

IN SITU-SANIERUNGSSTRATEGIE
ZUR FÖRDERUNG DER MIKROBIELLEN ENTSÄUERUNG
VON GEOGEN SCHWEFELSAUREN BERGBAURESTSEEN
- MESOKOSMOSSTUDIEN -

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(doctor rerum naturalium – Dr. rer. nat.)

der

**Fakultät für Forst,- Geo- und Hydrowissenschaften
der Technische Universität Dresden**

vorgelegt von:

Dipl.-Chem. René Frömmichen

geboren am:

15. September 1968 in Brandenburg

Referent:

Doz. Dr. rer. nat. habil. R. Fischer

Koreferenten:

Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Klapper
(i.R.)

Prof. Dr. rer. nat. habil. C.E.W. Steinberg
Direktor des Instituts für Gewässerökologie und Binnenfischerei

Tag der mündlichen Prüfung:

Dresden, den 27.11.2000

INHALT

INHALT	I
VORWORT	III
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	IV
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2 STAND DER TECHNIK ZUR SANIERUNG GEOGEN VERSAUERTER RESTSEEN	4
3 ZIELSTELLUNG	8
4 UNTERSUCHUNGSGEBIET, -PROGRAMM UND METHODIK	9
4.1 UNTERSUCHUNGSGEBIET	9
4.2 UNTERSUCHUNGSPROGRAMM	10
4.3 AUFBAU DER EXPERIMENTE	11
4.3.1 FLASCHENEXPERIMENTE	11
4.3.2 SÄULENEXPERIMENTE	12
4.3.3 ENCLOSUREEXPERIMENTE	15
4.4 PROBENNAHME UND ANALYTIK	16
4.4.1 WASSERPHASE	16
4.4.2 PORENWASSER	18
4.4.3 SEDIMENTPHASE	19
4.4.4 STROH UND CARBOKALK	20
4.4.5 STATISTISCHE BETRACHTUNGEN UND CHEMISCHE GLEICHGEWICHTSMODELLIERUNG	21
5 LABORSTUDIE A – FLASCHENEXPERIMENTE	22
5.1 ERGEBNISSE	22
5.1.1 AUSGANGSSITUATION	22
5.1.2 pH-WERT UND REDOXPOTENTIAL	23
5.1.3 ACIDITÄTS- UND NEUTRALISATIONSPOTENTIAL	25
5.1.4 EISEN UND SULFAT	26
5.1.5 ANORGANISCHER UND ORGANISCHER KOHLENSTOFF	28
5.1.6 NÄHRSTOFFE	29
5.1.7 CALCIUM, MAGNESIUM, ALUMINIUM UND SPURENELEMENTE	31
5.2 DISKUSSION	33
5.2.1 EINFLUß DES AUFWUCHSTRÄGERS	33
5.2.2 EINFLUß DER SUBSTRATE	35
5.2.3 EINFLUß DES SEDIMENTTYPIS	41
5.2.4 CARBOKALK UND ETHANOL – OPTIMALE SUBSTRATE	43
5.3 FAZIT	45

6 LABORSTUDIE B - SÄULENEXPERIMENTE	46
6.1 ERGEBNISSE	46
6.1.1 AUSGANGSSITUATION	46
6.1.2 ENTWICKLUNG DES REFERENZSYSTEMS	47
6.1.2.1 WASSERPHASE EINSCHLIEßLICH PORENWASSER	47
6.1.2.2 SEDIMENT	49
6.1.3 EXPERIMENT MIT STROH ALS ALLEINIGER ZUSATZ	50
6.1.3.1 WASSERPHASE EINSCHLIEßLICH PORENWASSER	50
6.1.3.2 SEDIMENT	52
6.1.4 EXPERIMENTE MIT ETHANOL ALS ZUSATZ	53
6.1.4.1 WASSERPHASE	53
6.1.4.2 PORENWASSER	57
6.1.4.3 SEDIMENT	60
6.1.5 EXPERIMENTE MIT CARBOKALK ALS ZUSATZ	62
6.1.5.1 WASSERPHASE	62
6.1.5.2 PORENWASSER	67
6.1.5.3 SEDIMENT	69
6.2 DISKUSSION	71
6.2.1 EINFLUß DES AUFWUCHSTRÄGERS STROH UND DER SUBSTRATKONZENTRATIONEN	71
6.2.2 STOFFMENGENBILANZEN FÜR DIE ALKALINITÄTSLIEFERANTEN IN DEN VERSUCHEN MIT CARBOKALK (528 MMOL TOC) UND STROH	76
6.2.3 REDUZIERTE SCHWEFEL- UND EISENPHASEN ALS NEUTRALISATIONSÄQUIVALENTE IN DEN VERSUCHEN MIT CARBOKALK (528 MMOL TOC) UND STROH	80
6.2.4 SEPARATION VON BIOLOGISCHEN UND CHEMISCHEN ENTSÄUERUNGSPROZESSEN	85
6.2.5 DAS VERHALTEN DER NÄHRSTOFFE UND DER SPURENELEMENTE	86
6.3 FAZIT	87
7 FREILANDSTUDIE C – ENCLOSUREEXPERIMENTE	88
7.1 ERGEBNISSE	88
7.1.1 SEEWASSER	88
7.1.2 PORENWASSER	91
7.1.3 SEESSEDIMENT	92
7.2 DISKUSSION	94
7.2.1 VERGLEICHBARKEIT DER PROZESSE IN DEN FREILANDMESOKOSMEN UND IM RL-111	94
7.2.2 FOLGEN DES NÄHRSTOFFEINTRAGES	95
7.2.3 UMWANDLUNG VON EISEN UND SCHWEFEL IM SEDIMENT DER ENCLOSURES	98
7.2.4 BERECHNUNG VON NEUTRALISATIONS RATEN	100
7.3 FAZIT	103
8 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	104
9 WEITERFÜHRENDE ARBEITEN	107
<u>LITERATUR</u>	<u>108</u>
<u>ANHANG</u>	<u>119</u>
<u>DANK</u>	
<u>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG</u>	
<u>LEBENS LAUF</u>	

VORWORT

Der geochemische Schwefel-Kreislauf wird entscheidend durch die Aktivität von Mikroorganismen beeinflusst. Bei der Sulfatreduktion und Schwefeloxidation sind mikrobielle Prozesse mit verantwortlich, daß in Millionen von Jahren der Schwefel in unterschiedlichen Bindungsformen in der Lithosphäre immobilisiert wurde.

Die anthropogen verursachte SO_2 -Freisetzung bei Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger rückte vor allem in den 70-iger und 80-iger Jahren des 20. Jahrhunderts in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses. Das in die Atmosphäre emittierte SO_2 gelangt meist über Niederschlagsereignisse (Saure Deposition) wieder in die Litho- und Hydrosphäre und verursacht neben Vegetationsschäden, Erschöpfung der Pufferkapazität von Böden auch die Versauerung von Oberflächengewässern. Sie führt u.a. zur verstärkten Mobilisierung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten, beeinflusst das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht und bewirkt Verschiebungen im natürlichen Kreislauf von Produzenten und Destruenten in Gewässern.

Neben globalen Verlagerungen von Reaktionen im Schwefelkreislauf werden auch Veränderungen im lokalen Maßstab, z.B. in Abbaugebieten fossiler Energieträger (Braun- und Steinkohle) sowie im Erzbergbau, beobachtet. Die während der Belüftung des Deckgebirges und der Kohleflöze durch Grundwasserabsenkung einsetzende Oxidation des in erdgeschichtlichen Zeiträumen gebildeten Eisendisulfids (Pyrit, Makasit) führt zur Bildung von Schwefelsäure und löslichen Eisenverbindungen im verkippten Abraum. Nach Einstellen des Tagebaubetriebes werden die verbleibenden Hohlformen mit wiederansteigendem Grund- bzw. Oberflächenwasser umliegender Flüsse oder Seen geflutet. Das Auffüllen der Hohlformen allein mit Grundwasser führt zu Restseen mit hohen Eisen-, Säure- und Sulfatgehalten. Beispielsweise existieren mehr als 100 geogen schwefelsaure Restseen in den ehemaligen Braunkohlentagebaugebieten der Lausitz im Land Brandenburg. Im Vergleich zu niederschlagsversauerten Gewässern sind geogen schwefelsaure Gewässer lebensfeindliche Extrembiotope weit ab vom Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, ohne nennenswerte Primärproduktion und damit einer geringen Destruentenaktivität.

Ohne externen Eingriff werden viele dieser Seen auch in vielen Jahren noch ihren lebensfeindlichen Charakter nicht verloren haben. Es gibt unterschiedliche Ansätze und Verfahren (z.B. Fischer et al. 1984), die bergbaubedingte Versauerung zurückzudrängen. Ein in der Zukunft vielversprechender und preiswerter Ansatz könnte die Förderung natürlicher seeinterner mikrobieller Entsäuerungsprozesse wie die dissimilatorische Eisen- und Sulfatreduktion sein. Dem Restsee sollen, durch Zufuhr von Nährstoffen indirekt (Anregung der Primärproduktion) oder durch Zufuhr organischer Kohlenstoffquellen direkt, die für die Desulfurikation notwendigen Kohlenstoffquellen zugeführt werden. Die vorliegende Arbeit diskutiert den Einsatz und die Dimensionierung ausgewählter organischer Kohlenstoffquellen sowie die Steuer- und Kontrollierbarkeit der initiierten biogeochemischen Umsetzungen anhand von Mesokosmosversuchen in drei Maßstabsebenen (Laborkleinsäulen-, Laborgroßsäulen- und Freilandversuch).

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

AP	Aziditätspotential
AVS	Acid Volatile Sulfide (säureflüchtiges Sulfid, Eisenmonosulfidschwefel)
Carbokalk	Calciumcarbonathaltiges Fällungsprodukt nach der Klärung des Rohsaftes der Zuckerrübe
CRS	Chrome Reducible Sulfur (chromreduzierbarer Schwefel, Pyritschwefel)
c_{eq}	Äquivalentkonzentration
DGPS	Differential Global Positioning System
DMF	Dimethylformamid
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff; Filtration < 0,45 μ m)
Δ	Dichte des Sediments
E_h	Redoxpotential bezogen auf Standardwasserstoffelektrode bei pH 7
Fe(II)	Zweiwertiges Eisen
Fe(III)	Dreiwertiges Eisen
Fe-G	Gesamteisen
Fe(II) _{AVS}	Monosulfid-Eisen
Fe(II) _{reaktiv}	Reaktives zweiwertiges Eisen
Fe _{reaktiv}	Reaktives Gesamteisen
HDPE	Hochdruckpolyethylen
$K_{S4,3}$	Säurekapazität bis pH 4,3
$K_{B8,2}$	Basenkapazität bis pH 8,2
$\kappa_{(25^\circ\text{C}, \text{RL-111})}$	Elektrische Leitfähigkeit normiert auf 25 °C und die Matrix des RL-111
NP	Neutralisationspotential
Pfezi [®] -Granulat	Granulat bestehend aus Zement, Zuckerrübenschnitzel und Melasse
RL	Restloch (Bergbaurestsee)
ρ_{H_2O}	Dichte des Wassers
SAOB	Sulfur Antioxidant Buffer
S^0	elementarer Schwefel
SRP	Soluble reactive phosphorus (gelöster reaktiver Phosphor; Filtration < 0,45 μ m)
TC	Total Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TIC	Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TN	Total Nitrogen (Gesamtstickstoff)
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TOS	Total Organic Sulfur (gesamter organischer Schwefel)
TP	Total Phosphorus (Gesamtphosphor)
TRIS	Total Reduced Inorganic Sulfur (gesamter reduzierter anorganischer Schwefel)
TS	Total Sulfur (Gesamtschwefel)
T	Trockenrückstand
V	Volumen
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

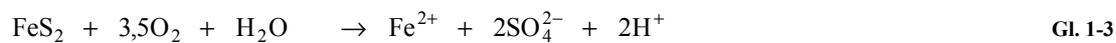
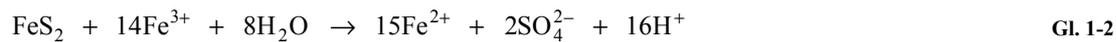
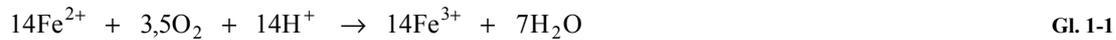
Im Zuge der politischen Veränderungen nach 1990 verringerte sich der Bedarf an Braunkohle drastisch. Wurden 1989 noch 301 Mio. t Rohbraunkohle in der damaligen DDR gefördert, so waren es 1994 nur noch 102 Mio. t auf dem Territorium der neuen Bundesländer. Um die Jahrtausendwende ist die Braunkohleförderung im Mitteldeutschen und im Lausitzer Revier auf ca. 80 Mio t/a geschrumpft. Waren 1989 in beiden Gebieten noch 39 Tagebaue in Betrieb, werden in Zukunft nur noch 7 in privatisierten Unternehmen weiterbetrieben (LMBV 1997).

Die Braunkohleförderung im Tagebau bedeutet großflächige, bergbauliche Landnutzung mit einer starken Grundwasserabsenkung; allein im Lausitzer Revier auf einer Fläche von 2500 km² mit einem Wasserdefizit von 13 Mrd. m³. Nach der Auskohlung und der Verkippung des Haldenmaterials bleiben in diesen Gebieten Hohlformen zurück, die sich, sofern sie im grundwassernahen Bereich liegen, selbständig mit Wasser füllen. Die entstehenden Restseen stellen eine besondere Form von Standgewässern dar. Sie unterscheiden sich in ihrer Morphometrie, in ihrer Wasserqualität und in ihren ökologischen Bedingungen stark untereinander. Ursachen hierfür liegen in der Mächtigkeit des abgebauten Kohleflözes, der Verkippungstechnologie, dem Chemismus der angeschnittenen geologischen Schichten und in der Qualität und Menge des Füllwassers. Als direkte Folgeerscheinung können sich Probleme mit der Wasserbeschaffenheit ergeben. So entsteht z.B. bei Zufluß salzhaltiger Grundwässer ein nicht an der Vollzirkulation teilnehmender, dichter Tiefenwasserkörper (Monimolimnion). Beispiele hierfür sind meromiktische Seen wie der Hufeisensee Kanena und Merseburg-Ost mit erhöhten NaCl-Gehalten (Boehrer et al. 1998). Eisenmeromixie ist aus dem Waldsee bei Döbern in der Lausitz bekannt. Sind ausreichende Mengen an Grundwasser als alleiniges Flutungswasser nicht gegeben, bleibt als Alternative das Füllen mit Oberflächenwasser. Hierbei kann Eutrophierung bzw. Kontamination bei übermäßigen Eintrag an Zehr-, Nähr- und Schadstoffen sowie Bakterien eintreten. Ein Beispiel hierfür ist der aus dem Tagebau Muldenstein entstandene Muldestausee, der funktionell einer Flußkläranlage ähnelt und nicht zum Baden geeignet ist (Klapper 1995). Das Hauptproblem bei der Füllung eines Restsees aus dem Braunkohletagebau stellt die Versauerung des Wasserkörpers (pH-Werte ca. 2 - 3) dar. Ursache hierfür ist die Verwitterung von Pyrit bzw. Markasit in den Kohleflözen und Begleitformationen (Klapper 1995, Klapper et al. 1996, Klapper & Schultze 1995, Schultze et al. 1999). Pyrit bzw. Markasit sind Eisendisulfide (FeS₂) gleicher Stöchiometrie aber unterschiedlicher Kristallstruktur. Zur Vereinfachung wird im weiteren der Begriff Pyrit verwendet.

In der Lausitz und im Mitteldeutschen Braunkohlenrevier gelangte im Zuge der massiven Grundwasserabsenkung und des Tagebaubetriebes in das Deckgebirge Luftsauerstoff, der für die Oxidation des unter anoxischen Bedingungen im grundwassergefüllten Raum thermodynamisch stabilen Pyrits verantwortlich ist. Der genaue Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Pyrit ist im Detail bisher nicht eindeutig geklärt. Einen starken Einfluß haben hierauf in der Kippe Faktoren wie die Restfeuchte und deren Pufferkapazität, die Temperatur, der pH-Wert und vor allem das Vorhandensein acidophiler Bakterien.

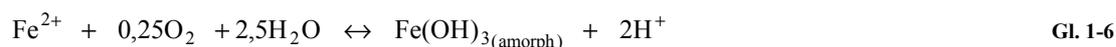
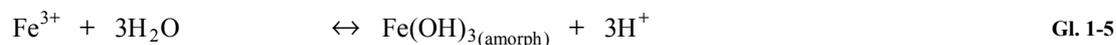
Die direkte Oxidation der Pyritoberfläche durch adsorbierten Sauerstoff spielt im sauren bis leicht sauren Milieu bei hohen Eisenkonzentrationen im Porenwasser keine Rolle (Bonnissel-Gissing et al. 1998). Es wird angenommen, daß im ersten Schritt das im Porenwasser vorhandene Eisen(II) durch den Sauerstoff als aktives Oxidationsmittel (Evangelou 1995, Sato 1960) oxidiert wird (Gl. 1-1). Im zweiten Schritt oxidiert das

entstandene Eisen(III) den Pyrit (Gl. 1-2). Es ergibt sich ferner bei stetiger Nachlieferung von Sauerstoff ein autokatalytischer Prozess der pro Mol FeS_2 2 Mole Protonen produziert. Die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) verläuft abiotisch im Sauren sehr langsam, so daß dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend für die Pyritoxidation ist (Mc Kibben & Barnes 1986, Nordstrom & Alpers 1998, Nordstrom & Southham 1997, Singer & Stumm 1970). Die Summe beider Reaktionen ergibt die Nettoproduktion an Protonen der Schwefeloxidation (Gl. 1-3).

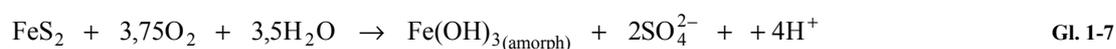


Die an den Sulfidmineralen assoziierten Bakterien greifen in den Oxidationsprozess fördernd ein. Acidophile lithoautotrophe Bakterien wie *Thiobacillus ferrooxidans* oder *Leptospirillum ferrooxidans* sind in der Lage, sowohl direkt die Mineraloberflächen aufzulösen als auch indirekt über die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) in der Wasserphase die Mineralisation von Eisensulfiden zu katalysieren (Bille 1998, Nagpal 1997). Die Bakterien erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der Eisenoxidation (Gl. 1-1) um 4 bis 5 Größenordnungen (Nordstrom & Alpers 1998, Nordstrom & Southham 1997, Silverman 1967, Singer & Stumm 1970). Dennoch wird in Summe die Geschwindigkeit der Pyritoxidation (Gl. 1-3) bei pH-Werten kleiner 2,1 durch mikrobielle Katalyse um weit weniger als das Doppelte erhöht. Oberhalb dieses pH-Wertes wird es schwierig neben der chemischen Pyritoxidation eine zusätzliche mikrobielle Katalyse signifikant nachzuweisen (Fowler et al. 1999).

Der zweite wichtige Schritt der zur Versauerung beiträgt, ist die Oxidation des bei der Pyritschwefeloxidation frei werdenden Eisen(II) zu Eisen(III) (Gl. 1-4) mit anschließender Hydrolyse und Ausfällung von Eisen(III)-hydroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{amorph})}$) (Gl. 1-5). Die erste Reaktion verläuft nur bei Sauerstoffangebot und findet vor allem beim Austritt des Grundwassers in den Restsee statt. Die Summe beider Reaktionen ergibt die Nettoproduktion an Protonen aus der Eisenoxidation und -hydrolyse (Gl. 1-6).



Die Pyritoxidation liefert durch die Sulfid-Schwefeloxidation und die Eisenoxidation insgesamt 4 Mole Protonen pro Mol Pyrit (Gl. 1-7).



Inwieweit die gesamte Säure über das Grundwasser den See erreicht, hängt letztlich vom Pufferungsvermögen des Untergrundes ab. Carbonate, Silikate, Ionenaustauschprozesse sowie die Lösung von Eisenhydroxiden und Manganoxiden puffern ein Teil der Säure ab. Die hohe Mineralacidität der Sicker- und Grundwässer ist dafür verantwortlich, daß in den Seen hohe Schwermetallkonzentrationen auftreten. Mit dem Fehlen eines Kalk-Kohlensäuregleichgewichts und ihren hohen Eisengehalten schaffen saure Restseen lebensfeindliche Umgebungsbedingungen. Die Primärproduktion ist stark eingeschränkt, da sowohl CO₂ als auch Bicarbonat für die Photosynthese nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Das Freiwasser ist extrem artenarm. Tiere, die Kalk zum Aufbau ihres Körpers benötigen sind ebenfalls nicht lebensfähig. Zahlreich treten dagegen Corixiden und Chironomidenlarven auf. Rotatorien sind relativ artenreich (Klapper 1995, Klapper & Schultze 1995, Leßmann & Nixdorf 1997). Die hohen Eisen- und Metallionengehalte schließen eine Nutzung als Fischzuchtgewässer aus. Für Badezwecke werden saure Restseen nicht ausgewiesen, da der von der EG-Richtlinie geforderte pH-Wert von mindestens 6 in den meisten Fällen weit unterschritten wird.

Auf Grund der starken Einschränkung der Nutzungsmöglichkeiten von sauren Bergbaurestseen besteht starkes Interesse, ihre Entstehung zu vermeiden oder vorhandene zu sanieren. Das Ziel sollten durch Bicarbonat gepufferte Seen sein, die aus toxikologischer Sicht unbedenklich sind.

2 STAND DER TECHNIK ZUR SANIERUNG GEOGEN VERSAUERTER RESTSEEN

Die Bekämpfung der Versauerung muß bei der Hemmung und Referenz der ursächlichen Prozesse ansetzen. Die detaillierte Kenntnis und die gezielte Blockade wichtiger Teilprozesse bei der Pyritoxidation sollte dabei im Vordergrund stehen. Umfangreiche Erfahrungen zum Problem des *acid mine drainage (AMD)* im Bergbau konnten hierzu hauptsächlich in den USA und in Canada gewonnen werden. In den letzten Jahren wurden Verfahren entwickelt, die die Pyritoberfläche chemisch einkapseln und so gegen oxidativen Angriff passivieren. Das Passivieren über *Einkapselungstechniken* erfolgt durch Fällung von Eisenoxid, Eisen(III)-phosphat oder Eisenoxid/Siliziumdioxid direkt auf der Pyritoberfläche. Hierzu wird das Kippenmaterial mit einer gepufferten Wasserstoffperoxidlösung behandelt, der je nach erwünschter Oberfläche zusätzlich Hydrogenphosphat oder ortho-Silikat zugesetzt wurde (Evangelou 1998). Die hohe Porosität des Kippenmaterials führt jedoch dazu, daß die Oberflächen unvollständig belegt werden und so Angriffsflächen für Bakterien zurückbleiben. Weiterhin sind Verfahren bekannt, die durch Verhinderung der Diffusion von Sauerstoff an die Pyritoberfläche und die Hemmung des Stoffwechsels eisenoxidierender Bakterien den autokatalytischen Prozess der Eisenoxidation inhibieren (Fytas & Evangelou 1998). Die Sauerstoffdiffusion an die Oberfläche von FeS_2 kann durch *Wassersättigung* des pyrithaltigen Abraumes oder durch Eintrag *organischer Abfälle* stark beeinträchtigt werden. Zusätzlich inhibieren bestimmte Zucker, Carbonsäuren, Alkohole etc. in organischem Abfall die Glycolyse und fördern die Lysis von Bakterien (Hamilton 1971, Kushner 1971). Als Komplexbildner von Eisen(II) und Eisen(III) heben diese Kohlenstoffverbindungen die Reversibilität von chemischen Redoxreaktionen auf (Pitchel & Dick 1991). Der Einsatz *bakterizid wirkende Substanzen* (z.B. Detergenzien) soll die biogene Katalyse der Pyritoxidation vollständig zum Erliegen bringen (Dugan & Apel 1983, Evangelou 1998, Olem et al. 1983, Robbins 1998). Die mikrobielle Aktivität acidophiler Mikroorganismen kann durch eine nachhaltige pH-Werterhöhung im und Pufferung des Porenwassers gehemmt werden. Das FeS_2 -haltige Kippenmaterial wird dabei gezielt mit reinen alkalischen Puffersubstanzen (Natronlauge, Kraftwerksasche, Kalkhydrat, Kalkstein) oder mit ihren Mischungen versetzt (Fischer et al. 1983, Fischer et al. 1987). Die Pyrit- und Markasitverwitterung im Abraummaterial wird dadurch stark gehemmt.

In der Regel werden die erwähnten Verfahren in Braunkohlentagebauen im laufenden Förderungsprozess eingesetzt. In bereits stillgelegten Tagebauen, die zur Flutung vorbereitet werden, kommt es darauf an, den Säureeintrag in die entstehenden Restseen zu verhindern oder bereits saure Restseen sowie austretende Grund- und Sickerwässer bei gleichzeitiger Metallfällung zu neutralisieren und zu puffern. Positive Erfahrungen wurden auch hier in den USA und in Canada mit *anoxic limestone drains (ALD)* (Evangelou 1998, Kleinmann et al. 1998, Robbins 1998) in Kombination mit belüfteten Fällungsbecken oder *natural and constructed wetlands* (Dombeck et al. 1998, Manyin et al. 1997, Mitsch & Wise 1998, Sobolewski 1996, Webb et al. 1998), mit *microbial mats* (Philips et al. 1995) und mit *Bioreaktoren* (Herrera et al. 1997) gewonnen. Die *ALD's* übernehmen als geschlossene, sauerstofffreie, mit Kalksteine gefüllte Drainagesysteme den Aufbau eines Carbonatpuffers. Die bei Zufluß der sauren Minenwässer durch die Kalklösung einsetzende CO_2 -Übersättigung trägt im weiteren Verlauf zu einer erhöhten Löslichkeit von Kalkstein bei, so daß die Minenwässer bei Austritt aus dem System eine hohe Alkalinität besitzen.

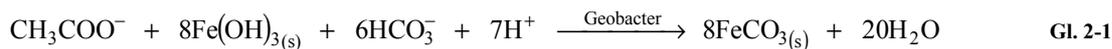
In Deutschland finden diese Verfahren bisher keine Anwendung. Der Bau und Betrieb erscheint auf Grund der gegebenen hydrologischen Situation (starkes Grundwasserdefizit) besonders im Mitteldeutschen - und Lausitzer Revier nicht rentabel. Hier wird in erster Linie auf die *Fremdwassereinleitung* in die Tagebauhohlräume gesetzt (Luckner et al. 1995, Luckner et al. 1997). Der Carbonatpuffer des genutzten Oberflächenwassers unterschiedlicher Herkunft (z.B. Flußwasser oder Sumpfungswasser) wird hier für die Neutralisation und Pufferung gegenüber den eintretenden sauren Grund- und Sickerwässern genutzt. Durch die beim pH-Anstieg über 3 einsetzende Eisen(III)-Fällung in Form von Hydroxiden oder Hydroxosulfaten werden Metallionen mitgefällt und so deren Konzentration im Seewasser wesentlich verringert. Ein weiterer Vorteil liegt hier in der Umkehr der hydraulischen Verhältnisse im Einzugsgebiet des entstehenden Tagebaurestsees. Durch schnelle Flutung wird die Infiltration saurer Grund- bzw. Sickerwässer durch Exfiltration des carbonatgepufferten Restseewassers in die anstehenden Kippen für Jahre unterbunden. Die Sanierung des nördlichen Hauptbeckens des Senftenberger Sees wurde durch die Fremdwassereinleitung erfolgreich abgeschlossen (Benndorf 1994).

In den vergangenen Jahrzehnten wurden ausgekohlte Tagebaue mit kleineren und mittelgroßen Hohlräumen weitgehend dem Selbstlauf überlassen. Insbesondere im Lausitzer Revier entstanden aus diesem Grund viele Restseen bzw. Restseeketten, deren Flutung hauptsächlich auf Grundwasseranstieg zurückzuführen ist. Die Mehrzahl dieser Seen weist bis heute ein saures Milieu mit erhöhten Metallionenkonzentrationen auf. Eine Sanierung dieser Seen gestaltet sich auf Grund der hydrologischen Situation recht schwierig, da sie keine Anbindung an Fließgewässer haben. Die *Fremdwasserdurchleitung* in Kombination mit den oben erwähnten Verfahren, die zur Neutralisation der Grund- und Kippenwässer führen, wurde bisher zur Sanierung nicht eingesetzt. Der Einsatz von anoxischen *ex situ*-Bioreaktoren im Kreislaufbetrieb wird diskutiert. Hier könnte über Desulfurikation ein Alkalinitätsgewinn (Dvorak et al. 1992, Elliott et al. 1998, Mizuno et al. 1998, Stucki et al. 1993) und bei anschließender Metallsulfidfällung (Herrera et al. 1997, Mizuno et al. 1998, Tsukamoto & Miller 1999) eine Verringerung der Metallionenkonzentration im Seewasser erfolgen. Alle hier kurz vorgestellten Verfahren haben eine Gemeinsamkeit: Sie sind als aktive Sanierungsverfahren auf Elektroenergie angewiesen und erscheinen momentan kaum bezahlbar. Passive Sanierungsverfahren hingegen, die im Restsee säureverbrauchende Stoffkreisläufe (Denitrifizierung, mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion) durch Zugabe von Nährstoff- bzw. Energiequellen initiieren, wären dagegen eine Alternative. Diese *in situ*-Verfahren sind zur Zeit noch umstritten, da sie auf die gezielte Eutrophierung und Anoxie der Tiefenwasserzone von Seen setzen und daher als nicht kontrollierbar eingeschätzt werden. Erste Erfahrungen gibt es aus Mesokosmenstudien sowohl im Labor (Castro et al. 1999, Christensen et al. 1996, Fyson et al. 1998) als auch im Freiland (Brugham et al. 1995). Durch kontrollierte Eutrophierung konnte in einem schwach sauren Bergbaurestsee Englands (pH 5) innerhalb von 2 Jahren tendenziell ein Alkalinitätsgewinn beobachtet werden (George & Davison 1998). Durch Zugabe von Phosphatdünger erhöhte sich die biologische Aktivität, wobei sich die Nitratkonzentration gleichzeitig verringerte. Die Sauerstoffsättigung betrug im Sommer des zweiten Jahres 1 m über Grund nur noch 40 %. Derartige Fallstudien gibt es für extrem saure Bergbaurestseen bisher nicht.

Für die Alkalinitätsbildung über die dissimilatorische Eisen- und Sulfatreduktion sind die verantwortlichen Organismen heterotrophe Bakterien, die im anoxischen Milieu leben. Sie sind in der Lage, den Energiebedarf für ihren Stoffwechsel und ihren Zellaufbau aus biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen zu gewinnen. In einer Kette von Redoxreaktionen gewinnen sie ihre Energie aus

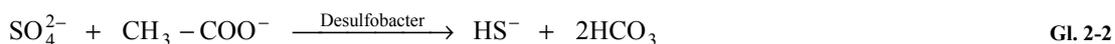
Elektronenübergängen. Der letzte Elektronenübergang in dieser Kette findet bei der Eisenreduktion auf das Eisen(III) und bei der Sulfatreduktion auf das Sulfat statt. Sowohl Eisen als auch der Sulfatschwefel werden nicht zum Zellaufbau verwendet. Man spricht von anaeroben dissimilatorischen Prozessen oder auch von anaerober Atmung. Der interessante Nebeneffekt ist der Verbrauch von Protonen (Ehrlich 1996, Odem & Singleton Jr 1993, Zehnder 1988).

Die Eisenreduktion wird bei Betrachtung der Bruttoreaktion zu einem alkalinitätsbildenden Prozess, sofern als Elektronenakzeptor Eisen(III) aus der Mineralphase (z.B. Eisenhydroxid) dient (Gl.2-1) (Roden & Lovley 1993).



Zahlreiche Organismen wie fakultativ und obligat anaerobe der Gattungen *Geobacter* und *Geovibrio* (Caccavo jr et al. 1992, Caccavo jr et al. 1996, Lovley et al. 1993) und manche schwefelreduzierenden Bakterien (Coates et al. 1995) sind dazu befähigt (Herlihy & Mills 1989). Etwa 40% der aus "acid streamers" isolierten heterotrophen acidophilen Bakterien sind zur Eisenreduktion sowohl unter mikroaerophilen als auch unter anoxischen Bedingungen fähig (Hard & Babel 1995, Johnson & McGuinness 1991). Damit können sie in sauren Tagebaurestseen eine Schlüsselrolle bei der biologischen Neutralisation einnehmen. Sie beginnen unter sauren Bedingungen und in Gegenwart von Sauerstoff mit der Eisenreduktion und schaffen Mikronischen mit erhöhten pH-Werten, die die Voraussetzung für die Sulfatreduktion darstellen. Auf die Bedeutung der Eisenreduktion für die Neutralisation saurer Bergbauwässer wurde in diesem Zusammenhang hingewiesen (Fortin et al. 1995, Vile & Wieder 1993).

Die dissimilatorische Sulfatreduktion findet sowohl im anoxischen als auch in mit oxischem Wasser überschichteten Sediment statt (Sass 1997, Schindler 1986). Dazu befähigt sind zum Beispiel obligat anaerobe mesophile Arten der Gattungen *Desulfotomaculum*, *Desulfotomaculum* oder *Desulfobacter*. Als Beispiel ist die vollständige Oxidation von Acetat durch die Gattung *Desulfobacter* angeführt (Zehnder 1988) (Gl.1-9).



Auf diesen Prozess wirkt in natürlichen Binnengewässern meist die Sulfatkonzentration, im marinen Bereich die Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff limitierend. Im Fall der sauren Restseen wirkt neben mangelnder Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff zusätzlich der niedrige pH-Wert hemmend. Alle bisher erfaßten Reinkulturen von Sulfatreduzieren zeigen pH-Optima nahe dem Neutralpunkt (Fortin et al. 1994, Odem & Singleton Jr 1993). Der Vergleich zweier amerikanischer Seen unterschiedlichen Versauerungsgrades ergab pH-Optima von 5,0 und 6,2 für die Sulfatreduktion durch die jeweils vorhandenen Bakterienkonsortien. Daß bei *in situ*-pH-Werten von 2,7 und 3,2 dennoch aktive Sulfatreduzierer gefunden wurden, weist auf eine Anpassung von Bakteriengemeinschaften in Mikronischen hin (Fortin et al. 1996, Gyure et al. 1990). An sauren Bergbaustandorten wurden ebenfalls hohe Populationsdichten von Sulfatreduzieren gefunden (Fortin & Beveridge 1997). Aus "acid streamers" in Wales isolierte Sulfatreduzierer wuchsen in speziellen Kulturmedien bei pH 2,9 (Johnson et al. 1993). Im Labor konnten Mischkulturen bei pH 3 mit Sägemehl als einziger Nährstoffquelle Sulfat reduzieren (Tuttle et al. 1969).

Das Spektrum der von Sulfatreduzierern verwerteten Kohlenstoffquellen ist breit (Caldwell et al. 1998, Nealson & Saffarini 1994, Odem & Singleton Jr 1993, Widdel & Pfennig 1981). Sie verwerten jedoch keine komplexen Polymere (Colleran et al. 1995). Für deren Abbau zu niedermolekularen Kohlenstoffverbindungen (z.B. Carbonsäuren) sind andere physiologische Typen von Bakterien, wie fakultative Anaerobier (Zehnder 1988), verantwortlich. Gleichzeitig werden durch sie die für die Sulfatreduktion notwendigen anoxischen Zonen geschaffen.

