einer vermeintlichen Reduktion ähnliche Isotopenverhältnisse und Konzentrationen wie das jüngere rechtselbische GW aufgewiesen hätte. Das isotopisch leichte SO_4^{2-} und die geringe Mineralisation lassen auf eine vom darüberliegenden Wasserkörper zu unterscheidende GW-Schicht anderer Herkunft schließen. Da geringe ^3H-Gehalte in Teufe 5 diese GW-Schicht als das älteste Wasser im Meßprofil I ausweisen, lassen sich Isotopensignatur und Konzentration des Sulfats im tiefsten rechtselbischen GW auf noch geringe anthropogene Beeinflussung zurückführen. Völlig ohne anthropogene Beeinflussung müßte das SO_4^{2-} der Teufe 5 $\delta^{34}S$-Werte von mindestens 11 ‰ CDT aufweisen, entsprechend der präindustriellen atmosphärischen S-Deposition (PICHLMAYER & BLOCHBERGER 1994). Daher kann dort bereits von einem aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (insbesondere Braunkohle, Kap. 6.1) stammenden, jedoch kaum von einem infolge von Milieuänderungen durch Sulfidoxidation freigesetzten SO_4^{2-}-Anteil ausgegangen werden, da letzteres mit wesentlich höheren Fe(II)-Konzentrationen und Redoxpotentialen einher gehen müßte.

Dagegen wird Filtertiefe 4, unmittelbar unter den Schluffschichten, von erst wenige Jahrzehnte altem GW mit hohem ^3H-Gehalt, der für die mittlere Aquifertiefe charakteristisch ist, dominiert.

Das aus verschiedenen Quellen stammende SO_4^{2-} in den Grundwässern der Filtertiefen 4 und 5 unterscheidet sich deutlich genug vom isotopisch leichteren, z.T. durch Sulfidoxidation gebildeten SO_4^{2-} in der uferfiltratdurchströmten Teufe 3 (Kap. 5.2.1), um erkennen zu lassen, daß das basisnahe rechtselbische GW unter dem Zwischenstauer, dem Druckpotentialgefälle zu den Förderbrunnen folgend, nach Unterquerung der Elbe kaum vermischt in I-3/4 und -4/5 eintrifft. Auf dem weiteren Fließweg ändern sich die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse in Filtertiefe 5 durch dispersive Vermischung der beiden unteren GW-Schichten und in Filtertiefe 4 durch Zusickerung rechtselbischen Grundwassers und Uferfiltrats von oberhalb der Schluffschichten (Abb. 5.2-1).

Konzentration und Signatur des Sulfats in I-1/4 und -3/4 werden überwiegend von zuvor durch die Schluffschichten zugesickertem, rechtselbischen GW bestimmt. Gerade die mit den 3 oberen rechtselbischen Filtertiefen vergleichbaren SO_4^{2-}-Konzentrationen und die relativ hohen, auf wenige Jahrzehnte altes GW hinweisenden ^3H-Gehalte lassen erkennen, daß das bei exfiltrierenden Bedingungen (d.h. Fassungsruhe) auch in Filtertiefe 4 vorherrschende GW der Teufe 5 während des Routinebetriebs der Fassung durch den Zufluß landseitigen Grundwassers aus höheren Lagen fast vollständig verdrängt wird. Daher kann bei Betrachtung einer einfachen Zwei-Komponenten-Mischung von nur geringfügig höheren SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werten über dem Zwischenstauer ausgegangen werden. Wird für das ursprüngliche GW der

Beschaffenheit von I-1/5 ein verbliebener Anteil zwischen 25 und 0 Vol.-% in der Mischung von I-1/4 angenommen, so ergibt sich für die durch den Zwischenstauer sickernde SO_4^{2-}-Komponente eine Konzentration zwischen 240 und 200 mg/l und ein $\delta^{34}S$-Wert zwischen 2,4 und 2,2 ‰ CDT. Sulfidoxidation oder Lösungen evaporitischen Sulfats aus dem Zechstein oder anderen Gesteinen können somit den Konzentrationsanstieg nicht hervorgerufen haben.

Mittels $^{13}C_{DIC}$

Besser noch als das Isotopenverhältnis und die hohe Konzentration des Sulfats ermöglicht die ungewöhnlich starke, wahrscheinlich durch Methanogenese (Kap. 7.1.2) in den Schluffschichten hervorgerufene $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung in Teufe 4 die Dokumentation und Darstellung der Strömungsverhältnisse zwischen Aquiferbasis und Zwischenstauer vom ostelbischen Gebiet zu den Förderbrunnen westlich der Elbe. Infolge der starken Abweichung von den DIC-Signaturen in den über- und unterlagernden Filtertiefen, läßt sich das DIC in Filtertiefe 4 wie ein kontinuierlich eingegebener Tracer verfolgen. Das aus der räumlichen $\delta^{13}C_{DIC}$-Verteilung abgeleitete Strömungsmuster entspricht dem anhand des Sulfats ermittelten, ist jedoch aufgrund der deutlicheren Abgrenzbarkeit verschiedener Wässer detaillierter und genauer.

Mit nahezu horizontal strömendem, elbunterquerendem GW gelangt das isotopisch schwere DIC in I-1/4, durch Mischungsprozesse nur wenig an ^{13}C abgereichert, zum linkselbischen MP I-3/4. Dagegen setzt ein unter der Elbe durch die Schluffschichten strömendes rechtselbisches GW aus mittlerer Aquifertiefe im nur 1,4 m höher positionierten MP I-4/4 den $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert auf einen für landseitiges GW typischen Wert herab. Damit läßt sich anhand des $^{13}C_{DIC}$ aufzeigen, daß zwischen den beiden durch Membranpumpen ausgebauten Filterstrecken I-3/4 und -4/4, trotz geringer Distanz und fast gleicher Höhe, bei Fassungsbetrieb eine überraschend scharfe Grenze zwischen Grundwässern unterschiedlicher Genese verläuft. Eine so deutliche Differenzierung ist bei Betrachtung der S-Isotopenverhältnisse und Konzentrationen des Sulfats nicht möglich.

Auf der weiteren Fließstrecke empfängt I-5/4 das aus -4/4 kommende höhere rechtselbische GW, welches unterwegs durchschnittlich ca. 30 % DIC aus hinabströmendem Uferfiltrat aufgenommen hat. Der Volumenanteil des Uferfiltrats in I-5/4 beträgt ebenfalls 30 ± 10 %, da DIC relativ homogen verteilt ist und in beiden Wässern ähnliche Konzentrationen aufweist. Ebenso läßt der $\delta^{34}S$ auf die Zumischung von ca. einem Drittel des Sulfats aus dem Uferfiltrat schließen. Infolge heterogener Verteilung der SO_4^{2-}-Konzentration im unterströmenden rechtselbischen GW sind die daraus nach einfacher Zwei-Komponenten-Mischung berechneten Volumenanteile in I-5/4 zu ungenau und führen in diesem Fall zur Überschätzung des Uferfiltratanteils.

Da die Anomalien der hohen SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte nicht über I-3/4 verfolgt werden können, müssen sie in einer auf wenige Tiefenmeter beschränkten Stromfahne zwischen I-5/4 und -5/5 hindurchfließen oder aber aus der Schnittebene des Profils abgelenkt werden. Letzteres würde eine geringe horizontale Ausdehnung der Anomalien anzeigen. Die

nur 25 m vor den Brunnen gesetzte Membranpumpe I-6/4 fördert bereits ausschließlich Uferfiltrat ohne Zumischungen landseitigen Grundwassers.

Während die Konzentrationen und Isotopenverhältnisse des Sulfats nicht immer klar erkennen lassen, woher die zu Veränderungen führenden Zumischungen kommen, zeigen die $^{13}C_{DIC}$-Verteilungen, daß die GW-Komposition in Teufe 4 zwischen Elbe und laufender Fassung nicht durch dispersive Zumischung der tiefsten GW-Schicht, sondern ausschließlich durch Zufluß von oben beeinflußt wird. Damit können auch alle Änderungen der Isotopie und Konzentration des Sulfats in Teufe 4 auf Zusickerung von oben zurückgeführt werden. Die Druckpotentialverteilungen im Aquifer während des Routinebetriebs der Fassung bestätigen die aus chemischen und isotopischen Parametern abgeleiteten Strömungsverhältnisse (NESTLER et al. 1995).

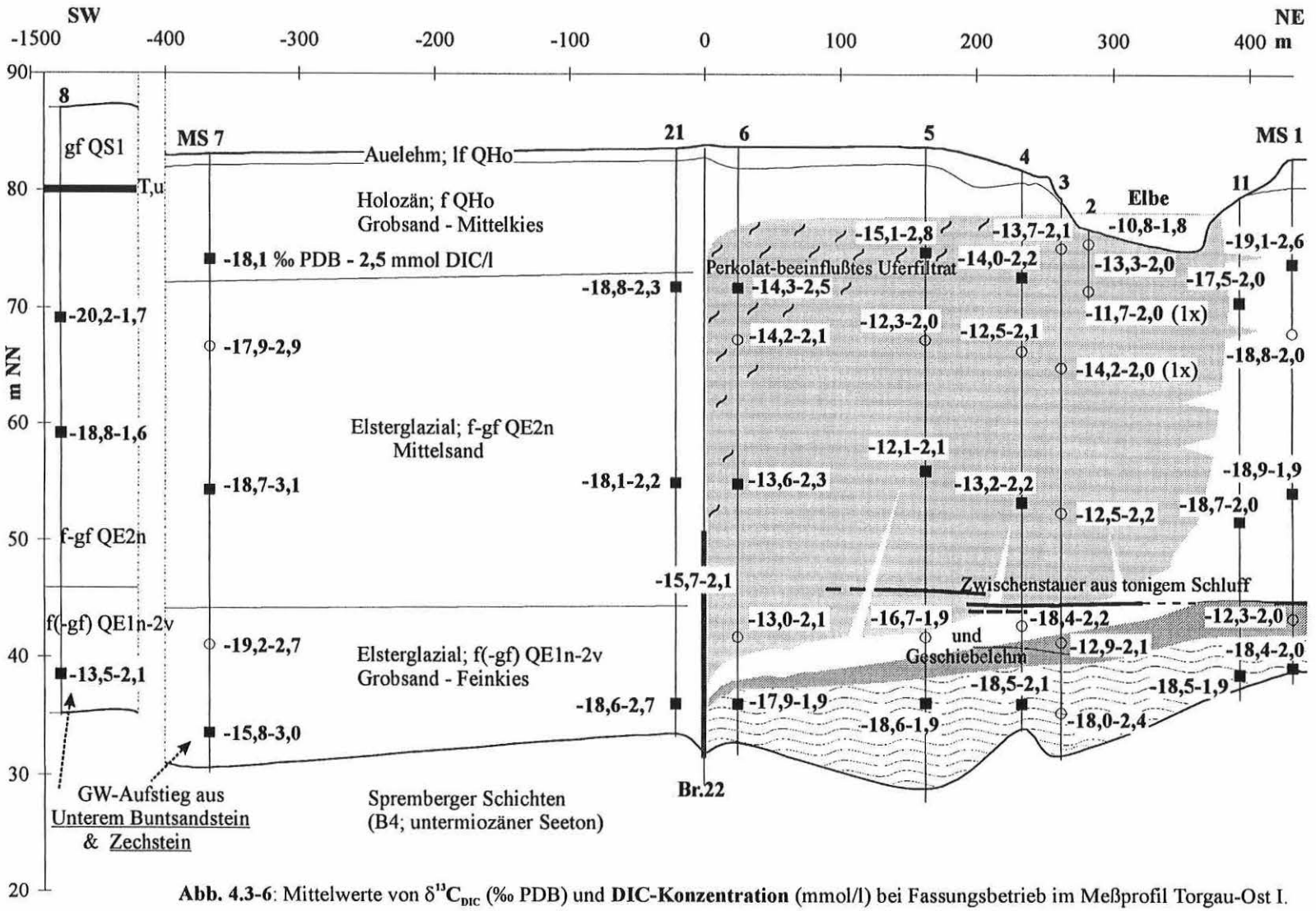


Abb. 4.3-6: Mittelwerte von $\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB) und **DIC-Konzentration** (mmol/l) bei Fassungsbetrieb im Meßprofil Torgau-Ost I.

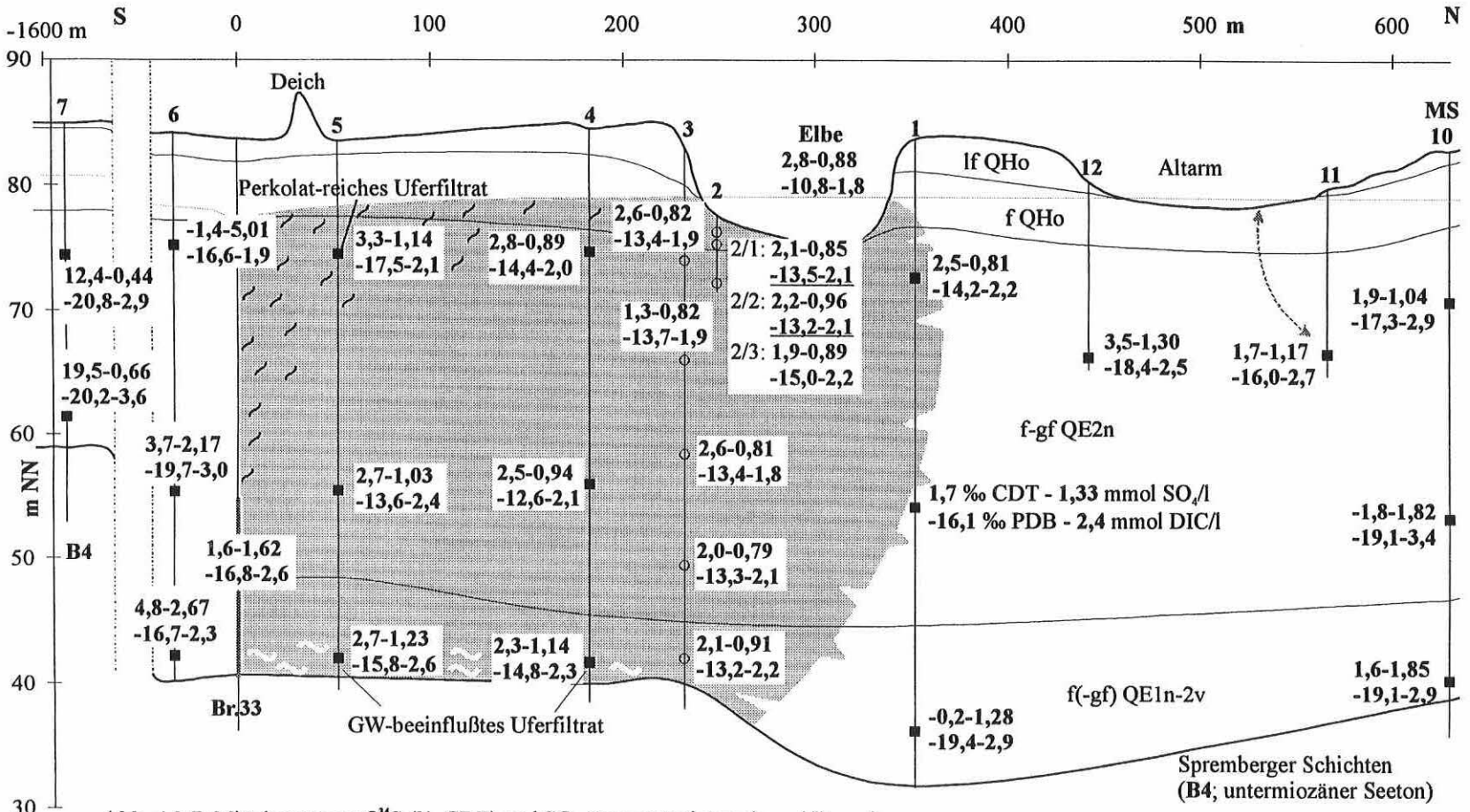


Abb. 4.3-7: Mittelwerte von $\delta^{34}S$ (‰ CDT) und SO_4-Konzentrationen (mmol/l) sowie von $\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB) und **DIC**-Konzentrationen (mmol/l) bei Fassungsbetrieb im Meßprofil Torgau-Ost II.

4.4 Einträge von Inhaltsstoffen aus der ungesättigten Zone ins oberflächennahe Uferfiltrat

4.4.1 Beeinflussung des DIC im Uferfiltrat durch Sickerwasser und Boden-CO_2

Da die Umsetzungsprozesse im anaeroben Milieu der gesättigten Zone keinen raschen DIC-Konzentrationsantieg zulassen, ist die im oberflächennah anströmenden Uferfiltrat beider Meßprofile (MP I-5/1, I-6/1 bis -6/3 und II-5/1) bis zum Absenktrichter der Brunnen beobachtete Zunahme an isotopisch leichtem DIC weniger auf Redoxprozesse als auf Einträge aus der ungesättigten Zone zurückzuführen. Insbesondere die kurze Verweilzeit von 40-60 Tagen in der Stromröhre des Meßprofil I ist für einen Stoffumsatz mit merklichem Konzentrationsanstieg des in situ gebildeten DIC zu gering. Die $^{13}C_{DIC}$-Abreicherung in diesen Meßpunkten legt die Beeinflussung aus der ungesättigten Zone nahe, weil das überwiegend aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs im Humus stammende CO_2 etwa –23 ‰ PDB aufweist (CLARK & FRITZ 1997).

Anders als Sulfat und Nitrat wird Boden-CO_2 nicht nur im Sickerwasser mitgeführt. Auch der hohe CO_2-Partialdruck in der ungesättigten Zone trägt zur $^{13}C_{DIC}$-Abreicherung und zu steigenden DIC-Gehalten im oberen Uferfiltrat bei. Infolge der Austauschprozesse an der Uferfiltratsoberfläche

- lassen die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte den Einfluß der ungesättigten Zone deutlicher erkennen als jeder andere chemische oder isotopische Parameter und
- nehmen die DIC-Gehalte nicht im gleichen Maße zu wie Boden-CO_2 in die gesättigte Zone eindringt, d.h. ein DIC-Anteil von 50 % aus der ungesättigten Zone hat noch keine Verdoppelung der DIC-Konzentration zur Folge.

In den vergleichsweise langsam durchströmten Meßpunkten I-5/1 und besonders II-5/1 ist der Einfluß aus der ungesättigten Zone am deutlichsten nachweisbar. Von I-4/1 zu I-5/1 fällt der $\delta^{13}C$-Wert von durchschnittlich –14 ‰ auf –15,1 ‰. Betrachtet man die mittlere DIC-Konzentration und -Isotopie in dem noch kaum durch Boden-CO_2 beeinflußten MP I-4/1 als Ausgangszusammensetzung und legt man für den $\delta^{13}C_{DIC}$ des 2. Mischungspartners –19 ‰ zugrunde, entsprechend der typischen Signatur des DIC im neugebildeten GW der Elbaue, so ergibt sich ein fast zu ¼ aus der ungesättigten Zone stammender DIC-Anteil in I-5/1. Eine Ausnahme stellt die Situation im Sep. 95 dar, als sich der DIC-Gehalt gegenüber den sonst üblichen Durchschnittswerten fast verdoppelte und ein $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert von –17,6 ‰ in I-5/1 – bei –14,4 ‰ in I-4/1 (bzw. –13,5 ‰ im Vormonat) – auf bis zu 75 % DIC aus der ungesättigten Zone schließen ließ. Diese Anomalie wurde nicht durch Unregelmäßigkeiten im Fassungsbetrieb verursacht, sondern spiegelt wahrscheinlich eine längere Verweilzeit des Uferfiltrats während zurückgehenden Hochwassers bei gleichzeitig erhöhter temperaturabhängiger biologischer Aktivität im Boden wider. Dem 2 Wochen zurückliegenden, zeitlich sehr engen Hochwasserscheitel gingen 2 Monate extrem niedrigen Elbewasserstandes voraus, was Austauschprozesse des Uferfiltrats mit der ungesättigten Zone weiter begünstigt haben dürfte.

In MP II-5/1 sind so hohe DIC-Gehalte aus der ungesättigten Zone die Regel, da das dortige Uferfiltrat extrem lange im Aquifer verweilt bzw. fast stagniert. Dort sinkt der $\delta^{13}C_{DIC}$ auf

durchschnittlich –17,5‰ PDB und läßt daher auf 70 ± 10 % DIC aus der ungesättigten Zone schließen, wenn die Isotopenverhältnisse in II-4/1 und II-3/1 als Ausgangszusammensetzung betrachtet werden. Von in der gesättigten Zone gebildetem DIC ist wiederum nur ein geringer Beitrag zu erwarten.

Die zeitlichen Variationen der Meßwerte zeigen, daß die verringerte mikrobielle Aktivität in der Kolmationszone und die raschere Infiltration bei hohen Elbewasserständen während des hydrologischen Winterhalbjahres höhere $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte im Uferfiltrat zur Folge haben. Die gleichzeitig bei niedrigen Temperaturen verminderte mikrobielle Aktivität im Boden und der dadurch herabgesetzte CO_2-Druck senken den Einfluß aus der ungesättigten Zone und den damit verbundenen $\delta^{13}C_{DIC}$-Rückgang im oberen Uferfiltrat zusätzlich. Dort beobachtet man während des Sommers stärkere Streuungen der $\delta^{13}C_{DIC}$-Einzelwerte, da bei niedrigem Flußwasserstand und zunehmendem CO_2-Partialdruck im Boden mehr DIC aus der ungesättigten Zone ins Uferfiltrat dringen kann. Diese Streuungen lassen weiterhin erkennen, daß die Elbewasserstände und damit die Fließgeschwindigkeit im Aquifer einen stärkeren Einfluß auf die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte der sickerwasserbeeinflußten Uferfiltrats-Meßpunkte im Meßprofil I ausüben, als der von Temperatur und biologischer Aktivität abhängige CO_2-Partialdruck in der Bodenzone. Aus MP II-5/1 liegen zu wenige Meßwerte vor, um dies auch für das Meßprofil II bestätigen zu können.

4.4.2 Beeinflussung des SO_4^{2-} im Uferfiltrat durch Sickerwasser

In I-5/1, -6/1, -6/2 und II-5/1 treten gegenüber der Elbe erhöhte SO_4^{2-}-Konzentrationen ohne stärkeren $\delta^{34}S$-Rückgang auf, womit bestätigt wird, daß die Sulfidoxidation erst unterhalb der Teufe 1 einsetzt und somit keinen Einfluß auf das oberflächennahe Uferfiltrat haben kann. Da der durchschnittliche TOC-Gehalt im quartären Lockergesteinsaquifer 150 ppm beträgt und im DOC bzw. in den noch schwerer abbaubaren, synsedimentär eingebetteten Organika S:C-Verhältnisse < 1:100 vorliegen (NIELSEN et al. 1991), kann eine signifikante SO_4^{2-}-Bildung durch Oxidation organischen Schwefels in der gesättigten Zone ebenfalls ausgeschlossen werden. Somit können nur Einträge aus der ungesättigten Zone für den SO_4^{2-}-Anstieg verantwortlich sein. Zumischungen oder Reste landseitigen Grundwassers aus dem Gebiet hinter den Brunnen haben keinen Einfluß auf die Beschaffenheit des oberen Uferfiltrats, da sich dort der Gleichgewichtszustand nach Wiedereinschaltung der Fassung relativ rasch einstellt und die Fließrichtung bei Fassungsbetrieb stets zu den Brunnen gerichtet ist.
Da weder Anteil noch Konzentration oder Isotopensignatur des ins oberflächennahe Uferfiltrat eingetragenen Sulfats näher bekannt sind, können sie nur näherungsweise durch Mischungsrechnungen abgeschätzt werden. Aus den vorhandenen Daten der Elbe und der jeweiligen Meßpunkte im oberen Infiltrationsmeßprofil erfolgt eine erste $\delta^{34}S$-Abschätzung des sekundären Sulfats, indem eine Zumischung des Eintrags ohne Verdrängung des Uferfiltrats und des darin gelösten Elbe-Sulfats angenommen wird. Dies wäre der Fall, wenn das hinzukommende SO_4^{2-} nicht durch Zumischung eines anderen Wasserkörpers (hier des Sickerwassers) eingetragen würde, sondern durch Sulfidoxidation und/oder SO_4^{2-}-Lösung auf der Fließstrecke zur Fassung ins Uferfiltrat aufgenommen würde.

In einer Zwei-Komponenten-Mischung mit

δ_1: $\delta^{34}S$-Wert in der Elbe (‰ CDT; Ausgangszusammensetzung vor Zumischung),

δ: $\delta^{34}S$-Wert im Mischwasser des sickerwasserbeeinflußten Meßpunktes,

δ_2: $\delta^{34}S$-Wert des hinzukommenden Sulfats

c_1: SO_4^{2-}-Konzentration in der Elbe (mg/l),

c: SO_4^{2-}-Konzentration im Mischwasser

gilt für das hinzukommende Sulfat

$$\delta_2 = \delta_1 + c \cdot \frac{\delta - \delta_1}{c - p_1 * c_1} \qquad (4.4\text{-}1)$$

Geht man zunächst von verdrängungsfreier Zumischung des zusätzlichen, mit dem Sickerwasser eingetragenen Sulfats und damit von unverminderter Konzentration an Elbe-Sulfat im jeweiligen Mischwasser aus, so ist der Volumenanteil des Elbewassers im Meßpunkt $p_1 = 1$.

Wird für δ und c der jeweilige Mittelwert aus MP I-6/1 herangezogen (Tab. 4.4-1), ergibt sich δ_2 zu 1,5 ‰. Anders als im Falle des DIC wird der aus der ungesättigten Zone eingetragene SO_4^{2-}-Anteil in I-6/2 und -6/3 durch sekundäres Sulfat aus der Sulfidoxidation überdeckt (Kap. 5.2-1).

Tatsächlich sind die so errechneten $\delta^{34}S$-Werte als untere (in II-5/1 als obere) Grenze anzusehen, da die SO_4^{2-}-Zumischung kaum ohne eine geringfügige Verdrängung der Ausgangskomponente (des infiltrierten Elbewassers) durch den zweiten Mischungspartner (das Sickerwasser mit dem Volumenanteil $p_2 = 1-p_1$) abläuft. Wird dem Rechnung getragen, indem man für p_1 Werte von 95 und 90 Vol.-% annimmt, so steigt (sinkt) der $\delta^{34}S$-Wert des hinzukommenden Sulfats (Tab. 4.4-1). Obwohl die zeitlichen Variationen der Parameter einen Fehler des δ_2 um einige Promille nach sich ziehen, lassen die Ergebnisse von Tab. 4.4-1 einen $\delta^{34}S$-Wert des eingetragenen Sulfats erkennen, der nur wenige Promille von dem des Elbe-Sulfats abweicht. Insbesondere die Ergebnisse aus I-6/1 und II-5/1 ähneln den Schwefelisotopenverhältnissen im neugebildeten GW der Elbaue, wo neben SO_4^{2-} aus atmosphärischer Deposition im wesentlichen auch Anteile aus landwirtschaftlicher Düngung, die zwischen Elbe und Brunnen keine Rolle spielen, hinzukommen.

Tab. 4.4-1: Mittelwerte und Streuungen der Einzelwerte (1σ) der SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte in den sickerwasserbeeinflußten Meßpunkten (n = Anzahl der Meßwerte aus isotopischen Messungen) sowie daraus berechnete $\delta^{34}S$-Werte (δ_2) des zusätzlichen Sulfats.

	Elbe (n = 18)	I-5/1 (n = 4)	I-6/1 (n = 4)	II-5/1 (n = 4)
mittlere Filtertiefe unter GWS		3 m	5 m	4 m
$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	2,8 ± 0,9	1,6 ± 0,6	2,6 ± 0,5	3,3 ± 0,6
SO_4^{2-} (mg/l)	84 ± 11	99 ± 11	98 ± 7	110 ± 13
δ_2 (‰ CDT) bei $p_1 = 1$		−5,4	1,5	4,8
δ_2 bei $p_1 = 0,95$		−3,6	1,8	4,5
δ_2 bei $p_1 = 0,9$		−2,5	2,0	4,3

Der trotz geringer Distanz zur Elbe relativ starke Sickerwassereinfluß in I-5/1 hängt mit der geringeren Entfernung zur ungesättigten Zone in einem darüberhinaus langsam durchströmten Aquiferraum zusammen. Daher wird in I-5/1 und -6/1 etwa zur gleichen Zeit infiltriertes Elbewasser erfaßt. Wäre die Zusammenführung des oberflächennahen Uferfiltrats im Absenktrichter schon vor der MS I-6 weiter fortgeschritten, so müßten I-6/1 und -6/2 stärkere Sickerwassereinflüsse aufweisen als I-5/1. Darin bestätigt der Befund die hydraulische Modellierung, wonach die vertikale Strömungskomponente vorwiegend zwischen MS I-6 und Br. 22 zunimmt (NESTLER et al. 1998).

Weit stärker als im Meßprofil I ist der Sickerwasser-Einfluß in II-5/1. Dort führen die geringere Förderleistung der Fassung VIII, die Ausbreitung des Uferfiltrats bis zur Quartärbasis und wahrscheinlich geringere Durchlässigkeiten im oberen Aquiferraum zu deutlich längeren Verweilzeiten in Teufe 1.

Aus Untersuchungen in verschiedenen, landwirtschaftlich unbeeinflußten Böden ist bekannt, daß ein Großteil des oberflächlich eingetragenen Sulfats intensiven Umsetzungen durch SO_4^{2-}-Aufnahme der Vegetation und Immobilisierung durch die mikrobielle Biomasse sowie durch anschließende Mineralisation der organischen S-Verbindungen (kohlenstoffgebundener S im humosen Oberboden und z.T. organisches Sulfat im unteren Mineralboden) unterliegt (MAYER 1993). Offensichtlich ist das Sickerwasser-SO_4^{2-} überwiegend auf die Mineralisation kohlenstoffgebundener S-Verbindungen zurückzuführen, für die ein $\delta^{34}S$-Wert von 1 ± 2 ‰ zu erwarten ist (MAYER 1993, KNIEF 1998). Der ermittelte $\delta^{34}S$-Wertebereich in Tab. 4.4.1 kommt dem Isotopenverhältnis des organischen Schwefels und dem bei der Mineralisation ohne wesentliche Isotopenfraktionierung daraus hervorgehenden SO_4^{2-} nahe, zeigt aber auch, daß die Einträge nicht homogen sind und daher zwischen den Standorten schwanken. Die seit 1996 in Torgau ermittelte atmosphärische Naßdeposition des Sulfats ist mit 2-8 ‰ isotopisch etwas schwerer (Abb. 6.1-1) als das aus dem Boden freigesetzte SO_4^{2-}, da die S-Immissionen aus der Braunkohleverbrennung während der 90er Jahre zurückgegangen sind.

Herkunft und Konzentration des Sickerwassersulfats

Legt man die gegenwärtige atmosphärische SO_4^{2-}-Deposition als einzige S-Quelle auf der ausschließlich weidewirtschaftlich (durch Schafe) genutzten Wiese zwischen Elbe und Fassungen zugrunde, so stellt sich die Frage, wie mit dem Perkolat ausreichend SO_4^{2-} ins Uferfiltrat der Teufe 1 gelangt, um die dort beobachteten Konzentrationsanstiege hervorrufen zu können. Nimmt man am Beispiel von Torgau-Ost I an, daß das mit dem Perkolat eingetragene SO_4^{2-} nicht tiefer als 1 m ins Uferfiltrat eindringt, dann nimmt 1 m^3 des obersten Uferfiltrates, welcher bei einer effektiven Porosität n_e von 0,25 ca. 250 l enthält, während der ca. 40- bis 60-tägigen Fließzeit zum Br. 22 nur etwa 440 bis 660 mg der jährlich deponierten 4 g SO_4^{2-}/m^2 auf. Somit könnte die oberste, 1 m mächtige Uferfiltratsschicht beim Eintritt in den Brunnen höchstens 1,8 bis 2,6 mg SO_4^{2-}/l aus der ungesättigten Zone enthalten. Berücksichtigt man weiterhin, daß die Meßpunkte I-5/1 und -6/1 etwa 3 m und 5 m unter dem mittleren Wasserspiegel verfiltert sind, so wird eine dispersive und diffusive Zumischung von über 10 mg SO_4^{2-}/l aus der ungesättigten Zone noch schwerer nachvollziehbar.

Geht man davon aus, daß von den durchschnittlich 547 mm Jahresniederschlag im Raum Torgau ca. 123 mm zur GW-Neubildung in der ufernahen Aue beitragen (HERZOG, mündl. Mitt.), so ist bei einer atmosphärischen Deposition von durchschnittlich 4 g SO_4^{2-}/m²*a Mitte der 90er Jahre und einer zwischen In- und Output im Boden ausgeglichenen S-Bilanz mit nur ca. 33 mg SO_4^{2-}/l im Sickerwasser zu rechnen. Die Befunde im oberflächennahen Uferfiltrat lassen jedoch keinen Zweifel daran, daß das Perkolat unter den Auewiesen – trotz ausbleibender Mineraldüngung – ein vielfaches dieser Konzentration aufweist. Um die im Uferfiltrat der MP I-5/1, -6/1 und II-5/1 beobachteten SO_4^{2-}-Konzentrationsanstiege hervorrufen zu können, muß das Perkolat mehrere hundert mg/l enthalten, ähnlich wie im landseitig neugebildeten, jedoch landwirtschaftlich beeinflußten GW. Daß solche Konzentrationen möglich sind, konnte KNAPPE (unveröff.) Mitte der 90er Jahre unter landwirtschaftlich unbeeinflußten Wiesen der Leipziger Elsteraue nachweisen. In Saugkerzen aufgefangene Sickerwasserproben enthielten dort meist über 200 mg SO_4^{2-}/l, vereinzelt über 800 mg/l.

Da zwischen Elbe und Fassung nicht gedüngt wird und aus dem Kot gelegentlich dort weidender Schafe keine nennenswerte SO_4^{2-}-Zufuhr zu erwarten ist, kommen dort – vermutlich ebenso wie in der Leipziger Elsteraue – nur die vor der Wende hohe atmosphärische Naß- und Trockendeposition und in weitaus geringerem Maße Rückstände aus länger zurückliegenden Überschwemmungen als SO_4^{2-}-Quelle im Perkolat in Frage. Zwar gelangt neben der atmosphärischen Deposition auch durch absterbende Vegetation überwiegend kohlenstoffgebundener Schwefel in den Boden, doch sollte damit kein zusätzlicher S-Eintrag verbunden sein, da dieser bei ausgeglichener S-Bilanz von einer mengenmäßig entsprechenden SO_4^{2-}-Aufnahme der Vegetation aus der Bodenlösung begleitet wird. Dennoch kann der SO_4^{2-}-Austrag über der gegenwärtigen Deposition liegen, wenn im Boden größere S-Mengen aus hohen Immissionen der Vergangenheit gebunden sind und nun langsam freigesetzt werden. Vor allem die in der Region weit verbreitete Braunkohleverbrennung vergangener Jahrzehnte hatte zu SO_4^{2-}-Depositionen geführt, die die in Tab. 6.1-3 dargestellten Werte der 90er Jahre um ein vielfaches übersteigen (Tab. 6.1-1). Offensichtlich ist die Retentionskapazität der Aueböden ausreichend hoch, um die Bindung großer S-Mengen bis in die Gegenwart – überwiegend im organischen S-Pool – und deren Remobilisation durch Oxidation und Lösung zur wichtigsten SO_4^{2-}-Quelle im Perkolat zu machen.

Legt man Angaben von FINCK (1982) zugrunde, wonach in den meisten mitteleuropäischen Böden – wie etwa den Braunerden des Untersuchungsgebietes – jährlich etwa 1,5-2 % des darin enthaltenen Schwefels mineralisiert wird, so kann davon ausgegangen werden, daß sich die vorwiegend organisch im Boden gebundenen hohen S-Immissionen der Vorwendezeit noch lange im SO_4^{2-}-Reichtum des Sickerwassers widerspiegeln werden. Selbst bei höheren Mineralisationsraten werden bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts Jahrzehnte vergehen. MAYER (1993) und KNIEF (1998) stellen weitere Beispiele dar, in denen S-Einträge auf Acker- und Waldböden noch nach Jahrzehnten im Sickerwasser wiedergefunden wurden.

4.5 Denitrifikation und Sickerwassereintrag im ufer- und oberflächennahen Uferfiltrat des Meßprofiles Torgau-Ost I

In und unter der Kolmationszone nimmt der NO_3^--Gehalt zunächst rasch ab, um im oberen Bereich ab I-4/1 wieder kontinuierlich anzusteigen. Sowohl im Uferfiltrat als auch im landseitigen GW ist mit Annäherung an den Absenktrichter des Br. 22, trotz heterogener Konzentrationsverteilung, eine nur über Sickerwassereinträge erklärbare NO_3^--Zunahme im oberen Aquiferbereich erkennbar, die jedoch nicht – wie die bis in mittlere Aquifertiefe ungewöhnlich hohen NO_3^--Gehalte westlich der Aue – auf landwirtschaftliche Düngung zurückzuführen sind.
Um die Veränderungen durch die zu Beginn der Infiltration noch raschen Stoffumsetzungsprozesse zu erfassen, wurde am 24.7.1996 die isotopische Zusammensetzunge der reaktiven Komponenten NO_3^-, SO_4^{2-} und DIC entlang des Infiltrationsmeßprofiles von Torgau-Ost I zwischen den Meßstellen 2 und 20 untersucht. Dieser Stichtag fiel in die Phase eines zurückgehenden Hochwassers, wodurch es zu verlangsamter Infiltration bzw. stagnierenden Fließverhältnissen kam und der Sickerwassereinfluß in den oberflächen- und ufernahen Meßpunkten infolgedessen zunahm. Neben den Auswirkungen der insbesondere in der Kolmationszone ablaufenden Prozesse auf die Isotopenverhältnisse im SO_4^{2-}, DIC und vor allem NO_3^-, lassen die Analyseergebnisse den Einfluß des Sickerwassers bzw. der Auswaschung der ungesättigten Zone bei dem zuvor herrschenden Hochwasser auf die Uferfiltratbeschaffenheit erkennen.

Die ab I-18/1 nachweisbare Zunahme isotopisch leichten Nitrats beweist am deutlichsten, daß die nachfolgenden Veränderungen des Chemismus und der Isotopenverhältnisse im oberen Uferfiltrat bis zum Brunnen durch Perkolat hervorgerufen werden. Da dem Beprobungsstichtag ein einwöchiges Hochwasserereignis Mitte Juli mit bis zu 2 m höherem Wasserstand vorausging, könnte der Konzentrationsanstieg auch eine während des Hochwassers verringerte Abbaurate in der Kolmationszone widerspiegeln. Daß dies jedoch nicht zutrifft, zeigen die Isotopenverhältnisse des DIC und Sulfats, die sich bei einem höheren Anteil reaktiv unveränderter Inhaltsstoffe im rascher infiltrierenden Elbewasser und ohne Sickerwassereinfluß ebenfalls den Elbewerten annähern müßten. Der Eintrag isotopisch leichteren Sulfats aus der Mineralisation organischen Schwefels in der ungesättigten Zone macht sich ebenfalls ab 18/1 bemerkbar, wobei die verringerten SO_4^{2-}-Konzentrationen zwischen 13/2 und 17/1 lediglich auf den Verdünnungseffekt im Fluß während des vorangegangenen Hochwassers zurückzuführen sind.

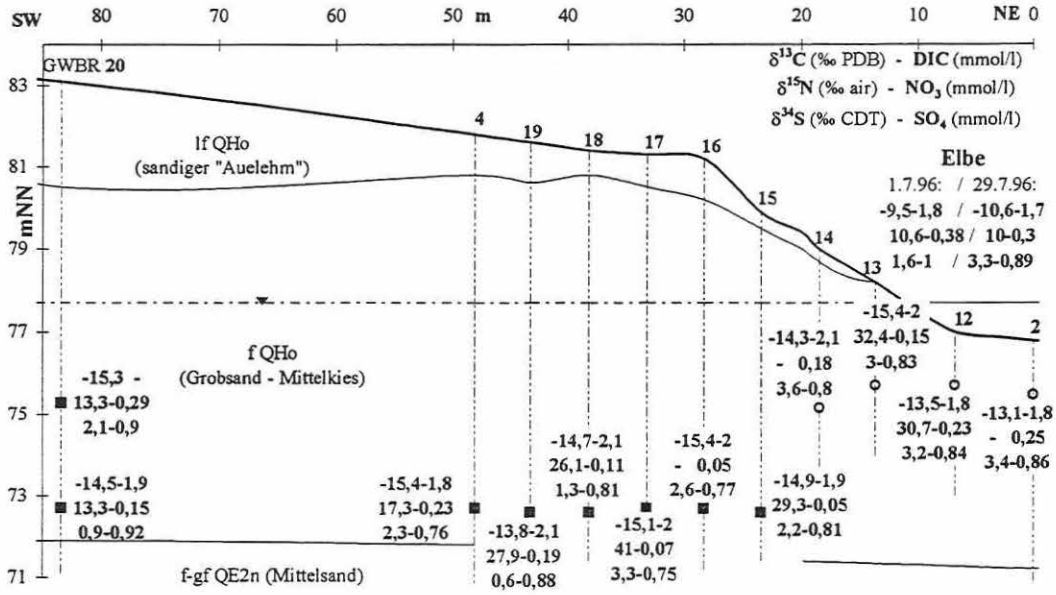


Abb. 4.5-1: Verteilung der Isotopenverhältnisse und Konzentrationen von Sulfat, DIC und Nitrat im oberen ufernahen Infiltrationsmeßprofil von Torgau-Ost I am 24.7.1996.

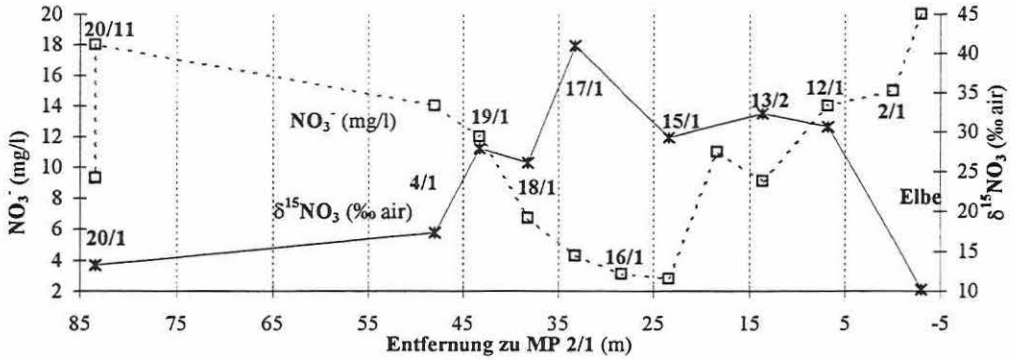


Abb. 4.5-2: Veränderung der Nitratkonzentration und des $\delta^{15}N_{NO_3}$ im oberen ufernahen Infiltrationsmeßprofil von Torgau-Ost I am 24.7.1996 (MALLÉN et al. 1998 b).

Die Durchströmung der mikrobiell hochaktiven Kolmationszone hat in 12/1 und 13/1 eine durch heterotrophe Denitrifikation hervorgerufene $^{15}N_{NO_3}$-Anreicherung um über 20 ‰ gegenüber der Elbe zur Folge. Infolge weiterer Denitrifikation auf dem Fließweg wird in 17/1 sogar eine Anreicherung um 30 ‰ erreicht. Mit steigender NO_3^--Konzentration bei gleichzeitiger ^{15}N-Abreicherung tritt ab 18/1 die Denitrifikation stark zugunsten der Zumischungen aus der ungesättigten Zone zurück.

Aus der als Rayleigh-typischer Prozeß ablaufenden Denitrifikation läßt sich durch Umformung der Gl. 3.3-8 eine Isotopenfraktionierung $\varepsilon_{N2\text{-}NO3}$ für den Durchgang durch die

Kolmationszone und den flußnahen Aquifer berechnen. Obwohl die Denitrifikation in der Kolmationszone vergleichsweise rasch ablaufen sollte, ergeben sich in den beiden ersten Infiltrationsmeßpunkten 12/1 und 13/2, infolge starker ^{15}N-Anreicherung trotz geringer NO_3^--Reduktion, die höchsten Fraktionierungen mit $\varepsilon = -49$ ‰ und -27 ‰, wenn man die den Juliwerten nahekommende und für einen Säulenversuch herangezogene NO_3^--Konzentration und -Signatur der Elbe mit 22 mg/l (0,35 mmol/l) und 8 ‰ air als Ausgangszusammensetzung betrachtet. Ähnlich geringe Denitrifikationsraten mit hoher Fraktionierung spiegelten die MP 4/1 und 4/2 im Juni 95 wider. Hingegen sinkt ε in 15/1 und 17/1 infolge hoher Denitrifikationsraten auf -11 ‰ und -19 ‰, obwohl dort noch nicht, wie in den nachfolgenden Meßpunkten (ab 18/1), mit Veränderungen der ε-Werte durch Sickerwassereinfluß zu rechnen ist. Im landseitigen GW des Talgrundwasserleiters konnte METSCHIES (1996) sogar ε-Werte bis -4 ‰ nachweisen.

Die hohe Schwankungsbreite im Uferfiltrat ist auf wechselnde Infiltrationbedingungen und Verweilzeiten im oberen Aquifer sowie Variationen in der Elbe zurückzuführen. Die Fraktionierungsfaktoren weisen vor allem am Anfang der Infiltrationsstrecke auf unerwartet geringe Denitrifikationsraten hin. Dies dürfte teilweise auf die in der Kolmationszone noch vorhandenen O_2-Reste, die die Denitrifikation behindern, und die Oxidation des in der Elbe in geringer Konzentration (ca. 0,3 mg/l) enthaltenen, in der Regel isotopisch wesentlich leichteren Ammoniums zurückzuführen sein. Dabei wird etwa 1 mg NO_3^-/l gebildet, das ohne wesentliche Isotopenfraktionierung aus dem NH_4^+ hervorgeht.

$$NH_4^+ + 2\,O_2 \rightarrow 2\,H^+ + H_2O + NO_3^- \qquad (4.5\text{-}1)$$

Während eines Säulenversuches unter naturnahen Bedingungen fand bei einer Gesamtaufenthaltszeit des Elbewassers von 10 Tagen in einer die Kolmationszone simulierenden Keramiksäule und Anfangswerten von 22 mg NO_3^-/l und $\delta^{15}N_{NO3} = 8$ ‰ air eine reduktionsbedingte NO_3^--Abnahme auf 11,5 mg/l und ein $\delta^{15}N_{NO3}$-Anstieg auf 17,8 ‰ statt (GRISCHEK et al. 1998), was einem Fraktionierungfaktor ε von -15 ‰ entspricht, der damit in die stark schwankenden Ergebnisse der Uferfiltratsanalysen paßt.

Mit dem Resultat des Säulenversuchs nahezu übereinstimmende Fraktionierungsfaktoren ermittelten SMITH et al. (1991) im sandig-kiesigen Cape Cod Aquifer ($-13,9$ ‰) und BÖTTCHER et al. (1990) im Fuhrberger Feld ($-15,9$ ‰). MARIOTTI et al. (1988) gibt für GW und Bodenzone eine Schwankungsbreite des ε zwischen -4 und -30 ‰ an.

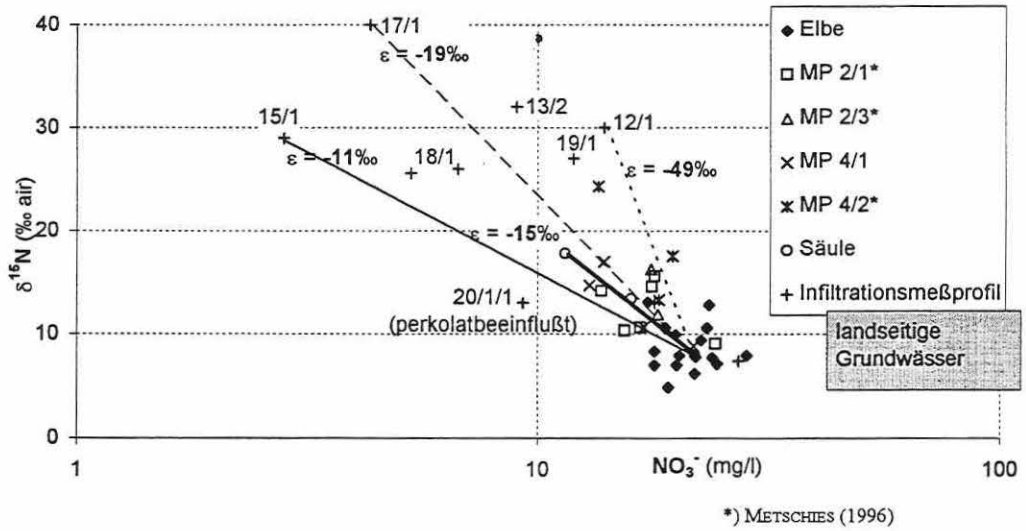


Abb. 4.5-3: N-Isotopenfraktionierung bei Denitrifikation im elbnahen oberen Uferfiltrat des Meßprofil Torgau-Ost I (MALLÉN et al. 1998 b).

4.6 Zusammenfassende Betrachtung

^{18}O-Ganglinien

Die 5 m unter dem Flußbett (MP I-2/3) binnen weniger Tage meßbaren $\delta^{18}O_{H2O}$-Rückgänge bei steigendem Elbewasserstand (Abb. 4.1-7) und mit mehrwöchiger Verzögerung folgenden $\delta^{18}O$-Anstiege durch fallenden Elbewasserstand zeigen, daß der mit starker Vertikalkomponente langsam strömende Uferfiltratanteil unter der Kolmationszone bevorzugt bei Durchflußanstieg gebildet wird. Im oberflächennahen Uferfiltrat des Profil I stellen NESTLER et al. (1998) ebenfalls raschere Infiltration bei Hochwasser und während nachfolgend zurückgehender Wasserstände Stagnation und sogar Exfiltration naher der Elbe fest. Hohe Fließgeschwindigkeiten in Teufe 1 sind durch höhere Durchlässigkeit der Kolmationszone in Ufernähe und des Aquifers in horizontaler Richtung (aufgrund der Einregelung der klastischen Sedimente) möglich. Br. 33 im Profil II wird hingegen am schnellsten durch Uferfiltrat mittlerer Aquifertiefe in ca. 150 Tagen angeströmt.

Durch Zeitreihenanalysen konnten saisonale $\delta^{18}O$-Schwankungen in der Elbe zur Bestimmung von Fließzeiten zu den von Uferfiltrat durchströmten Meßpunkten zwischen Elbe und Fassung VI im Profil I genutzt werden (Tab. 4.1-1). Die von NESTLER et al. (1998) anhand von Cl^-, als fast ebenso konservativem Tracer wie das Wasser selbst, ermittelten Fließzeiten stimmen gut mit jenen der $\delta^{18}O$-Ganglinien überein und werden durch diese teilweise ergänzt (TRETTIN et al. 1999).

Aus den Fließzeiten lassen sich die für den Wasserwerksbetrieb wichtigen Reaktionszeiten bei eventuellen Stoßbelastungen ablesen. Die über 4-monatige Fließzeit zum brunnennahen MP I-6/3 sollte nicht mit jener des schnellsten Uferfiltratanteils im Br. 22 gleichgesetzt werden, da im

Absenktrichter zwischen Brunnen und MS I-6 rasch hinabströmendes oberflächennahes Uferfiltrat um bis zu wenige Wochen frühzeitiger eintrifft.
Anders als in den Meßpunkten sind in den Rohwässern der Brunnen keine Fließzeitbestimmungen durch $^{18}O_{H2O}$ möglich, da nicht nur die Vermischung mit landseitigem GW, sondern auch Uferfiltratanteile eines breiten Laufzeitspektrums die durch $\delta^{18}O_{H2O}$-Schwankungen in der Elbe hervorgerufenen Signale stark dämpfen. Selbst deutliche $\delta^{18}O_{H2O}$-Variationen in den 3 oberen Filtertiefen der nur 25 m vom Br. 22 entfernten MS I-6 führen zu keinen signifikanten $\delta^{18}O$-Änderungen im Brunnenrohwasser, da der schnellfließende Uferfiltratanteil unerwartet gering ist.
Weder die Isotopenverhältnisse im Wasser noch in den Inhaltsstoffen lassen eine Berechnung des Uferfiltratanteils im Brunnenrohwasser zu, da sich die Werte zwischen Uferfiltrat und landseitigem GW zu wenig unterscheiden und/oder beiderseits der Fassung nicht ausreichend homogen sind.

$\delta^{13}C_{DIC}$-Variationen im Uferfiltrat

Zu Beginn der Elbewasserinfiltration wird $^{13}C_{DIC}$ durch C_{org}-Mineralisation im aeroben gesättigten Bereich der mikrobiell hochaktiven, relativ geringdurchlässigen Kolmationszone unter der Flußsohle in der Regel um 2-3 ‰ abgereichert und der pH durch hohen CO_2-Partialdruck um 0,2-0,5 gesenkt. Darunter bleiben die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte im Uferfiltrat nahezu konstant, da jenseits der Kolmationszone der biologische Umsatz unter anoxischen Bedingungen nur noch gering ist und daher Redoxreaktionen unter C_{org}-Oxidation keinen nennenswerten Beitrag zum DIC-Pool leisten. Da die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte bis zu den Brunnen konstant und wesentlich höher als im regionalen GW bleiben, sind qualitative und teilweise quantitative Bewertungen von Zumischungen landseitigen Grundwassers und von Einflüssen aus der ungesättigten Zone (Boden-CO_2) im Uferfiltratrandbereich sicherer als mit jedem anderen Isotop möglich.

Im Gegensatz zum $\delta^{18}O_{H2O}$ hängen die $\delta^{13}C_{DIC}$-Schwankungen im Uferfiltrat weniger von den Variationen in der Elbe als vielmehr von der mikrobiellen Aktivität in der Kolmationszone und damit von der Temperatur ab. Nimmt diese zu, wird durch beschleunigten Abbau organischen Kohlenstoffs in der Kolmationszone verstärkt isotopisch leichtes sekundäres DIC gebildet sowie DOC freigesetzt, das den Abbau von Elbe-DOC teilweise kompensiert.
Die zeitlichen Variationen im tiefen Uferfiltrat des MP I-4/3 in Abb. 4.3-3 deuten darauf hin, daß die Schwankungen des $\delta^{13}C_{DIC}$ länger im Uferfiltrat verfolgt werden können als die des $\delta^{18}O$, bevor die Dämpfung durch Dispersion und Diffusion zu stark wird. Dies ist zurückzuführen auf

* die gegenüber dem Meßfehler stärkere Ausprägung der jahreszeitlichen Schwankung beim $\delta^{13}C_{DIC}$ als beim $\delta^{18}O$ und
* die zeitlich engere Begrenzung des $\delta^{18}O$-Peaks auf Frühjahrshochwässer.

$\delta^{34}S_{SO4}$-Variationen im Uferfiltrat

Das mit dem Elbewasser infiltrierende SO_4^{2-} wird von den Prozessen in der Kolmationszone nicht beeinflußt. Konzentration und Signatur des Sulfats werden nur vor der mit hoher Leistung fördernden Fassung des Profil I (5 Brunnen à durchschnittlich 230 m^3/h) durch Oxidation isotopisch leichter sedimentärer Sulfide mittels NO_3^- unterhalb 10-15 m Tiefe zunehmend verändert. Der damit verbundene $\delta^{34}S$-Rückgang um einige Promille erlaubt eine fast ebenso deutliche Abgrenzung des dortigen Uferfiltrats von den umgebenden Grundwässern wie $^{13}C_{DIC}$. Wird bei hohen Temperaturen mehr NO_3^- in der Kolmationszone abgebaut, steht in mittlerer Aquifertiefe weniger NO_3^- zur Sulfidoxidation zur Verfügung.

Im Profil II bleiben die $\delta^{34}S$-Werte im Uferfiltrat ganzjährig nahezu konstant, da das NO_3^- – infolge geringer Infiltrationsgeschwindigkeit vor der leistungsschwach fördernden Fassung VIII (3 Brunnen à ca. 150 m^3/h) – vollständig heterotroph abgebaut wird bevor es ca. 10 m unter dem GW-Spiegel die sulfidführende Aquiferzone erreicht. Daher findet im Profil II keine autotrophe Denitrifikation durch Sulfid statt.

Methanogenese im elbunterströmenden Grundwasser

Starke $^{13}C_{DIC}$-Anreicherungen in I-1/4 und -3/4 ohne signifikante Veränderungen der pH-Werte, $CO_{2(aq)}$- und HCO_3^--Konzentrationen lassen auf Methanogenese – vorrangig durch CO_2-Reduktion statt Fermentation – schließen. Dies geschieht, obwohl die Reduktion des in hohen Gehalten vorliegenden Sulfats (197 ± 9 mg/l in MP I-1/4) thermodynamisch günstiger wäre. Vermutlich findet die Methanogenese in organikareichen Mikrohabitaten des Zwischenstauers statt, in denen das Redoxpotential erheblich herabgesetzt wird. Im Anschluß an die Methanogenese stattfindende SO_4^{2-}-Reduktion durch CH_4 und/oder H_2 muß ebenso für die Bildung isotopisch ungewöhnlich leichter sedimentärer Sulfide bei MP I-1/4, unmittelbar unter den Schluffschichten (Abb. 5.1-1 & -2), verantwortlich sein, doch ist die Desulfurikationsrate zu gering, um ^{34}S im SO_4^{2-} signifikant anzureichern.

Während die Elbunterströmung an der Quartärbasis des Profil I anhand zahlreicher hydrochemischer und isotopischer Parameter nachgewiesen werden kann, ist eine Spezifizierung der Stömungsprozesse in Teufe 4 nur aufgrund dieser $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung möglich, die wie ein kontinuierlich eingegebener Tracer am jenseiten Elbeufer weiterverfolgt werden kann. Durch diese scharfe, eng begrenzte $\delta^{13}C_{DIC}$-Markierung kann die Beteiligung von rechtselbischem GW oberhalb des Zwischenstauers an der Elbeunterströmung direkt nachgewiesen werden, was aufgrund ähnlicher GW-Beschaffenheit über und unter den Schluffschichten anhand der Hydrochemie nicht sicher möglich ist. Der Zustrom rechtselbischen ^3H-reichen Grundwassers zur Fassung VI zeigt, daß anthropogene Einflüsse auf die GW-Beschaffenheit östlich der Elbe nicht vernachlässigt werden dürfen und Schutzmaßnahmen auch dort in Betracht zu ziehen sind.

5 Schwefelisotopische Charakterisierung biogeochemischer Redoxreaktionen im Aquifer

Unterhalb 10-15 m Aquifertiefe bzw. in noch größerer Tiefe außerhalb der Elbaue, zeigt die generelle Zunahme isotopisch leichten sedimentären Schwefels die Vorherrschaft reduzierten anorganischen Schwefels (RIS) in ehemals SO_4^{2-}-reduzierendem Milieu an. Die Sulfide bieten sich seit Änderung der Milieubedingungen durch anthropogen verursachte Verschiebung der Redoxzonen im Aquifer weiträumig als alternative, im Vergleich zum organischen Kohlenstoff (C_{org}) sehr viel reaktivere Elektronendonatoren an (Kap. 5.2). Sie steuern einige, für Veränderungen der GW-Beschaffenheit wesentlich mitverantwortliche Umsetzungsprozesse, die vor allem durch GW-Absenkungen, Veränderungen der Hydrodynamik, landwirtschaftliche Düngung und atmosphärische Immissionen ausgelöst wurden.

5.1. Schwefel in der Lockergesteinsmatrix

5.1.1 Bildung anorganischer Sulfide im Aquifer

Unter den an der Erdoberfläche herrschenden Temperaturen ist SO_4^{2-}-Reduktion zu Sulfid nur biochemisch möglich. Sowohl bei assimilatorischer als auch dissimilatorischer Reduktion liefern die Organismen die für die Trennung der ersten S-O-Bindung notwendige Aktivierungsenergie – für die in einem ausschließlich chemischen System starke Hitzeeinwirkung (> 250°C) erforderlich wäre – indem sie durch Reaktion anorganischen Sulfats mit Adenosin-Triphosphat (ATP) die "aktivierte" SO_4^{2-}-Form Adenylyl-SO_4^{2-} bilden (APPELO & POSTMA 1996).

Während bei mikrobieller assimilatorischer SO_4^{2-}-Reduktion im aeroben Milieu das SO_4^{2-} der Lösung ohne wesentliche Isotopendiskriminierung in die Zelle inkorporiert wird, endet die geochemisch bedeutendere dissimilatorische Reduktion im anaeroben Milieu mit der Anreicherung schwerer Isotope im zurückbleibenden SO_4^{2-} bzw. der Freisetzung von isotopisch leichtem H_2S, das durch Reaktion mit Metallkationen – meist Eisen – als deren Sulfid ausfällt. Aus der Literatur werden vielfältige Möglichkeiten und Wege der Sulfid- und insbesondere Pyritbildung beschrieben, von denen hier nur einige als Gesamtreaktionen dargestellt seien (FRITZ & FONTES 1980, MAYER 1993, WISOTZKY 1994 & 96).

$$8\ SO_4^{2-} + 2\ Fe_2O_3 + 15\ CH_2O + 16\ H^+ \rightarrow 4\ FeS_2 + 15\ CO_2 + 23\ H_2O$$
$$8\ SO_4^{2-} + 2\ Fe_2O_3 + 16\ CO_2 + 8\ H_2O \rightarrow 4\ FeS_2 + 16\ HCO_3^- + 15\ O_2$$
$$8\ SO_4^{2-} + 4\ FeOOH + 15\ CH_2O + H^+ \rightarrow 4\ FeS_2 + 15\ HCO_3^- + 10\ H_2O$$

Die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit praktisch vollständig ausfallenden anorganischen Sulfide können nach Untersuchungen im ebenfalls silikatischen Aquifer des Fuhrberger Feldes (BÖTTCHER et al. 1992) als Pyrit und Markasit (FeS_2), Melnikowit (FeS_2*nH_2O), Monosulfid von Eisen und Mangan sowie weitere Verbindungen vorliegen, wobei Pyrit wahrscheinlich den größten Teil einnimmt.

Die Sulfide kristallisieren bevorzugt an oder innerhalb kleiner Holz-, Torf- und tertiärer Braunkohlebruchstücke sowie weiterer synsedimentär im Lockergestein eingebetteter Organika, die ausreichend abbaubaren C_{org} für biologische Umsatzprozesse zur Verfügung stellen und somit verschiedenen Arten strikt anaerober Bakterien (z.B. *Desulfovibrio desulfuricans* und *Desulfotomaculum spp.*) die Möglichkeit bieten SO_4^{2-} als e^--Akzeptor zur C_{org}-Oxidation zu nutzten (LEUCHS & OBERMANN 1992). Dabei entsteht weniger als 20 % der Energie, die bei vergleichbaren, an atmosphärischen O_2 gebundenen Reaktionen frei wird (Tab. 5.4-1), so daß relativ große Substratmengen in den Stoffwechsel eingehen müssen und vergleichsweise viel H_2S produziert werden muß, um ausreichende Energie für die Entwicklung der infolgedessen relativ wenigen Organismen zu liefern. Daher und infolge des noch schwerer abbaubaren C_{org} in größerer Aquifertiefe verläuft die Desulfurikation weitaus langsamer als die Reduktion von O_2 und NO_3^-.

In den jahrhunderte bis jahrtausende alten Grundwässern aus den Heidegebieten, in denen die Desulfurikation weit genug fortgeschritten ist, um ^{34}S im verbleibenden SO_4^{2-} deutlich anzureichern, diese Reaktion muß aufgrund der umgesetzten Mengen und stöchiometrischen Verhältnisse wesentlich zum pH-Anstieg beitragen. Für die SO_4^{2-}-Reduktion notwendige Redoxpotentiale < -200 mV dürften ursprünglich im gesamten mittleren und unteren Aquiferbereich vorgeherrscht haben, beschränken sich heute jedoch auf wenige mineralarme, vorwiegend ^3H-alte Grundwässer nahe der Quartärbasis.
Unter Berücksichtigung der beiden wichtigsten Teilreaktionen läßt sich die bakterielle dissimilatorische SO_4^{2-}-Reduktion vereinfacht wie folgt darstellen:

$$2\ CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ HCO_3^- + H_2S \qquad (5.1\text{-}1)$$

wobei CH_2O vereinfachend die organische Substanz umfaßt. Im nächsten Schritt reagiert H_2S bzw. dessen bei pH > 7 dominierendes Dissoziationsprodukt HS^- mit Metallionen, vorwiegend Eisen(hydr)oxiden, wobei das Sulfid teilweise Fe(III) reduziert und S^0 produziert, während der Rest bei neutralem pH wahrscheinlich als amorphes Eisensulfid ausfällt oder extrem feinkörnige Minerale wie Mackinawit ($Fe_{1-x}S$) und Greigit (Fe_3S_4) bildet (APPELO & POSTMA 1994).

$$2\ FeOOH + 3\ H^+ + 3\ HS^- \rightarrow 2\ FeS + S^0 + 4\ H_2O \qquad (5.1\text{-}2)$$

Bei HS^--Konzentrationen über der Pyritsättigung wandeln sich die wegen ihrer säurelöslichen Eigenschaften häufig als AVS (acid volatile sulfides) bezeichneten metastabilen Eisen(mono)sulfide in Pyrit oder Markasit um (MORSE et al. 1987).

$$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2 \qquad (5.1\text{-}3)$$

Dieser letzte Umwandlungschritt vollzieht sich sehr träge. Liegt kein H_2S-Überschuß vor, bestehen die metastabilen Verbindungen lange Zeit fort, so daß die Pyritbildung mancherorts – insbesondere in C_{org}-armen Sedimenten – erst im Laufe der diagenetischen Verfestigung weitgehend abgeschlossen ist (LEUCHS 1988, WISOTZKY 1994).

5.1.2 Horizontspezifische Konzentration und Signatur des sedimentären Gesamtschwefels im Meßprofil Torgau-Ost I

Da die S-Konzentration des quartären Bohrkleins selbst bei kleinen Korngrößen (< 2 mm, < 1 mm, < 0,25 mm) meist unter der Nachweisgrenze des LECO sulfur analyzers (< 0,03 Gew.-%) liegt und die thermische Zersetzung des Sediments für die Massenspektrometrie nicht ausreichend SO_2-Gas zur Gehalts- und $\delta^{34}S$-Bestimmung liefert, muß der sedimentäre Schwefel aus großen Probemengen im sauren Milieu naßchemisch oxidiert werden, um durch nachfolgende Fällung als $BaSO_4$ gravimetrisch den S-Gehalt und massenspektrometrisch den $\delta^{34}S$-Wert bestimmen zu können (Kap. 3.2.2).

Neben den in SO_4^{2-}-reduzierendem Milieu sekundär gefällten Sulfiden (RIS) können aus der Matrix des känozoischen Lockergesteins, das praktisch frei von lithogenem S ist, folgende, unabhängig von aeroben und anaeroben Milieubedingungen verbreitete S-Verbindungen gewonnen werden:

- kohlenstoffgebundener S und Ester-SO_4^{2-}, die aus der ungesättigten Zone zugeführt werden oder bereits primär in synsedimentär eingelagerten Organika enthalten sind und
- an Mineraloberflächen sorbiertes anorganisches SO_4^{2-} aus der umgebenden Porenlösung.

Letzteres setzt sich aus wasserunlöslichem, an Tone, Eisen- und Aluminiumoxide adsorbiertem SO_4^{2-} und dem vorwiegend erst durch die Trocknung des nassen Sediments adsorbierten wasserlöslichen SO_4^{2-} zusammen. Beide sollten das Isotopenverhältnis des im Porenwasser gelösten Sulfats zum Zeitpunkt der Adsorption widerspiegeln.
Legt man die aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der Trocknung ermittelten Wassergehalte der Sedimentproben und den SO_4^{2-}-Gehalt des jeweiligen Grundwassers zugrunde, so ist das aus der Lösung hinzukommende wasserlösliche SO_4^{2-} mit 8-20 ppm S im getrockneten Sediment enthalten. In den aus dem uferfiltratdurchströmten Aquiferbereich entnommenen Sedimentproben ist das bis zur Trocknung im Porenwasser gelöste SO_4^{2-} zu 3-6 ppm S enthalten. Obwohl der Wassergehalt in den Sedimentproben der ungesättigten Zone (MS 8: 7-8m Tiefe; MS 20: 3-4m; MS 14: 1-2m) wesentlich geringer ist, ist dort ebenfalls mit ca. 3-6 ppm S aus dem Perkolat zu rechnen, da dieses mehrere 100 mg SO_4^{2-}/l enthält.

Der aus den Lockergesteinen (< 2 mm) extrahierte Gesamtschwefel (S_t) läßt eine tiefenabhängige Zonierung erkennen und zeigt bei Darstellung der $\delta^{34}S$-Werte gegen die S_t-Gehalte des Sediments 3 deutlich voneinander unterscheidbare Gruppen.

1. Sulfidarmes bis -freies Sediment in der O_2- und NO_3^--haltigen Zone nahe des GW-Spiegels,
2. zunehmende Konzentrationen überwiegend sulfidischen Schwefels mit $\delta^{34}S$-Werten < –8 ‰ CDT im Hauptteil des Aquifers und
3. hohe Konzentrationen isotopisch relativ schwerer, zechsteinbeeinflußter Sulfide im obersten Tertiär und den untersten Metern des Quartärs.

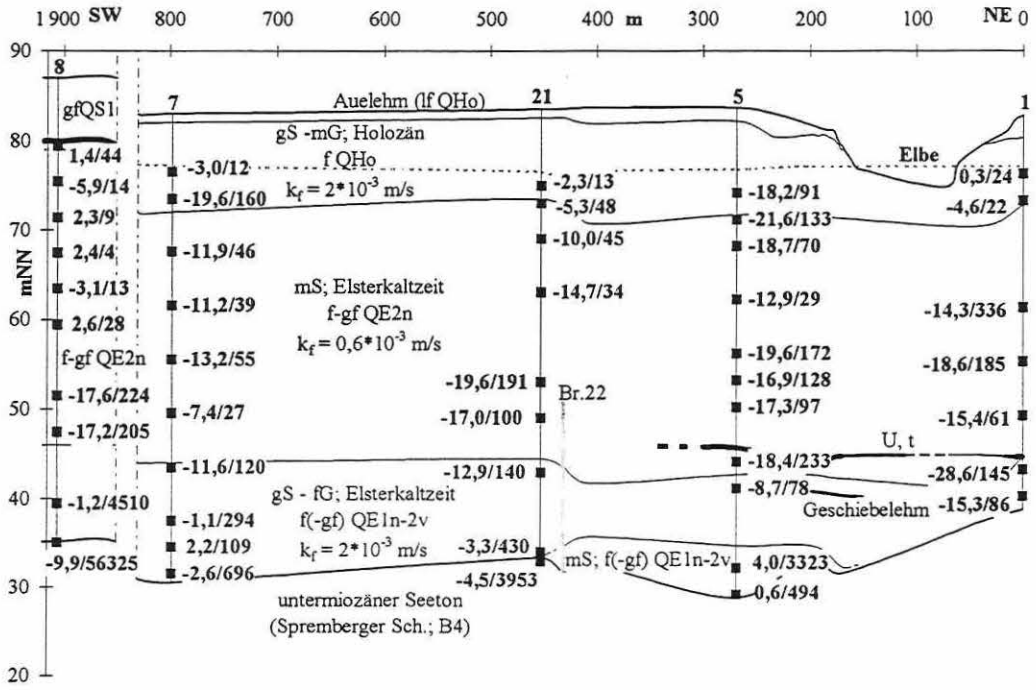


Abb. 5.1-1: δ^{34}S-Wert (‰ CDT) / **Konzentration** (mg S/kg Sediment = ppm) des aus dem Bohrklein (< 1 m Bohrstrecke, Fraktion < 2mm) extrahierten sedimentären Gesamtschwefels im Meßprofil Torgau-Ost I.

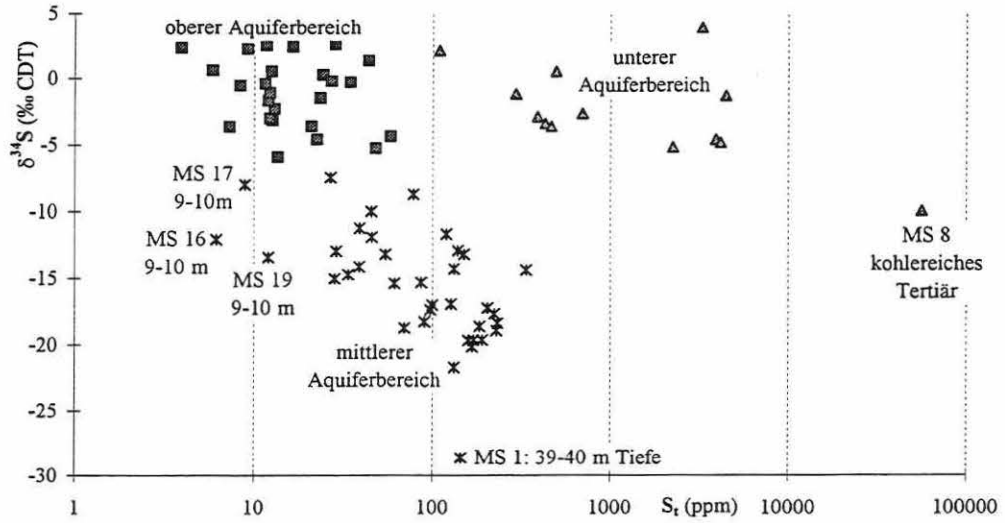


Abb. 5.1-2: δ^{34}S-Wert (‰ CDT) und Gesamtschwefelkonzentration (mg S/kg Sediment = ppm) in 3 Tiefenzonen des Meßprofil Torgau-Ost I.

Schwefel des oberen Aquiferbereichs

Die durch O_2 und NO_3^- in der ungesättigten Zone und im oberflächennahen GW herrschenden sulfidoxidierenden Milieubedingungen schaffen im oberen Aquiferbereich eine Zone mit

- S_t-Konzentrationen von 4 bis 60 ppm S und
- $\delta^{34}S$-Werten zwischen –7 und +4 ‰ CDT,

die darauf schließen lassen, daß dort – wie erwartet – hauptsächlich adsorbiertes SO_4^{2-} und organisch gebundener S aufgeschlossen wurde. Obwohl im nun uferfiltratbeeinflußten Aquiferraum NO_3^- in größere Tiefe vorstößt als im landseitigen GW, ist die Untergrenze dieser Zone zwischen Elbe und Fassung bislang nicht nach unten verschoben, da die anorganischen Sulfide in mittlerer Aquifertiefe noch nicht vollständig oxidiert sind.

Der Bedarf lebender Zellen in Pflanzen, Algen, Bakterien und Pilzen an assimiliertem S, der als Sulfid aus assimilatorischer SO_4^{2-}-Reduktion in S-Aminosäuren und andere für die Struktur und Physiologie der Organismen wichtige organische Moleküle eingebaut wird, beträgt etwa 1 % des C-Bedarfs (NIELSEN et al. 1991). Daher lassen sich bei einem durchschnittlichen TOC-Gehalt von 150 ppm im quartären Lockergestein (GRISCHEK, mündl. Mitt.) und einem S:C-Verhältnis ≤ 1:100 nur geringe S-Mengen aus den im Aquifer vorhandenen Organika extrahieren, wenn dort keine anorganischen Sulfide kristallisieren konnten.

Unmittelbar unter der teilweise kolmatierten Flußsohle und im angrenzenden Böschungsbereich (MS 13 und 14) sind offensichtlich relativ hohe Organikagehalte in der Aquifermatrix und daran gebundener S_{org} mit $\delta^{34}S$-Werten nahe 0 ‰ oder nur wenig darunter für S_t-Konzentrationen > 20 ppm verantwortlich. Die extreme S-Armut in größerer Entfernung zur Elbe führt dazu, daß bis zur Hälfte des dort extrahierten Gesamtschwefels aus dem bei der Trockung des Sediments zurückgebliebenen SO_4^{2-} der Porenlösung (Uferfiltrat, Perkolat oder GW) stammt, wenn man die Wassergehalte des Bohrkleins und die am jeweiligen Entnahmeort vorherrschende SO_4^{2-}-Konzentration zugrundelegt. In 15-20 m Tiefe der MS 8 kann dieser Anteil noch höher sein (Abb. 5.1-1). Zwischen den Extrakten aus der undurchwurzelten, ungesättigten Zone und dem aeroben bzw. NO_3^--haltigen gesättigten Bereich sind keine systematischen Konzentrations- und Signaturunterschiede erkennbar.

Tab. 5.1-1: Gehalte des sedimentären Gesamtschwefels und des nach der Trocknung zurückgebliebenen Anteils wasserlöslichen Sulfats aus dem jeweiligen Uferfiltrat bzw. Grundwasser anhand repräsentativer Beispiele.

Meßstelle	Bohrtiefe	Gesamtschwefel (ppm S)	wasserlösliches SO_4^{2-} (ppm S)
14	1-2 m	58,3	4 ± 1
	3,5-4,5 m	21,0	3,7 ± 0,5
	5,5-6,5 m	12,4	3,9 ± 0,5
17	9-10 m	8,9	2,4 ± 0,3
20	3-4 m	11,7	5 ± 2
	7-8 m	8,4	4 ± 1
	11-12 m	12,6	6 ± 1
21	8-9 m	13,2	6,5 ± 1
	10-11 m	48,2	9,8 ± 1,5

Auch wasserunlösliches, lange zuvor ohne wesentliche Isotopendiskriminierung an Mineraloberflächen adsorbiertes SO_4^{2-} vermag nicht den S_t-Gehalt im sulfidfreien bis -armen Aquiferbereich bedeutend anzuheben. Die Befunde in der oberen Zone zeigen, daß wasserlösliches und -unlösliches SO_4^{2-} im gesamten Aquifer nur wenige ppm des sedimentären Gesamtschwefels beisteuern können.

$\delta^{34}S$-Werte < –5 ‰ CDT im Übergangsbereich holozäner zu elstereiszeitlichen Sanden in der Aue können auf vereinzelte Überreste schweroxidierbarer, vor einem Milieuwechsel gebildeter anorganischer Sulfide zurückzuführen sein.

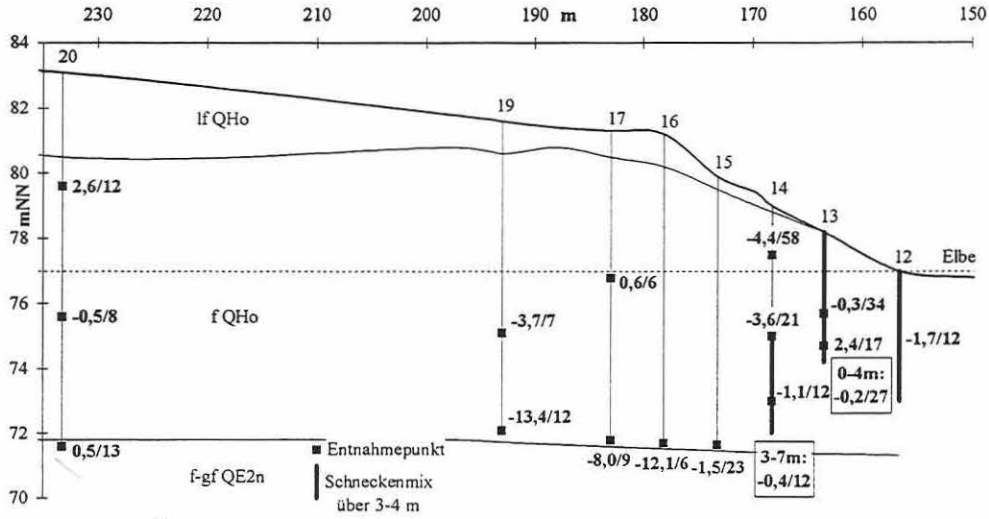


Abb. 5.1-3: $\delta^{34}S$-**Wert** (‰ CDT) / **Gesamtschwefelgehalt** (mg S/kg Sediment = ppm) des Bohrkleins ufernaher Entnahmepunkte (< 1 m Bohrstrecke) in sulfidoxidierendem Milieu. Schneckenmix der 3 Kolmationsmeßstellen repräsentiert Mischproben aus 3-4 m Bohrstrecke. Das ufernahe Infiltrationsmeßprofil wurde im Sep. 95 bei niedrigem Wasserstand abgeteuft.

Schwefel des mittleren Aquiferbereichs

In der durch

* S_t-Konzentrationen von 27 bis 336 ppm S und
* $\delta^{34}S$-Werten < –7 ‰ CDT

gekennzeichneten, den größten Mächtigkeitsbereich des Quartärs einnehmenden mittleren Aquifertiefe liegt der Schwefel überwiegend als RIS vor. Trotz geringer S_t-Gehalte (6-12 ppm) werden die in jeweils 9-10 m Tiefe der MS 16 bis 19 (am Übergang des Holozäns zu den elstereiszeitlichen Mittelsanden) gewonnenen Extrakte derselben S-Gruppe zugeordnet, da deren Signaturen vorwiegend auf Überreste anorganischer Sulfide hindeuten, die den stark oxidierenden Bedingungen im oberen Uferfiltrat bisher widerstanden haben. Bis in diese Tiefe haben auch schon vor Beginn der Trinkwasserförderung (seit 1985-87) Perkolat und bei steigendem Durchfluß infiltrierendes Elbewasser die Sulfidbildung im oberen und elbnahen Aquiferraum behindert, wie bei längerer Fassungsruhe zwischen Elbe und Fassung in Teufe 1 nachweisbares NO_3^- und sogar O_2 belegen. Unterhalb der Übergangszone gibt es nur in 33-

34 m Tiefe der MS 7 und 42-43 m Tiefe der MS 5 bei δ^{34}S-Werten von –7,4 und –8,7 ‰ CDT Hinweise auf signifikante Anteile nichtsulfidischer S-Verbindungen.

Während der von anorganischem Sulfid dominierte Aquiferbereich in der Elbaue in 10-15 m Tiefe beginnt, liegt diese Grenze bei MS 8 ca. 30 m tief. Nur in 11-12 m Tiefe der MS 8 weisen –5,9 ‰ CDT auf mögliche sulfidische Überreste in ehemals SO_4^{2-}-reduzierendem Milieu hin. Das fast völlige Verschwinden der Sulfide in der oberen Aquiferhälfte kann nur auf lang anhaltenden landwirtschaftlichen Einfluß, der westlich der Aue für hohe NO_3^--Konzentrationen bis in Teufe 3 verantwortlich ist (Abb. 5.2-4), zurückzuführen sein. In der Elbaue hingegen hat sandärmerer fruchbarer Auelehmboden, schon vor den seit Mitte der 80er Jahre geltenden Auflagen zur N-Düngung in Schutzzone III, das NO_3^- wesentlich wirksamer zurückgehalten. Die GW-Absenkungen im Nahbereich der Fassungen haben auf das hydraulische Regime westlich der Aue und somit auf den dortigen NO_3^--Eintrag keinen nennenswerten Einfluß.

Der sedimentäre Schwefel am MP I-1/4 stellt eine Ausnahme dar. Da eine starke $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung im dortigen GW auf rezente Methanogenese in organikareichen Mikrohabitaten des Zwischenstauers hindeutet (Kap. 7.1.2), ist das an gleicher Stelle aus sandigem Sediment unmittelbar unter den Schluffschichten gewonnene isotopisch leichteste Extrakt des Aquifers wahrscheinlich ein Hinweis darauf, daß durch weiter stattfindende Desulfurikation bei höheren SO_4^{2-}-Konzentrationen und niedrigeren δ^{34}S-Werten isotopisch leichtere Sulfide als vor Beginn der anthropogenen GW-Beeinflussung gebildet werden. Die Desulfurikation verläuft in diesem Fall nicht nach Gl. 5.1-1, sondern durch Oxidation reduzierten Kohlenstoffs:

$$CH_4 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2S + H_2O \qquad (5.1\text{-}4)$$

Die im restlichen Aquifer überwiegend vor Beginn der anthropogenen GW-Beeinflussung gefällten Sulfide können isotopisch schwerer sein, weil

- die Reduktion des wenigen im GW enthaltenen Sulfats im geschlossenen System mit geringerer Fraktionierung verbunden war und
- sich das höhere $^{34}S/^{32}S$-Verhältnis der präindustriellen S-Deposition (ca. 11 ‰ CDT, PICHLMAYER & BLOCHBERGER 1994) auf das SO_4^{2-} im neugebildeten GW übertrug und SO_4^{2-}-Reduktion im größten Teil des Aquifers zu weiterer ^{34}S-Anreicherung im Reaktanten führte.

Zudem ist die vorwiegend heterotrophe Desulfurikation nach Gl. 5.1-1 mit Fraktionierungen von nur $\varepsilon^{34}S_{H_2S\text{-}SO_4} = -15...-40$ ‰ verbunden (CLARK & FRITZ 1997). Bei einem anfänglichen Isotopenverhältnis von ca. 11 ‰ CDT und nur geringfügiger weiterer $^{34}S_{SO4}$-Anreicherung in der Elbtalwanne, da die Desulfurikation im Quartär des Torgauer Raumes mit Halbwertszeiten von mindestens mehreren Jahrhunderten abläuft, betrug die Fraktionierung zur Bildung von Sulfiden mit meist –15...–20 ‰ CDT typischerweise $\varepsilon^{34}S_{H_2S\text{-}SO_4} \approx -25...-30$ ‰ .

Bei –28,6 ‰ CDT im überwiegend anorganisch-sulfidischen S_t unter den Schluffschichten muß die rezente Desulfurikation nach Gl. 5.1-4 wesentlich stärkerer Fraktionierung unterliegen als die heterotrophe SO_4^{2-}-Reduktion nach Gl. 5.1-1, da wahrscheinlich ein erheblicher RIS-Anteil

unter dem Zwischenstauer noch aus Zeiten anthropogen kaum beeinflußter GW-Beschaffenheit stammt. Möglicherweise ist diese ebenso hoch wie bei anorganischer SO_4^{2-}-Reduktion unter geothermalen Bedingungen, wonach $\varepsilon^{34}S_{H_2S-SO_4} = -76$ ‰ bei 10°C beträgt, wenn man die Fraktionierungs-Temperatur-Beziehung von SAKAI (1968) zugrundelegt. Trifft dies zu und geht man bei den älteren, vorwiegend durch heterotrophe Desulfurikation gebildeten Sulfiden von den in mittlerer Aquifertiefe typischen –15...–20 ‰ CDT aus, so stammen ca. 20 ± 5 % der sedimentären Sulfide in Position I-1/4 aus Reduktion nach Gl. 5.1-4.
Aufgrund geringer Desulfurikationsrate, die Vorraussetzung für eine hohe Fraktionierung ist, sind weder SO_4^{2-}-Konzentrationsrückgänge und ^{34}S-Anreicherungen noch eine Zunahme isotopisch leichten DIC´s in I-1/4 erkennbar.

Schwefel des unteren Aquiferbereichs

Mit erneut sprunghaft ansteigenden S_t-Konzentrationen (zwischen 100 und mehreren 1000 ppm) und ähnlichen $\delta^{34}S$-Werten wie in der oberen Aquiferzone, macht sich im tiefsten Quartär und in den Spremberger Schichten (Proben aus MS 8 und 21) der Einfluß eines an die Aquiferbasis aufsteigenden Sulfats bemerkbar, dessen Konzentration in der aufsteigenden Lösung höher sein muß als im anthropogen unbeeinflußten GW des quartären Aquifers. Wäre die ^{34}S-Anreicherung allein auf weitgehende Reduktion des bei der GW-Neubildung eingetragenen Sulfats zurückzuführen, dürften die S_t-Gehalte nahe der Quartärbasis nicht höher sein als darüber. Hingegen sind im Tertiär naturgemäß höhere Sulfidgehalte möglich, da die feinkörnigen limnischen Sedimente eine wesentlich langsamere Sedimentation widerspiegeln und daher organikareicher sind sowie eine höhere Porosität und spezifische Oberfläche zur Sulfidbildung anbieten als die quartären Sande. An der Tertiäroberfläche der MS 8 erbrachte ein Schluff-Braunkohle-Gemisch, vorwiegend durch an Organika assoziertes Pyrit, über 5,6 Gew.-% S.
Die hohen Konzentrationen isotopisch schwerer anorganischer Sulfide lassen sich auf keine andere SO_4^{2-}-Quelle als das lokal begrenzte Zechsteinvorkommen des Mühlberger Grabens zurückführen. Das diffus und extrem langsam durch das organikareiche Tertiär aufsteigende SO_4^{2-} kann dort in erheblichem Maße reduziert und an ^{34}S angereichert werden, so daß bis zur Quartärbasis – selbst bei gleicher Fraktionierung wie in mittlerer Quartärtiefe – isotopisch relativ schweres Sulfid gebildet und meist kurz darauf als Metallsulfid gefällt werden kann.
Da in der Elbtalwanne im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mockritz unmittelbar nördlich von Torgau, infolge völliger Abtragung des Deckgebirges, permokarbone Rhyolithe und kristallines Grundgebirge das diskordant Liegende des Tertiärs bilden und somit kein SO_4^{2-}-reiches Tiefenwasser aufsteigen kann, werden dort vorgesehene S_t-Extraktionen wahrscheinlich keine hohen Konzentrationen isotopisch schwerer Sulfide an der Quartärbasis ergeben. Damit würde der ursächliche Zusammenhang zwischen Auftreten dieses Phänomens und dem Zechsteinvorkommen in Torgau-Ost bestätigt.
Der Kontakt sulfidreicher Sedimente mit Säuren (bromhaltige Salpetersäure, Salzsäure oder Königswasser) führt zu an der Becherwand deutlich spürbarer exothermer Reaktion und in tertiären Proben, sogar bei Kontakt mit verdünnter Säure, zu starker Aufschäumung. Diese

Eigenschaft führt bei Säuretests mit verdünnter HCl im Gelände nicht selten zu Fehlinterpretationen bezüglich vermeintlicher Carbonatgehalte in feinkörnigen limnischen Sedimenten.

5.1.3 Vergleiche zu anderen Extraktionsverfahren

Wider erwarten lassen weder die ermittelten S_t-Konzentrationen noch $\delta^{34}S$-Werte eine Korrelation mit den durch Siebanalysen nach BEYER berechneten, zwischen 10^{-4} und 10^{-2} m/s schwankenden k_f-Werten der quartären Sedimente oder anderen Korngrößenparametern erkennen. Auch Abtrennungen der Grobsandfraktion > 1 mm an einigen Proben der MS 21 ergaben nicht die erwartete Konzentrationszunahme sedimentären Schwefels. Weder Signatur noch Konzentration des S_t werden durch Korngrößen < 1 mm und < 2 mm bei gleichem Säureaufschluß wesentlich verändert oder systematisch in eine bestimmte Richtung gelenkt.
Zwischen Konzentration und Signatur des S_t im Quartär und den stellenweise am selben Bohrklein ermittelten C_{org}-Gehalten (100-500 ppm, im Durchschnitt 150 ppm, GRISCHEK unveröff.) besteht kein signifikanter Zusammenhang, d.h. die zonalen, tiefenabhängigen S_t-Charakteristika stehen in keiner Beziehung zur C_{org}-Verteilung.

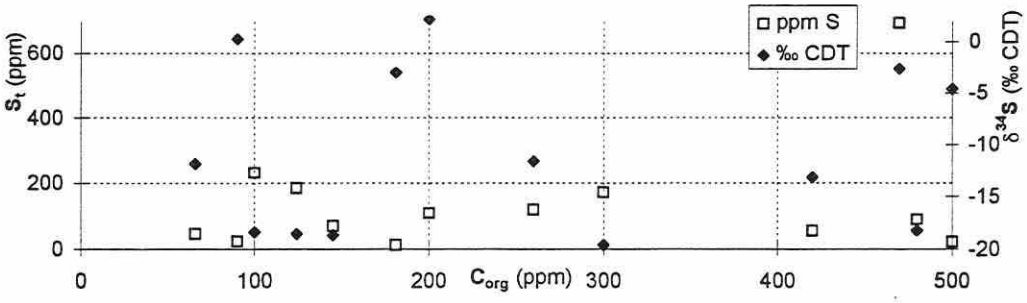


Abb. 5.1-4: Konzentration (in ppm S) und $\delta^{34}S$-Wert (‰ CDT) des Gesamtschwefels S_t im Quartär ohne erkennbare Abhängigkeit von den zugehörigen C_{org}-Gehalten (ppm C) der Sedimentproben (Fraktion < 2 mm).

Hauptursache der geringen Abhängigkeit des sedimentären S-Gehalts von Korngröße und C_{org}-Gehalt ist wahrscheinlich die selbst innerhalb gleicher quartärer Horizonte extrem inhomogene Verteilung des C_{org} und dessen teilweise Mineralisation nachdem die Sulfide bevorzugt in dessen Nähe kristallisierten. Doppelbestimmungen der C_{org}-Gehalte zeigen infolge geringer Einwaage noch deutlicher als die S-Extrakte, daß das Bohrklein nicht völlig homogenisierbar ist.

S_t-Extraktionen mittels Königswasser ergaben an 4 quartären Proben der MS 21 nahezu vergleichbare Resultate zu den weniger aggressiven Säureaufschlüssen mit bromhaltiger HNO_3 und HCl und lassen auf gleiche Eignung beider Verfahren zur S-Gewinnung schließen (Tab. 5.1-1). Die an der Färbung erkennbare und durch S-Gehaltbestimmungen bestätigte Reinheit der $BaSO_4$-Fällungen zeigt, daß in beiden Fällen keine nennenswerten Mengen

anderer schwerlöslicher Verbindungen (z.B. Chlorate, Eisen(hydro)oxide etc.) – durch die S_t-Gehaltsbestimmungen und Isotopenanalysen beeinträchtigt werden könnten – mitgefällt wurden. Nur $BaSO_4$ aus dem Königswasser-Aufschluß des tertiären Seetons wies 10-20 Gew.-% Verunreinigungen auf, die eine entsprechende Korrektur des S_t-Gehaltes auf ca. 4200 ppm notwendig machten. Die $\delta^{34}S$-Werte zwischen den Extrakten scheinen fast ebenso gut vergleichbar zu sein wie Doppelextrakte aus Säureaufschlüssen, deren $\delta^{34}S$-Werte um durchschnittlich 0,3 ‰ (1σ) streuen (n = 8). Bei letzterem Verfahren ist somit kaum eine Verfälschung der $\delta^{34}S$-Werte durch unvollständige S-Extraktion zu befürchten.
Aus denselben Sedimentproben der MS 21 wurde mit unangesäuertem und erhitztem Reinstwasser der leicht mobilisierbare S_t-Anteil extrahiert, der in allen 5 Proben überraschenderweise isotopisch wesentlich schwerer ist als der überwiegend sulfidische S_t und das durch Sulfidoxidation freigesetzte sekundäre SO_4^{2-} im brunnennahen GW und Uferfiltrat des Meßprofil I. Die Erhitzung sollte die Gewinnung jenes Schwefels beschleunigen, für dessen Mobilisation dem GW im veränderten Milieu mehr Zeit zur Verfügung steht, setzte jedoch offensichtlich einen hohen Anteil isotopisch schweren Schwefels anderer Herkunft frei. Da wasserlösliches und -unlösliches adsorbiertes SO_4^{2-} nur wenige ppm zum S-Extrakt beitragen können, scheint nur organisch gebundener S dafür in Frage zu kommen, obwohl dieser noch schwerer oxidierbar sein sollte als sulfidischer S.

Tab. 5.1-2: S_t-Gehalte und $\delta^{34}S$-Werte des durch Säureaufschluß (mit HNO_3+Br_2, HCl) an Bohrklein unterschiedlicher Siebkorngröße (< 1 mm, < 2 mm) sowie durch Königswasser und Reinstwasser an Bohrklein < 2 mm der MS 21 extrahierten Schwefels. Tertiärer Seeton (B4) aus 50,2-50,3 m Tiefe enthält keine durch Siebung differenzierbare Korngrößen.

Extraktionsmittel Siebkorngröße	HNO_3+Br_2, HCl < 1 mm		HNO_3+Br_2, HCl < 2 mm		Königswasser < 2 mm		Reinstwasser < 2 mm	
Bohrtiefe MS I-21	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	S_t (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	S_t (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	S_t (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	S (ppm)
20-21 m	–14,1	39	–14,7	34	–15,0	28	–6,9	15
30-31 m	–20,1	168	–19,6	191	–18,9	230	–9,1	36
40-41 m	–14,2	133	–12,9	140	–13,2	152	–8,1	45
49-50 m	–2,9	388	–3,3	430	–3,6	466	–5,4	121
50,2-50,3 m			–4,5	3953	–4,8	~ 4200	1,5	291

5.2. Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels in Fassungsnähe

5.2.1 Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation im Uferfiltrat des Meßprofil I

Im von Perkolat unbeeinflußten Uferfiltrat von Torgau-Ost I (Teufen 2 und 3 sowie MP I-6/4; Abb. 5.2-1) zeigen sich deutlich höhere SO_4^{2-}-Konzentrationen (meist >100 mg/l bzw. 1 mmol/l) als in der Elbe (84 ± 11 mg/l = 0,88 mmol/l). Die entlang der Fließstrecke des Uferfiltrats mit zunehmender Tiefe und Annäherung an Br. 22 steigende SO_4^{2-}-Konzentration kann aufgrund des damit verbundenen $\delta^{34}S$-Rückgangs auf die Oxidation reduzierten anorganischen Schwefels (RIS) im Porenraum des Aquifers zurückgeführt werden. Bei den

Sulfiden im nun vom Uferfiltrat durchflossenen Aquiferbereich handelt es sich um feindispers verteilte sekundäre Bildungen, die vor Inbetriebnahme der Fassungsanlagen (1985-87) in SO_4^{2-}-reduzierendem Milieu in situ gebildet wurden.
Zunächst bleiben Konzentration und Isotopenverhältnis des aus der Elbe kommenden Sulfats während der Passage durch die Kolmationszone – im Gegensatz zu DIC und NO_3^- – nahezu unverändert. Der SO_4^{2-}-Konzentrationsanstieg in I-5/1 und -6/1 wird lediglich durch Einträge aus der ungesättigten Zone hervorgerufen, deren $\delta^{34}S$-Wert im Meßprofil I wenige Promille niedriger als das Elbe-SO_4^{2-} ist (Kap. 4.4.2). Nur in I-6/2 vermischen sich diese SO_4^{2-}-Einträge mit sekundärem SO_4^{2-} aus der Sulfidoxidation. Besser als ^{34}S dokumentieren dort die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte den Einfluß der ungesättigten Zone (Kap. 4.4.1).

Die Isotopenverhältnisse und Konzentrationen des Sulfats zeigen, daß die Sulfidoxidation über der Teufe 2 einsetzt – wo durch die Trinkwasserförderung nur schweroxidierbare Sulfide zurückgeblieben sein dürften – und der überwiegende Teil des isotopisch leichten sekundären Sulfats aus der Zone zwischen 2. und 3. Filtertiefe stammt, in der gleichzeitig Restnitrat abgebaut wird. Mit Annäherung an die Fassung stößt das Restnitrat tiefer in den Aquifer vor und gelangt im Zentrum des Absenktrichters durch rasche vertikale Strömung sogar bis in den Brunnen.

Da unterhalb der Teufe 1 O_2-Freiheit herrscht, kann die Sulfidoxidation im wesentlichen auf autotrophe Denitrifikation, entsprechend folgender vereinfachter Reaktionsgleichung, zurückgeführt werden (BÖTTCHER et al. 1992):

$$5\ FeS_2 + 14\ NO_3^- + 4\ H^+ \rightarrow 5\ Fe^{2+} + 10\ SO_4^{2-} + 7\ N_2 + 2\ H_2O \quad (5.2\text{-}1)$$

In der Anfangsphase – nach Einstellung des oxidierenden Milieus – werden die im Vergleich zu den Disulfiden gering konzentrierten, leichter oxidierbaren Monosulfide bevorzugt umgesetzt und können daher zunächst einen überproportionalen Anteil sekundären Sulfats bilden.
Legt man Gl. 5.2-1 zugrunde, findet zwischen elbnahem Uferfiltrat und den nachfolgenden Meßpunkten I-5/2, -6/3 und -6/4 eine mit dem NO_3^--Abbau stöchiometrisch annähernd übereinstimmende bis leicht exzessive SO_4^{2-}-Zunahme statt. Der reaktionsträge C_{org} leistet somit keinen nennenswerten e^--Beitrag. Anhand des $^{13}C_{DIC}$ kann dies nicht überprüft werden, da auch bei völliger Reduktion des Restnitrates durch C_{org} zu wenig isotopisch leichtes DIC gebildet würde. Die Betrachtung der Verhältnisse in den Kolmationsmeßstellen oder I-4/1 als Ausgangszusammensetzung erweist sich als günstig, weil die unter raschem C_{org}-Umsatz ablaufenden heterotrophen Abbauprozesse der Kolmationszone dort größtenteils abgeschlossen sind und Einflüsse aus der ungesättigten Zone nicht oder nur selten nachgewiesen werden können (Kap. 4.4.2). Hingegen kann die Beschaffenheit in I-5/1, -6/1 oder -6/2 wegen des dort herrschenden Sickerwassereinflusses nicht als Ausgangszusammensetzung betrachtet werden.

Die trotz nachweisbarer Sulfidoxidation sehr geringen Gesamteisenkonzentrationen in Teufe 2 und I-6/3 zeigen, daß das nach Gl. 5.2-1 freigesetzte Fe(II) fast vollständig wieder ausfällt. Offensichtlich ist es wegen des in dieser Zone noch vorhandenen Nitrates, in einen weiteren

Denitrifikationsprozeß involviert, der stöchiometrische Betrachtungen zur vorherigen Sulfidoxidation anhand des gelösten, überwiegend zweiwertigen Eisens unmöglich macht:

$$5\ Fe^{2+} + NO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + \tfrac{1}{2}\ N_2 + 3\ H_2O \qquad (5.2\text{-}2)$$

Gl. 5.2-1 und -2 können durch autochthone *Thiobacilli*, die ihre Energie chemolithoautotroph durch Sulfid- und Fe(II)-Oxidation gewinnen, beschleunigt werden. Treffen bisherige Hinweise zu, wonach die anorganische Pyritoxidation durch NO_3^- im anoxischen Milieu nicht möglich zu sein scheint (APPELO & POSTMA 1996, 275), müssen die Reaktionen – wenn sie sich nicht auf Monosulfide beschränken sollen – zwangsläufig mikrobiell katalysiert werden, z.B. die Sulfidoxidation durch *Thiobacillus denitrificans* und die nachfolgende Fe(II)-Oxidation durch *Gallionella ferruginea* (Gouy et al. 1984, BÖTTCHER et al. 1992). Das fast völlige Fehlen von Fe(II) im NO_3^--haltigen Uferfiltrat läßt auf bevorzugte Reaktion des NO_3^- mit Fe(II) schließen. Diese Reaktion ist thermodynamisch wesentlich ungünstiger als die Oxidation der vorhandenen Sulfide (Tab. 5.4-2), erfordert jedoch eine geringere Aktivierungsenergie.

Anders als die Sulfidoxidation durch atmosphärischen O_2 (wie z.B. im Braunkohlebergbau) ist die Denitrifikation nach Gl. 5.2-1 mit einem pH-Anstieg verbunden, d.h. dort kommt es zu keiner Sulfidacidität. Erst wenn das nach Gl. 5.2-2 gebildete, bei neutralem pH geringlösliche Fe(III) vorwiegend als Goethit (FeOOH) oder amorphes Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$) ausfällt, reguliert sich der pH (BÖTTCHER et al. 1992; WISOTZKY 1994; SIGG & STUMM 1996):

$$5\ Fe^{3+} + 10\ H_2O \rightarrow 5\ FeOOH + 15\ H^+ \qquad (5.2\text{-}3\ a)$$

oder

$$5\ Fe^{3+} + 15\ H_2O \rightarrow 5\ Fe(OH)_3 + 15\ H^+ \qquad (5.2\text{-}3\ b)$$

Diese Eisenacidität müßte in der Gesamtreaktion schließlich zum pH-Rückgang führen (Gl. 5.2-4 und -5). Ausgehend von Goethit als Bildungsprodukt der Fe(III)-Fällung, lassen sich Fe(II)-Oxidation und -Fällung wie folgt zusammenfassen:

$$5\ Fe^{2+} + NO_3^- + 7\ H_2O \rightarrow 5\ FeOOH + \tfrac{1}{2}\ N_2 + 9\ H^+ \qquad (5.2\text{-}4)$$

Da die obigen Reaktionen (Gl. 5.2-1, -2 und -3a) offensichtlich unmittelbar aufeinanderfolgen, lassen sich autotrophe Denitrifikation und nachfolgende Eisenoxidation und -fällung (wieder ausgehend von Goethit als Fällungsprodukt), zu folgender Gesamtreaktion zusammenfassen:

$$FeS_2 + 3\ NO_3^- + H_2O \rightarrow FeOOH + 2\ SO_4^{2-} + \tfrac{3}{2}\ N_2 + H^+ \qquad (5.2\text{-}5)$$

Nach den stöchiometrischen Verhältnissen dieser Gesamtreaktion, bewirkt die SO_4^{2-}-Zunahme um etwa 0,3 mmol/l zwischen Elbe und Teufe 3 in Torgau-Ost I eine nur etwa 10 % der Säurekapazität des Uferfiltrats entsprechende Protonenfreisetzung, d.h. allein das im Wasser enthaltene HCO_3^- reicht zur Pufferung völlig aus.
Eine weitere NO_3^--Reduktion entsprechend folgender Gesamtreaktion

$$8\ FeS_2 + 15\ NO_3^- + 35\ H_2O \rightarrow 8\ FeOOH + 16\ SO_4^{2-} + 15\ NH_4^+ + 2\ H^+ \qquad (5.2\text{-}6)$$

ist von untergeordneter Bedeutung, da sich in den NO_3^--freien MP I-5/3 und -6/4 nur ca. 10 % des ursprünglich in Teufe 1 vorhandenen NO_3^--Stickstoffs als NH_4^+ wiederfinden.

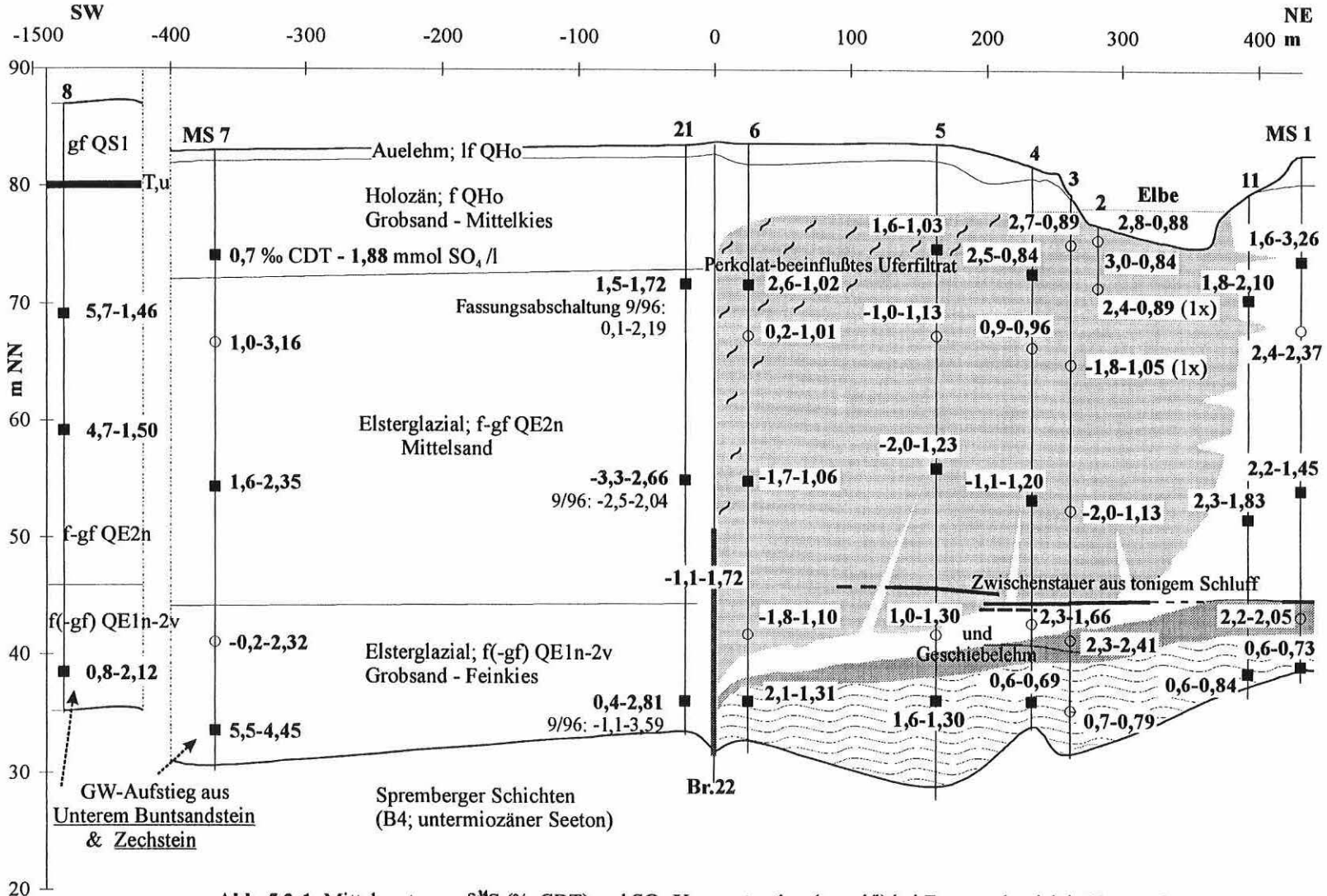


Abb. 5.2-1: Mittelwerte von $\delta^{34}S$ (‰ CDT) und **SO_4-Konzentration** (mmol/l) bei Fassungsbetrieb in Torgau-Ost I.