Auch andere Prozesse, wie die Manganreduktion und die Denitrifikation sind an der Bildung von Alkalinität beteiligt (Wendt-Potthoff & Neu 1998). In sauren Restseen spielen sie aber als nutzbarer alkalinitätsliefernder Prozess im Anfangsstadium eine untergeordnete Rolle. Der Grund sind die relativ geringen Konzentrationen an Mangan(IV) und Nitrat gegenüber Eisen(III) und Sulfat. An dieser Stelle wurde deshalb detailliert nur auf die Eisen(III)- und Sulfatreduktion eingegangen.

3 ZIELSTELLUNG

Die Hypothese, daß durch Zugabe kostengünstiger komplexer organischer Kohlenstoffquellen in die sedimentnahe Wasserzone eines sauren Tagebaurestsees seeinterne Neutralisierungsprozesse gefördert werden, liegt dieser Arbeit zu Grunde. Seeinterne Neutralisationsprozesse, wie die dissimilatorische Eisen- und Sulfatreduktion, führen über die Akkumulierung von reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen im Sediment zur Alkalinitätsbildung im Gewässersystem und im Seewasser zu höheren pH-Werten.

Die Mechanismen der mikrobiellen Eisen- und Sulfatreduktion wurden in der Vergangenheit weitestgehend aufgeklärt (Ghiorse & Ehrlich 1992, Odem & Singleton Jr 1993, Zehnder 1988). Über die Ökologie der zugehörigen Mikroorganismen in pH-neutralen Habitaten limnischer und mariner Systeme wurde umfangreiches Wissen zusammengetragen (Andersen & Jørgensen 1989, Canfield et al. 1993, Canfield et al. 1998, Canfield & Raiswell 1991, Habicht & Canfield 1997, Jones 1986, Jørgensen et al. 1979, Jørgensen 1982, Nealson & Saffarini 1994, Roden & Lovley 1993). Hierin mit eingeschlossen sind detaillierte Erkenntnisse zu den frühdiagenetischen Prozessen bei der Bildung verschiedenster reduzierter Eisen- und Schwefelminerale (Berner 1970, Berner 1984, Berner & Westrich 1985, Raiswell & Berner 1985, Westrich & Berner 1988, Wilken & Barnes 1997). Weniger detailliert wurden saure Habitate untersucht, wie sie z.B. Tagebaurestgewässer darstellen.

Zur Stimulierung mikrobiologischer Neutralisationsprozesse wird der Einsatz von komplexen Kohlenstoffquellen, wie Sägemehl mit oder ohne Zusatz von Kalk (Tuttle et al. 1969), Abwasserschläm (King et al. 1974), Sägemehl mit oder ohne Stärke und Weizenkleie (Wakao et al. 1979), verbrauchte Pilzkultursubstrate (Dvorak et al. 1992), Stroh und Heu (Bécharde et al. 1994, Brugham et al. 1995), Molke und Kuhmist (Christensen et al. 1996), Kartoffeln (Fyson et al. 1998) oder Holzspäne (Herlihy & Mills 1985) in der Literatur beschrieben. Innerhalb dieser Untersuchungen gibt es nur wenige, in denen mit extrem sauren Habitaten (pH-Wert < 3) gearbeitet wurde (Christensen et al. 1996, Fyson et al. 1998, King et al. 1974). Keine dieser Laboruntersuchungen führte über eine Maßstabsvergrößerung zu einer erfolgreichen Fallstudie im Freiland.

Daher leiten sich folgende Ziele für diese Arbeit ab:

- Auswahl einer geeigneten komplexen Kohlenstoffquelle zur Stimulierung der dissimilatorischen Eisen- und Sulfatreduktion
- Design und Beobachtung eines naturnahen Landschaftsausschnittes (Mesokosmos) unterschiedlicher Maßstabsebenen in Vorbereitung für eine Fallstudie im Freiland
- Beschreibung von Stoffumsetzungen im Seewasser und -sediment der Mesokosmen
- Abschätzung von Neutralisationsäquivalenten und Bestimmung von Neutralisationsraten anhand der Identifizierung reduzierter Eisen- und Schwefelverbindungen

4 UNTERSUCHUNGSGEBIET, -PROGRAMM UND METHODIK

4.1 UNTERSUCHUNGSGEBIET

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente beziehen sich auf den Restsee RL-111 im Bereich Koyné/Plessa des Niederlausitzer Braunkohlenreviers (Abb. 4-1).

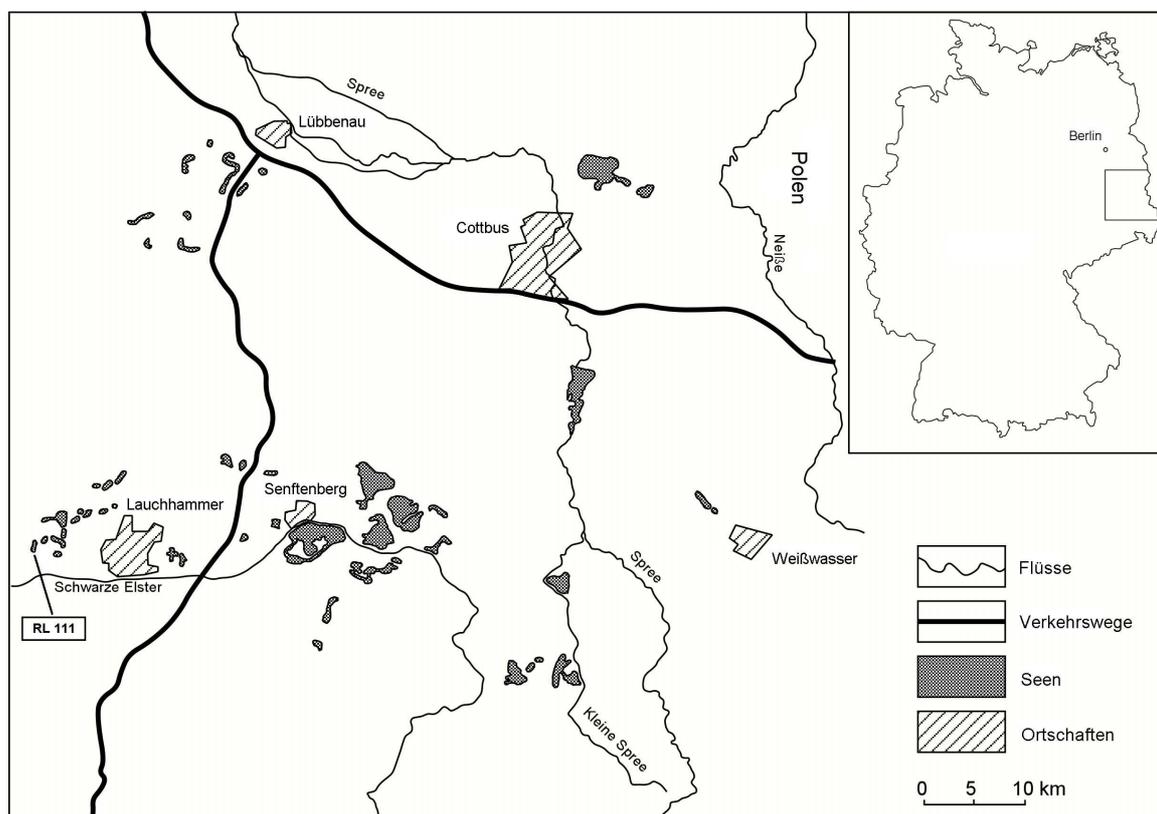


Abb. 4-1 Geographische Lage des RL-111

Der Tagebau Plessa wurde von 1929 bis 1956 betrieben. Die Flutung des Restsees RL-111 war 1969 abgeschlossen. Morphologisch gehört der Restsee mit einer mittleren Wassertiefe von 4,5 m und mit einem kleinen Hypolimnion im Vergleich zum Epilimnion zu den Flachwasserseen des Typ 3 (Klapper 1992). Im Epilimnion ist die photoautotrophe Biomasse sehr gering. Das Biovolumen überschreitet nur in Einzelfällen $1 \text{ mm}^3 \text{ L}^{-1}$. Das Phytoplankton wird durch Chrysophyceae der Gattung *Ochromonas* dominiert. Chlorophyceae der Gattung *Chlamydomonas* treten ebenfalls regelmäßig auf. Das Zooplankton besteht hauptsächlich aus Heliozoen, Ciliaten und Rotatorien (Packroff 1998). Der See kann in drei Teilbecken untergliedert werden (Abb. 4-2). Im mittleren Becken erreicht der Restsee mit 10,2 m seine tiefste Stelle. Hier kommt es nach langer Eisbedeckung bzw. Grundwassereinflüssen zu starken chemischen Gradienten, die eine vertikale Mischung des Wasserkörpers behindern. Eine temporär einsetzende Meromixie führte an dieser Stelle zu einer horizontalen Dreigliederung in Epilimnion, Meta-/Hypolimnion und Monimolimnion (Schimmele 1998). Im Bereich des Monimolimnions befindet sich ein Chlorophyll-a-Tiefenmaximum, in dem eine kleine *Chlamydomonas*-Art bestandsbildend ist (Nixdorf et al. 1998). Das westliche Ufer des Sees grenzt an das Gewächsende. Am östlichen Ufer stehen Kippenbereiche des ehemaligen Tagebaus an.

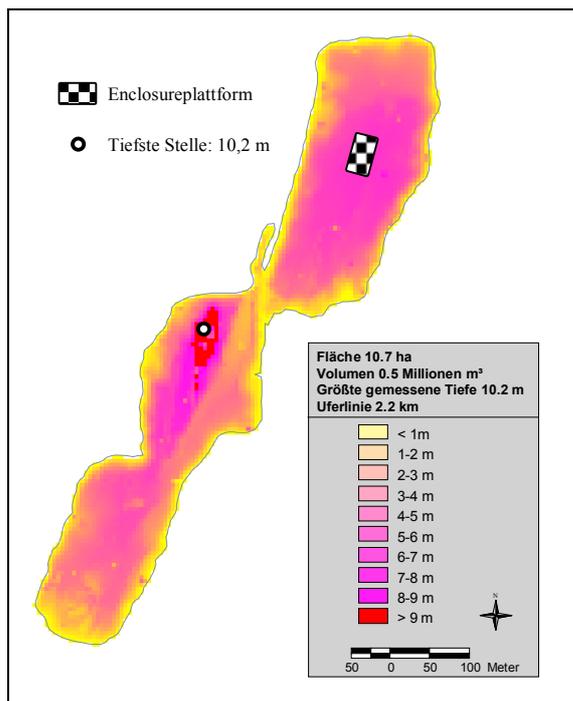


Abb. 4-2 Tiefenkarte des RL-111 auf Basis einer DGPS-Vermessung, verändert nach Büttner et al. 1998

Der pH-Wert im Seewasser liegt bei Werten um 2,6. Die elektrische Leitfähigkeit ($\kappa_{25^\circ\text{C}, \text{RL-111}}$) beträgt im Mittel $2,5 \text{ mS cm}^{-1}$. Sowohl der anorganische als auch der organische Kohlenstoffgehalt liegen unter 1 mg L^{-1} . Die mittlere chemische Zusammensetzung der wichtigsten Parameter des Wasserkörpers von RL-111 hat sich im Untersuchungszeitraum von 1996 bis 1999 kaum verändert (Tab. 4-1). Abweichungen vom Mittelwert treten nur zu Zeiten der Temperaturschichtung im Wasserkörper bei der sommerlichen Stagnationsphase und bei Eisbedeckung auf (Herzprung et al. 1998).

Tab. 4-1 Konzentrationen ausgewählter chemischer Parameter des RL-111

Parameter	[mg L^{-1}]
Gesamteisen	150
Aluminium	35
Calcium	230
Magnesium	30
Sulfat	1200
Ammonium-N	2,8
Gesamtphosphat (TP)	0,01
ortho-Phosphat-P (SRP)	0,007

4.2 UNTERSUCHUNGSPROGRAMM

Für die substratinduzierte Säurebindung über die mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion wurden drei Mesokosmenexperimente durchgeführt. Im Labor wurde in *geschlossenen Flaschen* und *offenen Säulen* mit Sediment und Wasser aus dem RL-111 gearbeitet. Die Mesokosmenexperimente im Freiland wurden in Enclosures – innerhalb des RL-111 vom übrigen Seewasser und –sediment abgegrenzte Wasserbecken – durchgeführt. Folgende Arbeitsschwerpunkte wurden mit den drei Mesokosmenexperimenten realisiert:

1. Flaschenexperimente
 - Auswahl geeigneter Kohlenstoffquellen
2. Säulenexperimente
 - Up-scaling der Flaschenmesokosmen
 - Simulierung einer naturnahen Temperaturschichtung
 - Auswahl geeigneter Sanierungsansätze über die Charakterisierung der Sediment- und Wasserphase
 - Bilanzierung der biogeochemischen Prozesse in der Sediment- und Wasserphase
3. Enclosureexperimente
 - Up-scaling der Säulenmesokosmen
 - Charakterisierung der Prozesse in der Sediment- und Wasserphase
 - Zeitliche Prognose für eine Seewasserneutralisation

4.3 AUFBAU DER EXPERIMENTE

4.3.1 FLASCHENEXPERIMENTE

Die Experimente wurden in *geschlossenen* 2 L-Duran[®]-Flaschen (Schott) mit einer Grundfläche von 125 cm², die mit Kunststoffdeckeln und teflonbeschichteten Butylgummidichtungen ausgestattet waren, durchgeführt. Der grundlegende Aufbau einer Versuchsflasche ist in Abb. 4-3 skizziert. Die Flaschen wurden mit 255 ± 25 g frischem Restseesediment, 2 L Restseewasser und 15 g Aufwuchsträger Stroh ($1,2 \pm 0,05$ kg m⁻²) gefüllt. Die Zugabe wasserlöslicher Substrate erfolgte durch Lösen im Restseewasser. Wasserunlösliche Substrate wurden in die Flaschen eingestreut und sedimentierten aus. Am Ende wurden die Flaschen gasdicht verschlossen. Die Versuchsdauer betrug 8 Wochen. Zu jedem Experiment gab es in einem Abstand von zwei Monaten ein Parallelexperiment. Die Versuche wurden bei Dunkelheit und einer Raumtemperatur von 21 ± 2 °C durchgeführt.

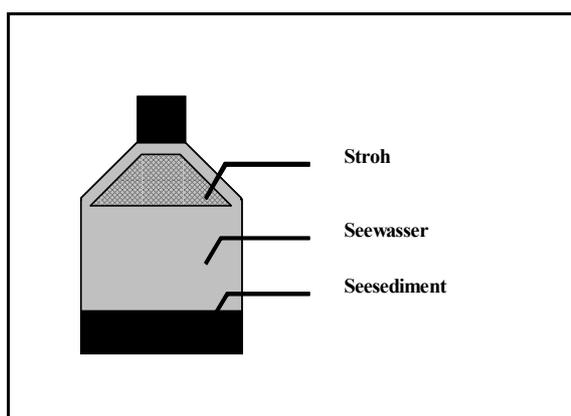


Abb. 4-3 Prinzipieller Aufbau eines Flaschenexperiments

Das Sediment wurde mit dem Birge-Ekman-Bodengreifer von zwei verschiedenen Standorten des RL-111 gewonnen, in HDPE-Gefäßen homogenisiert und kühl gelagert. Aus dem Mittelbecken des Sees (Abb. 4-2), konnten aus einer Tiefe von $10,2 \pm 0,5$ m (Sediment 10,2) dunkelgraues bis schwarzes nach Schwefelwasserstoff riechendes Oberflächensediment gewonnen werden. Aus dem Nordbecken in der Umgebung der Enclosureplattform (Abb. 4-2) wurde Oberflächensediment aus einer Tiefe von $7,0 \pm 0,5$ m

(Sediment 7,0) gewonnen, das farblich oxidischen Sedimenten mit hohen Anteilen an Goethit oder eisen(III)-hydroxosulfatreichen Mineralen (z.B. Schwertmannit) ähnelt.

Das Restseewasser wurde aus einer Wassertiefe von maximal 1 m gewonnen und für alle Mesokosmen verwendet, um für die Wasserphase vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen. Dies entspräche unter Freilandbedingungen dem Zustand nach einer Vollzirkulation. Die Förderung des Restseewassers in HDPE-Gefäße wurde mit einer Schlauchpumpe durchgeführt. Nach der Probennahme wurde das Wasser gekühlt gelagert.

Als Aufwuchsträger kam Weizenstroh in Form von 3 cm langen Halmen aus ökologischem, pestizidfreiem Anbau zum Einsatz.

Die Substrate waren sowohl Kohlenstoffquellen in Form reiner Laborchemikalien (Fa. Merck) als auch komplexe industrielle Roh- bzw. Nebenprodukte. Die komplexen Kohlenstoffquellen wurden von der Gesellschaft zur Verwaltung der Fermentation Neubrandenburg mbH (*Pfezi*[®]-Granulat), der Altmark-Käseerei Uelzena GmbH (*Molke*), der Diamant-Zucker-Fabriken GmbH & Co. KG Werk Könnern (*Melasse*) und des Zuckerverbandes Magdeburg (*Carbokalk*) zur Verfügung gestellt. Die eingesetzten Stoffmengen des gesamten organischen Kohlenstoffs der Substrate können der Tab. 4-2 entnommen werden. Die Substrate waren mit Ausnahme des *Pfezi*[®]-Granulats und des Carbokalks vollständig wasserlöslich. Für die komplexen Rohprodukte liegen Analysenergebnisse des Instituts für Technologie der Kohlenhydrate - Zuckerinstitut e.V. aus Braunschweig vor, die Informationen über das C/N-Verhältnis, die Gehalte an relevanten Nährstoffen und ausgewählter Kohlenhydrate sowie zahlreicher Fermentationsprodukte liefern (Anhang A-2).

Tab. 4-2 In den Flaschenexperimenten über den Substrateinsatz zugeführte Stoffmenge an TOC

Laborchemikalien				industrielle Rohprodukte			
Substrate	TOC _{Substrat}			Substrate	TOC _{Substrat}		
	[mmol]	[mmol L ⁻¹]	[mol m ⁻²]		[mmol]	[mmol L ⁻¹]	[mol m ⁻²]
Glucose-D-Monohydrat	360	180	28,8	Molke	164	82	13,1
Natriumpyruvat	180	90	14,4	Melasse	194	96	15,5
Natrium-DL-Lactat	180	90	14,4	Carbokalk	108	54	8,64
Ethanol	120	60	9,6	<i>Pfezi</i> [®] -Granulat	936	418	74,9
Natriumacetat	120	60	9,6				

Zusätzlich wurden Referenzexperimente durchgeführt. Sie lieferten die Start- und Endbedingungen in der Wasserphase, ohne daß die Mesokosmen durch Zugabe von Substrat und Aufwuchsträger gestört wurden.

4.3.2 SÄULENEXPERIMENTE

Die Experimente wurden in *offenen* Duran[®]-Säulen (Jenaer Glaswerk GmbH) bei Dunkelheit durchgeführt. Sie haben eine Grundfläche von 706 cm², sind 150 cm hoch und wurden in 20 cm Höhe oberhalb des Säulenbodens über ein Bundflanschsystem zweigeteilt. An jeder Säule befinden sich Probennahmestutzen mit Septen aus teflonbeschichtetem Butylgummi, die auf Säulenhöhen von 30, 45, 60, 90 und 120 cm

oberhalb der Bundflanschverbindung angebracht wurden. Detaillierte Informationen zum Versuchsaufbau können der technischen Zeichnung (Jenaer Glaswerk GmbH) dem Anhang A-7 entnommen werden.

Für die Säulenversuche wurden am 15. Dezember 1997 aus dem Nordbecken des RL-111 in der Umgebung der Enclosureplattform (Abb. 4-2) Sedimente und Seewasser entnommen. Mit dem Birge-Ekman-Bodengreifer wurden Oberflächensedimente aus einer Seetiefe von $7,0 \pm 0,5$ m gewonnen, in einem Faß aus HDPE homogenisiert und kühl aufbewahrt. Das Seewasser wurde mit einer Schlauchpumpe aus einer Tiefe von $6,0 \pm 0,1$ m gewonnen und ebenfalls in Fässern gleichen Materials kühl aufbewahrt. Am 16. Dezember wurden die Säulen im Labor mit $14,8 \pm 0,3$ kg homogenisiertem Frischsediment und $88,0 \pm 0,5$ L Seewasser befüllt. Die Säulen wurden wärmeisoliert und über zwei getrennte externe Thermostatsysteme für drei Wochen auf $10,0 \pm 0,2$ °C temperiert. So konnten sich vergleichbare Startbedingungen in jeder Säule einstellen. Der Start der Experimente erfolgte am 8. Januar 1998 durch Zugabe der Substrate und des Aufwuchsträgers. Über die zwei getrennten Thermostatsysteme wurde eine künstliche Temperaturschichtung ähnlich der eines Sees erzwungen. Vom Säulenboden bis zu einer Höhe von 65 cm wurde eine Temperatur von $10,0 \pm 0,2$ °C, ab einer Höhe von 110 cm bis zu einer Höhe von 140 cm eine Temperatur von $20,0 \pm 0,2$ °C eingestellt (Abb. 4-4).

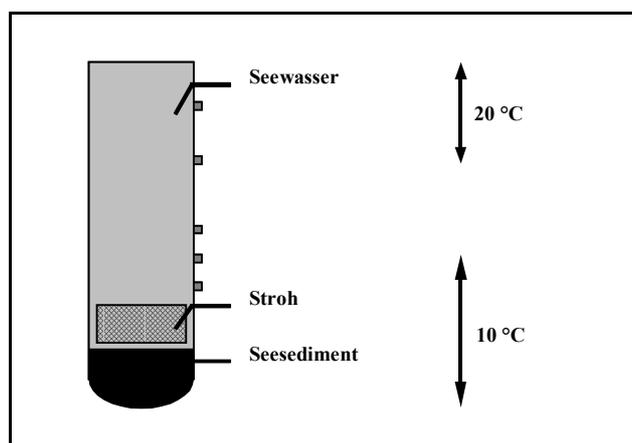


Abb. 4-4 Prinzipieller Aufbau eines Säulenexperiments

Die Zugabe von Aufwuchsträger und Substrat folgt dem Modell des Sanierungsansatzes:

1. Erzeugung eines anoxischen Reaktionsraumes im Hypolimnion des zu sanierenden Sees
2. Vollständige Reduktion des im Reaktionsraum vorhandenen Eisen(III) zu Eisen(II) sowie des Sulfats zu Sulfid

Als Aufwuchsträger kam Weizenstroh zum Einsatz. Die Menge an Weizenstroh wurde ausgehend von den Flaschenversuchen für die Säulenversuche volumenbezogen hochgerechnet. Es wurden 660 g Stroh (entspricht $9,3 \pm 0,5$ kg m⁻²) in Form eines Ringes mit Kontakt zum Sediment befestigt.

Als Substrate wurden Ethanol und Carbokalk ausgewählt. Die eingesetzte Stoffmenge an Substrat (Elektronendonatoren) wurde stöchiometrisch (Gl.2-1) mit den in der Wasserphase vorhandenen Elektronenakzeptoren (Sulfat, Eisen(III)) errechnet. Die Basis der Berechnung bildete die Annahme einer vollständigen Oxidation des Ethanol-Kohlenstoffs zu CO₂ und die vollständige Reduktion des Sulfat-Schwefels zu Sulfid bzw. des Eisen(III) zu Eisen(II). Die hierfür berechnete Stoffmenge an Ethanol-Kohlenstoff wurde für den Carbokalk übernommen, da es für dieses komplexe Substrat nicht möglich ist,

eine mittlere Oxidationszahl für den organischen Kohlenstoff zu bestimmen. Sauerstoff und Nitrat wurden in dieser Rechnung vernachlässigt, da ihr prozentualer Anteil unter 5 % liegt.

Gl. 4-1

$$c_{\text{eq}} = \frac{c}{M} e^-$$

c_{eq} Äquivalentkonzentration [mol(eq) L⁻¹]

c Massekonzentration [g L⁻¹]

M molare Masse [g mol⁻¹]

e^- Redoxäquivalente [entspricht den ausgetauschten Elektronen]

Für die vollständige Reduktion von einem Mol Sulfat und einem Mol Eisen werden von beiden Elektronenakzeptoren insgesamt 9 Elektronen aufgenommen. Dem gegenüber werden bei der vollständigen Oxidation von einem Mol Ethanol als Elektronendonator 12 Elektronen abgegeben. Bei mittleren Stoffmengenkonzentrationen von 2,68 mmol L⁻¹ (150 mg L⁻¹) für Eisen(III) und 15,6 mmol L⁻¹ (1500 mg L⁻¹) für Sulfat befindet sich eine Äquivalentkonzentration von 128 mmol(eq) L⁻¹ beider Elektronenakzeptoren in der Wasserphase. Aus dieser Äquivalentkonzentration ergibt sich eine benötigte Ethanolkonzentration von 10,7 mmol L⁻¹, entsprechend 21,4 mmol L⁻¹ TOC.

In den Säulenversuchen wurde der organische Kohlenstoff mit einer Stoffmengenkonzentration von 24 mmol L⁻¹ leicht überdosiert und mit 2,4 mmol L⁻¹ stark unterdosiert eingesetzt. Im Vergleich zu den Flaschenversuchen ergab dies ein Downscaling um den Faktor 2,5 bzw. 25.

Tab. 4-3 Versuchsplan der Säulenexperimente

Säule	Aufwuchsträger	Substrat	TOC _{Substrat}		
			[mmol]	[mmol L ⁻¹] [*]	[mol m ⁻²]
<i>R</i>	-	-	-	-	-
<i>S</i>	Stroh	-	-	-	-
<i>E</i>	-	Ethanol	528	24	7,48
<i>SE</i>	Stroh	Ethanol	528	24	7,48
<i>Se</i>	Stroh	Ethanol	52,8	2,4	0,748
<i>C1, C2, C3</i>	-	Carbokalk	528	24	7,48
<i>SC</i>	Stroh	Carbokalk	528	24	7,48
<i>Sc</i>	Stroh	Carbokalk	52,8	2,4	0,748

^{*} für 22 Liter sedimentnahes Wasservolumen

Der erforderliche Substratkohlenstoff wird, dem Sanierungskonzept folgend, im Tiefenwasser benötigt. Für die Säulenversuche wurde die Stoffmenge an Substratkohlenstoff für einen sedimentnahen Reaktionsraum von 22 L berechnet. Diese 22 L entsprechen angenähert einem Viertel der Wassersäule, in denen über den Versuchszeitraum mit dem externen Thermostatensystem konstante 10 °C eingestellt wurden (Anhang A-5). Bezogen auf das gesamte Wasservolumen der Laborsäule entspricht dieses Volumen verhältnismäßig der im Freiland erhofften anoxischen Zone. Es wurden 528 sowie 52,8 mmol an gesamten organischen Kohlenstoff für das Substrat Ethanol über dem Sediment eingeleitet sowie für das Substrat Carbokalk auf das Sediment eingestreut. Dies entspricht bei vollständiger Lösung und Mischung in dem sedimentnahen Reaktionsraum

von 22 L einer Startkonzentration von 24 sowie $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$ TOC. Pro Quadratmeter Flächeneinheit wurde organischer Kohlenstoff in Höhe von 7,48 bzw. 0,748 mol eingesetzt.

Es ergaben sich 10 Säulenversuche, deren Varianten in der Tab. 4-3 aufgeführt sind. Die Säule *R* stellt den unbehandelten Referenzversuch dar. Mit dem Substrat Carbokalk wurden drei Parallelversuche durchgeführt, um die Streuung der Ergebnisse innerhalb eines Versuches abschätzen zu können.

4.3.3 ENCLOSUREEXPERIMENTE

Die Enclosureexperimente stellen die Weiterführung der Säulenexperimente unter Freilandbedingungen dar. Ein Enclosure ist eine durch eine Folie vom Freigewässer abgegrenzte Wassersäule. Diese Wassersäule reichte vom Sediment bis zur Wasseroberfläche. Unter idealen Bedingungen findet kein Stoffaustausch mit dem Freiwasser statt. Im Nordbecken des RL-111 (Abb. 4-2) wurde im November 1997 eine Plattform fertiggestellt, die es ermöglichte, Enclosures in den See einzusetzen. Die Enclosures bestehen aus HDPE-Deponiefolie und sind am unteren Ende mit einem Edelstahlrahmen beschwert, so daß sie bis ins Sediment einsinken (Abb. 4-5). Die HDPE-Deponiefolie schließt einen Stoffaustausch einschließlich Sauerstoff mit dem umgebenden Freiwasser aus.



Abb. 4-5 Vorbereitungen zum Ausbringen eines Enclosures in den Tagebaurestsee RL-111

Es wurden Experimente in drei Enclosures durchgeführt. Enclosure *R* diente als Referenzobjekt. Enclosure *S* wurde nur mit dem Aufwuchsträger *Stroh* und Enclosure *SC* mit *Stroh und Carbokalk* beaufschlagt. Die eingesetzten Mengen an Carbokalk und Stroh ergaben sich aus den Ergebnissen der Säulenexperimente. Die Enclosures haben eine Kantenlänge von $2,3 \times 1,8 \text{ m}$. Die mittleren Wassertiefen wurden mit dem Drucksensor einer Multiparametersonde bestimmt (Tab. 4-4).

Tab. 4-4 Tiefe, Fläche, Volumen sowie Substrate und Aufwuchsträger der 3 Enclosures

Enclosure	Substrat	Tiefe [m]	Fläche [m ²]	Volumen [m ³]	TOC _{Substrat}	
					[mol]	[mol m ⁻²]
<i>R</i>	-	6,44	4,14	26,7	-	-
<i>S</i>	Stroh	6,44	4,14	26,7	-	-
<i>SC</i>	Stroh+Carbokalk	6,40	4,14	26,5	14,4	3,48

In die Enclosures *S* und *SC* wurden in der Sommerstagnationsphase 1998 insgesamt 35 kg Stroh (entspricht $8,5 \pm 0,5 \text{ kg m}^{-2}$) eingebracht. Es wurde in 5 Netzen mit einer Abmessung von $50 \times 50 \text{ cm}$ bzw. 3 Netzen mit der Abmessung $50 \times 50 \times 50 \text{ cm}$ abgepackt. Die Abpackungen entsprachen jeweils einem Strohwicht von

1 bzw. 30 kg. Alle Netze waren aus grobmaschigem HDPE-Gewebe gefertigt. Mit den Netzen sollte eine höhere Packungsdichte des Strohs erhalten werden, die die Entwicklung eines Mikromilieus innerhalb der Strohballen ermöglicht. Die Dimensionierung von fünf Abpackungen mit einem Gewicht von jeweils 1 kg erfolgte hinsichtlich einer erleichterten Probennahme. Die Strohballen wurden mit Stahlgewichten oder mit mit Steinen gefüllten HDPE-Flaschen gleichmäßig auf dem Sediment fixiert.

Die Beaufschlagung des Enclosures SC mit Carbokalk erfolgte ebenfalls in der Sommerstagnationsphase 1998. Die eingebrachte Menge an Carbokalk betrug 8,05 kg. Der Carbokalk wurde in einem Eimer mit Restseewasser aus dem Enclosure aufgeschlämmt. Anschließend wurde diese Suspension über einen Kunststoffschlauch (Durchmesser = 4 cm), auf die Sedimentoberfläche verteilt. Durch Bewegen des Schlauches wurde versucht, eine möglichst gleichmäßige Verteilung auf dem Seegrund des Enclosures zu erreichen.

4.4 PROBENNAHME UND ANALYTIK

4.4.1 WASSERPHASE

Aus den Versuchsflaschen erfolgte die Probennahme unter anoxischen Bedingungen in mit Argon gespülten Globebags. Die Wasserproben wurden mit HDPE-Einmalspritzen und PTFE-Schläuchen entnommen.

Aus den Versuchssäulen wurde Probenmaterial über seitlich an den Säulen befindliche Probennahmestutzen in Wassertiefen von 10, 60 und 90 cm sowie optional 30, 45 und 110 cm ab Wasseroberfläche entnommen. Die Probennahmestutzen waren mit teflonbeschichteten Butylgummi-Septen verschlossen. Für die Probennahme wurde mit HDPE-Einmalspritzen, die mit einer Edelstahlkanüle (Länge = 20 cm, Durchmesser = 1,5 mm) ausgerüstet waren, durch die Septen gestochen und eine Wasserprobe entnommen.

Aus den Enclosures sowie dem RL-111 erfolgte die Probennahme mit einem modifizierten 5L-Friedinger-Schöpfer (Limnos) an der Wasseroberfläche sowie in 4 bzw. 6 m Wassertiefe.

In den Flaschen- und Säulenversuchen wurden der pH-Wert mit einer Feststoffeinstabmeßkette (Consort, Refex-2001), die freie Sauerstoffkonzentration mit einer galvanischen Elektrode (Consort, S214T), die elektrische Leitfähigkeit mit einer 2-poligen Elektrode (Consort, S213B) und die Schwefelwasserstoffkonzentration mit einem amperometrischen Mikrosensor (AMT) gemessen. Das Redoxpotential wurde mit einer Feststoffeinstabmeßkette (Consort, Refex-2002) gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode ermittelt und auf Normzustand für pH 7 und Standardwasserstoffelektrode umgerechnet. Die Vertikalauflösung der Tiefenprofile in den Säulenversuchen betrug 10 cm ab Wasseroberfläche.

In den Enclosures und im RL-111 wurden Vertikalprofile von Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Sauerstoffkonzentration, elektrischer Leitfähigkeit und Algenchlorophyll-Fluoreszenz (680 nm) mit einer Multiparametersonde (IDRONAUT) in einer Vertikalauflösung von 10 cm gemessen. Parallel konnte in gleicher Vertikalauflösung mit einer zweiten Multiparametersonde (ADM) zusätzlich die Schwefelwasserstoffkonzentration gemessen werden. Diese Sonde ist für die Messung der Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffkonzentration mit amperometrischen Mikrosensoren ausgestattet (AMT), die im Gegensatz zu herkömmlichen Elektroden sehr kleine Ansprechzeiten besitzen und zehrungsfrei arbeiten.

Die Wasserproben, in denen die Parameter $K_{S4,3}$, $K_{B8,2}$, TIC, DOC, TOC, TP, SRP, Nitrit, Nitrat, Ammonium Sulfat, Eisen(II), Gesamteisen, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn von Interesse waren, wurden

in Glas- bzw. HDPE-Gefäße überführt, je nach Methode stabilisiert, kühl gelagert und innerhalb von 24 Stunden der Analyse zugeführt. Für die Filtration von Wasserproben wurden mit bidestilliertem Wasser (Temperatur: 60 °C) vorbehandelte Celluloseacetat-Membranfilter der Porenweite 0,45 µm (Schleicher & Schüll) verwendet.

Die Säurekapazität ($K_{S4,3}$) und die Basenkapazität ($K_{B8,2}$) wurden nach den Deutschen Einheitsverfahren DIN 38409/H7 volumetrisch unter oxischen Bedingungen bestimmt. Sowohl die Säurekapazität als auch die Basenkapazität entspricht speziell für Proben aus anoxischem Milieu mit hohem Eisen(II)-, Mangan(II)- und Schwefelwasserstoffgehalten nicht den Verhältnissen *in situ*. Es wird in dieser Arbeit für die ermittelte Säurekapazität ($K_{S4,3}$) ein in der Literatur üblicher Begriff, das Neutralisationspotential (NP), verwendet (Evangelou 1995). Für die Basenkapazität ($K_{B8,2}$) wird der Begriff Aziditätspotential (AP) gewählt und dem Neutralisationspotential (NP) gegenübergestellt.