Der SO_4^{2-}-Konzentrationsanstieg und gleichzeitig damit verbundene $\delta^{34}S$-Rückgang im Uferfiltrat korrespondieren gut miteinander, wenn man für die überwiegend an Eisen gebundenen Sulfide und das ohne wesentliche Isotopenfraktionierung daraus hervorgehende sekundäre SO_4^{2-} die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse des aus dem mittleren Aquiferbereich extrahierten sedimentären Gesamtschwefels (–15 bis –20 ‰ CDT) zugrundelegt.

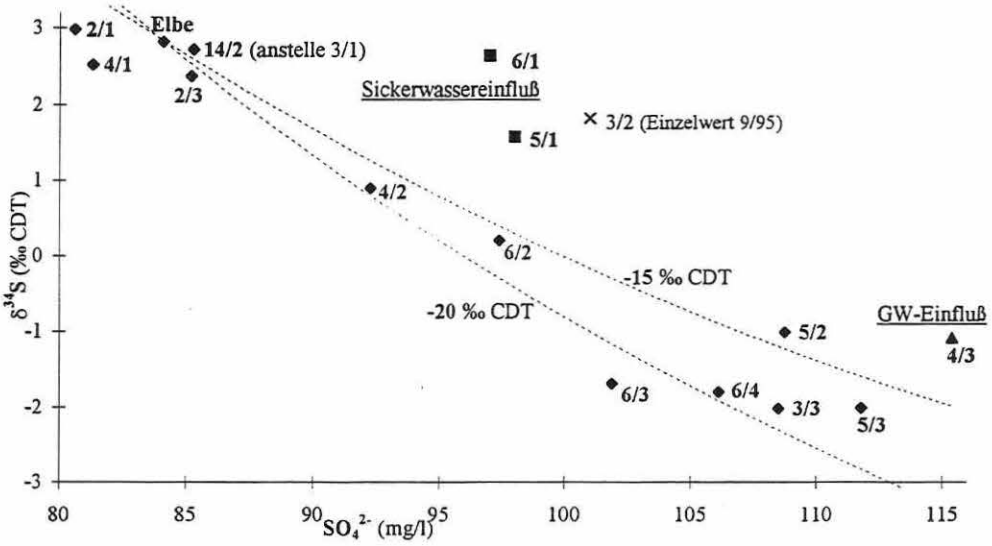


Abb. 5.2-2: Mittelwerte der Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte des Uferfiltrats in Torgau-Ost I verglichen mit einem zu erwarteten $\delta^{34}S$-Rückgang bei Zumischung von sekundärem SO_4^{2-} mit -15 bzw. -20 ‰ CDT.

Reste älteren Uferfiltrats oder jegliche Form von Remobilisation adsorbierten Elbe-Sulfats, das vor den Industriestillegungen Anfang der 90er Jahre in etwas höherer Konzentration infiltrierte, scheiden als Ursache des SO_4^{2-}-Konzentrationsanstiegs im Uferfiltrat aus. Weitere nichtsulfidische, isotopisch schwerere S-Verbindungen kommen ebensowenig als SO_4^{2-}-Quellen in Frage und spielen im gesamten känozoischen Lockergestein weder bei Umsetzungsprozessen im Aquifer noch bei naßchemischen Extraktionen des sedimentären Gesamtschwefels eine nennenswerte Rolle, da

- Gips, Anhydrit, Baryt oder sonstigen Sulfatminerale im känozoischen Lockergestein vollkommen fehlen und
- bei einem durchschnittlichen TOC-Gehalt von 150 ppm im quartären Lockergestein und einem S:C-Verhältnis < 1:100 (NIELSEN et al. 1991) in den überwiegend schwer abbaubaren sedimentären und gelösten Organika, eine mögliche S_{org}-Oxidation in der gesättigten Zone vernachlässigt werden kann.

Einfluß rechtselbischen Grundwassers auf das Uferfiltrat der Teufe 3

Ähnlich wie im sickerwasserbeeinflußten Uferfiltrat der Teufe 1, sind die δ^{34}S-Werte in I-4/3 und manchmal auch in I-5/3 höher als eine SO_4^{2-}-Zunahme durch Sulfidoxidation erwarten ließe (Abb. 5.2-2). Dort wird bis zu 30 % der Konzentrationszunahme durch SO_4^{2-}-Reste aus zeitweise exfiltrierendem, SO_4^{2-}-reichen rechtselbischen GW der Teufe 4 verursacht, was zu weiteren Schwankungen der Isotopenverhältnisse im tiefen Uferfiltrat führt. Diese Zumischung konnte in I-3/3 nicht nachgewiesen werden, da dort bei nur 2 Messungen der Einfluß rechtselbischen Grundwassers – mit hohen Gehalten isotopisch schwereren Sulfats – jeweils so gering war, daß der SO_4^{2-}-Konzentrationsanstieg mit der bei Sulfidoxidation zu erwartenden ^{34}S-Abreicherung verbunden war.

Temporäre Zumischungen rechtselbischen Grundwassers der Teufe 4 in den uferfiltrat-beeinflußten Aquiferraum der Teufe 3 sind bei Umschlägen von infiltrierenden zu exfiltrierenden Stömungsverhältnissen nach Fassungsabschaltungen dokumentiert, wenn das unter dem Zwischenstauer zur Fassung fließende, rechtselbische GW aufgrund von Druckpotentialverschiebungen der Elbe zuströmt (Kap. 4.3.2). Möglicherweise können auch rascher fallende Elbewasserstände – trotz Fassungsbetrieb – den Aufstieg von GW der Teufe 4 nach Teufe 3 oder kurzzeitige Zumischungen rechtselbischen Grundwassers über dem Zwischenstauer herbeiführen. Wenn bei Routinebetrieb der Förderbrunnen wieder Uferfiltrat in den Aquifer zwischen Elbe und Fassung vordringt, kann ein fortschreitend geringer werdender, SO_4^{2-}-reicher GW-Anteil in Mikroporenräumen zurückbleiben oder sogar an Mineraloberflächen sorbieren. Im Gegensatz zum SO_4^{2-} läßt das DIC keinen GW-Rest erkennen, da sich die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte in Teufe 4 und im Uferfiltrat kaum voneinander unterscheiden.

Neben den GW-Resten in Teufe 3 und Perkolateinflüssen auf das obere Uferfiltrat wurden zwischen Elbe und Fassung VI während des Untersuchungszeitraumes (1995-97) keine weiteren, durch $^{34}S_{SO4}$ oder $^{13}C_{DIC}$ detektierbaren äußeren Zumischungen bei Fassungsbetrieb festgestellt.

5.2.2 Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation im landseitigen Zustrom des Meßprofil I

Noch stärker als das Uferfiltrat wird das brunnennahe landseitige GW in I-21/3 durch Sulfidoxidation beeinflußt. Die zeitlich stark varriierende, hohe Konzentration isotopisch leichten Sulfats weist dort – wie im Uferfiltrat – auf durch NO_3^--Eintrag ausgelöste Sulfidoxidation in einem vor Beginn der Trinkwasserförderung SO_4^{2-}-reduzierenden Milieu hin. Eine partielle Mitbeteiligung gelösten Sauerstoffs an der Sulfidoxidation im Anstrom ist unwahrscheinlich, da O_2 in der Regel schon in den obersten Metern der gesättigten Zone komplett abgebaut wird.

Die Druckpotentialverteilungen im vertikalebenen GW-Strömungsmodell (NESTLER et al. 1998, 42) sowie jahreszeitliche und vom Fassungsbetrieb abhängige Temperaturschwankungen in I-21/3 lassen darin auf den Zustrom oberflächennahen, fast in der Profilebene zwischen I-7/1

und -21/1 fließenden Grundwassers schließen, das bereits mit starker Vertikalkomponente in den Absenktrichter des nur 21 m entfernten Br. 22 strömt. Da das Gebiet zwischen Fassung VI und dem unmittelbar hinter MS I-7 folgenden Deich relativ einheitlich und mit besonderen Auflagen für die Mineraldüngerapplikation bewirtschaftet wird, sind keine größeren lateralen Inhomogenitäten bezüglich Konzentration und Isotopenverhältnis des Sulfats im oberflächennahen GW zu erwarten. Die Analysen in I-7/1 und -21/1 stützen diese Annahme. Ausgeprägte Beschaffenheitsunterschiede treten in erster Linie in der vertikalen Abfolge der 5 Filtertiefen, d.h. in Grundwässern aus unterschiedlichen Neubildungsgebieten auf (vgl. MS I-7 in Abb. 5.2-1). Daher können die mittleren SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte in I-7/1 und -21/1 näherungsweise als Anfangszusammensetzung für einfache Zwei-Komponenten-Mischungsrechnungen analog zu Gl. 4.4-1 herangezogen werden, wobei wiederum der Volumenanteil $p_1 = 1$ ist, da das SO_4^{2-} auf dem Fließweg nach I-21/3 durch Sulfidoxidation zugemischt wird ohne den Wasserkörper zu verdrängen.

Tab. 5.2-1: Mittelwerte und Streuungen der Einzelwerte (1σ) aus 3 Beprobungen bei Fassungsbetrieb.

Meßpunkt	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	SO_4^{2-} (mg/l)
7/1	0,7 ± 0,5	181 ± 22
21/1	1,5 ± 0,7	166 ± 66
21/3	-3,3 ± 1,1	256 ± 92

Oberflächliche SO_4^{2-}-Einträge, z.B. durch Mineraldünger, brauchen nicht in der Mischungsrechnung berücksichtigt zu werden, da diese in I-7/1, -21/1 und -21/3 in etwa gleicher Konzentration enthalten sein sollten.

Werden die Mischungsrechnungen mit Einzelmeßwerten der SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte durchgeführt, so resultieren daraus infolge zeitlicher Schwankungen kaum aussagekräftige, sehr stark variierende $\delta^{34}S$-Werte für das sekundäre SO_4^{2-} in I-21/3. Dabei ist es gleichgültig, ob gleichzeitige oder – entsprechend der vierteljährlichen isotopischen Messungen – zeitlich versetzte Meßwerte, z.B. von I-7/1 im April und von I-21/3 im Juli, herangezogen werden. Die Eliminierung des durch zeitliche Variationen im GW verursachten Fehlers durch Ermittlung und Berücksichtigung der Fließzeit zwischen den oberen Meßpunkten und I-21/3 hätte unverhältnismäßig aufwendige Zeitreihenuntersuchungen erfordert. Doch gelingt bereits eine hinreichende Fehlersenkung, wenn die Mittelwerte aus den jeweiligen Meßpunkten zur Berechnung der Mischungsanteile herangezogen werden. Daraus ergeben sich, mit I-7/1 bzw. -21/1 als Ausgangszusammensetzung, $\delta^{34}S$-Werte von –16 bzw. –15 ‰ CDT für das sekundäre SO_4^{2-}.

Werden statt der Mittelwerte aus 4 isotopischen Beprobungen die Ergebnisse langjähriger Zeitreihenynalysen als mittlere SO_4^{2-}-Konzentrationen herangezogen, so bewegen sich die $\delta^{34}S$-Werte des sekundären Sulfats ebenso zwischen –17 und –15 ‰ CDT. Bleiben darüberhinaus die Meßwerte von Sep. und Dez. 96 in I-21/3 unberücksichtigt, weil zu diesen Zeitpunkten veränderte Bedingungen durch Aus- und Nachwirkungen einer

Fassungsabschaltung (6.9 - 19.11.96) herrschten, so sinkt der berechnete $\delta^{34}S$-Wert – wieder ausgehend von Anfangszusammensetzungen wie in I-7/1 oder -21/1 – auf jeweils –20 ‰ CDT.

Diese Resultate zwischen –15 und –20 ‰ CDT stimmen bestens mit den aus dem Uferfiltrat und den naßchemischen S_t-Extraktionen abgeleiteten Isotopenverhältnissen überein und bestätigen die ausschließlich sulfidische Herkunft des den Konzentrationsanstieg verursachenden sekundären Sulfats in I-21/3. Darüberhinaus stützen die Ergebnisse die bereits aus Druckpotentialverteilungen und Temperaturschwankungen gezogene Schlußfolgerung, daß in den Absenktrichter des Br. 22 hinabfließendes, oberflächennahes GW durch I-21/3 strömt. Eine mehr oder weniger horizontale Anströmung von I-21/3 kann ausgeschlossen werden, da die unterhalb der Teufe 1 verfilterten Meßpunkte der MS I-7 keinesfalls als Anfangszusammensetzung in Betracht kommen.

Die Fassungsabschaltung (6.9.-19.11.96) bewirkte in I-21/3 SO_4^{2-}-Abnahme und $\delta^{34}S$-Anstieg in den Proben vom 23.9. und 16.12.96 (Abb. 5.2-3). Letztere zeigt, daß trotz einmonatigen Fassungsbetriebes noch lange nicht der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, d.h. daß über Wochen und Monate hinweg noch Restporenwasser vorliegt und/oder SO_4^{2-}-Retardation durch Ad- und Desorption stattfindet – ähnlich wie im zeitweise von GW beeinflußten Uferfiltrat in Teufe 3 beider Meßprofile.
Die Anordnung der Meßwerte in Abb. 5.2-3 täuscht ein einfaches Zwei-Komponenten-Mischsystem vor. Doch lassen Mischungsrechnungen anhand der Beschaffenheitsänderungen nach Fassungsabschaltung keine Rückschlüsse auf die Signatur des sekundären Sulfats zu, da das GW in I-21/3 daraufhin nicht die Anfangszusammensetzung des oberflächennahen Grundwassers zwischen I-7/1 und -21/1 annimmt, sondern von GW mittlerer Aquifertiefe aus S bis SW angeströmt wird. Dieses sollte bei horizontalem Zustrom ähnlich beschaffen sein wie in I-7/3. Das die Ergebnisse von 9/96 und 12/96 auf ein etwas geringer mineralisiertes GW mit isotopisch leichterem SO_4^{2-} als in I-7/3 hinweisen, könnte wiederum auf die Retardation des Sulfats und/oder Inhomogenitäten zurückzuführen sein.

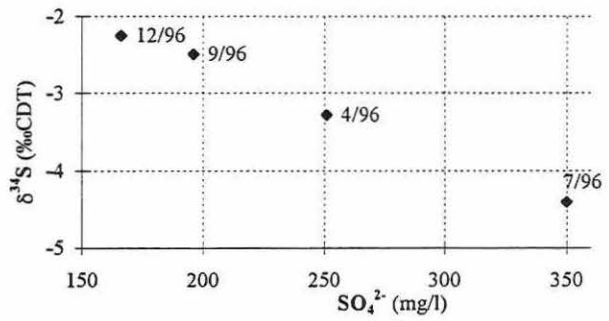


Abb. 5.2-3: Einzelmeßwerte der SO_4^{2-}-Konzentrationen und $^{34}S_{SO4}$-Signaturen in I-21/3.

5.2.3 Ursachen der autotrophen Denitrifikation im Meßprofil Torgau-Ost I

Die Redoxzonen werden durch Absenkung des GW-Spiegels und mehr noch durch den zunehmenden vertikalen Fließvektor mit Annäherung an das Zentrum des Absenktrichters des Br. 22 nach unten verschoben. Infolge des aus Teufe 1 heranströmenden Wassers und unvollständigen Abbaus gelangt sogar NO_3^- (meist 1-2 mg/l) bis ins Brunnenrohwasser.
Die Erhöhung der Förderleistung der Fassung VI (5 Brunnen mit durchschnittlich je 230 m^3/h) seit März 95 ist nur teilweise für die nur in Torgau-Ost I stattfindende, starke Sulfidoxidation durch Denitrifikation verantwortlich, da auch vorher schon zunehmende SO_4^{2-}-Konzentrationen auf dem Fließweg des Uferfiltrats zum Br. 22 festgestellt wurden. Vermutlich stößt das NO_3^- seither noch rascher in bislang unerreichte Aquifertiefen vor und kann dort, statt des schwer abbaubaren C_{org}, das wesentlich reaktivere RIS als e^--Donator nutzen.
Hingegen lassen sich im Meßprofil II, wo die 3 laufenden Brunnen der Fassung VIII mit geringerer Förderleistung arbeiten (< 150 m^3/h je Brunnen), weder im Uferfiltrat noch im landseitig zuströmenden GW nennenswerte Sulfidoxidationen nachweisen, da das NO_3^- infolge geringer Fließgeschwindigkeit vollständig heterotroph abgebaut wird bevor es mit leicht oxidierbaren Sulfiden in entsprechender Aquifertiefe reagieren kann. Aufgrund des langsamen Zustroms aus dem oberen Aquiferbereich enthält Br. 33 kein bzw. manchmal sehr wenig NO_3^- (< 0,5 mg/l).
Im oberen Bereich ihrer ursprünglichen Verbreitung, d.h. etwa zwischen Teufe 1 und 2 beider Profile, scheinen die leicht oxidierbaren Sulfide seit Inbetriebnahme der Fassungsanlagen fast vollständig abgebaut zu sein. Durch Steigerung der Förderleistung und damit verbundenem NO_3^--Vorstoß in größere Tiefen könnte wahrscheinlich auch in Torgau-Ost II autotrophe Denitrifikation herbeigeführt werden.

Die im Vergleich zum Uferfiltrat höhere Bildungsrate sekundären Sulfats im landseitigen Zustrom der Fassung VI (I-21/3) könnte auf weiter fortgeschrittenen Aufbrauch des Sulfidreservoirs zwischen Elbe und Fassung zurückzuführen sein, da dieser Aquiferraum schon vor Steigerung der Förderleistung bis zum Zwischenstauer vom Uferfiltrat durchflossen wurde. Darüberhinaus scheint im Anstrom von I-21/3 ein e^--Akzeptor (bzw. Oxidationsmittel) in hoher Konzentration vorzuliegen. Denn obwohl sich die sulfidische Herkunft des zusätzlichen, den Konzentrationsanstieg in I-21/3 hervorrufenden Sulfats kaum in Frage stellen läßt, kann das in Teufe 1 der Elbaue normalerweise vorliegende NO_3^- stöchiometrisch höchstens 30 % des in I-21/3 durchschnittlich enthaltenen sekundären Sulfats bilden. Da O_2 in sulfidführender Aquifertiefe kaum als e^--Akzeptor in Frage kommt, liegt es nahe, eine lokal begrenzte NO_3^--Quelle im GW-Neubildungsgebiet für die starke Sulfidoxidation verantwortlich zu machen. Die hohen Schwankungen der SO_4^{2-}-Konzentration und -Isotopie in I-21/3 könnten z.T. von saisonal erfolgenden Düngemitteleinträgen abhängig sein.

5.2.4 Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion im Uferfiltrat und landseitigen Zustrom der Fassungen

Uferfiltrat im Meßprofil Torgau-Ost I

Im Uferfiltrat des Meßprofil I steigt zwischen 2. und 3. Teufe die Gesamteisenkonzentrationen sehr rasch an. Fe_{ges} liegt im gesamten Aquifer infolge nahezu neutraler pH-Werte fast ausschließlich als Fe(II) vor, während Fe(III) sofort ausfällt. Die Eisenkonzentration steigt nicht nur mit der Tiefe, sondern auch mit zunehmender Entfernung von der Elbe. Lediglich das bereits mit erhöhter Geschwindigkeit und Vertikalkomponente in den Absenktrichter des 25 m entfernten Br. 22 fallende Uferfiltrat in I-6/3 ist noch nahezu eisenfrei (~ 0,3 mg/l). Scheinbar reichen dort noch vorhandene NO_3^--Reste (< 1 mg/l) zur fast vollständigen Oxidation und anschließenden Fällung des zuvor durch Sulfidoxidation nach Gl. 5.2-1 freigesetzten Fe(II) aus.

Obwohl die Elbe kaum Eisen enthält und dieses milieuabhängig erst in mittlerer Aquifertiefe freigesetzt wird, sind die zeitlichen Variationen der Fe_{ges}-Konzentration in den unteren uferfiltratbeeinflußten Meßpunkten, mit einer Streuung (σ) der Einzelwerte < 30 % des arithmetischen Mittels, bemerkenswert gering.

Typische Fe(II)-Bildungsprozesse wie

- unvollständige Oxidation von Pyrit und anderen Sulfiden,
- Zumischungen eisenreichen rechtselbischen Grundwassers und
- C_{org}-Mineralisation unter Nutzung von Fe(III) als e^--Akzeptor (Tab. 5.2-2)

können unter den im Aquifer herrschenden Bedingungen nur geringe Fe(II)-Mengen freisetzen. Im durch anthropogene Eingriffe veränderten Milieu wird die unvollständige Oxidation des zuvor durch autotrophe Denitrifikation nach Gl. 5.2-1 freigesetzten Fe(II) häufig als mögliche Ursache steigender Fe_{ges}-Konzentrationen in Grundwässern erwogen (BÖTTCHER et al. 1992; APPELO & POSTMA 1994, 263, 275), doch spielt diese Unvollständigkeit des Reaktionsablaufes im Uferfiltrat keine Rolle. Da kaum nachweisbares Fe_{ges} in Teufe 2 und I-6/3 deutlich zeigt, daß selbst geringe NO_3^--Reste noch imstande sind Fe(II) fast vollständig zu oxidieren und auszufällen, kann eine erst unmittelbar vor der völligen NO_3^--Reduktion möglicherweise unvollständig ablaufende Fe(II)-Oxidation nur für einen sehr geringen Teil der Fe(II)- bzw. Fe_{ges}-Konzentration in Teufe 3 und I-6/4 verantwortlich sein. Selbst wenn das freigesetzte Fe(II) vollständig in Lösung verbliebe, d.h. keine Fe(II)-Oxidation nach Gl. 5.2-2 stattfinden würde, könnte dies die hohen Eisengehalte in I-5/3 und -6/4 nur zum Teil erklären.

Die meistens anhand SO_4^{2-} in I-4/3 und -5/3 nachweisbaren Reste rechtselbischen Grundwassers können einen weiteren Beitrag zum Fe_{ges}-Konzentrationsanstieg leisten, doch vermag das darin gelöste Eisen ebenfalls nur einen kleinen Teil (<< 10 %) der im tiefen Uferfiltrat auftretenden Fe_{ges}-Konzentrationen zu erklären.

Durch Fe(III)-Reduktion unter Umsatz des in mittlerer Aquifertiefe nur schwer abbaubaren C_{org} werden ebensowenig nennenswerte Fe(II)-Mengen freigesetzt, da die heterotrophe Reduktion der e^--Akzeptoren in mittlerer Aquifertiefe extrem langsam abläuft. Dies belegen u.a. die meist konstant bleibenden Konzentrationen und $\delta^{13}C$-Werte des DIC im Uferfiltrat und landseitigen GW sowie geringe Fe(II)-Konzentrationen und trotz geeigneter

Milieubedingungen ausbleibende SO_4^{2-}-Reduktionen in mineralarmen ^3H-alten Grundwässern der Elbtalwanne (z.B. in I-1/5).

Weiterhin können direkte Fe(II)-Freisetzungen durch unterhalb der Teufe 2 einsetzende Lösungsprozesse als Ursache steigender Fe(II)-Konzentrationen ausgeschlossen werden.

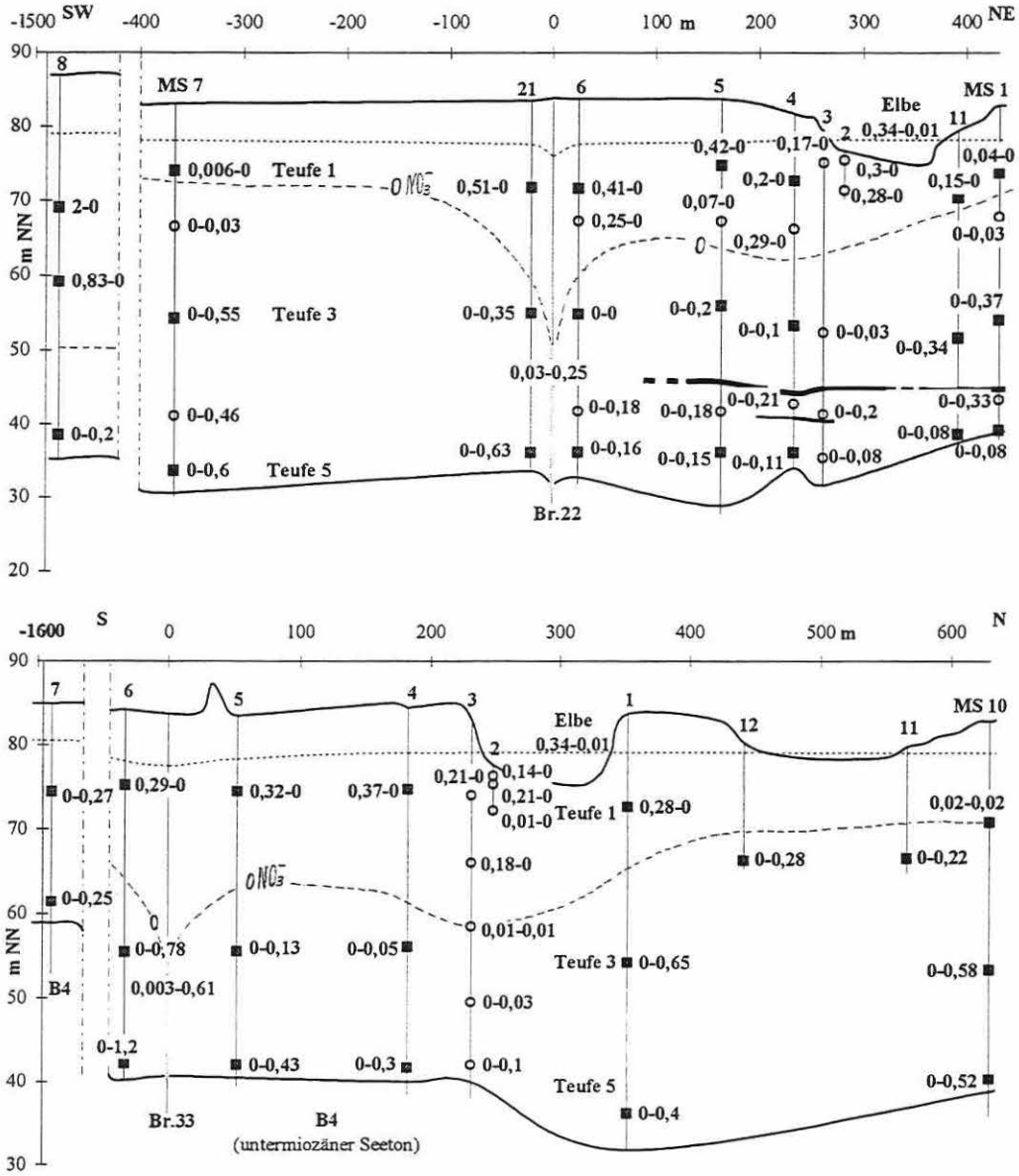


Abb. 5.2-4: Mittlere Nitrat-und Eisenkonzentrationen (NO_3^- - Fe_{ges} in mmol/l) bei isotop. Messungen in den Meßprofilen Torgau-Ost I und II (vgl. Zeitreihenanalysen 1995-97; NESTLER et al. 1998, 108). "0" kennzeichnet Konzentrationen unter der Nachweisgrenze (<1 mg NO_3^-/l bzw. <0,016 mmol NO_3^-/l und <0,1 mg Fe_{ges}/l bzw. <0,002 mmol Fe_{ges}/l).

Hauptursache hoher Eisenkonzentrationen in Teufe 3 und I-6/4 kann somit nur eine in mittlerer Aquifertiefe einsetzende, mit der autotrophen Denitrifikation nach Gl. 5.2-1 vergleichbare abiologische Fe(III)-Reduktion sein (APPELO & POSTMA 1994, CLARK & FRITZ 1997).

$$FeS_2 + 14\,Fe^{3+} + 8\,H_2O \rightarrow 15\,Fe^{2+} + 2\,SO_4^{2-} + 16\,H^+ \qquad (5.2\text{-}8)$$

Auch diese Reaktion wird durch Milieuänderungen in ehemals SO_4^{2-}-reduzierender und nun uferfiltratbeeinflußter Aquiferzone ausgelöst. Da die freigesetzten Protonen noch lange nicht zur Erschöpfung der Pufferkapazität des Uferfiltrats ausreichen und Fe(III) bei neutralem pH kaum in Lösung geht, dürfte dessen Verfügbarkeit der wesentliche limitierende Faktor der Sulfidoxidation sein und damit einem raschen Abbau der reaktiven Sulfide entgegenwirken. Das Fe(III) kann sowohl aus der vorangegangenen Denitrifikation (Gl. 5.2-2) als auch aus den primär reichlich im Aquifer vorhandenen Eisen(hydro)oxiden stammen.

Landseitiges Grundwasser im Meßprofil Torgau-Ost I

Aus denselben Gründen wie im tiefen Uferfiltrat muß das Eisen in I-21/3 im wesentlichen durch Fe(III)-Reduktion nach Gl. 5.2-8 gebildet worden sein. Während und nach der Abschaltung aller 5 Brunnen der Fassung VI im Zeitraum 6.9.96–19.11.96 bewegten sich die Fe_{ges}-Konzentration in I-21/3 im unteren Schwankungsbereich (8-11 mg/l bzw. 0,14-0,2 mmol/l) der bei Brunnenbetrieb festgestellten, stark variierenden Konzentrationen (9-28 mg/l bzw. 0,16-0,5 mmol/l). Offensichtlich ist das bei Fassungsruhe horizontal zuströmende GW eisenärmer als in I-7/3 und kann daher – sollte es sich zeitweise mit dem oberflächennahen, in den Absenktrichter des Br. 22 fallenden GW vermischen – noch weniger für die Eisenzunahme bei Fassungsbetrieb verantwortlich sein.

Normalerweise führt eine Vielzahl verschiedener Prozesse unter den nahezu geschlossenen Systembedingungen der gesättigten Zone und bei stabilen Redoxzonen zum pH-Anstieg mit zunehmender Tiefe. Dazu gehören insbesondere:

- Pufferungen an Eisen(hydr)oxiden und Tonmineralen u.a. (APPELO & POSTMA 1994, 154),
- Lösungsprozesse im silikatischen Aquifer (z.B. Feldspatverwitterung nach Gl. 7.1-1 & -2) und
- heterotrophe Abbaureaktionen im anaeroben Milieu unter der Kolmationszone nach Tab. 5.4-1.

Obwohl die Pufferkapazität des Uferfiltrats noch reichlichen Spielraum läßt, macht sich die dem pH-Anstieg entgegenwirkende Sulfidoxidation bereits durch bei 7,0 stagnierende oder sogar um 0,1 zurückgehende pH-Werte zwischen Teufe 2 und dem tieferen Uferfiltrat des Meßprofil I bemerkbar.

Wie weit die Sulfidoxidation am niedrigen pH in I-21/3 mitverantwortlich ist, läßt sich nicht sagen, da das dort bereits mit starker Vertikalkomponente in den Absenktrichter des Br. 22 fallende oberflächennahe GW noch stärker mit dem Boden-CO_2 im Gleichgewicht steht und dieses im wesentlichen den pH kontrolliert. Trotz hoher Fe(II)-Gehalte ist Siderit infolge des

relativ niedrigen pH in I-21/3 meist leicht untersättigt. Als arithmetischer Mittelwert wurde log $SI_{FeCO3} = -0{,}36$ berechnet, während das landseitige GW in Teufe 3 ansonsten deutliche Übersättigungen aufweist (Tab. 7.1-2). Wo $FeCO_3$ ausfällt findet keine Umgruppierung zu Calcit oder Dolomit statt, da diese Carbonate im GW der gesamten Elbtalwanne stark untersättigt sind (Kap. 7.1).

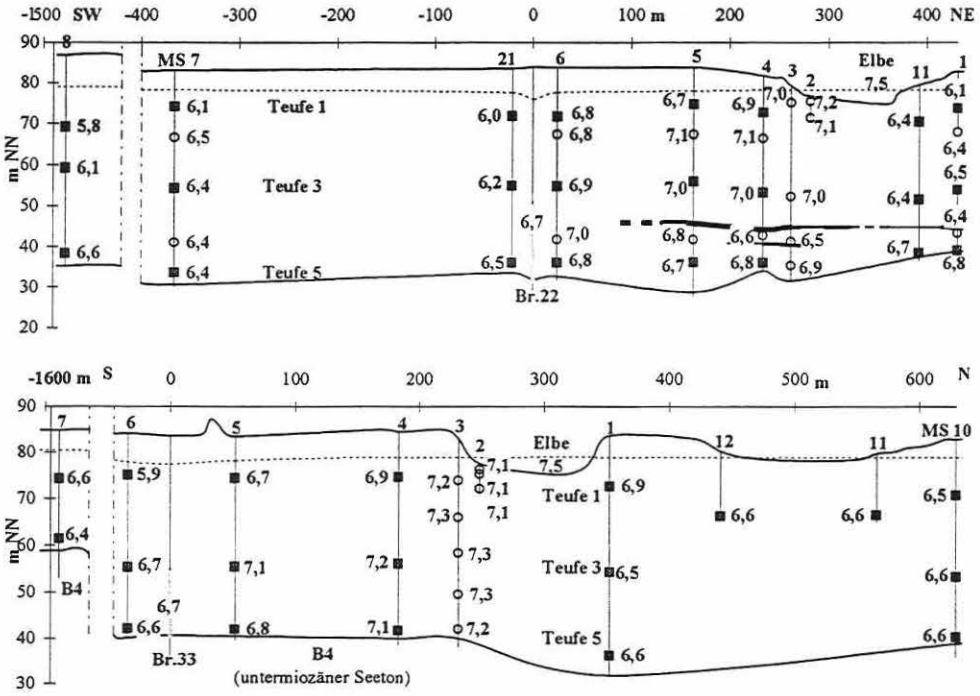


Abb. 5.2-5: Mittelwerte des pH in Torgau-Ost I und II (vgl. Zeitreihenanalysen 1995-97, NESTLER et al. 1998, 108).

Uferfiltrat im Meßprofil Torgau-Ost II

Im Meßprofil II bestehen hinsichtlich der zur Fe(II)-Freisetzung führenden Prozesse weniger Unsicherheiten als in Torgau-Ost I. Da im Profil II die heterotrophe Denitrifikation noch vor Erreichen sulfidführender Aquiferzonen abgeschlossen ist, d.h. keine autotrophe Denitrifikation stattfindet, und Fe-Zumischungen aus landseitigem GW in Teufe 3 höchstens durch Desorption (wie beim SO_4^{2-}) möglich sind, kann das in II-4/3 und -5/3 enthaltene Eisen fast ausschließlich auf einsetzende Fe(III)-Reduktion und Sulfidoxidation nach Gl. 5.2-8 zurückgeführt werden.

Obwohl im Uferfiltrat der Teufe 3 die Fe_{ges}-Konzentrationen geringer als in den äquivalenten Meßpunkten des Meßprofil I sind, ist dort $FeCO_3$ ebenfalls ständig übersättigt (Tab. 7.1-2), da im Profil II um 0,1-0,3 Einheiten höheren pH-Werte vorliegen. Somit kann auch nach vollständiger Denitrifikation ein Teil des Fe(II) aus der Lösung entfernt werden. Da sich die mikrobielle Aktivität und der CO_2-Druck in der Kolmationszone beider Profile kaum

voneinander unterscheiden und daher beiderorts unmittelbar darunter nahezu identische pH-Werte vorliegen, sind die in Teufe 3 auftretenden pH-Differenzen wahrscheinlich auf unterschiedliche Redoxprozesse in beiden Profilen, insbesondere das Ausbleiben der autotrophen Denitrifikation im Profil II, zurückzuführen. Zudem bleibt im langsamer strömenden Uferfiltrat des Profil II mehr Zeit zu pH-steigernden Pufferungen, Umsetzungs- und Lösungsprozessen.

Entsprechend der stöchiometrischen Verhältnisse der Gl. 5.2-8 setzt die im NO_3^--freien Uferfiltrat über der Teufe 3 einsetzende Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion wesentlich mehr Fe(II) als SO_4^{2-} frei. Daher treten trotz rascher Fe_{ges}-Zunahme in II-4/3 und -5/3 nur geringe SO_4^{2-}-Konzentrationsanstiege und keine nennenswerten $\delta^{34}S$-Rückgänge auf. Das bei Fassungsbetrieb aus reinem Elbewasser bestehende Uferfiltrat in mittlerer Aquifertiefe behält die aus der Elbe übernommene SO_4^{2-}-Konzentration und -Isotopie bis zum Br.33 wenig verändert bei. Die geringe SO_4^{2-}-Zunahme in Teufe 3 muß aufgrund konstanter Signatur vorwiegend aus gelegentlich zur Elbe aufsteigendem SO_4^{2-}-reichem GW stammen, das zwar kaum mehr volumenanteilsmäßig vorhanden ist – wie $^{13}C_{DIC}$ erkennen läßt – jedoch retardiertes SO_4^{2-} von den Mineraloberflächen ins Uferfiltrat abgeben kann.
Die im Sep.'96 und Juni'97 in II-3/2 ermittelten $\delta^{34}S$-Werte von jeweils 1,3 ‰ CDT stellen eine Ausnahme dar und spiegeln höchstwahrscheinlich kurzzeitige Elbe-Variationen im unteren Grenzbereich wider, da dort noch keine Sulfidoxidationen stattfinden. Zudem lassen elbtypische SO_4^{2-}-Gehalte (77 und 81 mg/l) und $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte von –13,3 und –14,0 ‰ PDB "reines" Uferfiltrat ohne Zumischungen von außen erkennen.

Landseitiges Grundwasser im Meßprofil Torgau-Ost II

Ebenso wie im Uferfiltrat liegen auch im landseitigen Zustrom des Profil II keine Hinweise auf autotrophe Denitrifikation vor. Selbst die ungewöhnlich hohe SO_4^{2-}-Konzentration in II-6/1 (482 ± 28 mg/l, Abb. 4.3-7) kann aufgrund der Signatur nur aus

- dem organischen S-Pool der Bodenzone,
- Gülle und Stallmist und/oder
- dem nach dem Sättigerverfahren hergestellten Ammoniumsulfat der 90er Jahre (Tab. 6.3-7)

stammen, wobei $\delta^{34}S$-Werte zwischen –5,8 und +1,7 ‰ CDT auf zeitvariable Anteils- und Herkunftsverhältnisse hindeuten. Ein hoher SO_4^{2-}-Anteil sulfidischer Herkunft ist in Teufe 1 ohnehin ausgeschlossen.
In II-6/3, zum Br. 33 der Fassung VIII ähnlich positioniert wie I-21/3 zum Br. 22, ist kein $\delta^{34}S$-Rückgang durch Sulfidoxidation erkennbar. Eine Mischung isotopisch leichten, sekundären Sulfats aus der Sulfidoxidation mit einem stark reduzierten und daher isotopisch schweren SO_4^{2-} wie im GW der Dahlener Heide und der beiden Filtertiefen der MS II-7, liegt in II-6/3 nicht vor, da die isotopisch schwere Komponente in unerreichbar hoher Konzentration vorliegen müßte. Statt einer hydraulischen Verbindung zwischen den Meßstellen II-6 und II-7, lassen Hydroisohypsen und GW-Beschaffenheit auf einen Zustrom aus MS 509/94 schließen, wo SO_4^{2-}-Konzentration und -Isotopie im Rahmen der für junges und mittelaltes GW der Elbtalwanne üblichen Werte liegen (Abb. 5.3-1). Der Vergleich mit der Zusammensetzung in

II-6/3 bestätigt, daß bei Anstrom aus oberer oder mittlerer Filtertiefe der MS 509/94 ein nennenswerter Input sekundären Sulfats sulfidischer Herkunft ausgeschlossen ist.
Anders als I-21/3 wird II-6/3 von fast horizontal bzw. mit noch geringer Vertikalkomponente dem Br.33 zufließenden GW aus mittlerer Aquifertiefe durchströmt und weist daher keine Charakteristika oberflächennahen Grundwassers auf. Das darin hochkonzentrierte Eisen wurde größtenteils durch Fe(III)-Reduktion nach Gl. 5.2-8 infolge länger zurückliegender Milieuänderung im landseitigen GW gebildet und ist nicht auf die Trinkwasserförderung zurückzuführen.

5.3. Schwefelisotopenvariationen im Vorfeld der Fassungen

Torgau-Ost

Die Schwankungsbreite der $\delta^{34}S$-Werte von –5 bis +30 ‰ CDT im landseitigen GW von Torgau-Ost zeigt, daß zwischen den Meßstellen und Tiefenzonen verschiedenste natürliche und anthropogene Einflußfaktoren, S-Quellen und Redoxprozesse zu berücksichtigen sind. Die vorherrschenden $\delta^{34}S$-Werte von 0...+5 ‰ CDT spiegeln im wesentlichen die seit der Industrialisierung erheblichen Schwankungen unterworfene Signatur atmosphärischen und landwirtschaftlichen Schwefels und nur geringe SO_4^{2-}-Anteile aus der Sulfidoxidation wider (Kap. 6).

Die Reduktion von SO_4^{2-} und anderen e^--Akzeptoren (Tab. 5.4-1) wird im wesentlichen durch geringe Konzentrationen (durchschnittlich 150 ppm) und große Resistenz des C_{org} gegenüber mikrobiellem Aufschluß limitiert und erfordert daher lange Verweilzeiten. Infolgedessen sind die $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte selbst in einigen mineralarmen ^3H-alten Grundwässern der Elbtalwanne kaum durch Reduktionsprozesse verändert, wie das Beispiel des elbunterquerenden rechtselbischen Grundwassers in Teufe 5 des Meßprofil I zeigt (Kap. 4.3.3). BÖTTCHER et al. (1992) geben für die SO_4^{2-}-Reduktion im unteren Teil des quartären Aquifers im Fuhrberger Feld eine geschätzte Halbwertszeit von 76-100 Jahren, für die thermodynamisch günstigere NO_3^--Reduktion hingegen 1-2,3 Jahre an. Die wesentlich langsamere Reduktion der e^--Akzeptoren in der Elbtalwanne ist auf geringere Gehalte und/oder schwerere Abbaubarkeit des organischen Kohlenstoffs zurückzuführen.

Im NW des Untersuchungsgebietes weisen ^3H-alte Grundwässer in den unteren Teufen der MS 512/94, 514/94 und 515/94 $\delta^{34}S$-Werte von 7 bis 8 ‰ CDT und SO_4^{2-}-Konzentrationen von 0,3-0,7 mmol/l (= 29-67 mg/l) auf (Abb. 5.3-1), was auf vorwiegend präindustriell deponiertes SO_4^{2-} mit ca. 11 ‰ CDT (PICHLMAYER & BLOCHBERGER 1994) bzw. bei einem höheren Anteil jüngeren Sulfats auf einsetzende Desulfurikation schließen läßt. Mineralarmut und geringe $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte schließen signifikante GW-Zumischungen aus dem Prätertiär aus. Nur wenige, von der Randhochlage in die Elbtalwanne strömende alte Grundwässer lassen eine unzweideutige ^{34}S-Anreicherung duch SO_4^{2-}-Reduktion erkennen.

Deutlich fortgeschritten ist die Desulfurikation in den bis zu wenige Jahrtausende alten Grundwässern aus der Dahlener Heide. Die beiden Filterstrecken der MS II-7 am W-Rand der Wanne werden von aufsteigendem, aus der Dahlener Heide stammenden und vielleicht z.T. vom Tertiär beeinflußten GW durchströmt, dessen SO_4^{2-} isotopisch schwerer ist als Zechstein-SO_4^{2-} und daher keinen Zweifel an der Reduktion läßt (Abb. 4.3-7).

Aus der Rayleigh-Beziehung

$$f = \left(\frac{\delta + 1000}{\delta_0 + 1000} \right)^{\frac{1000}{\varepsilon}} \qquad (5.3\text{-}1)$$

mit: f: Anteil des nach der Reduktion verbliebenen Sulfats,

δ: $\delta^{34}S$-Wert in MP II-7/3 (19,5 ‰ CDT),

δ_0: ursprünglicher $\delta^{34}S$-Wert des Sulfats vor Reduktion (ca. 11 ‰ CDT),

ε: Anreicherungsfaktor bei mikrobieller Reduktion ($\varepsilon_{H2S\text{-}SO4} \approx -20...-30$ ‰; CLARK & FRITZ 1997)

folgt, daß 24 bis 34 % der SO_4^{2-}-Anfangskonzentration in II-7/3 reduziert wurde, wenn man für die Fraktionierung einen $\varepsilon_{H2S\text{-}SO4}$ von –30 bis –20 ‰ und für das Ausgangssulfat einen $\delta^{34}S$-Wert von 11 ‰ CDT annimmt. Diese Signatur der präindustriellen atmosphärischen S-Deposition dürfte sich kaum verändert auf das SO_4^{2-} im neugebildeten GW übertragen haben, da es die einzige oberflächliche S-Quelle darstellte und ohne wesentliche Fraktionierungen den organischen S-Pool in der Bodenzone durchlief.

In MP 3/75 (ca. 6 km südlich von Mehderitzsch, 67 m Filtertiefe), nahe der Quartärbasis der Dahlener Heide, ist die Desulfurikation am weitesten fortgeschritten. Dort bleiben lediglich 6,4 mg SO_4^{2-}/l mit 29,9 ‰ CDT zurück. Analog zum vorherigen Beispiel nach Gl. 5.3-1, würde sich unter Vernachlässigung anderer Prozesse eine SO_4^{2-}-Anfangskonzentration von 12-16 mg/l ergeben. Die dort gemessen ^{14}C-Werte von 27,1 pMC am DIC und 33,8 pMC am DOC weisen auf den ältesten GW-Körper im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost hin (wenn man von aus dem Prätertiär aufsteigenden Tiefenwasseranteilen bei Weßnig absieht), wenngleich daraus errechnete GW-Alter von bis zu 8000 Jahren aufgrund Carbonatlösung in den Geschiebemergeln der Heide und SOC-Lösung zweifellos überschätzt sind (Kap. 7.3.3).

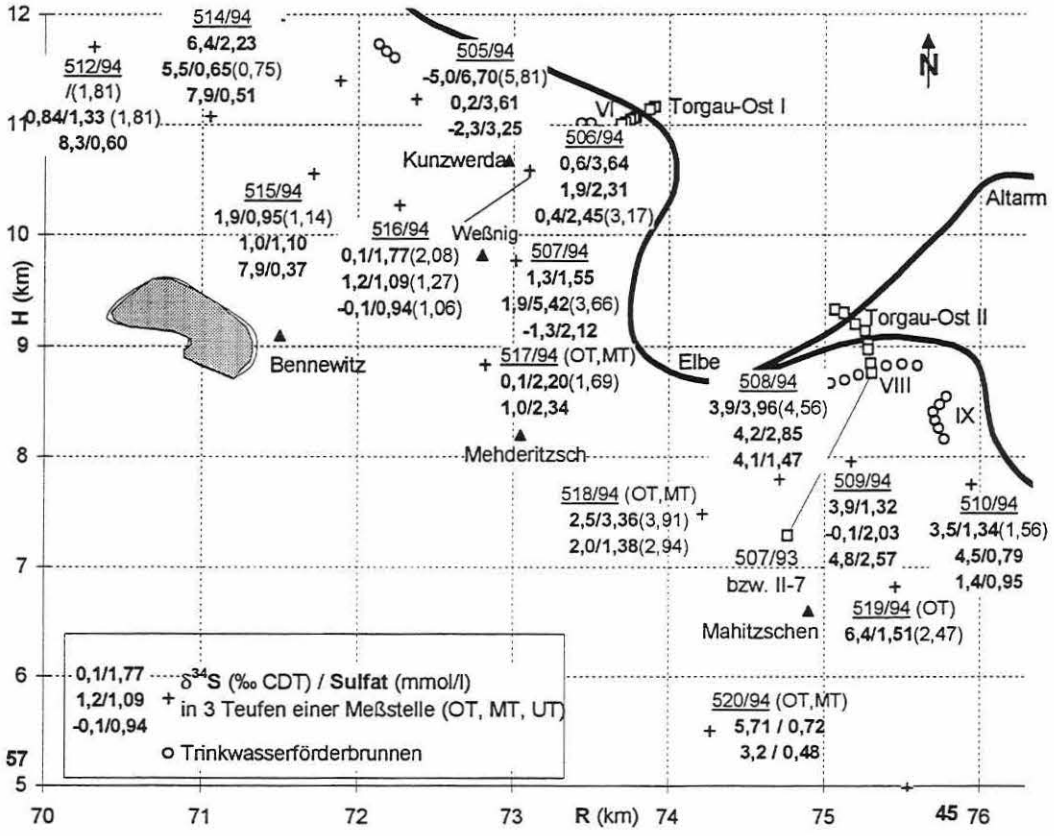


Abb. 5.3-1: Einzel- und Mittelwerte des $\delta^{34}S_{SO4}$ (‰ CDT) und zugehörige SO_4^{2-}-Konzentrationen (mmol/l) in den Vorfeldmeßstellen der Fassungen von Torgau-Ost. Wo die SO_4^{2-}-Konzentrationen um mehr als 10 % von den Medianwerten der Zeitreihenmessungen (1995-97) abweichen oder keine isotopischen Messungen durchgeführt wurden, sind die Medianwerte in Klammern angegeben (vgl. NESTLER et al. 1998). Obere Teufe (OT): 70-80m NN; Mittlere Teufe (MT): 50-60 m NN; Untere Teufe (UT): 30-45m NN.

Mockritz

Trotz im wesentlichen vergleichbarer landwirtschaftlicher Nutzung und geologischer und pedologischer Verhältnisse, enthält das landseitige GW im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mockritz (unmittelbar nördlich von Torgau) deutlich mehr SO_4^{2-}, das im Rohwasser einiger Brunnen zur Grenzwertüberschreitung (> 240 mg/l) führt. Dem wird durch bevorzugten Betrieb uferfiltratreicher Brunnen entgegengewirkt.

Erste Voruntersuchungen lassen, anders als in Torgau-Ost, auch in größerer Entfernung zu den Fassungen durch autotrophe Denitrifikation (evt. sogar O_2-Eintrag) gebildete SO_4^{2-}-Anteile sulfidischer Herkunft erkennen, die in mittlerer Filtertiefe der Meßstellen 515/96, 516/96 und 10/93 im Vorfeld der Fassung Mockritz I 50 % und etwas mehr betragen können. Das in den Grundwässern der Randhochlage im SW hochkonzentrierte NO_3^- wird, wie in Torgau-Ost, beim Übergang in die Aue fast vollständig abgebaut, doch geht dies in Mockritz mit erheblicher

Bildung isotopisch leichten Sulfats einher. Demnach scheint ein wesentlich höherer NO_3^--Anteil als in Torgau-Ost autotroph abgebaut zu werden. Vermutlich ist das begrenzte heterotrophe Denitrifikationspotential im Bereich der Randhochlage und die damit verbundene Minderung der NO_3^--Fracht in Richtung der Eltalwanne unter der Mockritzer Aue stärker beansprucht worden oder schon von Natur aus niedriger. Die während der 70er und 80er Jahre sehr intensive, mit beträchtlichen GW-Absenkungen verbundene Trinkwasserförderung in Mockritz könnte auch in größerer Entfernung zu den Fassungen Sulfidoxidationen ausgelöst haben, die sich noch heute im Zustrom widerspiegeln und für hohe sekundäre SO_4^{2-}-Anteile, besonders in mittlerer Aquifertiefe, mitverantwortlich sein könnten.

Zahlreiche Wiederholungsmessungen zeigen, daß in verschiedenen Filtertiefen einiger Meßstellen wesentlich stärkere Schwankungen auftreten als in Torgau-Ost, da wechselnder Brunnenbetrieb und erhebliche laterale Inhomogenitäten, die die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse mehr als die SO_4^{2-}-Konzentrationen betreffen, stärker zu berücksichtigen sind. Daher geben bisherige Einzel- und Mittelwerte an manchen Meßpunkten nur ein temporär gültiges Bild wider.

Tab. 5.3-1: Meßpunkte mit extremen zeitlichen Variationen der $\delta^{34}S$-Werte.

Datum	Meßpunkt	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	SO_4^{2-} (mg/l)
24.7.96	10/93 OT	–8,1	224
26.11.96		4,6	234
27.5.97		3,6	255
24.7.96	11/93 OT	1,2	234
27.5.97		–7,3	207
24.7.96	11/93 UT	1,9	136
27.5.97		–4,6	154
18.7.96	512/96 OT	5,2	426
26.11.96		–4,6	441
18.7.96	514/96 MT	–0,2	327
26.11.96		–5,8	466

Weiterhin sind die SO_4^{2-}-Einträge aus der ungesättigten Zone in Mockritz höher als in Torgau-Ost. Ob dies nur auf höhere atmosphärische S-Depositionen bis zur Wende oder auch auf stärkeren Düngemitteleinsatz zurückzuführen ist, müssen künftige Forschungen klären. Obwohl beide Untersuchungsgebiete lediglich 10 km voneinander entfernt liegen, können unterschiedliche atmosphärische Immissionsraten nicht ausgeschlossen werden, da insbesondere die durch Braunkohleverbrennung in Bitterfeld emittierten, überwiegend im Umkreis von Zehnerkilometern abgelagerten Aerosole bei bevorzugtem Westwind zu höherer S-Trockendeposition nördlich von Torgau geführt haben könnten.

Die jeweils unteren Teufen der MS 9502 (westlich der Aue), 20/76 und 22/76 (beiderseits der Elbe) lassen ^{34}S-Anreicherungen duch Desulfurikation erkennen. An den meisten Mockritzer Meßpunkten überdecken jedoch Zumischungen des sekundären Sulfats etwaiges Rest-SO_4^{2-} älterer Grundwässer. Ein nennenswerter Abbau der anthropogen verursachten SO_4^{2-}-Fracht durch Reduktion ist an keinem Standort zu erwarten, da die SO_4^{2-}-Reduktion in den Torgauer Aquiferen mit Halbwertszeiten von mindestens mehreren Jahrhunderten abläuft.

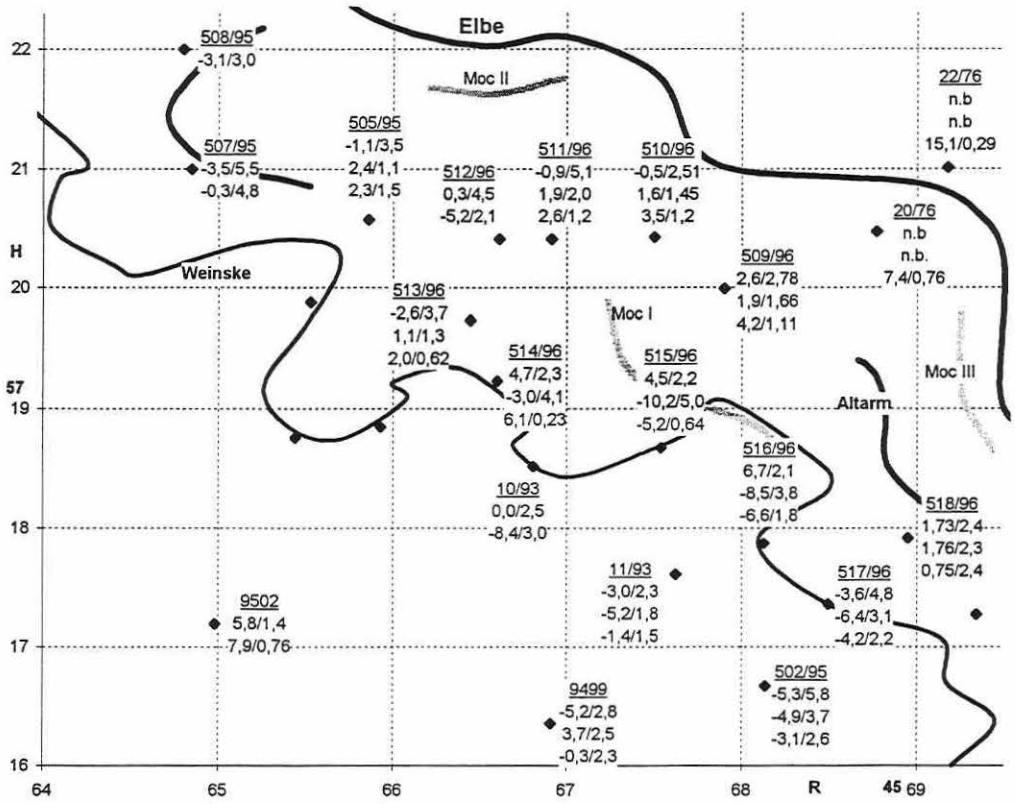


Abb. 5.3-2: Einzel- und Mittelwerte des $\delta^{34}S_{SO4}$ (‰ CDT) und der zugehörigen SO_4^{2-}-Konzentration (mmol/l) in den Vorfeldmeßstellen der Mockritzer Fassungen (1-2 Messungen).

5.4 Auswirkung der Bevorzugung von Sulfid als Elektronendonator auf Eisen und Sulfat im landseitigen Grundwasser der Elbaue von Torgau-Ost

5.4.1 Eisenkonzentrationsanstieg durch Fe(III)-Reduktion im nitratfreien Grundwasser

Die meisten Meßstellen der Elbaue weisen in mittlerer und unterer Aquifertiefe ungewöhnlich hohe, meist 5-10 %, in Fassungsnähe stellenweise bis zu 15 % der Gesamtmineralisation betragende Fe_{ges}-Konzentrationen auf. Auffällig hoch sind die Konzentrationen des gelösten, fast vollständig als Fe(II) vorliegenden Gesamteisens in den elb- und brunnennahen Meßstellen II-6, 509/94 (im Anstrom von II-6) und 505/94 (Abb. 5.4-1), wobei in letzterem – vermutlich infolge GW-Aufstieg – sogar die obere Filtertiefe (OT) zeitlich stark variierende Fe_{ges}-Konzentrationen um 1 mmol/l (= 56 mg/l) aufweist. Die Befunde in I-21/3 u.a. (Kap. 5.2.4) zeigen, daß die Fe_{ges}-Konzentrationsanstiege teilweise in ursächlichem Zusammenhang mit der Änderung der Hydrodynamik im Umfeld der Fassungen stehen. Besonders deutlich zeigen dies Dokumentationen des Wasserwerkbetreibers, wonach die Brunnen bei erstmaliger Inbetriebnahme extrem hohe Fe(II)-Gehalte bei vergleichseise geringer SO_4^{2-}-Zunahme aufweisen, in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Fe(III)-Reduktion im NO_3^--freien

GW (Gl. 5.2-8). Während der folgenden Monate sinken die Fe(II)-Konzentrationen durch Abbau der reaktiveren Sulfide wahrscheinlich exponentiell auf ein Grundniveau ab.

Doch auch im Fernfeld der Fassungen, wo die anthropogenen Einflüsse auf die Hydrodynamik noch gering sind, d.h. die hydraulischen Druckgradienten und Strömungsrichtungen weniger von den Trinkwasserförderbrunnen als vom natürlichen Gefälle zum Vorfluter bestimmt werden, sind die Fe_{ges}-Konzentrationen ungewöhnlich hoch. Dagegen weisen die gleichen Filtertiefen westlich der Aue bzw. die von dort heranströmenden Grundwässer wesentlich geringere Konzentrationen auf (Abb. 5.4-1), da im Gebiet der Hochterrasse der Aquifer bis in mittlere Tiefe nicht NO_3^--frei ist. Dies trifft auf die Standorte Torgau-Ost und Mockritz gleichermaßen zu. Unterschiede in der Petrographie des quartären Lockergesteins oder unterschiedliche Gehalte sekundär gebildeter Minerale, z.B. der Eisen(hydro)oxide oder -sulfide, kommen als mögliche Ursache der auffälligen Fe_{ges}-Gehaltunterschiede nicht in Frage, da sich die elstereiszeitlichen Sedimente, in deren GW Fe(II) ab mittlerer Aquifertiefe rasch zunimmt, nahezu unverändert über die Flußaue hinaus bis zu den Schollenstapelmoränen der Heidegebiete fortsetzen.

Aus den zuvor, insbesondere im Uferfiltrat gewonnenen Erkenntnissen, scheint die Fe(III)-Reduktion nach Gl. 5.2-8, trotz des neutralen bis schwach sauren pH, die einzig mögliche Ursache der hohen Fe(II)-Konzentrationen in mittlerer und unterer Aquifertiefe der Elbaue zu sein. Dazu muß jedoch eine nicht nur auf Uferfiltrat und brunnennahes landseitiges GW beschränkte, weiträumige Verschiebung der Redoxzonen stattgefunden haben, was Sulfidoxidationen in einem Milieu ermöglichte, in dem zuvor SO_4^{2-} reduziert und Fe(II) als schwerlösliches Sulfid gefällt wurde (Kap. 5.1.1). Da in den eisenreichen Grundwässern von Torgau-Ost keine nennenswerten Anteile isotopisch leichten sekundären Sulfats aus der Sulfidoxidation erkennbar sind, können durch NO_3^- oder gar O_2-Einträge ausgelöste Sulfidoxidationen vernachlässigt werden. Einzige Ausnahme ist erneut das GW in 505/94 OT, wo 30-45 % der ungewöhnlich hohen SO_4^{2-}-Konzentration wahrscheinlich durch autotrophe Denitrifikation freigesetzt wurden.
Im Gegensatz zur Fe(III)-Reduktion durch Sulfidoxidation kann die durch C_{org}-Oxidation freigesetzte Fe(II)-Menge im landseitigen GW als vergleichsweise gering und im Uferfiltrat als vollkommen vernachlässigbar eingeschätzt werden. In anthropogen noch wenig beeinflußten ^{3}H-alten Grundwässern der Elbtalwanne, z.B. in I-1/5, ist die Fe(II)-Konzentration daher noch gering. Da die δ^{34}S-Werte von 0,6-0,7 ‰ CDT, trotz eines geeigneten Milieus mit Redoxpotentialen < –200 mV, keine nennenswerte Reduktion des geringkonzentrierten SO_4^{2-} erkennen lassen, kann die Fe(II)-Konzentration, die in I-1/5 und -11/5 weniger als ¼ der in den Teufen 3 und 4 gemessenen Konzentrationen beträgt (Abb. 5.2-4), nicht durch Sulfidbindung nach SO_4^{2-}-Reduktion wesentlich herabgesetzt worden sein. Da sich die Oberflächenverhältnisse (Vegetation, Boden) und Lockergesteinspetrographie bis zur Grenze des Einzugsgebietes an der Wasserscheide zur Schwarzen Elster (ca. 7 km östlich der Elbe, inmitten der Exarationswanne) wenig ändern, können die Beschaffenheitsunterschiede zwischen Teufe 5 und dem darüberliegenden rechtselbischen GW im wesentlichen nur auf anthropogene Einflüsse im GW-Neubildungsgebiet zurückzuführen sein. In Teufe 5 haben

GW-Absenkungen und Düngerapplikationen und dadurch ausgelöste Verschiebungen der Redoxzonen mit anschließender Sulfidoxidation sowie der höhere atmosphärische S-Input durch die Braunkohleverbrennung vergangener Jahrzehnte noch keinen wesentlichen Einfluß auf die GW-Beschaffenheit. Somit spiegeln die nicht vom Prätertiär beeinflußten, noch geringmineralisierten Grundwässer nahe der Quartärbasis der Elbtalwanne am Ehesten die ursprünglich im Aquifer weiträumig vorherrschende GW-Zusammensetzung wider.

5.4.2 Redoxprozesse im anthropogen unbeeinflußten Grundwasser

Solange die anthropogenen Einflüsse noch gering sind, werden die im GW gelösten e^--Akzeptoren entlang des Fließpfades und mit zunehmender Tiefe, entsprechend der abnehmenden freien Reaktionsenthalpien, nach der in Tab. 5.4-1 dargestellten Reihenfolge reduziert. Diese Reduktionsabfolge ist charakteristisch für die GW-Evolution unter natürlichen, stabilen Milieubedingungen. Als e^--Donator wirkt dabei fester organischen Kohlenstoff, d.h. bei der GW-Neubildung eingetragenes, an die Bodenmatrix sorbiertes DOC und der synsedimentär im Aquifer eingebettete, sedimentäre organische Kohlenstoff (SOC). Letzterer ist ein extrem schwer mineralisierbarer Überrest, der seit dem Ende des Elsterglazials (bzw. in den oberen 10 m holozäner Sande und Kiese erst seit einigen Jahrtausenden) den Oxidantien widersteht. Doch auch das DOC ist überwiegend schwer abbaubar, da die reaktiveren Kohlenwasserstoffe überwiegend in der ungesättigten Zone und im obersten aeroben Bereich der gesättigten Zone umgesetzt werden. Bei Abbau eines e^--Akzeptors in organikareichen Mikrohabitaten können – anders als in den umgebenden Makroporenräumen – bereits vorzeitig die nachfolgenden Reaktionen mit geringerer Energiefreisetzung ablaufen, wie z.B. die trotz SO_4^{2-}-reicher Umgebung wahrscheinlich durch Methanogenese hervorgerufene $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung in I-1/4 und -3/4 erkennen läßt (Abb. 4.3-6).

Tab. 5.4-1: Reaktionsenthalpien (ΔG_r^0) für aufeinanderfolgende bakterielle Redoxreaktionen in verschiedenen Aquifertiefen. ΔG_r^0-Werte sind auf 1 mol des Elektronen-Donators (e^--D., hier CH_2O) bzw. des Elektronen-Akzeptors (z.B. O_2) normiert (kJ/mol CH_2O bzw. kJ/mol O_2). Verändert aus LEUCHS & OBERMANN (1992, 202) mit aktuellen freien Bildungsenthalpien (G_r^0) der einzelnen Reaktionspartner aus SIGG & STUMM (1996).

	Reaktion	ΔG_r^0 (kJ/mol) e^--D.	e^--A.
O_2-Reduktion	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	– 502	– 502
NO_3^--Reduktion	$5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	– 472	– 590
Mn(IV)-Reduktion	$CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	– 323	– 162
Fe(III)-Reduktion	$CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	– 194	– 48
SO_4^{2-}-Reduktion	$CH_2O + ½\ SO_4^{2-} \rightarrow ½H_2S + HCO_3^-$	– 99	– 197
CH_4-Bildung (Fermentation)	$CH_2O \rightarrow ½CH_4 + ½CO_2$	– 93	

5.4.3 Änderung der Abfolge der Redoxreaktionen

Die ursprüngliche, im anthropogen wenig beeinflußten GW durch C_{org} kontrollierte Abfolge der Redoxreaktionen wird, sobald sich mit tiefer vordringenden e^--Akzeptoren die Redoxzonen verschieben, von Reaktionen überdeckt, die die überwiegend an Eisen gebundenen, wesentlich reaktiveren Sulfide als alternativen e^--Donator nutzen. Gegenüber Sulfid, dessen Oxidationsstufe um 8 steigt, tritt der e^--Beitrag durch Fe(II)-Oxidation und erst Recht die dabei freigesetzte Energie in den Hintergrund.

Tab. 5.4-2: Reaktionsenthalpien (ΔG_r^0) für die durch Absenkung der Redoxzonen ausgelösten Sulfidoxidationen in aufeinanderfolgenden Aquifertiefen. ΔG_r^0-Werte sind auf jeweils 1 mol des e^--Donators bzw. des e^--Akzeptors normiert. Freie Bildungsenthalpien (G_r^0) der einzelnen Reaktionspartner aus SIGG & STUMM (1996).

	Reaktion	ΔG_r^0 (kJ/mol) e^--D.	e^--A.
Sulfidoxidation	$5FeS_2$[a] $+ 14NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 7N_2 + 5Fe^{2+} + 10SO_4^{2-} + 2H_2O$	−1191	− 425
Fe(II)-Oxidation	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 6H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + ½N_2 + 3H_2O$	− 46	− 229
	$Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+$	− 10	− 10
Σ Fe(II)-Oxidation	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 7H_2O \rightarrow 5FeOOH$ (Goethit)[b] $+ ½N_2 + 9H^+$	− 55	− 277
Gesamtreaktion*	$FeS_2 + 3NO_3^- + H_2O \rightarrow FeOOH + 2SO_4^{2-} + ¾ N_2 + H^+$	−1247	− 416
Fe(III)-Reduktion	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	− 550	− 39

a Die G_r^0-Werte betragen für Pyrit −160,2 und für Markasit −158,4 kJ/mol.

b Die thermodynamischen Stabilitäten der Eisen(III)(hydr)oxide sind von deren Entstehungsart, Alter und molarer Oberfläche abhängig. Die sowohl für Eisen(hydr)oxide der Stöchiometrie von Hämatit (α-Fe_2O_3) als auch Goethit (α-FeOOH) gültigen Werte von $K = [Fe^{3+}]\cdot[OH^-]^3$ variieren von $10^{-37,3}$ bis $10^{-43,7}$ und somit entsprechende Werte für G_r^0 des FeOOH(s) von −452 bis −489 kJ/mol und des $Fe(OH)_3$ von −692 bis −729 kJ/mol. Weitere typische Eisen(III)(hydr)oxide sind Maghemit (γ-Fe_2O_3) und Lepidokrocit (γ-FeOOH).

* Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation kann nur im Nahbereich der mit hoher Leistung fördernden Fassung VI (Meßprofil I) und in 505/94 OT nachgewiesen werden (Abb. 5.2-1 & 5.3-1).

Reagieren die e^--Akzeptoren mit leichter oxidierbaren Monosulfiden, denen kurz nach Änderung der Milieubedingungen eine überproportionale Bedeutung zukommen dürfte, so stellt sich dies wie in Tab. 5.4-3 dar. Auf vergleichbare Oxidation des selteneren MnS (Albandit) sind vermutlich geringe Mn(II)-Gehalte im GW, die mit dem Fe(II) positiv korrelieren, zurückzuführen. In den landseitigen Grundwässern beträgt der Mn(II)-Gehalt 2-10 %, vorwiegend 3-5 % des Fe(II)-Gehaltes. Lediglich in tiefem GW der Dahlener Heide (MP 3/75) entspricht der Mn(II)-Gehalt ca. 16 % des Fe(II)-Gehaltes, vermutlich weil die bei der SO_4^{2-}-Reduktion gebildeten Sulfide bevorzugt an Fe(II) gebunden ausfallen. Da die freie Bildungsenthalpie des MnS mit −218,1 kJ/mol angegeben wird (SIGG & STUMM 1996), beträgt diese bei FeS, zu dem keine Zahlen vorliegen, schätzungsweise −200 kJ/mol.

Tab. 5.4-3: Reaktionsenthalpien (ΔG_r^0) für die Oxidation von FeS, dessen G_r^0 auf -200 ± 10 kJ/mol geschätzt wird. ΔG_r^0-Werte sind auf jeweils 1 mol des e^--Donators bzw. des e^--Akzeptors normiert. Freie Bildungsenthalpien (G_r^0) der einzelnen Reaktionspartner aus SIGG & STUMM (1996).

	Reaktion	ΔG_r^0 (kJ/mol) e^--D.	e^--A.
Sulfidoxidation	$5FeS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$	– 635	– 397
Fe(II)-Oxidation	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 7H_2O \rightarrow 5FeOOH$ (Goethit) $+ \frac{1}{2}N_2 + 9H^+$	– 55	– 277
Gesamtreaktion	$5FeS + 9NO_3^- + 3H_2O \rightarrow 5FeOOH + 5SO_4^{2-} + \frac{9}{2}N_2 + H^+$	– 691	– 384
Fe(III)-Reduktion	$FeS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow 9Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+$	– 269	– 34

Die durch die Redoxprozesse im ehemals SO_4^{2-}-reduzierenden Aquiferbereich verursachten Veränderungen der GW-Beschaffenheit und insbesondere die Fe(II)-Freisetzungen lassen erst nach, wenn die Redoxzonen stabil bleiben und die reaktiven Sulfide (nach Jahrzehnten oder gar Jahrhunderten) soweit abgebaut sind, daß erneut C_{org} zum wichtigsten e^--Donator wird.

Die in Tab. 5.4-2 dargestellte Abfolge der Redoxreaktionen unterscheidet sich aufgrund des fast neutralen pH von den Reaktionsabfolgen in pyritreicher Braunkohle, wo die Pufferkapazität nach Einstellung aerober Verhältnisse rasch überschritten wird und die pH-Werte extrem sinken. Seit MOSES et al. (1987) nachwiesen, daß Sulfide bei pH 2 etwa 10 mal schneller durch Fe(III) oxidiert werden als in einer O_2-gesättigten Lösung bei pH 9, wird im Braunkohletagebau davon ausgegangen, daß die dortigen Sulfide im aeroben sauren Milieu der gesättigten Zone von Anfang an bevorzugt durch Fe(III) oxidiert werden, obwohl die Reaktionsenthalpie bei der Oxidation durch gelösten O_2 wesentlich höher ist (WISOTZKY 1992). Ursache ist die geringe Aktivierungsenergie für die Sulfidoxidation durch Fe(III).

Voraussichtlich würde auch im quartären Aquifer des Untersuchungsgebietes bei deutlich niedrigerem pH das Fe(III) dem NO_3^- als Oxidationsmittel vorgezogen und dabei freigesetztes Fe(II) nach Gl. 5.2-2 oxidiert, solange noch NO_3^- vorhanden ist, d.h. die Denitrifikation würde nicht durch direkte Reaktion mit den Sulfiden, sondern nur durch Fe(II)-Oxidation erfolgen (Tab. 5.4-4). Das dabei gebildete Fe(III) stünde wieder für die Sulfidoxidation zur Verfügung. Die Befunde im Uferfiltrat und GW wären völlig identisch zu denen der Reaktionsabfolge nach Tab. 5.4-2:

- die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen NO_3^--Abbau und Zunahme isotopisch leichten sekundären Sulfats blieben unverändert und
- die Fe_{ges}-Konzentration würde ebenfalls erst nach völligem NO_3^--Abbau rasch zunehmen.

Tab. 5.4-4: Hypothetische Reaktionsabfolge, wenn bei pH < 4 Fe(III)hydroxide untersättigt wären und die Sulfidoxidation infolgedessen kaum mehr durch die verfügbare Fe(III)-Menge limitiert würde.

	Reaktion
Sulfidoxidation	$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+$
Fe(II)-Oxidation	$15\ Fe^{2+} + 3NO_3^- + 18\ H^+ \rightarrow 15\ Fe^{3+} + \frac{3}{2}\ N_2 + 9\ H_2O$
Gesamtreaktion (incl. Fällung)	$FeS_2 + 3\ NO_3^- + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-} + \frac{3}{2}\ N_2 + H_2O$
	$(FeS_2 + 3NO_3^- + H_2O \rightarrow FeOOH + 2SO_4^{2-} + \frac{3}{2}\ N_2 + H^+)$

Da Fe(III) durch die neutralen bis schwach sauren pH-Werte im Uferfiltrat und den landseitigen Grundwässern des Untersuchungsgebietes nur begrenzt zur Verfügung steht, kann das thermodynamisch günstigere NO_3^- bis zur völligen Reduktion als bevorzugter e^--Akzeptor und damit die Reaktionen nach Tab. 5.4-2 als tatsächliche Abfolge angenommen werden.

5.4.4 Ursachen der Verschiebung der Redoxzonen in der Elbaue

Die anhand hoher Eisenkonzentrationen in der unteren Aquiferhälfte erkennbare Verlagerung der Redoxzonen in größere Tiefen kann folgende, direkt oder indirekt anthropogen verschuldete Ursachen haben:

- Die Düngung der bis zu den Heidegebieten landwirtschaftlich genutzten Flächen und
- GW-Absenkungen durch Trinkwasserförderung und/oder Eintiefung des Vorfluters in das begradigte und regulierte Flußbett.

N-Dünger wie Ammonsulfat aus Leuna, Harnstoff aus Piesteritz und organischer Dünger aus ehemaligen großen Tierhaltungsstätten der LPG Pflückuff üben wahrscheinlich den stärksten Einfluß auf die Redoxzonen aus. Obwohl sie in der Elbaue außerhalb der Schutzzone III wegen bevorzugten Anbaus anspruchsvollerer Kulturpflanzen in überdurchschnittlichen Mengen eingesetzt werden, wird NO_3^- wirkungsvoller retardiert und abgebaut als in den sandigeren pleistozänen Böden westlich der Aue, wo das in hoher Konzentration bis in mittlere Aquifertiefe vordringende landwirtschaftliche NO_3^- erst darunter Fe(II)-Freisetzungen zuläßt. Dies erklärt jedoch nicht, warum sich selbst nahe der Quartärbasis die Eisenkonzentrationen erst unter der Aue vervielfachen. Darüberhinaus liefert die seit den 60er Jahren erheblich intensivierte anorganische und organische Düngung noch keine Erklärung für die selbst in einigen ^3H-alten Grundwässern hohen Fe_{ges}-Konzentrationen. Daher müssen schon vor den 50er Jahren weitere Einflußfaktoren an der Redoxzonen-Verlagerung in der Aue und im unmittelbaren Randbereich mitbeteiligt gewesen sein, wofür besonders die GW-Absenkung durch Tiefenerosion im begradigten Elbebett in Frage kommt.

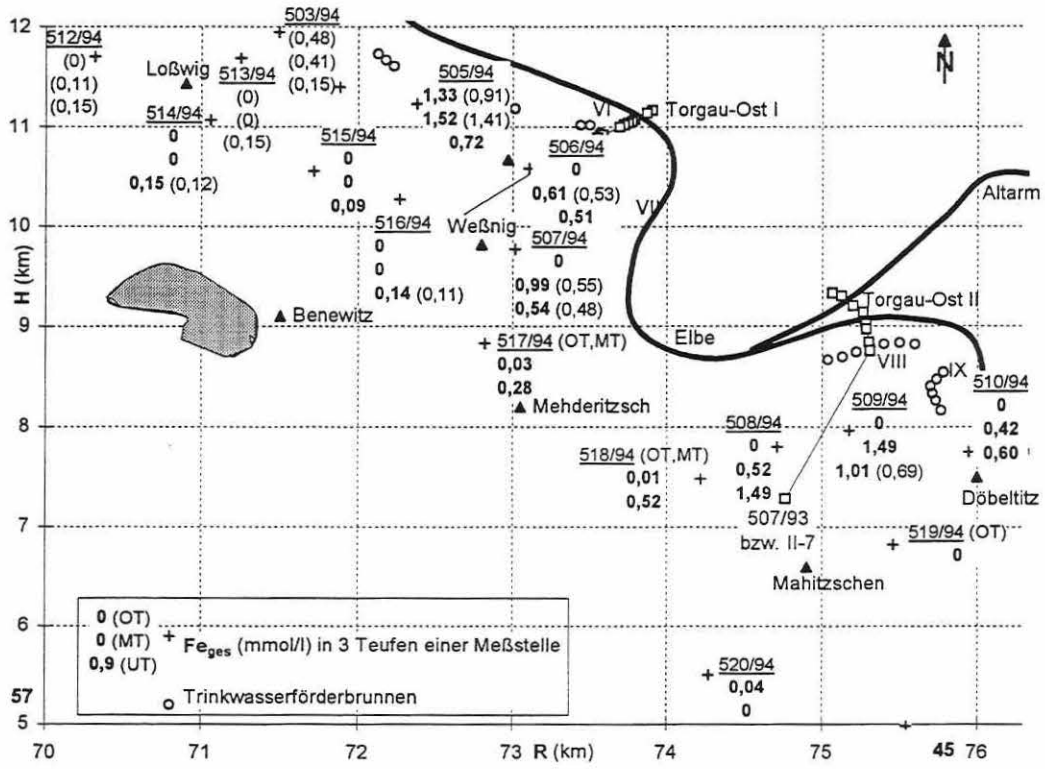


Abb. 5.4-1: Mittelwerte der Gesamteisenkonzentrationen (mmol/l) in den Vorfeldmeßstellen. Wo die Fe_{ges}-Konzentrationen bei $\delta^{34}S_{SO4}$-Messungen (Abb. 5.3-1) um mehr als 10 % von den Medianwerten der Zeitreihenmessungen (1995-97) abweichen oder keine isotopischen Messungen durchgeführt wurden, sind die Medianwerte in Klammern angegeben (vgl. NESTLER et al. 1998).

Der Elbaustritt aus dem Gebirgstal in den in Alluvionen fließenden Mittellauf des Flachlandes ab Riesa bewirkt eine rasche Geschiebeverkleinerung und etwa 20 km flußabwärts (ab Mühlberg) eine Änderung der petrographischen Zusammensetzung des Sohlenmaterials zu überwiegendem Quarzsand. Infolge der Korngrößenabnahme wird die kritische Sohlestabilität unterschritten und die bewegliche Flußsohle durch Stromwasser angegriffen, so daß die Geschiebeabfuhr auf der 86 km langen Erosionsstrecke zwischen Mühlberg und Wittenberg größer als die zugeführte Sedimentfracht ist (GLAZIK 1996). Die natürliche Erosion wurde durch Stromausbau (Breiteneinschränkung, Laufverkürzung an Durchstichen) und andere anthropogene Eingriffe erheblich beschleunigt. Ursprünglich wurde das Geschiebedefizit größtenteils durch Feststoffaufnahme mittels Seitenerosion kompensiert, wie die Mäandrierungen in der Elbaue erkennen lassen. Uferschutz, Deichbau und Verbesserungen der Schiffahrtsbedingungen unterbinden dies und zwingen die Elbe zur Materialaufnahme von der Sohle. Zu hoch liegende Regelungsbauwerke (Buhnen, Deiche) fassen immer größere

Durchflüsse im eigentlichen Flußbett zusammen und erhöhen damit die Erosionsrate bei Hochwässern.
Neben den in Abb. 5.4-2 dargestellten Durchstichen wurden die Flußschleifen an den Elbabschnitten Belgern, Mehderitzsch, Mockritz und Klöden zwischen den Weltkriegen durch sog. "abflachende Regulierungen" für die Schiffahrt weiter zurückgenommen. Felssprengungen in der Sohle und die Beseitigung von Brückenpfeilern in Torgau führten dazu, daß der Porphyr-Felsriegel seine Wirkung als Wehr teilweise einbüßte und die Erosion flußaufwärts weiter beschleunigt wurde.
Seit langem ist dem Verkehrswasserbau das in Torgau besonders gravierende Problem der haupsächlich anthropogen verursachten Tiefenerosion im Flußbett bekannt. FAIST (1996) gibt die erosionsbedingte Wasserspiegelsenkung bei gleichem Durchfluß am Elbpegel Torgau mit 1,95 m für die Jahresreihe 1821-1990 an, davon 1,3 m seit der Jahrhundertwende. Der Eintiefungsprozess setzt sich bis in die Gegenwart mit ca. 1-2 cm im Jahr fort. Auch im Bereich der Meßprofile Torgau-Ost I und II (Elbe-km 149,5 und 145,5) wird der Einschnitt auf 2 m geschätzt. Betrachtet man die Niveaus des Altarmes am Profil II und des neuen Flußbettes im Döbeltitzer Durchstich, so ergibt sich sogar eine Mindestdifferenz von 2,5 m.

Infolge der Flußbetteintiefung kam es schon vor der Trinkwasserförderung zu deutlichen GW-Absenkungen in der Aue, die vor allem bei Niedrigwasser zu immer tiefer reichenden Milieuänderungen in zuvor noch SO_4^{2-}-reduzierender Aquiferzone führten. Zusätzlich dürfte der höhere Druckgradient zum Vorfluter die Strömungsgeschwindigkeit in der Aue erhöht und damit den Oxidantieneintrag in die Tiefe beschleunigt haben. Während der langsamen GW-Absenkung konnten die reaktiven Sulfide größtenteils nach Gl. 5.2-8 durch Fe(III) oxidiert werden ohne mit dem im obersten Aquifereich heterotroph abgebauten NO_3^- in Berührung zu kommen. Die geringen Anteile isotopisch leichten sekundären Sulfats im brunnenfernen landseitigen GW zeigen, daß in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Gl. 5.2-8 auch heute noch überwiegend Fe(II) freigesetzt wird und autotrophe Denitrifikation in Torgau-Ost keine nennenswerte Rolle spielt.

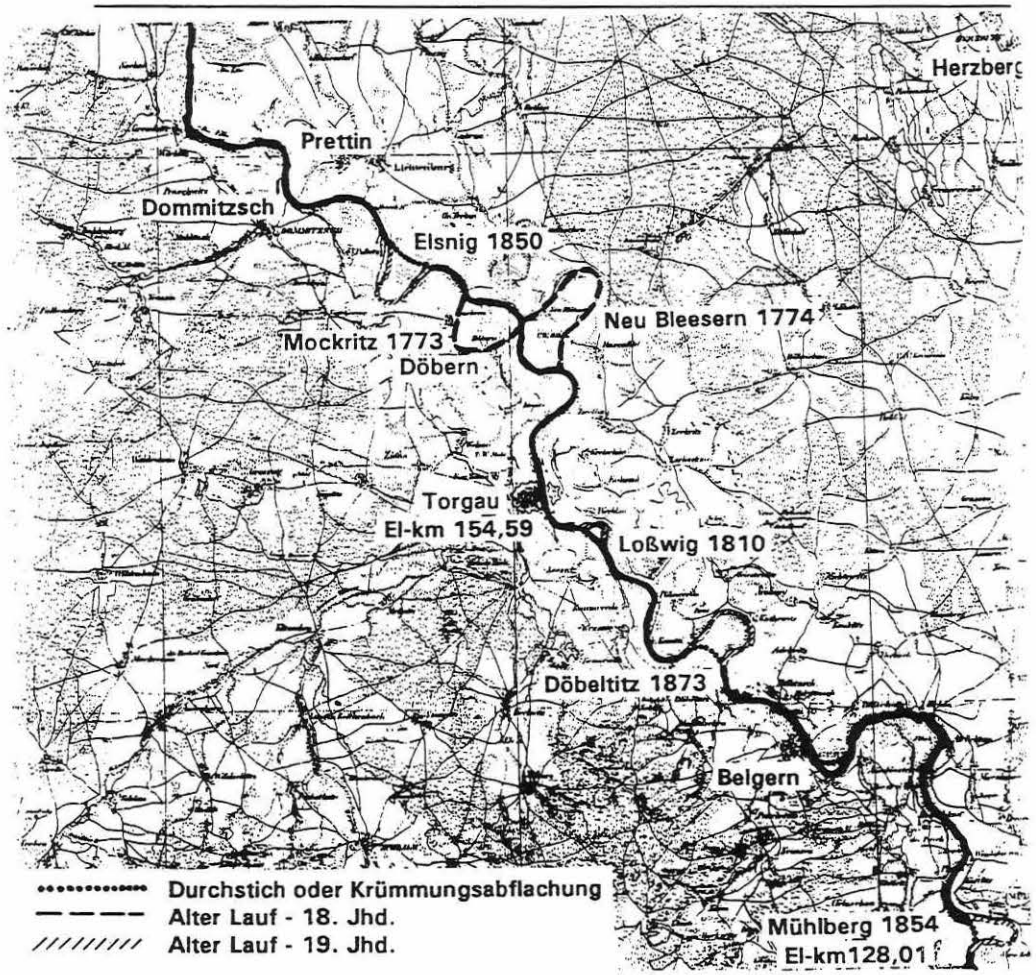


Abb. 5.4-2: Durchstiche und Krümungsabflachungen in der Erosionsstrecke der Elbe gemäß "Charte des Königreichs Sachsen und der angrenzenden Laenderabtheilungen". Königliche Kameralvermessung, Dresden 1829 bis 1836, 1:120.000 (Meilenkarte). Staatsbibliothek Preußischer Kulturbesitz, Berlin, M 14 560 (aus FAULHABER 1996, 46).

5.5 Zusammenfassende Betrachtung

Sedimentärer Schwefel

Das bisher vorwiegend an S_{org}-reichen Bodenhorizonten (MAYER 1993, KNIEF 1998), marinen Sedimenten sowie pyrit- und braunkohlereichem Tertiär (LEUCHS & OBERMANN 1992, WISOTZKY 1994 & 96, SCHULTE et al. 1997) angewandte Verfahren der naßchemischen Gesamtschwefel-Extraktion mit $HNO_3 + Br_2$ und HCl liefert bei hoher Sedimenteinwaage (meist um 200 g) auch im überwiegend sandigen Quartär der Elbtalwanne ausreichend Schwefel zur $\delta^{34}S$-Bestimmung. Dank nahezu vollständiger Gewinnung des in ppm-Konzentrationen vorliegenden Schwefels ist keine wesentliche Isotopenfraktionierung während der Präparation bis zur massenspektrometrischen Messung zu erwarten.

Konzentration und Signatur des sedimentären Gesamtschwefels lassen ehemalige Milieubedingungen und unterschiedliche Beeinflussungen in 3 Aquifertiefenzonen erkennen:

* eine sulfidarme bis -freie obere Zone in der S_{org} sowie wasserlösliches und -unlösliches SO_4^{2-} mit nur wenigen ppm S vertreten sind und –7...+4 ‰ CDT aufweisen,
* eine in der Aue bei 10-15 m Tiefe beginnende, von reduziertem anorganischen Schwefel (RIS) dominierte mittlere Zone mit 27-336 ppm Gesamtschwefel und –29...–7 ‰ CDT, wobei das hauptsächlich an Eisen gebundene RIS meist –20...–15 ‰ CDT aufweist und
* im tertiären Seeton und den untersten 10 m Metern der Quartärsande hohe Konzentrationen vorwiegend aus aszendentem Zechstein-SO_4^{2-} hervorgegangener Sulfide (100 bis mehrere 1000 ppm S), die mit ähnlicher Signatur wie die S-Verbindungen der oberen Aquiferzone isotopisch deutlich schwerer sind als die Sulfide im Hauptteil des Aquifers.

Das vor Beginn anthropogener Beeinflussung in SO_4^{2-}-reduzierendem Milieu in situ gebildete, als Pyrit, Markasit oder Monosulfid von Fe und Mn vorliegende RIS ist in zu geringer Konzentration feindispers verteilt, um mineralogisch nachweisbar zu sein (GRISCHEK et al. 1995). Überraschenderweise korrelieren weder Konzentration noch Signatur des überwiegend sulfidischen, sedimentären Gesamtschwefels mit den k_f-Werten oder C_{org}-Gehalten des quartären Lockergesteins.
Die Obergrenze der sulfiddominierten Aquiferzone liegt in der Elbaue (auch in dem seit 1985 zeitweise uferfiltratbeeinflußten Aquiferraum) 10-15 m tief. Westlich der Aue hingegen, wo die pleistozänen Sandböden weniger Stickstoff zurückzuhalten vermögen als die holozänen Auelehmböden, haben hohe Konzentrationen landwirtschaftlichen Nitrats die Sulfide der oberen Aquiferhälfte bis in ca. 30 m Tiefe fast vollständig oxidiert und damit das Potential zu autotropher Denitrifikation weiter verringert.

Der weiträumige Anstieg der Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte der sedimentären Sulfide nahe der Quartärbasis der Elbtalwanne ist (artesisch?) gespanntem salinaren Tiefenwasser aus dem Zechstein des Mühlberger Grabens zu verdanken, daß flächenhaft-diffus extrem langsam durch den organikareichen tertiären Stauer aufsteigt. Dort muß das im Tiefenwasser enthaltene SO_4^{2-} teilweise reduziert und infolgedessen auf etwa 20-35 ‰ CDT angereichert werden, um bei einer, wie im quartären Aquifer ermittelten, typischen Fraktionierung von $\varepsilon_{H2S\text{-}SO4} = -28 \pm 5$ ‰ Sulfide mit meist 0 ± 5 ‰ CDT bilden zu können. Das im oberen Bereich des Tertiärs und/oder erst durch SO_4^{2-}-Reduktion im tiefsten Quartär gebildete H_2S bzw. HS^- legt eine kurze Strecke im unteren Quartär zurück bevor es durch Reaktion mit Eisen als Sulfid ausfällt. Die so über geologische Zeiträume im tiefsten Quartär gebildeten isotopisch schweren Sulfide erlauben eine sichere Erkennung des Zustroms zechsteinsalinaren Tiefenwassers, wohingegen die Zumischung nur in MP I-7/5 stark genug ist, um nachweisbare Veränderungen der GW-Chemie und der Isotopenzusammensetzungen des SO_4^{2-} und DIC hervorzurufen. Auch rechtselbisch konnten zwischen Mühlberg und Torgau vereinzelt Zumischungen salinaren Tiefenwassers anhand der Hydrochemie nachgewiesen werden (BRINSCHWITZ, HGN Torgau, mündl. Mitt.). Anthropogen verursachte exogene und endogene Stoffeinträge, die mittlerweile

die Grundwässer der Elbtalwanne bis zur Quartärbasis beeinflussen, haben die Detektion geringfügiger Tiefenwasserzumischungen während der letzten Jahrzehnte zunehmend erschwert.

Über die Verbreitung von Zechstein und Unterem Buntsandstein im Mühlberger Graben ist bislang nur wenig bekannt. Selbst in der 1995 herausgegebenen Geologischen Übersichtskarte von Sachsen (1:400 000, ohne känozoische Überdeckung) ist die westliche Begrenzung des Vorkommens in Torgau-Ost bis zu einige Kilometer zu weit östlich eingezeichnet, da das Liegende des Tertiärs selten erbohrt und entsprechende Bohrungen der ehemaligen SDAG Wismut (TONNDORF 1989) offensichtlich noch nicht berücksichtigt wurden. Hätte man das Bohrklein der sehr viel zahlreicheren Quartär-Bohrungen in der Vergangenheit nicht meist verworfen, würde die Konzentrations- und $\delta^{34}S$-Zunahme sedimentärer Sulfide in den tiefsten 10 m des grobsandig-feinkiesigen Quartärs eine genauere indirekte Kartierung des Zechstein-Vorkommens erlauben als die geophysikalischen Kartierungen von BRAUSE & HOFFMANN (1974). Da die Konservierung und Lagerung der getrockneten Gesteinsproben (mit oder ohne Luftabschluß) keinen nennenswerten Einfluß auf die Menge und Signatur des naßchemisch extrahierten, überwiegend sulfidischen Gesamtschwefels hat, kann jede trocken erbohrte, archivierte Quartärprobe zu solchen Untersuchungen herangezogen werden.
Dank der GW-Strömung zur Elbe, unter der der parallel dazu verlaufende Mühlberger Graben liegt, kann ausgeschlossen werden, daß an die Quartärbasis aufsteigendes zechsteinsalinares Tiefenwasser durch wegführende Stromfahnen auch jenseits des Grabens zur Zunahme isotopisch schwerer Sulfide führt. An anderen vergleichbaren Standorten müßte ebenso stets geprüft werden, ob aufgrund der Hydrodynamik solche Anomalien der Sulfidkonzentration und -signatur im tiefsten Quartär außerhalb des Verbreitungsgebietes evaporitischer Gesteine möglich sind.

Anwendungsmöglichkeiten bieten sich überall dort, wo kaum oder nicht bekannte Evaporite im tieferen Untergrund erkundet und der Aufstieg von dort stammender Wässer festgestellt werden soll. So z.B. in der Mark Schmelz westlich von Bad Schmiedeberg, wo eine ehemalige, zeitweise wirtschaftlich genutzte Salzwasserquelle, deren Herkunft nach EISSMANN (1970) bislang ungeklärt blieb, möglicherweise aus einem sehr begrenzten, noch unentdeckten Zechsteinvorkommen stammt, das durch dieses Verfahren vielleicht näher lokalisiert und teilweise eingegrenzt werden könnte. Dies setzt voraus, daß in der näheren Umgebung im Abstand von wenigen Tiefenmetern gewonnenes Bohrgut aus Trockenbohrungen bis zur Quartärbasis verfügbar ist.
Die überwiegend geringdurchlässigen, tertiären Schichten sind für ähnliche Untersuchungen weniger geeignet, da von Schicht zu Schicht stark wechselnde Korngrößen und C_{org}-Gehalte die Konzentration und Signatur der sedimentären Sulfide erheblich variieren lassen dürften. Dort kann sich lediglich aus meist höheren Sulfidgehalten als in den Tertiärvorkommen über dem kristallinen Grundgebirge ein Hinweise auf aszendentes SO_4^{2-} ergeben.

Autotrophe Denitrifikation

Der Nachweis der Sulfidoxidation mittels $^{34}S_{SO4}$, erlaubt, in Verbindung mit den SO_4^{2-}-, NO_3^-- und Fe(II)-Gehalten, eine genaue Analyse der Reaktionen im Uferfiltrat und landseitigen GW. So kann die starke Sulfidoxidation im land- und flußseitigen Nahbereich der mit hoher Leistung fördernden Fassung VI (Profil I) sowie im brunnennahen landseitigen GW des MP 505/94 OT im wesentlichen auf autotrophe Denitrifikation zurückgeführt werden. Die Signatur des sekundären Sulfats (–15...–20 ‰ CDT) stimmt mit jener des naßchemisch extrahierten sedimentären Gesamtschwefels (vorwiegend RIS) in mittlerer Aquifertiefe überein.

Die in Torgau-Ost und Mockritz gleichermaßen hohe NO_3^--Fracht unter den pleistozänen Böden der Hochterrasse und westlich davon wird bei Übergang in die Aue fast vollständig abgebaut. Während dies in Torgau-Ost ohne nachweisbare autotrophe Denitrifikation abläuft, ist der NO_3^--Abbau in Mockritz mit starker Zunahme isotopisch leichten Sulfats – besonders in mittlerer Aquifertiefe und auch in größerer Entfernung zu den Fassungen – verbunden. Die während der 70er und 80er Jahre sehr intensive, mit beträchtlichen GW-Absenkungen verbundene Trinkwasserförderung in Mockritz könnte für die noch heute sichtbaren Auswirkungen der Sulfidoxidation im Fassungsfernfeld mitverantwortlich sein. Hingegen war die in Torgau-Ost erst 1985-87 aufgenommene Förderung stets deutlich geringer und führte nur in Nähe einiger Brunnen zu autotropher Denitrifikation.

Weiterhin ist der SO_4^{2-}-Eintrag von mehreren 100 mg/l aus der ungesättigten Zone in Mockritz höher als in Torgau-Ost. Ob dies auf höhere atmosphärische S-Deposition bis zur Wende und/oder lokal intensivere Düngung zurückzuführen ist, müssen künftige Forschungen klären. Die bis zu Beginn der 90er Jahre sehr hohen S-Depositionen zeigen infolge der Retentionskapazität der Böden bis heute ihre Nachwirkungen. Aufgrund jährlicher Mineralisationsraten von wenigen Prozent des überwiegend organisch gebundenen Schwefels im Boden ist frühestens nach mehreren Jahrzehnten mit einer Äquilibrierung zwischen In- und Output, d.h. einer Annäherung des Sickerwasseraustrages an die seit der Wende rückläufige S-Deposition, zu rechnen.

Fe(II)-Freisetzung

Solange GW und Uferfiltrat noch geringste NO_3^--Reste enthalten wird Fe(II) nahezu vollständig oxidiert und ausgefällt. Die bei NO_3^--Freiheit darunter rasch ansteigenden Fe(II)- und Mn(II)-Gehalte sind nicht auf Freisetzung durch autotrophe Denitrifikation und nachfolgend unvollständige Oxidation, sondern – trotz fast neutraler pH-Werte – überwiegend auf einsetzende Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion zurückzuführen. Vor der mit geringer Leistung fördernden Fassung VIII (Profil II) und im Fernfeld der Brunnengalerien von Torgau-Ost läßt sich nur diese, mit geringem S-Umsatz verbundene Form der Sulfidoxidation nachweisen. Das infolgedessen in der unteren Aquiferhälfte übersättigte Siderit wird wegen starker Untersättigung aller anderen Carbonate nicht zu Calcit oder Dolomit umkristallisiert.

Die zur Fe(III)-Reduktion führende weiträumige Verschiebung der Redoxzonen in tiefere Aquiferbereiche hat folgende anthropogene Ursachen:

* Seit den 60er Jahren stark erhöhte Einträge insbesondere N-haltiger Düngemittel auf den bis zu den Heidegebieten landwirtschaftlich genutzten Flächen, weshalb das landseitige GW auch in größerer Distanz zu den Fassungen ab mittlerer Aquifertiefe hohe Fe(II)-Konzentrationen aufweist und
* GW-Absenkungen und Veränderungen der Hydrodynamik durch die Trinkwasserförderung und in geringem Maße durch die kontinuierliche Eintiefung der Elbe ins begradigte Flußbett (um ca. 2 m seit Mitte des 19. Jahrhunderts).

Davon noch weitgehend unbeeinflußt und daher eisenärmer sind einige ^{3}H-alte Grundwässer an der Quartärbasis, in denen die ursprünglich durch C_{org} bestimmte Abfolge der Redoxreaktionen nach Tab. 5.4-1 noch nicht von Prozessen überdeckt wird, die seit Änderung der Milieubedingungen die wesentlich reaktiveren, überwiegend an Eisen gebundenen sedimentären Sulfide als alternativen Elektronen-Donator nutzen (Tab. 5.4-2 & -3).

6 Atmosphärische und landwirtschaftliche Sulfatquellen

Aufgrund hoher SO_4^{2-}-Gehalte in jungen und Jungwasseranteile führenden Grundwässern der Elbtalwanne ergibt sich die Notwendigkeit zur Quantifizierung und weitgehenden schwefelisotopischen Charakterisierung oberflächlicher S-Einträge aus unterschiedlichen Quellen, um deren Einfluß auf die SO_4^{2-}-Konzentration und -Isotopie im Perkolat und neugebildeten GW während der vergangenen Jahrzehnte abschätzen zu können und daraus auf eventuelle Anomalien oder Einträge innerhalb des Aquifers zurückschließen zu können.
Aufgrund ungewöhnlich hoher Depositionsraten durch atmosphärische S-Einträge und eine S-reiches Düngemittelsortiment sind die SO_4^{2-}-Einträge aus der ungesättigten Zone ins GW des Untersuchungsgebietes (UG) nicht mit jenen in deutlich geringer belasteten Untersuchungsstandorten der Altbundesländer vergleichbar (MAYER 1993, KNIEF 1998). Auch Vergleiche mit den Verhältnissen auf den Lauchstädter Versuchsflächen sind wegen hoher S-Retentionskapazität der Schwarzerdeböden und geringerem S-Eintrag nur begrenzt möglich.

6.1 Atmosphärische Schwefeldeposition

In ungedüngten GW-Neubildungsgebieten ohne geogene SO_4^{2-}-Einträge aus dem Aquifer stellt atmosphärischer, nach der Deposition meist längere Zeit im organischen S-Pool des Bodens gebundener Schwefel in der Regel die einzige Quelle des im Perkolat und GW enthaltenen Sulfats dar. Der atmosphärische Schwefel stammt im wesentlichen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, von Emissionen bei der Verarbeitung S-haltiger Minerale und Stoffe (z.B. Erzschmelze) sowie von Freisetzungen (Entgasungen) bei mikrobiellem Abbau organischer S-Verbindungen in Böden, Feucht- und Küstengebieten u.a. (CLARK & FRITZ 1997, MAYER 1998). SO_4^{2-} aus marinem Aerosol und SO_2 aus vulkanischen Exhalationen spielt in Sachsen naturgemäß eine untergeordnete Rolle.
Die atmosphärischen S-Verbindungen treten zunächst als 2-wertige Sulfide (S_{II}) in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S), Dimethylsulfid ($(CH_3)_2S$), Carbonylsulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS_2), als 4-wertiges, vorwiegend anthropogenes Schwefeldioxid (SO_2), sowie als 6-wertige SO_4^{2-}-Aerosole auf (GEORGII 1989, aus KNIEF 1998). Die Oxidation von Sulfid oder SO_2 zu SO_4^{2-} in der Atmosphäre verläuft ohne wesentliche S-Isotopenfraktionierungen.

6.1.1 Entwicklung der Depositionsraten bis in die Gegenwart

Hinsichtlich der S-Deposition war die südliche DDR bis zur politischen Wende durch den dominierenden Einsatz S-reicher Braunkohle eines der höchstbelasteten Gebiete Europas. Die für das UG relevanten Hauptemittenten saßen im Großraum Halle-Leipzig, wo Kraftwerke, private Haushalte und die riesigen Chemiekombinate von Leuna, Buna und Bitterfeld enorme Mengen vorwiegend mitteldeutscher Braunkohle und andere Brennstoffe verbrannten. Von dort aus gelangte bei vorherrschendem Westwind ein nicht unerheblicher Teil der

Luftverunreinigungen nach Torgau. Die Emissionen der im Lausitzer Revier erbauten Kraftwerke übten bei vergleichsweise seltenem Ostwind naturgemäß einen geringeren Einfluß auf das UG aus.
Untersuchungen zu S-Immissionen begannen während der 80er Jahre und wurden als "vertrauliche" Dokumentationen erst nach der politischen Wende veröffentlicht. Aus den 60er und 70er Jahren liegen nur spärliche Informationen vor. Aufgrund der Entwicklung der Braunkohleförderung zwischen 1963 und 1985 – mit einem Rückgang um 20 % im Mitteldeutschen Revier und einer starken Zunahme um über 80 % im Lausitzer Revier (MÖBS & MAUL 1994) – kann die S-Deposition während der beiden Jahrzehnte nicht wesentlich geringer als in der 2. Hälfte der 80er Jahre gewesen sein (Tab. 6.1-1). Nach MÖLLER (unveröff.) stieg die SO_2-Emission in der DDR in der ersten Hälfte der 50er Jahre rasch an und war bei geringer Zunahme zwischen 1955 und 1980 nur noch 30-15 % niedriger als auf dem Höhepunkt der Emissionen gegen Ende der 80er Jahre. Im Zeitraum 1910-50 liegen die auf Deutschland bezogenen Emissionen bei 33-50 % und 1880 bei < ¼ dieser Maximalwerte. Für die S-Deposition in Torgau kann eine ähnliche Entwicklung angenommen werden.

IHLE & LIPPOLD (1995) ermittelten im Zeitraum 1986-88 die SO_4^{2-}-Deposition in Sammeltrichtern, die neben der Deposition durch den Niederschlag (wet-only) auch Sedimentationsstaub auffingen und damit partiell die Trockendeposition erfaßten. Diese bulk-Depositionen sind nur wenig höher als die des wet-only. Für die Meßperiode 1975-80 werden die gewichteten Mittelwerte der Niederschlagswasser-Konzentration in Torgau mit 22 mg SO_4^{2-}/l (bulk) bzw. 20 mg SO_4^{2-}/l (wet-only) angegeben. Wegen lückenhafter Erfassung und Analyse der Niederschläge dieses Zeitraums können die Konzentrationen nur ungenau in Gesamtdepositionen umgerechnet werden. Die Multiplikation der bulk-Deposition mit den durchschnittlich 547 ± 140 mm (=l/m^2) Jahresniederschlag in Torgau (HERZOG, mündl. Mitt.) würde einer Deposition von 12 ± 3 g SO_4^{2-}/m^2*a entsprechen.

Mit 12,2 g/m^2 – 3 g/m^2 mehr als im DDR-Durchschnitt – war die mittlere jährliche SO_4^{2-}-Gesamtdeposition (bulk) in Sachsen während des Zeitraumes 1986-88 etwa um den Faktor 2,5 höher als der auf vergleichbare Weise ermittelte Durchschnitt der damaligen BRD. Die zur gleichen Zeit in der ca. 27 km südlich von Torgau gelegenen Meßstation Oschatz festgestellte mittlere jährliche bulk-Deposition von 11,1 g SO_4^{2-}/m^2*a weicht nur wenig vom sächsischen Durchschnitt ab (Tab. 6.1-1).

Zwischen 1985 und 1989 wurden in Leipzig Gesamtdepositionen aus Niederschlag und Staub errechnet, die der tatsächlichen SO_4^{2-}-Deposition in Torgau und Leipzig während der 80er Jahre deutlich näher kommen (MÖLLER & LUX 1992, Tab. 6.1-1), jedoch ebensowenig wie die bulk-Messungen die Interzeptionsdeposition auf Pflanzenoberflächen und die direkte SO_2-Adsorption an der Bodenoberfläche erfassen. Nur so erklärt sich, daß im Meßzeitraum 1986/87 unter einem Sandboden mit relativ geringer Retentionskapazität im Forst Radis (Dübener Heide) ein ungewöhnlich hoher mittlerer jährlicher Sickerwasseraustrag von 147,6 g SO_4^{2-}/m^2, d.h. deutlich mehr als die dort erfaßte Gesamtdeposition, ermittelt wurde.

Bei einer GW-Neubildung von 100 mm/a entspräche dies einer SO_4^{2-}-Konzentration von knapp 1,5 g/l im Perkolat. MÖLLER & LUX (1992) nehmen an, daß die aus dem Großraum Halle-Leipzig und insbesondere Bitterfeld herangetragenen atmosphärischen S-Immissionen der Vorwendezeit Hauptursache der hohen SO_4^{2-}-Gehalte in den jungen Grundwässern der Torgauer Elbaue sein könnten. Welche Einflüsse die verschiedenen oberflächlichen S-Quellen auf die GW-Beschaffenheit tatsächlich haben, wird anhand der Depositionsmengen und -anteile in Tab. 6.4-1 abgeschätzt.

Da Eisen – im Gegensatz zu Schwefel – am Übergang zu den atmosphärischen Spurenkomponenten liegt, ist der Einfluß nasser und trockener Depositionen auf die Fe_{ges}-Konzentration in jungen und mittelalten (^3H-reichen) Grundwässern der Elbtalwanne bei Torgau vernachlässigbar gering.

Tab. 6.1-1: Mittlere jährliche SO_4^{2-}-Gesamtdeposition in verschiedenen Gebieten und Standorten nach IHLE & LIPPOLD (1995; Meßzeitraum 1986-88) und nach MÖLLER & LUX (1992; Meßzeitraum 1985-89).

Gebiet bzw. Standort	SO_4^{2-}-Deposition (bulk) nach IHLE & LIPPOLD (1995) ($g/m^2 \cdot a$)	SO_4^{2-}-Deposition nach MÖLLER & LUX (1992) ($g/m^2 \cdot a$)
DDR	9,2	–
Sachsen	12,2	–
Oschatz	11,1	–
Leipzig	20,23	36,0
Torgau	–	18,3 (7,6 trocken + 10,8 naß)

Nach Berechnungen von MÖLLER & LUX (1992) war die gesamte S_{SO2}-Deposition der 80er Jahre im Gebiet der DDR 2,6 mal so hoch wie die Naßdeposition. Mit zunhmender Distanz zu den Hauptemittenten – den Braunkohlekraftwerken – nahm das SO_2 rascher ab als das Niederschlags-SO_4^{2-}. Im Raum Halle-Leipzig wurde eine mittlere jährliche "trockene SO_2-Deposition" von 76,3 g/m^2 und in Cottbus von 45,3 g/m^2 berechnet. Davon wurde jeweils ca. ¾ im Winterhalbjahr abgelagert, was u.a. auf Hausbrand und höhere Braunkohle-Verstromung zurückzuführen ist.