Der Gesamtkohlenstoff (TC) und der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) wurde im unfiltrierten sowie der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) im filtrierten Probenmaterial bestimmt. In einem Aliquot wurde der TC katalytisch bei 850 °C an Platinwolle in CO₂ überführt. Ein zweites Aliquot wurde mit einer 25 %-igen H₂SO₄ versetzt und der TIC im Sauerstoffgasstrom ausgetrieben. Der TOC wurde anschließend analog zum TC bestimmt (DIN 38409 Teil 3). Die Bestimmung von TC und TOC erfolgte nach infrarotspektrometrischer Detektion des CO₂ über die Kalibrierung mit externen wässrigen Hydrogencarbonat/Phthalsäure-Mischstandards. Die DOC-Bestimmung erfolgte analog dem Ablauf der TOC-Bestimmung. Es wurde mit dem C-Analyser Dima-TOC-100 (Dimatec) gearbeitet.

Der gelöste reaktive Phosphor (SRP) wurde in der filtrierten, der Gesamt-Phosphor (TP) in der unfiltrierten Probe durch Einstellen eines pH-Wertes zwischen 2,4 und 2,6 mit 25 %-iger H₂SO₄ stabilisiert. Die Bestimmung von SRP erfolgte photometrisch in einem kontinuierlichen Fließverfahren (CFA) nach der Kalibrierung mit externen wässrigen ortho-Phosphatstandards. SRP wurde mit Ammoniummolybdat als Farbreagenz bei einer Wellenlänge von 880 nm detektiert (EN 1189). TP wurde nach einem oxidativen Aufschluß mit Ascorbinsäure und Peroxodisulfat nach den Deutschen Einheitsverfahren (DIN 38405) als Phosphat-P gemessen. Die Bestimmung erfolgte nach Filtration des Aufschlusses analog dem Ablauf der SRP-Bestimmung. Gearbeitet wurde mit dem San^{plus}-System (Skalar Analytical), das mit 5 cm Durchflußküvetten und einem Mehrkanalphotometer ausgerüstet war.

Ammonium, Nitrit und Nitrat wurden in der unfiltrierten Wasserprobe mit einer wässrigen 1 %-igen HgCl₂-Lösung bzw. in der filtrierten Wasserprobe mit HCl (pH = 2,4 - 2,6) stabilisiert. Alle Parameter wurden in einem kontinuierlichen Fließverfahren (CFA) nach Kalibrierung mit den jeweiligen externen wässrigen Standards photometrisch bestimmt. Ammonium reagiert mit Natriumdichloroisocyanat und Natriumsalicylat zu 5-Aminosalicylat. Nach anschließender oxidativer Kupplung mit Natriumnitroprussid erfolgte die Detektion bei einer Wellenlänge von 660 nm (DIN 38406 Teil 23). Nitrit wurde nach Diazotierung mit Sulfanilamid und anschließender Azokupplung mit α -Naphthylendiamindihydrochlorid bei einer Wellenlänge von 540 nm gemessen (EN 26777). Nitrat wurde an einem Cd-Katalysator in Nitrit überführt und als solches gemessen. Gearbeitet wurde mit dem San^{plus}-System (Skalar Analytical), das mit 5 cm Durchflußküvetten und einem Mehrkanalphotometer ausgerüstet war.

Für die Bestimmung des Sulfats wurde in der filtrierten Probe nach Einstellen eines pH-Wertes zwischen 2,4 und 2,6 durch Begasung mit Inertgas der störende Schwefelwasserstoff entfernt. Die Bestimmung erfolgte mittels Ionenchromatographie (ICA-5000 System, GAT-Analysentechnik) nach Kalibrierung mit

externe wässrige Sulfat-Standards (EN ISO 10304-1). Das System benutzt die Säulentechnik und verwendet die Ionenaustauschchromatographie als Trennverfahren.

Für die Bestimmung des gelösten Sulfids wurde die Probe in 2 ml HDPE-Zentrifugengefäße (Eppendorf) überführt und luftdicht verschlossen. Danach wurden die Schwebstoffe bei 3800 U min^{-1} abzentrifugiert und im Überstand das Sulfid photometrisch in einer 1 cm Halbmikroküvette mit der Methylenblau-Methode (Cline 1969) nach vorheriger Kalibrierung mit externen wässrigen Sulfid-Standards (1 cm Halbmikroküvette) bei einer Wellenlänge von 665 nm detektiert. Es wurden 1 cm-Halbmikroküvetten und das Einkanalspektrometer DU-600 (Beckmann) verwendet.

Das gelöste Eisen(II) wurde für die Flaschen- und Enclosureversuche im filtrierten Probenmaterial mit 25 %-iger H_2SO_4 bei einem pH-Wert zwischen 2,4 und 2,6 stabilisiert. Die Bestimmung von Eisen(II) erfolgte photometrisch in einem kontinuierlichen Fließverfahren (CFA) nach externer Kalibrierung gegen wässrige Eisen(II)-Standards (Herzprung et al. 1998). Die Detektion von Eisen(II) erfolgte mit o-Phenanthrolin als Farbreagenz bei einer Wellenlänge von 512 nm. Gearbeitet wurde mit dem San^{plus}-System (Skalar Analytical), das mit 5 cm Durchflußküvetten und einem Mehrkanalphotometer ausgerüstet war.

Die Bestimmung von Eisen(II) in den Säulenversuchen erfolgte im filtrierten Probenmaterial im salzsauren Milieu ($\text{pH} > 4$) diskontinuierlich in einer 1 cm-Halbmikroküvette nach externer Kalibrierung gegen wässrige Eisen(II)-Standards. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 562 nm mit Ferrozin als Farbreagenz (Stookey 1970). Es wurde mit dem Einkanalspektrometer DU-600 (Beckmann) gearbeitet.

Die Gesamtkonzentrationen an Fe, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn wurden im filtrierten Probenmaterial in einer 0,1 %-igen HNO_3 stabilisiert. Die Bestimmung erfolgte mit dem Massenspektrometer (MS) und dem Atomemissionsspektrometer (AES). Beide Methoden verfügen über ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) als Anregungsquelle. Gearbeitet wurde mit dem ICP-MS Elan 5000 (Perkin Elmer/Sciex) und dem ICP-AES Optima 3000 (Perkin Elmer). Für beide Geräte erfolgte eine Kalibrierung mit externen wässrigen Multielementstandards.

4.4.2 PORENWASSER

Das Porenwasser wurde durch Zentrifugation einer Sedimentprobe bei 3800 U min^{-1} gewonnen und anschließend durch Celluloseacetat-Membranfilter der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ (Schleicher & Schüll) filtriert. Die Filtrate wurden entsprechend des Arbeitsbereiches der jeweiligen Bestimmungsmethode verdünnt und stabilisiert. In den Filtraten wurden die Parameter DOC, SRP, Nitrit, Nitrat, Ammonium, Sulfat, Eisen(II), Fe-G, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn bestimmt. Die Bestimmungsmethoden sind denen der Wasserphase analog.

Zusätzlich wurde nach Zentrifugation des Porenwassers ein Aliquot des Überstandes direkt mit dem C-Analyser Dima-TOC-100 (Dimatec) bestimmt. Der TIC wurde katalytisch bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ an Al_2O_3 in CO_2 überführt. Die Menge an CO_2 wurde über eine Kalibrierung mit externen wässrigen Hydrogencarbonat-Standards bestimmt.

4.4.3 SEDIMENTPHASE

Nach Beendigung der Säulenexperimente wurde im Anschluß an die Probennahme in der Wasserphase das restliche Wasser verworfen und der obere Teil der Säule abgebaut. Danach konnten drei Sedimentkerne (Länge = 20 cm, Durchmesser = 9 cm) im Säulenboden gestochen werden. Alle weiteren Arbeiten an den Sedimentkernen erfolgten in einer Anaerobierbox unter Argonatmosphäre. Hierfür wurden die Sedimentkerne in 2,5 cm-Abschnitte eingeteilt. Diese Sedimentschichten wurden homogenisiert und aliquotiert. Ein Kern wurde für die Porenwassergewinnung und die Analyse der Sedimentphase (ausschließlich der Schwefelspezies) vorbereitet. Zwei Kerne wurden sofort für die Schwefelfraktionierung in flüssigem Stickstoff eingelagert.

Im November und Dezember 1999 sowie im Februar 2000 wurden in der Mitte der Enclosures mit einem modifizierten Kajak-Sedimentstecher (UWITEC) zwei Sedimentkerne störungsfrei ohne Strohablage gewonnen. Die Sedimentkerne wurden unter Inertgasatmosphäre mit einem Sedimentschneider bis in einer Tiefe von 5 cm in 1 cm-Schichten und ab einer Tiefe von 5 bis 20 cm in 2,5 cm-Schichten geteilt. Die Sedimentkerne wurden analog den Säulenversuchen weiterverarbeitet.

Im frischen Sedimentkern wurden in den einzelnen Sedimentschichten der pH-Wert und das Redoxpotential mit Feststoffeinstabmeßketten (Consort, Refex-2001, -2002) gemessen.

Die Bestimmung der Trockenmasse (T) erfolgte nach 24-stündiger Trocknung bei 105 °C. Die Ermittlung der Sedimentdichte (Δ) erfolgte durch Wägung eines definierten Sedimentvolumens.

Aus dem trockenen homogenisierten Sediment wurden in einem Aliquot die Gesamtgehalte an Kohlenstoff (TC), Stickstoff (TN) und Schwefel (TS) nach Veraschen und anschließender Detektion mittels WLD bestimmt. In einem zweiten Aliquot wurde der organische Kohlenstoff (TOC) bestimmt. Hierfür wurde zuvor der anorganische Kohlenstoff durch Behandeln der Probe mit 30 %-iger HCl ausgetrieben. Gearbeitet wurde mit dem Elementaranalysator vario-EL (elementar). Es erfolgte eine externe Kalibrierung gegen Feststoffstandards.

Der Gehalt des gesamten organischen Schwefels im Sediment (TOS) wurde aus dem Gehalt des sedimentären organischen Kohlenstoffs (TOC) berechnet. Grundlage hierfür sind die Schwefelgehalte von aquatischer Biomasse und der Braunkohle des Abbaugbietes Koyné-Plessa (Peine 1998). Der mittlere Gehalt des organischen Schwefels beträgt ca. 1 % des organischen Kohlenstoffs.

AVS (acid volatile sulfide; H₂S und Monosulfidschwefel), CRS (chrome reducible sulfur; Pyritschwefel) und elementarer Schwefel wurden aus dem Frischsediment, das unter flüssigem Stickstoff gelagert wurde, im anoxischen Milieu extrahiert. Es wurde ein Extraktionsverfahren in Anlehnung an Canfield 1989, Fossing & Jørgensen 1989, Hsieh & Yang 1989 angewendet. Für die Extraktion wurden je nach Gehalt an reduzierten Schwefelverbindungen 5 bis 10 g Frischsediment eingewogen. Der AVS wurde im ersten Schritt mit 7,5 ml 1 M HCl für eine Zeitdauer von 4 Stunden bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Im zweiten Schritt wurde der CRS bei Raumtemperatur in einer 4-stündigen Extraktion in einem Gemisch von 7,5 ml 12 M Salzsäure und 7,5 ml 2 M Chrom(II)-chloridlösung in 1 M HCl aufgeschlossen. Im dritten Schritt wurde der elementare Schwefel durch Zugabe von weiteren 7,5 ml 2 M Chrom(II)-chloridlösung in 1 M HCl und 7,5 ml DMF 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 °C extrahiert. In allen drei Extraktionsschritten reagiert die entsprechende Schwefelfraktion zu Sulfid und konnte unter stark sauren Bedingungen als Schwefelwasserstoff in einem Inertgasstrom aus dem Extrakt ausgetrieben und in einer für jeden

Extraktionsschritt separaten Gasfalle aufgefangen werden. In der Gasfalle befand sich ein basischer Puffer (SAOB, sulfur antioxidant buffer) bestehend aus 2 M NaOH, 0,18 M Ascorbinsäure und 0,2 M EDTA (Cornwell & Morse 1987). Es erfolgt die Umwandlung vom Schwefelwasserstoff zum Sulfid, das gegen Oxidation durch Sauerstoff sowie Komplexbildung mit Spurenelementen geschützt wird. Die Detektion des Sulfids erfolgte an der Statischen Quecksilbertropfelektrode (SDME, Kapillardurchmesser: 50µm) mit der Differentiellen Pulspolarographie (Wallmann et al. 1993). Gearbeitet wurde mit dem Polarographiestand MDE 150 in Verbindung mit dem Steuersystem Trace Lab® (Radiometer-Tacussell). Die Bestimmung erfolgte bei einer Temperatur von 25 °C über eine Kalibrierung mit externen wässrigen Sulfidstandards der exakt gleichen Matrix. Die Sulfidstandardlösungen wurden aus einer basischen 0,01 mol L⁻¹ Sulfidstammlösung durch Verdünnen in SAOB erhalten. Der Faktor der Sulfidstammlösung wurde iodometrisch bestimmt.

Das reaktive Eisen(II) und reaktive Gesamteisen wurde im Frischsediment nach Lovley & Phillips 1998 bestimmt. Als reaktives Eisen bezeichnet man in der marinen Geochemie traditionell die Fraktion, welche schnell mit Schwefelwasserstoff reagiert und Eisensulfid und Pyrit bildet (Berner 1970, Canfield 1989, Canfield et al. 1992). Um diese Fraktion, die aus schwach kristallinen Eisen(III)-verbindungen besteht, bestimmen zu können, werden in der Literatur zahlreiche Extraktionsverfahren mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln beschrieben (Kostka & Luther III 1994, Wallmann et al. 1993). In dieser Arbeit wird eine zweistufige Extraktion verwendet, mit der neben dem reaktiven Gesamteisen auch reaktives Eisen(II) (z.B. FeS, FeCO₃, Fe₃(PO₄)₂) bestimmt werden (Lovley & Phillips 1998). Die Differenz aus beiden Parametern ergibt das oben definierte reaktive Eisen, das nach dem von Lovley & Phillips beschriebenen Essay ein Äquivalent zu mikrobiell verfügbaren Eisen(III)-verbindungen darstellt. Für die Extraktion des reaktiven Eisen(II) wurde eine Unterprobe mit einer wässrigen 0,5 mol L⁻¹ HCl versetzt. Die Extraktion des reaktiven Gesamteisens erfolgte in einer zweiten Unterprobe mit einer Lösung aus 0,25 mol L⁻¹ HCl und 0,25 mol L⁻¹ Hydroxylammoniumchlorid. Die Extraktionen verliefen bei Raumtemperatur und Dunkelheit über 2 Stunden. Nach der Extraktion wurde das Sediment abzentrifugiert. Die Bestimmung von Eisen(II) im Überstand erfolgte photometrisch mit Ferrozin als Farbreagenz im salzsauren Milieu (pH > 4) (Stookey 1970).

Die Bestimmung der Gesamtgehalte an Fe, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn wurden in einer dritten Unterprobe des trockenen homogenisierten Sediments durchgeführt. 300 mg Sediment wurden mit Königswasser bei einem Maximaldruck von 25 bar und einer Maximaltemperatur von 180 °C in der Mikrowelle Mars5 (CEM) aufgeschlossen. Die Aufschlußlösungen wurden anschließend auf ein Volumen von 50 ml mit bidestilliertem Wasser verdünnt. In den verdünnten Aufschlußlösungen erfolgte die Bestimmung der Elementkonzentrationen mit ICP-MS und ICP-AES über eine Kalibrierung mit externen wässrigen Multielementstandards.

4.4.4 STROH UND CARBOKALK

Das Stroh mit und ohne adsorptiv gebundenen Ausfällungen wurde 24 Stunden bei 80 °C getrocknet. Zur Doppelbestimmung der Elemente Fe, S, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn wurden 50 oder 100 mg getrocknetes Stroh dem Druckaufschluß in der Mikrowelle Mars5 (CEM) zugeführt. Mit einem Reaktionsgemisch, bestehend aus 4 ml 65 %-iger HNO₃ (s.b.) und 2 ml 30 %-iger H₂O₂ (s.p.), konnten die

Proben bei einem Maximaldruck von 9,5 bar und einer Maximaltemperatur von 180 °C rückstandsfrei in Lösung überführt werden.

Für den Carbokalk wurde die Bestimmung der Gesamtgehalte an Fe, S, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn am trockenen homogenisierten Probenmaterial durchgeführt. 300 mg wurden mit Königswasser bei einem Maximaldruck von 25 bar und einer Maximaltemperatur von 180 °C in der Mikrowelle Mars5 (CEM) aufgeschlossen.

Sowohl im Fall von Stroh als auch für Carbokalk wurden die Aufschlußlösungen mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 50 ml verdünnt. In den klaren verdünnten Aufschlußlösungen wurden die Elementkonzentrationen mit der ICP-MS sowie der ICP-AES über eine Kalibrierung mit externen wässrigen Multielementstandards bestimmt.

Die Ausfällungen an den Wänden der Versuchssäulen wurden von repräsentativen und ausgemessenen Flächen durch vorsichtiges abkratzen mit einem Skalpell gewonnen. Das gesamte Probenmaterial einer definierten Fläche wurde für die Bestimmung der Gesamtgehalte an Fe, S, Ca, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu und Zn analog dem für Carbokalk beschriebenen Analysenverfahren unterzogen.

4.4.5 STATISTISCHE BETRACHTUNGEN UND CHEMISCHE GLEICHGEWICHTSMODELLIERUNG

Bei Versuchswiederholung wurde als Lagemaß der Mittelwert und als Streuungsmaß die Standardabweichung gewählt. In Bezug auf die Meßwertverteilungen reagieren beide Maße am empfindlichsten auf die beobachteten Meßwerte und beziehen bei dem dieser Arbeit zu Grunde liegenden geringen Stichprobenumfang ($n = 2 \dots 5$) alle verfügbaren Angaben mit ein. Dies wäre im Fall von Median bzw. Modus und Quartilsabstand bzw. Variationsbreite nicht der Fall. Sowohl der Mittelwert als auch die Standardabweichung sind der wesentliche Bestandteil der gebräuchlichsten statistischen Auswerteverfahren und eine gute Hilfe beim Schließen von der Stichprobe auf die Gesamtheit (Doerffel 1990, Weber 1972).

Unter der Voraussetzung normalverteilter Ergebnisse aus den Flaschen- und Säulenversuchen wurde das Verlässlichkeitsniveau der statistischen Inferenz über das Konfidenzintervall eines ausgewählten Versuches berechnet. In den Flaschenversuchen wurde dafür der Versuch mit Stroh (S) in Kombination mit Sediment 10,2 und in den Säulenversuchen der Versuch mit Carbokalk (C) ausgewählt. Die Irrtumswahrscheinlichkeit wurde mit $\alpha = 0,05$ festgelegt. Die berechneten Konfidenzintervalle für eine wiederholte Probennahme sowie ein wiederholtes Experiment können in Abhängigkeit vom bestimmten Parameter und der Matrix dem Anhang A-3 entnommen werden.

Die Qualität der Meßwerte, die für die unterschiedlichen Matrizes (Wasser, Pflanzenmaterial, Sediment) mit unterschiedlichen Analysenverfahren (Verbundverfahren, Direktverfahren) erhoben wurden, konnten mit unterschiedlichen zertifizierten Standardreferenzmaterialien bzw. Standardmaterialien verifiziert werden (Anhang A-3).

Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Bestimmungsmethoden wurden nach DIN 32645 bestimmt (Anhang A-3).

Die Verteilung aquatischer Spezies in der wässrigen Phase wurde mit dem geochemischen Gleichgewichtsmodell GEOCHEM errechnet (Sposito & Mattigod 1979).

5 LABORSTUDIE A – FLASCHENEXPERIMENTE

5.1 ERGEBNISSE

5.1.1 AUSGANGSSITUATION

Nach dem Befüllen der Versuchsflaschen mit gekühltem Sediment und Seewasser wurde nach einer Equilibrierphase von 2 Tagen, in der sich das aufgewirbelte Sediment absetzen und die Versuchstemperatur von 21 ± 2 °C einstellen konnten, das Referenzsystem wasserchemisch untersucht. Die Zusammensetzung der wässrigen Phase war sowohl bei Einsatz unterschiedlicher Sedimenttypen als auch zwischen den Parallelansätzen relativ konstant, so daß eine vergleichbare Ausgangssituation in der Wasserphase aller Versuche postuliert wurde (Tab. 5-1).

Tab. 5-1 Charakteristik der wässrigen Phase der Referenzsysteme zu Versuchsbeginn bei Verwendung von Sediment 10,2 und 7,0^{*)}; I, II: Parallelversuche

Parameter	Dimension	Sediment			
		10,2		7,0	
		I	II	I	II
TIC	mmol L ⁻¹	0,31	0,20	0,10	0,13
TOC	"	0,23	0,16	-	0,10
NH ₄ ⁺	"	0,28	0,27	0,23	0,25
NO ₂ ⁻	µmol L ⁻¹	0,50	1,00	0,25	0,25
NO ₃ ⁻	"	25,8	27,5	20,0	23,3
SRP	"	0,32	0,48	0,23	0,25
TP	"	0,84	0,55	0,90	1,20
SO ₄ ²⁻	mmol L ⁻¹	11,9	12,0	13,8	11,5
Fe(II)	"	1,09	0,63	-	0,056
Fe-G	"	3,55	3,21	2,60	2,06
Ca	"	5,39	6,09	6,21	5,79
Mg	"	0,97	1,31	1,34	1,27
Al	"	1,46	1,46	1,67	1,48
Mn	µmol L ⁻¹	54,2	60,1	62,0	57,7
Co	"	1,32	1,77	1,21	1,93
Ni	"	2,55	2,44	2,30	2,67
Cu	"	0,091	0,15	0,068	0,14
Zn	"	15,8	17,1	16,7	17,0
AP	mmol L ⁻¹	14	15,3	20,9	16
pH		2,8	2,8	2,5	2,5
E _h	mV	453	460	488	517
K _(25°C, RL-111)	mS cm ⁻¹	2,53	2,42	3,42	2,91
O ₂	mg L ⁻¹	4,8	5,2	5,9	5,6

^{*)} Sediment 10,2 bzw. 7,0 bedeutet: das Sediment wurde aus einer Tiefe von 10,2 Meter bzw. 7,0 Meter entnommen (gemessen von der Wasseroberfläche aus).

Die Wasserphase in Kontakt mit dem Sediment 7,0 wies mit einem mittleren pH-Wert von 2,5 einen um 0,3 Einheiten erniedrigten Wert gegenüber dem Versuch mit dem Sediment 10,2 auf. Für den Versuch mit Sediment 7,0 waren im Mittel die elektrische Leitfähigkeit erhöht und die Eisengesamtkonzentration um rund 50 % erniedrigt.

5.1.2 PH-WERT UND REDOXPOTENTIAL

Nach 8 Wochen entwickelte sich in den behandelten Ansätzen ein Milieu, das im Vergleich zu den unbehandelten Referenzsystemen einen Anstieg der pH-Werte und ein Absinken der Redoxpotentiale zur Folge hatte (Tab. 5-2, Tab. 5-3). In allen Versuchsansätzen wurden nahezu sauerstofffreie Verhältnisse erreicht.

Im unbehandelten Referenzsystem bei Verwendung des Sediments 7,0 erniedrigte sich der pH-Wert beider Parallelversuche im Mittel um 0,15 pH-Einheiten gegenüber dem Versuchsanfang. Für das Sediment 10,2 konnte im Mittel beider Parallelversuche ein leichter Anstieg um 0,05 pH- Einheiten registriert werden.

Tab. 5-2 pH-Wert und Redoxpotential (E_h)^{*)} in der wässrigen Phase nach 8 Wochen im Referenzsystem und bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einem von 5 zusätzlichen Reinstsubstraten und den Sedimenten 7,0 und 10,2; I, II: Parallelversuche

Experiment	Sediment	pH		E_h [mV]	
		I	II	I	II
Referenz	10,2	3,0	2,7	378	446
	7,0	2,3	2,4	547	506
Stroh	10,2	5,5	5,3	-79	-72
	7,0	4,7	4,5	-138	-140
Stroh+Glucose	10,2	4,5	4,5	-55	-12
	7,0	3,9	4,3	-369	-274
Stroh+Pyruvat	10,2	6,0	6,1	-222	-132
	7,0	5,5	5,1	-159	-54
Stroh+Lactat	10,2	6,0	6,0	-213	-112
	7,0	3,8	3,8	311	272
Stroh+Acetat	10,2	6,2	6,3	-164	-108
	7,0	4,3	4,4	-369	-366
Stroh+Ethanol	10,2	5,0	5,0	-165	-92
	7,0	5,6	5,8	-115	-98

^{*)} E_h -Bedingungen: bezogen auf pH-Wert = 7 und die Standardwasserstoffelektrode

Die Versuche, in denen reine Kohlenstoffquellen eingesetzt wurden, zeigten unter Berücksichtigung von zwei Ausnahmen unabhängig vom verwendeten Sedimenttyp eine Erhöhung des pH auf Werte größer bzw. gleich 4,3 (Tab. 5-2). Die Ausnahmen sind in der Versuchsreihe bei Verwendung des Sediments 7,0 zu finden. Infolge des Einsatzes von Stroh und Glucose erhöhte sich im Parallelversuch I der pH-Wert auf 3,9. Bei Einsatz von Stroh und Lactat wurde in beiden Parallelversuchen ein pH-Wert von 3,8 gemessen. Generell

wurden im Vergleich der zwei Sedimenttypen mit einer Ausnahme (Kombination: Ethanol+Stroh) die höheren pH-Werte bei Verwendung des Sediments 10,2 registriert. Maximale pH-Werte über 6 stellten sich mit diesem Sedimenttyp bei Verwendung der Substrate Pyruvat, Lactat und Acetat in Kombination mit Stroh ein.

Das Redoxpotential erniedrigte sich während der Versuche gegenüber der Referenz mit einer Ausnahme auf Werte kleiner 0 mV. Bei Kombination von Lactat und Stroh unter Verwendung von Sediment 7,0 folgte das Redoxpotential (E_h ca. 292 mV) diesem Trend nicht. Verglichen mit allen anderen substrat- und aufwuchsträgerbeaufschlagten Versuchen wurde bei einem pH-Wert von 3,8 zu Versuchsende der höchste Wert registriert. Die niedrigsten Redoxpotentiale im Bereich kleiner -300 mV wurden bei Versuchen mit der Kombination Glucose und Stroh sowie Acetat und Stroh mit Sediment 7,0 erreicht. In beiden Versuchen wurden im Mittel der beiden Parallelversuche pH-Werte gleich oder kleiner 4,3 gemessen.

Parallel zu den Reinstsubstraten kamen als Substrat komplexe industrielle Roh- und Nebenprodukte zum Einsatz. Damit wurden unabhängig vom Sedimenttyp pH-Werte erreicht, die mit einer Ausnahme über 4,3 lagen (Tab. 5-3).

Tab. 5-3 pH-Werte und Redoxpotentiale (E_h , pH_7) in der wässrigen Phase nach 8 Wochen im Referenzsystem und bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einem von 4 zusätzlichen komplexen Industriesubstraten und den Sedimenten 7,0 und 10,2; I, II: Parallelversuche

Experiment	Sediment	pH		E_h [mV]	
		I	II	I	II
Stroh+ Molke	10,2	5,5	5,6	-214	-108
	7,0	4,5	5,0	-76	-112
Stroh+ Melasse	10,2	5,6	5,7	-177	-103
	7,0	2,9	3,9	317	-177
Stroh+ Pfezi [®] -Granulat	10,2	5,3	5,7	-68	-100
	7,0	6,7	6,8	-102	-143
Stroh+ Carbokalk	10,2	6,6	6,1	-144	-138
	7,0	6,2	6,0	-248	-205

^{*)} E_h -Bedingungen: pH-Wert = 7, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode

Wurde die Kombination Stroh und Melasse gewählt, erhöhte sich der pH-Wert auf 2,9 bzw. 3,9. Vergleicht man die Sedimente 7,0 und 10,2 untereinander, so konnten im Mittel beider Parallelversuche mit einer Ausnahme (Kombination: Stroh+Pfezi[®]-Granulat) bei Sediment 10,2 nach Versuchsende höhere pH-Werte gemessen werden. Die Kombination Stroh und Carbokalk erzeugte unabhängig vom Sedimenttyp im Mittel pH-Werte größer 6.

Die Redoxpotentiale erreichten mit einer Ausnahme (Versuch I, Kombination: Stroh+Melasse, Sediment 7,0) negative Werte. Dieser Wert konnte allerdings bei der Wiederholung des Experiments mit -177 mV nicht bestätigt werden. Insgesamt waren keine außergewöhnlich großen Unterschiede bei den Redoxpotentialwerten beim Einsatz von Reinstsubstraten im Vergleich zu den industriellen Roh- und Nebenprodukten zu beobachten.

5.1.3 ACIDITÄTS- UND NEUTRALISATIONSPOTENTIAL

Die Referenzversuche zu den beiden Sedimenten zeigten nach Versuchsende für das Neutralisations- und Aciditätspotential vergleichbare Werte. Das Neutralisationspotential war Null, da der pH im Versuchszeitraum den Wert von 4,3 nicht überstieg (Abb. 5-1). Das Aciditätspotential lag im Bereich von 15 mmol L⁻¹ (Abb. 5-2).

Die Neutralisationspotentiale veränderten sich über die Versuchszeit in Abhängigkeit vom Substrat bzw. von der Substratkombination und vom verwendeten Sediment. Bei Einsatz des Sediments 10,2 konnten für alle Versuche mit Ausnahme der Referenz Neutralisationspotentiale bestimmt werden (Abb. 5-1, A). Sie liegen für die Versuche mit zwei Ausnahmen (Versuche: Stroh, Stroh+Glucose) über 10 mmol L⁻¹. Neutralisationspotentiale über 20 mmol L⁻¹ wurden im Mittel über beide Parallelversuche für die Substrate Pyruvat, Lactat, Acetat, Pfezi[®]-Granulat und Carbokalk erreicht. In den Versuchen mit dem Sediment 7,0 konnte mit den Substraten Glucose, Lactat, Acetat und Melasse in Kombination mit Stroh kein Neutralisationspotential aufgebaut werden (Abb. 5-1, B). Die verbleibenden Substrate entwickelten mit zwei Ausnahmen (Versuche: Stroh, Stroh+Molke) im Mittel über beide Parallelversuche Neutralisationspotentiale von über 10 mmol L⁻¹. Der Versuch mit Pfezi[®]-Granulat in Kombination mit Stroh erreichte mit einem Neutralisationspotential von über 30 mmol L⁻¹ den Spitzenwert aller Versuche.

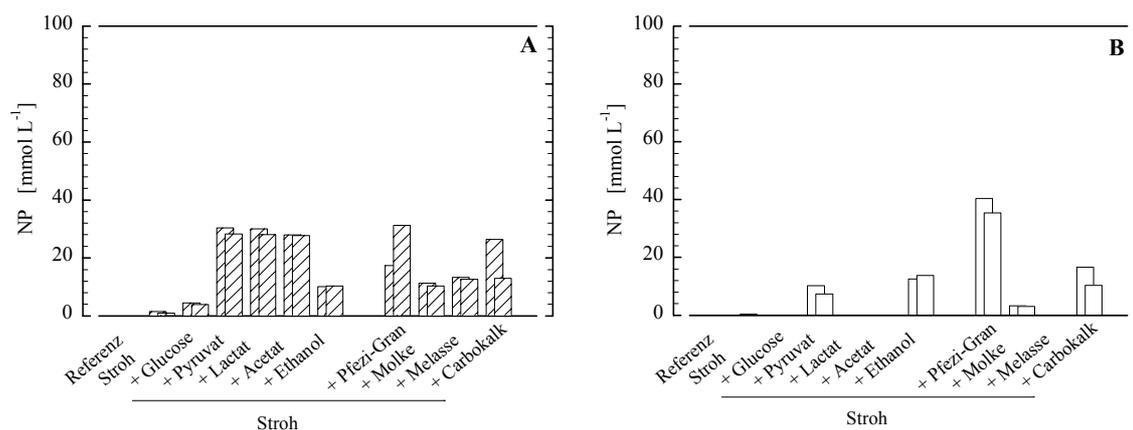


Abb. 5-1 Neutralisationspotential in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche

Bei Verwendung von Sedimenten aus unterschiedlicher Wassertiefe zeigten die Aciditätspotentiale bei allen Versuchen ähnliche Muster. Die Werte lagen mit zwei Ausnahmen im Mittel über beide Parallelversuche im Bereich von 10 bis 30 mmol L⁻¹. Mit Glucose in Kombination mit Stroh wurden unabhängig von den verwendeten Sedimenten Aciditätspotentiale von über 50 mmol L⁻¹ erreicht. Sie stellten die Maximalwerte aller Versuche dar (Abb. 5-2, A). Mit dem Sediment 7,0 bei Einsatz von Pfezi[®]-Granulat in Kombination mit Stroh wurden mit 0,5 und 1,36 mmol L⁻¹ die niedrigsten Aciditätspotentiale erreicht (Abb. 5-2, B). Bei gleichem Sedimenttyp und Pyruvat, Lactat, Acetat, Molke und Melasse in Kombination mit Stroh konnten im Mittel höhere Aciditätspotentiale gegenüber den Versuchen mit Sediment 10,2 registriert werden (Abb. 5-2, B).

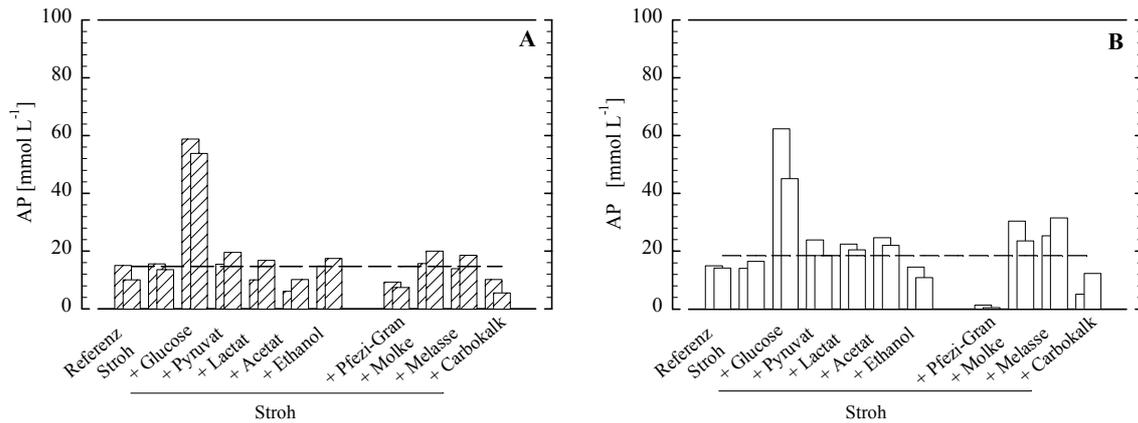


Abb. 5-2 Aciditätspotential in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

5.1.4 EISEN UND SULFAT

Nach fast vollständiger Sauerstoffzehrung wurde nach Ende aller Versuche in der Wasserphase Eisen(II) als dominierende Eisenspezies ermittelt. Die Gehalte an Eisen(II) überstiegen die des Eisen(III) mindestens um eine Zehnerpotenz. Für die grafische Darstellung wurde die Eisengesamtkonzentration ausgewählt (Abb. 5-3).

In den Referenzversuchen hat sich zu Versuchsende mit $4,39 \text{ mmol L}^{-1}$ der gemittelte Eisengesamtgehalt bei Verwendung des Sediments 10,2 leicht erhöht. Bei Verwendung des Sediments 7,0 wurde mit $0,87 \text{ mmol L}^{-1}$ ein Eisengesamtgehalt gemessen, der gegenüber dem Startwert um ungefähr 50 % erniedrigt war. Die Sulfatgehalte waren bei Verwendung unterschiedlicher Sedimente um rund 3 mmol L^{-1} auf Werte nahe 15 mmol L^{-1} im Mittel beider Parallelversuche angestiegen. Eine Ursache hierfür kann eine reduktive Auflösung von Eisen(III)-hydroxosulfaten im Sediment gewesen sein.