Seit 1990 haben weitreichende Industriestillegungen und lufthygienische Sanierungsmaßnahmen (u.a. Rauchgasentschwefelungen) die SO_4^{2-}-Konzentration im Niederschlagswasser um mehr als die Hälfte gesenkt. Die stärksten S-Immissionsrückgänge innerhalb der neuen Bundesländer verzeichneten die industrienahen, zuvor anthropogen stark belasteten Meßstandorte Leipzig, Oschatz und Görlitz, insbesondere als die Industrie der neuen Bundesländer während der ersten 3 Jahre nach der Wende die größten Veränderungen erfuhr (IHLE & LIPPOLD 1995). Durch gleichzeitigen Rückgang der ebenfalls vorwiegend aus der Braunkohleverbrennung stammenden Ca-Emission und des damit verbundenen Neutralisationspotentials sank der mittlere pH des Niederschlags, z.B. im nahegelegenen Oschatz von ca. 4,9 auf 4,5.

Tab. 6.1-2: Jährliche SO_4^{2-}-Deposition (bulk) sowie Jahresmittel von SO_4^{2-}-Konzentration, pH und Leitfähigkeit im Niederschlagswasser (wet-only) von Oschatz und dem industrienäheren Meßstandort Leipzig (IHLE & LIPPOLD 1995).

	Oschatz				Leipzig			
	bulk-Deposition (g SO_4^{2-}/m^2)	SO_4^{2-} (mg/l)	pH	Leitf. (µS/cm)	bulk-Deposition (g SO_4^{2-}/m^2)	SO_4^{2-} (mg/l)	pH	Leitf. (µS/cm)
1990	5,36	11,34	4,83	49,8	6,18	13,58	5,26	51,5
1991	3,95	9,05	4,57	37,0	4,05	11,74	4,54	57,3
1992	3,06	5,81	4,32	29,2	3,65	6,49	4,27	33,6
1993	3,58	5,37	4,28	39,7	3,34	5,31	4,36	35,1
1994	3,14	4,23	4,48	31,1	3,37	4,46	4,43	30,4

6.1.2 Signatur des atmosphärischen Schwefels

Die S-Emissionen aus Kohle, Erdöl, Erdgas und Erzen mit $\delta^{34}S$-Werten zwischen –30 und +30 ‰ CDT bilden spätestens in der Atmosphäre ein Gemisch mit eng eingrenzbaren Isotopenverhältnissen. Für den aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stammenden Schwefel geben CLARK & FRITZ (1997) $\delta^{34}S$-Werte von meist 0 bis +10 ‰ CDT an. Trotz erheblicher herkunftsspezifischer Variationen grenzen NIELSEN et al. (1991) den $\delta^{34}S$ für die breite Masse der durchschnittlich 1 Gew.-% S enthaltenden Erdölvorkommen zwischen –5 und +10 ‰ CDT ein. Nach NEWMAN & FORREST (1991) weisen die Emissionen ölverbrennender Kraftwerke überwiegend +5 ± 3 ‰ CDT auf.

Von größerer Bedeutung sind jedoch die aus der Braunkohleverbrennung stammenden S-Emissionen, die während der vergangenen Jahrzehnte nicht nur in der südlichen DDR und Nordböhmen die wichtigste S-Quelle darstellten und deren Isotopenverhältnis im wesentlichen vom koexistierenden Pyrit und oxidierten organischen S-Verbindungen abhängt. Daneben enthält die Flugasche S-haltige Minerale aus der Kohle. Teilweise wird die isotopische Zusammensetzung des Rohstoffs durch verschiedene Vorbehandlungen zur Entfernung mineralischer Sulfide und Sulfate verändert. In der Regel weist das Rauchgas aus der Braunkohleverbrennung $\delta^{34}S$-Werte zwischen –1 und +3 ‰ CDT auf (NIELSEN et al. 1991). An Rauchgas eines Kraftwerkes nahe Prag, das Braunkohle der nordböhmischen Tertiärsenken verstromte, wurden $\delta^{34}S$-Werte von –1,4 bis +0,1 ‰ CDT ermittelt.

Die bisherige Zeitreihenmessung im Niederschlag der Station Melpitz/Torgau (Abb. 6.1-1) kommt bei deutlichem Jahresgang der $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte und einem gewichteten Jahresmittel von 5,4 ± 1,6 ‰ CDT (1σ) den Befunden von NRIAGU & COKER (1978) im Süden Zentralkanadas sehr viel näher als den Ergebnissen von:

- MAYER (1998), der für die gegenwärtige atmosphärische S-Deposition nach langem kontinentalen Transport und ausreichender Durchmischung durchschnittlich 3-4 ‰ angibt sowie
- KNIEF (1998), die von 1992 bis 95 ohne jahreszeitlichen Trend zwischen 1,1 und 4,9 ‰ variierende $\delta^{34}S_{SO4}$-Monatsmittelwerte und ein gewichtetes Mittel von 3,1 ‰ im Niederschlag von Bad Lauchstädt (Sachsen-Anhalt) feststellte.

Die ^{34}S-Anreicherung im Niederschlags-SO_4^{2-} der Wintermonate (mit Ausnahme des ungewöhnlich warmen Februar 98) ist auf erhöhten Hausbrand und gleichzeitigen Rückgang der biologisch freigesetzten S-Verbindungen zurückzuführen. Nimmt mit steigenden Temperaturen im Frühjahr die biologische Aktivität wieder zu, sinkt der $\delta^{34}S$ zeitlich kaum verzögert ab (NRIAGU & COKER 1978). Der aus biologischer Aktivität stammende S-Anteil dürfte während der vergangenen Jahrzehnte vor der Wende von den Emissionen der Braunkohleverbrennung vollkommen überdeckt worden sein. und die atmosphärische Naß- und Trockendeposition daher die für Rauchgas typischen –1...+3 ‰ CDT aufgewiesen haben. Ähnliche $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse im organischen S-Pool der Bodenzone und des daraus bei der Mineralisation gebildeten Sulfats bestätigen dies (Kap. 4.4.2).

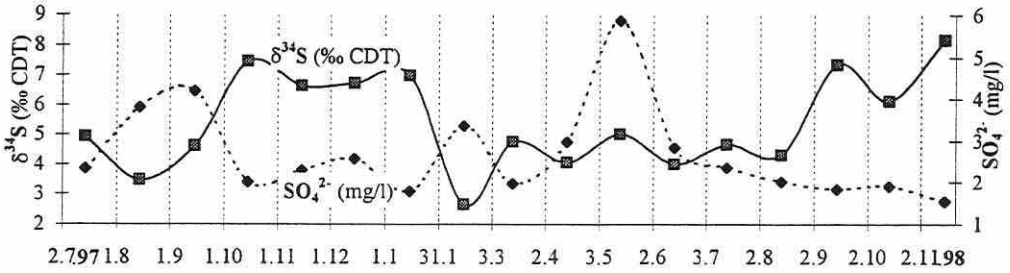


Abb. 6.1-1: $\delta^{34}S$-Werte (‰ CDT) und Sulfatkonzentrationen (mg/l) im Niederschlag der Station Melpitz bei Torgau (wet-only).

Das im gegenwärtigen Niederschlag geringkonzentrierte SO_4^{2-} muß durch langsame Verdampfung des größten Wasseranteils im Labor soweit angereichert werden, daß eine $BaSO_4$-Fällung aus der Lösung (ab 2,5 mg $BaSO_4$/l) für die massenspektrometrische Analyse möglich wird. Da ein Niederschlagsmeßgerät mit 200 cm^2 Auffangfläche nicht die dazu notwendige Wassermenge lieferte, wurde auf Niederschlagsproben der ca. 8 km westlich des Wasserwerkes Torgau-Ost gelegenen Station Melpitz – wo auf 1000 cm^2 in der Regel 3-6 l pro Monat aufgefangen werden – zurückgegriffen. Dort ist die SO_4^{2-}-Naßdeposition seit Beginn der Messungen 1993 kontinuierlich zurückgegangen, während die getrennt ermittelte, schwer quantifizierbare und vom Bewuchs abhängige Trockendeposition – trotz erheblicher Schwankungen – seit Anfang der 90er Jahre um einen mehr oder weniger konstanten Wertebereich pendelt (Tab. 6.1-3). Die Trockendepositionsrate wird mittels meteorologischer Daten und Profildaten der SO_2-Konzentration in mehreren Höhen über dem Boden nach der sog. Gradientenmethode berechnet (BRÜGGEMANN et al. 1999). Diese Methode ist für die Anwendung auf Gase geeignet, erfaßt jedoch die Aerosolpartikel unzureichend, so daß auch hier wieder Minderbefunde möglich sind.

Tab. 6.1-3: Jährliche atmosphärische Naß- und Trockendeposition des Schwefels in Melpitz (ca. 8 km westlich vom UG Torgau-Ost; BRÜGGEMANN et al. 1999).

	Naßdeposition SO_4^{2-}		Trockendeposition SO_2	
	kg S_{SO4}/ha	g SO_4^{2-}/m²	kg S_{SO2}/ha	g SO_4^{2-}/m²
1993	11,14	3,3	4,42	1,3
1994	9,6	2,9	2,61	0,8
1995	7,55	2,3	11,3	3,4
1996	5,87	1,8	4,95	1,5
1997	4,43	1,3	3,41	1,0

6.2 Schwefeleintrag durch Stallmist und Gülle in Torgau-Ost

KNIEF (1998) stellte an Gülle und Stallmist unterschiedlicher Herkunft übereinstimmend $\delta^{34}S$-Werte von 1,0 ± 0,5 ‰ CDT und in damit gedüngten Böden ein Zunahme isotopisch leichten organischen Schwefels fest.

Dünger tierischer Herkunft spielten schon lange vor der Kunstdüngerherstellung eine wichtige Rolle in der Landwirtschaft, doch erst mit dem Aufbau von Tierproduktionsanlagen während der 50er und 60er Jahre – etwa gleichzeitig mit zunehmendem Mineraldüngereinsatz – begann es den S-Gehalt im Boden und den Sickerwasseraustrag signifikant zu erhöhen. Infolge intensivster Tierproduktion bis 1991 gelangte ungewöhnlich viel Stallmist, Gülle und Jauche auf das von der "LPG Pflanzenproduktion Pflückuff" bewirtschaftete Acker- und Grünland im linkselbischen Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost. Die zuletzt 5 zur LPG gehörenden Tierproduktionsgenossenschaften mußten ihren organischen Dünger, dessen im Boden akkumulierten Rückstände noch immer eine wesentliche S-Quelle darstellen, innerhalb 72 km² landwirtschaftlicher Nutzfläche der LPG entsorgen.

In einer Studie der "B&S Unternehmensberatung & Schulung für den ländlichen Raum GmbH" zur Nutzungsänderung der landwirtschaftlichen Flächen im Altkreis Torgau (364,6 km², ohne Oschatz) wird die 1993 angefallene Menge organischen Düngers mit

- 140000 m³ Gülle (=3,8 m³/ha bzw. 0,38 kg/m²) , vorwiegend aus der Rinderzucht und
- 440000 m³ Festmist (=12,1 t/ha bzw. 1,21 kg/m²) von Rindern, Schweinen und Schafen

angegeben, wobei die Dichte von Gülle ca. 1 g/cm³ bzw 1 t/m³ und die von Mist etwa 0,9 t/m³ beträgt. Da sich letzterer bei der Lagerung verdichtet, gehen JÄHNICHEN & VAATZ (1996) in beiden Fällen davon aus, daß 1 m³ im Durchschnitt 1 t entspricht.

Aus der Viehbestandsentwicklung (ohne Geflügel) kann auf Grundlage der Zahlen der B&S von 1993 die 1968 und 1989 angefallene Menge organischen Düngers mit einem relativen Fehler < 10 % berechnet werden (Tab. 6.2-1), wobei von zeitlich konstanter Haltungsart und Altersverteilung der Tiere ausgegangen wird. Ähnliche Resultate ergeben sich aus der Multiplikation der üblicherweise anfallenden Gülle- und Stallmistmenge je Tier mit der Tierdichte pro Hektar. Da die Viehbestandsdichte im Altkreis fast ebenso hoch wie in der LPG Pflückuff war – weil sich Bewirtschaftung und Tierhaltung über die Fläche der LPG hinaus ähnlich fortsetzten – war die im Einzugsgebiet des WW Torgau-Ost angefallene Gülle- und Stallmistmenge je Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche nicht wesentlich höher als im

Landkreis. Auch seit der Wende hat sich der Viehbestand im Einzugsgebiet ähnlich wie im restlichen Altkreis entwickelt.

Da Gülle und Stallmist 0,3-0,35 Gew.-‰ S enthalten (FINCK 1982), entsprach der jährliche Einsatz von bis zu 5 kg/m^2 – dieselbe Zahl geben JÄHNICHEN & VAATZ (1996) als zulässige Obergrenze für Dünger tierischer Herkunft an – einem Input von bis zu 1,8 g S/m^2 bzw. 5,3 g SO_4^{2-}/m^2.

Tab. 6.2-1: Viehbestandsdichte und näherungsweise daraus berechneter jährlicher Austrag organischen Düngers und Schwefels je Einheit landwirtschaftlicher Nutzfläche (LN) im Einzugsgebiet des WW Torgau-Ost (METSCHIES 1996) und im Altkreis Torgau (Landwirtschaftsamt Mockrehna). Ausgangsbasis ist die 1993 angefallene Gülle- und Stallmistmenge pro Tier (B&S 1993).

Torgau-Ost	Rinder	Schweine	Schafe	org. Dünger	Schwefeldeposition	
	Stück je km^2 LN			(kg/m^{2}LN)	(g S/m^{2}LN)	(g SO_4/m^{2}LN)
1968	81	136	23	2,4 ± 0,2	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,4
1989	118	317	75	4,5 ± 0,5	1,4 ± 0,3	4,3 ± 0,8
1993	51	109	2	1,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,6 ± 0,3
Altkreis Torgau						
1989	131	216	53	4,0 ± 0,4	1,3 ± 0,2	3,9 ± 0,7
1994	54	86	41	1,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,7 ± 0,3
1997	49	59	37	1,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,3

Bis zum Beginn der Trinkwasserförderung im Zeitraum 1985-87 wurde der organische Dünger relativ gleichmäßig über das landwirtschaftliche Areal des Einzugsgebietes verteilt. Erst dann traten in den Schutzgebieten Bewirtschaftungsauflagen in Kraft, die sich seit Anfang der 90er Jahre nach den strengeren bundesdeutschen Richtlinien zum Trinkwasserschutz richten und seither auch genauer überwacht werden. Dies hat die seit der Wende ohnehin stark zurückgegangene Gülle- und Stallmistdüngung in Schutzzone III, nahe der Fassungen, noch weiter vermindert. Infolge der Privatisierungen vieler Betriebe sind die Düngemittel-Austräge noch flächenspezifischer geworden.

6.3 Eintrag und schwefelisotopische Signatur sulfathaltiger Mineraldünger

Neben atmosphärischer Deposition und Tierdung haben SO_4^{2-}-haltige Mineraldünger einen wesentlichen Anteil an dem von der Geländeoberfläche ins GW eingetragenen SO_4^{2-}. Um deren Einfluß abschätzen zu können, müssen zunächst die im Einzugsgebiet der Brunnen und GW-Meßstellen verwendeten Düngersorten ermittelt und quantifiziert sowie an noch verfügbaren Proben nach vollständiger Extraktion und Fällung des darin enhaltenen Sulfats dessen $\delta^{34}S$ bestimmt werden. Die in Frage kommenden Mineraldünger enthalten den Schwefel stets als SO_4^{2-}-Verbindungen, die nach Auflösung pflanzenverfügbar sind. Die Anwendung SO_4^{2-}-haltiger Mineraldünger dient nicht etwa der Behebung möglicher S-Defizite bei Anbau anspruchsvollerer Kulturen – denn schließlich lieferte allein die atmosphärische Immission ein Überangebot – sondern ist ein häufig unvermeidlicher Nebenbestandteil, wenn die dem Boden

entzogenen Hauptnährstoffe Stickstoff (N), Phosphor (P), Kalium (K) – bzw. deren Oxide – und verschiedene Spurenelemente wieder zugeführt werden sollen.
Die Beschaffenheitsänderung neugebildeter Grundwässer durch Mineraldünger begann im wesentlichen ab Ende der 50er Jahre. In den vorangegangenen Jahrzehnten wurden die noch sehr teuren Mineraldünger in geringen Mengen ausgebracht, so daß es selten zu großflächigen Nährstoffübersättigungen und stärkeren Sickerwasseraustägen kam. Nachdem im Gebiet der ehemaligen DDR in den 50er Jahren wieder der Nährstoffverbrauch der Vorkriegsjahre erreicht war, stieg der Düngemitteleinsatz in der Landwirtschaft bis in die 70er Jahre erheblich an. Ab Mitte der 70er Jahre ging der P- und K-Verbrauch etwas zurück.

Tab. 6.3-1: Handelsdüngerverbrauch gemäß der Statistischen Jahrbüchern der DDR (RUNGE 1991).

	N	P	K	Σ NPK
Wirtschaftsjahr	g Reinnährstoff je m^2 LN			
1938/39	3,28	1,19	4,04	8,51
1949/50	2,78	0,62	4,24	7,64
1954/55	3,16	0,87	5,12	9,15
1959/60	3,80	1,43	6,83	12,06
1964/65	6,24	2,30	7,11	15,65
1969/70	7,87	2,85	8,45	19,17
1974/75	10,40	3,12	9,40	22,92
1979/80	12,64	2,83	7,01	22,47
1984/85	11,86	2,24	7,26	21,35
1988/89	13,03	2,65	8,02	23,70

Gegenüber der BRD und anderen europäischen Staaten zeichnete sich das Düngemittelsortiment der DDR durch Bevorzugung von Einnährstoffdüngemitteln und nur sehr seltenen Gebrauch von Mehrnährstoffdüngern (NPK-Düngern) aus. Das Sortiment SO_4^{2-}-haltiger Mineraldünger beschränkte sich im UG im wesentlichen auf Ammonsulfat und Superphosphat (Tab. 6.3-2). Kalidünger spielten wie heute nur eine untergeordnete Rolle.
Seit der Wende setzen einige Landwirte aus dem mittlerweile breit gefächerten und ständig wechselnden Sortiment S-haltiger Mineraldünger, über das die Broschüre von JÄHNICHEN & VAATZ (1996) eine gute Übersicht gibt, vor allem Ammonsulfatsalpeter, Novaphos und Bittersalz zunehmend ein. Zunehmende Bedeutung gewinnen ebenfalls einige grob granulierte und daher leicht zu streuende NPK-Dünger, die alle für die Pflanzen notwendigen Nährstoffe enthalten. Dazu gehören

- "AmSupKa 5-10-16 (12)", das entsprechend der Bezeichnung 5 % Gesamtstickstoff (als Ammonium-N), 10 % P_2O_5 (als Phosphat), 16 % K_2O und 12 % Gesamtschwefel enthält, und
- "NPK 20-8-8+3" mit 20 % Gesamtstickstoff, jeweils 8 % P_2O_5 und K_2O sowie 3 % Gesamtschwefel (Tab. 6.3-7).

Infolge des breiteren Angebots geht der S-Eintrag durch Mineraldünger, insbesondere $(NH_4)_2SO_4$, langsam zurück. Doch haben die Veränderungen der 90er Jahre, selbst nahe des GW-Spiegels, noch keinen wesentlichen Einfluß auf die GW-Beschaffenheit.

Tab. 6.3-2: Übersicht über die im UG verwendeten schwefelhaltigen Einnährstoffdüngemittel (s. auch FINCK 1982, 134-140; RUNGE 1991).

Bezeichnungen	Formel	Herstellung	Eigenschaften und Bemerkungen
N-Dünger			
Ammonsulfat, Schwefelsaures Ammoniak (24 % S)	$(NH_4)_2SO_4$	Sättigerverfahren, vor der Wende auch Gipsverfahren	weißes, nadelförmiges Salz, wasserlöslich, physiologisch sauer, erster synthetischer N-Dünger
Ammonsulfatsalpeter, früher "Leunasalpeter" (15 % S)	$NH_4NO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$	Mischung der Komponenten (Doppelsalz)	braun gefärbte Körner, wasserlöslich, physiologisch sauer
P-Dünger			
Superphosphat (12 % S)	50% $CaSO_4$ + 30% $Ca(H_2PO_4)_2$ + Nebengemengteile	Aufschluß von Rohphosphat mit H_2SO_4	bis zur Wende pulverförmig; > 90 % wasserlöslich, Rest in Ammoncitrat löslich; physiologisch sauer
Novaphos (8 % S)	$Ca(H_2PO_4)_2$ + $Ca_3(PO_4)_2$	Teilaufschluß von Rohphosphat mit H_2SO_4	grau, granuliert; Gemisch aus Ca-phosphaten mit $CaSO_4$
K-Dünger			
Kalirohsalz, Kainit (ca. 9,5 % S)	Hauptbestandteile: KCl, NaCl, $MgSO_4$		Rohsalz des Zechsteins (überwiegend Werra-Serie), wasserlöslich
K40/50 (4 % S)	vorwiegend KCl	KCl-Anreicherung	weiß, wasserlöslich
Kamex (4-4,5 % S)	KCl, $MgSO_4$	KCl-Anreicherung	weiß, wasserlöslich

Aus dem Reinnährstoffverbrauch pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche (Tab. 6.3-1) und dem Anteil der SO_4^{2-}-haltigen N-, P- und K-Dünger am jeweiligen Reinnährstoff wurde die ausgebrachte Düngermenge und der aus dem jeweiligen S-Gehalt resultierende durchschnittliche SO_4^{2-}-Eintrag pro Quadratmeter landwirtschaftlicher Nutzfläche der DDR während der vergangenen Jahrzehnte berechnet (Tab. 6.3-3). Die statistischen Zahlen belegen, daß etwa die Häfte des mineralischen Sulfats durch $(NH_4)_2SO_4$ und über ein Drittel durch Superphosphat eingetragen wurde (Tab. 6.3-4).

Tab. 6.3-3: S-Gehalt (% S) und Anteil SO_4^{2-}-haltiger Mineraldünger (MD) am jeweiligen Gesamt-Reinnährstoffverbrauch (% N_t, P_t oder K_t; RUNGE 1991) sowie aus Statistischen Jahrbüchern der DDR abgeleitete Mineraldünger- und SO_4^{2-}-Menge pro Quadratmeter landwirtschaftlicher Nutzfläche der DDR.

	Ammonsulfat 24 % S			Superphosphat 12 % S			Kalirohsalz (Kainit) 9,5 % S			K 40/50 (Kaliumchlorid) 4 % S			Mg-haltige Kalidünger [1] über 4 % S		
	% N_t	g MD/m^2	g SO_4/m^2	% P_t	g MD/m^2	g SO_4/m^2	% K_t	g MD/m^2	g SO_4/m^2	% K_t	g MD/m^2	g SO_4/m^2	% K_t	g MD/m^2	g SO_4/m^2
1950	49,5	6,5	4,7	93,5	7,3	2,6	14,5	5,1	1,5	80,8	8,6	1,0	0,4	0,06	0
60	28,4	5,1	3,7	47,5	8,5	3,0	2,7	1,6	0,4	60,4	10,3	1,2	29,6	7,2	1,3
70	32,9	12,2	8,9	52,5	18,8	6,6	1,2	0,86	0,2	30,1	6,4	0,8	42,9	11,3	1,6
75	24	11,8	8,6	53,5	21,0	7,4	2,9	2,3	0,6	11,4	2,7	0,3	27,5	7,8	1,0
80	22	13,1	9,5	56,8	20,2	7,1	6,8	4,0	1,1	26,3	4,6	0,6	42	8,9	1,1
85	21,1	11,8	8,6	59,7	16,8	5,9	5,6	3,4	1,0	23,3	4,2	0,5	38,1	8,3	1,0
86	22,5	13,2	9,6	67	20,6	7,3	5,3	3,4	1,0	17,7	3,4	0,4	37,5	8,6	1,1
87	20,8	12,2	8,9	67,5	20,7	7,3	5,6	3,6	1,0	21,1	4,0	0,5	38,9	8,9	1,1
88	22,2	13,6	9,9	69,2	23,1	8,1	5,7	3,8	1,1	16,8	3,4	0,4	37,8	9,1	1,1
89	24,5	15,1	11,0	70,6	23,5	8,3	6,5	4,3	1,2	20,2	4,0	0,5	39,2	9,5	1,2

1) Mg-haltige Kalidünger beinhaltet vorwiegend Mg-Kali mit 5-6 % S und Reformkali (< 10 %) mit ca. 13-14 % S. Beide wurden 1970 von Kamex mit 4-4,5 % S abgelöst.

Tab. 6.3-4: Prozentualer Anteil der SO_4^{2-}-haltigen Mineraldünger am landwirtschaftlichen Gesamteintrag anorganischen Sulfats (g/m^2) bis zum Ende der Planwirtschaft.

Jahr	$SO_4^{2-}{}_t$ (g/m^2)	$(NH_4)_2SO_4$ (%)	Super-phosphat (%)	Kalirohsalz (%)	K 40/50 (%)	Mg-haltige Kalidünger (%)
1950	9,8	48	26	15	10	0
60	9,7	38	31	5	13	13
70	18,1	49	37	1	4	9
75	17,9	48	41	4	2	5
80	19,5	49	37	6	3	6
85	17,1	50	35	6	3	6
86	19,3	50	38	5	2	6
87	18,8	47	39	5	3	6
88	20,7	48	39	5	2	6
89	22,2	49	37	6	2	5

Da die sandigen Braunerden des Torgauer Umlandes zu den weitverbreitetsten Bodentypen zwischen Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen gehören und die DDR möglichst gleichmäßige administrative Düngerzuteilungen angestrebte, ist im Einzugsgebiet der Trinkwasserförderbrunnen ein ähnlicher Düngemittelverbrauch wie nach den Statististischen Jahrbüchern zu erwarten. Befragungen vor Ort bestätigen dies in den meisten Fällen. Die teilweise unterschiedliche Düngung zwischen den holozänen Böden der Aue und den noch sandigeren pleistozänen Böden der Haupterrasse und westlich anschließenden Flächen hatte keine wesentlich voneinander abweichenden S-Einträge zur Folge.

6.3.1 Stickstoffdünger

Nach 1945 hing die Stickstoff-Düngemittelproduktion der DDR im wesentlichen von der Ammoniak-Produktion in Leuna ab. Dagegen spielten die geringen Kapazitäten an Kalkstickstoff aus Piesteritz und Ammonsulfat aus Kokereigasen bei der landwirtschaftlichen N-Versorgung kaum eine Rolle. Das als Abfallprodukt in Leuna anfallende und anschließend über ein Netz agrochemischer Zentren (ACZ) zugeteilte Ammonsulfat diente nicht der Deckung des S-Bedarfs (zur Erhaltung der Eiweißqualität der Pflanzen), sondern der N-Zufuhr. Der einzige N-Dünger, durch den nennenswerte SO_4^{2-}-Mengen auf die landwirtschaftlichen Flächen der DDR gelangte, fand wegen seiner ungünstigen anwendungstechnischen Eigenschaften nur im Inland Verwendung.

Der im Vergleich zum Düngemittelsortiment der Altbundesländer ungewöhnlich hohe $(NH_4)_2SO_4$-Anteil von ca, ¼ des N-Düngeraufkommens der DDR war keineswegs im Sinne der Landwirtschaft, die die damit verbundene Versauerung der carbonatfreien Böden im UG nur unzureichend durch Kalkstreuung über die Äcker kompensieren konnte. Da die auf granulierte Düngemittel ausgelegten Streuer beim Ausbringen des feinkristallinen, fast staubfeinen Salzes nicht annähernd die projektierten Streubreiten erreichten, wurde es ungleichmäßig über die Äcker verteilt, so daß die Aufnahmekapazität der Böden bezüglich des

Stickstoffs und mehr noch des Schwefels stellenweise überschritten wurde und der Austrag ins GW erfolgte. Aufgrund der geringen Streubreite findet der $(NH_4)_2SO_4$-Einsatz vorwiegend zu Beginn der Vegetationsperiode statt, während es zur 2. Stickstoffgabe im Sommer – insbesondere bei Getreideanbau – nicht eingesetzt wird.

Die Anfang der 70er Jahre einsetzende Produktion von Kalkammonsalpeter in Schwedt und von Harnstoff in Piesteritz, die Schwefel nur in Spuren enthalten, erlaubte die Einstellung der N-Düngerimporte. Da aber diese und andere hochwertige N-Dünger vorwiegend zur Devisenbeschaffung exportiert wurden und somit der heimischen Landwirtschaft nur begrenzt zur Verfügung standen, sank der $(NH_4)_2SO_4$-Anteil lediglich von etwa ⅓ auf knapp ¼ des Gesamtstickstoffverbrauchs. Dennoch stieg die absolute $(NH_4)_2SO_4$-Menge bis in die 80er Jahre leicht an, da der N-Verbrauch um ca. 60 % zunahm und noch immer nicht den Bedarf der Landwirtschaft decken konnte (Tab. 6.3-1 & -3).

Landwirtschaftlich eingesetzte Ammonsulfatmenge

Da weder in behördlichen noch privaten Archiven schriftliche Aufzeichnungen über den Mineraldüngerverbrauch im Kreis Torgau während der vergangenen Jahrzehnte vorliegen, wurde auf Aussagen ehemaliger Verantwortlicher des ACZ Belgern und der LPG Pflückuff zurückgegriffen. Daraus geht hervor, daß der Gesamtstickstoffverbrauch im UG während der 80er Jahre ungefähr dem statistischen Mittel (Tab. 6.3-1) entsprach, $(NH_4)_2SO_4$ mit 35-40 % des eingesetzten Gesamtstickstoffs jedoch einen weit überdurchschnittlichen Anteil daran hatte. Daher gelangte auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen um Torgau fast doppelt soviel $(NH_4)_2SO_4$ wie im landesweiten Durchschnitt (Tab. 6.3-3 & -5).

Tab. 6.3-5: Stickstoff-Einsatz während der 80er Jahre in Abhängigkeit von Anbaufrüchten. Der $(NH_4)_2SO_4$-Anteil von etwa 35-40 % des Gesamtstickstoffs ist seit wenigen Jahren rückläufig (W. TINTER, mündl. Mitt.).

Anbaufrucht	Gesamtstickstoff (g N/m²•a)	$(NH_4)_2SO_4$ (g MD/m²•a)	$(NH_4)_2SO_4$ (g SO_4/m²•a)
Getreide	12-14	20-26	14-19
Mais, Kartoffeln	15-17	25-32	18-23
Rüben	18-20	30-38	22-27

Kartoffeln wurden bevorzugt auf den Sandböden der Hauptterrasse und westlich davon angebaut, während in der Elbaue der Getreideanteil überproportional hoch war. Im Durchschnitt reiften Hackfrüchte+Futterpflanzen und Getreide auf jeweils der Hälfte der Ackerflächen im Altkreis Torgau heran (Tab. 6.3-6). Seit Mitte der 90er Jahre nimmt Getreide 70-80 % der Ackerflächen ein, wodurch der N-Bedarf etwas abnahm. Das heute ca. 10 % der Torgauer Ackerflächen einnehmende Raps, dessen N-Bedarf zwischen dem von Getreide und Kartoffeln liegt und beträchtliche S-Mengen an Eiweißmoleküle bindet, wurde vor der Wende nur in der nördlichen DDR angebaut.

Tab. 6.3-6: Flächennutzung im linkselbischen Einzugsgebiet (70,3 km²) des Wasserwerkes Torgau-Ost und prozentualer Anteil der Hauptfruchtarten an der ackerbaulichen Nutzfläche im Einzugsgebiet (HGN 1975, B&S 1993, METSCHIES 1996, Landwirtschaftsamt Mockrehna).

	1968	1989	1993
	Fläche (km²)		
Wald	28,4	28,4	28,4
Grünland	10,1	7,5	8,4
Ackerland	31,8	34,4	33,5
	Anteil an Ackerland (%)		
Getreide (incl. Ölfrüchte)	49	51	55
Kartoffeln	18	13	0,5
Zuckerrüben	7	6	4,5
Feldfutter (Mais, Feldgras, Klee, Luzerne)	26	25	27
Feldgemüse	0	5	0
Stillegung	0	0	13

Aus den Befragungen und noch existierenden landwirtschaftlichen Daten ergibt sich schließlich eine mittlere jährliche Applikation von ca. 26 ± 4 g $(NH_4)_2SO_4/m^2$ bzw. 19 ± 3 g SO_4^{2-}/m^2 auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen Torgaus während der 80er Jahre (Tab. 6.4-1). Zum Vergleich gehen aus den Statistischen Jahrbüchern für den gleichen Zeitraum ca. $13 \pm 1{,}2$ g $(NH_4)_2SO_4/m^2$ bzw. $9{,}5 \pm 1$ g SO_4^{2-}/m^2 als Landesdurchschnitt hervor (Tab. 6.3-3).
Bei Annahme gleicher Verhältnisse zwischen dem lokalen und dem seit Mitte der 60er Jahre nur gering angestiegen landesdurchschnittlichen $(NH_4)_2SO_4$-Verbrauch erhält man für 1968 einen SO_4^{2-}-Eintrag von 15 ± 4 g/m² und für 1950 von 9 ± 5 g/m². Fehlende Angaben über die $(NH_4)_2SO_4$-Applikation während der 50er und 60er Jahre im UG erhöhen den möglichen Fehler.
Aufgrund des Festhaltens der Landwirte an Gewohnheiten und des Umstandes, daß kein kostengünstigerer N-Dünger auf dem Markt existiert, geht der $(NH_4)_2SO_4$-Verbrauch seit der Wende nur langsam zurück. Trotz Feinkörnigkeit und völliger Wasserlöslichkeit wirkt das Salz nachhaltiger als andere N-Dünger, da es wenig hygroskopisch ist und sich daher vergleichsweise langsam löst und zudem NH_4^+ im Boden sorbiert und erst nach mikrobieller Nitrifikation von den Pflanzen als NO_3^- aufgenommen werden kann.
Seit Mitte der 90er Jahre nehmen in der BASF Ludwigshafen hergestelltes Ammonsulfatsalpeter und S-freie Mehrnährstoffdünger immer häufiger dessen Stelle ein, was die Abschätzung aktueller SO_4^{2-}-Einträge erschwert. Zwar wurde auch in der DDR unter dem Namen "Leunasalpeter" bekanntes Ammonsulfatsalpeter hergestellt, doch war dieses bis zur Einstellung der Produktion Mitte der 70er Jahre von untergeordneter Bedeutung

Rohstoffbasis und $^{34}S/^{32}S$-Verhältnis des Ammonsulfats

Das in Leuna synthetisierte NH_3 wurde nach dem sog. Gips- bzw. Leunaverfahren hauptsächlich in Form von Ammoncarbonat mit Anhydrit ($CaSO_4$) zu Ammonsulfat umgesetzt (RUNGE 1991, 56; FINCK 1979, 37).

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$
$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Das für die großtechnische Umsetzung verwendete $CaSO_4$ wurde im Zechstein (Werra-Anhydrit) des Südharzes bei Niedersachswerfen abgebaut. Eine von dort stammende repräsentative Gesteinsprobe ergab nach Auflösung und Umfällung als $BaSO_4$ einen $\delta^{34}S$-Wert von 11,3 ‰ CDT, vergleichbar dem Durchschnitt des Zechsteinsulfats. Daher weist ein nach dem Gipsverfahren hergestellter, in Calcitpulver eingebundener $(NH_4)_2SO_4$-Rest von 1988 ebenfalls 11,3 ‰ CDT und $(NH_4)_2SO_4$ von 1938, als das Gipsverfahren noch die einzige Herstellungsmethode darstellte, 10,9 ‰ CDT auf (Tab. 6.3-7).
In die Produktion wurde seit 1960 die gleichzeitig in der Caprolactamherstellung anfallende Ammonsulfatlauge, die nach dem sog. Sättigerverfahren durch Einleiten von Ammoniak in Schwefelsäure hergestellt wird, zugemischt.

$$2\ NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Das zur H_2SO_4-Herstellung verwendete SO_2 ensteht technisch durch:

- Schwefelverbrennung $S + O_2 \rightarrow SO_2$ oder
- "Abrösten" sulfidischer Erze an der Luft $4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$

Nach der SO_2-Oxidation mit Luft-O_2 zu SO_3 im "Kontaktverfahren" kann dieses mit H_2O zu H_2SO_4 umgesetzt werden (RIEDEL 1990; 414, 459).
H_2SO_4 weist aufgrund zeitlich variierender S-Anteile unterschiedlicher Herkunft keine einheitliche Signatur auf, ist jedoch ebenso wie das daraus hergestellte $(NH_4)_2SO_4$ in der Regel isotopisch deutlich leichter als Zechstein-SO_4^{2-}. Bis 1980 war der aus der Caprolactamherstellung stammende $(NH_4)_2SO_4$-Anteil noch so gering, daß das der Landwirtschaft zugeteilte $(NH_4)_2SO_4$ isotopisch nur wenig leichter als das Zechstein-SO_4^{2-} gewesen sein dürfte. Dieser Anteil nahm im Laufe der 80er Jahre kontinuierlich zu und verdrängte 1991 schließlich das sehr feine, nadligere $(NH_4)_2SO_4$-Salz des Gipsverfahrens vollständig. Daraus erklärt sich die $\delta^{34}S$-Abnahme auf 8,9 ‰ CDT in 1985 hergestelltem $(NH_4)_2SO_4$ sowie auf 2,8 und –0,8 ‰ CDT in ausschließlich nach dem Sättigerverfahren hergestellten, ebenfalls stets reinweißem $(NH_4)_2SO_4$ von 1996 und 1997.

6.3.2 Phosphatdünger

Im UG wurde ebenso wie in der gesamten DDR während der 80er Jahre etwa ⅔ des mineralischen Phosphors als Superphosphat mit knapp 12 % S ausgetragen. Es ist der einzige P-Dünger durch den signifikante SO_4^{2-}-Mengen ins UG gelangten. Andere verwendete P-Dünger (Alkalisinter- und Thomasphosphat) enthalten Schwefel nur in Spuren.
Da Phosphat fast vollständig im Boden gebunden und daher kaum mit dem Sickerwasser ausgespült wird, gelangt Superphosphat nur alle 3 Jahre durch Vorratsdüngung in entsprechend großen Mengen auf die Felder. Obwohl das im Superphosphat enthaltene SO_4^{2-} von den Pflanzen gut aufgenommen werden kann, dürfte es durch den plötzlichen Einsatz großer Mengen größtenteils mit dem Sickerwasser ausgespült werden, noch bevor es in den organischen S-Pool eingehen kann. Bis zur Wende wurde der Dünger nur pulverförmig

angeboten, was – ähnlich wie bei $(NH_4)_2SO_4$ – zu ungleichmäßiger Verteilung über die Felder führte und daher die SO_4^{2-}-Ausspülung aus dem Boden zusätzlich begünstigte.

Nach übereinstimmenden Aussagen verschiedener Verantwortlicher betrug die während der 80er Jahre ausgebrachte Superphosphatmenge auf den pleistozänen Sandböden westlich der Elbaue ca. 15-16 $g/m^2 \cdot a$ ($\approx 5{,}4 \pm 0{,}2$ g SO_4^{2-}/m^2) und auf den holozänen Aueböden ca. 18-20 $g/m^2 \cdot a$ ($\approx 6{,}7 \pm 0{,}4$ g SO_4^{2-}/m^2). Somit entsprach der Einsatz auf den Aueböden etwa den aus den Statistischen Jahrbüchern hergeleiteten Mengen in Tab. 6.3-3. Sowohl im UG als auch im Landesdurchschnitt war der Verbrauch in den 70er Jahren ähnlich, in den 60er Jahren nur etwa halb so hoch.

Zur Superphosphatherstellung wird schwerlösliches Rohphosphat mit halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich zunächst freie Phosphorsäure bildet, die dann mit Rohphosphat zu Calciumdihydrogenphosphat reagiert. Der vollständige Aufschluß erfordert einige Tage und dient der Verbesserung der Wasserlöslichkeit und damit der Pflanzenverfügbarkeit. Als Nebenprodukt entsteht schwerlösliches Anhydrit, welches zu 50 Gew.-% in das Gemisch mit leichtlöslichem $Ca(H_2PO_4)_2$ und nicht umgesetzten Rückständen eingeht, aus denen sich das Superphosphat zusammensetzt.

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2\ (30\ \%) + CaSO_4\ (50\ \%)$$

Superphosphat wirkt auf den Boden schwächer versauernd als Ammonsulfat. Das Ca ist in Form eines sauren Salzes gebunden und daher basisch unwirksam. Im Rohphosphat enthaltenes, die Düngerlöslichkeit beeinträchtigendes Fluor wird als HF abgetrennt. Die Superphosphatherstellung verbraucht nach MÜLLER (1985) ca. 60 % der H_2SO_4-Welterzeugung.
Die verschiedenartigste Herkunft des in H_2SO_4 enthaltenen Schwefels macht es unmöglich, dem daraus erzeugten Superphosphat eine typische Signatur zuzuordnen. Die $^{34}S/^{32}S$-Verhältnisse in dem nach dem Sättigerverfahren hergestellten Ammonsulfat der 90er Jahre entsprechen am Ehesten dem erwarteten Durchschnitt. Eine etwa aus der Mitte der 80er Jahre stammende Probe, die das ACZ Belgern aus Coswig bezog, ist mit 8,3 ‰ CDT isotopisch deutlich schwerer als erwartet. Vermutlich weist Superphosphat anderer Jahrgänge oder aus anderen Produktionsanlagen geringere $\delta^{34}S$-Durchschnittswerte auf. Superphosphat wird seit wenigen Jahren zunehmend durch nahezu S-freies Triple-Superphosphat ersetzt.

Teilaufgeschlossene Phosphate (Novaphos, Carolonphosphat) erhält man mit geringer H_2SO_4-Menge, wobei vor allem die Feinfraktion der Rohphosphate aufgeschlossen wird, während gröbere Partikel nicht oder nur teilweise verändert werden. Daraus gehen aus mehreren Komponenten unterschiedlicher P-Wirkung bestehende Dünger hervor (FINCK 1979, 63), die ebenso wie schwach gipshaltiges phosphatisches Thomasmehl der Kali & Salz GmbH Kassel erst seit wenigen Jahren erhältlich sind und bisher nur vereinzelt auf wenigen Flächen zum Einsatz kamen.

6.3.3 Kaliumdünger

Kalirohsalze werden nach Vermahlung entweder direkt als Kainit gehandelt oder die Na- und Mg-Chloride abgetrennt, um von den K-Mineralen Sylvin (KCl), Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) und Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) vor allem KCl und teilweise $MgSO_4$ als Dünger zu verwenden. Bei den Lösungs-, Filtrations- und Kristallisationsprozessen zur K- und Mg-Anreicherung macht man sich die Löslichkeitsunterschiede der Rohsalzbestandteile bei verschiedenen Temperaturen zunutze. Die so angereicherten Kaliumchloride K40 bzw. K50 enthalten ca. 4 % S.

Ende der 50er Jahre wurden bis dahin verwendete, niedrigprozentige Kalidünger und Rohsalze durch folgende Mg-haltige Kalidünger ersetzt (RUNGE 1991):

- Mg-Kali mit 14-16 % $MgSO_4$ und 6 % $CaSO_4$, d.h. 14-17 % SO_4^{2-}, das den überwiegenden Teil der Mg-haltigen Kalisalze ausmachte und
- Reformkali mit 26-28 % $MgSO_4$, 24-26 % K_2SO_4 und 8 % $CaSO_4$, d.h. 40-42 % SO_4^{2-}, das einen Anteil von nur wenigen Prozent am Gesamtverbrauch Mg-haltiger Kalidünger hatte.

Mit der Applikation beider Dünger, die gemeinsam durchschnittlich ca. 18 % SO_4^{2-} enthielten, gelangten während der 60er Jahre jährlich 1,3-1,6 g SO_4^{2-} auf die landwirtschaftlichen Flächen der DDR. Deren Produktion wurde um 1970 zugunsten des Kalidüngesalzes Kamex mit ca. 33 % K, 2,4 % Mg und 12-14 % SO_4^{2-} eingestellt.

Obwohl die pleistozänen Sandböden westlich der Aue typische Mg-Mangelstandorte sind, war keine Mg-Zufuhr durch Einsatz Mg-haltiger Kalidünger notwendig, da die zur Kalkdüngung verwendeten dolomitischen Kalke der Staßfurtserie des Zechsteins aus dem Kalksteinbruch Ostrau (ca. 14 km südwestlich von Riesa) bereits den Bedarf deckten. Daher wurden Kamex und die bis 1970 hergestellten Reform- und Mg-Kalidünger im UG relativ selten eingesetzt.

Kalisulfat nahm in der DDR und bis heute wegen unverhältnismäßig teurer Herstellung durch Umsetzung von KCl mit Kieserit und Abtrennung des entstehenden $MgCl_2$ weniger als 1 % des Kalidüngerverbrauchs ein. Die K_2SO_4-Düngung blieb empfindlichen Kulturen vorbehalten, die im UG nicht angebaut wurden.

$$2KCl + MgSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MgCl_2$$

Der geringe S-Eintrag durch K-Dünger in der DDR (Tab. 6.3-4) sank im UG durch den Einsatz von bis zu 5 kg/m^2•a Gülle und Stallmist aus nahegelegenen Tierproduktionsstätten (Tab. 6.2-1) unter den Durchschnitt ab, da der organische Dünger die Böden hauptsächlich mit N und K versorgt und infolgedessen besonders den K-Bedarf reduzierte.

Die Deckung evt. verbleibender K-Defizite erfolgte hauptsächlich durch hochangereichertes K60, das im Gegensatz zu K40/50 nahezu SO_4^{2-}-frei ist. K60 hatte somit in der Region einen höheren Anteil als im Landesdurchschnitt, wo es während der 70er und 80er Jahre, von Jahr zu Jahr schwankend, zwischen 15 und 45 % des Kalidüngerverbrauchs der DDR einnahm (RUNGE 1991).

Die eingesetzten Gesamtkaliummengen (K_t) betrugen etwa 6 g K/m^2•a in der Elbaue und etwa 5 g K/m^2•a in den noch sandigeren Böden westlich der Aue (TINTER, mündl. Mitt.), so daß

etwa ¼ weniger K_t als im Landesdurchschnitt verbraucht wurde (Tab. 6.3-1). Legt man gleiche Anteile von Kalirohsalz und K40/50 an K_t wie in Tab. 6.3-4 zugrunde, was angesichts des überdurchschnittlichen K60-Anteils im UG eher einem oberen Grenzwert entspricht, so ergibt sich ein jährlicher SO_4^{2-}-Eintrag von nur etwa 0,7-0,9 g SO_4/m^2 durch Kalirohsalz und 0,3-0,4 g SO_4/m^2 durch K40/50 während der vergangenen Jahrzehnte.
Seit der Wende haben sich die ausgebrachten K-Mengen kaum verändert, doch wird nicht mehr Vorratsdüngung (alle 3 Jahre mit entsprechend 3-facher Menge) betrieben, sondern jährlich gedüngt. Die Bedeutung des K60 hat bei den meisten Landwirten und Agrargenossenschaften weiterhin zugenommen.

Da Kalirohsalze aus der Zechstein-Beckenfazies in den großen Abbaugebieten Werra, Südharz und Halle-Magdeburg, durch die die DDR zu den weltweit bedeutendsten Kaliproduzenten und -exporteuren wurde, als Rohstoffbasis der verschiedenen Kalidünger dienen, sind darin $\delta^{34}S_{SO4}$-Werte von meist 10-12 ‰ CDT zu erwarten (NIELSEN et al. 1991). Gleiches gilt für die seit der Wende teilweise aus Hessen und Niedersachsen stammenden Kalidünger, deren Rohstoffquelle ebenfalls das Zechsteinsalinar ist. Die Ergebnisse zwischen 9 und 10 ‰ CDT liegen noch im Rahmen der im Zechstein üblichen Isotopenverhältnisse, könnten z.T. aber auch auf schwache Isotopenfraktionierungen beim Herstellungsprozeß zurückzuführen sein (Tab. 6.3-7).

Tab. 6.3-7: $\delta^{34}S$-Werte der wichtigsten schwefelhaltigen Düngemittel.

Düngemittel und Herstellungsjahr	$\delta^{34}S_{SO4}$ (± 0,2 ‰ CDT)
Gülle+Stallmist (KNIEF 1998, 65)	1,0 ± 0,5 ‰
Niedersachswerfener Werra-Anhydrit ($CaSO_4$)	11,3
$(NH_4)_2SO_4$ aus Gipsverfahren, 1938	10,9
$(NH_4)_2SO_4$-Anteil aus Gipsverfahren, 1988	11,3
$(NH_4)_2SO_4$, 1985	8,9
$(NH_4)_2SO_4$ aus Sättigerverfahren, 1996	2,8
$(NH_4)_2SO_4$ aus Sättigerverfahren, 1997	– 0,8
Superphosphat, 80er Jahre	8,3
Kalirohsalz (Kainit), 80er Jahre	9,3
Kamex (K-angereichert), 1996	9,8
K 40/50 (K-angereichert), 1996	9,8
AmSupKa 5-10-16 (12), 1996*	4,2
NPK 20-8-8+3, 1996*	9,1

*) Im Untersuchungsgebiet bislang kaum von Bedeutung.

6.4 Zusammenfassung der Schwefeleinträge auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen

Mittels der aus verschiedenen Quellen stammenden S- bzw. SO_4^{2-}-Depositionen (m_i) und deren jeweiligen schwefelisotopischen Signatur (δ_i) läßt sich nach

$$\delta^{34}S_t = \frac{\delta_1 m_1 + \delta_2 m_2 + ... + \delta_n m_n}{m_1 + m_2 + ... + m_n} = \Sigma(\delta_i m_i) / \Sigma m_i \qquad (6.4\text{-}1)$$

ein anteilsmäßig gewichteter $\delta^{34}S$-Mittelwert der S-Gesamtdeposition ($\delta^{34}S_t$) auf den landwirtschaftlichen Flächen abschätzen. Die Unsicherheiten bei der Signatur des atmosphärischen Schwefels und mehr noch des Superphosphat-Schwefels in Abhängigkeit von der Zeit werden durch die recht gut bekannten zeitabhängigen $\delta^{34}S$-Werte des Ammonsulfats und die konstanten Isotopenverhältnisse in organischem Dünger und Kalisalzen teilweise kompensiert, so daß die dadurch verursachten Fehler der berechneten $\delta^{34}S_t$-Werte unter 2 ‰ bleiben. Größere Fehler verursacht die zeitabhängige Quantifizierung der S-Quellen, insbesondere bei organischem Dünger und atmosphärischer Deposition.
Die Streuungsbreite der Signaturen und Depositionsmengen machen Grenzwertbetrachtungen zum $\delta^{34}S_t$ in Abhängigkeit von der Zeit erforderlich. Dabei läßt sich die Untergrenze berechnen, indem man in Gl. 6.4-1 die $\delta^{34}S$- Minimalwerte der einzelnen S-Quellen verwendet und anschließend unterdurchschnittlichen $\delta^{34}S$-Werten die innerhalb der Fehlergrenze höchste Depositionsmenge sowie überdurchschnittlich hohen $\delta^{34}S$-Werten die entsprechend niedrigste Depositionsmenge zuweist. Umgekehrt berechnet sich das $\delta^{34}S_t$-Maximum indem man die jeweiligen $\delta^{34}S$-Höchstwerte heranzieht und anschließend hohen $\delta^{34}S$-Werten Maximalmengen (m_i) und niedrigen $\delta^{34}S$-Werten Minimalmengen zuweist.

Da der SO_4^{2-}-Anteil mariner Herkunft vor der Industrialisierung kaum von anthropogenen S-Emissionen überdeckt wurde, war die damals geringe atmosphärische S-Deposition isotopisch deutlich schwerer als heute. Ihre Signatur dürfte etwa dem von PICHLMAYER & BLOCHBERGER (1994) am Gorner Gletscher (Schweiz) ermittelten Durchschnittswert von 11 ‰ CDT entsprochen haben. Da atmosphärischer S ohne wesentliche Fraktionierung organisch gebunden wird, dürften auch Stallmist und Gülle, durch die noch sehr wenig S auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen gelangte, ähnliche $\delta^{34}S$-Werte aufgewiesen haben. Mit den frühzeitigen Emissionen, vorwiegend aus der Braunkohleverbrennung, wurde der atmosphärische S isotopisch zunehmend leichter.

Erst als 1919 die $(NH_4)_2SO_4$-Produktion nach dem Gipsverfahren in Leuna anlief, konnte wieder isotopisch schwereres SO_4^{2-} auf die landwirtschaftlichen Flächen gelangen. Vermutlich ist die Situation der Vorkriegsjahre im UG mit der von 1950 vergleichbar, als die Gesamtdeposition durch einen hohen Anteil isotopisch schweren Ammonsulfats geprägt wurde. Geht man von Tab. 6.3-3 aus, wonach der SO_4^{2-}-Eintrag durch $(NH_4)_2SO_4$ 1950 ca. 4,7 g/m^2 betrug, so ergibt sich ein wahrscheinlicher $\delta^{34}S_t$-Wert von 6,6 ‰ CDT (Tab. 6.4-1).

Dieser Wert steigt um 1 ‰, wenn der $(NH_4)_2SO_4$-Verbrauch im UG – wie in den 80er Jahren – fast doppelt so hoch wie im DDR-Durchschnitt war.

Spätestens ab den 60er Jahren übertraf die atmosphärische S-Immission den Eintrag durch $(NH_4)_2SO_4$. Daneben stiegen der Einsatz von Gülle und Stallmist aus den Tierproduktionsgenossenschaften sowie Superphosphat erheblich an. Nach der Wende führten Industrie- und Betriebsstillegungen zu raschem Rückgang von atmosphärischer Verschmutzung und organischem Dünger. Mit der Einstellung des Gipsverfahrens bei der $(NH_4)_2SO_4$-Produktion 1990 setzte sich der Trend zu schwefelisotopisch leichterer Gesamtdeposition weiter fort. Der $\delta^{34}S$-Anstieg im atmosphärischen S von wahrscheinlich ca. 2 ‰ CDT 1989 auf ca. 5 ‰ 1997 ändert infolge zurückgehender Bedeutung der atmosphärischen Immission wenig daran.

Verschiedene Komponenten der atmosphärischen Trockendeposition – insbesondere die Interzeptionsdeposition auf Blattoberflächen und die direkte SO_2-Adsorption an der Bodenoberfläche – bleiben in Tab. 6.4-1 unberücksichtigt. Vor allem in den Jahrzehnten starker Braunkohleverbrennung kann die tatsächliche atmosphärische Deposition wesentlich höher gewesen sein als nach MÖLLER & LUX (1992). Daher sind in Tab. 6.4-1 zusätzlich von doppelter atmosphärischer S-Immission ausgehende Grenzwerte angegeben.