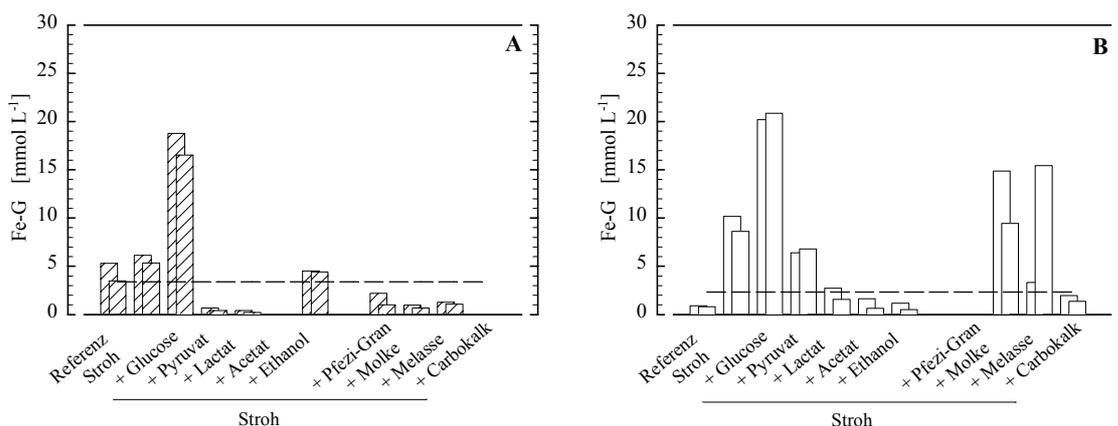


Abb. 5-3 Gelöste Gesamteisengehalte in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

In Abhängigkeit vom Sedimenttyp und vom eingesetzten Substrat haben sich zu Versuchsende sehr unterschiedliche Eisengehalte in der Wasserphase eingestellt (Abb. 5-3). Wurde das Sediment 10,2

verwendet (Abb. 5-3, A), erreichten die Eisengehalte bei Einsatz von Stroh allein sowie in Kombination mit Glucose oder Ethanol Werte über 4 mmol L^{-1} . Mit den anderen Substratkombinationen waren die Eisengehalte mit Werten kleiner 2 mmol L^{-1} gegenüber der Referenz erniedrigt. Die geringsten Gehalte mit Werten um $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ konnten nach Versuchsende mit Stroh in Kombination mit Acetat oder Carbokalk registriert werden. Bei Verwendung des Sediments 7,0 waren im Gegensatz zum Sediment 10,2 für die gleiche Substratkombination die Eisengehalte mit zwei Ausnahmen (Stroh+Ethanol und Stroh+Carbokalk) höher (Abb. 5-3, B). Mit Stroh allein und zusammen mit Glucose, Pyruvat, Molke oder Melasse lagen die Eisengehalte im Mittel über 6 mmol L^{-1} . Der Einsatz von Lactat, Acetat, Ethanol oder Carbokalk in Kombination mit Stroh, führte zu Eisengehalten, die im Mittel gegenüber der Referenz erhöht waren und unter einem Wert von 3 mmol L^{-1} lagen. Mit dem Substrat Pfezi[®]-Granulat konnten bei Versuchsende mit $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ die niedrigsten Eisengehalte erreicht werden. Unabhängig vom Sedimenttyp erhöhten sich in der Wasserphase die Eisengehalte bei Einsatz von Glucose in Kombination mit Stroh auf Maximalwerte um 20 mmol L^{-1} .

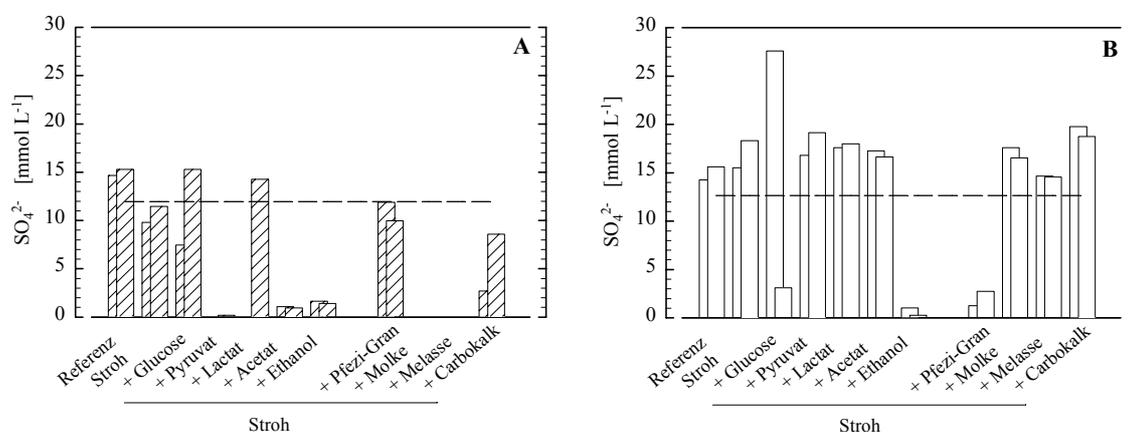


Abb. 5-4 Gelöste Sulfatgehalte in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

Die Sulfatkonzentrationen erreichten nach Versuchsende mit den verschiedenen Substratkombinationen und dem Sediment 10,2 sehr unterschiedliche Werte in der Wasserphase (Abb. 5-4, A). Im Mittel lagen sie über beide Parallelversuche grundsätzlich unter 13 mmol L^{-1} und damit unter denen des Referenzversuches. Zwischen den Parallelen innerhalb eines Versuches kam es mitunter zu sehr großen Differenzen. Beispiele waren die Versuche mit Glucose, Lactat oder Carbokalk zusammen mit Stroh. Mit den Substraten Molke und Melasse in Kombination mit Stroh konnte zu Versuchsende in beiden Parallelversuchen kein Sulfat mehr nachgewiesen werden. Die Ergebnisse mit dem Sediment 7,0 (Abb. 5-4, B) unterschieden sich mit einer Ausnahme (Versuch: Ethanol+Stroh) erheblich von denen des Sediments 10,2. Fast in allen Versuchen mit Substraten wurden gegenüber der Referenz im Mittel Sulfatgehalte über 14 mmol L^{-1} gemessen. Geringere Sulfatgehalte im Vergleich zum Referenzzustand traten bei den Versuchen mit Stroh in Kombination mit Ethanol oder Pfezi[®]-Granulat auf. Wurde Stroh und Ethanol verwendet, lagen die Sulfatgehalte im Bereich der Versuche, die mit dem Sediment 10,2 ermittelt wurden. Zwischen den Parallelen mit der Substratkombination Stroh und Glucose war ein ungewöhnlich großer Unterschied zu verzeichnen. Der mit kleiner 5 mmol L^{-1} sehr geringe Wert bei Wiederholung des Experiments wird als ein Artefakt eingeschätzt,

da für diesen Versuch keiner der anderen Parameter eine derart hohe Differenz zwischen den zwei Parallelmessungen aufwies.

5.1.5 ANORGANISCHER UND ORGANISCHER KOHLENSTOFF

Der TOC und der TIC der Referenzversuche haben sich unabhängig vom Sedimenttyp bis Versuchsende gegenüber den Startwerten (Tab. 5-1) leicht erhöht. Bei Verwendung des Sediments 10,2 konnten im Mittel über beide Parallelversuche ein TOC-Gehalt von $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ und ein TIC-Gehalt von $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ermittelt werden. Im Vergleich hierzu stellten sich mit dem Sediment 7,0 in der Wasserphase TOC-Gehalte von $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ und TIC-Gehalte von $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ein.

Gegenüber den Referenzsystemen zeigten alle substratbeaufschlagten Versuche unabhängig vom Sedimenttyp auch nach Versuchsende erhöhte TOC-Gehalte (Abb. 5-5). Die niedrigsten Gehalte wiesen die Versuche bei Verwendung von Stroh ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle auf: bei Verwendung des Sediments 10,2 wurden im Mittel über beide Parallelversuche in der Wasserphase $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$ und mit dem Sediment 7,0 $5,68 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen. Die höchsten Gehalte zwischen 117 und 125 mmol L^{-1} wurden mit Stroh in Kombination mit Glucose oder Pfezi[®]-Granulat registriert. Mit beiden Substraten wurden den jeweiligen Mesokosmen zu Versuchsbeginn die höchsten Stoffmengen an organischen Kohlenstoff zugeführt. Die Versuche mit Stroh kombiniert mit Molke oder Carbokalk erreichten unabhängig vom Sedimenttyp für den jeweilige Versuch vergleichbare TOC-Gehalte in der Wasserphase. Mit Stroh in Kombination mit Pyruvat, Lactat, Acetat oder Melasse wurden bei Verwendung des Sediments 7,0 TOC-Gehalte gemessen, die gegenüber den Versuchen mit Sediment 10,2 im Mittel um 20 bis 30 mmol L^{-1} erhöht waren. Bei der Kombination Stroh-Ethanol wurde mit dem Sediment 7,0 ein TOC-Gehalt von $17,4 \text{ mmol L}^{-1}$ und damit nur ca. 30 % des Wertes gemessen, der mit dem Sediment 10,2 erhalten wurde. Insgesamt liegen die TOC-Gehalte in der Wasserphase für die Versuche, in denen Stroh und eine zusätzliche Kohlenstoffquelle eingesetzt wurde, unter den Startkonzentrationen.

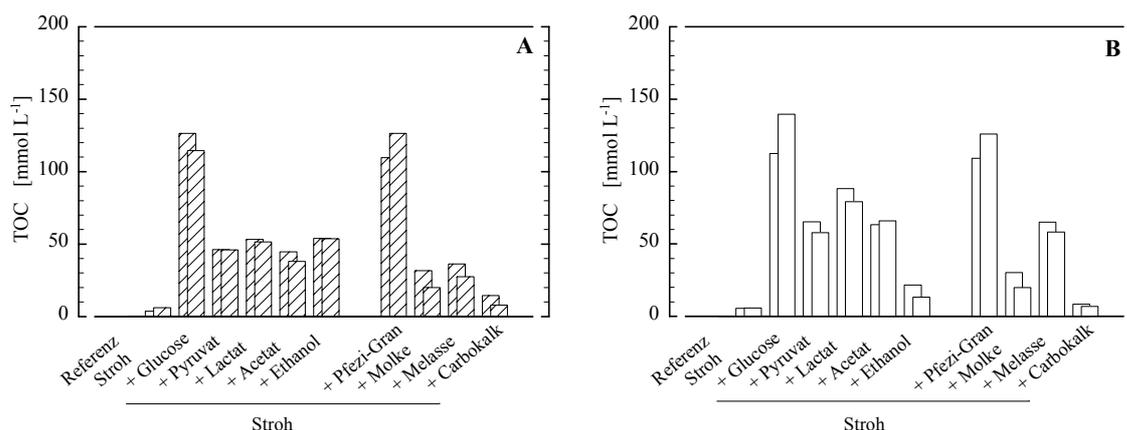


Abb. 5-5 Gesamt-organischer Kohlenstoff (TOC) in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche

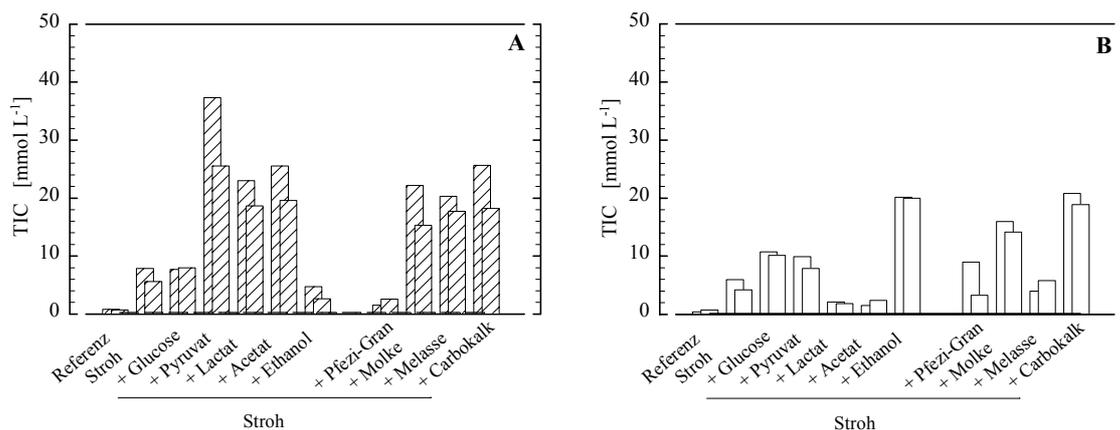


Abb. 5-6 Gesamt-anorganischer Kohlenstoff (TIC) in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

Die TIC-Gehalte in der Wasserphase der Versuche, in denen Stroh mit oder ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle eingesetzt wurde, haben sich nach 8 Wochen gegenüber der Referenz unabhängig vom Sedimenttyp erhöht (Abb. 5-6). Wurde das Sediment 10,2 verwendet (Abb. 5-6, A), wurden TIC-Gehalte zwischen 18 und 22 mmol L⁻¹ bei Einsatz von Stroh kombiniert mit Lactat, Acetat, Molke, Melasse oder Carbokalk gemessen. Mit Stroh in Kombination mit Pyruvat wurde mit 31,4 mmol L⁻¹ im Mittel über beide Parallelversuche der höchste TIC-Gehalt registriert. Bei Verwendung des Sediments 7,0 unterschieden sich die Versuche erheblich von denen des Sedimenttyps 10,2 (Abb. 5-6, B). Ausnahmen stellten die Versuche unter Einsatz von Stroh allein und in Kombination mit Glucose, Molke oder Carbokalk dar. Wurde Stroh in Kombination mit Ethanol verwendet, wurde zu Versuchsende in der Wasserphase ein 5 - 6 mal höherer TIC-Gehalt registriert. Hingegen wurden im Vergleich zu den Versuchen, die Sediment 10,2 verwendeten, mit Pyruvat, Lactat, Acetat oder Melasse zusammen mit Stroh deutlich geringere TIC-Gehalte gemessen.

5.1.6 NÄHRSTOFFE

In den Referenzversuchen lagen die SRP-Gehalte (Abb. 5-7) nach Versuchsende mit Werten kleiner 0,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$ bei Verwendung des Sediments 10,2 und mit Werten kleiner 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ bei Verwendung des Sediments 7,0 im Vergleich zu den Startwerten in vergleichbarer Größenordnung. Die SRP-Gehalte aller anderen Versuche lagen ein bis zwei Größenordnungen über diesen Gehalten.

Wurde Sediment 10,2 verwendet (Abb. 5-7, A), war die Streubreite der Meßwerte bei Einsatz von Stroh in Kombination mit Glucose, Pyruvat, Pfezi[®]-Granulat oder Carbokalk relativ groß. Die SRP-Gehalte lagen im Mittel über 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Mit den anderen Substratkombinationen stellten sich in der Wasserphase mit einer Ausnahme (Versuch: Stroh+Molke) SRP-Gehalte unter 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ein. Die geringsten Gehalte mit Werten um 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ konnten nach Versuchsende mit Stroh allein und in Kombination mit Ethanol registriert werden. Bei Verwendung des Sediments 7,0 wurden mit Stroh in Kombination mit Pyruvat, Acetat, Melasse oder Carbokalk im Mittel über zwei Parallelversuche SRP-Gehalte über 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ registriert (Abb. 5-7, B). Mit einer Ausnahme (Versuch: Stroh+Melasse) waren die Streuungen zwischen den Parallelversuchen für diesen Konzentrationbereich im Vergleich zum Sediment 10,2 geringer. Die SRP-Gehalte weisen im Mittel keinen Wert über 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ auf. Mit Stroh allein und in Kombination mit

Glucose und Ethanol stellten sich SRP-Gehalte ein, die im Mittel über beide Parallelversuche unter einem Wert von $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ lagen.

Unabhängig vom Sedimenttyp erzielten die Versuche mit Stroh allein und in Kombination mit Ethanol und Pyruvat vergleichbare Werte. Mit Stroh allein und in Kombination mit Ethanol konnten die geringsten SRP-Gehalte nachgewiesen werden. Wurde Stroh in Kombination mit Carbokalk verwendet, lagen die SRP-Gehalte über $50 \mu\text{mol L}^{-1}$.

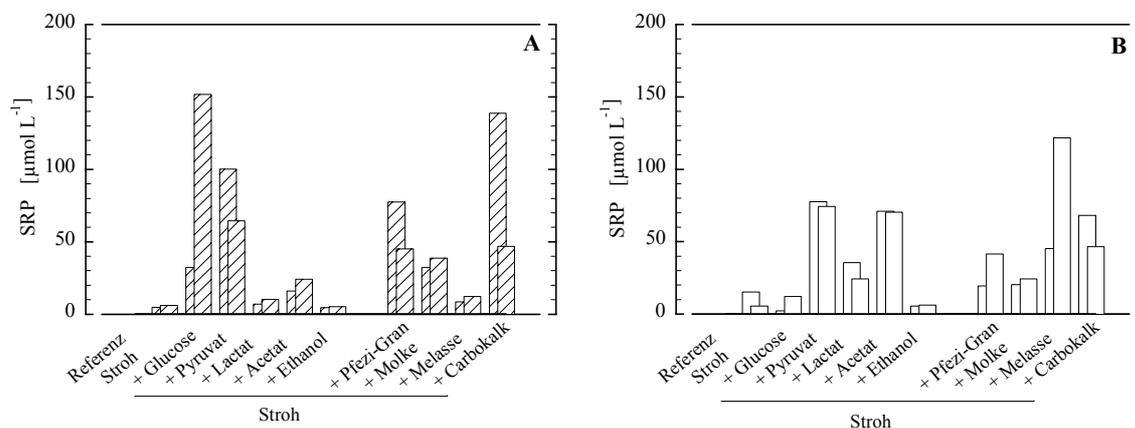


Abb. 5-7 Gelöster reaktiver Phosphor (SRP) in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche

Ammonium stellte hinsichtlich des Stickstoffs die anorganische Hauptspezies in der wässrigen Phase dar. Nitrit und Nitrat spielten in Summe mit maximal 10 % des N-Gehaltes eine untergeordnete Rolle.

Die Ammoniumgehalte der Referenzversuche waren nach Versuchsende mit Werten um $0,34 \text{ mmol L}^{-1}$ bei Verwendung des Sediments 10,2 und mit $0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ bei Verwendung des Sediments 7,0 leicht erhöht im Vergleich zu den Startwerten (Abb. 5-8, Tab. 5-1).

Die Ammoniumgehalte der substratbeaufschlagten Versuche entwickelten sich bis Versuchsende in der Wasserphase abhängig vom Sedimenttyp und vom Substrat recht unterschiedlich. Wurde Sediment 10,2 verwendet (Abb. 5-8, A), lagen die Ammoniumgehalte bei Einsatz von Stroh allein und in Kombination mit Pfezi[®]-Granulat oder Melasse im Mittel beider Parallelversuche über und für alle anderen Substratkombinationen unter denen des Referenzversuches. Die geringsten Ammoniumgehalte mit Werten kleiner $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ konnten mit Stroh in Kombination mit Glucose, Lactat oder Ethanol nachgewiesen werden. Bei Verwendung des Sediments 7,0 waren (Abb. 5-8, B) für die Versuche, die mit Stroh allein und in Kombination mit Lactat, Acetat, Molke oder Melasse versetzt wurden, die Ammoniumgehalte im Mittel über beide Parallelversuche gegenüber der Referenz erhöht und für alle anderen Versuche erniedrigt. Für die Versuche mit Stroh in Kombination mit Glucose, Pyruvat und Ethanol wurden mit Werten kleiner $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ die geringsten Ammoniumgehalte registriert.

Unabhängig vom Sedimenttyp erzielten die Versuche, in denen Stroh und zusätzlich jeweils die Kohlenstoffquelle Glucose, Ethanol, Melasse oder Carbokalk eingesetzt wurde, vergleichbare Ergebnisse. Die Versuche mit Stroh in Kombination mit Carbokalk wiesen mit Werten über 2 mmol L^{-1} die höchsten Ammoniumgehalte auf.

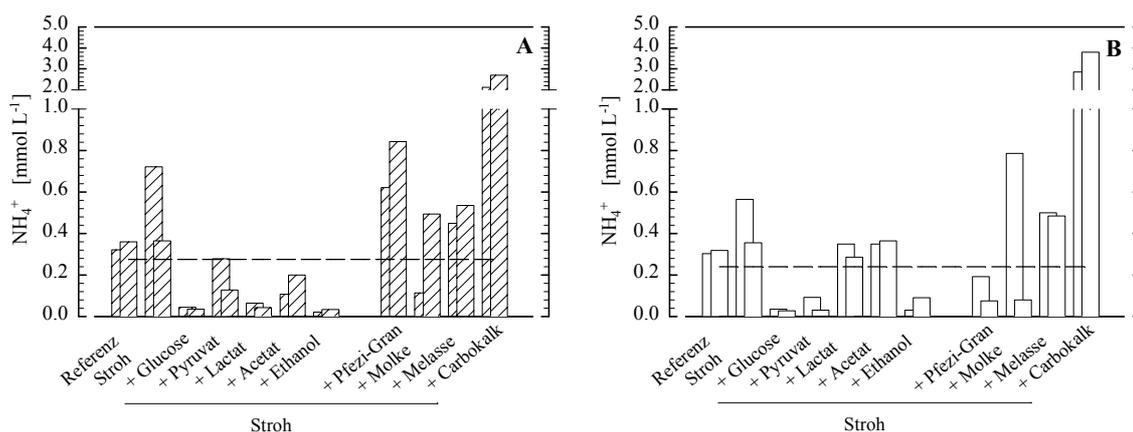


Abb. 5-8 Ammoniumgehalte in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

5.1.7 CALCIUM, MAGNESIUM, ALUMINIUM UND SPURENELEMENTE

Die Calcium- und Magnesiumgehalte veränderten sich während der Versuche unabhängig vom Sedimenttyp und den eingesetzten Substratkombinationen mit zwei Ausnahmen (Versuche: Stroh+Pfezi[®]-Granulat, Stroh+Carbokalk) nicht oder nur wenig im Vergleich zur Referenz. Nach 8 Wochen unterschieden sich die Meßwerte der Referenz zudem nur wenig von denen am Versuchsbeginn. Die Calciumgehalte lagen zwischen 3,5 und 7 mmol L⁻¹ und die Magnesiumgehalte zwischen 0,9 und 1,50 mmol L⁻¹. Für den Versuch mit Stroh in Kombination mit Pfezi[®]-Granulat wurden in der wässrigen Phase zu Versuchsende Calciumgehalte zwischen 23 und 27 mmol L⁻¹ gemessen. Im Versuch mit Stroh in Kombination mit Carbokalk wurden demgegenüber Calciumgehalte zwischen 10 und 17 mmol L⁻¹ gemessen. Mit dieser Substratkombination konnten mit Werten zwischen 4 und 7 mmol L⁻¹ zu Versuchsende in der Wasserphase auch erhöhte Magnesiumgehalte nachgewiesen werden.

Die Aluminiumgehalte der Referenzversuche lagen nach Versuchsende im Mittel mit Werten von 1,41 mmol L⁻¹ bei Verwendung des Sediments 10,2 und mit 1,58 mmol L⁻¹ bei Verwendung des Sediments 7,0 nahezu auf dem Niveau der Startwerte (Abb. 5-9).

Bei Verwendung des Sediments 10,2 lagen die Aluminiumgehalte für die Versuche mit Stroh mit und ohne Kohlenstoffquellen unter denen des Referenzversuches. Mit zwei Ausnahmen (Versuche: Stroh+Glucose, Stroh+Pyruvat) lagen die Gehalte mit Werten unter 0,15 mmol L⁻¹ mindestens eine Größenordnung unter dem Gehalt des Referenzversuches. Bei den Versuchen mit Lactat, Acetat, Molke oder Carbokalk zusammen mit Stroh konnte kein Aluminium nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt für Aluminium in der Wasserphase bei 11 µmol L⁻¹. Wurde mit Sediment 7,0 gearbeitet, konnten auch hier zu Versuchsende in der Wasserphase der substratbeaufschlagten Flaschen Aluminiumgehalte nachgewiesen werden, die im Vergleich zur Referenz erniedrigt waren. Im Vergleich zu den Versuchen mit Sediment 10,2 und Stroh kombiniert mit Ethanol, Acetat, Pfezi[®]-Granulat, Molke oder Carbokalk konnten in der Wasserphase Aluminiumgehalte gleich oder kleiner 0,15 mmol L⁻¹ registriert werden. Die Gehalte in der Wasserphase der restlichen Versuche wiesen Gehalte über 0,3 mmol L⁻¹ auf.

Unabhängig vom Sedimenttyp konnten bei den Versuchen mit Stroh in Kombination mit Ethanol, Pfezi[®]-Granulat oder Carbokalk sehr ähnliche Ergebnisse erhalten werden.

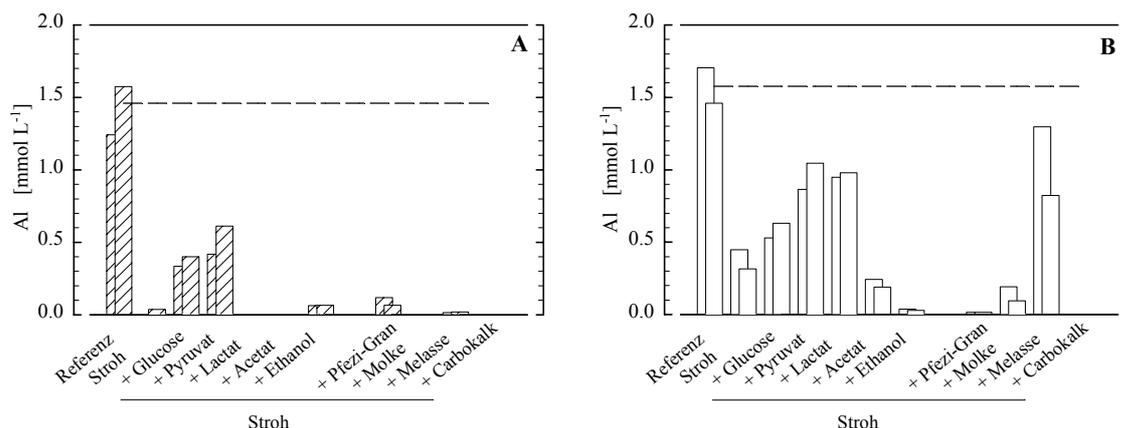


Abb. 5-9 Gelöste Gesamtaluminiumgehalte in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2, B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

Die Mangangehalte veränderten sich unabhängig vom Sedimenttyp und den eingesetzten Substratkombinationen mit Ausnahme der Versuches Stroh+Pfezi[®]-Granulat nach 8 Wochen nicht oder nur unbedeutend im Vergleich zur Referenz. Die Ergebnisse der Referenz bei Versuchsende unterschieden sich kaum von denen zu Versuchsbeginn. Die Mangangehalte lagen zwischen 40 und 95 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Für den Versuch mit Stroh in Kombination mit Pfezi[®]-Granulat bei Verwendung des Sediments 7,0 wurden in der Wasserphase zu Versuchsende Mangangehalte von durchschnittlich 10,2 mmol L^{-1} gemessen.

Die Konzentrationen der Elemente Kupfer, Zink, Nickel und Cobalt haben sich in den Versuchen stark verringert, in denen mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion beobachtet wurde, sich H_2S bildete und die pH-Werte anstiegen. Alle genannten Elemente bilden schwerlösliche sulfidische Verbindungen und liegen in wässrigen Lösungen, in denen H_2S -Konzentrationen im Sättigungsbereich zu finden sind ($c_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) und pH-Werte um 6 vorherrschen, in Konzentrationen kleiner als $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ vor. Beispielhaft kann dies aus den Ergebnissen für das Element Cobalt abgelesen werden (Abb. 5-10 und Anhang A-1).

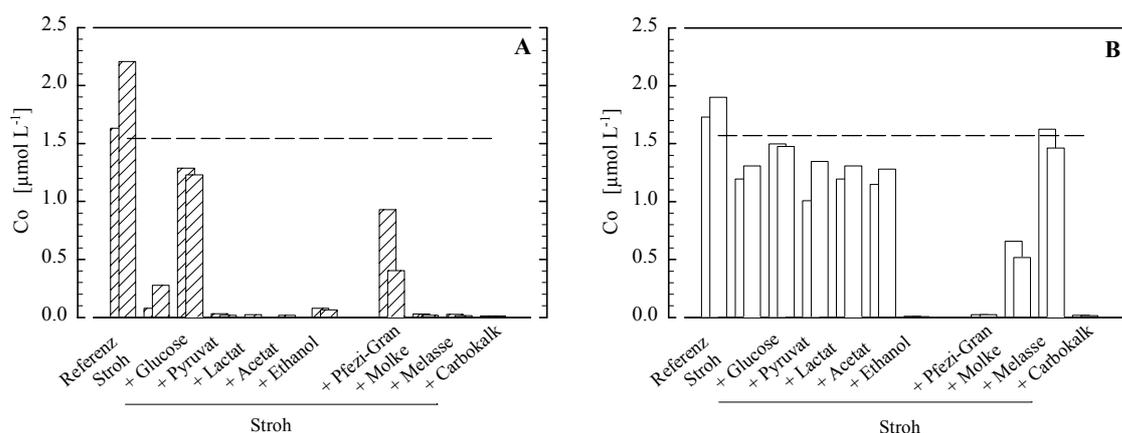


Abb. 5-10 Gelöste Gesamtcobaltgehalte in der wässrigen Phase nach 8 Wochen bei Einsatz von Stroh allein sowie zusammen mit jeweils einer von 9 zusätzlichen Kohlenstoffquellen; A: mit Sediment 10,2; B: mit Sediment 7,0; dargestellt sind jeweils zwei Parallelversuche; unterbrochene Linie: Referenz zu Versuchsbeginn

Bei Verwendung des Sediments 10,2 wurde in den meisten substratbeaufschlagten Versuchen gegenüber der Referenz in der Wasserphase geringere Cobaltgehalte nachgewiesen (Abb. 5-10, A). Diese lagen mit zwei

Ausnahmen (Versuche: Stroh+Glucose, Stroh+Pfezi[®]-Granulat) unter einem Wert von $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Vergleichbar niedrige Cobaltgehalte konnten bei Verwendung des Sediments 7,0 nur bei den Varianten Stroh in Kombination mit Ethanol, Pfezi[®]-Granulat oder Carbokalk nachgewiesen werden (Abb. 5-10, B). Für die restlichen Versuche stellten sich nach Versuchsablauf mit einer Ausnahme (Versuch: Stroh+Molke) Gehalte zwischen 1 und $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ein. Unabhängig vom Sedimenttyp konnten für die Versuche mit Stroh in Kombination mit Glucose, Ethanol oder Carbokalk vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Der Cobaltgehalt in den Referenzversuchen hat sich unabhängig vom Sedimenttyp zu Versuchsende gegenüber den Startwerten leicht erhöht. Bei Verwendung des Sediments 10,2 konnte im Mittel ein Gehalt von $1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ gemessen werden. Im Vergleich hierzu stellten sich mit dem Sediment 7,0 in der Wasserphase Gehalte von $1,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ ein.

Die Kupfergehalte der Referenzversuche waren unabhängig vom Sedimenttyp nach Versuchsende im Mittel über beide Parallelversuche kleiner als $0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$. Sie lagen damit im Spurenbereich und in der gleichen Größenordnung, wie zu Versuchsbeginn. Alle Versuche, die mit Stroh allein oder in Kombination mit anderen Kohlenstoffquellen versetzt wurden, erreichten zu Versuchsende Kupfergehalte, die unter denen der Referenzen lagen.

Die Zinkgehalte der Referenzversuche lagen nach Versuchsende im Mittel mit Werten von $22 \mu\text{mol L}^{-1}$ bei Verwendung des Sediments 10,2 um rund $6 \mu\text{mol L}^{-1}$ über dem Startwert. Wird im Vergleich hierzu mit Stroh in Kombination mit Glucose oder Pfezi[®]-Granulat gearbeitet, erreichen die Zinkgehalte nach Versuchsende im Mittel Werte zwischen 4 und $8 \mu\text{mol L}^{-1}$. Bei allen anderen Versuchen konnte in der Wasserphase kein Zink mehr nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze für Zink liegt bei 15nmol L^{-1} . Bei Verwendung von Sediment 7,0 bleibt der Zinkgehalt des Referenzversuches mit $17 \mu\text{mol L}^{-1}$ nahezu konstant. Im Vergleich dazu wurden Zinkgehalte zwischen 7 und $14 \mu\text{mol L}^{-1}$ bei der Variante mit Stroh in Kombination mit Glucose, Lactat, Acetat oder Melasse erreicht. Für die restlichen Versuche lagen die Zinkgehalte der Wasserphase nahe bzw. unterhalb der Nachweisgrenze.

Detailliertere Angaben zu den Gehalten an Kupfer, Zink sowie Nickel können dem Anhang A-3 entnommen werden.

5.2 DISKUSSION

5.2.1 EINFLUß DES AUFWUCHSTRÄGERS

Getrocknetes Pflanzenmaterial besteht zu etwa 90 % aus Ligninen, Cellulose, Lipiden und Aminosäuren (Marschner 1995). Der hohe Anteil lignin- und cellulosehaltigen Materials sowie der geringe Anteil an leicht verfügbaren organischen Substanzen des zerstörten Gefäßsystems (z.B. Xylem und Phloem) läßt getrocknetes Pflanzenmaterial nicht als idealen Elektronendonator zur anaeroben Entsäuerung von Tagebaurestseen erscheinen.

In der Vergangenheit wurden verschiedene lignin- und cellulosehaltige Pflanzenmaterialien wie Stroh und Heu (Bécharde et al. 1994), Pilzkompost (Dvorak et al. 1992) und Sägemehl (Wakao et al. 1979) auf ihre Eignung als Elektronendonatoren bei der Reinigung über Eisen- und Sulfatreduktion von sauren Bergbauwässern in Reaktorsystemen hin überprüft. Mit Ausnahme des Pilzkompost konnte eine dauerhafte Sulfidogenese durch Eisen- und Sulfatreduktion bei pH-Wert-Erhöhung nur in Kombination mit leicht

dissimilierbaren Substanzen, wie Lactat oder Glucose beobachtet werden. Ein Grund hierfür wird in der gestörten Entwicklung anaerob lebender Mikroorganismen gesehen. Ursachen hierfür können bei alleiniger Verwendung natürlicher Biomasse sowohl substrateigene Inhibitoren hydrophober Natur (Herlihy & Mills 1985) als auch das ungünstige C/N-Verhältnis in stickstoffarmen Substraten wie Stroh (C/N-Verhältnis 60 : 1) (Bécharde et al. 1994) sein. Auch für Reaktoren des Pittsburgh- und Palmerten-Typs, die mit Pilzkompost arbeiteten, konnten höhere Sulfatreduktionsraten bei Zugabe von Lactat erreicht werden (Dvorak et al. 1992). Aus den aufgeführten Gründen schien Stroh ein reaktionsträges Material zu sein, das funktionell hauptsächlich als Trägermaterial die Biofilmbildung unterstützen könnte.

In den Experimenten, in denen Stroh als alleiniger Zusatz verwendet wurde, konnten innerhalb von 8 Wochen unterschiedliche Erfahrungen hinsichtlich der Eisen- und Sulfatreduktion und einer damit verbundenen pH-Wert-Entwicklung gewonnen. In Abhängigkeit vom verwendeten Sedimenttyp war die pH-Werterhöhung um 2 und 3 pH-Einheiten unterschiedlich stark ausgeprägt. Das verwendete Stroh mit einem C-Gehalt von 37 mmol g⁻¹, einem N-Gehalt von 0,4 mmol g⁻¹ und einem C/N-Verhältnis von 93 : 1 ist als Substrat wegen des ungünstigen C/N-Verhältnisses wenig geeignet. Der wasserlösliche C-Anteil aus dem Stroh wurde in einer 5-tägigen Extraktion mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur bestimmt. Er beträgt etwa 1,6 mmol g⁻¹. Dies entspricht bei vollständiger Extraktion von 15 g Stroh in 2L Wassersäule einer DOC-Konzentration von 11,7 mmol L⁻¹. In der wässrigen Phase ergab sich unter Berücksichtigung des schon vorhandenen Ammoniums im Restseewasser ein C/N-Verhältnis von 42:1. Das C/N-Verhältnis sowie mögliche Inhibitoren können daher nicht der alleinige Grund für eine schlechte Verwertbarkeit der natürlichen Biomasse darstellen. Viel entscheidender sind die Randbedingungen, wie pH-Wert (Elliott et al. 1998, Gyure et al. 1990), Temperatur, Konzentration der durch Lösungsprozesse bereitgestellten leicht assimilierbaren Kohlenstoffverbindungen (Bécharde et al. 1994, Herlihy & Mills 1985, Wakao et al. 1979) und die Zusammensetzung der vorhandenen Mikroorganismengesellschaft (Oude Elferink et al. 1998, Zhou & Fang 1998).

Hinweise zur Bedeutung der Mikroorganismengesellschaft ergaben sich bei Verwendung eines sulfidischen und eines postoxischen Sediments aus dem RL-111 durch die unterschiedlich stark ausgeprägte pH-Werterhöhung. Gegen Versuchsende war der pH-Wert in der wässrigen Phase im Versuch mit dem sulfidischen Sediment 10,2 mit einem Wert von über 5 im Gegensatz zum postoxischen Sediment 7,0 um ungefähr eine pH-Einheit erhöht. Der optische Vergleich des Inhalts der Versuchsflaschen unterstützt diese Aussage (Anhang A-1). Die Versuchsflasche mit dem Sediment 10,2 war durch die sulfidischen Ausfällungen schwarz gefärbt. Die Wasserphase erschien grünlich schwarz. Im Versuch mit dem Sediment 7,0 war lediglich der Strohbereich mit sulfidischen Ausfällungen belegt. Hier muß der pH-Wert auf Werte größer 5 durch die Aktivität der Mikroorganismen an der Strotoberfläche im Gegensatz zur Wasserphase lokal erhöht worden sein, so daß Ausfällungen von sulfidischen Niederschlägen ermöglicht wurden. Das Sediment sowie die Wasserphase haben sich rein optisch gegenüber dem Versuchsanfang nicht verändert.

Die Bereitstellung von leicht dissimilierbaren Kohlenstoffverbindungen ist in Batch-Versuchen im Gegensatz zu den oben genannten Durchflußreaktorsystemen für längere Zeit gegeben. In dem Versuch mit dem Sediment 10,2 wurde in der Wasserphase nach 4 Wochen noch ein DOC von 5,3 mmol L⁻¹ und nach 8 Wochen von 3,2 mmol L⁻¹ gemessen. In dem Versuch mit Sediment 7,0 betrug der DOC nach 8 Wochen immer noch 5,3 mmol L⁻¹. Der DOC liegt in beiden Versuchen in einem Bereich, der als ausreichend für die

Eisen- und Sulfatreduktion angesehen wird (Lovley et al. 1991, Lovley & Phillips 1988, Roden & Zachara 1996, Widdel & Pfennig 1981). Auch die C/N-Verhältnisse liegen nach den angegebenen Versuchszeiträumen mit 10:1 bis 6:1 in einem für den Bau- und Betriebsstoffwechsel der Mikroorganismen idealen Bereich (Bécharde et al. 1994).

Das Stroh beeinflusste in den durchgeführten Flaschen-Batchversuchen die Entwicklung von mikrobiellen Gemeinschaften nicht nur physikalisch, sondern auch als dissimilierbare Kohlenstoffquelle.

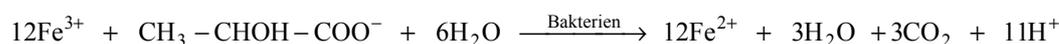
5.2.2 EINFLUß DER SUBSTRATE

Niedermolekulare organische Kohlenstoffverbindungen, wie Lactat, Pyruvat, Acetat und Ethanol stellen geeignete Elektronendonatoren für die Eisen- und Sulfatreduktion dar (Jones 1986, Lovley et al. 1991, Nealson & Saffarini 1994, Widdel & Pfennig 1981, Zehnder 1988). In der Natur werden viele von ihnen über den fermentativen Abbau von Carbohydraten oder Proteinen bereitgestellt (Zehnder 1988). Die in den Experimenten verwendeten Kohlenstoffverbindungen stellen in dieser Hinsicht bestens geeignete, direkte bzw. indirekte Substrate dar.

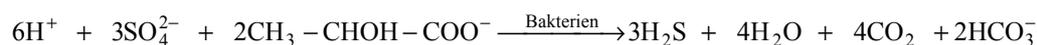
Lactat war bei den Versuchen zusammen mit dem sulfidischen Sediment 10,2 und dem sauren Seewasser des RL-111 ein excellentes Substrat. Es wurde durch Sulfat- und Eisenreduzierer vollständig oder teilweise oxidiert, infolge dessen der pH-Wert von 2,8 auf ungefähr 6 anstieg. Die Flascheninnenflächen, das Stroh und die Sedimentoberfläche waren mit schwarzen Schwermetallausfällungen (hauptsächlich Eisensulfide) belegt (Anhang A-1). In der wässrigen Phase verringerten sich dabei die Gehalte an Sulfat, Eisen, Aluminium, Zink, Cobalt und Nickel. Innerhalb der Versuchszeit wurde die H^+ -Konzentration um $1,58 \text{ mmol L}^{-1}$ verringert. Wurde die Summe aus dem wasserlöslichen organischen Stroh-C und Lactat-C als Start-C der Wasserphase gesetzt, verringerte sich der DOC im Mittel um $52,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Demgegenüber erhöhte sich der TIC in der Wasserphase um $20,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Im folgenden wird hypothetisch über den bei der Oxidation von organischer Substanz in der Wasserphase gemessenen TIC-Gehalt von $20,8 \text{ mmol L}^{-1}$ brutto ein Protonenverbrauch im Gesamtsystem abgeschätzt.

In den Flaschenmesokosmen wurde in der Wasserphase bei Eisen- und Sulfatreduktion modellhaft eine vollständige Oxidation von Lactat-C gemäß Gleichungen 5-1 und 5-2 (Lovley 1993, Zehnder 1988) vorausgesetzt, so daß sich die folgende Protonenbilanz ergibt. Bei der mikrobiellen Reduktion von $3,55 \text{ mmol L}^{-1}$ (Startkonzentration für Eisen(III) in der Wasserphase, Tab. 5-1) wurden $0,89 \text{ mmol L}^{-1}$ Lactat-C zu TIC oxidiert und dabei $3,25 \text{ mmol L}^{-1}$ Protonen erzeugt. Die verbliebenen $19,9 \text{ mmol L}^{-1}$ TIC wurden anschließend während der Sulfatreduktion durch Oxidation von Lactat-C erzeugt. Hierbei wurden der Wasserphase temporär $29,9 \text{ mmol L}^{-1}$ freie Protonen entzogen (Netto-Verbrauch durch Sulfatreduktion). Mit anschließender FeS-Fällung wurden die am Schwefelwasserstoff gebundenen Protonen wieder freigesetzt, so daß sich der Protonenverbrauch in der Wasserphase auf $6,63 \text{ mmol L}^{-1}$ verringert (Brutto-Verbrauch durch Sulfatreduktion). Insgesamt wurden durch mikrobiologische Prozesse in der Wasserphase $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ Protonen mehr verbraucht (Brutto-Verbrauch nach Eisen- und Sulfatreduktion in der Wasserphase) als die pH-Wert-Erhöhung ausweist.

Gl. 5-1



Gl. 5-2



Gl. 5-3



Der durch den gewählten Ansatz für die Protonenbilanzierung (Ansatz: CO_2 -Produktion) errechnete „Mehrverbrauch“ an Protonen in der Wasserphase hat unterschiedliche Ursachen. Grundsätzlich gibt die pH-Wert-Entwicklung im Vergleich zur CO_2 -Produktion die Pufferung des Systems (z.B. Fällung von Aluminiumhydroxid) nicht wieder. Daraus ergibt sich im Normalfall über die CO_2 -Produktion ein erhöhter Wert für den Protonenverbrauch.

Im allgemeinen und speziell in der durchgeführten Protonenbilanzrechnung erzeugen viele nicht im Detail quantitativ faßbare biogeochemische Prozesse Ungenauigkeiten. Andere CO_2 -produzierende Prozesse wie die Fermentation und Acetogenese gingen mit in die Protonenbilanz ein und täuschten einen Protonenverbrauch vor. Protonenfreisetzende Prozesse, wie die Fermentation und Methanogenese wirkten, neben dem Aluminiumhydroxidpuffer, einer stetigen Verringerung der H^+ -Konzentration entgegen. Eine unvollständige Oxidation von Lactat zu Acetat führte dazu, daß zwar Sulfat reduziert und Schwefelwasserstoff gebildet, zusammen mit der Metallsulfidfällung aber keine Protonen verbraucht werden (Gl. 5-3). Der unvollständige, „klassische“ Lactatabbau ist in der Natur bevorzugt (Zehnder 1988). Im Vergleich zur vollständigen Lactatoxidation wäre eine verlangsamte Verringerung der H^+ -Konzentration die Folge. Eine bei ansteigenden pH-Wert auftretende Übersättigung der Wasserphase mit Aluminium und Sulfat könnten neben Aluminiumhydroxid auch basische Aluminiumsulfate (Jurbanit oder Basaluminit) gebildet werden, so daß pro Mol Aluminium weniger Protonen freigesetzt werden. Für den Protonenhaushalt im gesamten Mesokosmos sind zusätzlich pH- sowie redoxabhängige mineralische Umsetzungen im Sediment (Auflösung von Jarosit, Schwertmannit, Goethit) von Bedeutung.

Alle Prozesse, die bis Versuchsende zu dem vorliegenden Zustand im betrachteten Mesokosmos geführt haben, nachzuvollziehen, gestaltet sich schwierig. Für dieses komplexe System, dem durch die stetige pH-Wert-Veränderung weder ein Gleichgewichtszustand noch definierte mikrobiologische Prozesse zugrunde gelegt werden können, sind prognostizierende Gleichgewichtsberechnungen nur bedingt hilfreich und waren nicht Gegenstand dieser Arbeit. Unterschiedliche Fallrechnungen sind innerhalb eines vom BMBF geförderten Projektes durchgeführt worden, in deren Varianz die obige einfache Protonenbilanz wiederzufinden ist (UFZ-Abschlußbericht 2000).

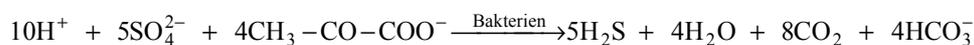
Mit dem sulfidischen Sediment 10,2 führte neben Lactat die Mehrzahl der Substrate mit Ausnahme von Glucose zu einer starken pH-Werterhöhung und Metallsulfidbildung (Anhang A-1). Für die Reinstsubstrate Pyruvat, Acetat und Ethanol wurden nach dem Beispiel von Lactat einfache Protonenbilanzrechnungen durchgeführt, die eine Abschätzung möglicher mikrobieller bzw. chemische Prozesse gestatten (Tab. 5-4). Hierzu wurde nach den Gleichungen 5-4 bis 5-9 (Lovley 1993, Lovley & Phillips 1988, Zehnder 1988) ebenfalls eine vollständige Oxidation des Substratkohlenstoffs zugrunde gelegt:

Pyruvat:

Gl. 5-4

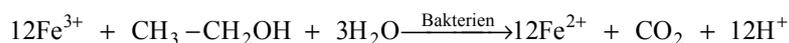


Gl. 5-5

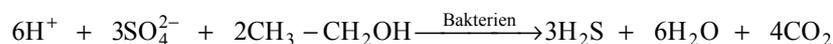


Ethanol:

Gl. 5-6

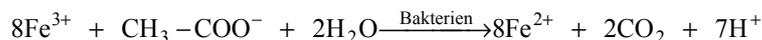


Gl. 5-7

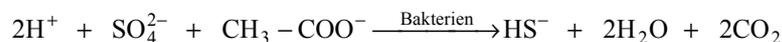


Acetat:

Gl. 5-8



Gl. 5-9



Die Ergebnisse für Pyruvat und Acetat ähneln denen von Lactat. Läßt man die durch die pH-Werterhöhung verringerte H^+ -Konzentration von $1,58 \text{ mmol L}^{-1}$ mit in die Bilanz einfließen, so wird deutlich, daß der Brutto-Protonenverbrauch durch die Sulfatreduktion auch für diese Substrate zu deutlich höheren pH-Werten führen müßte. Die Ursachen für die Unterschiede zwischen pH-Wert-Veränderung und Protonenverbrauch wurden beim Substrat Lactat genannt.

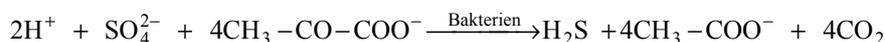
Tab. 5-4 Protonenbilanz für den vollständigen oxidativen Abbau von Lactat, Pyruvat, Ethanol und Acetat; Grundlagen: vollständige C-Oxidation entsprechend der Gleichungen 5-1 bis 5-9, vollständige Metallsulfidfällung, [mmol L⁻¹]

Substrat	TIC-Produktion			H ⁺ -Produktion	H ⁺ -Verbrauch
	total	Eisenreduktion	Sulfatreduktion	durch Eisenreduktion	durch Sulfatreduktion
Lactat	20,8	0,89	19,9	3,25	6,63
Pyruvat	31,4	1,07	30,3	3,19	7,58
Ethanol	3,7	0,59	-	3,38	-
Acetat	22,6	0,89	21,7	3,11	10,9

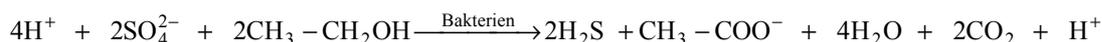
Ethanol ist ein Substrat, welches zwar die Sulfatreduktion unterstützt, bei vollständiger Oxidation mit anschließender Metallsulfidfällung aber nicht zu einem Protonenverbrauch im Gesamtsystem führt. Der pH-

Wert erreichte in dem Versuch mit Sediment 10,2 nach Versuchsende dennoch einen Wert von 5,0. Dieser liegt um 0,4 pH-Einheiten unter dem pH-Wert des Versuches mit Stroh allein. Neben den geringen TIC-Gehalten ist dies ein Indiz für die unvollständige Oxidation von Ethanol. Diese unvollständige Oxidation bis zum Acetat führt im Gegensatz zu Lactat (Gl. 5-3) und Pyruvat (Gl. 5-10) brutto zu einer Produktion von 1 Mol Protonen pro 2 Mol Sulfat-S (Gl. 5-11).

Gl. 5-10



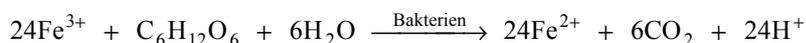
Gl. 5-11



Ethanol wirkt bei unvollständigem Abbau den beobachteten pH-erhöhenden Prozessen des Strohabbaus entgegen, führt aber zu einer erhöhten H₂S-Produktion, woraus im Vergleich zur reinen Strohvariante stärkere Metallsulfidausfällungen resultieren (Anhang A-1). Die deutlich verringerten Sulfatgehalte im Ethanol-Versuch deuten ebenfalls darauf hin. Trotz erhöhter Metallsulfidfällung beim Ethanol-Versuch stellen sich in der Wasserphase des Stroh- und Ethanol-Versuchs ähnliche Eisen(II)-Gehalte ein. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Nachlieferung von Eisen(II) aus dem Sediment in die Wasserphase einen wesentlichen Prozeß darstellt, der in den Säulen und Enclosureexperimenten detaillierter betrachtet werden wird.

Mit dem Sediment 10,2 führte Stroh zusammen mit Glucose im betrachteten Versuchszeitraum nicht zur Metallsulfidausfällung (Anhang A-1). Der pH-Wert wurde auf einen Wert von 4,5 erhöht. Die vollständige Oxidation von Glucose (Zehnder 1988) führt ähnlich dem Ethanol bei der Sulfatreduktion nicht zu einem Protonenverbrauch (Gl. 5-13), sofern sich die Metallsulfidfällung anschließt. Da keine Metallsulfidfällungen beobachtet wurden, müssen in diesem Mesokosmos die im Vergleich zum Referenzversuch erhöhten pH-Werte nicht zwingend der mikrobiellen Sulfatreduktion zuzuordnen sein. Durch fermentative Prozesse in der Wasserphase konnten puffernd wirkende schwache organische Carbonsäuren (z.B. Acetat) zu einer ähnlichen pH-Wert-Verschiebung geführt haben.

Gl. 5-12



Gl. 5-13



Der Eisengehalt in der Wasserphase erhöhte sich in dem Versuch mit Glucose im Vergleich zum Versuchsanfang um den Faktor 5. Die Freisetzung von Eisen nach mineralischen Umwandlungen (Eisenreduktion, pH-Veränderung) im Sediment und dessen Transport in die Wasserphase sind die Ursache dafür. Eisenreduktion in der Mineralphase kann mit dem Substrat Acetat zusätzlich zu einem Protonenverbrauch im System führen (Lovley & Phillips 1988). Das benötigte Acetat kann durch fermentativen Abbau von Glucose zur Verfügung gestellt werden, so daß hierdurch neben der

Sulfatreduktion ein weiterer Mechanismus für die pH-Werterhöhung vorhanden wäre. Beide Prozesse, sowohl die Eisenreduktion als auch die Fermentation produzieren CO_2 , welches sich auch in der Wasserphase wiederfinden müßte. Hinweise hierfür liefert der Vergleich der gegen Versuchsende gemessenen mit den über die Eisen- und Sulfatreduktion nach den Gleichungen 5-12 und 5-13 der Wasserphase berechneten TIC-Gehalte (Tab. 5-5). Als reduziertes Eisen wurde wiederum die Startkonzentration von Fe(III) (Endkonzentration von Fe(III) vernachlässigbar) und als reduziertes Sulfat die Differenz aus Start- und Endkonzentration der Wasserphase angenommenen.

Tab. 5-5 Vergleich der berechneten TIC- mit der gemessenen TIC-Produktion für den vollständigen oxidativen Abbau von Glucose in der Wasserphase; Grundlage: Gleichungen 5-12 und 5-13

Sulfatreduktion	Eisenreduktion	Sulfat/TIC	Eisen/TIC	TIC-Produktion berechnet	TIC-Produktion gemessen
mmol L ⁻¹		Verhältnis nach Gl. 5-12 und 5-13		mmol L ⁻¹	
0,5	3,55	1/2	4/1	1,89	7,84

Die Ursache, weshalb mit Glucose in den Versuchen keine positiven Erfahrungen gemacht wurden, ist in einer Überdosierung zu suchen. Ähnliche Erfahrungen wurden nach Wakao et al. 1979 bei der Behandlung von sauren, eisenhaltigen Bergbauwässern mit einer Mischung aus Holzabfällen und unterschiedlichen Glucose-Dosierungen gemacht. Bei Einsatz von Glucose in einer 1 %-igen Lösung (333 mmol L⁻¹ Glucose-C) konnte ein Ausgangs-pH-Wert von 3,85 innerhalb von 30 Tagen nicht erhöht werden. Weder die Eisen- noch die Sulfatkonzentration verringerten sich. Mit einer Erniedrigung der Glucose-Konzentration um den Faktor 10 erhöhte sich der pH-Wert auf 5,03, der Gehalt an Eisen verringerte sich um 11,8 und der des Sulfats um 21,1 %.

Die eingesetzten komplexen Kohlenstoffsubstrate Pfezi[®]-Granulat, Molke, Melasse und Carbokalk gestatten solch vereinfachende Betrachtungen, wie sie für Reinstsubstrate möglich sind, nicht. Mit ihnen wird den Mikroorganismen ein vielfältiges Sortiment abbaubarer Kohlenstoffquellen zur Verfügung gestellt. Können diese Kohlenstoffquellen nicht direkt von eisen- und sulfatreduzierenden Mikroorganismen verwertet werden, so entstehen über fermentative Prozesse unter anderem die Kohlenstoffverbindungen, die als Reinstsubstrate in den Versuchen zum Teil erfolgreich eingesetzt wurden. So konnten auch diese komplexen, gegenüber teuren Reinstchemikalien preiswerten Kohlenstoffsubstrate, wie aus den durchgeführten Versuchen ersichtlich wurde, zu vergleichbar guten Ergebnissen führen. Die pH-Werte wurden mit allen Substraten auf das pH-Niveau des Stroh-Versuches und höher angehoben. Im Gegensatz zum Stroh-Versuch kam es mit den Substraten Molke, Melasse und Carbokalk zu deutlich stärkeren Metallsulfidausfällungen (Anhang A-1), die eine Verringerung der Gehalte an Sulfat, Eisen, Cobalt, Nickel und Zink sowie eine Erhöhung der TIC-Gehalte zur Folge hatten.

Molke und Melasse sind Substrate, die in Form von Lactose (Molke) und Saccharose (Melasse) zu einem hohen Anteil aus Disacchariden bestehen (Anhang A-2). Saccharose kann durch Säuren und Enzyme hydrolytisch gespalten werden, so daß ein Gemisch aus D-Glucose und D-Fructose (Invertzucker) entsteht. Lactose kann ebenfalls hydrolytisch gespalten werden. Die entstehenden Monosaccharide sind die D-Glucose und D-Galactose. Mit beiden Substraten wird den Mikrokosmen indirekt Glucose zugeführt. Ein ähnlicher Versuchsverlauf wie mit dem Reinstsubstrat Glucose war jedoch auf Grund einer wesentlich geringeren Menge an Glucose-C in den Mikrokosmen nicht zu erwarten. In dem jeweiligen Mesokosmos befanden sich 82 mmol L⁻¹ Molke-C bzw. 97 mmol L⁻¹ Melasse-C. Davon sind 39,0 mmol L⁻¹ Lactose (Molke) und

43,9 mmol L⁻¹ Saccharose (Melasse). Bei vollständiger Hydrolyse ergeben sich für Melasse Glucose-C-Gehalte von 21,9 mmol L⁻¹ sowie für Molke von 19,5 mmol L⁻¹. Diese Konzentrationen sind vergleichbar mit denen des niedrig dosierten Glucoseversuches von Wakao et al. 1979. Eine Inhibierung durch zu hohe Glucosegehalte war daher nicht zu erwarten.

Carbokalk enthält hauptsächlich leicht verfügbare organische Substanzen des zerstörten Gefäßsystems der Zuckerrübe in Form von Calciumsalzen und wurde daher als Substrat ausgewählt. Mit einem Anteil von 9 % TIC (7,49 mmol g⁻¹) in der Trockensubstanz, hauptsächlich in Form von CaCO₃ und MgCO₃, konnte Carbokalk bei seiner Auflösung unterstützend bei der pH-Wert-Erhöhung wirken. Insgesamt wurden mit den eingesetzten 60 g frischen Carbokalks 303 mmol TIC in den Mesokosmos eingetragen. Hiervon können sich während des Versuches maximal 5,18 % gelöst haben. Grundlage dieser Hypothese sind die erhöhten Calcium- und Magnesiumgehalte bei Versuchsende gegenüber Versuchsbeginn. Sie sind in der Wasserphase zusammengenommen um 7,84 mmol L⁻¹ erhöht. Einen stöchiometrischen Lösungsprozess von CaCO₃ und MgCO₃ vorausgesetzt, führt dies zur Lösung von 7,84 mmol TIC. Nach dieser Abschätzung liegt der Anteil der chemischen TIC-Produktion an der gesamten TIC-Produktion in der Wasserphase bei 35,7 %. Der weitaus größere Anteil der TIC-Produktion von über 64,3 % ist biogen bedingt. Er stammt neben der Eisen- und Sulfatrespiration zu einem nicht genau bestimmbareren Anteil aus der Aminosäurefermentation, wie aus den erhöhten Ammoniumgehalten zu Versuchsende abzulesen ist. Durch die Aminosäurefermentation werden neben CO₂ und NH₃ auch organische Säuren und Wasserstoff produziert (Zehnder 1988). Die bei der Dissoziation organischer Säuren entstehenden Protonen können bei den in den Mikrokosmen vorliegenden pH-Werten mit dem erzeugten NH₃ zu Ammonium reagieren, so daß sich im Brutto protonenhaushalt des Mesokosmos kaum etwas ändert. Erst die Oxidation der stickstofffreien Metabolite durch eisen- und sulfatreduzierende Mikroorganismen wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionsmechanismus und von den entstehenden Metaboliten den Protonenhaushalt beeinflussen. Die biogene TIC-Produktion ist aus den genannten Gründen kein vollständiges Äquivalent für die Berechnung des Protonenverbrauchs.

Das Pfezi[®]-Granulat nimmt in der Gruppe der komplexen Substrate eine Sonderstellung ein. Im Vergleich zum Stroh-Versuch machte der TIC-Gehalt in der Wasserphase des Pfezi[®]-Granulat-Versuches nur etwa 30% aus. Metallsulfidausfällungen wurden nur im Grenzbereich Sediment-Granulat-Stroh beobachtet. Die Sulfatgehalte der Wasserphase zeigten gegenüber dem Stroh-Versuch keinen signifikanten Unterschied. Die Gehalte an Cobalt, Nickel und Zink lagen deutlich über denen des Stroh-Versuches. Jedoch waren die Gehalte an Eisen erniedrigt. Sowohl der Stroh-Versuch als auch der Pfezi[®]-Granulat-Versuch zeigten demgegenüber eine vergleichbare pH-Wert-Erhöhung. Die Ursache dafür kann auf Grund der Wasseranalysen und Beobachtungen nicht in mikrobiellen Prozessen gesucht werden. Diese werden auf Grund des 50 %-igen Zementanteils im Pfezi[®]-Granulat (Anhang A-2) von protonenverbrauchenden chemischen Lösungsprozessen überprägt. Die hohen Calcium-Gehalte (Anhang A-4) in der Wasserphase deuten auf eine Lösung von Kalkhydrat (Ca(OH)₂) hin. Das dennoch die Eisen-Gehalte geringer waren als im Stroh-Versuch, könnte eine Folge der mit Substratzugabe beobachtete Eisen(III)-hydroxidausfällungen in den ersten Versuchstagen sein.

Die aus der Versuchsreihe mit dem Sediment 10,2 aufgezeigten Unterschiede zwischen den Mesokosmen waren die Folge einer unterschiedlich guten Verwertbarkeit der jeweils zugeführten Kohlenstoffquellen durch die Mikroorganismengesellschaft. Glucose konnte auf Grund der eingesetzten Konzentration von 30 mmol L⁻¹ inhibierend auf eisen- bzw. sulfatreduzierende Prozesse gewirkt haben. Anhand der

Protonenbilanz konnte kein Zusammenhang zwischen der mittleren Oxidationszahl (oder auch C : H- bzw. C : O-Verhältnisses) einer Kohlenstoffquelle und dem Alkalinitätsgewinn aus eisen- bzw. sulfatreduzierenden Prozessen gefunden werden.

5.2.3 EINFLUß DES SEDIMENTTYPUS

Konnten mit dem Sediment 10,2 (sulfidisch nach Berner 1981) mit der Mehrzahl der Substratkombinationen hinsichtlich der pH-Wert-Erhöhung und der damit verbundenen Alkalinitätsbildung sehr gute Erfahrungen gemacht werden, so traf dies mit dem Sediment 7,0 (postoxisch nach Berner 1981) nur noch für die Substrate Ethanol, Pfezi[®]-Granulat und Carbokalk, mit Einschränkung auch für die Substrate Pyruvat und Molke zu. Der optische Vergleich der Mesokosmen unterschiedlichen Sediments (Anhang A-1) belegt dies deutlich anhand der nicht vorhandenen (Stroh, Lactat, Acetat, Melasse) oder schwächeren Metallsulfidausfällungen (Pyruvat, Molke). In diesen Versuchen kam es mit dem postoxischen Sediment 7,0 zu höheren Gehalten an Eisen, Sulfat, Aluminium, Cobalt, Nickel und Zink. Demzufolge wurden geringere TIC-Gehalte registriert, welche unter anderem dafür verantwortlich sind, daß das Neutralisationspotential sank und das Aciditätspotential anstieg.

Mit dem Pfezi[®]-Granulat konnten mit dem postoxischen Sediment 7,0 mit einem mittleren Wert von 6,75 die höchsten pH-Werte aller durchgeführten Versuche erreicht werden. Der Mesokosmos zeigte gegenüber dem Versuch mit dem sulfidischen Sediment 10,2 stärkere Metallsulfidausfällungen (Anhang A-1). Demzufolge sanken die Sulfatgehalte und die TIC-Gehalte erhöhten sich. Verantwortlich hierfür war eine stärkere biogene Alkalinitätsbildung im Mesokosmos. Bei Eisengehalten nahe der Nachweisgrenze sank das Aciditätspotential unter einen Wert von 1 mmol L⁻¹. Auch in diesem Mesokosmos sprechen die sehr hohen Calciumgehalte von 24 mmol L⁻¹ dafür, daß ein großer Anteil der Alkalinitätsbildung auf die Lösung von Kalkhydraten (Ca(OH)₂) zurückzuführen ist.

Das Substrat Carbokalk führte mit dem postoxischen Sediment 7,0 in Bezug auf den pH-Wert, den TIC-Gehalt sowie das Aciditäts- und Neutralisationspotential nicht zu signifikanten Unterschieden gegenüber den Versuchen mit dem sulfidischen Sediment 10,2. Rein optisch können Metallsulfidausfällungen gleicher Größenordnung wahr genommen werden. Bemerkenswert ist, daß mit dem postoxischen Sediment 7,0 in der Wasserphase dennoch höhere Eisen(II)- und Sulfatgehalte gemessen wurden. Die Sulfatgehalte lagen mit einem mittleren Wert von 19,3 mmol L⁻¹ sogar über denen der Startwerte.

Anhand der in Tabelle 5-6 aufgeführten Schlüsselparameter zur Biogeochemie beider Sedimenttypen kann bei vergleichbaren Gesamteisen- und Gesamtschwefelgehalten für dieses Phänomen eine unterschiedliche mineralische Zusammensetzung die Ursache sein. Im sulfidischen Sediment 10,2 werden im Vergleich zum Sediment 7,0 deutlich höhere Gehalte des reaktiven Gesamteisens sowie der reduzierten Schwefelfraktionen AVS und CRS gefunden. Weiterhin ist in den reduzierten Schwefelverbindungen eine durch mikrobielle Sulfatreduktion geprägte stärkere Verschiebung des Isotopenverhältnisses ³⁴S/³²S hin zum leichteren Isotop erkennbar. Dies ist deutlich an den negativeren δ³⁴S-Werten des CRS im sulfidischen Sediment 10,2 zu sehen. Die Ursachen für die Unterschiede zwischen den beiden Sedimenttypen sind in der stärker ausgeprägten mikrobiellen Eisen- und Sulfatrespiration des Sediments 10,2 zu finden. Dies führte schon vor Beginn der Mesokosmosversuche im Gewässer zu einem deutlich höheren pH-Wert des sulfidischen Sediments 10,2, der im Bereich von 5,3 und 5,6 liegt. Mit diesem pH-Wert haben die in sauren

Bergbaugewässern vornehmlich gebildeten Minerale, wie Schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$; $\{1,0 \leq y \leq 1,75, 8 - 2y = x\}$) und Jarosit ($\text{H}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$; $\{x + y + z = 1\}$), ihren Stabilitätsbereich verlassen (Bigham et al. 1996). Ihre Auflösung führte dazu, daß der ursprünglich gebundene Sulfatschwefel nach mikrobieller Reduktion in Form von Metallsulfiden neu gebunden vorliegt.

Tab. 5-6 Geochemische Charakterisierung der in den Mesokosmen verwendeten zwei Sedimenttypen

		Sediment aus	
		10,2 m Wassertiefe (sulfidisch)	7,0 m Wassertiefe (postoxisch)
Geochemie			
pH		5,3 - 5,6 ^a	2,5 - 2,8 ^c
Fe-G	[mmol g ⁻¹]	0,18 - 1,43 ^a	1,79 ^c
TS	"	0,16 - 1,09 ^a	0,16 - 1,00 ^c
TOC	"	1,66 - 7,49 ^a	3,33 - 6,24 ^c
Fe _{reaktiv}	[µmol g ⁻¹]	5 - 180 ^a	5 - 20 ^c
AVS	"	0,31 - 125 ^b	0 - 0,01 ^c
CRS	"	1,56 - 781 ^b	0 - 8,1 ^c
Isotopengeochemie			
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	[‰]	5 - 8 ^b	4 - 6 ^b
$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	"	-30 - -39 ^b	-
$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	"	-15 - -38 ^b	2 - 10 ^b
$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$	"	-25 - -28 ^b	-25 - -27 ^b

^a (Friese et al. 1998), ^b (Veizer & Fauville 2000), ^c diese Arbeit

Das postoxische Sediment 7,0 wies hingegen mit pH-Werten zwischen 2,5 und 2,8 Verhältnisse auf, bei denen die Minerale Jarosit und Schwertmannit nach wie vor stabil waren. Weder die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte noch die Gehalte der reduzierten Schwefelverbindungen deuteten auf erhöhte mikrobielle Eisen- oder Sulfatrespiration hin. Mit Beginn der Mesokosmosversuche unter Verwendung von Carbokalk setzt im Sediment mit der Eisen- und Sulfatreduktion eine biogene Alkalinitätsbildung ein, die eine Erhöhung der pH-Werte zur Folge hat und zur Festlegung des Sulfatschwefels als Sulfid führt. Dies wurde auch mit anderen Substraten, wie Ethanol, Pyruvat und Molke beobachtet, ohne das erhöhte Sulfatgehalte in der Wasserphase resultierten. Parallel hierzu führte die Auflösung des Carbokalks zu einer weiträumigen Milieuveränderung im Sediment und erhöhten pH-Werten, in deren Folge es zur Instabilität von Jarosit und Schwertmannit kam. Diese Vorgänge überprägten die Sulfatrespiration, so daß das überschüssige sedimentäre Sulfat in die Wasserphase des Mesokosmos transportiert wurde. Sulfatgehalte bzw. $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (Veizer & Fauville 2000), die gegenüber den Startwerten erhöht bzw. positiver waren, konnten beobachtet werden.

Das Substrat Ethanol konnte als einziges Reinstsubstrat mit beiden Sedimenttypen zu gleich starken Metallsulfidausfällungen führen. Der pH-Wert wurde mit dem postoxischen Sediment 7,0 auf einen mittleren Wert von 5,7 angehoben. Dieser lag um 0,7 pH-Einheiten über dem Versuch mit dem sulfidischen Sediment. Hiermit verbunden waren ein etwas höheres Neutralisationspotential. Bei erniedrigten Eisen- und Sulfatgehalten wurde auch ein verringertes Aciditätspotential registriert. Die TIC-Gehalte lagen gegenüber

dem Versuch mit dem sulfidischen Sediment 10,2 um mehr als das 5-fache höher. Eine stärkere nichtstöchiometrische Verringerung der DOC-Gehalte war demgegenüber zu beobachten. Sowohl pH-Wert, TIC- und DOC-Gehalte sind ein Indiz dafür, daß Ethanol in diesen Mesokosmen verstärkt in einer vollständigen Oxidation abgebaut wurde. Diese Hypothese würde eine veränderte mikrobielle Biozönose voraussetzen. Für den Fall, daß allein Ethanol als Kohlenstoffquelle im Mesokosmos diene, würde dies bei Sulfatreduktion und anschließender Metallsulfidfällung nicht zu einem Protonenverbrauch im Gesamtsystem führen. Der Protonenhaushalt dieses Systems wäre damit maßgeblich nur durch eisenreduzierende Prozesse beeinflusst gewesen.