Tab. 6.4-1: Beiträge der atmosphärischen Deposition (bulk) und verschiedener Dünger zur S_t-Deposition (g $SO_4^{2-}/m^2 \cdot a$) auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen Torgaus mit den sich daraus ergebenden $\delta^{34}S_t$-Werten der Gesamtdeposition. Zahlen für 1950 mit hohen Ungenauigkeiten behaftet.

	1950	1968	1989	1993	1997
	g $SO_4^{2-}/m^2 \cdot a$				
atmosphärische Deposition (ohne Interzeption und direkte SO_2-Adsorption)	7 ± 3	14 ± 3	18,3[1)]	4,6[2)]	2,3[2)]
Gülle+Stallmist	0,9 ± 0,3	2,4 ± 0,4	4,3 ± 0,8	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,3
Ammonsulfat	9 ± 5	15 ± 4	19 ± 3	17 ± 3	12 ± 5
Superphosphat	2 ± 1	5 ± 2	6 ± 1	5 ± 2	4 ± 2
Kalisalze	2 ± 1	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1 ± 0,3	1 ± 0,3
	‰ CDT				
wahrscheinlichster $\delta^{34}S_t$-Wert	7,5 (6,6*)	6,2	4,4	4,0	2,2
$\delta^{34}S_t$-Grenzwerte	2,6...9,8	3,1...9,1	2,3...6,4	0,2...5,1	–0,2...4,2
$\delta^{34}S_t$-Grenzwerte bei Annahme doppelter atmosphärischer Deposition	1,7...9,4	2,2...8,6	1,6...6,6	0,2...5,4	–0,2...4,5

1) MÖLLER & LUX (1992); 2) BRÜGGEMANN et al. (1999);
*) Bei Annahme eines dem statistischen Mittel entsprechenden Ammonsulfateinsatzes (Tab. 6.3-3).

Da dem Boden durch geerntete Kulturpflanzen ca. 10-25 kg S/ha•a (= 3-7,5 g $SO_4^{2-}/m^2 \cdot a$) entzogen wird, gelangt der größte Teil der oberflächlichen Deposition – nach mehr oder weniger langer Zwischenlagerung – aus der ungesättigten Zone ins GW. Bei einer GW-

Neubildung von 100-150 mm/a mußte das Perkolat vergangener Jahrzehnte zwangsläufig mehrere hundert mg SO_4^{2-}/l enthalten. Dies gilt auch für landwirtschaftlich ungenutzte Flächen, wie zwischen Elbe und Fassungsanlagen, wo nur die atmosphärische Deposition zu berücksichtigen ist, jedoch organisch gebundener S nicht durch Ernte entfernt wird.
Da die oberflächliche Gesamtdeposition stets über 0 ‰ CDT aufwies, sind negative $\delta^{34}S$-Werte, die in Mockritz häufig sogar in oberer Teufe angetroffen werden (Abb. 5.3-2), überwiegend auf in der gesättigten Zone durch autotrophe Denitrifikation freigesetztes SO_4^{2-} sulfidischer Herkunft zurückzuführen, dessen Anteil in Mockritz meist $< 1/3$ ist, stellenweise in mittlerer Aquifertiefe jedoch 50 % und mehr erreicht.

Doch auch die in Torgau-Ost vorherrschenden $\delta^{34}S$-Werte von 0...+5 ‰ CDT (Abb. 5.3-1) sind selbst in der noch nicht von sedimentärem Sulfid beeinflußten oberen Teufe des landseitigen Grundwassers wenige Promille niedriger als die Summe vergangener S-Depositionen auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen erwarten läßt. Dies muß auf Unterschätzung der atmosphärischen Deposition in Tab. 6.4-1 zurückzuführen sein, da die trockene SO_2-Deposition aus der Braunkohleverbrennung nur teilweise und die Interzeptionsdeposition überhaupt nicht erfaßt werden konnten. Darüberhinaus gelangt die isotopisch relativ leichte atmosphärische S-Deposition flächendeckend, auch unter agrarwirtschaftlich nicht oder extensiv genutzten Arealen, ins neugebildete GW, so daß daraus hervorgegangenes SO_4^{2-} noch stärker in den landseitigen Grundwässer vertreten sein kann. Die starken SO_4^{2-}-Zumischungen unter landwirtschaftlich ungenutzten Flächen im oberen Uferfiltrat beider Meßprofile mit $\delta^{34}S$-Werten nahe 0 ‰ zeigen, daß die Rückstände aus atmosphärischer Deposition im Boden noch heute mehrere hundert mg SO_4^{2-}/l ins Perkolat abgeben. Dies läßt darauf schließen, daß die erhebliche Gesamtdeposition der Vergangenheit aufgrund der S-Retentionskapazität der Böden, auch fast ein Jahrzehnt nach der Wende, fast unvermindert nachwirkt. Aufgrund jährlicher Mineralisationsraten von wenigen Prozent des vorwiegend organisch gebundenen Schwefels im Boden ist in der Region erst nach Jahrzehnten oder gar Jahrhunderten mit einer Äquilibrierung zwischen In- und Output, d.h. einer Annäherung des Sickerwasseraustrages an die seit der Wende rückläufige S-Depositionsrate, zu rechnen.

Die im Vergleich zu Mockritz vergleichsweise wenig variierenden $\delta^{34}S$-Werte in den landseitigen Grundwässer der Elbaue von Torgau-Ost lassen erkennen, daß das SO_4^{2-} in allen Tiefen kaum durch Sulfidoxidation und Desulfurikation im Aquifer verändert wurde, d.h. ganz überwiegend den oberflächlichen Einträgen entstammt. Dies gilt auch für die wenigen, nahe der Quartärbasis noch existierenden Vorkommen anthropogen wenig beeinflußter Grundwässer, die innerhalb der Elbtalwanne gebildet wurden. Hingegen führte SO_4^{2-}-Reduktion in älteren Grundwässern aus dem Präquartär und aus den Heidegebieten westlich der Aue zu deutlichen ^{34}S-Anreicherungen.

7 Kohlen- und schwefelisotopische Fraktionierungen im Grundwasser

7.1 ^{13}C-Variationen des DIC im landseitigen Grundwasser

7.1.1 Isotopenfraktionierungen bei Übergängen der DIC-Spezies

Während der CO_2-Partialdruck in der Elbe meist dem atmosphärischen (0,003 atm) entspricht oder nur knapp darunter liegt, ist er im Uferfiltrat etwa um den Faktor 3 höher als im Fluß und steigt im von der ungesättigten Zone beeinflußten Uferfiltrat auf das 5- bis 8-fache an. Daher ist die Elbe mit pH 7,6 ± 0,2 stets alkalischer als GW und Uferfiltrat. In den landseitigen Grundwässern liegt der CO_2-Druck um den Faktor 10 bis 20 über dem der Elbe, so daß der pH 6,4, bei dem sich das DIC jeweils zur Hälfte aus Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und gelöstem CO_2 ($CO_{2(aq)}$, incl. H_2CO_3) zusammensetzt, häufig unterschritten wird. Durch hohen CO_2-Gasdruck in der ungesättigten Zone treten in den obersten Filtertiefen die höchsten p_{CO2}-Werte und damit einhergehend die niedrigsten pH-Werte auf (Tab. 7.1-3).

Das Wasser sickert durch die ungesättigte Zone ohne auf puffernde Carbonate im quartären Lockergestein zu stoßen. Lediglich durch Lösung agrarischen Carbonats kann DIC im Perkolat zunehmen, während der $\delta^{13}C_{DIC}$ im offenen System nur geringfügig ansteigt. Durch Lösung von zusätzlichem Boden-CO_2 als Reaktion auf CO_2-Verbrauch bei Silikatlösung kann die DIC-Konzentration nur wenig zunehmen, da dieser Prozeß sehr langsam fortschreitet. Ein typisches Beispiel ist die Umwandlung von Albit ($NaAlSi_3O_8$) oder Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) zu Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$):

$$NaAlSi_3O_8 + CO_2 + 5{,}5\ H_2O \rightarrow Na^+ + \tfrac{1}{2}\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2\ H_4SiO_4 + HCO_3^- \quad (7.1\text{-}1)$$

$$CaAl_2Si_2O_8 + 2\ CO_2 + 3\ H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2\ HCO_3^- \quad (7.1\text{-}2)$$

In der gesättigten Zone geht der Kontakt zum Boden-CO_2 verloren, so daß die einmal aufgenommene und festgelegte CO_2-Konzentration im GW nicht ergänzt wird, wenn es zur langsamen Lösung des silikatischen Lockergesteins oder vereinzelt vorkommender Carbonatreste in elster- oder saaleeiszeitlichen Geschieben westlich der Elbtalwanne kommt. Während die Carbonatlösung im geschlossenen System noch mit DIC-Zunahme verbunden ist, führt die Verwitterung von Silikatmineralen zu keinen Konzentrationsänderungen, da das daraus gebildete HCO_3^- ausschließlich aus dem bei der Feldspatverwitterung verbrauchten CO_2 hervorgeht. Dabei verschieben sich die Anteile der DIC-Spezies zugunsten des HCO_3^-, so daß diese Reaktion für pH-Anstieg und p_{CO2}-Rückgang mit zunehmender Filtertiefe teilweise mitverantwortlich sein kann. Je weiter das reaktionsfähige CO_2 aufgebraucht wird, desto langsamer schreiten die Lösungsprozesse voran.

Der geringe HCO_3^--Anteil aus der C_{org}-Oxidation in der gesättigten Zone vermag kaum das CO_2-Gleichgewicht zu verschieben und damit den p_{CO2}-Rückgang mit zunehmender Tiefe zu verlangsamen. Der HCO_3^--Anteil organischer Herkunft ist nur in den jahrhunderte bis wenige jahrtausende alten Grundwässern der Dahlener Heide signifikant. Vermutlich hängen die relativ geringen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte in MS II-7 (Abb. 4.3-7) mit der nach Gl. 5.3-1 für II-7/3

quantifizierten SO_4^{2-}-Reduktion zusammen, wobei nach Gl. 5.1-1 die doppelte Menge sekundären HCO_3^- (0,4-0,7 mmol/l mit –27 ± 2 ‰ PDB) gebildet wird. Können andere Prozesse (z.B. Carbonatlösung) vernachlässigt werden, so ergibt sich für das DIC in II-7/3 eine typische Anfangssignatur δ_0 von

$$\delta_0 = [\delta(c_0 + c_2) - \delta_2 c_2] / c_0 = -18{,}8 \pm 1{,}7 \text{ ‰ PDB} \qquad (7.1\text{-}3)$$

mit:

c_0: ursprüngliche DIC-Konzentration vor der Desulfurikation (2,9-3,2 mmol/l),
c_2: Konzentration des sekundären HCO_3^- (0,4-0,7 mmol/l),
δ_2: Signatur des sekundären HCO_3^- (–27 ± 2 ‰ PDB),
δ: $\delta^{13}C_{DIC}$-Mittelwert in II-7/3 (–20,2 ± 0,6 ‰ PDB).

Die als Quotient von Ionenaktivitätsprodukt (z.B. von $[Ca^{2+}]$ und $[SO_4^{2-}]$ im Falle des Anhydrits) und Gleichgewichtskonstante berechneten (negativen) Sättigungsindizes SI zeigen, daß im Quartär der Elbtalwanne keine Sättigung durch Carbonat- oder Sulfatlösung erreicht wird. Das gilt auch für die von aufsteigenden Wässern aus dem Buntsandstein und Zechstein beeinflußten MP I-8/5 und I-7/5 (Kap. 7.2). In letzterem sind trotz weniger Volumenprozente salinaren Tiefenwassers auch Anhydrit und Gips noch untersättigt (Tab 7.1-2). Meist fällt infolge hoher Fe(II)-Gehalte und starker Übersättigung in mittlerer und unterer Aquifertiefe als einziges Carbonat Siderit ($FeCO_3$) aus. Eine Ausnahme hiervon machen einige landwirtschaftlich noch wenig beeinflußte, mineralarme Grundwässer nahe der Quartärbasis (z.B. in I-1/5) und hauptsächlich durch Ammonsulfatdüngung versauerte Grundwässer westlich der Aue (z.B. MS I-8).

Tab. 7.1-2: Sättigungsindizes SI von Carbonaten und Sulfaten am Beispiel des Meßprofil Torgau-Ost I, der von Grundwasser der Dahlener Heide angeströmten MS II-7 und dem nahe der Quartärbasis der Dahlener Heide verfilterten MP 3/75.

MP	lg SI-Calcit	lg SI-Dolomit	lg SI-Siderit	lg SI-Anhydrit	lg SI-Gips
I-1/1	– 1,9	– 4,39	– 2,85	– 1,22	– 0,97
I-1/2	– 1,64	– 3,85	– 1,28	– 1,42	– 1,16
I-1/3	– 1,74	– 3,94	0,13	– 1,85	– 1,59
I-1/4	– 1,68	– 3,86	0,03	– 1,62	– 1,37
I-1/5	– 1,4	– 3,44	– 0,14	– 2,14	– 1,88
I-11/1	– 1,58	– 3,75	– 2,33	– 1,49	– 1,24
I-11/3	– 1,72	– 3,92	0,06	– 1,69	– 1,43
I-11/5	– 1,46	– 3,54	– 0,19	– 2,08	– 1,83
Elbe	– 0,34	– 1,20	– 0,38	– 1,99	– 1,73
I-2/1	– 0,65	– 1,77	– 0,97	– 2,0	– 1,76
I-2/3	– 0,82	– 2,10	– 1,07	– 2,03	– 1,78
I-14/2	– 0,74	– 1,91	– 1,75	– 1,93	– 1,68
I-3/2	– 0,63	– 1,73	– 1,17	– 1,89	– 1,64
I-3/3	– 0,82	– 2,15	– 0,16	– 1,87	– 1,62
I-3/4	– 1,4	– 3,35	– 0,09	– 1,43	– 1,18
I-3/5	– 1,05	– 2,76	0,18	– 2,09	– 1,83
I-4/1	– 1,03	– 2,62	– 1,76	– 2,01	– 1,76
I-4/2	– 0,86	– 2,29	– 1,54	– 1,95	– 1,69
I-4/3	– 0,92	– 2,42	0,24	– 1,85	– 1,6
I-4/4	– 1,46	– 3,47	0,03	– 1,68	– 1,43
I-4/5	– 1,34	– 3,35	0,02	– 2,15	– 1,89
I-5/1	– 1,22	– 3,05	– 1,64	– 1,94	– 1,68
I-5/2	– 0,81	– 2,24	– 1,38	– 1,86	– 1,6
I-5/3	– 1,02	– 2,55	0,54	– 1,9	– 1,64
I-5/4	– 1,28	– 3,09	0,23	– 1,84	– 1,58
I-5/5	– 1,36	– 3,28	0,03	– 1,82	– 1,57
I-6/1	– 1,1	– 2,80	– 1,98	– 1,89	– 1,63
I-6/2	– 1,13	– 2,85	– 2,26	– 1,92	– 1,67
I-6/3	– 1,07	– 2,73	– 1,06	– 1,9	– 1,64
I-6/4	– 0,96	– 2,43	0,57	– 1,95	– 1,7
I-6/5	– 1,28	– 3,15	0,15	– 1,82	– 1,56
Br.22	– 1,3	– 3,19	0,26	– 1,66	– 1,41
I-21/1	– 2,24	– 5,10	– 3,38	– 1,63	– 1,37
I-21/3	– 1,96	– 4,52	– 0,36	– 1,42	– 1,16
I-21/5	– 1,41	– 3,41	0,41	– 1,4	– 1,14
I-7/1	– 2,26	– 5,22	– 1,33	– 1,59	– 1,33
I-7/2	– 1,26	– 3,24	– 0,88	– 1,21	– 0,95
I-7/3	– 1,69	– 3,98	0,12	– 1,5	– 1,24
I-7/4	– 1,59	– 3,84	0,12	– 1,47	– 1,21
I-7/5	– 1,42	– 3,35	0,14	– 1,1	– 0,84
I-8/1	– 2,97	– 6,46	– 4,04	– 1,68	– 1,43
I-8/3	– 2,57	– 5,62	– 3,44	– 1,73	– 1,47
I-8/5	– 1,46	– 3,61	– 0,16	– 1,47	– 1,21
II-7/1	– 1,51	– 3,54	0,38	– 2,49	– 2,24
II-7/3	– 1,74	– 4,06	0,13	– 2,27	– 2,01
3/75	**+ 0,37**	– 0,14	0,28	– 3,01	– 2,76

Im Kohlensäure-Gleichgewicht (Kap. 3.1.1) bestehen zwischen den DIC-Spezies Fraktionierunsgleichgewichte (Gl. 3.3-4), deren Temperaturabhängigkeit ZHANG (1995) wie folgt beschreibt:

$$\varepsilon^{13}C_{CO_{2(aq)}-CO_{2(g)}} = 0{,}0049T - 1{,}31 \quad (7.1\text{-}4)$$

$$\varepsilon^{13}C_{HCO_3-CO_{2(g)}} = -0{,}1141T + 10{,}78 \quad (7.1\text{-}5)$$

und aus der Differenz

$$\varepsilon^{13}C_{HCO_3-CO_{2(aq)}} = -0{,}119T + 12{,}09 \quad (7.1\text{-}6)$$

Im Gleichgewicht betragen die Fraktionierungen bei 10°C für $CO_{2(aq)}$-$CO_{2(g)}$ –1,26 ‰ und für HCO_3-$CO_{2(g)}$ +9,64 ‰. Demnach findet die stärkste Fraktionierung mit einer Anreicherung von 10,9‰ bei der Hydrogencarbonatbildung aus gelöstem CO_2 statt. Da sich das DIC aller untersuchten Wässer fast ausschließlich aus den Spezies $CO_{2(aq)}$ und HCO_3^- zusammensetzt, gilt stets:

$$c(DIC)\,\delta^{13}C_{DIC} = c(CO_{2(aq)})\,\delta^{13}C_{CO_{2(aq)}} + c(HCO_3^-)\,\delta^{13}C_{HCO_3} \quad (7.1\text{-}7)$$

Mit Ausnahme der von Tiefenwässern aus dem Deckgebirge oder von Uferfiltrat beeinflußten Meßpunkte weist das landseitige GW in der Regel $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte von –18...–22 ‰ PDB auf (Abb. 4.3-6, 4.3-7, 7.1-2), da das DIC im wesentlichen aus Boden-CO_2 im Neubildungsgebiet hervorgeht und damit von dessen Isotopenverhältnis kontrolliert wird.
Da zwischen Boden-CO_2 ($CO_{2(g)}$) und den DIC-Spezies im oberflächennahen GW ein thermodynamisches Isotopengleichgewicht besteht, kann – solange sich Isotopenverhältnis und Konzentration der DIC-Spezies nicht durch Lösungs- und Umsetzungsprozesse im geschlossenen System verändern – der $\delta^{13}C_{DIC}$-Wert wie folgt berechnet werden:

$$\delta^{13}C_{DIC-c} = \frac{c(CO_{2(aq)}) * \left(\delta^{13}C_{(g)} + \varepsilon^{13}C_{CO_{2(aq)}-CO_{2(g)}}\right) + c(HCO_3^-) * \left(\delta^{13}C_{(g)} + \varepsilon^{13}C_{HCO_3-CO_{2(g)}}\right)}{c(CO_{2(aq)}) + c(HCO_3^-)} \quad (7.1\text{-}8)$$

Das aus mikrobieller Respiration stammende $CO_{2(g)}$ weist zunächst denselben $\delta^{13}C$ wie die in unseren gemäßigten Breiten vorherrschende C_3-Vegetation (–27 ± 2 ‰ PDB) auf. Doch die durch den hohen Konzentrationsgradienten ausgelöste Diffusion des CO_2 bis zur Entgasung an der Oberfläche führt zu einer Fraktionierung um über 4 ‰ und damit zu ca. –23 ‰ im verbleibenden Boden-CO_2 (CERLING et al. 1991, CLARK & FRITZ 1997).
Bei Berechnung der $CO_{2(aq)}$-Konzentration nach Gl. 3.1-2 und der temperaturabhängigen Anreicherungsfaktoren ε nach Gl. 7.1-4 und 7.1-5 folgt:

$$\delta^{13}C_{DIC-c} = \frac{\gamma_{HCO_3^-} * [H^+] * (-23 + 0{,}0049T - 1{,}31) + K_1 * (-23 - 0{,}0114T + 10{,}78)}{\gamma_{HCO_3^-} * [H^+] + K_1} \quad (7.1\text{-}9)$$

Da die Gleichgewichtskonstante K_1 nur eine Funktion der Temperatur ist, hängt der $\delta^{13}C_{DIC-c}$ lediglich von pH-Wert, Temperatur und Isotopenverhältnis des Boden-CO_2 ab, wobei der vom Verhältnis der beiden DIC-Spezies abhängige pH-Wert den weitaus stärksten Einfluß auf die $\delta^{13}C_{DIC-c}$-Werte ausübt. Dies gilt umso mehr, da die landseitigen Grundwässer ziemlich einheitlich 9-11°C aufweisen. Daher sind Prozesse, die die DIC-Spezies-Verteilung und den pH beeinflussen, auch für die Tiefenabhängigkeit der berechneten $\delta^{13}C_{DIC-c}$-Werte in Tab. 7.1-3 verantwortlich.
Vergleiche mit den $\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwerten lassen systematische Unterschiede zu den berechneten Isotopenverhältnissen erkennen. Obwohl bei zu erwartendem Isotopengleichgewicht im oberflächennahen landseitigen GW die Übereinstimmung noch sehr gut sein müßte, ergeben sich aus den Berechnungen um 1-3 ‰ niedrigere $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte als aus den massenspektrometrischen Analysen. Möglicherweise ist die regelmäßige Kalkdüngung, die vor allem zur teilweisen Kompensation der Bodenversauerung durch $(NH_4)_2SO_4$-Düngung notwendig ist, dafür verantwortlich, da sie zu höheren $^{13}C/^{12}C$-Verhältnissen im DIC des Perkolats führen kann, wenn nicht mehr vollkommen offene Systembedingungen vorherrschen.

Wäre das abnehmende $CO_{2(aq)}/HCO_3^-$-Verhältnis und der damit verbundene pH-Anstieg mit zunehmendem GW-Alter, statt auf fortschreitende Umwandlung von $CO_{2(aq)}$ zu HCO_3^- (z.B. durch Feldspatverwitterung nach Gl. 7.1-1 und -2, Pufferung duch Eisen(hydr)oxide oder Redoxprozesse), allein auf das bei der GW-Neubildung übernommene Gleichgewichtsverhältnis zum Boden-CO_2 zurückzuführen, so müßte das DIC nach Gl. 7.1-9 mit zunehmender Tiefe isotopisch schwerer werden. Dies führt, wegen der im oberflächennahen GW – aufgrund des mutmaßlichen Düngerkalk-Einflusses – zu niedrig berechneten $\delta^{13}C_{DIC-c}$-Werte, zur Annäherung gemessener und berechneter $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte in mittlerer Aquifertiefe (Tab. 7.1-3).
Darunter übersteigen die kalkulierten $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte die Meßwerte, da letztere über die Tiefe weniger variieren als es die vom Gleichgewicht ausgehende Berechnung erwarten läßt. Besonders hoch ist die Differenz in basisnahen, nicht durch carbonatlösende Tiefenwässer aus dem Prätertiär beeinflußten Grundwässern wie dem rechtselbischen, elbunterquerenden GW-Körper zwischen I-1/5 und -6/5 (Abb. 4.3-6). In der ^3H-armen GW-Schicht, in der das praktisch geschlossene System keine isotopische und chemische Gleichgewichts-Einstellung mit dem Boden-CO_2 zuläßt, würden nach Gl. 7.1-9 $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte von –16,2...–16,6 ‰ statt der gemessenen –17,9...–18,6 ‰ vorliegen, da die relativ weit fortgeschrittene Umwandlung von $CO_{2(aq)}$ zu HCO_3^- zur CO_2-Untersättigung gegenüber der ungesättigten Zone führt. Somit spiegeln die $CO_{2(aq)}$ und HCO_3^--Gehalte in mittlerer und unterer Aquifertiefe nicht mehr die ursprünglichen Verhältnisse bei der GW-Neubildung wider.
Die mit zunehmender Tiefe fast konstant bleibenden $\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwerte zeigen, daß im oberen Bereich der gesättigten Zone weitgehend, in mittlerer und unterer Aquifertiefe nahezu vollkommen geschlossene Systembedingungen herrschen, in denen zwar weiterhin Isotopenfraktionierungen bei Übergängen zwischen den DIC-Spezies stattfinden, die Isotopenverhältnisse im Gesamt-DIC jedoch unverändert bleiben.

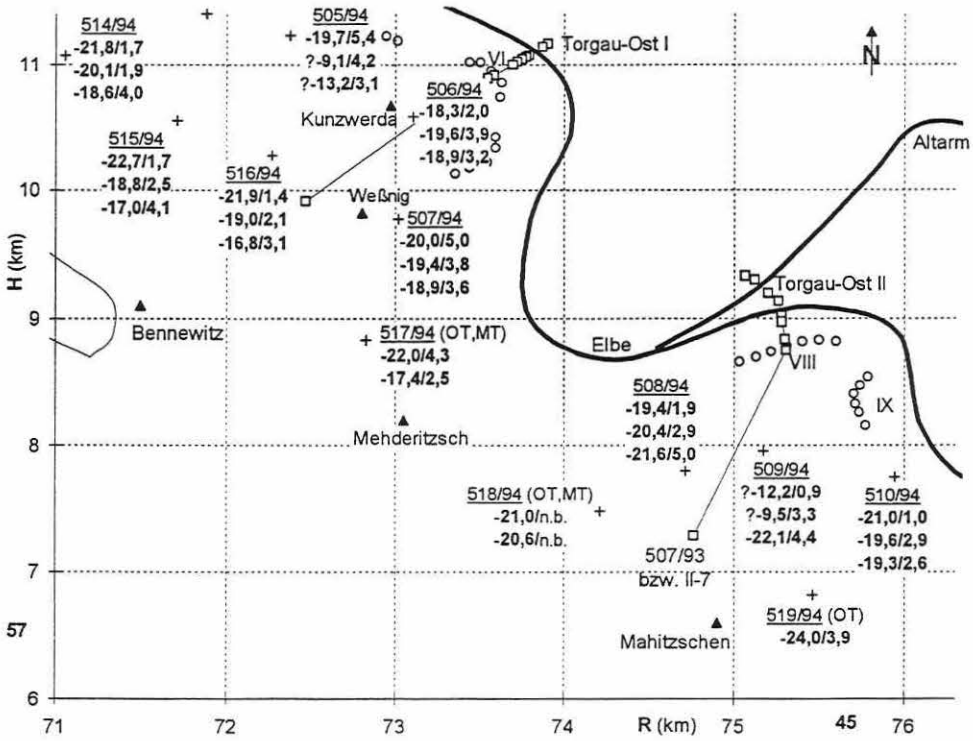


Abb. 7.1-2: $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte (‰ PDB) und DIC-Konzentrationen (mmol/l) in den Vorfeldmeßstellen der Fassungen von Torgau-Ost (meist 1-2 Beprobungen); $CO_{2(aq)}$-Gehalte zusätzlich durch Ermittlung der Basenkapazität bis pH 8,2 im Labor des Wasserwerkes Torgau-Ost bestimmt.

7.1.2 Einfluß von Methanogenese auf den DIC

Bei routinemäßigem Fassungsbetrieb gelangt durch den Zwischenstauer sickerndes GW in I-1/4, dessen Beschaffenheit sich kaum von jenem in I-1/3 und -11/3 unterscheidet und auf dem weiteren Fließweg elbunterquerend über I-3/4 zur Fassung VI fließt (Abb. 4.3-6). Die ungewöhnliche $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung in Teufe 4, kann nicht auf Carbonatlösung in den Schluffschichten zurückgeführt werden, da weder der pH ansteigt noch die Konzentrationen der DIC-Spezies signifikant verändert werden und zudem bei der Bohransprache kein Carbonat im Schluff und Ton festgestellt wurde.

Bei einer Ausgangszusammensetzung des Grundwassers wie in Teufe 3 und fast identischem HCO_3^--Gehalt und geringfügiger $CO_{2(aq)}$-Zunahme in I-1/4, ist eine so starke $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung nur möglich, wenn durch Methanogenese wenig CO_2 unter starker Isotopenfraktionierung gebildet wird. Dies geschieht, indem beim Abbau komplexerer organischer Verbindungen entstandenes Acetat fermentiert wird

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (7.1\text{-}10)$$

und/oder während dieser Abbauprozesse gebildetes H_2-Gas von Bakterien zur CO_2-Reduktion genutzt wird (CLARK & FRITZ 1997, 128).

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O \qquad (7.1\text{-}11)$$

Letzteres geschieht in Grundwässern häufiger als noch vor wenigen Jahren (z.B. von LEUCHS & OBERMANN 1992) angenommen wurde und ist mit einer höheren Fraktionierung verbunden als die Fermentation, die mit einem Anreicherungsfaktor $\varepsilon_{CH4\text{-}CO2} = -40...-50$ ‰ kaum alleinige Ursache der $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung in I-1/4 sein kann.
Die unter CO_2-Reduktion ablaufende Methanogenese führt zur Bildung eines um 60 bis 90 ‰ gegenüber dem Methan angereicherten DIC, d.h. aus C_{org} mit $\delta^{13}C = -25...-30$ ‰ PDB gehen bei einem Anreicherungsfaktor $\varepsilon_{CH4\text{-}CO2} = -60...-90$ ‰ schließlich Methan mit $-55...-75$ ‰ und DIC mit $0...+20$ ‰ hervor (WHITICAR et al. 1986).
Aus den $\delta^{13}C_{DIC}$-Mittelwerten in Teufe 3 (δ_1) und I-1/4 (δ) ergibt sich in I-1/4 ein sekundärer DIC-Anteil f_2 (mit der Signatur $\delta_2 = 0...+20$ ‰) von

$$f_2 = \frac{\delta - \delta_1}{\delta_2 - \delta_1} = 25 \pm 8 \text{ Gew.-\%} \qquad (7.1\text{-}12)$$

Berücksichtigt man die Schwankungen der $\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwerte, erhöht sich der absolute Fehler um weitere 5 Gew.-%. Da I-1/4 keine nennenswerte DIC-Zunahme im Vergleich zu den umgebenden Grundwässern erkennen läßt, muß

- die DIC-Anfangskonzentration deutlich geringer als in Teufe 3 sein und/oder
- das sekundäre DIC weit weniger als ¼ der Gesamtkonzentration einnehmen und/oder
- durch Freisetzung höherer H_2-Konzentrationen bei der Acetatbildung und anschließende CO_2-Reduktion eine signifikante DIC-Zunahme verhindert werden,

wobei letzteres die wahrscheinliche Hauptursache ist.

Die Bildung und Fällung von isotopisch auffällig leichtem Sulfid nach Gl. 5.1-4 und -2 im Sand der Position I-1/4 ist ebenfalls ein Indiz für rezente Methanogenese in den Schluffschichten (Abb. 5.1-1 & -2), die längere Sedimentationszeiträume (z.B. in einem Altarm) widerspiegeln und daher in der Regel wesentlich organikareicher als die umgebenden grobkörnigen Sande sind. Die gegenüber der mittleren Aquifertiefe leicht erhöhten DOC-Konzentrationen im rechtselbischen Grundwasser der Teufe 4 geben einen weiteren Hinweis auf höhere Gehalte sedimentären organischen Kohlenstoffs im Anstrombereich. Trotz hoher SO_4^{2-}-Gehalte im effektiven, von GW durchströmten Porenraum, kann im Schluff und Ton die Methanogenese einsetzen, sobald in organikareichen Mikrohabitaten des Zwischenstauers die thermodynamisch günstigere Desulfurikation abgeschlossen ist. Falls auch in den Mikroporenräumen SO_4^{2-} enthalten ist, würde das bedeuten, daß die CH_4-bildenden Mikroorganismen trotz des Sulfats aktiv sein könnten und nicht von Desulfurikations-Spezialisten verdrängt werden.

Tab. 7.1-3: Mittelwerte und Streuungen (1σ) der Einzelwerte aus isotopischen Meßreihen in Torgau-Ost während des Routinebetriebes der Fassung VI (ca. 230 m^3/h, max. 250 m^3/h je Brunnen); $^{13}C_{DIC}$-Meßwerte mit Anzahl der Messungen; Untersuchungszeitraum: Mai 1995 - Juni 1997.

MP	$\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwert (‰ PDB)	$\delta^{13}C_{DIC\text{-}c}$ (‰ PDB)	pH (Meßwert)	$c(HCO_3^-)$ (mmol/l)	$\gamma_{HCO_3^-}$	$\Delta\gamma_{HCO_3^-}$	p_{CO_2} (10^{-3} atm)	$[CO_{2(aq)}]_c$ (mmol/l)	$c(DIC)_c$ (mmol/l)	(mg/l)	$c(DIC)_m$[(1)] (mmol/l)
I-1/1	−19,1 ± 1,1 (5)	−20,3 ± 0,6	6,1 ± 0,1	0,8 ± 0,04	0,88 ± 0,004	0,016	32 ± 7	1,7 ± 0,4	2,6 ± 0,4	127 ± 16	2,5
I-1/2	−18,8 ± 1,5 (4)	−18,4 ± 0,8	6,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,89 ± 0,01	0,012	19 ± 7	1,0 ± 0,3	2,0 ± 0,4	102 ± 20	
I-1/3	−18,9 ± 0,6 (6)	−17,7 ± 0,7	6,5 ± 0,1	1 ± 0,05	0,91 ± 0,003	0,008	16 ± 3	0,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	103 ± 8	1,8
I-1/4	−12,3 ± 2,4 (4)	−18,0 ± 0,7	6,5 ± 0,1	1 ± 0,1	0,90 ± 0,002	0,012	18 ± 3	1,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	98 ± 24	
I-1/5	−18,4 ± 0,5 (5)	−16,2 ± 0,7	6,7 ± 0,1	1,3 ± 0,06	0,92 ± 0,002	0,005	12 ± 3	0,7 ± 0,2	2,0 ± 0,2	105 ± 16	1,8
I-11/1	−17,5 ± 2,3 (3)	−18,2 ± 0,6	6,4 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,90 ± 0,016	0,010	19 ± 2	1,0 ± 0,2	2,0 ± 0,3	107 ± 14	
I-11/3	−18,7 ± 0,5 (3)	−18,1 ± 0,5	6,5 ± 0,1	1,1 ± 0,06	0,90 ± 0,003	0,011	18 ± 3	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	108 ± 8	
I-11/5	−18,5 ± 0,4 (4)	−16,4 ± 0,1	6,7 ± 0,1	1,3 ± 0,04	0,92 ± 0,003	0,007	12 ± 1	0,7 ± 0,04	1,9 ± 0,1	106 ± 4	
Elbe	−10,8 ± 0,9 (17)		7,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,91 ± 0,005	0,004	2,6 ± 2,4	0,13 ± 0,12	1,8 ± 0,3	108 ± 18	
I-2/1	−13,3 ± 0,4 (6)		7,2 ± 0,2	1,7 ± 0,3	0,91 ± 0,005	0,004	7 ± 2	0,3 ± 0,1	2,0 ± 0,4	116 ± 23	
I-2/3	−11,7 (1; 9/95)		7,1	1,65	0,92	0,005	7	0,3	2,0	115	
I-14/2	−13,7 ± 0,8 (3)		7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,91 ± 0,0002	0,006	9 ± 1	0,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	114 ± 15	
I-3/2	−14,2 (1; 9/95)		7,2	1,8	0,91	0,008	6	0,3	2,0	120	
I-3/3	−12,5 ± 1 (2)		7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,91 ± 0,001	0,008	9 ± 0	0,5 ± 0,03	2,2 ± 0,2	127 ± 10	
I-3/4	−12,9 ± 2,8 (2)	−17,4 ± 1,8	6,5 ± 0,3	1,2 ± 0,04	0,89 ± 0,008	0,013	19 ± 14	0,9 ± 0,5	2,1 ± 0,5	111 ± 21	
I-3/5	−18 ± 0,3 (2)	−15,4 ± 2,2	6,9 ± 0,5	1,8 ± 0,6	0,92 ± 0,001	0,006	13 ± 10	0,6 ± 0,4	2,4 ± 0,2	135 ± 18	
I-4/1	−14 ± 1,1 (11)		6,9 ± 0,2	1,5 ± 0,2	0,92 ± 0,005	0,005	11 ± 5	0,5 ± 0,2	2,2 ± 0,3	123 ± 15	1,9
I-4/2	−12,5 ± 0,9 (8)		7,1 ± 0,2	1,7 ± 0,3	0,91 ± 0,02	0,011	8 ± 6	0,4 ± 0,2	2,1 ± 0,5	121 ± 25	
I-4/3	−13,2 ± 1,1 (10)		7 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,91 ± 0,004	0,007	8 ± 5	0,5 ± 0,3	2,2 ± 0,3	125 ± 13	2
I-4/4	−18,4 ± 0,8 (3)	−17,2 ± 1,6	6,6 ± 0,3	1,3 ± 0,2	0,90 ± 0,003	0,009	19 ± 13	0,9 ± 0,5	2,2 ± 0,5	118 ± 25	
I-4/5	−18,5 ± 0,2 (4)	−16,2 ± 1,7	6,8 ± 0,3	1,4 ± 0,1	0,92 ± 0,001	0,005	14 ± 10	0,8 ± 0,5	2,1 ± 0,6	117 ± 26	1,8

$\Delta\gamma_{HCO_3^-}$: Differenz zwischen den nach DEBEY-HÜCKEL (oben) und im Programm "PHREEQC" nach DAVIS berechneten höheren γ_{HCO3}-Werten (Kap. 3.1.1).

Fortsetzung **Tab 7.1-3**:

MP	$\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwert (‰ PDB)	$\delta^{13}C_{DIC\text{-}c}$ (‰ PDB)	pH (Meßwert)	c(HCO_3^-) (mmol/l)	$\gamma_{HCO_3^-}$	$\Delta\gamma_{HCO_3^-}$	p_{CO_2} (10^{-3} atm)	$[CO_{2(aq)}]_c$ (mmol/l)	c(DIC)$_c$ (mmol/l)	(mg/l)	c(DIC)$_m$[(1)] (mmol/l)
I-5/1	−15,1 ± 1,9 (4)		6,7 ± 0,2	1,8 ± 0,3	0,91 ± 0,004	0,004	20 ± 17	1,1 ± 0,8	2,8 ± 1,1	155 ± 54	
I-5/2	−12,3 ± 0,8 (4)		7,1 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,91 ± 0,005	0,008	7 ± 1	0,4 ± 0,2	2,0 ± 0,1	117 ± 7	
I-5/3	−12,1 ± 0,9 (4)		7 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,91 ± 0,005	0,008	8 ± 4	0,4 ± 0,2	2,1 ± 0,4	118 ± 20	1,9
I-5/4	−16,7 ± 0,6 (3)	−15,9 ± 0,8	6,8 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,91 ± 0,002	0,008	12 ± 6	0,6 ± 0,3	1,9 ± 0,5	108 ± 23	
I-5/5	−18,6 ± 0,8 (3)	−16,3 ± 0,5	6,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,91 ± 0,006	0,008	12 ± 3	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,3	103 ± 13	
I-6/1	−14,3 ± 1 (4)		6,8 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0,91 ± 0,002	0,005	14 ± 8	0,8 ± 0,4	2,4 ± 0,4	138 ± 20	
I-6/2	−14,2 ± 1,3 (3)		6,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,91 ± 0,001	0,005	11 ± 4	0,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	118 ± 16	
I-6/3	−13,6 ± 0,6 (3)		6,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0,91 ± 0,003	0,008	12 ± 6	0,7 ± 0,4	2,3 ± 0,5	130 ± 23	
I-6/4	−13 ± 1,9 (3)		6,9 ± 0,3	1,7 ± 0,2	0,91 ± 0,004	0,008	8 ± 3	0,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	124 ± 14	
I-6/5	−17,9 ± 0,6 (3)		6,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	0,91 ± 0,003	0,009	11 ± 3	0,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	106 ± 14	
Br.22	−15,7 ± 0,5 (4)	−16,4 ± 0,5	6,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,90 ± 0,002	0,011	14 ± 3	0,7 ± 0,2	2,1 ± 0,3	115 ± 13	
I-21/1	−18,8 ± 0,6 (5)	−20,7 ± 1,6	6 ± 0,3	0,7 ± 0,2	0,90 ± 0,013	0,005	31 ± 11	1,6 ± 0,5	2,3 ± 0,3	113 ± 12	3,2*
I-21/3	−18,1 ± 0,6 (5)	−19,8 ± 0,5	6,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,89 ± 0,016	0,012	26 ± 1	1,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1	113 ± 6	4,3*
I-21/5	−18,6 ± 0,7 (5)	−17,8 ± 1,1	6,5 ± 0,2	1,4 ± 0,01	0,88 ± 0,006	0,014	23 ± 8	1,2 ± 0,5	2,7 ± 0,5	141 ± 20	4,3*
I-7/1	−18,1 ± 1,1 (4)	−20,6 ± 1,5	6,1 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,90 ± 0,002	0,011	31 ± 7	1,7 ± 0,4	2,5 ± 0,3	123 ± 16	
I-7/2	−17,9 ± 1,4 (3)	−17,8 ± 0,9	6,5 ± 0,1	1,6 ± 0,03	0,88 ± 0,019	0,015	25 ± 7	1,4 ± 0,4	2,9 ± 0,4	154 ± 16	
I-7/3	−18,7 ± 0,4 (4)	−18,8 ± 1,0	6,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,89 ± 0,003	0,013	31 ± 8	1,7 ± 0,4	3,1 ± 0,3	160 ± 11	
I-7/4	−19,2 ± 0,4 (4)	−18,2 ± 0,5	6,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,89 ± 0,006	0,013	25 ± 5	1,4 ± 0,2	2,7 ± 0,3	145 ± 16	
I-7/5	−15,8 ± 1,3 (4)	−18,1 ± 0,3	6,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,86 ± 0,003	0,021	28 ± 4	1,5 ± 0,2	3,0 ± 0,3	160 ± 14	3,2
I-8/1	−20,2 ± 1 (3)	−22,4 ± 0,4	5,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,90 ± 0,004	0,001	28 ± 11	1,5 ± 0,6	1,7 ± 0,6	80 ± 29	
I-8/3	−18,8 ± 3,1 (3)	−21,2 ± 0,7	5,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,90 ± 0,003	0,005	23 ± 8	1,2 ± 0,4	1,6 ± 0,4	74 ± 18	
I-8/5	−13,5 ± 2,3 (3)	−18,2 ± 1,2	6,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,89 ± 0,002	0,013	19 ± 7	1,0 ± 0,4	2,1 ± 0,4	104 ± 21	
II-7/1	−20,8 ± 0,1 (2)	−16,8 ± 0,1	6,65 ± 0	1,83 ± 0,01	0,93 ± 0,004	0,004	21 ± 0,7	1,1 ± 0,03	2,93 ± 0,04	160 ± 2	
II-7/3	−20,2 ± 0,6 (2)	−18,1 ± 0,5	6,3 ± 0,2	1,87 ± 0,04	0,92 ± 0,003	0,006	33 ± 5	1,7 ± 0,2	3,6 ± 0,2	192 ± 10	3,95
3/75	−15,2 ± 0,4 (2)	−13,0 ± 0,4	7,7 ± 0,3	4,4 ± 0,1	0,91 ± 0,001	0,005	5 ± 3	0,25 ± 0,15	4,7 ± 0,05	281 ± 0,3	4,65

*: Beprobung am 9.5.96 während einer Fassungsabschaltung (2.-10.5.96); (1): DIC-Meßwert aus einmaliger m- und p-Wert-Bestimmung im Gelände.

7.2 Identifikation aufsteigender Wässer aus prätertiären Sedimenten anhand von Sulfat und DIC

7.2.1 Anomalien in den MP I-7/5 und I-8/5 als Hinweis für aufsteigende Tiefenwässer

In I-7/5 liegt das höchstmineralisierte GW des Untersuchungsgebietes vor, in dem besonders die hohe Konzentration isotopisch schweren Sulfats auffällt. Durch vorwiegend ^{34}S-armes SO_4^{2-} nahe der Aquiferbasis der Elbtalwanne, tritt das Vorkommen in I-7/5 noch deutlicher aus seiner Umgebung hervor (Abb. 5.2-1). Daneben erhöhen hauptsächlich Cl^-, Na^+ und Erdalkalien die Gesamtionenkonzentration (Tab. 7.2-1). In der nur 7,5 m darüber verfilterten Position I-7/4 sind hingegen keine Anzeichen dispersiv oder diffusiv zugemischter erhöhter Salinität erkennbar. Auch in benachbarten, teilweise im Anstrombereich liegenden landseitigen Meßpunkten (z.B. I-8/5, 506/94 UT, 507/94 UT, 516/94 UT, 517/94 UT) finden sich keine Lösungsinhalte mit ähnlich hoher Gesamtmineralisation und isotopisch schwerem SO_4^{2-} wie in I-7/5. Dies deutet auf eine nahegelegene, von unten aufsteigende, eng begrenzte Quelle und eine noch nicht weit fortgeschrittene Ausbreitung und Verdünnung dieser Anomalie, d.h. eine noch schmale Stromfahne hin.

Tab. 7.2-1: Mittelwerte und Streuungen (1σ) der wichtigsten chemischen und isotopischen Parameter in I-7/4 und I-7/5 (n = 4). $\delta^{18}O_{SO4}$ liegt jeweils nur als Einzelwert vor.

Meßpunkt	SO_4^{2-} (mg/l)	$\delta^{34}S$ (‰ CDT)	$\delta^{18}O_{SO4}$ (‰ SMOW)	DIC (mg/l)	$\delta^{13}C_{DIC}$ (‰ PDB)	Salzgehalt (mg/l)
I-7/4	223 ± 28	-0,2 ± 1,2	5,2 ± 0,5	145 ± 16	−19,2 ± 0,5	486 ± 52
I-7/5	428 ± 23	5,5 ± 1	8,9 ± 0,5	160 ± 14	−15,8 ± 1,3	950 ± 47
	Fe_{ges} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Cl^- (mg/l)
I-7/4	25,6 ± 3,3	15,7 ± 1,7	4,3 ± 0,6	13,9 ± 1,9	84 ± 14	34,2 ± 0,2
I-7/5	31,3 ± 4	62,2 ± 5,4	4,2 ± 0,7	33,3 ± 1,7	148 ± 7	145 ± 7,5

^3H-Aktivitäten von 7,4 ± 1,3 TU lassen eine Zumischung ^3H-reichen Jungwassers aus mittlerer Aquifertiefe im größtenteils alten GW von I-7/5 erkennen. Das mit nur wenigen Volumenprozent in I-7/5 enthaltene Tiefenwasser trägt kaum zur ^3H-Abnahme bei. Neben dem GW-Alter sprechen die Beschränkung dieser Anomalie auf die Aquiferbasis und die geringe K^+-Konzentration gegen einen oberflächlichen bzw. landwirtschaftlichen Eintrag. Daher können Mineraldünger oder andere anthropogene Einflüsse als Ursache dieser Anomalie weitestgehend ausgeschlossen werden.

Aus den verschiedenen chemischen, isotopischen und geologischen Befunden folgt die Herkunft des salinaren Inputs aus dem Zechstein, welches dank kleinräumiger bruchtektonischer Absenkung während der alpidischen Tektogenese vor der Abtragung geschützt war und daher als isoliertes Vorkommen im Mühlberger Graben zurückblieb (Abb. 2.1-3). Der ungewöhnlich hohe SO_4^{2-}-Anteil an der Gesamtionenkonzentration des salinaren Tiefenwassers wird verständlich, wenn man die besonderen Faziesbedingungen am Beckenrand des Zechsteinmeeres, insbesondere die bevorzugte Gips- bzw. Anhydritsedimentation bei gleichzeitig verringerter Ausfällung leichtlöslicher Salze

berücksichtigt. Die außergewöhlich sulfatische Ausbildung des Zechsteins spiegelt sich besonders im 244 m mächtigen Werra-Anhydrit des Bohrprofil Triestewitz wider (Abb. 2.1-2).

In Torgau-Ost existieren zahlreiche tektonische und durch Subrosion gebildete Störungen, die gespanntem salinaren Tiefenwasser aus dem Zechstein als bevorzugte Fließwege dienen. Unter den Trinkwasserfördergebieten nördlich von Torgau fehlen subrosive Bildungen und salinare Tiefenwasserzumischungen, da dort permokarbone Rhyolithe und Vulkanitsedimente sowie älteres Grundgebirge das prätertiäre Fundament bilden.
Neben Störungen können auch Abtragungen des überwiegend extrem geringdurchlässigen Tertiärs den Aufstieg gespannter Tiefenwässer im Mühlberger Graben erleichtern. Ein solcher Bereich konnte 1988 zwischen Bennewitz und Weßnig durch 2 von der Wismut bis in den Unteren Buntsandstein abgeteufte Bohrungen nachgewiesen werden (Abb. 2.1-3, TONNDORF 1989). Eine Fortsetzung dieses Streifens geringmächtigen oder fehlenden tertiären Stauers nach Osten und damit in den näheren Anstrombereich von I-7/5 kann nicht ausgeschlossen werden. Die kleinräumig stark schwankende Tertiärmächtigkeit ist sowohl auf das unruhige prätertiäre Relief als auch auf quartäre Rinnen und Wannen zurückzuführen.

Um den Tiefenwasser-Aufstieg aus dem Zechstein an die Quartärbasis zu ermöglichen muß der Druckwasserspiegel im Zechstein über dem regional zusammenhängenden GW-Spiegel im Quartär der Elbaue, d.h. weniger als 6 m unter der Geländeoberfläche, liegen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß der Druckwasserspiegel sogar die Geländeoberfläche übersteigt und damit artesisch gespanntes Wasser unter dem Tertiär vorliegt. Solche hydrostatischen Druckgegensätze können sich vor allem in der Elbaue ausbilden, da dort naturgemäß das niedrigste Druckpotential des GW-Einzugsgebietes herrscht. Eine erhöhte Potentialdifferenz zwischen Zechstein und Quartär kann sich linkselbisch durch die Nähe zum morphologischen Hochgebiet der Dahlener Heide aufbauen, wo zwischen Taura und Lausa – nahe der unterirdischen Wasserscheide zwischen Mulde und Elbe – regional zusammenhängende GW-Stände über 120 m NN vorliegen (Abb. 2.2-1b). Am NE-Rand der Heide sinken die Wasserstände mit hohem Gradienten bis unter 80 m NN in der Elbaue von Torgau-Ost. Die starke tektonische Beanspruchung des Grund- und Deckgebirges am Westrand des Mühlberger Grabens sowie gerade entlang der Störungszonen bevorzugt ablaufende Laugungsprozesse im Zechstein können durch damit einhergehende erhöhte Permeabilität bevorzugte hydraulische Verbindungen im Kluftgrundwasserleiter von der Heide zur Elbaue schaffen. Die GW-Zusickerung aus dem Quartär kann im Gebiet der Heide auf engem Raum sehr unterschiedlich sein, da das Tertiär lateral inhomogen ist und dessen Mächtigkeit auch dort sehr schwankt.

Carbonateintrag aus Zechstein (z) und Unterem Buntsandstein (su)

Obwohl das känozoische Lockergestein aufgrund seiner Herkunft nahezu vollkommen silikatisch ist und ein hoher Anteil an überschüssigem, kalkagressiven CO_2 dessen Kalkarmut bzw. -freiheit erkennen läßt, reichert sich stellenweise nahe der quartären Aquiferbasis $^{13}C_{DIC}$ an. Der übliche Trend zu steigenden pH-Werten mit zunehmender Tiefe ist auch an MS I-7 und – wegen des starken Einflusses von Ammonsulfat, Superphosphat und anderer Mineraldünger

und die damit verbundene Versauerung in oberer und mittlerer Aquifertiefe – noch deutlicher an MS I-8 zu beobachten (Abb. 5.2-5), so daß hier die nach Gl. 7.1-9 berechneten $\delta^{13}C_{DIC-c}$-Werte ebenfalls mit der Tiefe ansteigen (Tab. 7.1-3). Die $\delta^{13}C_{DIC}$-Meßwerte in I-7/5 und -8/5 sind jedoch nicht – wie sonst üblich – niedriger, sondern um fast 5 ‰ höher, so daß nicht die Bedingungen bei der GW-Neubildung, sondern offensichtlich aus dem permotriasischen Deckgebirge aufdringende Tiefenwässer und darin gelöste Carbonate für die $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung verantwortlich sind. Das isotopisch schwere HCO_3^- aus den mit wenigen Volumenprozent an der GW-Mischung beteiligten Tiefenwässern trägt bis zu ⅓ des DIC bei. Einzelmessungen mit überdurchschnittlichen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werten, die auf höhere Tiefenwasser-Anteile hindeuten, sind nicht mit pH-Anstieg verbunden. Die Zumischungen laufen ohne wesentliche p_{CO2}-Rückgänge oder erkennbare pH-Änderungen ab, was vermutlich mit der Verschiebung der CO_2-Gleichgewichte zusammenhängt, die jede Vermischung unterschiedlich beschaffener Wässer zwangsläufig mit sich bringt.

In I-7/5 sind die Konzentration des HCO_3^- um durchschnittlich 13 %, die des $CO_{2(aq)}$ um 8 % gegenüber I-7/4 erhöht, die pH-Werte hingegen fast identisch (Tab. 7.1-3). Da hohe Konzentrationen an Zechstein-SO_4^{2-} in I-7/5 vorliegen, ist mit Sicherheit aus den Zechstein-Serien, vielleicht auch aus dem Unteren Buntsandstein gelöstes HCO_3^- für die auftretende ^{13}C-Anreicherung verantwortlich.

Die HCO_3^--Konzentration in I-8/5 – am nordwestlichen Ortsrand von Weßnig – ist fast dreimal so hoch wie in I-8/3, die $CO_{2(aq)}$-Konzentration hingegen etwas geringer, so daß der Gesamt-DIC-Gehalt in I-8/5 um etwa ⅓ höher als in I-8/3 ist (Tab. 7.1-3).
Das SO_4^{2-} in I-8/5 weist eine vom Zechstein unbeeinflußte, für den tiefsten Aquiferbereich typische ^{34}S-Signatur auf. Dennoch ist das DIC darin isotopisch schwerer als in I-7/5. Betrachtet man die besondere geologische Situation im Anstrombereich (Abb. 2.1-3), wird die Ursache dafür sofort deutlich. I-8/5 wird nach den Hydroisohypsen in Abb. 2.2-1 von Grundwässern aus SW (zwischen Bennewitz und WW Torgau-Ost) angeströmt. Die Bohrlochmessungen der Wismut in den 1988 niedergebrachten Bohrungen 1446 (nordöstlicher Ortsrand von Bennewitz) und 1447 (südlicher Ortsrand von Weßnig am Rande der Elbaue) ergaben zwischen Quartär und Unterem Buntsandstein jeweils nur ca. 2 m limnischen Ton der vermutlich den Spremberger Schichten zuzuordnen ist. Wahrscheinlich strömt das GW vor Erreichen von I-8/5 sogar über geologische Fenster, in denen das Tertiär vollkommen fehlt. Die knapp ½ km nordwestlich gelegene MS 516/94 scheint nahe der Aquiferbasis ebenfalls in geringerem Maße vom Buntsandstein beeinflußt zu sein.
Da die Bohrung 1447 für die teilweise kalkhaltigen Lagen des Unteren Buntsandsteins eine Mindestmächtigkeit von 23 m nachweist, können hier carbonatisch beeinflußte Wässer aufdringen, die keine nennenswerten Tiefenwasser-Anteile aus den salinaren Serien des Zechsteins enthalten und daher die isotopische Zusammensetzung des DIC nicht aber die des Sulfats verändern.