Die zum großen Teil guten Ergebnisse mit jeweils unterschiedlichen Kohlenstoffquellen zusammen mit dem sulfidischen Sediment 10,2 konnten mit dem postoxischen Sediment 7,0 nicht mit allen Kohlenstoffquellen erreicht werden. Die Charakterisierung des Sedimenttypus (chemische und mikrobielle Struktur) eines zu sanierenden Tagbaurestsees spielt bei der Auswahl der möglicherweise in Frage kommenden Kohlenstoffquellen eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit zeigten Pyruvat, Ethanol, Pfezi[®]-Granulat und Carbokalk unabhängig von den verwendeten Sedimenttypen vergleichbar gute Ergebnisse.

5.2.4 CARBOKALK UND ETHANOL – OPTIMALE SUBSTRATE

In den Mesokosmosversuchen, die eine modellhafte Nachbildung des Sediment-Wasser-Grenzgebietes des Bergausees RL-111 darstellten, konnten mit den Substraten Pfezi[®]-Granulat, Carbokalk und Ethanol mit dem postoxischen Sediment 7,0, welches als typisches Sediment für das RL-111 anzusehen ist, die höchsten pH-Werte (5,5 bis 6,8) erreicht und Alkalinität aufgebaut werden. Für die weiteren Experimente wurden Carbokalk und Ethanol ausgewählt. Bei der Auswahl des Carbokalks gegenüber dem Pfezi[®]-Granulat war die geringere Komplexität des Substrates das Hauptkriterium. Diese geringere Komplexität versprach Vorteile bei der Bilanzierung und Interpretation von biogeochemischen Prozessen weiterführender Mesokosmosversuche.

Für Ethanol und Carbokalk wurden abschließende Experimente mit und ohne Stroh durchgeführt, um das Wissen hinsichtlich der Einzeleffekte, die die verwendeten Kohlenstoffquellen erzielen, noch einmal zu vertiefen. Eine Zusammenfassung von sanierungsspezifischen Parametern der Wasserphase von Mesokosmosversuchen, die mit Ethanol oder Carbokalk mit und ohne Stroh sowie dem postoxischen Sediment 7,0 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5-7 zu sehen.

Die Verwendung von Ethanol ohne Stroh führte in der Wasserphase im betrachteten Versuchszeitraum von 2 Monaten zu einer pH-Werterhöhung auf 3,0. In der Wasserphase wurde kein Schwefelwasserstoff gemessen und optisch konnten keine Metallsulfidausfällungen beobachtet werden. Das Sediment hingegen änderte im Versuchsverlauf die Farbe von gelblich braun zu grau mit schwarzen Einschlüssen. Die Sedimentoberfläche wies eine tief schwarze Farbe auf. Dies deutet auf eisen- und sulfatreduzierende Prozesse, die nicht aus dem Sediment in die Wasserphase verlagert werden konnten. Lediglich der Transport von überschüssigem Eisen und Sulfat aus dem Sediment in die Wasserphase, für die als Ursache eine pH-Wert-Erhöhung im Sediment angenommen wird, war zu beobachten. Die Eisen- und Sulfatgehalte der Wasserphase sind daher gegenüber den Startwerten stark erhöht. Neben den rein optischen Indikatoren im Sediment spricht die positivere Verschiebung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes vom Sulfat der Wasserphase (verglichen mit dem Referenzversuch) für sulfatreduzierende Prozesse im Sediment (Veizer & Fauville 2000).

Tab. 5-7 Vergleich von Mesokosmosversuchen mit dem postoxischen Sediment 7,0; Substrate: Ethanol oder Carbokalk mit und ohne Stroh; <BG: unterhalb der Bestimmungsgrenze

		Ethanol		Carbokalk	
		+Stroh	-Stroh	+Stroh	-Stroh
pH		5,9	3,0	6,5	6,3
Fe(II)	[mmol L ⁻¹]	0,68	4,17	<BG	0,68
SO ₄ ²⁻	"	2,22	21,5	16,7	21,0
H ₂ S	"	0,33	-	3,68	-
TIC	"	23,5	2,04	35,4	18,7
TOC	"	14,0	49,8	8,3	0,63
AP	"	17,1	19,4	6,94	9,51
NP	"	11,3	-	20,2	9,23

Mit Carbokalk konnte ohne Stroh in der Wasserphase ein pH-Wert von 6,3 erreicht werden. Dieser pH-Wert liegt in einer Größenordnung wie der des Versuches mit Carbokalk und Stroh. In der Wasserphase konnte gegenüber dem Versuch mit Stroh kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Rein optisch waren auch in diesem Versuch keine Metallsulfidausfällungen in der Wasserphase wahrzunehmen. Der größere Teil des Sediments hatte nach Versuchsende die anfängliche gelblich braune Farbe nicht verändert. Zwischen der Carbokalkschicht und dem Seesediment bildete sich ein tief schwarzes Band aus, welches einen Raum von Metallsulfidfällungen darstellt. Die Sulfatgehalte in der Wasserphase sind analog zum Ethanolversuch sehr stark erhöht. Die Hypothese, daß die Freisetzung von Sulfat im Sediment nicht nur auf eine reduktiv gesteuerte pH-Werterhöhung, sondern auch auf die pH-abhängige Umwandlung von Jarosit und Schwertmannit zu Goethit, infolge der Carbonatlösung aus dem Carbokalk zurückzuführen ist, läßt sich an dem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats in der Wasserphase ablesen. Dieser ist gegenüber den Startwerten zu positiveren Werten verschoben, liegt aber gegenüber den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Ethanolversuchs negativer (Veizer & Fauville 2000). Zusätzlich zum $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats sprechen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des TIC der Wasserphase für eine starke Carbonatlösung. Der experimentell bestimmte $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für den TIC des Carbokalks liegt bei $-6,7\%$ und der des TIC der Startgehalte in der Wasserphase des Mesokosmos bei -24% . Nach Ende der Versuchszeit lag der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des TIC in der Wasserphase bei ungefähr -12% . Dies ist ein eindeutiger Beweis für eine nicht zu vernachlässigende Lösung an Carbonat aus dem Carbokalk.

Im Vergleich zwischen den Versuchen mit Ethanol bzw. Carbokalk mit und ohne Stroh sowie dem postoxischen Sediment 7,0 konnte der Versuch mit Carbokalk allein nur etwa 50 % des Neutralisationspotentials erreichen, mit Ethanol allein konnte kein Neutralisationspotential aufgebaut werden. Beide Substrate sind nur in Kombination mit Stroh als optimal einzuschätzen. Dem Substrat Carbokalk kommt der Carbonatanteil beim Aufbau einer besseren Pufferkapazität gegenüber sauren Verhältnissen zu Gute. Dies wird anhand der Ergebnisse aus Sedimentuntersuchungen höher skalierten Versuche, speziell der pH-Wertverläufe, für beide Substrate deutlich werden.

5.3 FAZIT

In verschiedenen geschlossenen 2 L - Mesokosmen, die mit extrem sauren Habitaten des Tagebaurestsees RL-111 ausgestattet waren, konnte durch die Zufuhr von Stroh zusammen mit jeweils einer der zusätzlich ausgesuchten 9 organischen Kohlenstoffquellen ein Milieu erzeugt werden, welches in der Mehrzahl der Versuche eisen- und sulfatreduzierende mikrobielle Prozesse initiierte.

Die Folge waren ansteigende pH-Werte, der Aufbau eines Neutralisationspotentials sowie das Ausfällen von sulfidischen Mineralen.

Das funktionell als Aufwuchsträger für Biofilme verwendete Stroh fungierte in den Mesokosmen zusätzlich als Kohlenstoffquelle.

Der erfolgreiche Einsatz einer Kohlenstoffquelle war von dem chemischen und mikrobiologischen Ausgangsmilieu des im Mesokosmos verwendeten Sedimenttypus abhängig.

Die getrennt voneinander eingesetzten Kohlenstoffquellen Pyruvat, Ethanol, Pfezi[®]-Granulat und Carbokalk erzielten zusammen mit Stroh unabhängig vom Sedimenttyp optimale Ergebnisse.

Die Auflösung von CaCO_3 aus dem Carbokalk ist für weniger als 36 % des während des Versuches im Mesokosmos produzierten TIC verantwortlich.

Zusammen mit Stroh wurden Carbokalk bzw. Ethanol aufgrund ihrer weniger komplexen Struktur und aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus für weiterführende höherskalige Mesokosmen als Kohlenstoffquellen ausgewählt.

6 LABORSTUDIE B - SÄULENEXPERIMENTE

Von Januar 1998 bis Januar 1999 wurde die Entwicklung der Wasserqualität in den Säulenexperimenten verfolgt. Mit dem über 52 Wochen eingestellten Temperaturgradienten längs der Säule von 20 bis auf 10 °C (Abb. 4-4) wurden Randbedingungen geschaffen, die gegenüber dem Freiland stark vereinfacht waren. Es sollte eine im Tiefenwasserkörper und im Sedimentbereich des Tagebaurestsees RL-111 anzutreffende niedrige Temperatur nachempfunden werden. Der konstante Temperaturgradient schloß Konvektion und Advektion innerhalb der Versuchssäulen nahezu aus, so daß ausschließlich der diffusive Stofftransport sowie biologische und chemische Umsatzprozesse im Bereich des Sediments und der Wassersäule zu erwarten waren.

6.1 ERGEBNISSE

6.1.1 AUSGANGSSITUATION

Vor Versuchsbeginn wurden die Ausgangsverhältnisse in der wässrigen Phase, im Porenwasser und im Sediment hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bestimmt (Tab. 6-1).

Tab. 6-1 Ausgangssituation hinsichtlich verfahrenstypischer Parameter

Parameter	Dimension	Wässrige Phase	Porenwasser	Sediment (*)
pH		2,6	3,3	-
E _h	mV	543	269	-
TIC	mmol L ⁻¹	0,02	-	-
TOC	"	0,09	-	-
DOC	"	0,07	2,7	-
Fe-G	"	2,84	8,55	-
Fe(II)	"	0,018	8,55	-
SO ₄ ²⁻	"	15,7	20,7	-
TC	mmol g ⁻¹	-	-	6,10
TOC	"	-	-	5,94
Fe-G	"	-	-	1,62
Fe _{reaktiv}	"	-	-	0,29
Fe(II) _{reaktiv}	"	-	-	0,11
TS	"	-	-	0,24
TOS	μmol g ⁻¹	-	-	22,3
CRS	"	-	-	8,10
S ⁰	"	-	-	5,29
AVS	"	-	-	0,01

(*) Gehalte des Sediments bezogen auf Trockengewicht

Zu Versuchsbeginn wurde von homogenen Verhältnissen innerhalb einer Phase ausgegangen. Die Startbedingungen in der Wasserphase ähnelten den Verhältnissen einer im Freiland befindlichen Wassersäule

nach der Zirkulationsphase. Die Wasserphase war mit Sauerstoff gesättigt und wies im Gegensatz zum Eisen(III) vernachlässigbare Eisen(II)-Gehalte auf. Der pH-Wert lag bei 2,6 und der organische und anorganische Kohlenstoff zeigte mit Werten kleiner $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ die für extrem saure Bergbaurestseen typisch niedrigen Gehalte. Die Werte anderer Parameter lagen in gleichen Größenordnungen, wie sie bereits in den Kapiteln 4.1 und 5.1.1 (Tab. 4-1, Tab. 5-1) vorgestellt wurden.

Das Porenwasser wies zu Versuchsbeginn anoxische Verhältnisse auf. Es wurde ein pH-Wert von 3,3 registriert. Das Eisen lag vollständig in zweiwertiger Form vor und war mit einem Gehalt von $8,55 \text{ mmol L}^{-1}$ rund drei mal so hoch wie der Gehalt in der Wasserphase. Erhöhte Gehalte konnten ebenfalls für den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) und das Sulfat nachgewiesen werden. Für den DOC lag der Porenwassergehalt mit einem Wert von $2,7 \text{ mmol L}^{-1}$ über eine Größenordnung höher als der Gehalt in der Wasserphase. Die Sulfatgehalte waren mit $20,7 \text{ mmol L}^{-1}$ um 25 % gegenüber dem Gehalt der Wasserphase erhöht. Die Gehalte weiterer Parameter können im Anhang A-4 entnommen werden.

Das Sediment stellte mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von $6,1 \text{ mmol g}^{-1}$, der nahezu vollständig organischer Natur war, einen Kohlenstoffpool dar, der nicht in einer biologisch verfügbaren Form vorlag. Der Gesamteisengehalt (Fe-G) lag bei $1,62 \text{ mmol g}^{-1}$, wobei davon $0,29 \text{ mmol g}^{-1}$ (ca. 20 %) die reaktive Eisenphase ($\text{Fe}_{\text{reaktiv}}$) darstellte. Der Gesamtschwefelgehalt betrug $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$. Das Sulfat stellte die größte Fraktion dar. Organischer Schwefel wurde zu rund 25 % berechnet, der mit großer Wahrscheinlichkeit aus refraktären Kohlepartikeln stammte. Schwefel in reduzierter Form, wie er in Pyrit-Schwefel (CRS), Monosulfid-Schwefel (AVS) oder elementarer Form (S^0) vorkommt, stellte zu Versuchsbeginn nur etwa 10 % des Gesamtschwefels dar. Davon konnte säureflüchtiges Sulfid mit einem Gehalt von $0,01 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ nur im Spurenbereich bestimmt werden.

6.1.2 ENTWICKLUNG DES REFERENZSYSTEMS

6.1.2.1 WASSERPHASE EINSCHLIEßLICH PORENWASSER

Der pH-Wert in der Wasserphase des Referenzversuchs sank von 2,6 auf 2,4 innerhalb des Versuchszeitraumes von 52 Wochen leicht (Abb. 6-1). Die Gehalte an Gesamteisen, zweiwertigem Eisen und anorganischem Kohlenstoff (TIC) zeigten ein Tiefenprofil mit ausgeprägtem Gradienten. Dagegen war für Sulfat und den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) ein gleichmäßiger Verlauf der Tiefenprofile zu erkennen (Abb. 6-2). Über Grund waren die Eisengesamtgehalte gegenüber den Gehalten zu Versuchsbeginn um $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ leicht erhöht. Im Gegensatz zu den Startbedingungen machte hier das zweiwertige Eisen ungefähr 30 % aus. Der TIC-Gehalt nahm während des Versuchszeitraumes über Grund um ungefähr das dreifache zu und stieg bis auf einen Wert von $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ an. Die Gehalte der Haupt- und Spurenelemente zeigten nach Versuchsende über Grund ebenfalls erhöhte Werte. Die Sulfatgehalte wiesen über die gesamte Wassersäule vergleichbare Werte im Vergleich zum Versuchsanfang auf. Ähnliche Ergebnisse konnten für die Nährstoffe Ammonium, Nitrit, Nitrat und gelöster reaktiver Phosphor (SRP) erhalten werden. Der TOC-Gehalt lag am Ende des Experimentes in der gesamten Wassersäule im Mittel um $0,07 \text{ mmol L}^{-1}$ über dem Ausgangswert.

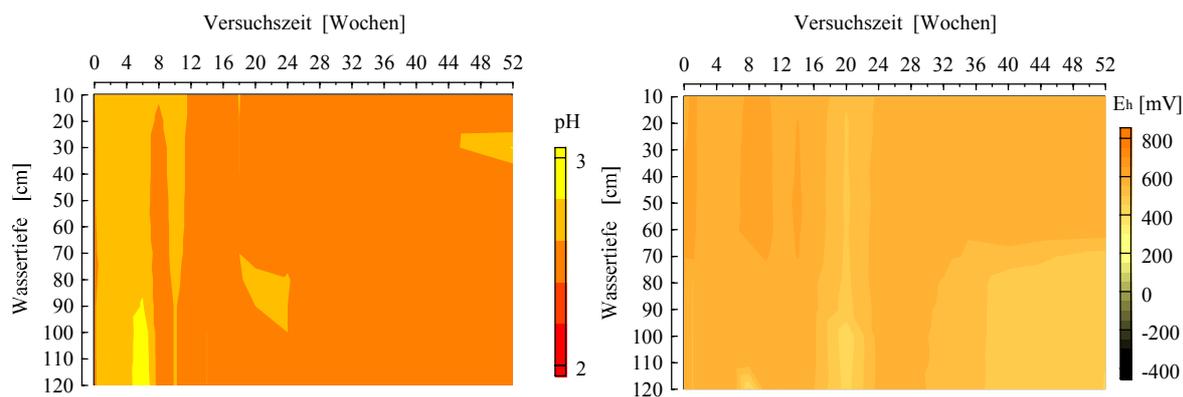


Abb. 6-1 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; ohne Stroh und zusätzliche Kohlenstoffquelle

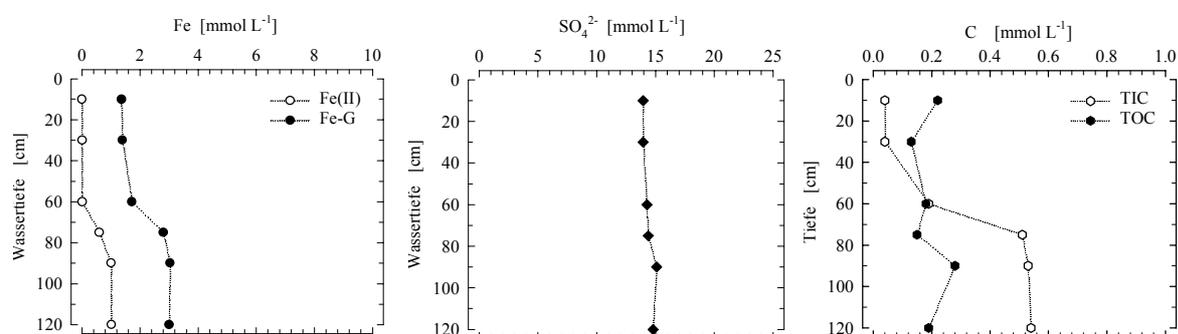


Abb. 6-2 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; ohne Stroh und zusätzliche Kohlenstoffquelle

Im Porenwasser zeigten die Gehalte aller betrachteten Spezies gegenüber der Wasserphase höhere Werte. Das Redoxpotential betrug im Mittel über den betrachteten Sedimenthorizont +300 mV und war gegenüber dem Redoxpotential in der Wasserphase über Grund um rund 100 mV erniedrigt. Bis zu Versuchsende bildeten sich im Porenwasser des Referenzversuches Konzentrationsgradienten bezüglich pH-Wert, Eisen(II), Sulfat, TIC und TOC aus (Abb. 6-3). Mit zunehmender Tiefe erhöhten sich die Meßwerte. Der pH zeigte im oberen Bereich des Sediments mit 2,8 einen gegenüber dem Startwert verringerten und im unteren Bereich mit 3,4 einen erhöhten Wert. Die Eisengehalte erhöhten sich im Mittel über alle Horizonte gegenüber dem Startwert (Tab. 6-1). Die Sulfatgehalte zeigten im Vergleich zum Eisen(II) einen geringeren Gradienten. Das Verhältnis S/Fe sank mit abnehmender Tiefe von 2,6 auf 1,6. Der TOC-Gehalt war gegenüber dem DOC um 20 bis 30 % erhöht. Er wies mit zunehmender Tiefe exakt den gleichen Konzentrationsverlauf wie der DOC auf. Der DOC zeigte gegenüber Versuchsbeginn (Tab. 6-1) in allen betrachteten Sedimentschichten erhöhte Werte.

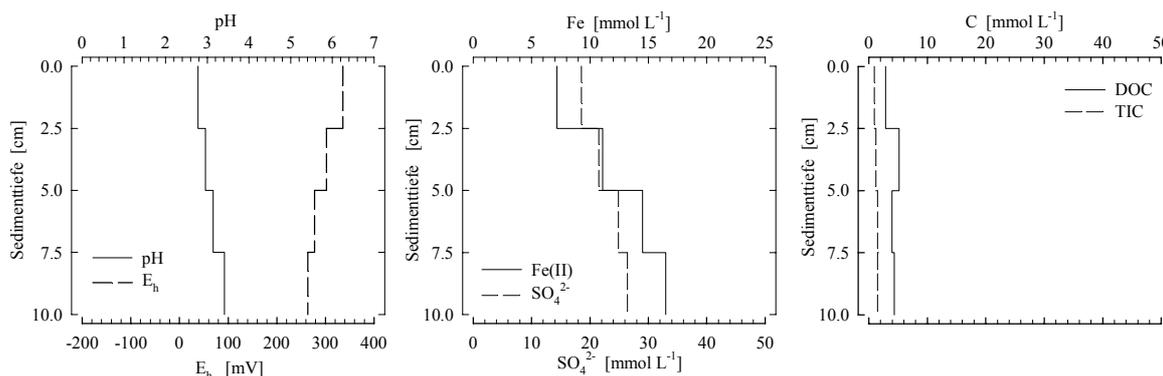


Abb. 6-3 pH, E_h und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und DOC im Porenwasser nach 52 Wochen; ohne Stroh und zusätzliche Kohlenstoffquelle

Für die Nährstoffe, Ca, Mg, Al sowie die Spurenelemente bildeten sich in der Referenz bis zu Versuchsende Konzentrationsprofile heraus, die ähnlich dem DOC bzw. TIC leichte Gradienten oder einen eher gleichmäßigen Verlauf aufwiesen.

6.1.2.2 SEDIMENT

Die Verhältnisse im Sediment bezüglich Eisen, Schwefel und Kohlenstoff gestalteten sich bei Versuchsende (Abb. 6-4) ähnlich wie zum Versuchsanfang. Der gesamte Kohlenstoff im Sediment wurde fast zu 100 % als organischer Kohlenstoff identifiziert. Mit abfallender Tiefe ergab sich ein gleichmäßiger Verlauf. Mit einem mittleren Gehalt von $5,95 \text{ mmol g}^{-1}$ wurde zum Startwert eine Abweichung von kleiner 1 % festgestellt. Für den Gesamtschwefel ergaben sich mit Gehalten zwischen $0,38$ und $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ mit steigender Tiefe geringe Unterschiede. Im Vergleich zu dem Startwert sind sie um ungefähr $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$ erhöht. Die reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen (AVS, CRS) bildeten in Summe mit einem Gehalt kleiner $10 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ eine vernachlässigbare Fraktion. Den Hauptanteil stellte der Sulfatschwefel dar. Die Gehalte lagen zwischen 350 und $210 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ und verringerten sich mit steigender Tiefe. Die Gesamteisengehalte waren mit Werten zwischen $2,13 \text{ mmol g}^{-1}$ und $2,31 \text{ mmol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert um rund $0,6 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ erhöht. Weniger als $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ fanden sich in der reaktiven Eisenphase wieder. Hiervon stellten zweiwertige Eisenverbindungen einen Anteil zwischen 30 und 50 %. Gegenüber den Startverhältnissen hatte sich die reaktive Eisenphase auf ungefähr die Hälfte verringert.

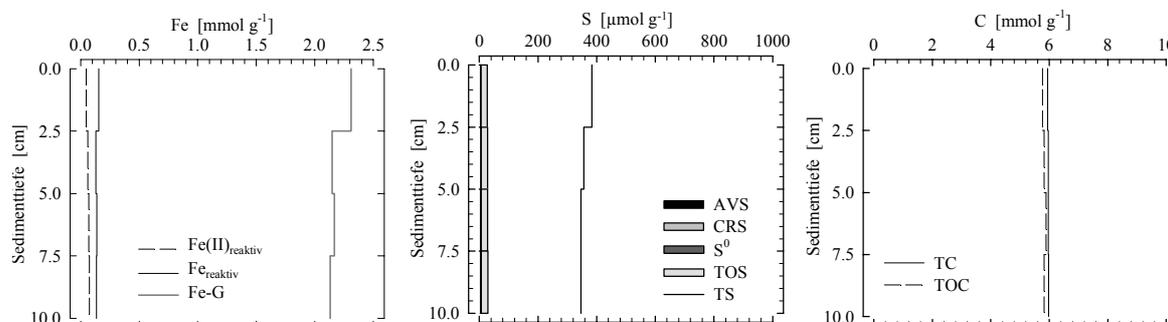


Abb. 6-4 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; ohne Stroh und zusätzliche Kohlenstoffquelle; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

Für Ca, Mg, Al, die Spurenelemente und den Gesamtstickstoff bildeten sich zu Versuchsende relativ gleichmäßige Konzentrationsverläufe mit Schwankungsbreiten von 10 - 15 % aus.

6.1.3 EXPERIMENT MIT STROH ALS ALLEINIGER ZUSATZ

6.1.3.1 WASSERPHASE EINSCHLIEßLICH PORENWASSER

Im Verlauf des Versuches, in dem der Aufwuchsträger Stroh allein eingesetzt wurde, konnten schon sehr früh sehr niedrige Redoxpotentiale registriert werden. Dies war ein Indikator für den einsetzenden biologischen Abbau des Strohs. Bei weiterhin sehr niedrigen Redoxpotentialen führte dies in der sedimentnahen Zone bis zu Versuchsende zu einem pH-Wert von 5,1 (Abb. 6-5).

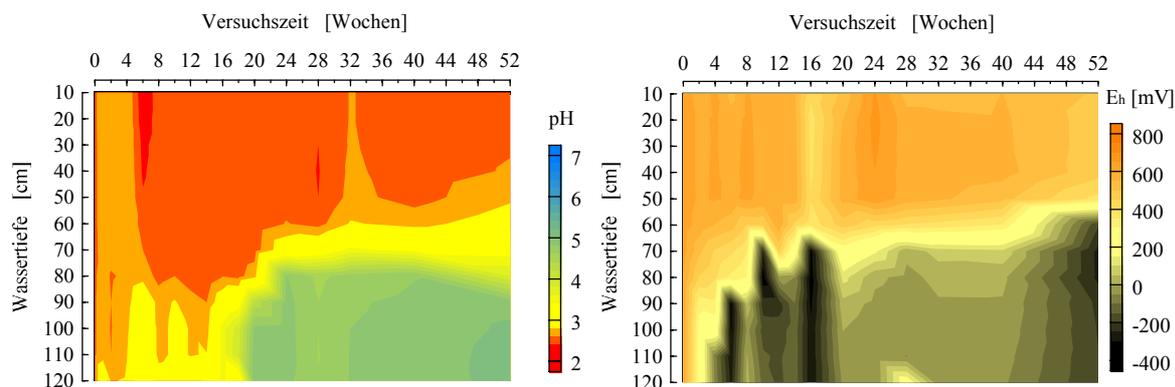


Abb. 6-5 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Stroh: 660g

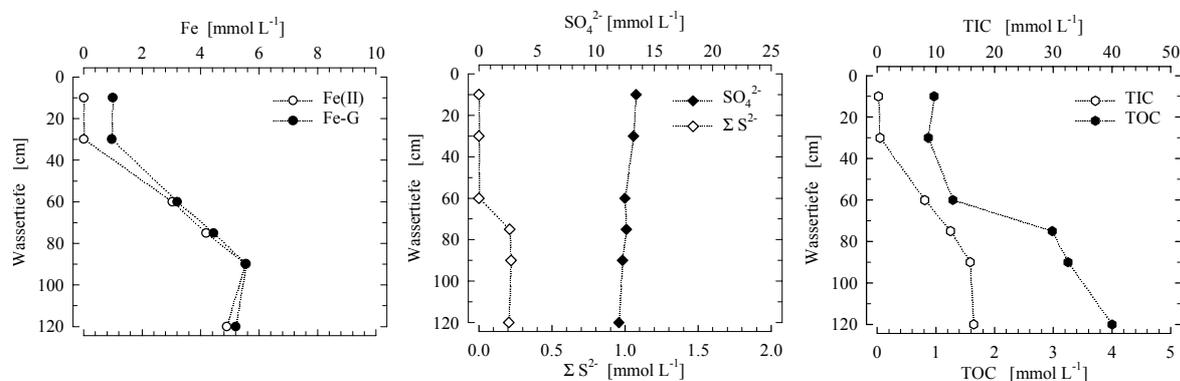


Abb. 6-6 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , ΣS^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Stroh: 660 g

Für Eisen, TIC, TOC, und Sulfid konnten nach Versuchsende Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Allein Sulfat wies auch nach Versuchsende einen doch eher gleichmäßigen, tiefenunabhängigen Verlauf der Gehalte auf (Abb. 6-6).

Für Eisen war die pH-Werterhöhung und ein über den Versuchszeitraum stabiles reduzierendes Milieu dafür verantwortlich, daß es aus dem Sediment freigesetzt wurde und die Gehalte in der unteren Wassersäule auf $5,5 \text{ mmol L}^{-1}$ anstiegen. Ab der 11. Woche setzte die Schwefelwasserstoffproduktion im Tiefenbereich der Versuchssäule ein, die ihr Maximum mit $0,54 \text{ mmol L}^{-1}$ in der 25. Woche erreichte. Bei Versuchsende wurde im Bereich des unteren Wasserkörpers noch ein Schwefelwasserstoffgehalt um $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ bestimmt. Mit

der Schwefelwasserstoffproduktion konnte eine Erhöhung der TIC-Gehalte verfolgt werden. Gegen Versuchsende wurden im Bereich des unteren Wasserkörpers TIC-Gehalte von $15,2 \text{ mmol L}^{-1}$ und im mittleren Bereich $8,11 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen. Die TOC-Gehalte durchliefen im sedimentnahen Bereich ein Maximum. Der Eintrag löslicher Kohlenstofffraktionen aus dem Stroh in die Wasserphase könnte hierfür verantwortlich gewesen sein. Nach einem sich erschöpfenden Lösungsprozess und der einsetzenden Schwefelwasserstoffproduktion verringerten sich die TOC-Gehalte bis zu Versuchsende. Im Vergleich zum Versuchsbeginn wiesen die TOC-Gehalte über Grund mit Werten größer als 3 mmol L^{-1} immer noch stark erhöhte Gehalte auf. Die Sulfatgehalte zeigten zu Versuchsende mit abnehmender Tiefe eine leichte Abnahme. Die Gehalte der Elemente Al, Co, Ni, Cu und Zn zeigten zu Versuchsende gegenüber den Startwerten verringerte Gehalte in der Wasserphase. Für Cu und Zn lagen die Gehalte ab Mitte des Jahres im unteren Wasserkörper unterhalb bzw. nahe der Bestimmungsgrenzen, die für Cu $0,03 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ und für Zn $0,08 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ beträgt.

Die SRP-Gehalte über Grund wiesen in der 17. Versuchswoche mit $136 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ein Maximum auf (Abb. 6-7). Gegen Versuchsende wurde über Grund ein Gehalt von $1,13 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ erreicht. In der gesamten Wassersäule lagen die SRP-Gehalte ein bis zwei Größenordnungen über den Ausgangsgehalten. Der Verlauf der SRP-Gehalte ähnelt dem der TOC-Gehalte. Ursächlich ist die Zugabe des Strohs für die erhöhten SRP-Gehalte in der Wasserphase verantwortlich. Die Nitratgehalte lagen nach Versuchsende mit Gehalten kleiner $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ unterhalb der Startwerte. Die Ammoniumgehalte änderten sich im betrachteten Zeitraum nur unwesentlich.

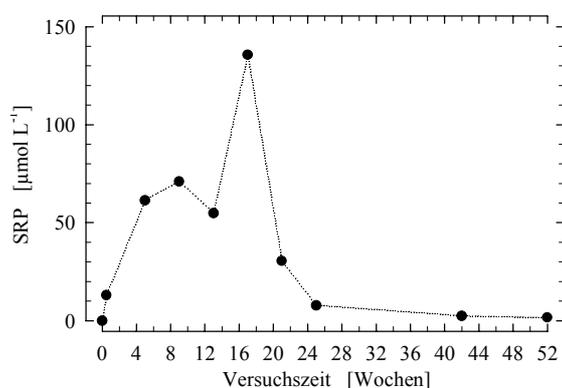


Abb. 6-7 Zeitlicher Verlauf der SRP-Gehalte in einer Wassertiefe von 90 cm; Stroh: 660 g

Im Porenwasser war der pH-Wert in einer Sedimenttiefe von 0 bis 2,5 cm mit einem Wert von 5,6 gegenüber der Wasserphase erhöht. Mit steigender Tiefe sank er auf einen Wert von 4,0. Das Redoxpotential verhielt sich demgegenüber genau umgekehrt. In der obersten Sedimentschicht wurde ein Wert von -105 mV registriert. Mit steigender Tiefe erhöhte sich das Redoxpotential und wies im Bereich von 7,5 bis 10 cm einen Wert von $+155 \text{ mV}$ auf. Die Gehalte an Eisen(II), Sulfat, TIC und TOC zeigten zu Versuchsende gegenüber der Wasserphase erhöhte Werte. Im untersuchten Sedimentabschnitt erhöhten sich im Mittel die Gehalte aller Parameter gegenüber dem Referenzversuch. Für Eisen(II) und Sulfat bildeten sich Konzentrationsgradienten aus (Abb. 6-8). Mit steigender Tiefe wurden höhere Gehalte dieser Parameter registriert. Für Eisen(II) zum Beispiel konnte von der ersten zur zweiten Sedimentschicht ein starker Konzentrationssprung von $12,2$ auf $21,7 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen werden. Im weiteren Verlauf erhöhten sich die Gehalte mit steigender Tiefe. Im Bereich von 7,5 bis 10 cm konnte ein Gehalt von $23,2 \text{ mmol L}^{-1}$ bestimmt werden. Die Sulfatgehalte zeigten im Vergleich zum Eisen(II) einen vergleichbaren Verlauf. Das Verhältnis S/Fe liegt im betrachteten

Sedimentabschnitt zwischen 1,1 und 1,3. TIC und DOC zeigten keine ausgeprägten Gradienten. Im Bereich von 2,5 bis 5 cm ergab sich ein maximaler Gehalt von $19,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Ähnlich verhielten sich die DOC-Gehalte. Mit steigender Tiefe verringerten sie sich von $7,75$ auf $5,45 \text{ mmol L}^{-1}$. Im Bereich von 2,5 bis 5,0 cm entwickelte sich mit einem Gehalt von $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ein Maximum.

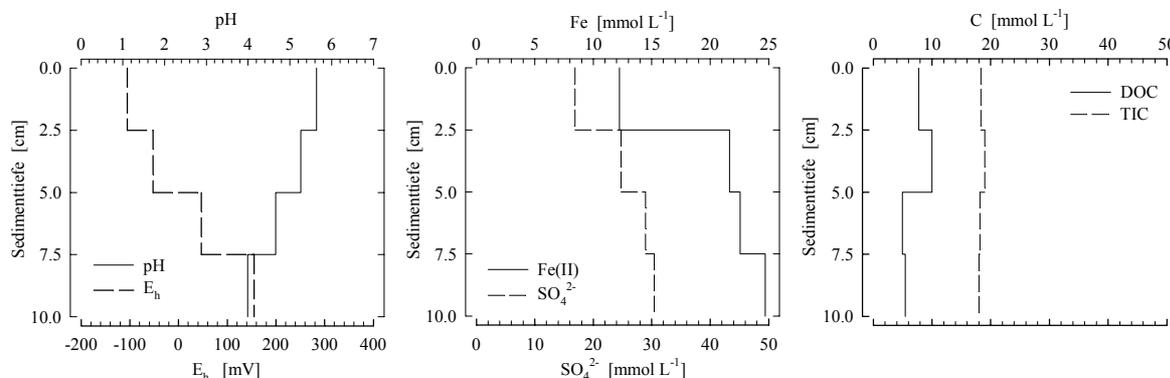


Abb. 6-8 pH, E_h und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und DOC im Porenwasser nach 52 Wochen; Stroh: 660 g

Die Nährstoffe, Ca, Mg, Al sowie die Spurenelemente ergaben im Vergleich zur Referenz ein verändertes Muster. Sowohl die Gehalte im Porenwasser als auch die Gestalt der Konzentrationsprofile unterschieden sich zum Teil erheblich voneinander. Für die Elemente Al, Ni, Cu und Zn wurden im Vergleich zur Referenz für alle Versuche im Mittel mit der Tiefe erniedrigte und für das Element Co erhöhte Gehalte nachgewiesen. Die Konzentrationsprofile waren mit Ausnahme von Cu denen von Eisen(II) oder Sulfat vergleichbar. Das Profil von Cu war für den jeweiligen Versuch vergleichbar mit dem DOC-Profil. Die Gehalte der Elemente Ca, Mg und Mn hatten sich im Vergleich zur Referenz unwesentlich verändert. Ihre Konzentrationsprofile ähnelten dem von DOC. Die Gehalte der Nährstoffe hatten sich im Porenwasser gegenüber der Referenz erhöht. Das Konzentrationsprofil für Ammonium war vergleichbar mit denen von Eisen(II) und Sulfat und das von SRP mit dem von DOC.

6.1.3.2 SEDIMENT

Die Verhältnisse im Sediment bezüglich Eisen, Schwefel und Kohlenstoff veränderten sich bei Versuchsende im Vergleich zum Versuchsanfang (Abb. 6-4). Die Gehalte an Gesamtkohlenstoff im Sediment lagen zwischen $6,39$ und $6,51 \text{ mmol g}^{-1}$. Sie waren gegenüber dem Startwert leicht erhöht, jedoch ohne ausgeprägten Gradienten. Der Gesamtschwefelgehalt war in den ersten 2,5 cm des Sediments mit $375 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert erhöht. Die reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen stellten in Summe mit einem Gehalt von $347 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ einen sehr hohen Anteil dar. Innerhalb der reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen war der AVS mit einem Wert von $244 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ dominant. Im weiteren Verlauf des Tiefenprofils stellte das Sulfat neben dem organischen Schwefel den Hauptanteil des Gesamtschwefels in den Sedimentschichten von 2,5 und 10,0 cm dar. Im Vergleich zu den Startwerten wurden hier sowohl für den Sulfatschwefel als auch für den Gesamtschwefel geringere Gehalte gefunden. Die Gesamteisengehalte waren mit Werten zwischen $1,73$ und $1,83 \text{ mmol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert leicht erhöht. Im Bereich von 0 bis 2,5 cm erhöhte sich der Gehalt des reaktiven Eisens gegenüber dem Startwert zu Versuchsbeginn und stellte mit $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$ ein Viertel des gesamten Eisens dieser Sedimentschicht. Innerhalb der reaktiven

Eisenphase waren mit einem Gehalt von $0,42 \text{ mmol g}^{-1}$ reaktive Eisen(II)-Verbindungen dominant. Mit abnehmender Tiefe erreichten die reaktiven Eisenverbindungen wieder Gehalte, die dem Startwert zu Versuchsanfang entsprachen. Im Unterschied zum Versuchsanfang dominierten auch hier die reaktiven Verbindungen des zweiwertigen Eisens.

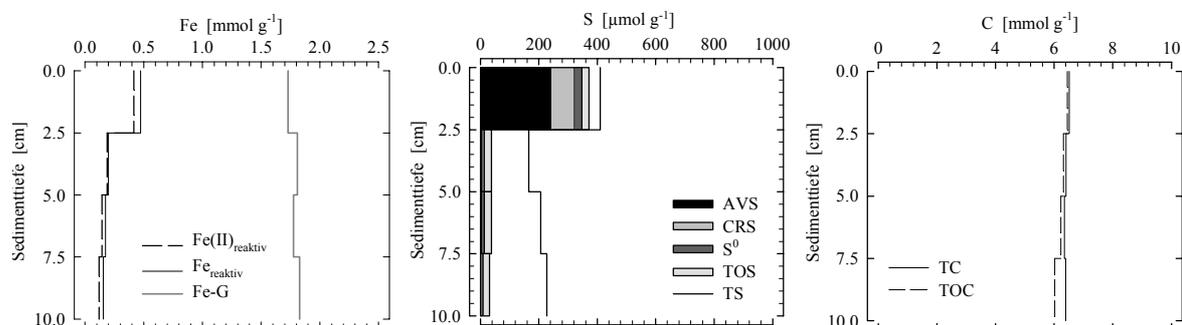


Abb. 6-9 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Stroh: 660 g; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

Für Ca, Mg, Al, die Spurenelemente sowie den Gesamtstickstoff wurden zu Versuchsende mit steigender Tiefe höhere Gehalte im Vergleich zum Versuchsanfang gemessen. Die Konzentrationstiefenprofile waren mit Ausnahme der Elemente Al und Mn vergleichbar denen der reduzierten Schwefelfraktionen.

6.1.4 EXPERIMENTE MIT ETHANOL ALS ZUSATZ

6.1.4.1 WASSERPHASE

Nach 52 Wochen Versuchszeit mit Ethanol allein in der hochdosierten Variante (528 mmol TOC) konnte anhand des Verlaufs von Redoxpotential und pH-Wert davon ausgegangen werden, daß säureverbrauchende Prozesse stimuliert wurden. Zu Versuchsende erreichten unterhalb von 75 cm Wassersäule die Redoxpotentiale Werte kleiner -50 mV und der pH Werte höher 3,1 (Abb. 6-10). Für Eisen, TIC, Sulfat und Sulfid konnten Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Allein der TOC wies auch nach Versuchsende noch einen stark abnehmenden tiefenabhängigen Verlauf der Gehalte auf (Abb. 6-11).

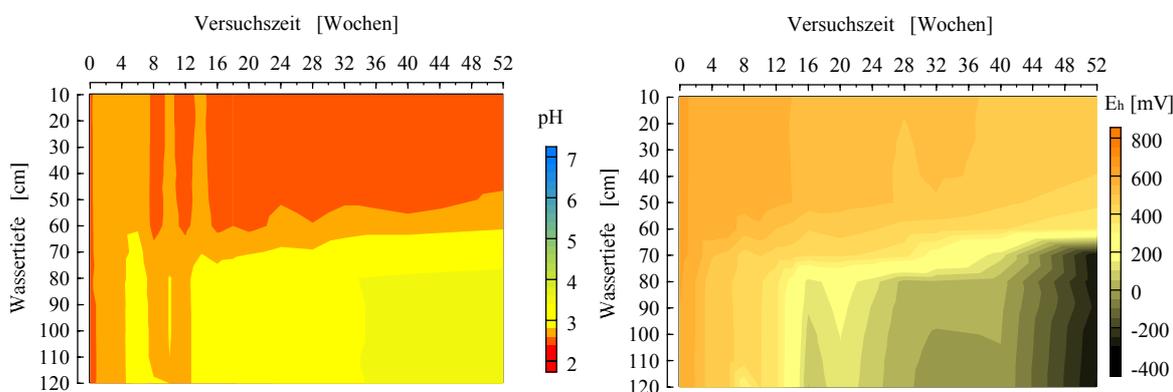


Abb. 6-10 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Ethanol: 528 mmol TOC

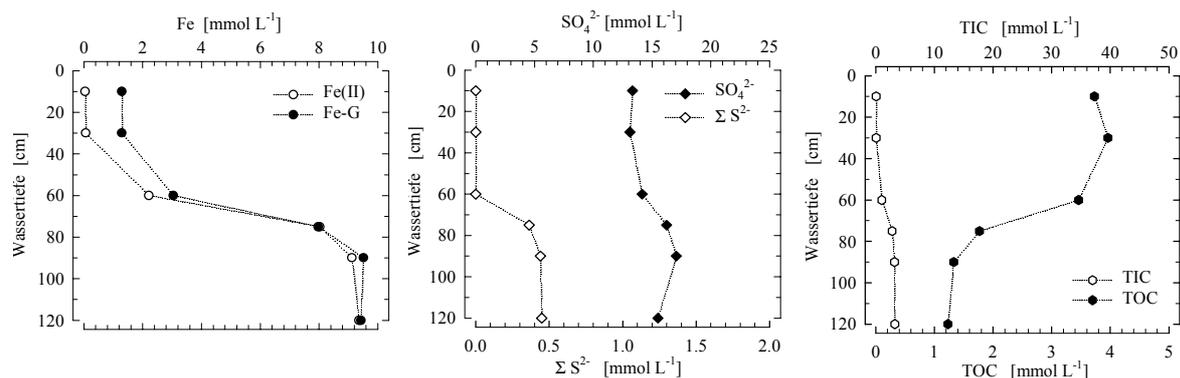


Abb. 6-11 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , ΣS^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Ethanol: 528 mmol TOC

Die Gesamteisengehalte im oberen Teil der Wassersäule verringerten sich gegenüber den Startwerten; ein Effekt, wie er auch im Referenzversuch beobachtet wurde. Die Gesamteisengehalte zeigten bis 35 cm Wassertiefe Werte kleiner 2 mmol L^{-1} . Der Anteil des dreiwertigen Eisens war hier dominant. Ab 90 cm Wassertiefe konnten Gesamteisengehalte nahe 10 mmol L^{-1} nachgewiesen werden. Sie waren die höchsten gemessenen Werte innerhalb aller Experimente. Der Schwefelwasserstoffgehalt betrug im Bereich des unteren Wasserkörpers $0,45 \text{ mmol L}^{-1}$. Ab der 25. Woche wurde H_2S nachgewiesen, wobei das Maximum mit $0,78 \text{ mmol L}^{-1}$ in der 33. Woche erreicht wurde. Die TIC-Gehalte erhöhten sich ab einer Wassertiefe von 60 cm stetig. Gegen Versuchsende wurden im unteren Bereich der Wassersäule TIC-Gehalte von $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen. Die TOC-Gehalte zeigten im Vergleich zu den TIC-Gehalten mit fortschreitender Versuchszeit einen umgekehrten Verlauf. Nach Zugabe von Ethanol in die Tiefenwasserzone diffundierte es innerhalb von 3 Tagen in den oberen Wasserkörper. Es entwickelte sich so ein besonderes Tiefenprofil, das bei stetiger Verringerung der TOC-Gehalte innerhalb der gesamten Wassersäule bis zu Versuchsende erhalten blieb. Die TOC-Gehalte wiesen über Grund mit Werten größer 1 mmol L^{-1} und im Oberflächenwasser mit Werten um 4 mmol L^{-1} im Vergleich zum Versuchsanfang erhöhte Gehalte auf. Die Sulfatgehalte zeigten mit abnehmender Wassertiefe einen umgekehrten Verlauf. Im Bereich von 90 cm Wassertiefe bildete sich mit einem Gehalt von $17,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ein leicht ausgeprägtes Maximum aus.

Die Nährstoffgehalte zeigten gegenüber den Ausgangsgehalten keine signifikanten Veränderungen. Die Ca-, Mg-, Al- und Spurenelementgehalte veränderten sich über den genannten Zeitraum im oberen und mittleren Teil der Säule nur schwach. Im unteren Teil der Wassersäule konnte tendenziell eine Verringerung der Gehalte an Al, Mn, Cu und Zn mit fortschreitender Versuchszeit beobachtet werden.

Der Versuch mit Ethanol in der hochdosierten Variante (528 mmol TOC) und Stroh zeigte im Vergleich zum Versuch ohne Stroh eine stark abweichende Entwicklung. Die wässrige Phase war innerhalb von 14 Tagen vollständig sauerstofffrei, wobei Eisen(II) dominierte. Ein Zustand, der bis Versuchsende bestehen blieb. Innerhalb von 16 Wochen versauerte der gesamte Wasserkörper (Abb. 6-12). Im Anschluß stieg ab der 17. Woche der pH-Wert mit fortlaufender Versuchszeit in der gesamten Wassersäule an. Gegen Versuchsende wurden ab einer Wassertiefe von 75 cm pH-Werte über 4,3 erreicht. Demgegenüber wurden sehr niedrige Redoxpotentiale mit Werten kleiner -100 mV gemessen. Um die 16. Versuchswoche erreichten die Redoxpotentiale die niedrigsten Werte aller Versuchsvarianten.

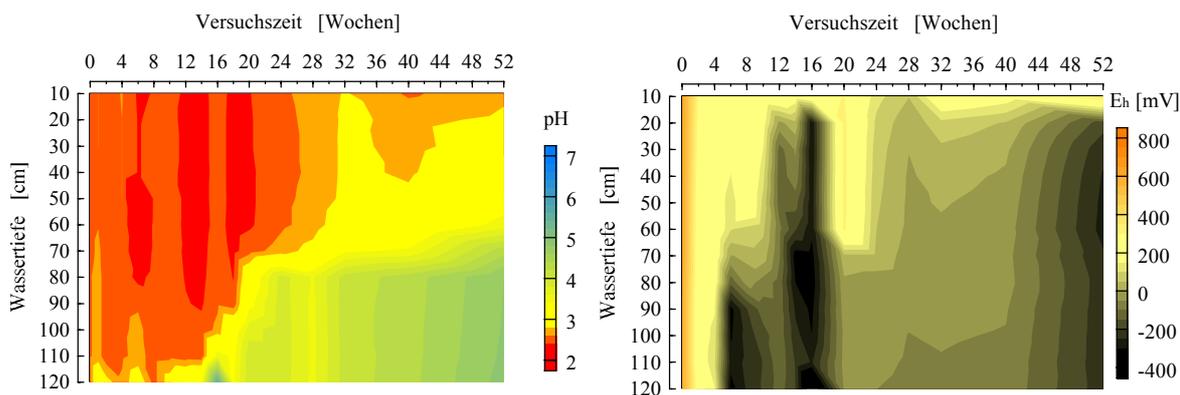


Abb. 6-12 Entwicklung von pH-Wert (links) und Eh-Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Ethanol: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g

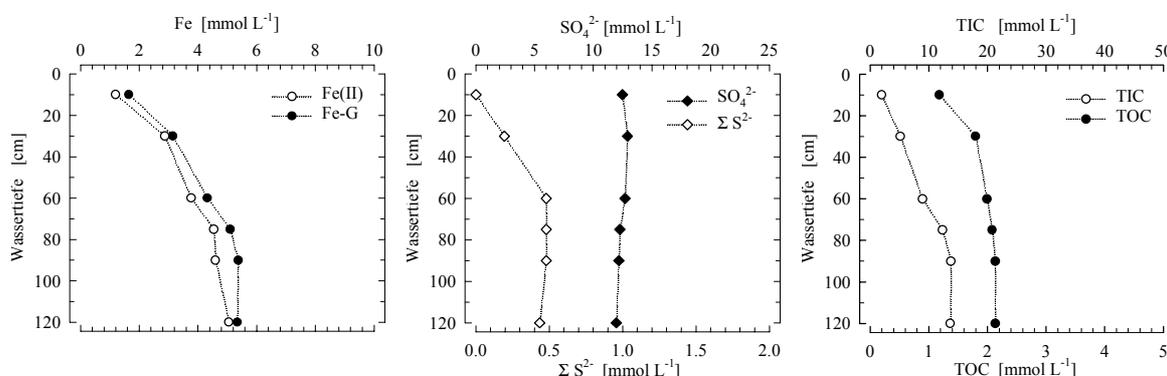


Abb. 6-13 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , ΣS^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Ethanol: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g

Für Eisen, TIC, TOC und Sulfid konnten nach Versuchsende Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Allein Sulfat wies nach Versuchsende einen gleichmäßigen, tiefenunabhängigen Verlauf auf (Abb. 6-13).

Die Gesamteisenhalte verringerten sich bis zu einer Wassertiefe von 10 cm gegenüber den Anfangsgehalten auf Werte kleiner 2 mmol L^{-1} . Eisen(II) war dominierend. Mit steigender Wassertiefe erhöhten sich die Gehalte auf Werte bis zu $5,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Schwefelwasserstoff wurde zu Versuchsende bis in die mittleren Bereiche der Wassersäule mit Gehalten von bis zu $480 \mu\text{mol L}^{-1}$ nachgewiesen. Erstmals wurde in der 13. Woche in 90 cm Wassertiefe Schwefelwasserstoff registriert. In der 33. Woche ergab sich in gleicher Wassertiefe ein Maximum mit $705 \mu\text{mol L}^{-1}$ Schwefelwasserstoff. Die Sulfatgehalte verringerten sich in der gesamten Wassersäule nur leicht. Die Gehalte lagen zwischen $12,5 \text{ mmol L}^{-1}$ an der Wasseroberfläche und 12 mmol L^{-1} im sedimentnahen Wasserkörper. Der zeitliche Verlauf der TIC- und TOC-Gehalte konnte in zwei dominierende Abschnitte eingeteilt werden. Bis zur 20. Woche sind die Verläufe im mittleren und oberen Bereich der Wassersäule ähnlich wie im Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) allein. Im sedimentnahen Bereich waren die Verläufe vergleichbar mit dem Versuch, in dem Stroh ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle genutzt wurde. Ab der 20. Woche dominierten die Vorgänge im sedimentnahen Wasserkörper und prägen die Verläufe von TIC und TOC in der gesamten Wassersäule. Gegen Ende des Versuches wurden an der Wasseroberfläche $1,97 \text{ mmol L}^{-1}$ TIC und $1,18 \text{ mmol L}^{-1}$ TOC

gemessen. Mit zunehmender Tiefe erhöhten sich die TIC-Gehalte auf $13,7 \text{ mmol L}^{-1}$ und die TOC-Gehalte auf $2,13 \text{ mmol L}^{-1}$ im sedimentnahen Wasserkörper.

Die SRP-Gehalte während des Versuchsverlaufs sowie die Endwerte ähnelten denen im Experiment mit Stroh allein. In der unteren Wassersäule wurden in der 5. und in der 17. Versuchswoche Maxima beobachtet. Die Gehalte lagen bei 120 und $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Gegen Versuchsende erniedrigte sich der SRP-Gehalt auf $1,87 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Die Ammonium-Gehalte verringerten sich über den Versuchszeitraum in der gesamten Wassersäule. Für die Elemente Al, Cu, Zn, Ni und Co konnten die gleichen Beobachtungen in der gesamten Wassersäule registriert werden. Beispielhaft war der zeitliche Verlauf der Co- und Ni-Gehalte im sedimentnahen Wasserkörper dargestellt (Abb. 6-14).

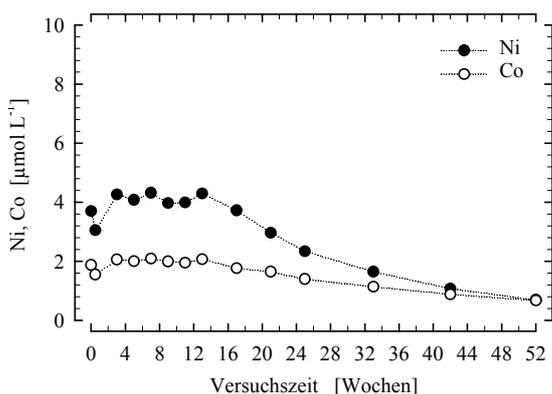


Abb. 6-14 Zeitlicher Verlauf der Ni- und Co-Gehalte in einer Wassertiefe von 90 cm;
Ethanol: 528 mmol TOC , Stroh: 660 g

Der Versuch mit Ethanol in der niedrigdosierten Variante ($52,8 \text{ mmol TOC}$) und Stroh zeigte seit Versuchsbeginn im Vergleich zum Versuch der hochdosierten Variante eine ähnliche Entwicklung. Der Unterschied lag in der Ausprägung von Ereignissen im ersten Drittel der Versuchszeit. Die Versauerung des Wasserkörpers sowie Vorgänge, die zur relativ starken Absenkung der Redoxpotentiale in der Wassersäule des hochdosierten Versuches führten, liefen auf einem niedrigeren Niveau ab. Säureverbrauchende Prozesse setzten sich früher mit einem gleichmäßigen Verlauf durch (Abb. 6-15). Gegen Versuchsende wurden ab einer Wassertiefe von 75 cm pH-Werte zwischen 4,3 und 5,0 gemessen.

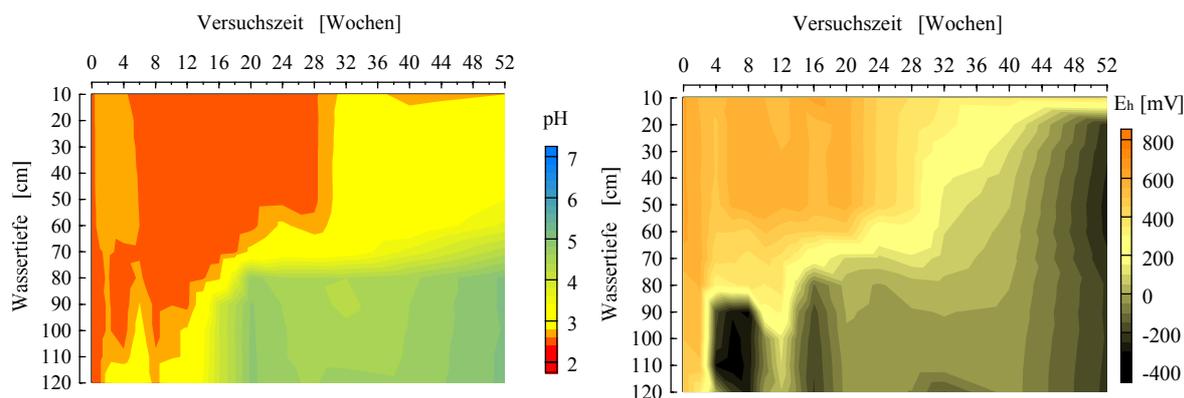


Abb. 6-15 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Ethanol: $52,8 \text{ mmol TOC}$, Stroh: 660 g

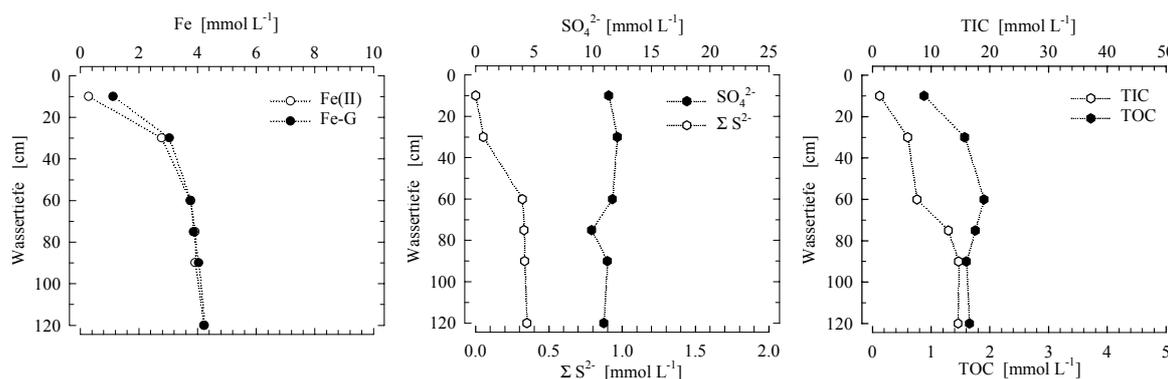


Abb. 6-16 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO₄²⁻, ΣS²⁻, TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Ethanol: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g

Für Eisen, TIC und Sulfid konnten nach Versuchsende Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Sulfat wies nach Versuchsende einen tiefenunabhängigen Verlauf ohne starken Gradienten auf. Die TOC-Gehalte zeigten bei Versuchsende mit steigender Wassertiefe erhöhte Werte (Abb. 6-16). Die Gesamteisengehalte sanken bis zu einer Wassertiefe von 10 cm auf Werte kleiner 2 mmol L⁻¹ gegenüber den Ausgangswerten. Der Eisen(III)-Anteil dominierte. Mit steigender Wassertiefe erhöhten sich die Gesamteisengehalte und erreichten in der sedimentnahen Wasserzone einen Wert von 4,24 mmol L⁻¹. Eisen(II) dominierte ab einer Wassertiefe von 30 cm. Die Schwefelwasserstoffgehalte lagen nach 52 Wochen im mittleren und unteren Bereich zwischen 320 und 335 μmol L⁻¹. Schon in der 10. Versuchswoche wurde in einer Wassertiefe von 90 cm Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Im weiteren Verlauf wurden Gehalte registriert, die vergleichbar mit denen zu Versuchsende waren. Die Sulfatgehalte waren zu Versuchsende in der gesamten Wassersäule gegenüber den Anfangsgehalten erniedrigt. Im Oberflächenwasser wurde ein Gehalt von 11,4 mmol L⁻¹ und im Tiefenwasser ein Gehalt von 10,9 mmol L⁻¹ registriert. Der Verlauf der TIC- und TOC-Gehalte über die Versuchszeit ähnelte dem des Versuches mit Stroh. Mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff ab der 10. Woche konnte eine Erhöhung der TIC-Gehalte in der gesamten Wassersäule gemessen werden. Neben dem Anstieg der Schwefelwasserstoffgehalte bis zur 14. Woche konnten Spitzenwerte für TIC und TOC nachgewiesen werden. Gegen Versuchsende wurden im unteren Bereich der Wassersäule TIC-Gehalte von 14,6 mmol L⁻¹ und im mittleren Bereich von 7,6 mmol L⁻¹ gemessen. Die TOC-Gehalte lagen zwischen 0,88 mmol L⁻¹ an der Oberfläche und 1,65 mmol L⁻¹ im der Tiefenwasserzone. Die SRP-Gehalte zeigten zwei Maxima im ersten Versuchsdrittel. Die Gehalte lagen in der 6. Versuchswoche bei 45,2 μmol L⁻¹ und in der 14. Versuchswoche bei 35,5 μmol L⁻¹. Gegen Versuchsende erniedrigte sich der Gehalt auf 0,77 μmol L⁻¹. Die Gehalte an Al, Zn, Cu, Co und Ni konnten in der gesamten Wassersäule verringert werden. Mn, Mg und Ca zeigten bis zu Versuchsende Gehalte, die mit den Startwerten vergleichbar waren. Die Gehalte an Ammonium und Nitrat verringerten sich in der gesamten Wassersäule kontinuierlich und erreichten zu Versuchsende für Ammonium Gehalte unter 0,1 mmol L⁻¹ und für Nitrat unter 0,01 mmol L⁻¹.

6.1.4.2 PORENWASSER

Der pH-Wert erreichte in allen Versuchen in dem Horizont von 0 bis 2,5 cm Werte von 5,0 und größer. Gegenüber der sedimentnahen Wasserzone waren sie erhöht (Abb. 6-17 - Abb. 6-19).

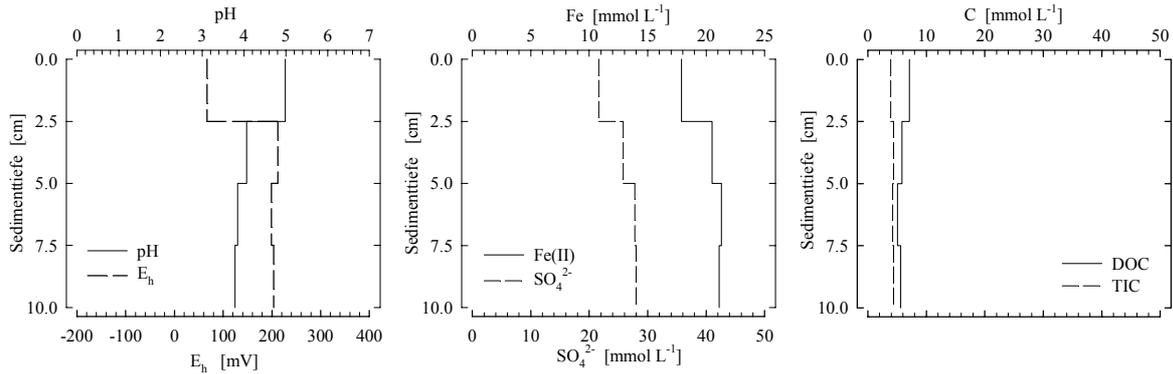


Abb. 6-17 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und DOC im Porenwasser nach 52 Wochen;
Ethanol: 528 mmol TOC

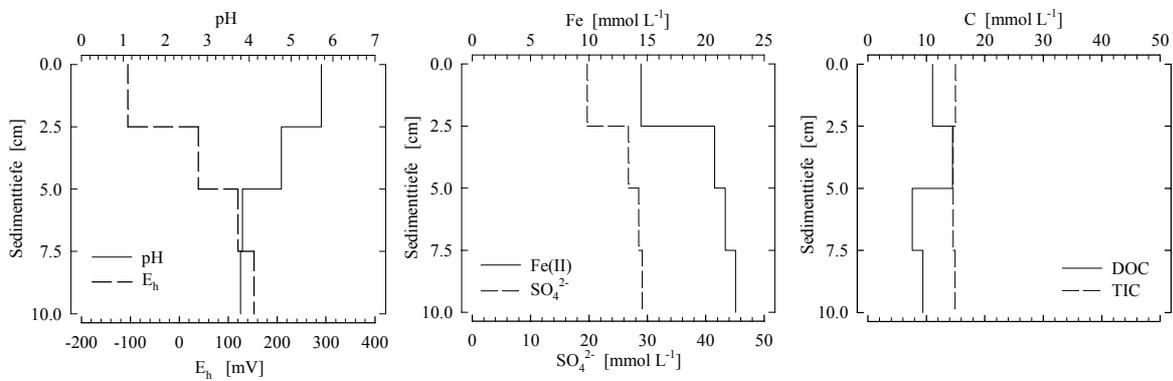


Abb. 6-18 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und DOC im Porenwasser nach 52 Wochen;
Ethanol: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g

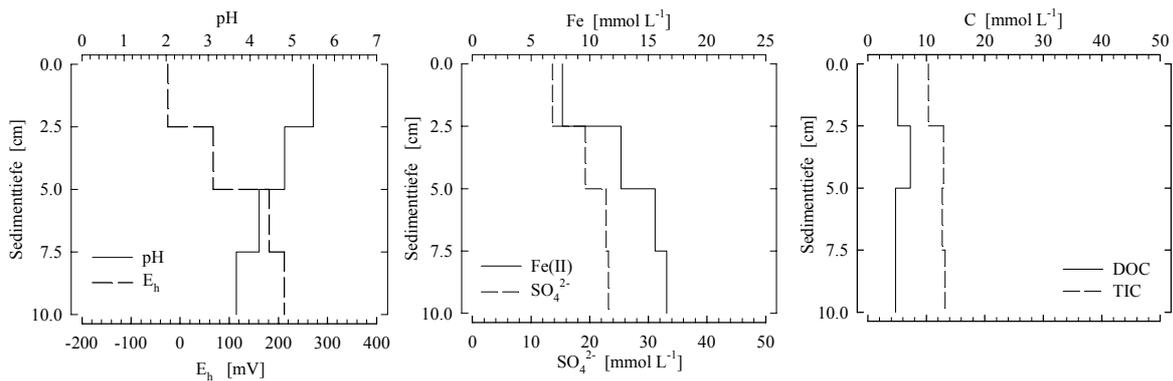


Abb. 6-19 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und DOC im Porenwasser nach 52 Wochen;
Ethanol: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g

Die höchsten pH-Werte mit über 5,5 wurden zusammen mit Stroh erreicht. Mit steigender Tiefe sanken die pH-Werte bis auf Werte unterhalb von 4,0. Das Redoxpotential zeigte demgegenüber einen umgekehrten Verlauf. In der obersten Sedimentschicht wurde für den Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) und Stroh das niedrigste Redoxpotential mit einem Wert von -105 mV registriert. Dies entsprach einem Wert in der

sedimentnahen Zone (Abb. 6-18). Für die anderen Versuche wurden gegenüber der sedimentnahen Wasserzone erhöhte Redoxpotentiale gemessen.

Die Gehalte an Eisen(II), Sulfat, DOC und TIC zeigten in der obersten Sedimentschicht für alle Versuche gegenüber der sedimentnahen Zone erhöhte Werte. Mit einer Ausnahme waren die Gehalte aller Parameter im untersuchten Sedimentabschnitt gegenüber den Porenwassergehalten des Referenzversuches erhöht. Für den Versuch mit Ethanol (52,8 mmol TOC) und Stroh wurden in allen Sedimentschichten erniedrigte Sulfatgehalte registriert. Für Eisen(II) und Sulfat bildeten sich Konzentrationsgradienten aus, die ihre minimalen Gehalte im Bereich erhöhter pH-Werte des obersten Horizonts besaßen. Die DOC-Gehalte verhielten sich dazu gegensätzlich. In allen Versuchen wurden in der oberen 5 cm-Sedimentschicht die höchsten DOC-Gehalte gemessen.

Für Eisen(II) konnte für die Versuche mit Ethanol (528 mmol TOC) mit und ohne Stroh von der ersten zur zweiten Sedimentschicht ein starker Konzentrationssprung registriert werden. Im weiteren Verlauf erhöhten sich die Gehalte mit steigender Tiefe gering. Das Porenwasserprofil ist vergleichbar dem des Versuches mit Stroh (Abb. 6-8), obwohl der Konzentrationssprung bei den Versuchen mit Ethanol (528 mmol TOC) weniger stark ausgeprägt ist. Der Versuch mit Ethanol (52,8 mmol TOC) zusammen mit Stroh bildete für Eisen(II) einen Konzentrationsgradienten aus, der mit dem des Referenzversuches (Abb. 6-3) vergleichbar war. Es wurde ein gleichmäßiger Anstieg der Gehalte mit steigender Tiefe beobachtet. Die Gehalte waren mit $7,68 \text{ mmol L}^{-1}$ in der obersten sowie $16,6 \text{ mmol L}^{-1}$ im untersten betrachteten Horizont gegenüber den hochdosierten Ethanol-Versuchen verringert.

Die Sulfatgehalte zeigten im Vergleich zum Eisen(II) vergleichbare Kurvenverläufe. Das Verhältnis S/Fe lag im betrachteten Sedimentabschnitt für die Versuche mit Ethanol (528 mmol TOC) zwischen 1,2 und 1,4 und für den Versuch mit Ethanol (52,8 mmol TOC) zwischen 1,4 und 1,8.

Der DOC zeigte für alle Versuche leicht ausgeprägte Basisgradienten. Die Versuche mit Stroh bildeten im Bereich von 2,5 bis 5,0 cm ein Maximum aus. Ein solches Maximum konnte schon bei dem Versuch, in dem mit Stroh allein gearbeitet wurde, nachgewiesen werden. Für den Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) verringerten sich die Gehalte mit steigender Tiefe von $7,09$ auf $5,61 \text{ mmol L}^{-1}$. Der Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) in Kombination mit Stroh wies in der obersten Sedimentschicht einen Gehalt von $11,1 \text{ mmol L}^{-1}$ auf. Im Bereich von 2,5 bis 5,0 cm erhöhte sich der Gehalt auf $14,5 \text{ mmol L}^{-1}$ und sank bis in die sedimentnahe Zone auf einen Wert von $9,4 \text{ mmol L}^{-1}$.