Nach Norden nimmt die Mächtigkeit des Tertiärs durch Abfallen in eine markante, wahrscheinlich durch Subrosion gebildete Depression rasch zu (Abb. 2.1-4). Ein damit

verbundener Staueffekt im südlichen Vorfeld der Senke und bevorzugt an deren Flanke verlaufende subrosive Störungen, die auch das Tertiär durchschlagen können, begünstigen möglicherweise den Aufstieg von Grundwasser aus dem permotriasischen Kluftgrundwasserleiter. Handelt es sich bei dieser, mit dem nordwestlichen Grabenende übereinstimmenden Struktur zwischen Loßwig und Graditz tatsächlich um eine Subrosionssenke (TONNDORF 1989), dann kreuzen die dort bevorzugt SW-NE verlaufenden halotektonischen Störungen innerhalb des Mühlberger Grabens die älteren, eng aufeinanderfolgenden tektonischen Bruchstrukturen, wodurch die Durchlässigkeit des Kluftgrundwasserleiters weiter erhöht werden kann.

7.2.2 Anteilsberechnung von Tiefenwasser anhand von ^{34}S-Sulfat und ^{13}C-DIC

Sulfat

Da der δ^{34}S-Wert zechsteinsalinaren Sulfats im Bereich enger Grenzen bekannt ist (NIELSEN et al. 1991), kann er in I-7/5 zur Berechnung beider Wasservolumen- und SO_4^{2-}-Anteile in einem Zwei-Komponenten-Mischsystem herangezogen werden. Als Mischungspartner von oben bzw. Ausgangszusammensetzung vor der Tiefenwasserzumischung kann das GW in I-7/4 angesehen werden. Doch zeigen die zeitlichen Variationen in Tab. 7.2-2, daß dabei ein weiter Fehlerbereich berücksichtigt und in Kauf genommen werden muß. Offensichtlich liegen auch in I-7/4 zeitvariable Anteile verschiedener Herkunft vor. Dabei spiegelt der während des Beobachtungszeitraums ansteigende δ^{34}S-Wert in I-7/4 bei gleichzeitiger SO_4^{2-}-Abnahme eine kurzfristige Schwankung wider, die sich noch innerhalb der Variationen langjähriger Meßreihen der SO_4^{2-}-Konzentration bewegt und daher nicht untypisch ist.

Die richtungslosen Variationen in I-7/5 zeigen, daß darin mehr als 2 Mischungskomponenten Konzentration und Isotopenverhältnis des Sulfats beeinflussen, die Variationen also nicht nur auf zeitlich wechselnde Anteile aus dem Zechstein zurückzuführen sind. Ob der geringere Anteil von Zechstein-SO_4^{2-} in der Probe 12/96 mit der Abschaltung der Fassung VI von September bis November 1996 zusammenhängt, d.h. eine Abhängigkeit vom Fassungsbetrieb anzeigt, könnte nur durch aufwendige Zeitreihenuntersuchungen sicher festgestellt werden.

Tab. 7.2-2: Analyseergebnisse aus jeweils vier Beprobungen in I-7/4 und I-7/5.

MP I-7/4	8/95	9/95	4/96	12/96	3/97
δ^{34}S (‰ CDT)		– 1,31	– 1,17	0,11	1,43
SO_4^{2-} (mg/l)		242	246	218	186
MP I-7/5					
δ^{34}S (‰ CDT)	*3,24*	5,17		4,68	6,57
SO_4^{2-} (mg/l)	*503* *Pumpzeit > 2 h*	451		405	427

Aus den Zechsteinvorkommen Europas, insbesondere den Kali- und Steinsalz-Abbaugebieten des nördlichen Mitteleuropas, sind SO_4^{2-}-Isotopenverhältnisse von 7,9...14,1 ‰ CDT und

8,1...15,2 ‰ SMOW bekannt. Stammt das gelöste SO_4^{2-} aus mehreren Schichten der Gesteinsserien, so können für Mischungsrechnungen $\delta^{34}S$- und $\delta^{18}O$-Mittelwerte herangezogen werden, die NIELSEN et al. (1991) für europäisches Zechstein mit 10,7 ‰ CDT und 11,8 ‰ SMOW angibt. Dabei kann in der Regel von Fehlern < 1 ‰ ausgegangen werden, da die in einigen dünnen Zwischenlagen auftretenden Schwankungen durch Lösungs- und Mischungsprozesse weitgehend geglättet werden.

Wird die nicht von Zechstein beeinflußte Konzentration (c_1) und Signatur (δ_1) in I-7/4 als Ausgangskomposition der gleichen Parameter c und δ im Mischwasser von I-7/5 betrachtet, so ergibt sich aus den mittleren SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werten beider Meßpunkte bei einfacher Mischungsrechnung ein etwa zur Hälfte aus dem Zechstein stammender SO_4^{2-}-Anteil (f_2) in I-7/5.

$$f_2 = \frac{\delta - \delta_1}{\delta_2 - \delta_1} = 52 \pm 11 \text{ Gew.-\%} \qquad (7.2\text{-}1)$$

Die Berechnung der aus dem quartären Aquifer und dem Zechstein stammenden GW-Anteile p_1 und p_2 ergibt, daß das zechsteinsalinare GW zu nur wenigen Vol.-% in I-7/5 eingeht.

$$p_2 = 1 - \frac{c}{c_i} * \frac{\delta_2 - \delta}{\delta_2 - \delta_1} \approx 8 \text{ Vol.-\%} \qquad (7.2\text{-}2)$$

Wird als δ_2 der aus einer Werra-Anhydrit-Probe gewonnene $\delta^{34}S$-Wert von 11,3 ‰ herangezogen, so sinkt der berechnete Anteil sogar auf $p_2 = 3$ Vol.-%.

Tab. 7.2-3: Mittlere Konzentrationen und Isotopenverhältnisse des SO_4^{2-} und DIC in I-7/4 und I-7/5 mit daraus berechneten Mischungsanteilen aus dem Quartär und Zechstein. Isotopenverhältnisse des Zechstein-SO_4^{2-} aus NIELSEN et al. (1991). $\delta^{13}C_{DIC}$ im Tiefenwasser ca. −5 ‰ PDB (TRETTIN, mündl. Mitt.).

	Zur Berechnung herangezogene Isotope		
Ausgangsparameter	$\delta^{34}S$ (SO_4^{2-}) [‰ CDT]	$\delta^{18}O$ (SO_4^{2-}) [‰ SMOW]	$\delta^{13}C$ (DIC) [‰ PDB]
δ_1 (‰) in I-7/4	− 0,2 ± 1,2	5,2 ± 0,5	− 19,2 ± 0,4
c_1 (mg/l) in I-7/4	223 ± 28	223 ± 28	145 ± 16
δ (‰) in I-7/5	5,5 ± 1	8,9 ± 0,5	− 15,8 ± 1,3
c (mg/l) in I-7/5	428 ± 23	428 ± 23	160 ± 14
δ_2 (‰) des Zechsteins	10,7 ± 1	11,8 ± 1	− 5 ± 2
	Berechnete Anteile in I-7/5		
f_1 (Gew.-%)	48 ± 11	44 ± 14	76 ± 9
f_2 (Gew.-%)	52 ± 11	56 ± 12	24 ± 10
p_1 (Vol.-%)	92 ± 25	84 ± 25	84 ± 17
Tiefenwasseranteil und Konzentration (mit zu hoher Fehlerfortpflanzung):			
p_2 (Vol.-%)	8 ± 25	16 ± 25	16 ± 17
c_2	2684 ± 7537 mg SO_4^{2-}/l	1524 ± 2113 mg SO_4^{2-}/l	249 ± 165 mg DIC/l

DIC

Äquivalente Kalkulationen mittels $\delta^{13}C$ und Konzentration des DIC durchzuführen scheint zunächst mit wesentlich größeren Unsicherheiten behaftet zu sein, da die im Gelände bestimmten m-Werte bis zu 10 % streuen, in die daraus berechnete DIC-Konzentration vor allem der pH-Meßwertfehler eingeht und die ^{13}C-Signatur im Tiefenwasser nur grob abschätzbar ist, doch werden diese Fehler durch die im Vergleich zum SO_4^{2-} geringeren zeitlichen Variationen der Isotopenverhältnisse des DIC in I-7/4 und -7/5 fast kompensiert.
Da sich entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes im GW mitgeführtes freies CO_2 an der Carbonatlösung beteiligt, ist das daraus hervorgehende HCO_3^- isotopisch leichter als das in der Regel 0 ± 2 ‰ PDB aufweisende Gesteinscarbonat. Als Ausgangszusammensetzung des DIC in den permotriasischen Kluftgrundwasserleitern von Torgau-Ost müssen $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte aus Tiefenwässern ähnlicher Herkunft herangezogen werden, da im Gebiet des Mühlberger Grabens keine im Prätertiär verfilterten Meßpunkte existieren. Zum Vergleich eignen sich am ehemaligen Braunkohletagebau von Merseburg-Ost in faziell fast identischem Zechstein verfilterte 15 GW-Meßstellen mit petrographisch ähnlicher Überdeckung im GW-Neubildungsgebiet, die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte von –5 ± 2 ‰ aufweisen (TRETTIN, mündl. Mitt.).
Die Berechnung der Konzentrations- und Volumenanteile von Tiefenwasser in I-7/5 anhand der Mittelwerte der DIC-Konzentration und des $\delta^{13}C_{DIC}$ in I-7/4 und I-7/5 ergibt (analog zu Gl. 7.2-1 & -2):

$$f_2 = 24 \pm 10 \text{ Gew.-\%} \qquad \text{und} \qquad p_2 = 16 \pm 17 \text{ Vol.-\%}$$

Bei exakteren und zeitlich konstanteren Parametern wäre ein höherer Volumenanteil p_2 bei der Kalkulation nach DIC als bei jener nach SO_4^{2-} ein Beweis für die Zumischung carbonatlösender Wässer aus dem Unteren Buntsandstein zu dem aus dem Zechstein aufsteigenden Tiefenwasser. Aus der Differenz könnten die Volumen- und Konzentrationsanteile aus dem Buntsandstein ermittelt werden. Aufgrund der Streuungsbreite der Werte läßt sich jedoch kein sicherer Nachweis über die Beteiligung von Gesteinscarbonaten aus beiden Deckgebirgseinheiten an der ^{13}C-Anreicherung in I-7/5 erbringen. Durch die Präsenz von Zechstein-Sulfat in I-7/5 kann nur die Beteiligung von ebenfalls im Zechstein gelösten Carbonat als sicher gelten.

In I-8/5 erhält man die in Tab. 7.2-4 angegebenen Anteile aus dem Unteren Buntsandstein, wenn man von den Isotopenverhältnissen und Konzentrationen in I-8/3 als Anfangszusammensetzung ausgeht.

Tab. 7.2-4: Aus DIC-Daten abgeleitete Mischungsverhältnisse in I-8/5 mit den Konzentrationen und Isotopenverhältnissen in I-8/3 und im GW des Unteren Buntsandsteins als Ausgangskomponenten.

Ausgangsparameter	$\delta^{13}C$ (DIC)
δ_1 (‰ PDB)	− 18,8 ± 3,1
c_1 (mg/l)	74 ± 18
δ (‰ PDB)	− 13,5 ± 2,3
c (mg/l)	104 ± 21
angenommenes δ_2 (‰ PDB)	− 5 ± 2
Berechnete Parameter	
f_2 (Gew.-%)	38 ± 22
p_2 (Vol.-%)	18 ± 41
c_2 (mg DIC/l)	308 ± 773

Eingrenzung des aus dem Zechstein stammenden GW-Volumenanteils in MP I-7/5

Da die ^{34}S-Signatur des Zechstein-Sulfats relativ gut bekannt ist, SO_4^{2-}-Zumischungen aus anderen Gesteinsserien ausgeschlossen sind und Mehrfachmessungen aus den beiden unteren Filtertiefen der MS I-7 vorliegen, sind Mischungsrechnungen anhand von $^{34}S_{SO4}$ am besten geeignet, um den aus dem Zechstein aufdringenden Wasseranteil in I-7/5 enger einzugrenzen. Daneben sind zahlreiche Vergleiche mit den $\delta^{34}S$-Werten in benachbarten, von Zechstein unbeeinflußten GW-Meßpunkten möglich.

Bei einem minimalen $\delta^{34}S$ von 10 ‰ für Zechstein-SO_4^{2-} steigen Konzentrations- und Volumenanteil aus der Tiefe auf $f_2 = 56$ % und $p_2 = 15$ % an. Letzterer weist durch Fehlerfortpflanzung in Gl. 7.2-2 einen absoluten Fehler bis 25 Vol.-% auf, der vor allem aus den erheblichen Schwankungen der SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte in beiden Filtertiefen und weniger aus der Unsicherheit des zechsteinsalinaren $\delta^{34}S$ von etwa ± 1 ‰ herrührt. Damit steht zumindest fest, daß das Tiefenwasser in I-7/5 den auflagernden Wasserkörper nur geringfügig verdrängt und weit weniger als ⅓ des Gesamtvolumens im Mischwasser einnimmt.

Da im Mittel 223 von 428 mg SO_4^{2-}/l in I-7/5 gemäß Gl. 7.2-2 aus nur ca. 8 % des Wasservolumens stammen, berechnet sich die SO_4^{2-}-Konzentration im zechsteinsalinaren Tiefenwasser nach

$$c_2 = c_1 + (c-c_1)/p_2 \qquad (7.2\text{-}3)$$

zu fast 3 g/l (Tab. 7.2-3), wobei c_1 und c die SO_4^{2-}-Konzentrationen in I-7/4, I-7/5 sind. Auch bei 15 Vol.-% aus dem Zechstein würde die Konzentration darin noch über 1,5 g/l liegen. Der enorme Konzentrationsfehler resultiert aus dem zunehmend kleiner werdenden Volumen p_2 und dem damit verbundenen Anwachsen des relativen Fehlers.

Werden die SO_4^{2-}-Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte in I-7/3, I-8/5 oder 506/94 UT (200 m westlich von MS I-7) anstelle der Daten aus I-7/4 als Ausgangskomposition betrachtet und der $\delta^{34}S$ des Zechstein-SO_4^{2-} um 1 ‰ variiert, so bleibt der SO_4^{2-}-Konzentrationsanteil f_2 zwischen

40 und 55 % und der Volumenanteil p_2 bei wenigen Prozent aus dem Zechstein. Trotz weiter Fehlergrenzen von p_2 geht aus dem Vergleich zumindest hervor, daß weniger als 15 Vol.-%, vermutlich sogar unter 10 Vol.-% aus dem Zechstein im Mischwasser von I-7/5 enthalten sind. Wird schließlich aus diesen Erkenntnissen heraus der Volumenanteil p_2 aus dem Zechstein auf 9 ± 6 Vol.-% eingrenzt, so erhält man nach Gl. 7.2-3 eine SO_4^{2-}-Konzentration von 2497 ± 1563 mg/l für das zechsteinsalinare Tiefenwasser.

Tab. 7.2-5: SO_4^{2-}- und DIC-Konzentrationen und -Beiträge bei $p_2 = 9 \pm 6$ Vol.-%.

	SO_4^{2-} (mg/l)	DIC (mg/l)
Konzentration in I-7/4 (c_1)	223 ± 28	145 ± 16
Konzentrations-Beitrag aus I-7/4 ($p_1 \cdot c_1 = f_1 \cdot c$)	203 ± 28	132 ± 17
Konzentration in I-7/5 (c)	428 ± 23	160 ± 14
Konzentrations-Beitrag aus dem Zechstein ($p_2 \cdot c_2 = f_2 \cdot c$)	225 ± 37	29 ± 22
Konzentration im zechsteinsalinaren GW (c_2)	2497 ± 1563	322 ± 249

7.2.3 Rückschlüsse auf den Chemismus des Tiefenwassers

Mit dem Tiefenwasseraufstieg gelangen hohe Konzentrationen weiterer Hauptionen in I-7/5, die wie das SO_4^{2-} nur aus dem Zechstein stammen können. Nimmt man wieder eine im Chemismus ähnliche Komposition des ursprünglichen, von Tiefenwasser unbeeinflußten Grundwassers in I-7/5 wie in I-7/4 an, so lassen sich nach Eingrenzung des Volumenanteils p_2 weitere Ionenkonzentrationen im Tiefenwasser nach Gl. 7.2-3 abschätzen, da die Mischungsrechnungen ebenso auf andere aus der Tiefe mitgeführte Inhaltsstoffe anwendbar sind. Doch aufgrund der noch immer beträchtlichen Streuungsbreite des Tiefenwasser-Volumenanteils p_2 und der zeitlichen Variabilität der Ionenkonzentrationen sind alle daraus folgenden Berechnungen des Tiefenwasserchemismus (c_2) und des Konzentrationsbeitrags ($p_2 \cdot c_2 = f_2 \cdot c$) der jeweiligen, im Zechstein gelösten Ionen zum Mischwasser von I-7/5 mit großen Fehlern behaftet.

Tab. 7.2-6: Hauptionen-Konzentrationen und -Beiträge bei $p_2 = 9 \pm 6$ Vol.-%.

	Cl^- (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)
Konzentration in I-7/4 (c_1)	34,3 ± 0,2	16 ± 1,7	4,3 ± 0,6	14 ± 1,9	84 ± 14
Konzentrations-Beitrag aus I-7/4 ($p_1 \cdot c_1 = f_1 * c$)	31 ± 2,1	14 ± 1,8	3,9 ± 0,6	13 ± 1,9	76 ± 14
Konzentration in I-7/5 (c)	142 ± 9	62 ± 4	4,5 ± 0,8	34 ± 1,5	150 ± 8
Konzentrations-Beitrag aus dem Zechstein ($p_2 \cdot c_2 = f_2 * c$)	111 ± 9	48 ± 4,8	0,6 ± 1	21 ± 2,4	74 ± 16
Konzentration im zechstein-salinaren GW (c_2)	1229 ± 803	530 ± 347	7 ± 11	233 ± 148	821 ± 519

Aus den berechneten Konzentrationen (c_2) ergibt sich ein typisches $Cl^-/(Na^+ + K^+)$-Molverhältnis von 1,5 im zechsteinsalinaren GW, was vermuten läßt, daß deutlich geringere Fehler gemacht wurden als die berechnete Fehlerfortpflanzung befürchten läßt.

7.3 ^{14}C als Indikator für die Herkunft und Wandlung von DOC

7.3.1 Charakterisierung des DOC

Aus dem jeweiligen C-Gehalt der nach Kap. 3.2.3 gewonnenen Trockensubstanzen und der mittels einer Durchflußmeßzelle in der Reversosmose-Zuleitung bestimmten Wasservolumina wurden Fulvinsäure-Konzentrationen ermittelt, die sowohl in der Elbe und im Uferfiltrat als auch in den landseitigen Grundwässern meist knapp der Hälfte des DOC-Gehaltes entsprechen. Dagegen spielen die leichter abbaubaren Huminsäuren eine untergeordnete Rolle. Das restliche DOC setzt sich aus hydrophilen DOC-Fraktionen zusammen, die nicht am XAD-8-Harz adsorbieren (GEYER 1994). Grundwässer der Münchener Schotterebene, des Fuhrberger Feldes und anderer quartärer Aquifere weisen ähnliche Verhältnisse der DOC-Fraktionen auf (KIM et al. 1995).

Tab. 7.3-1: Konzentration (mg C/l) und Anteil (%) verschiedener DOC-Fraktionen am Gesamt-DOC unter Annahme 100 %iger Wiederfindungsrate der Huminstoffe (FA und HA). Der Meßfehler der DOC-Doppelbestimmung beträgt in der Regel nicht mehr als 0,2 mg/l, doch zeigen gleichzeitige Analysen an TU Dresden und UFZ Leipzig-Halle, daß der relative Gesamtfehler ab der Beprobung bis zu 20 % der Konzentration betragen kann.

Datum	Meßpunkt	$^{14}C_{FA}$	DOC	FA		HA		hydrophiles DOC	
		(pMC)	(mg C/l)	(mg C/l)	(%)	(mg C/l)	(%)	(mg C/l)	(%)
17.8.95	I-1/1	81	1,0	0,35	35	< 0,01	0	n.b.	
17.8.95	I-1/3	61	0,6	0,24	40	< 0,01	0	n.b.	
16.8.95	I-1/5	48	0,9	0,38	42	< 0,01	0	n.b.	
17.8.95	Elbe	95	5,6	2,2	39	n.b.		n.b.	
9.5.96	Elbe	98	5,9	0,93	16	0,1	2	n.b.	
19.9.96	Elbe	99	6,6	1,9	29	0,3	4	n.b.	
16.8.95	I-4/1	100	3,7	1,5	41	~ 0,01	0	n.b.	
29.5.97	I-4/1	n.b.	3,2	1,5	48	~ 0,01	0	1,3	41
16.8.95	I-4/3	85	2,1	0,83	39	< 0,01	0	n.b.	
28.5.97	I-4/3	99	2,5	1,0	40	< 0,01	0	1,1	44
16.8.95	I-4/5	44	0,9	0,53	59	< 0,01	0	n.b.	
28.5.97	I-5/3	n.b.	2,2	n.b.	n.b.	< 0,01	0	0,97	44
27.5.97	I-6/3	98	2,7	1,2	44	< 0,01	0	1,1	40
7.5.96	I-21/1	99	2,8	0,29	10	0,01	0,3	1,6	56
7.5.96	I-21/3	88	2,4	0,63	26	0,1	3	1,5	62
7.5.96	I-21/5	73	3,5	1,28	37	< 0,01	0	1,7	48
8.5.96	I-7/1	89	5,0	1,8	36	0,03	0,6	2,8	56
8.5.96	I-7/3	79	3,8	1,0	27	0,03	0,8	1,8	47
14.8.95	I-7/5	64	1,7	1,2	71	< 0,01	0	n.b.	
17.9.96	II-10/1	97	3,0	0,82	27	0,03	1	n.b.	
17.9.96	II-10/5	69	2,5	0,48	19	0,06	2	n.b.	
19.9.96	II-7/3	52	7,1	3,0	42	0,34	5	n.b.	
18.9.96	515/94 UT	62	4,5	1,9	42	0,26	6	1,5	34
18.9.96	3/75	34	3,5	1,8	52	0,18	5	1,0	29

Bei 90-100 %iger Wiederfindungsrate der Fulvin- und Huminsäuren (FA und HA) treten keine wesentlichen Minderbefunde in Tab. 7.3-1 auf, doch kann die Ungenauigkeit der gleichzeitig mit der $\delta^{13}C_{DIC}$-Messung erfolgenden C-Gehaltsbestimmung aus geringer Einwaage (je nach Konzentration 0,1-0,5 mg) aufgrund hoher und nicht völlig homogenisierbarer Salzgehalte der Trockensubstanzen vor allem bei der HA-Konzentration zu hohen relativen Fehlern führen.

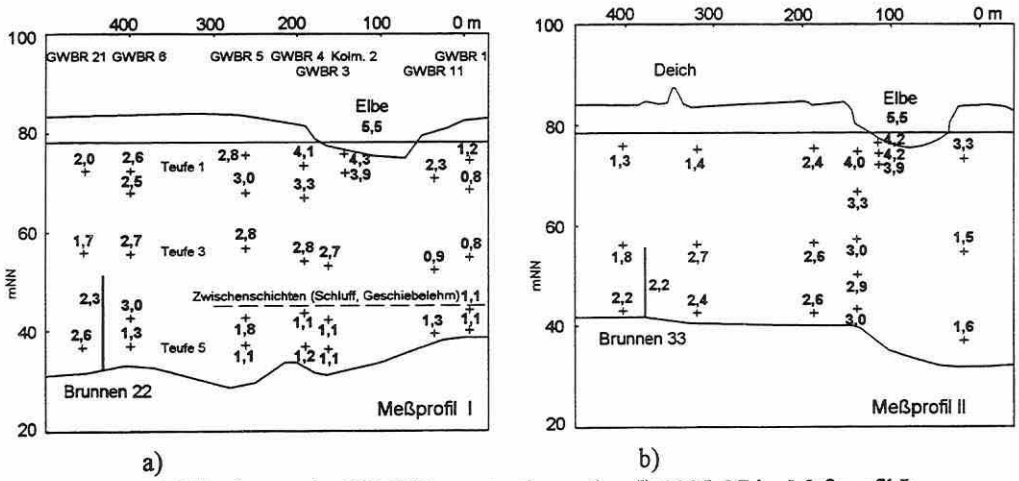
7.3.2 ^{14}C der Fulvinsäurefraktion des DOC im Uferfiltrat

Im Uferfiltrat beider Meßprofile von Torgau-Ost findet vor allem in der Kolmationszone und den ersten Metern der Fließstrecke ein erheblicher DOC-Abbau statt, bei dem sich die Frage stellt, ob es sich um einen summarischen oder fraktionierenden Abbau nach Verbindungsgruppen und/oder Alter handelt und ob letzteres isotopenanalytisch nachweisbar ist.

Die in der Elbe in nur geringer Konzentration vorliegende HA-Fraktion kann durch raschen Abbau in der Kolmationszone bis auf geringe Reste in I-4/1 im weiteren Uferfiltrat nicht mehr nachgewiesen werden. Dennoch bleibt die DOC-Konzentration deutlich höher als in den ostelbischen Grundwässern und bietet sich damit als Indikator für Uferfiltrat an.

Praktisch identische $^{14}C_{FA}$-Werte in der Elbe und in I-4/1 zeigen, daß der Abbau ohne signifikante ^{14}C-spezifische Fraktionierungen innerhalb der FA abläuft. Auch in I-6/3 bleibt die $^{14}C_{FA}$-Aktivität nach DOC-Abbau entlang der oberen Fließbahnen des Uferfiltrats unverändert. Der bevorzugte Abbau junger organischer Komponenten und die damit verbundene Verschiebung der Verhältnisse zugunsten meist älteren, schwerer oxidierbaren DOC's verläuft somit ohne erkennbare Anreicherung jahrtausendealten Kohlenstoffs.

Eventuelle Zumischungen geringer DOC-Konzentrationen aus Sickerwasser im oberen Strömungsbereich wären nur mit hohem analytischen Aufwand diagnostizierbar, da sie sich wegen des zu erwartenden hohen ^{14}C-Gehaltes (80-100 pMC) kaum vom Elbe-DOC unterscheiden.



a) b)

Abb. 7.3-1: a) Mittelwerte der DOC-Konzentrationen (mg/l) 1995-97 im Meßprofil I;
b) Mittlere DOC-Konzentrationen (mg/l) 1995-97 im Meßprofil II (NESTLER et al. 1998, 112).

Für I-4/3 liegen widersprüchliche $^{14}C_{FA}$-Ergebnisse aus 2 Beprobungen vor, obwohl in beiden Fällen elbbürtiges DOC, hohe $\delta^{13}C_{DIC}$- und niedrige $\delta^{34}S$-Werte deutlich dominierendes Uferfiltrat erkennen lassen. Der höhere $^{14}C_{FA}$-Wert spricht ähnlich wie in I-6/3 für einen Abbau ohne Isotopenfraktionierung.
Die Verschiebung zu älterem DOC bei der 1. Messung wird kaum durch bevorzugten Abbau jüngerer FA-Anteile während der Denitrifikation im Aquifer verursacht, da die raschen Abbauprozesse in der mikrobiell hochaktiven Kolmationszone bereits in I-4/1 zur $^{14}C_{FA}$-Abnahme hätten führen müssen. Dann hätten die schwer abbaubaren ^{14}C-alten FA-Komponenten auch zu anderen Zeitpunkten in allen Bereichen des Uferfiltrats angereichert werden müssen. Somit bleiben 2 mögliche Interpretationen:

1. Bei gleichzeitigem DOC-Abbau ohne Fraktionierung könnte ^{14}C-freier sedimentärer organischer Kohlenstoff (SOC) aus dem elstereiszeitlichen Sediment aufgenommen worden sein, wenngleich nicht einzusehen ist, warum dies nur im 1. Beobachtungszeitraum der Fall war.
2. Durch vorher kurzzeitig exfiltrierende Verhältnisse könnte eine DOC-Zumischung aus rechtselbischem GW stattgefunden haben (Kap. 5.2.1). Eine $^{14}C_{FA}$-Abnahme könnte entweder durch direkte dispersive Mischung der Wässer oder durch Aufnahme von retardiertem Relikt-DOC aus zuvor in I-4/3 residierendem Wasser verursacht werden.

Eine sichere Entscheidung würde zahlreichere Messungen erfordern.

7.3.3 ^{14}C-Variationen im landseitigen Grundwasser

$^{14}C_{FA}$ nimmt im landseitigen GW der Elbtalwanne mit der Tiefe wesentlich stärker ab als $^{14}C_{DIC}$. Während $^{14}C_{DIC}$-Aktivitäten von 70-80 pMC im tiefsten rechtselbischen GW der beiden Meßprofile (MP I-1/5 und II-10/5) den typischen Anfangsgehalten bei der GW-Neubildung entsprechen (Kap. 3.3.3) und damit zeigen, daß bis zur Aquiferbasis keine alten Wässer im ^{14}C-Maßstab existieren, weist die FA-Fraktion des DOC wesentlich niedrigere ^{14}C-Aktivitäten auf. In I-1/5 beträgt die anhand von $^{14}C_{DIC}$ abgeleitete Verweilzeit zwischen mindestens 40 und wenigen 100 Jahren und in II-10/5 entspricht das GW nach den ^{3}H-Aktivitäten sogar dem Jungwasseraltersbereich.

Aufgrund langer C_{org}-Zwischenlagerung im Boden und möglicherweise auch durch den bevorzugten Abbau junger organischer Verbindungen sind die $^{14}C_{FA}$-Werte schon bei der GW-Neubildung auf 80-100 pMC reduziert. Daneben können aus der ungesättigten und gesättigten Zone des Holozäns gelöste sedimentäre Organika am $^{14}C_{FA}$-Rückgang beteiligt sein. Da die Filtertiefe 1 in der Regel nahe an der Grenze elstereiszeitlicher zu holozänen Sedimenten liegt, berücksichtigt der dortige $^{14}C_{FA}$-Anfangswert bereits den aus dem Holozän aufgenommenen DOC-Anteil, so daß darunter nur elstereiszeitliches SOC oder fortgeschrittener Radiozerfall in sehr altem GW einen $^{14}C_{FA}$-Rückgang herbeiführen können.

Die Meßwerte von 48 und 44 pMC in I-1/5 und -4/5 stimmen mit dem diagnostizierten GW-Zufluß unter der Elbe überein und weisen – bei $^{14}C_{FA}$-Anfangswerten von 90 ± 10 pMC in den oberflächennahen Grundwässern – auf zu 48 ± 10 % aus ^{14}C-freien elsterglazialen Organika stammendes DOC in Teufe 5 hin, wenn SOC-Lösung als einzige Ursache der $^{14}C_{FA}$-Abnahme angesehen wird. Da die Oberflächenverhältnisse (Vegetation, Boden) und die Lockergesteinspetrographie bis zur Einzugsgebietsgrenze an der Wasserscheide zur Schwarzen Elster nahezu einheitlich sind, können unterschiedliche Bildungsbedingungen in den Neubildungsgebieten kaum Ursache der nach unten abnehmenden $^{14}C_{FA}$-Werte in den rechtselbischen Grundwässern sein. Offensichtlich wird bei langsamer Lösung der im Aquifer eingebetteten Organika und gleichzeitig fortschreitendem Abbau – vorzugsweise des bei der GW-Neubildung eingetragenen DOC – das Verhältnis mit der Zunahme von GW-Tiefe und -Alter zugunsten des inaktiven DOC sedimentären Ursprungs verschoben.

Auch in den linkselbischen Grundwässern des Profil I nimmt $^{14}C_{FA}$, selbst in den ^{3}H-reichen oberen und mittleren Teufen, nach unten ab. In MS I-21 scheint die vertikale Strömungskomponente zum Br. 22 in den beiden oberen Filtertiefen für überdurchschnittliche teufenspezifische $^{14}C_{FA}$-Aktivitäten verantwortlich zu sein. In I-7/5 können die wenigen Volumenprozent präquartären Tiefenwassers weder bei ^{3}H noch $^{14}C_{FA}$ zu nennenswerter Reduzierung führen.

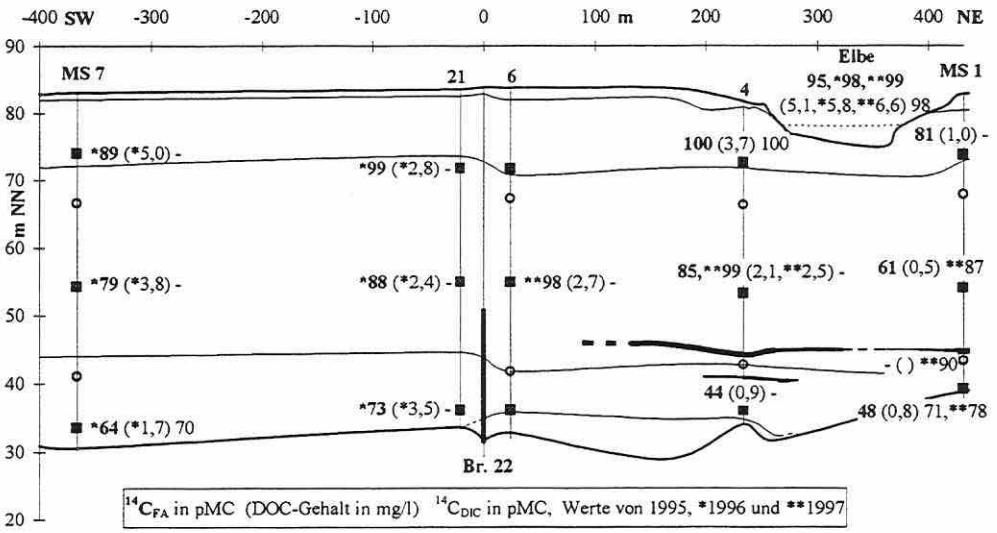


Abb. 7.3-2: $^{14}C_{FA}$-, DOC- und $^{14}C_{DIC}$-Konzentrationen im Meßprofil Torgau-Ost I.

Wäre statt der SOC-Lösung der selektive Abbau innerhalb der Fulvinsäurefraktion Hauptursache der generellen $^{14}C_{FA}$-Abnahme mit der Tiefe, so müßten die DOC-Konzentrationen in den landseitigen Grundwässern der Elbtalwanne und der Dahlener Heide

nach unten wesentlich stärker abnehmen. Ältere Grundwässer der Dahlener Heide zeigen, daß die SOC-Lösung sogar zu einer Überkompensation des DOC-Abbbaus führen kann. Dies trifft z.B. auf das GW in II-7/3 zu, daß möglicherweise von höher aufragendem, organikareichem Tertiär im Anstrom – wenige 100 m südlich – beeinflußt wird.

Grundwässer der Dahlener Heide und Beckwitzer Rinne

Wie sich besonders in 515/94 UT, II-7/3 und 3/75 zeigt, sind zunehmende DOC-Anteile sedimentärer Herkunft in alten Grundwässern mit erneuter Zunahme der bei der GW-Neubildung bevorzugt abgebauten HA-Fraktion verbunden (Tab. 7.3-1). Die hohe HA-Freisetzung aus dem SOC steht in Einklang mit Beobachtungen von MONTJOTIN et al. (1998) in tertiären und älteren Lockergesteins- und Kluftgrundwasserleitern Frankreichs, wonach Lösungsprozesse an sedimentären Organica die HA-Fraktion im GW stärker betreffen als die FA-Fraktion. Ebenso wie dort, deutet sich eine $^{13}C_{FA}$-Anreicherung bei abnehmender $^{14}C_{FA}$-Aktivität an. Da die HA-Fraktion im alten GW der Dahlener Heide überwiegend – und in stärkerem Maße als die FA – aus SOC freigesetzt wurde, weisen die höheren $\delta^{13}C$-Werte in der HA darauf hin, daß Abbauprozesse über die Jahrtausende zur ^{13}C-Anreicherung im verbliebenen SOC führten. Daneben kann auch das DOC nach der Lösung die gleiche Evolution durchlaufen haben, wobei jedoch keine stärkere ^{13}C-Anreicherung in der HA als in der FA zu erwarten ist, da sonst auch in jüngeren Wässern (aus denen HA extrahiert werden konnte) systematische $\delta^{13}C$-Unterschiede zwischen beiden DOC-Fraktionen auftreten müßten.
Aus noch ungeklärten Gründen läßt das ^{3}H-arme, höchstens wenige Jahrhunderte alte elbunterquerende GW in I-1/5 und -4/5, trotz des fast zur Hälfte aus sedimentären Organika stammenden DOC, keine $^{13}C_{FA}$-Anreicherung erkennen.
Zur Klärung der Unstimmigkeiten in I-1/5 und -4/5 und genaueren Feststellung der auch von MONTJOTIN et al. (1998) noch nicht sicher ermittelten Ursachen der ^{13}C-Anreicherung in altem DOC sowie zur sicheren Stützung der Befunde, sind weitere Untersuchungen an ^{14}C-alten Grundwässern des Torgauer Raumes notwendig.

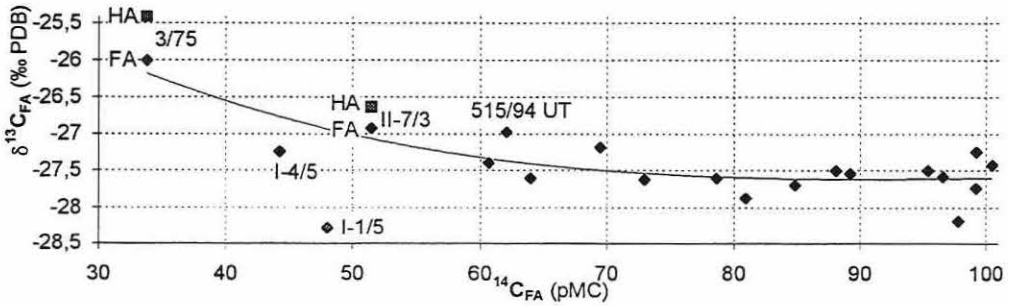


Abb. 7.3-3: $\delta^{13}C$-Werte (‰ PDB) und ^{14}C-Aktivitäten (pMC) der Fulvinsäurefraktion des DOC in Torgau-Ost. An der Huminsäurefraktion der MP II-7/3 und 3/75 wurde nur der $\delta^{13}C$-Wert bestimmt. Die $^{14}C_{HA}$-Aktivität ist vermutlich gleich oder kleiner als die der FA.

Die in 3/75 (ca. 6 km südlich von Mehderitzsch, nahe der Quartärbasis der Dahlener Heide) ermittelte $^{14}C_{FA}$-Aktivität von 34 pMC ergibt nach Gl. 3.3-14 und bei einem Anfangsgehalt von ca. 80 pMC ein zu hohes GW-Alter von über 7000 Jahren. $^{14}C_{DIC}$ täuscht in 3/75 mit 27 pMC und einem Anfangsgehalt von ca. 75 pMC sogar über 8400 Jahre vor, da in der gesättigten Zone sekundäres inaktives DIC durch Carbonatlösung und SOC-Oxidation gebildet wird. Dagegen ist durch Oxidation des bei der GW-Neubildung eingetragenen DOC keine nennenswerte DIC-Bildung zu erwarten.
Wird ein $\delta^{13}C_{DIC}$-Anfangswert von –20 ‰ PDB bei der GW-Neubildung angenommen, so stammt mindestens ¼ des DIC (mit ca. –15 ‰) aus der Lösung von Carbonat (mit 0 ± 3 ‰). Da der $\delta^{34}S$-Wert von 29,9 ‰ CDT SO_4^{2-}-Reduktion und damit C_{org}-Oxidation in der gesättigten Zone anzeigt, ist ein noch höherer DIC-Anteil aus Carbonatgestein notwendig, um $^{13}C_{DIC}$ auf –15 ‰ anzureichern. C_{org} mit –27 ± 3 ‰ PDB kann vor allem durch Fe(III) und SO_4^{2-} ohne wesentliche Isotopenfraktionierung oxidiert werden oder bei der Methanogenese disproportionieren (Tab. 5.4-1) und wirkt damit der $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung durch Carbonat entgegen. Durch Methanogenese (Fermentation, CO_2-Reduktion, Kap. 7.1.2) kann $^{13}C_{DIC}$ zwar ebenfalls kurzfristig angereichert werden, doch wird das dabei gebildete CH_4 anschließend größtenteils oder vollständig im GW oxidiert, so daß sich das $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis des gesamten freigesetzten DIC wieder der Ausgangszusammmensetzung des C_{org} annähert.
Wird aufgrund dessen von einem sekundären, inaktiven DIC-Anteil von mindestens 25% aus dem Aquifer ausgegangen, so ergibt sich ein korrigertes $^{14}C_{DIC}$-Alter von höchstens 6000 Jahren in 3/75. Geht man von gleicher DIC-Anfangskonzentration (2,3 ± 0,8 mmol/l) wie in den jungen Grundwässern der Elbtalwanne aus, so stammt ungefähr die Hälfte des überwiegend hydrogencarbonatischen DIC (4,7 ± 0,1 mmol/l, n=2) aus dem Aquifer, d.h. es ergeben sich realistischere GW-Alter von < 3000 Jahren.

Tab. 7.3-2: Korrigerte $^{14}C_{DIC}$-Alter (a) in Abhängigkeit vom Anteil des sekundären, inaktiven DIC in 3/75 bei 2 Meßwerten von 27 ± 1 pMC und einer Anfangsaktivität von 75 ± 10 pMC. Die den tatsächlichen Verhältnissen nahekommenden Werte sind hervorgehoben.

Sekundäres DIC (%)	0	25	30	40	**50**	**60**
$^{14}C_{DIC}$-Alter (± 1400 a)	8415 unkorrigiertes Alter	6037	5467	4192	**2685**	**840**

MP 3/75 und das ähnlich alte GW in 1/75 UT spiegeln die längsten Verweilzeiten im Einzugsgebiet Torgau-Ost wider. In 1/75 UT und Brunnen Kaisa stammt ein Teil des an ^{13}C angereicherten DIC wahrscheinlich ebenfalls aus der Lösung von Carbonat, das hauptsächlich aus glazialen, nicht fluviatil umgelagerten Geschiebemergeln in den elsterglazialen Moränen der Heide stammen muß.

In 103/94 deuten die ^{3}H- und $^{14}C_{DIC}$-Gehalte, ähnlich wie in 104/94, auf Jungwasser-Zumischung zu einem Wasser, das ohne Korrektur des $^{14}C_{DIC}$ im Altersbereich von 1/75 OT zu sein scheint, jedoch im Gegensatz zu diesem mit –16,4 ‰ PDB mindestens 15 % sekundäres DIC gesteinscarbonatischer Herkunft erkennen läßt, wenn man Methanogenese als Ursache der $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung ausschließt, und somit maximal 2000 Jahre alt ist. Geht man von DIC-Anfangsgehalten von ca. 2 mmol/l in 103/94 aus, korrigert sich das Alter auf einige Jahrhunderte.

Tab. 7.3-3: ^{14}C-Aktivitäten des DIC und DOC sowie Begleitparameter in regional gebildeten Grundwässern im Einzugsgebiet Torgau-Ost (verändert aus TRETTIN et al. 1998, 108).

GWBR	Gel.höhe m NN	Filter m u.Gel.	Datum	^{3}H TU	HCO_3^- mmol/l	$^{14}C_{DIC}$ pMC	$\delta^{13}C_{DIC}$ 1 (‰ PDB) 2		$^{14}C_{FA}$ pMC	$\delta^{18}O$ ‰ SMOW
HyTo 1/75 OT			22.10.91	0	1,05	43,3	-	–25,6		–9,1
Hy To 1/75 UT	ca. 166	82,0	22.10.91	0	4,00	25,3	-	–15,8		–9,1
HyTo 3/75	150,7	67,0	10.5.95	0	4,35	27,0	–15,5	–15,4		–9,2
			18.9.96	0	4,50	27,2	–14,9	–15,4	34	–9,4
Br. Kaisa			23.10.91	1,5	4,20	28,3	-	–15,4		
HyToO 103/94	179,9	90,0	4.7.95	3,5	3,80	42,8	-	–16,4		–9,7
G 520/94 OT			13.5.97		0,51		–13,8	-		–9,8
G 520/94 MT	113,8	28,5	10.5.95	0,5	1,80	63,3	–14,4	–14,5		–9,8
II-7/3	84,9	23,6	10.5.95	0	1,85	49,6	–20,9	–20,9		–9,3
			16.9.96	0	1,85	46,9	–19,9	–21,2	51	–9,6
G 507/94 UT	82,1	51,0	10.5.95	2,8	1,45	72,0	–18,6	–20,2		–9,3
I-7/5	83,1	49,0	14.8.95	8,6	1,50	70,0	–15,9	–19,5	64	–9,4
G 510/94 UT	84,1	44,8	10.5.95	2,9	1,40	78,5	–19,2	–21,2		–9,4
G 512/94 UT	80,1	45,0	10.5.95	7,2	1,60	70,2	–18,8	–20,9		–8,8
G 515/94 UT	82,8	42,0	10.5.95	0	3,20	59,0	–16,4	–18,2		–8,9
			18.9.96	0	3,20	60,2	–17,5	–18,3	62	–8,9
G 518/94 MT	93,4	30,0	10.5.95	3,5	1,60	85,0	–20,6	–22,3		–8,3
I-1/3	82,9	28,8	16.8.95		1		–18,4	-	61	–9,5
			2.6.97	12	1,08	87,0	–18,6			–9,6
I-1/4	82,9	39,5	2.6.97	17	1,00	90,0	–13,3			–9,6
I-1/5	82,9	43,7	16.8.95	1,7	1,40	72,0	–18,4	–20,0	48	–9,4
			2.6.97	1	1,35	78,2	–18,8			–9,4
II-10/5	82,7	42,8	17.9.96	27	1,70	91,0	–19,4	–19,7	69	–9,9

1) $\delta^{13}C_{DIC}$-Bestimmung an gefälltem $BaCO_3$
2) " " am für die $^{14}C_{DIC}$-Analyse extrahierten CO_2

Wie in den von den Einzugsgebiets-Randbereichen den Mockritzer Fassungen zufließenden Grundwässern, deren Alter anhand von Druckgradienten und durchschnittlichen Permeabilitäten auf höchstens einige Jahrhunderte geschätzt werden (TGU 1997), sind auch in der Dahlener Heide – trotz teilweise überdeckender Geschiebe und Tertiärschollen – Jahrhunderte, nur in Ausnahmefällen Jahrtausende alte Wässer zu erwarten. Mittlere Verweilzeiten, wie sie sich in 3/75 ohne Berücksichtigung der DOC- und DIC-Freisetzungen im Aquifer ergeben, sind nur in den aus dem Präquartär aufsteigenden Tiefenwasseranteilen denkbar.

Durch die letzte Kaltzeit geprägte $\delta^{18}O_{H2O}$-Werte (< −11 ‰ SMOW) wurden weder in der Elbtalwanne noch westlich davon angetroffen. Nur im Präquartär verfilterte Meßpunkte könnten einen solchen Befund liefern. Bei Tiefenwasserzumischungen von wenigen Volumenprozent, wie an der Quartärbasis im südwestlichen Abschnitt des Meßprofil I, sind isotopisch leichte Wasseranteile nicht detektierbar, da die Differenz zu den räumlich und zeitlich stark variierenden $\delta^{18}O$-Werten im GW des quartären Aquifers und zum Meßwertfehler zu gering ist.

8 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In der Elbtalwanne bei Torgau, wo die entlang des westlichen Elbufers angeordneten Trinkwasserförderbrunnen ein Gemisch aus Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern fördern, wurden schwerpunktmäßig entlang zweier Meßprofile im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Torgau-Ost Isotopenuntersuchungen durchgeführt, um

* Strömungs- und Mischungsprozesse der Wässer und Inhaltsstoffe sowie
* Herkunft, Umwandlung und Verbleib der exogen und endogen eingetragenen Inhaltsstoffe und damit die komplexe Abfolge der Reaktions- und Abbauprozesse im Aquifer

in Abhängigkeit von der Förderleistung der Fassungen und den Milieubedingungen im Uferfiltrat und den landseitigen Grundwässern zu bestimmen. Die isotopenanalytische Charakterisierung dieser Prozesse baut auf vorangegangene hydrodynamische und -chemische Untersuchungen der Hochschule für Technik und Wirtschaft sowie der Technischen Universität Dresden auf (GRISCHEK et al. 1995 a, b). Im Verbund konnten die erzielten Ergebnisse und Modelle wechselseitig überprüft und ergänzt werden (DEHNERT 1998, NESTLER et al. 1998).

Die sowohl im Uferfiltrat als auch in der Elbe durchgeführten Zeitreihenanalysen zur Hydrochemie sowie zu den Isotopenverhältnissen des Wassers (hauptsächlich $\delta^{18}O$, ^{3}H) und verschiedener Inhaltsstoffe (hauptsächlich $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{15}N_{NO3}$ $\delta^{34}S_{SO4}$) dienen weniger der Aufklärung der Ursachen der vorwiegend von Temperatur und Wasserstand abhängigen Variationen im Fluß – dies hätte wesentlich aufwendigere Untersuchungen im Rahmen eines eigenständigen Projektes erfordert – als vielmehr der räumlichen und zeitlichen Verfolgung der Variationen im uferfiltratbeeinflußten Aquifer, um Fließzeiten zu bestimmen und von der Elbe vorgegebene Schwankungen von solchen unterscheiden zu können, die durch Zumischungen aus der ungesättigten und gesättigten Zone sowie durch Redoxprozesse in der mikrobiell hochaktiven, geringdurchlässigen Kolmationszone (unmittelbar unter dem Flußbett) und im sandigen Aquifer darunter hervorgerufen werden.

Differenzierung von Uferfiltrat und landseitigen Grundwässern anhand des $\delta^{13}C_{DIC}$

In der Kolmationszone führt hoher CO_2-Druck durch rasche C_{org}-Oxidation zu einem Rückgang der pH-Werte von durchschnittlich 7,5 in der Elbe auf ca. 7,1 im Uferfiltrat und der $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte um 2-3 ‰ PDB (Abb. 4.3-6 & -7). Darunter bleiben die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte im Uferfiltrat nahezu konstant, da jenseits der Kolmationszone der biologische Umsatz unter anoxischen Bedingungen nur noch gering ist. Alle $^{13}C_{DIC}$-Abreicherungen im Uferfiltrat-Randbereich sind daher entweder auf Zumischungen von Boden-CO_2 aus der ungesättigten Zone oder von landseitigem GW unten zurückzuführen. Dieser Sachverhalt erleichtert wesentlich die Bildung anderer Inhaltsstoffe innerhalb des Uferfiltrats von äußeren Zumischungen zu unterscheiden.

Neben der Abgrenzung von Uferfiltrat gegen landseitige Grundwässer läßt auch das durch Methanogenese an $^{13}C_{DIC}$ angereicherte, elbunterströmende rechtselbische GW der Teufe 4 im

Meßprofil Torgau-Ost I erkennen, daß sich $^{13}C_{DIC}$ meist besser als jeder andere hydrochemische und isotopische Parameter eignet, um Wässer unterschiedlicher Herkunft und Genese zu differenzieren und Mischungsprozesse zu dokumentieren, da sich die $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte im praktisch vollkommen silikatischen Aquifer der Elbtalwanne nach der GW-Neubildung selten verändern und daher nahezu konstant niedrig bleiben.
Die bindigen Ton- und Schluffschichten spiegeln innerhalb des Aquifers einen wesentlich längeren Sedimentationszeitraum wider als die umgebenden Sande und Kiese und weisen daher in der Regel höhere Organikagehalte auf. Obwohl die Reduktion des im GW enthaltenen Sulfats (fast 200 mg/l) thermodynamisch günstiger wäre, kann daher Methanogenese in organikareichen Mikrohabitaten des Zwischenstauers stattfinden. Die starke $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung ohne signifikante Veränderungen der pH-Werte, $CO_{2(aq)}$- und HCO_3^--Konzentrationen läßt auf Methanogenese – vorrangig durch CO_2-Reduktion statt Fermentation – schließen.
Die Beeinflussung der Hydrodynamik durch den Zwischenstauer kann bei darin stattfindender $^{13}C_{DIC}$-Anreicherung und ausreichender Meßstellendichte wie ein kontinuierlich in den Zwischenstauer eingegebener Tracer zur Verfolgung und Abgrenzung von Fließwegen genutzt werden. Aufgrund ähnlicher GW-Beschaffenheit über und unter dem Zwischenstauer ist dies anhand der Hydrochemie nicht so differenziert möglich. Speziell eine Flußunterströmung läßt sich so vielleicht auch an anderen Fassungen nachweisen und präziser darstellen.
Das Stömungsmuster mit Elbunterströmung bei Fassungsbetrieb im Profil I zeigt, daß die Elbe nicht überall als absolute hydraulische Randbedingung und Einzugsgebietsgrenze der Fassungen angesehen werden kann. Obwohl die Schutzzone III per Definition das gesamte Einzugsgebiet der Fassungen umfaßt, wird sie bei Torgau nicht auf rechtselbisches Gebiet ausgedehnt, da die damit verbundenen Restriktionen und der Aufwand als unverhältnismäßig hoch eingeschätzt werden und von ausreichender Geschütztheit des in die Förderbrunnen fließenden Grundwassers ausgegangen wird. Die Elbunterströmung im Profil I und vor allem der durch $^{13}C_{DIC}$ nachweisbare Zustrom rechtselbischen Grundwassers oberhalb des Zwischenstauers zur Fassung VI zeigt jedoch, daß auch östlich der Elbe eine Schutzwürdigkeit besteht. Die durch DDR-Behörden im rechtselbischen Torgauer Raum ausgewiesene Schutzzone IV, deren Auflösung von sächsischen Umweltbehörden angestrebt wird, könnte eine Kompromißlösung darstellen, die vielleicht auch auf andere uferfiltratfördernde Fassungsstandorte übertragbar ist.

Sedimentäre Sulfide

Im Anschluß an die Methanogenese stattfindende SO_4^{2-}-Reduktion durch CH_4 und/oder H_2 muß für die Bildung isotopisch ungewöhnlich leichter sedimentärer Sulfide mit –28,6 ± 0,3 ‰ CDT bei MP I-1/4, unmittelbar unter den Schluffschichten, verantwortlich sein (Abb. 5.1-1 & -2), doch ist die Desulfurikationsrate zu gering, um ^{34}S im SO_4^{2-} signifikant anzureichern. Ansonsten weisen die überwiegend aus heterotropher Desulfurikation hervorgegangenen Sulfide in 10-40 m Aquifertiefe in der Regel –15...–20 ‰ CDT auf und lassen bei erwartungsgemäß 11 ‰ CDT im präindustriellen SO_4^{2-} auf eine Fraktionierung von

$\varepsilon_{H2S\text{-}SO4} = -28 \pm 5$ ‰ schließen. Das präindustrielle SO_4^{2-} wurde unter ursprünglichen Milieubedingungen nach der GW-Neubildung kaum an ^{34}S angereichert, da die Desulfurikation im Quartär des Torgauer Raumes mit Halbwertszeiten von mindestens mehreren Jahrhunderten, wahrscheinlich sogar über 1000 Jahren abläuft. Dies ergibt sich aus ^{3}H-alten Grundwässern der Elbtalwanne ohne signifikante ^{34}S-Anreicherung durch Desulfurikation (trotz geeigneter Milieubedingungen) und jahrhunderte, z.T. sogar über 1000 Jahre alte Grundwässer der Dahlener Heide, die nirgends mehr als 50 % SO_4^{2-}-Reduktion erkennen lassen. Die von BÖTTCHER et al. (1992) im Fuhrberger Feld auf 80-100 Jahre geschätzte Halbwertszeit der Desulfurikation muß auf höhere Gehalte und/oder leichtere Abbaubarkeit des organischen Kohlenstoffs im Aquifer zurückzuführen sein.

Ursprünglich bereits in 10-15 m Tiefe unter der Aue herrschende SO_4^{2-}-reduzierende Verhältnisse werden heute nur noch vereinzelt nahe der Quartärbasis der Elbtalwanne und in anthropogen noch weniger beeinflußten Grundwässern der Heidegebiete angetroffen. Westlich der Aue haben hohe Konzentrationen landwirtschaftlichen Nitrats die vermutlich als Pyrit, Markasit und Monosulfid von Eisen und Mangan vorliegenden Sulfide bis in ca. 30 m Tiefe fast vollständig oxidiert, da die pleistozänen Sandböden westlich der Aue NO_3^- schlechter zurückzuhalten vermögen als die holozänen Auelehmböden. Da auf letztere sogar geringfügig höhere Stickstoffkonzentrationen durch Düngung gelangen, sind nur die Retentionskapazitäten der landwirtschaftlichen Böden für die unterschiedlichen NO_3^--Einträge ins GW verantwortlich.

Einfluß aszendenten Zechsteinsulfats auf die sedimentären Sulfide

Im tertiären Seeton und den untersten 10 m Metern des sandig-kiesigen Quartärs steigen die Konzentrationen und $\delta^{34}S$-Werte der sedimentären Sulfide rasch an (100 bis mehrere 1000 ppm S mit meist 0 ± 5 ‰ CDT) und unterscheiden sich damit deutlich von den Sulfiden im Hauptteil des Aquifers. Sie sind aus großflächig durch den organikareichen tertiären Stauer extrem langsam aufsteigendem Zechstein-SO_4^{2-} hervorgegangen, das durch teilweise Reduktion an ^{34}S angereichert wurde. Damit läßt sich der Aufstieg zechsteinsalinarer Tiefenwässer an die Basis der Elbtalwanne auch dort flächenhaft nachweisen, wo dies aufgrund geringer Zumischungsraten hydrochemisch und -isotopisch nicht möglich ist.

In Torgau-Ost liegt eine besonders günstige hydrodynamische Situation vor, da die Begrenzungen des Mühlberger Graben, in dem sich das Zechstein reliktisch erhalten hat, beiderseits und parallel zur Elbe verlaufen (Abb. 2.1-1), so daß oberhalb des Tertiärs keine Stromfahnen salinaren Tiefenwassers das unzureichend bekannte Verbreitungsgebiet des Zechsteinvorkommens verlassen können. Dieses ließe sich daher genauer als durch die geophysikalischen Kartierungen von BRAUSE & HOFFMANN (1974) und die wenigen Prätertiärbohrungen (TONNDORF 1989) kartieren, wenn künftige Quartärbohrungen zwischen Torgau und Mühlberg sowie archiviertes Bohrmaterial auf Sulfidgehalt und -signatur in Vertikalprofilen untersucht würde.

Ähnlich wie über dem Mühlberger Graben bieten weite Teile Mittel- und Norddeutschlands günstige Voraussetzungen, um einen über geologische Zeiträume aus aszendentem SO_4^{2-} gebildeten Sulfidanteil an der Quartärbasis nachweisen zu können.

Tiefenwasseraufstieg bei Weßnig und Kunzwerda

Im Gegensatz zu den Sulfiden läßt die GW-Beschaffenheit nur am westlichen Ende des Profil I den Zustrom von wenigen Volumenprozent aus dem permotriassischen Deckgebirge erkennen. Dort steigt Tiefenwasser bevorzugt durch tektonische und bis in die tertiäre Aquiclude hineinreichende subrosive Störungen sowie durch geologische Fenster zur Quartärbasis auf. Darin gelöste Carbonate aus Zechstein und Unterem Buntsandstein des Mühlberger Grabens sowie zechsteinsalinares SO_4^{2-} führen zur Anreicherung von $^{13}C_{DIC}$, ^{34}S und $^{18}O_{SO_4}$, wodurch sich die Mischungsanteile der Ionen (Gew.-%) und Wässer (Vol.-%) im jeweiligen Meßpunkt näherungsweise berechnen lassen. Die Eignung von $^{13}C_{DIC}$ zur Untersuchung von Tiefenwasserzumischungen ergibt sich aus der fast vollkommenen Carbonatfreiheit der vorwiegend fluviatilen Quartärablagerungen der Elbtalwanne und des tertiären Lockergesteins darunter.

Das für die gespannten Verhältnisse nötige Druckpotential baut sich linkselbisch durch die Nähe zur Dahlener Heide auf, wo der regional zusammenhängende GW-Spiegel wenige Kilometer südlich bis zu 40 m höher als in der Elbaue liegt (Abb. 2.2-1b). Vermutlich bestehen innerhalb der permotriassischen Kluftgrundwasserleiter hydraulische Verbindungen nach Norden entlang der südwestlichen Abbruchkante des Mühlberger Grabens (Abb. 2.1-3).

Die Heterogenität der GW-Beschaffenheit sowie von Fassungsbetrieb und Elbwasserstand abhängige Veränderungen der Fließrichtung und -geschwindigkeit in der Aue führen auch in den Meßpunkten nahe der Quartärbasis zu starken zeitlichen Variationen der Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der Inhaltsstoffe. Dies schränkt die Genauigkeit der berechneten Tiefenwasserzumischungen ein.

Freisetzung von ^{14}C-freiem DOC und DIC im Aquifer

Das DOC der untersuchten Wässer setzt sich etwa zur Hälfte aus hydrophilen, nicht an XAD-8-Harz sorbierenden DOC-Fraktionen und einem fast ebenso hohen Fulvinsäure-Anteil zusammen. Huminsäure (HA) kann nur vereinzelt aus landseitigen Grundwässern gewonnen werden, wobei alte Grundwässer eine überproportionale Zunahme des HA-Anteils auf wenige Prozent durch fortgeschrittene Lösung sedimentärer Organika erkennen lassen. Die geringkonzentrierte HA der Elbe wird in der Kolmationszone rascher abgebaut als andere DOC-Fraktionen und ist im Uferfiltrat nicht mehr nachweisbar.

Bei langsamer Lösung der im Aquifer eingebetteten Organika und gleichzeitig bevorzugtem Abbau des bei der GW-Neubildung eingetragenen jungen DOC veschiebt sich das Verhältnis mit zunehmendem GW-Alter zugunsten des inaktiven DOC sedimentären Ursprungs. In Einzelfällen wird der DOC-Abbau durch SOC-Lösung in organikareichen Schichten überkompensiert. Daher nimmt $^{14}C_{FA}$ mit der Tiefe rasch ab, während $^{14}C_{DIC}$ in den höchstens wenige Jahrhunderte alten, innerhalb der praktisch carbonatfreien Elbtalwanne gebildeten

Grundwässern kaum unter die Anfangsaktivität (75 ± 10 pMC) sinkt. Dort stammt bis zur Hälfte des DOC im tiefsten Aquiferbereich aus elsterglazialen Organika.

Im Gegensatz zur Wannenfüllung enthalten die Moränen der Dahlener Heide fluviatil noch nicht umgelagerte Carbonate, insbesondere Geschiebemergel, die noch immer DIC ins GW abgeben. Infolge hohen Alters der Heidegrundwässer weit fortgeschrittene Carbonatlösung und SOC-Oxidation führen zu hohen inaktiven DIC-Anteilen und damit zu ^{14}C-Altersüberschätzungen. Korrekturen anhand des $\delta^{13}C_{DIC}$ sind nur begrenzt möglich, da Carbonat mit 0 ± 3 ‰ PDB und C_{org} mit –27 ± 3 ‰ die Signatur des DIC von anfänglich –20 ± 2 ‰ bei der GW-Neubildung, in verschiedene Richtungen lenken. Die geringeren DIC-Gehalte in den bis zur Aquiferbasis wesentlich jüngeren Grundwässern der Elbtalwanne dürften den Anfangsgehalten der Heidegrundwässer entsprechen, wodurch sich der sekundäre inaktive DIC-Anteil genauer abschätzen läßt als durch $^{13}C_{DIC}$. Die Korrekturen lassen teilweise GW-Alter > 1000 Jahre und damit signifikanten $^{14}C_{FA}$-Zerfall in der Dahlener Heide möglich erscheinen.

Aufgrund primär höherer $^{13}C/^{12}C$-Verhältnisse des SOC und/oder einer Evolution des inaktiven organischen Kohlenstoffs vor oder nach der Lösung weisen die Grundwässer der Dahlener Heide bei geringer $^{14}C_{FA}$-Aktivität erhöhte $\delta^{13}C_{FA}$-Werte auf. Noch stärker ist die ^{13}C-Anreicherung in der HA-Fraktion, da sie zu einem höheren Anteil sedimentären Ursprungs ist als die FA. Die Beobachtungen stimmen mit den Befunden von MONTJOTIN et al. (1998) in tertiären und älteren französischen Kluft- und Lockergesteinsaquiferen überein und erfordern zur Ermittlung der auch von MONTJOTIN noch nicht ermittelten Ursachen der ^{13}C-Anreicherung im alten DOC sowie zur Stützung der Befunde weitere Untersuchungen an ^{14}C-armen Grundwässern des Torgauer Raumes.

Autotrophe Denitrifikation

In Profil I ist die erhebliche Bildung sekundären Sulfats mit nahezu gleicher Signatur wie die sedimentären Sulfide der mittleren Aquifertiefe (–15...–20 ‰ CDT), sowohl im Uferfiltrat als auch im brunnennahen landseitigen GW, auf Sulfidoxidation durch autotrophe Denitrifikation zurückzuführen, die vor allem durch die hohe Förderleistung der dortigen Fassung VI (5 Brunnen à durchschnittlich 230 m^3/h) ausgelöst wird.

Verminderte C_{org}-Mineralisation und Denitrifikation durch geringere mikrobielle Aktivität in der Kolmationszone während des Winterhalbjahres führt

* zu höheren $\delta^{13}C_{DIC}$-Werten durch geringere Bildung von sekundärem DIC im Uferfiltrat beider Profile und
* zu verstärkter Sulfidoxidation und entsprechendem $\delta^{34}S$-Rückgang durch Vorstoß höherer NO_3^--Konzentrationen in ehemals SO_4^{2-}-reduzierendes Milieu des Profil I (Kap. 5.2.1).

Hingegen bewirken im Profil II

* die geringere Förderleistung der Fassung VIII (3 Brunnen à ca. 150 m^3/h),
* der durch Fehlen von Zwischenstauern ermöglichte Vorstoß des Uferfiltrats bis zur Aquiferbasis und

* eine im Bereich der Teufe 1 möglicherweise geringere Durchlässigkeit

eine geringere Fließgeschwindigkeit zur Fassung VIII, wodurch NO_3^- im Uferfiltrat und landseitigen GW-Zustrom noch vor Erreichen sulfidführender Aquifertiefen heterotroph abgebaut wird. Autotrophe Denitrifikation läßt sich im Profil II nirgends nachweisen, so daß sich der $\delta^{34}S$ im Uferfiltrat kaum verändert. Die SO_4^{2-}-Zunahme ohne wesentliche Signaturänderung in Teufe 3 ist, wie in gleicher Tiefe des Profil I, auf reliktisches SO_4^{2-} aus bei gelegentlichen Fassungsabschaltungen exfiltrierendem GW zurückzuführen.
Im Profil II kann lediglich Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion ab Teufe 3 nachgewiesen werden. Der gleiche Prozeß findet nach der Denitrifikation auch im Profil I ab mittlerer Aquifertiefe statt. Entsprechend der stöchiometrischen Verhältnisse in Tab. 5.4-2 werden Fe(II) und SO_4^{2-} im Verhältnis 15:2 freigesetzt. Wenngleich die damit verbundene allgemeine Sideritübersättigung im Uferfiltrat und landseitigen GW der unteren Aquiferhälfte keine exakten Stöchiometriebetrachtungen zuläßt, lassen die erheblichen Fe(II)-Freisetzungen ohne nennenswerte Bildung isotopisch leichten sekundären Sulfats auf Fe(III)-Reduktion in beiden Meßprofilen schließen.
Aufgrund vergleichsweise kurzer Verweilzeit des Uferfiltrats im Aquifer ist die Fe(II)-Freisetzung durch Fe(III)-Reduktion im landseitigen GW weiter fortgeschritten; auch fern der Trinkwasserförderbrunnen, da die Landwirtschaft erheblich zu weiträumiger Verschiebung der Redoxzonen beiträgt. Besonders hoch sind die Fe(II)-Konzentrationen in den schon wenige Meter unter dem GW-Spiegel NO_3^--freien Grundwässern der Aue, während hohe NO_3^--Konzentrationen bis in mittlere Aquifertiefe in den westlich der Aue zuströmenden Grundwässern keine Fe(II)-Bildung zulassen.

Empfehlungen und Prognosen zur Beschaffenheitsentwicklung

Da der Wasserverbrauch seit der Wende stark zurückgegangen ist, sind in Torgau-Ost kontinuierlich hohe Förderleistungen, wie während des Untersuchungszeitraumes im Profil I, heute nicht mehr üblich. Dies schont das fassungsnahe Sulfidreservoir im Aquifer und das damit vorhandenen Potential zu rascher autotropher Denitrifikation, das bei hoher NO_3^--Stoßbelastung von Bedeutung werden könnte. Bei intermittierendem (gegenüber kontinuierlicher Förderung entsprechend verstärktem) Fassungsbetrieb ist dennoch weiterhin zu beachten, daß nicht wieder NO_3^- in sulfidführende Aquifertiefen nahe der Fassung hinabgezogen wird. Dazu ist die Förderung auf wenige Wochen zu begrenzen oder mit geringer Leistung (wie im Profil II) zu betreiben. Bei max. 150 m^3/h je Brunnen sind auch an den anderen Fassungen entlang der Elbe keine hohen Sulfidoxidationsraten zu erwarten.

Der durch Fe(III)-Reduktion hervorgerufene Sulfidabbau ist hingegen weitaus geringer, jedoch mit erheblicher, für den Wasserwerksbetrieb akut problematischer Fe(II)-Freisetzung im Aquifer verbunden. Im Gegensatz zur autotrophen Denitrifikation kann der Sulfidoxidation durch Fe(III)-Reduktion (bis hinab zur Quartärbasis der Elbtalwanne) nicht durch Reduzierung der Förderleistung entgegengewirkt werden, da hauptsächlich die Landwirtschaft für die in absehbarer Zeit nicht reversible Verschiebung der Redoxzonen in ehemals SO_4^{2-}-

reduzierendem Milieu verantwortlich ist. Nur durch eine in der Praxis kaum durchsetzbare, fast vollständige Einstellung der Düngung in Schutzzone III könnten die Milieubedingungen und Fe(II)-Gehalte im landseitigen GW den ursprünglichen Verhältnissen angenähert werden. Bis zur Einstellung ähnlicher Verhältnisse in der unteren Aquiferhälfte wie im anthropogen noch wenig beeinflußten rechtselbischen GW der Teufe 5 in Profil I würden mehrere Jahrzehnte oder sogar über ein Jahrhundert vergehen. Ohne die Landwirtschaft bliebe die Fe(II)-Freisetzung durch Fe(III)-Reduktion hauptsächlich auf den Fassungsnahbereich beschränkt.

Die zunehmende, häufig den Grenzwert von 250 mg/l überschreitende Sulfatisierung landseitiger Grundwässer ist auf Einträge aus der ungesättigten Zone und die Bevorzugung von Sulfid als Elektronen-Donator seit Änderung der Milieubedingungen zurückzuführen. Daher, und wegen der selbst unter den ursprünglichen natürlichen Milieubedingungen zu langsam ablaufenden Desulfurikation, ist ein nennenswerter Abbau der vorwiegend anthropogenen SO_4^{2-}-Fracht durch Reduktion nicht zu erwarten.
Der unvermindert hohe SO_4^{2-}-Eintrag ins oberflächennahe Uferfiltrat unter den landwirtschaftlich unbeeinflußten Wiesen zwischen Elbe und Fassungen zeigt, daß der in der Bodenzone akkumulierte, aus atmosphärischen Immissionen – insbesondere der Braunkohleverbrennung im Mitteldeutschen Revier – stammende Schwefel noch über Jahrzehnte hinweg einige hundert mg/l SO_4^{2-} ins Perkolat abgeben wird. Ähnliche $\delta^{34}S$-Werte (0...4 ‰ CDT) im SO_4^{2-}-reichen landseitigen GW von Torgau-Ost lassen darauf schließen, daß dieser S-Anteil auch unter den landwirtschaftlichen Nutzflächen gegenüber dem isotopisch schwereren SO_4^{2-} der Mineraldünger stark dominiert. Dies bestätigt, daß die tatsächliche atmosphärische S-Deposition bis zur Wende weitaus höher war, als MÖLLER & LUX (1992) und IHLE & LIPPOLD (1995) angeben, da sie u.a. die Interzeptionsdeposition und trockene SO_2-Adsorption nicht berücksichtigen konnten.

9 Forschungsbedarf

Die exaktere Analyse der Isotopenvariationen in Elbe und Uferfiltrat bedarf zeitlich sehr eng aufeinanderfolgender und ereignisbezogener Zeitreihenmessungen, die über den Rahmen dieses Projektes hinausgehen. Aus dem Fluß gewonnene Daten könnten genauere Informationen darüber geben:

* welche Anteile verschiedene Quellen an den Gesamtkonzentrationen von DIC, NO_3^-, SO_4^{2-} und anderen Inhaltsstoffen haben,
* welche Redoxprozesse in den Grund- und Fließwässern des Einzugsgebietes zu weiteren Isotopenvariationen führen und
* welchen Einfluß Wasserstand und Temperatur jeweils ausüben.

Besonders Komplex ist die Klärung der Herkunft und Genese des DIC in der Elbe. Die saisonalen Variationen der DIC-Gehalte stimmen weitgehend mit den Beobachtungen von KEMPE (1979) überein, doch müssen die Ursachen der Schwankungen aufgrund der $\delta^{13}C_{DIC}$-Werte teilweise neu interpretiert werden. Die Validierung der bisherigen Ergebnisse in Kap. 4.2 bedürfen eines mehrjährigen Monitorings. Nur so könnte beispielsweise festgestellt werden, ob geringe Konzentrationen isotopisch überdurchschnittlich schweren DIC's bei schwachem oder gar ausbleibendem Hochwasser im Frühjahr tatsächlich auf einsetzende Algenblüte zurückzuführen sind. Neben den von KEMPE (1979) betrachteten Einflußfaktoren (Photosynthese durch Algen im Fluß sowie C_{org}-Oxidation im Fluß und unter dem Flußbett) sind DIC-Austauschprozesse mit Boden-CO_2 im zufließenden GW bzw. mit Luft-CO_2 im Fluß sowie wechselnde Oberflächen-, Zwischen- und Basisabflußanteile stärker zu berücksichtigen.

Entgegen dem Trend zur SO_4^{2-}-Verdünnung und gleichzeitigen ^{34}S-Anreicherung wurden während zweier Höchstwasserstände der Elbe stark abnehmende $\delta^{34}S$-Werte beobachtet (Abb. 4.2-2). Hierzu stellt sich die Frage:

* ob sich dieses Phänomen bei extrem hohen Wasserständen generell wiederholt,
* ob tatsächlich stärkerer Einfluß von Bodenschwefel bei hohem Oberflächen- und Zwischenabflußanteil im Hochwasser für die ^{34}S-Abreicherung verantwortlich ist,
* warum der Trend beim vorangehenden Wasseranstieg gegenläufig ist und scheinbar erst bei überschreiten eines Schwellendurchflusses mit $\delta^{34}S$-Abnahme verbunden ist und
* ob sich alle Elbe-Zuflüsse aus verschiedenen Teileinzugsgebieten ähnlich verhalten.

Wie weit die Konzentrationen und Signaturen der Inhaltsstoffe im Fluß die Situation im Einzugsgebiet widerspiegeln ist noch unbekannt. Vielleicht könnte daraus auf das weitere Verhalten des Flusses bei nachfolgend auftretenden Starkniederschlägen zurückgeschlossen werden. Solche Informationen wären vor allem in stärker überschwemmungsgefährdeten Flußsystemen von Interesse. Dafür geeignete Parameter könnten z.B. solche sein, die sensitiv auf hohe Wassergehalte bzw. Überschreiten der Feldkapazität in den Böden des Einzugsgebietes reagieren.

Die genauere Untersuchung der Kohlenstoff-Umsätze in der Kolmationszone in Abhängigkeit von Jahreszeit und Durchfluß sowie die Nutzung von $\delta^{13}C_{DIC}$ zur Fließzeitbestimmung im uferfiltratbeeinflußten Aquifer würde mindestens 2-jährige Zeitreihenmessungen im Fluß und Uferfiltrat erfordern und eine ganzjährig ununterbrochene, konstante Wasserförderung der Fassung voraussetzen. Bei Bilanzierung des Kohlenstoff-Umsatzes müßte der partikuläre organische Kohlenstoff in Flußwasser, Uferfiltrat und Bodenmatrix berücksichtigt werden.

Die in Abb. 7.3-3 anhand alter Heidegrundwässer dargestellte ^{13}C-Anreicherung in ^{14}C-armen Fulvin- und Huminsäuren, die zu einem erheblichen Anteil (bei HA mehr noch als bei FA) aus sedimentären Organika stammen, bedarf genauerer Untersuchung der Ursachen. Sollten nicht primär höhere $\delta^{13}C$-Werte des SOC, sondern, was wahrscheinlicher ist, ein über Jahrtausende hinweg bevorzugter ^{12}C-Abbau am SOC und/oder DOC für die ^{13}C-Anreicherung verantwortlich sein, so könnten intensive Forschungen auf diesem Gebiet Korrelationen zwischen dem von Alter und Milieubedingungen abhängigen Abbaufortschritt am SOC und DOC und den jeweiligen $\delta^{13}C$-Werten (und vermutlich auch δD) aufzeigen. Anhand dessen lassen sich vielleicht charakteristische, offensichtlich geringe Fraktionierungsfaktoren ableiten. Anschließend könnten die Stabilisotopenverhältnisse in organischen Kohlenstoffverbindungen umgekehrt Rückschlüsse auf vorangegangene Abbauprozesse und verbliebene Restanteile auch an anderen Standorten zulassen.

Die eisenreichen GW-Proben der unteren Aquiferhälfte bieten die Möglichkeit festzustellen, ob die Mitfällung von Eisen(hydro)oxiden im infolgedessen ocker oder gar braun gefärbten $BaSO_4$ mit systematischer Verschiebung der $\delta^{18}O_{SO_4}$-Werte verbunden ist. Dies könnte durch parallele Untersuchung gleicher Proben mit und ohne Eisen überprüft werden, wobei sichergestellt sein müßte, daß bei einer der SO_4-Fällung vorausgehenden Entfernung des Eisens durch Ionenaustauscherharze oder durch Eisenfällung über pH-Wert-Erhöhung (z.B. mittels 0,1 N Ammoniaklösung) keine Fraktionierung stattfindet.

Warum der vollständige Abbau der hohen NO_3^--Fracht beim Übergang in die Aue in Torgau-Ost bevorzugt heterotroph, am Standort Mockritz hingegen, trotz ähnlicher Randbedingungen, zum Großteil autotroph abläuft und damit selbst im Fernfeld der Mockritzer Fassungen zu hohen Konzentrationen isotopisch leichten Sulfats führt, wird Gegenstand künftiger Forschungen im Rahmen eines Folgeprojektes sein. Die in Mockritz während der 70er und 80er Jahre sehr intensive, in Torgau-Ost dagegen erst 1985 begonnene und stets leistungsschwächere Trinkwasserförderung, wird dabei als eine mögliche Ursache des unterschiedlichen NO_3^--Abbauverhaltens in der Vergangenheit zu berücksichtigen sein.

Literatur

AGUI, W., S. TAMURA, M. ABE & K. OGINO (1992): Removal of dissolved humic substances from water with a reverse osmosis membrane. – The Sci. of the Tot. Envir., **117/118**: 543-550; Amsterdam.

AIKEN, G.R. (1985): Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. – In: G.R. AIKEN & P. MCCARTHY [ed.]: Humic substances in soil, sediment and water, S. 363-386; New York (Wiley).

APPELO, C.A.J. & D. POSTMA (1996): Geochemistry, groundwater and pollution. – 90-96; Rotterdam (Balkema).

BEEGER, D. & W. QUELLMALZ (1994): Dresden und Umgebung. – Sammlung geolog. Führer, **87**: 22-29; Berlin; Stuttgart (Bornträger).

BEYER, W. (1964): Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilung. – Wasserwirtschaft-Wassertechnik (WWT): 165-169; Berlin-Ost.

BEUKENS, R.P., D.M. GURFINKEL & H.W. LEE (1986): Progress at the Isotrace radiocarbon facility. – In: M. STUIVER & R.S. KRA [eds.], 12th, Proc. Internat. ^{14}C conf., Radiocarbon, **28/2A**: 229-236.

BÖTTCHER, J., O. STREBEL & W.H.M. DUYNISVELD (1989): Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergestein-Aquifers. – Geol. Jb., **C51**: 3-40.

BÖTTCHER, J., O. STREBEL, S. VOERKELIUS & H.L. SCHMIDT (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. – Jb. Hydrol., **114**: 413-424.

BÖTTCHER, J., O. STREBEL & W. KÖLLE (1992 a): Redox Conditions and Microbial Sulfur Reactions in the Fuhrberger Feld Sandy Aquifer. – In: G. MATTHESS, F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D. SCHULZ & H.-E. Usdowski [eds.]: Progress in Hydrogeochemistry: 219-226; Berlin (Springer).

BÖTTCHER, J., O. STREBEL & W.H.M. DUYNISVELD (1992 b): Modelling of Mass Balance and of Microbial Transformations in the Fuhrberger Feld Sandy Aquifer. – In: G. MATTHESS, F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D. SCHULZ & H.-E. Usdowski [eds.]: Progress in Hydrogeochemistry: 476-483; Berlin (Springer).

BRAUSE, H. & H. HOFFMANN (1974): Refraktionsseismische Kartierung im Raum Mühlberg (Elbe). – Z. angew. Geol., **20**: 145-152; Berlin.

BRENDEL, K. (1963): Ergebnisbericht über geologische Sucharbeiten auf Braunkohle im Objekt Bitterfeld-Torgau-Bad Liebenwerda. – Unveröff., Arch. VEB Geol. Forsch. und Erkundung Halle.

BRÜGGEMANN, E. & G. SPINDLER (1998): Wet and dry deposition of sulfur at the site Melpitz (E-Germany). – In: B.M. MCCORMAC [ed.]: Water, air & soil pollution; London (angenommene Publ.).

BUSMAN, L.M., R.P. DICK & M.A. TABATABAI (1983): Determination of total sulfur and chlorine in plant materials by ion chromatography. – Soil Science Society of American Journal, **47**: 1167-1170.

CANFIELD, D.E. et al. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. – Chem. Geol., **54**: 149-155; Amsterdam.

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

CLARK, IAN D. & P. FRITZ (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. – 328 S.; Boca Raton/Florida (CRC Press LLC).

DAVID, M.B., M.J. MITCHELL, D. ALDCORN & R.B. HARRISON (1989): Analysis of sulfure in soil, plant and sediment materials: sample handling and use of an automated analyzer. – Soil Biol. Biochem., **21**: 119-123; Oxford.

DEHNERT, J., W. NESTLER, K. FREYER, H.C. TREUTLER, P. NEITZEL & W. WALTHER (1996): Bestimmung der notwendigen Abpumpzeiten von Grundwasserbeobachtungsrohren mit Hilfe der natürlichen Radonaktivitätskonzentrationen. – In: MERKEL, B., P.G. DIETRICH, W. STRUCKMEIER & E.P. LÖHNERT (Hrsg.): Grundwasser und Rohstoffgewinnung: 40-45; Köln.

DEHNERT, J., W.NESTLER, K. FREYER, H.C. TREUTLER, P. NEITZEL & W. WALTHER (1997): Radon-222 – ein neuer Leitkennwert zur Bestimmung optimaler Abpumpzeiten von Grundwassermeßstellen. – Grundwasser **2** (1), 25-33.

DEHNERT, J. (1998): Radon-222 als natürlicher Tracer bei der Grundwasserprobennahme und bei der Uferfiltration. – Dissertation: 97 S.; TU Bergakademie Freiberg.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1997): Anionen (Gruppe D). – Band II, DIN 38405, Abschnitt D8: 1-11; Weinheim (Verlag Chemie).

DOMENICO, P.A., F.W. SCHWARTZ (1990): Physical and Chemical Hydrogeology. New York (Wiley & Sons).

EBHARDT, G. & P. FRITZSCH (1992): Influence of fine-grained cover beds on the chemistry of shallow groundwater. – In: G. MATTHESS, F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D. SCHULZ & H.-E. Usdowski [eds.]: Progress in Hydrogeochemistry: 226-237; Berlin (Springer).

EISSMANN, L. & T. LITT (1994): Das Quartär Mitteldeutschlands. – Ein Leitfaden und Exkursionsführer. Mit einer Übersicht über das Präquartär des Saale-Elbe-Gebietes. – Altenbg. nat. wiss. Forsch., 7: 13-32, 77-83, 190-210, 398-410; Leipzig.

ERZBERGER, R. & D. LOTSCH (1960): Tastbohrung T 54/59 im Rahmen des Steinkohlenerkundungsprogramms der Objektgruppe Doberlug-Kirchhain zur Erkundung pleistozänen, tertiären und prätertiären Untergrundes. – Geologischer Dienst Mitte, Abteilung Kartierung; Leipzig.

FAIST, H. (1996): Langfristige Wasserspiegelsenkungen und Grundsätze der Strombaumaßnahmen in der Erosionsstrecke der Elbe. – In: Vorträge zum BAW-Kolloquium "Flußbauliche Untersuchungen zur Stabilisierung der Erosionsstrecke der Elbe"

am 9.3.95 in Berlin. – Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau, **74**: 1-11; Karlsruhe.

FAULHABER, P. (1996): Flußbauliche Analyse und Bewertung der Erosionsstrecke der Elbe. – In: Vorträge zum BAW-Kolloquium "Flußbauliche Untersuchungen zur Stabilisierung der Erosionsstrecke der Elbe" am 9.3.95 in Berlin. – Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau, **74**: 33-49; Karlsruhe.

FINCK, A. (1979): Dünger und Düngung: Grundlagen, Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. – 420 S.; Weinheim (Verlag Chemie).

FINCK, A. (1982): Pflanzenernährung in Stichworten. – 4. Aufl.: 195 S.; Kiel (Hirt).

FONTES, J.-C. (1992): Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater. – In: R.E. TAYLOR, A. LONG & R.S. KRA [ed.]: Radiocarbon after four Decades, S. 243-261; Berlin-New York (Springer).

FRENEY, J.R. (1986): Forms and Reactions of Organic Sulfur Compunds in Soils. – In: M.A. TABATABAI [ed.]: Sulfur in agriculture, Agronomy Monograph, **27**: 207-232; Madison.

FREYER G. & P. SUHR (1987): Über Archaeocyathinen-Funde und den lithologischen Aufbau des Unterkambriums im Gebiet von Torgau. – Z. geol. Wiss., **15**: 665-680; Berlin.

FRIEDLI H., H. LOTSCHER, H. OESCHGER U. SIEGENTHALER & B. STAUFFER (1986): Ice core record of the $^{13}C/^{12}C$ ratio of the atmospheric CO_2 in the past two centuries. – Nature, **324**: 237-238.

FRITZ, P. & J.-C. FONTES [eds.] (1980): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. – Vol. **1**, 545 S.; Amsterdam (Elsevier).

FRITZ, P. & J.-C. FONTES [eds.] (1986): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. – Vol. **2**, 557 S.; Amsterdam (Elsevier).

FRITZ, P., G.M. BASHARMAL, R.J. DRIMMIE, J. IBSEN & R.M. QURESHI (1989): Oxygen isotope exchange between sulfate and water during bacterial reduction of sulfate. – Chem. Geol., **79**: 99-105; Amsterdam.

FRY, B., W. RUF, H. GEST & J.M. HAYES (1988): Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution. – Chem. Geol., **73**: 205-210; Amsterdam.

FUHRMANN, R. & D. HÄNDEL (1991): Holsteinwarmzeitliche Sedimente bei Wildschütz und Dahlen (Sachsen) und das Alter der Dahlener Endmoräne. – Z. Geol. Wiss. **19**: 261-268; Berlin.

GEHMLICH, R. (1996): Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern 1994-97 . Erweiterung Pegelmeßkreuz Torgau-Ost I. – Hydrogeologische Dokumentation, HGN-Hydrogeologie GmbH, NL Torgau.

GEORGII, H.-W.(1989): Schwefelverbindungen in der Atmosphäre. – Promet, **3/4**: 65-72; Offenbach.

GERZABEK, VON M.H. & K. SCHAFFER (1986): Gesamt-Schwefel-Bestimmung im Boden: Ein Methodenvergleich. – Journal Landwirtschaftliche Forschung, **37**: 1-6.

GEYER, S. (1994): Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution des DOC im Hinblick auf die Datierung von Grundwässern. – GSF-Bericht **4/94**, 184 S.; Neuherberg.

GLAZIK, G. (1996): Flußmorphologische Bewertung der Erosionsstrecke der Elbe unterhalb von Mühlberg. – In: Vorträge zum BAW-Kolloquium "Flußbauliche Untersuchungen zur Stabilisierung der Erosionsstrecke der Elbe" am 9.3.95 in Berlin. – Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau, **74**: 13-31; Karlsruhe.

GOUY, J., P. BERGÉ & L. LABROUE (1984): *Gallionella ferruginea*, facteur de dénitrification dans les eaux pauvre en matière organique. – C. R. Acad. Sc. Paris, **298**: 153-156.

GRISCHEK, T., W. NESTLER, A. ALPIN, G. MACLEOD & R. CLAYTON (1995 a): Biogeochemical processes in the Torgau aquifer. – In: K. KOVAR & J. KRÁSNÝ [eds.]: Groundwater Quality: Remediation and Protection (Proc. Conf. Prague, 1995). IAHS Publikationsnr. 225, Intern. Assoc. of Hydrogeological Sciences; Wallingford.

GRISCHEK, T., J. DEHNERT, W. NESTLER, P. NEITZEL & R. TRETTIN (1995 b): Groundwater Flow and Quality in an Alluvial Aquifer Recharged from River Bank Filtration, Torgau Basin, Germany.– In: A.G. BROWN [ed.]: Geomorphology and Groundwater, 21-35; Chichester (Wiley).

GRISCHEK, T., P. NEITZEL, T. ANDRUSCH, U. LAGOIS & W. NESTLER (1997): Verhalten von EDTA bei der Untergrundpassage und Ausweisung von Infiltrationszonen an der Elbe. Vom Wasser **89**, 261-282.

GRISCHEK, T., K.M. HISCOCK, T. METSCHIES, P. DENNIS & W. NESTLER (1998): Factors affecting denitrification during infiltration of river water into a sand gravel aquifer in Saxony, Germany. – Water. Res. **32**: 450-460.

HABERSTOCK, G., J. HEINZL, G. KORSCHINEK, H. MORINAGA, E. NOLTE, U. RATZINGER, K. KATO & M. WOLF (1986): Accelerator Mass Spectrometry with Heavy Ions. – Radiocarbon, **28** (2A): 204-210.

HALL, G.E.M., J.-C. PELCHAT & J. LOOP (1988): Separation and recovery of various sulfur species in sedimentary rocks for stable sulfur isotopic determination. – Chem. Geol., **67**: 35-45; Amsterdam.

HOLT, B.D., R. KUMAR & P.T. CUNNINGHAM (1982): Primary sulfates species in atmospheric sulfates: Estimation of oxygen isotope ratio measurements. – Science, **217**: 51-52; Washington.

HOLT, B.D., R. KUMAR (1991): Oxygen isotope fractionation for understanding the sulfur cycle. – In: H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, SCOPE **43**: 27-41; Chichester (Wiley).

HÖLTING, B. (1995): Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. – 5. Aufl.: 441 S.; Stuttgart (Enke).

IHLE, P. & D. LIPPOLD (1995): Niederschlagsverunreinigungen und nasse Deposition im Freistaat Sachsen – Ergebnisse 1985 bis 1994. – Zwischenbericht: 34 S., Sächs. Landesamt für Umwelt und Geologie; Leipzig.

JÄHNICHEN, R. & A. VAATZ (1996): Ordnungsgemäßer Einsatz von Düngern entsprechend der Düngeverordnung. – 66 S., Staatsministerium für Landwirtschaft, Ernährung und Forsten; Freistaat Sachsen.

JOHNSON, C.M. & H. NISHITA (1952): Microestimation of sulfur in plant materials, soils and irrigation waters. – Anal. Chem., **24**: 736-742; London.

KEMPE, S. (1979): Carbon in the freshwater cycle. – In: B. BOLIN, E.T. DEGENS, S. KEMPE & P. KETNER [eds.]: The global carbon cycle, Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE **13**: 317-332; Hamburg.

KIM, J.J., G. BUCKAU, R. ARTINGER, C. KAISER, S. GEYER, M. WOLF & H. HALDER (1995): Grundwasserdatierung mittels ^{14}C-Bestimmungen an gelösten Humin- und Fulvinsäuren. – RCM-Bericht **00493**, 124 S., Inst. für Radiochemie; TU München.

KNIEF, K. (1998): Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O. – UFZ-Bericht **12/98**, Leipzig.

KNOTH, W. (1978): Die geologischen Verhältnisse der Hochfläche von Gräfenhainichen-Bad Schmiedeberg. – Hall. Jb. Geowiss. **3**: 43-56, Gotha.

KÖLLE, W., O. STREBEL & J. BÖTTCHER (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. - Water Supply **3**: 35-40; Berlin.

KÖLLE, W., O. STREBEL & J. BÖTTCHER (1987): Reduced sulfur compounds in a sandy aquifer and their interaction with groundwater. – Proc. Int. Symp. Groundwater Monitoring and Management, Complex **1/11**: 1-14; Dresden.

KÖLLE, W., O. STREBEL & J. BÖTTCHER (1990): Reduced sulfur compounds in sandy aquifers and their interaction with groundwater. – Int. Assoc. Hydrological Sci. Publ. **173**: 23-30.

KROUSE, H.R. (1980): Sulphur Isotopes in our Environment. – In: P. FRITZ & J.-Ch. FONTES [eds.]: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry; Vol. **1**, The Terrestrial Environment: 435-472; Amsterdam (Elsevier) .

KROUSE, H.R. & M.A. TABATABAI (1986): Stable sulfur isotopes. – In: M.A. TABATABAI [ed.]: Sulfur in agriculture, Agronomy Monograph, **27**: 169-205; Madison.

KROUSE, H.R., J.W.B. STEWART & V.A. GRINENKO [eds.] (1991): Pedosphere and biosphere. – In: H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, SCOPE **43**: 267-306; Chichester (Wiley).

KROUSE, H.R., W.D. GOULD, R.G.L. MCCREADY & S. RAJAN (1991b): ^{18}O incorporation into sulfate during the bacterial oxidation of sulphide minerals and the potential for oxygen isotope exchange between O_2, H_2O and oxidized sulfur intermediates. – Earth planet. Sci. Lett., **107**: 90-94; Amsterdam.

KURTH, F., K.-H. FEGER & M. FISCHER (1989): Sulfatadsorptionskapazität und Schwefelbindungsformen in Böden des Schwarzwaldes. - DVWK-Mitteilungen, **17**: 149-156; Bonn.

LANDERS, D.H., M.B. DAVID & M.J. MITCHELL (1983): Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soil and water. – Internat. Journal of Environmental and Analytical Chemistry, **14**: 245-256.

LEUCHS, W (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter . – Bes. Mitt. Dt. Gewässerk. Jahrb., **52**: 1-106.

LEUCHS, W. & P. OBERMANN (1992): Anoxic Reaction Zones in an Aquifer Influenced by Increasing Nitrate and Sulfate Contents. – In: G. MATTHESS, F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D. SCHULZ & H.-E. USDOWSKI [eds.]: Progress in Hydrogeochemistry: 201-212; Berlin (Springer).

MALLÉN, G., S. GEYER, R. TRETTIN, G. STRAUCH & M. GEHRE (1998 a): Contribution from carbon and sulfur isotopes to the evaluation of biogeochemical processes in groundwater systems controlled by river bank filtration. - An example from the Torgau Aquifer (Saxony/Germany). – In: Int. Atomic Energy Agency [ed.]: Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, 389-401; Vienna, Austria.

MALLÉN G., R. TRETTIN, T. GRISCHEK, J. DEHNERT, G. STRAUCH, P.L. NEITZEL & W. NESTLER (1998 b): Isotopenuntersuchungen zur Charakterisierung der Redoxprozesse bei der Uferfiltration in Talgrundwasserleitern – Beispielgebiet Torgauer Elbaue. – Teilbericht 8 zum Abschluß der BMBF-Teilprojekte 02 WT 9454/0 und 9456/5 im Verbund 02 WT 9454, 90 S.

MALOSZEWSKI, P. & P. TRIMBORN (1997): Erfassung der Uferfiltration im Bereich des Trinkwassereinzugsgebietes der Stadt Augsburg. – In: K.-P. SEILER [Hrsg.]: Untersuchungsergebnisse zur Erfassung und Expositionsbewertung der Auswirkungen der Uferfiltration auf Grundwässer, GSF-Bericht 3/97: 30-44; Neuherberg.

MARIOTTI, A., A. LANDREAU, & B. SIMON (1988): ^{15}Nitrogen isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to a chalk aquifer in northern France. – Geochimica et Cosmochimca Acta, **52**, 1869-1878; London (Elsevier).

MATTHESS, G. & K. UBELL (1983): Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt. – Lehrbuch der Hydrogeologie, **1**: 438 S.; Berlin-Stuttgart (Borntraeger).

MATTHESS, G., F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D. SCHULZ & H.-E. Usdowski [eds.](1992): Progress in Hydrogeochemistry: – Organics - Carbonate Systems - Silicate Systems - Microbiology - Models: 531 S.; Berlin (Springer).

MATTHESS, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Lehrbuch der Hydrogeologie, **2**, 4. Aufl.: 499 S.; Berlin-Stuttgart (Borntraeger).

MAYER, B. (1993): Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald. – GSF-Bericht, Inst. für Hydrologie **2/93**, 179 S.; Neuherberg.

MAYER, B. (1998): Potential and limitations of using sulfur isotope abundance ratios as an indicator for natural and anthropogenic environmental change. – In: Int. Atomic Energy Agency [ed.]: Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, 323-435; Vienna, Austria.

MAYNARD, D.G., Y.P. KALRA & F.G. RADFORD (1987): Extraction and determination of sulfur in organic horizons of forest soils. – Soil. Sci. Soc. Am. J., **51**: 801-806; Madison.

METSCHIES, T. (1996): Bewertung von Denitrifikationsprozessen im Talgrundwasserleiter bei Torgau unter Nutzung von Isotopen - Untersuchungen an Nitrat und Ammonium. – Diplomarbeit, 97 S.; Technische Universität Dresden.

MIZUTANI, Y. & T.A. RAFTER (1969): Oxygen isotopic composition of sulfates. –N.Z.J.Sci., **12**/5, S. 69-80; Wellington.

MÖBS, H. & C. MAUL (1994): Sanierung der Braunkohlegebiete in Mitteldeutschland und in der Lausitz. – Wasserwirtschaft-Wassertechnik (WWT), **3**: 12-18; Berlin.

MÖLLER, D. & H. LUX (1992): Deposition atmosphärischer Spurenstoffe in der ehemaligen DDR bis 1990. Methoden und Ergebnisse. – Komission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Band **18**: 308 S.; Düsseldorf.

MORSE, J.W., F.J. MILLERO, J.C. CORNWELL & D. RICKARD (1987): The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. – Earth-Science Reviews, **24**: 1-42; Amsterdam (Elsevier Publisher).

MOSER, H. & W. RAUERT (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. – Lehrbuch der Hydrogeologie, **8**, 400 S.; Berlin-Stuttgart (Borntraeger).

MOSES, C.O., D.K. NORDSTROM, J.S. HERMAN & A.L.. MILLS (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and ferric iron. – Geochimica et Cosmochimca Acta, **51**, 1561-1572; London (Elsevier).

MÜLLER, A. (1973): Beitrag zum Quartär des Elbegebietes zwischen Riesa und Wittenberg unter besonderer Berücksichtigung der Elbtalwanne. – Z. geol. Wiss., **I** (9): 1105-1122; Berlin.

MÜLLER, A. (1988): Das Quartär im mittleren Elbegebiet zwischen Riesa und Dessau. – Unveröff. Dissertation, 129 S.; Martin-Luther-Universität Halle.

MÜLLER, G.O. (1985): Lehrbuch der angewandten Chemie. – Quantitativ-anorganisches Praktikum, **3**, 5. Aufl.: 23-26, 285, 424-425, 466; Leipzig (Hirzel).

NESTLER, W., P. NEITZEL, T. GRISCHEK & J. DEHNERT (1993): Untersuchung der Beschaffenheitsdynamik bei der Uferfiltration der Elbe. – Zwischenbericht zum BMFT-Forschungsprojekt 02 WT 9162/0, 93 S.

NESTLER, W., P. NEITZEL, T. GRISCHEK & J. DEHNERT (1995): BMFT-Abschlußbericht 02WT 9162/0.

NESTLER, W., W. WALTHER, F. JACOBS, R. TRETTIN & K. FREYER (1998): Wassergewinnung in Talgrundwasserleitern im Einzugsgebiet der Elbe. UFZ-Bericht **7**: 189 S.; Leipzig.

NEWMAN, L., H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO (1991): Sulphur isotope variations in the atmosphere. – In: H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, SCOPE **43**: 133-176; Chichester (Wiley).

NEWMAN, L. & J. FORREST (1991): Sulphur isotope measurements relevant to power plant emissions in the Northeastern United States. – In: H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, SCOPE **43**: 331-343; Chichester (Wiley).

NIELSEN H., J. PILOT, L.N. GRINENKO, V.A. GRINENKO, A.YU. LEIN, J.W. SMITH & R.G. PANKINA (1991): Lithospheric sources of sulphur. – In: H.R. KROUSE & V.A. GRINENKO [eds.]: Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, SCOPE **43**: 65-132; Chichester (Wiley).

NRIAGU J.O., R.D. COKER (1978): Isotopic composition of sulphur in precipitation within the Great Lakes Basin. –Tellus **30**: 365-375.

PEARSON, F.J.JR. (1992): Effects of parameter uncertainty in modelling ^{14}C in groundwater. – In: R.E. TAYLOR, A. LONG & R.S. KRA [ed.]: Radiocarbon after four Decades, 262-275; Berlin-New York (Springer).

PAWELLEK, F. & J. VEIZER, (1994): Carbon cycle in the upper Danube and its tributaries: $\delta^{13}C_{DIC}$ constraints. – Isr. J. Earth Sci. **43**, 187-194.

PICHLMAYER, F. & K. BLOCHBERGER (1994): Stable isotope analysis of sulfur, nitrogen and carbon in glacier snow and aerosol samples. – EUROTRAC Annual Report 1993, Part **2**: 43-53; ALPTRAC, EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen

POKORNY, D. (1980): Grundlagen der Düngung und des Pflanzenschutzes. – Lehrbuch der sozialist. Berufsausbildung zum Agrochemiker: 375 S.; Berlin (VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag).

PRIETZEL, J., B. MAYER, H.R. KROUSE, K.E. REHFUESS & P. FRITZ (1994): Transformation of simulated wet sulfate deposition in forest soils assessed by a core experiment using stable sulfur isotopes. – In: B.M. MCCORMAC [ed.]: Water, air & soil pollution, **79**/1-4: 243-260; London.

REES, C.E. & B.D. HOLT (1991): The isotopic analysis of sulfur and oxygen. – In: KROUSE, H.R. & V.A. GRINENKO [eds.] (1991): Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, Scope **43**: 43-64; Chichester (Wiley).

RICE, C.A., M.L. TUTTLE & R.L. REYNOLDS (1993): The analysis of forms of sulfur in ancient sediments and sedimentary rocks: Comments and cautions.– Chem. Geol. **107**: 83-95.

RICHTER, W. & W. LILLICH (1975): Abriß der Hydrogeologie. – Lehrbuch der Hydrogeologie, 281 S.; Stuttgart (Schweizerbart).

RICHTER, D. (1989): Ingenieur- und Hydrogeologie. – Lehrbuch der Hydrogeologie, *420* S.; Berlin-New York (Springer).

RIEDEL, E. (1990): Anorganische Chemie. – Lehrbuch der Chemie, 837 S.; Berlin-New York (de Gruyter).

RUNGE, P. (1991): Zur Entwicklung von Sortiment und Verbrauch an Mineraldüngemitteln im Gebiet der ehemaligen DDR. – Agrarwirtschaft 40, **2**: 55-58, Wirtschaftsumschau.

SAKAI, H. & H.R. KROUSE (1971): Elimination of memory effects in $^{18}O/^{16}O$ determinations in sulfates. – Earth Planet Sci. Lett., **11**, S. 369-373; Amsterdam.

SCHULTE, U., H. STRAUß, A. BERGMANN, P. OBERMANN (1997): Isotopenverhältnisse der Schwefel- und Kohlenstoffspezies aus Sedimenten und tiefen Grundwässern der Niederrheinischen Bucht. – Grundwasser, **2**: 103-110; Berlin, Heidelberg.

SIGG, L. & W. STUMM (1996): Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. – 4. Aufl., 200-209, Zürich (Hochschulverlag).

SONTHEIMER, H. (1991): Trinkwasser aus dem Rhein? Bericht über ein Verbundforschungsvorhaben zur Sicherheit der Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat. 1. Aufl., S. 295., Sankt Augustin (Academia Verlag).

STEMPVOORT, D.R.VAN, E.J. REARDON & P. FRITZ (1990): Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption. – Geochim. Cosmochim. Acta, **54**: 2817-2826; London (Elsevier).

STREBEL, O., J. BÖTTCHER & P. FRITZ (1990): Use of isotope fractionation of sulfate-sulfur and sulfate-oxygen to assess bacterial desulfurication in a sandy aquifer. – Journal of Hydrology, **121**: 155-172.

TABATABAI, M.A. (1982): Sulfur. – In: PAGE et al. [eds.]: Methods of soil analysis, Part II, Agronomy Monograph, **9**: 501-538; Madison.

TGU (1997): Aktualisierung der Geohydraulischen und Schadstoffmodellierung für den Rüstungsstandort Torgau. – Technologieberatung Grundwasser und Umwelt GmbH, Heft 1 und 2, Abschlußbericht MOST-Projekt „Rüstungsaltlast WASAG Elsnig"; Erfurt.

TONNDORF, H. (1989): Resultate der Sucharbeiten von 1987-1988 in den Gebieten Zeitz-Wetterscheidt, Delitzsch, Schildau-Mühlberg und Berzdorf zum Nachweis laugbarer Uranvorräte im Känozoikum, mit Schlußfolgerungen zur Lagerstättenhöffigkeit des Tertiärs der südlichen DDR. – Unveröffentlichter Bericht (Nr. 54838), Wismut AG; Chemnitz.

TORAN, L. & R.F. HARRIS (1989): Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **53**: 2341-2348; London (Elsevier).

TRETTIN, R., J. DEHNERT, K. FREYER, T. GRISCHEK, W. NESTLER, G. STRAUCH & H.C. TREUTLER (1995): Isotope studies to reveal groundwater origin and flow processes within the drinking water supply area Torgau/Elbe. – Isotopes in Water Ressources Management (Proc. Symp. Vienna), IAEA: 457-459; Wien.

TRETTIN, R., T. GRISCHEK, J. DEHNERT, G. MALLÉN, G. STRAUCH, P.L. NEITZEL & W. NESTLER (1998): Charakterisierung von Strömungs- und Mischungsprozessen in Talgrundwasserleitern mit Uferfiltration – Beispielgebiet Torgauer Elbaue. – Teilbericht 2 zum Abschluß der BMBF-Teilprojekte 02 WT 9454/0 und 9456/5 im Verbund 02 WT 9454, 113 S.

WALTER, R. (1995): Geologie von Mitteleuropa. – 6. Aufl.: 256-262; Stuttgart (Schweizerbart).

VAN EVERDINGEN, R.O. & H.R. KROUSE (1985): Isotope composition of sulfates generated by bacterial and abiological oxidation. – Nature, **315**: 395-396.

WASSENAAR, L., R. ARVENA, J. HENDRY & P. FRITZ (1990): Radiocarbon in dissolved organic carbon, a possible groundwater dating method: Case studies from western Canada. – Wat. Resour. Res., **27/8**, 1975-1986; Washington.

WISOTZKY F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlereviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. – Bes. Mitt. zum Dt. Gewässerkundl. Jahrb., **58**, 158 S; Essen.

WISOTZKY F. (1996): Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohletagebaukippen. – Grundwasser, **3-4**: 129-136; Berlin, Heidelberg.

WOLF L. & G. SCHUBERT (1992): Die spättertiären bis elstereiszeitlichen Terrassen der Elbe und ihrer Nebenflüsse und die Gliederung der Elster-Kaltzeit in Sachsen. – Geoprofil **4**: 1-43, Freiberg.

YANAGISAWA, F. & H. SAKAI (1983): Thermal decomposition of barium sulfate – vanadium pentaoxide – silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. – Anal. Chem., **55**, 985-987; Washington.

ZHABINA, N.N. & I.I.VOLKOV (1978): A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. – In: W.W. KRUMBEIN [ed.]: Environmental biogeochemistry and geomicrobiology **3**: 735-746; Ann Arbor, USA.

ZHANG, J, P.D. QUAY & D.O.WILBUR (1995): Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2. – Geochimica et Cosmochimica Acta, **59** (1): 107-114; London (Elsevier).

ZIERATH, R. (1981): Inhaltsstoffe atmosphärischer Niederschläge und ihr Einfluß auf die Sicker- und Grundwasserbeschaffenheit ausgewählter Gebiete. – Dissertation, Sektion Wasserwesen; TU Dresden.

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Hydrogeologie
Theodor-Lieser-Straße 4
D-06120 Halle
Telefon 0345/5585-202
Telefax 0345/5585-559