Die Gehalte an Ca, Mg, Al, der Spurenelemente sowie der Nährstoffe veränderten sich im Vergleich zur Referenz. Sowohl die Gehalte im Porenwasser als auch die Konzentrationsprofile unterschieden sich zum Teil sehr voneinander. Für die Elemente Al, Ni, Cu und Zn wurden im Vergleich zur Referenz für alle Versuche im Mittel über alle Sedimentschichten erniedrigte und für das Element Co erhöhte Gehalte nachgewiesen. Die Konzentrationsprofile waren mit Ausnahme von Cu denen von Eisen(II) oder Sulfat vergleichbar. Das Profil von Cu war für den jeweiligen Versuch vergleichbar mit dem Profil von DOC. Die Gehalte der Elemente Ca, Mg und Mn hatten sich im Vergleich zur Referenz unwesentlich verändert und wiesen keine Konzentrationsgradienten auf. Die Gehalte an SRP hatten sich im Porenwasser bei den Versuchen mit Stroh gegenüber der Referenz erniedrigt und für den Versuch ohne Stroh erhöht. Das Konzentrationsprofil war vergleichbar mit dem von DOC. Die Ammoniumgehalte waren für den Versuch ohne Stroh mit denen des Referenzversuches vergleichbar. Gegegenüber dem Referenzversuch erhöhte Werte zeigte der Versuch mit Stroh in der hochdosierten Ethanol-Variante. Erniedrigte Werte wurden in der

niedrigdosierten Ethanol-Variante nachgewiesen. Die Konzentrationsprofile für Ammonium waren für alle Versuche mit denen von Eisen(II) bzw. Sulfat vergleichbar.

6.1.4.3 SEDIMENT

Die Verhältnisse bezüglich Eisen, Schwefel und Kohlenstoff im Sediment veränderten sich in gleichem Maße, wie es im Versuch mit Stroh ohne weitere Kohlenstoffquelle beobachtet wurde (Abb. 6-20 - Abb. 6-22).

Die Gesamteisengehalte waren für den Versuch mit Ethanol allein (528 mmol TOC) gegenüber dem Startwert erhöht. Im Bereich von 0 bis 2,5 cm lag der Gehalt bei einem Wert von $1,86 \text{ mmol g}^{-1}$. Ab 2,5 cm wurde ein Gehalt von $2,22 \text{ mmol g}^{-1}$ nachgewiesen. Der Anteil der reaktiven Eisenphase lag mit Gehalten zwischen $0,10$ und $0,16 \text{ mmol g}^{-1}$ bei ungefähr 5 % des Gesamteisengehaltes. Gegenüber dem Startwert zu Versuchsanfang sind diese Ergebnisse vergleichbar. Innerhalb der reaktiven Eisenphase waren die reaktiven Eisen(II)-verbindungen mit einem Anteil von über 65 % dominierend. Die Versuche mit Ethanol und Stroh erreichten Gesamteisengehalte, die mit Werten zwischen $1,39$ und $1,72 \text{ mmol g}^{-1}$ den Ergebnissen des Versuches mit Stroh allein vergleichbar waren. Gleiches galt für den Verlauf der Gehalte an reaktivem Eisen über die gesamte Tiefe. In der obersten Sedimentschicht wurden mit Werten zwischen $0,25$ und $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ die hohen Gehalte registriert. Mit zunehmender Tiefe verringerten sich die Gehalte bis in die Größenordnung der Startwerte. Die reaktive Eisenphase bestand fast vollständig aus zweiwertigen Eisenverbindungen.

Die Gesamtschwefelgehalte der jeweiligen Versuche waren im ersten 2,5 cm Horizont mit Werten um $300 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert erhöht. Für den Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) allein veränderten sich die Gehalte bis in 10 cm Tiefe kaum. Für die Versuche mit Ethanol (528 bzw. 52,8 mmol TOC) und Stroh wurden in 2,5 bis 5,0 cm Sedimenttiefe Minimalgehalte um $200 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ registriert. Reduzierte anorganische Schwefelverbindungen mit erhöhten Gehalten wurden für alle Versuche nur in der obersten Sedimentschicht nachgewiesen. Sie stellten für den Versuch mit Ethanol ohne Stroh in Summe mit einem Gehalt von $92 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ einen Anteil von rund 30 % dar. Innerhalb der reduzierten Schwefelverbindungen stellte der CRS mit einem Gehalt von $64 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ den Hauptanteil. Die größte Fraktion bildete der sulfatisch festgelegte Schwefel. Im Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) und Stroh erreichten die reduzierten Schwefelverbindungen mit $221 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ einen prozentualen Anteil von 73%. Die größte Fraktion stellten mit $133 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ der AVS dar. Die Zugabe von Ethanol (52,8 mmol TOC) und Stroh führte im obersten Horizont zu einem relativ ausgeglichenen Verhältnis aller nicht-sulfatischen Schwefelfraktionen. Die reduzierten Schwefelverbindungen zeigten Gehalte um $75 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. Der Sulfatschwefel erreichte demgegenüber einen Gehalt von $53,5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$.

Die Gehalte an Gesamtkohlenstoff im Sediment lagen für alle Versuche zwischen $5,9$ und $7,3 \text{ mmol g}^{-1}$. Der Versuch mit Stroh in Kombination mit Ethanol (528 mmol TOC) wies über alle Sedimentschichten mit Gehalten größer $6,3 \text{ mmol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert erhöhte Werte auf. Ein Maximum mit $7,3 \text{ mmol g}^{-1}$ wurde im Bereich von 0 bis 2,5 cm registriert. Für die beiden anderen Versuche waren die Gesamtkohlenstoffgehalte in allen Sedimentschichten mit denen des Referenzversuches vergleichbar. Leicht erhöhte Werte wurden tendenziell in der obersten Sedimentschicht registriert. Der Anteil des organischen Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoff betrug im Sediment fast 100 %.

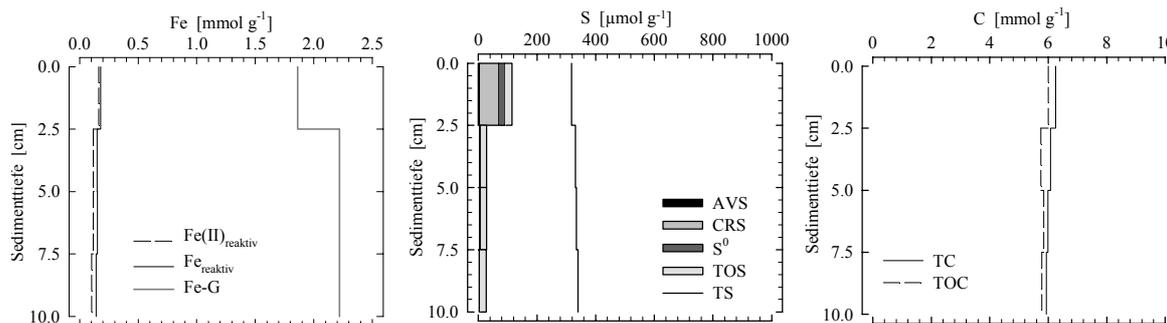


Abb. 6-20 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Ethanol: 528 mmol TOC; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

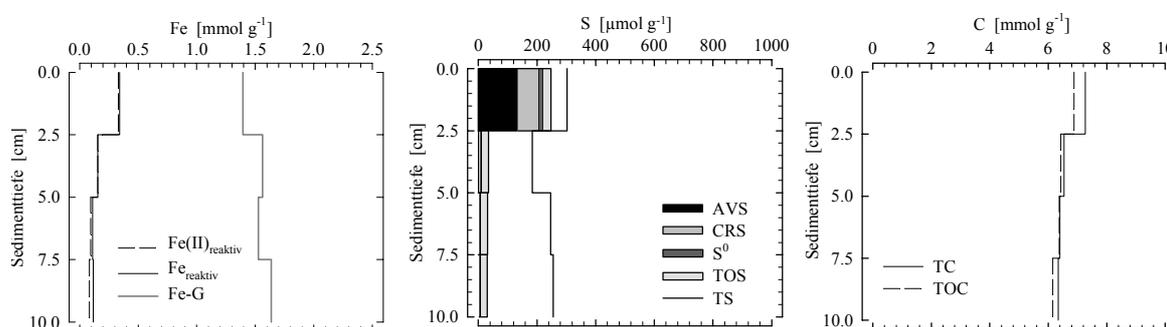


Abb. 6-21 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Ethanol: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

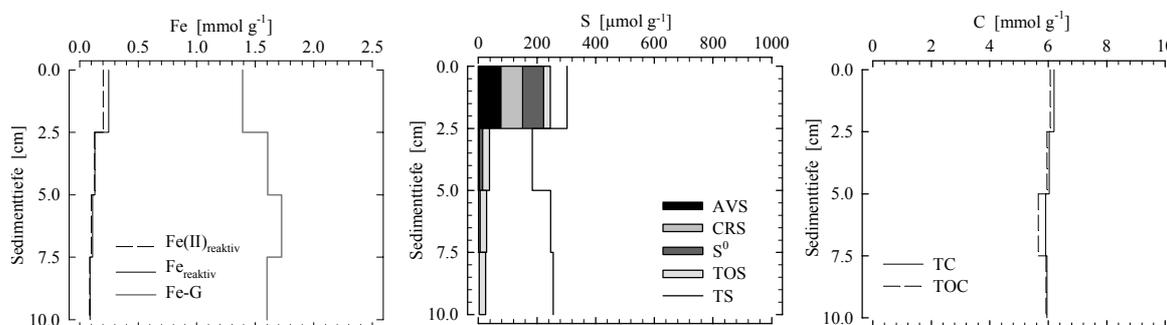


Abb. 6-22 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Ethanol: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

Für Ca, Mg, Al, die Spurenelemente sowie den Gesamtstickstoff konnten im Vergleich zu den Startwerten zu Versuchsende in allen Sedimentschichten höhere Gehalte nachgewiesen werden. Die Gehalte des Gesamtstickstoffs orientierten sich an den Verläufen des Gesamtschwefels. Ähnlich verhielten sich die Elemente Al, Ni und Cu im Versuch mit Stroh in Kombination mit Ethanol in der niedrigdosierten Variante. Die Gehalte der Elemente Ca, Mg, Mn, Co und Zn verringerten sich mit steigender Sedimenttiefe nur geringfügig.

6.1.5 EXPERIMENTE MIT CARBOKALK ALS ZUSATZ

6.1.5.1 WASSERPHASE

Nach Beendigung des Versuches mit Carbokalk als alleinige Kohlenstoffquelle in der hochdosierten Variante (528 mmol TOC) kann anhand der Verläufe des Redoxpotentials und des pH-Wert die Hypothese aufgestellt werden, daß säureverbrauchende biologische Prozesse nicht allein für die Erhöhung des pH-Wertes verantwortlich gewesen sein können. Erst gegen Versuchsende wurden unterhalb von 100 cm Wassertiefe Redoxpotentiale kleiner -50 mV gemessen, die erste Hinweise auf verstärkte mikrobielle Abbauprozesse im Sediment gaben. Nach 40 Wochen wurden ab einer Wassertiefe von 90 cm pH-Werte größer als 5,5 gemessen (Abb. 6-23).

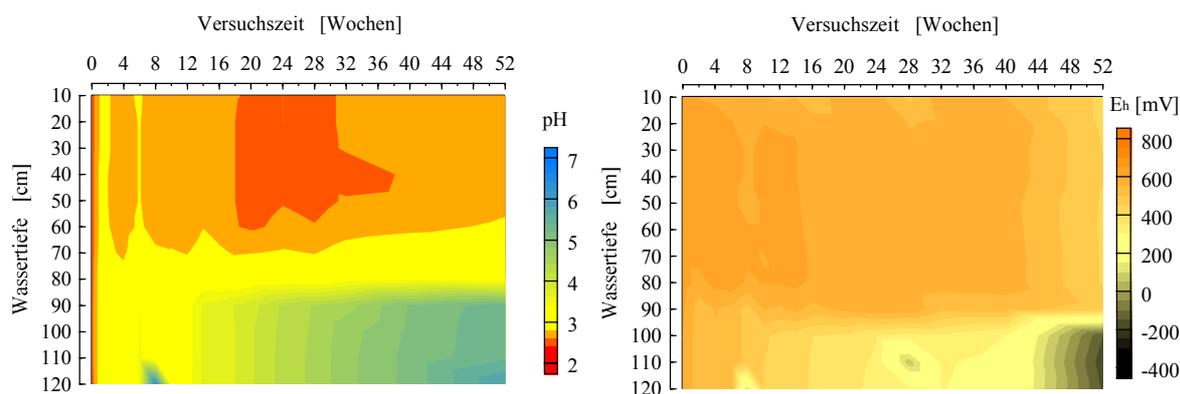


Abb. 6-23 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Carbokalk: 528 mmol TOC

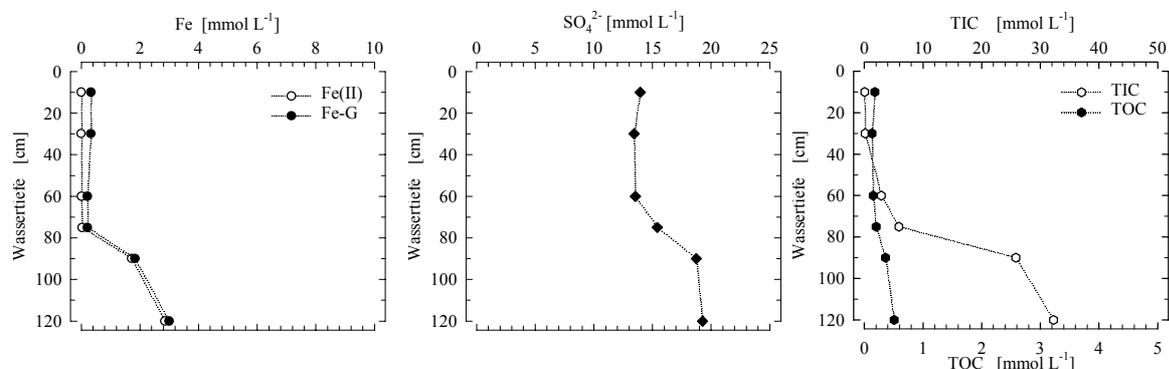


Abb. 6-24 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC

Für Eisen, TIC, TOC und Sulfat wurden Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten (Abb. 6-24). Die Gesamteisengehalte verringerten sich bis in eine Wassertiefe von 75 cm gegenüber den Startwerten. Ein Effekt, wie er im Referenzversuch beobachtet wurde und in diesem Versuch am stärksten ausgeprägt war. Die Gesamteisengehalte erreichten bis 75 cm Wassertiefe Werte kleiner $0,5$ $mmol L^{-1}$. Der Anteil an Eisen(III) dominierte. Mit steigender Wassertiefe erhöhten sich die Eisengehalte und stellten über Grund mit einem Wert von 3 $mmol L^{-1}$ ein Maximum ein. Die Sulfatgehalte erhöhten sich mit abnehmender Wassertiefe von $13,9$ auf $19,2$ $mmol L^{-1}$. Die TIC-Gehalte erhöhten sich mit laufender Versuchszeit ab einer Wassertiefe von 60 cm stetig. Gegen Versuchsende wurden im unteren Bereich der Wassersäule TIC-Gehalte von 25 bis

35 mmol L⁻¹ gemessen. Die TOC-Gehalte zeigten im Vergleich zu den TIC-Gehalten mit fortschreitender Versuchszeit gleichbleibende Gehalte. Nach der anfänglichen Zugabe des Carbokalks erhöhte sich der Gehalt über Grund etwas und erreichte nach 3 Tagen einen Wert von 1,2 mmol L⁻¹. Im weiteren Verlauf erniedrigte sich der TOC wieder auf Werte um die 0,1 mmol L⁻¹. Bis zu Versuchsende stieg der TOC-Gehalt über Grund wieder auf einen Wert von 0,66 mmol L⁻¹ an. An der Wasseroberfläche wurde demgegenüber ein Wert von 0,22 mmol L⁻¹ gemessen. Im Vergleich zu Versuchsbeginn sind die TOC-Gehalte der Wasserphase leicht erhöht.

Die SRP-Gehalte erreichten kurz nach der Zugabe von Carbokalk einen maximalen Gehalt zwischen 3 und 4 µmol L⁻¹ in der gesamten Wassersäule. Bis zu Versuchsende sanken die Gehalte auf Werte zwischen 0,1 und 0,2 µmol L⁻¹. Die Ammoniumgehalte erhöhten sich in der gesamten Wassersäule über den Versuchszeitraum. Im sedimentnahen Wasserkörper wurde ein maximaler Wert von 0,54 mmol L⁻¹ gemessen. Die Nitratgehalte durchliefen in der gesamten Wassersäule anfänglich Maxima und blieben mit Gehalten über 0,1 mmol L⁻¹ in der mittleren und oberen Wassersäule über denen der Startgehalte. Im sedimentnahen Wasserkörper wurden nach Versuchsende Nitratgehalte vergleichbar mit denen der Startwerte nachgewiesen. Die Haupt- und Spurenelemente zeigten in ihrer Entwicklung ein recht unterschiedliches Bild. Für die Elemente Al, Mn, Zn, Ni und Co konnte im unteren Teil der Wassersäule eine Verringerung der Gehalte beobachtet werden. Die Ca- und Mg-Gehalte stiegen demgegenüber nach Zugabe des Carbokalks kontinuierlich an (Abb. 6-25). Diese Erhöhung wurde für Calcium in der gesamten Wassersäule beobachtet.

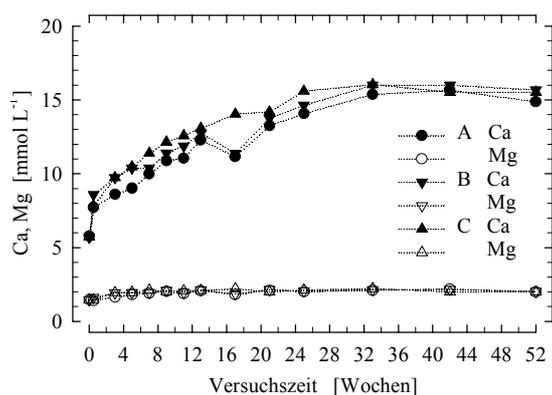


Abb. 6-25 Zeitlicher Verlauf der Ca- und Mg-Gehalte in einer Wassertiefe von 90 cm; Carbokalk: 528 mmol TOC; A, B, C: Parallelversuche

Der hochdosierte Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh erreichte hinsichtlich der pH-Anhebung die besten Ergebnisse. Innerhalb von 4 Wochen war die Wassersäule ab einer Tiefe von 90 cm sauerstofffrei. Schwefelwasserstoff konnte nachgewiesen werden. Zu dieser Zeit stellten sich mit Werten kleiner -300 mV sehr niedrige Redoxpotentiale ein (Abb. 6-26). Im weiteren Versuchsverlauf erhöhte sich der pH-Wert in der gesamten Wassersäule kontinuierlich. Nach Versuchsende wurden mit steigender Wassertiefe pH-Werte zwischen 5,9 bis 6,4 erreicht (Abb. 6-26).

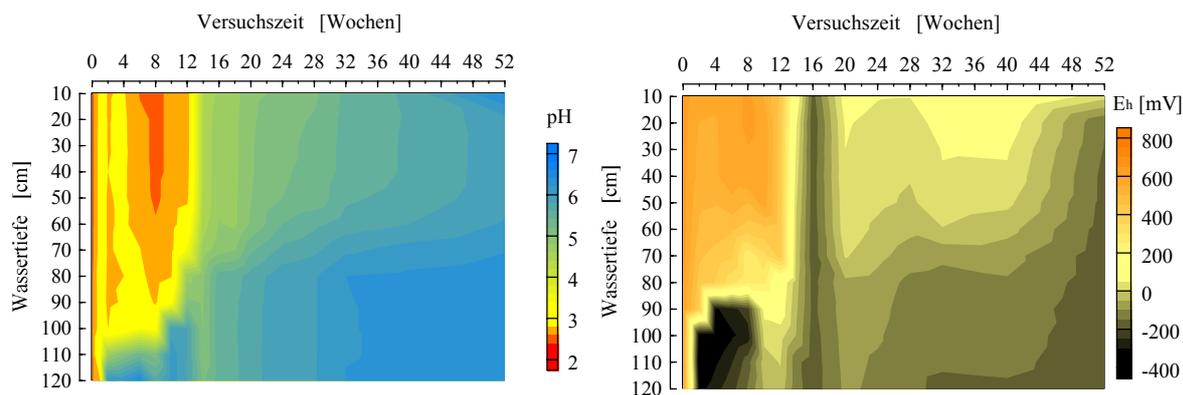


Abb. 6-26 Entwicklung von pH-Wert (links) und E_h -Wert (rechts) in der wässrigen Phase; Carbokalk: 528 mmol TOC Stroh (660 g);

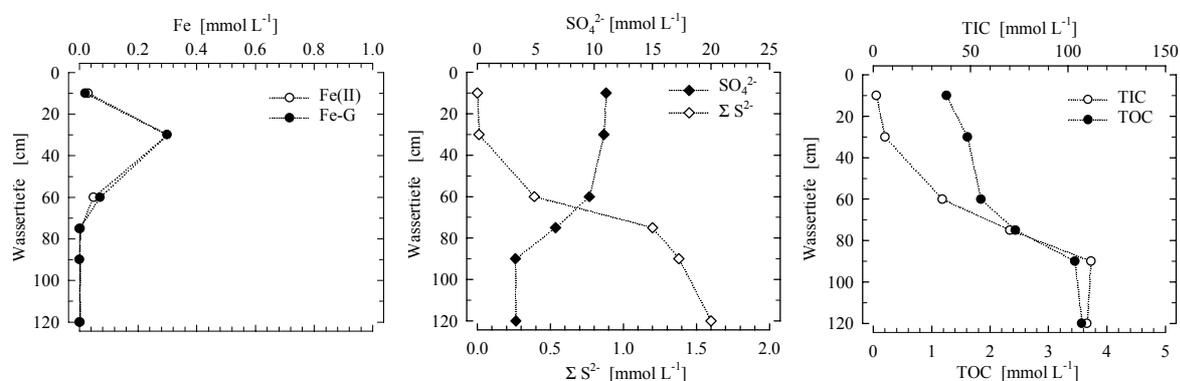


Abb. 6-27 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , ΣS^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g

Für TIC, TOC und Sulfid konnten nach Versuchsende Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Sulfat wies nach Versuchsende einen tiefenabhängigen Verlauf mit starken Gradienten auf. Die Eisengehalte prägten in einer Wassertiefe von 30 cm ein Maximum aus und bewegten sich in der restlichen Wassersäule im Spurenbereich (Abb. 6-27).

Das Eisen wurde fast vollständig aus der Wasserphase entfernt. Die Gesamteisengehalte erreichten zu Versuchsende an der Wasseroberfläche einen Wert von $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ und über Grund einen Wert von $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$. In einer Wassertiefe von 30 cm bildete sich mit einem Gehalt von $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ ein Maximum aus. Der Anteil an zweiwertigen Eisens war dominant. Schwefelwasserstoff wurde zu Versuchsende bis in die mittleren Bereiche der Wassersäule nachgewiesen. Mit Werten von $1,6 \text{ mmol L}^{-1}$ über Grund und noch $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ in einer Wassertiefe von 60 cm waren das die höchsten Gehalte, die in einem Versuch registriert wurden. Die Sulfatgehalte erniedrigten sich in der gesamten Wassersäule über den Versuchszeitraum erheblich gegenüber den Startgehalten. Diese Abnahme korrelierte gut mit dem kontinuierlichen Anstieg des pH-Wertes und der Schwefelwasserstoffgehalte. Die Gehalte lagen zwischen $11,0 \text{ mmol L}^{-1}$ an der Wasseroberfläche und $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$ im sedimentnahen Wasserkörper.

Der zeitliche Verlauf der TIC- und TOC-Gehalte kann gleich dem hochdosierten Versuch mit Ethanol und Stroh in zwei dominierende Abschnitte eingeteilt werden. Bis zur 25. Woche waren die Verläufe im mittleren und oberen Bereich der Wassersäule ähnlich dem Versuch mit Carbokalk als alleinige Kohlenstoffquelle. Im

sedimentnahen Bereich sind die Verläufe vergleichbar dem Versuch, bei dem Stroh allein als Aufwuchsträger eingesetzt wurde. Ab der 25. Woche wurden die Konzentrationsverläufe in der gesamten Wassersäule von Vorgängen im sedimentnahen Wasserkörper geprägt. Die TOC- als auch die TIC-Gehalte erhöhten sich über den weiteren Versuchszeitraum kontinuierlich. Ein asymptotischer Verlauf, wie er sich für alle anderen substratbeaufschlagten Versuche gegen Versuchsende einstellte, konnte hier nicht erkannt werden. Gleiches galt für die Schwefelwasserstoffproduktion. Gegen Ende des Versuches wurden an der Wasseroberfläche TOC-Gehalte von $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ und TIC-Gehalte von $1,56 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen. Mit steigender Wassertiefe erhöhten sich die Gehalte und erreichten in der sedimentnahen Wasserzone für den TIC einen Wert von 110 mmol L^{-1} und für den TOC einen Wert von $3,57 \text{ mmol L}^{-1}$.

Der SRP bildete innerhalb des Versuchszeitraums über die 8. und 9. Woche in der gesamten Wassersäule Maxima aus. Mit einem Wert von $12,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ wurde in der sedimentnahen Wasserzone der höchste Wert registriert. Solche Maxima zeigten alle Versuche, in denen Stroh eingesetzt wurde. Im weiteren Versuchsverlauf erniedrigten sich die SRP-Gehalte auf Werte unter $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Gegen Versuchsende konnte an der Wasseroberfläche kein SRP mehr nachgewiesen werden. Über Grund stellte sich zu Versuchsende wieder ein SRP-Gehalt von $12,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ein. Die Ammoniumgehalte veränderten sich gegenüber den Startwerten in der gesamten Wassersäule kaum. Die Nitratgehalte durchliefen in der gesamten Wassersäule anfänglich Maxima und blieben in der gesamten Wassersäule unter $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$. Die Haupt- und Spurenelemente zeigten in ihrer Entwicklung ein dem Eisen sehr ähnlichen Verlauf. Für Al, Co, Ni, Cu und Zn verringerten sich die Gehalte in der gesamten Wassersäule bis an die jeweiligen Nachweisgrenzen. Zu Versuchsende lagen die Al-Gehalte $< 0,02 \text{ mmol L}^{-1}$, die Cu-Gehalte $< 0,03 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ und die Zn-Gehalte $< 0,08 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Die Elemente Co und Ni erreichten zu Versuchsende mit $0,37 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ sowie $0,27 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ihre höchsten Gehalte an der Wasseroberfläche. Dies waren für Cobalt 10 % und für Nickel 15 % des jeweiligen Startwertes. Die Mangangehalte verringerten sich leicht gegenüber den Startwerten. Die Ca- und Mg-Gehalte erhöhten sich nach Zugabe des Carbokalks kontinuierlich.

Der niedrigdosierte Versuch mit Carbokalk ($52,8 \text{ mmol TOC}$) und Stroh zeigte seit Versuchsbeginn im Vergleich zum Versuch der hochdosierten Variante eine nicht vergleichbare Entwicklung. Die Neutralisation des Wasserkörpers sowie mikrobielle Abbauprozesse, die zu niedrigen Redoxpotentialen in der wässrigen Phase führten, liefen im Vergleich zum hochdosierten Versuch mit geringerer Geschwindigkeit ab. Der Einfluß säureverbrauchender Prozesse beschränkte sich damit im wesentlichen nur auf den unteren Wasserkörper (Abb. 6-28). Gegen Versuchsende wurden ab einer Wassertiefe von 75 cm pH-Werte zwischen 4,5 und 5,3 gemessen. Dieser Versuch ähnelte insgesamt dem Versuch mit Ethanol und Stroh in der niedrigdosierten Variante. Dies belegten die Verläufe der Parameter Sulfat, Schwefelwasserstoff, TIC und TOC der sedimentnahen Wassersäule über den gesamten Versuchszeitraum. Für Eisen, TIC, TOC und Sulfid konnten nach Versuchsende Tiefenprofile mit ausgeprägten Gradienten erhalten werden. Sulfat wies nach Versuchsende einen gleichmäßigen tiefenabhängigen Verlauf auf (Abb. 6-29).

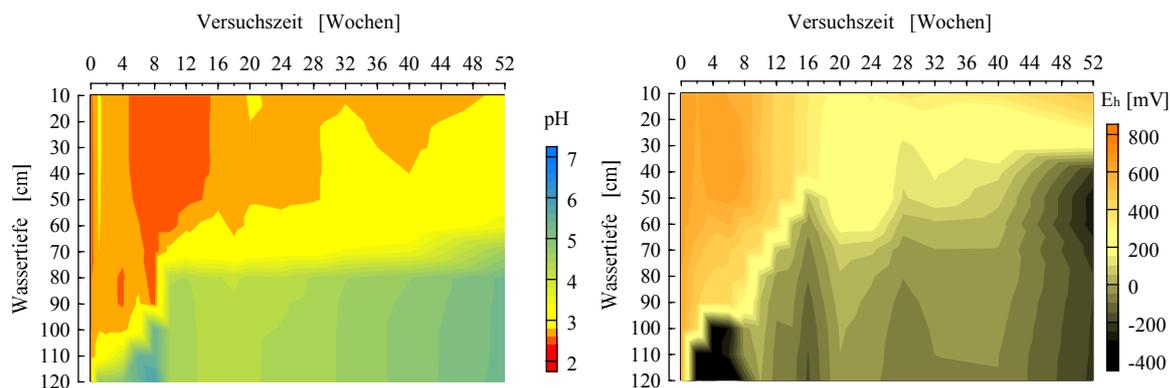


Abb. 6-28 Entwicklung von pH-Wert (links) und Eh-Wert (rechts) in der wässrigen Phase, Carbokalk: 52,8 mmol TOC
Stroh: 660 g

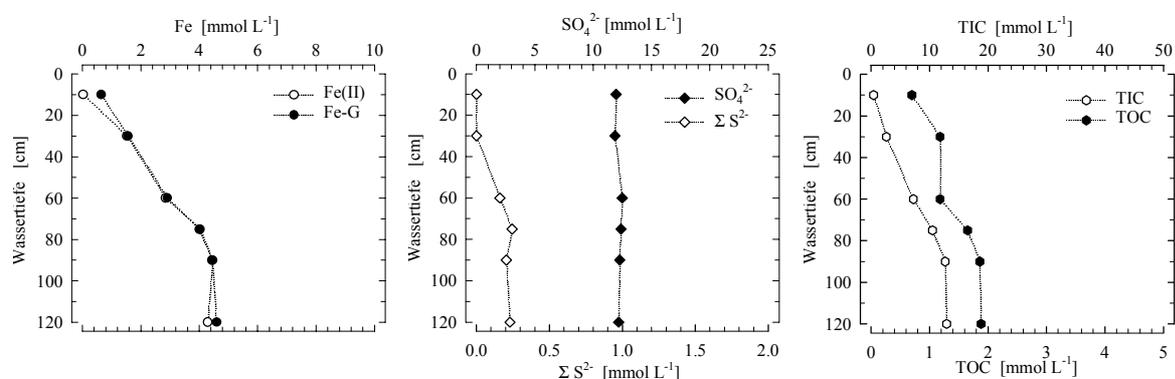


Abb. 6-29 Konzentrationsprofile von Fe(II), Fe-G, SO_4^{2-} , ΣS^{2-} , TIC und TOC in der wässrigen Phase nach 52 Wochen;
Carbokalk: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g

Zu Versuchsende waren die Gesamteisengehalte bis zu einer Wassertiefe von 10 cm mit Werten kleiner 1 mmol L^{-1} gegenüber den Anfangsgehalten erniedrigt. Der Eisen(III)-Anteil war hier dominant. Mit steigender Wassertiefe erhöhten sich die Gesamteisengehalte und erreichten im sedimentnahen Wasserkörper einen Wert von $4,6 \text{ mmol L}^{-1}$. Eisen(II) war ab einer Wassertiefe von 30 cm die dominierende Eisenspezies. Die Schwefelwasserstoffgehalte lagen zu Versuchsende im mittleren und unteren Bereich zwischen 160 und $245 \mu\text{mol L}^{-1}$. In der 9. Versuchswoche wurde erstmalig in einer Wassertiefe von 90 cm Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Seit der 13. Versuchswoche sowie im weiteren Versuchsverlauf wurden Gehalte registriert, die vergleichbar mit denen zu Versuchsende waren. Die Sulfatgehalte erniedrigten sich nach 52 Wochen in der gesamten Wassersäule gegenüber den Anfangsgehalten. Im Oberflächenwasser wurde ein Gehalt von $12,0 \text{ mmol L}^{-1}$ und im Tiefenwasser ein Gehalt von $12,2 \text{ mmol L}^{-1}$ registriert. Mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff ab der 9. Woche konnte eine Erhöhung der TIC-Gehalte in der gesamten Wassersäule verfolgt werden. Neben dem Anstieg der Schwefelwasserstoffgehalte bis zur 13. Woche konnten Spitzenwerte für TIC und TOC nachgewiesen werden. Gegen Versuchsende wurden im unteren Bereich der Wassersäule TIC-Gehalte von $12,9 \text{ mmol L}^{-1}$ und im mittleren Bereich von $7,23 \text{ mmol L}^{-1}$ gemessen. Die TOC-Gehalte lagen zwischen $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ an der Wasseroberfläche und $1,88 \text{ mmol L}^{-1}$ in der sedimentnahen Wassersäule.

Die SRP-Gehalte zeigten gleich allen Experimenten, die mit Stroh beaufschlagt waren, in der unteren Wassersäule zwei Maxima. Die Gehalte lagen in der 1. Versuchswoche bei $38,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ und in der 21. Versuchswoche bei $8,72 \mu\text{mol L}^{-1}$. Gegen Versuchsende erniedrigte sich der Gehalt auf $1,55 \mu\text{mol L}^{-1}$. Die Gehalte an Al, Zn, Cu, Co und Ni konnten in der gesamten Wassersäule verringert werden. Mg und Ca erreichten bis zu Versuchsende Gehalte, die über den Startwerten lagen. Die Mn- und Ammoniumgehalte erhöhten sich in der gesamten Wassersäule. Die Nitrat-Gehalte verringerten sich in der gesamten Wassersäule kontinuierlich und erreichten zu Versuchsende Werte kleiner $2 \mu\text{mol L}^{-1}$.

6.1.5.2 PORENWASSER

Der pH wies bei den hochdosierten Versuchen mit Carbokalk (528 mmol TOC) im Horizont von 0 bis 2,5 cm Werte von über 6,0 auf. Beim Einsatz von Stroh allein konnte auch noch im Bereich von 2,5 bis 5 cm ein pH-Wert größer 6 nachgewiesen werden. Die niedrigdosierte Variante mit Carbokalk (52,8 mmol TOC) und Stroh erreichte in der obersten Sedimentschicht nur einen pH-Wert von 5,5 (Abb. 6-30 - Abb. 6-32). Gegenüber der sedimentnahen Wassersäule des jeweiligen Versuches waren die pH-Werte im obersten Horizont erhöht. Mit abnehmender Tiefe sanken die pH-Werte bis auf Werte unterhalb von 4,0. Erwartungsgemäß verhält sich demgegenüber das Redoxpotential. In der obersten Sedimentschicht wurde bei dem Versuch mit Stroh und Carbokalk (52,8 mmol TOC) mit einem Wert von -155 mV das niedrigste Redoxpotential registriert. Es lag etwas unter dem der sedimentnahen Wassersäule. Ähnliche Verhältnisse stellten sich im Porenwasser des Versuches mit Carbokalk ohne Stroh ein. Für den hochdosierten Versuch mit Carbokalk und Stroh wurde ein Redoxpotential von -41 mV gemessen.

Die Gehalte an Eisen(II), Sulfat und DOC zeigten im obersten Horizont für alle Versuche gegenüber der sedimentnahen Wasserphase erhöhte Werte. Die TIC-Gehalte waren hingegen erniedrigt. Für den Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh wurden über alle Sedimentschichten stark erniedrigte Eisen(II)- und Sulfatgehalte registriert. Für Eisen(II) und Sulfat bildeten sich Konzentrationsgradienten aus, die ihre minimalen Gehalte im Bereich hoher pH-Werte in den oberen Sedimentschichten besaßen. Der Verlauf der DOC-Gehalte verhielt sich gegensätzlich. Bei allen Versuchen wurden bei abnehmendem Basisgradienten Konzentrationsmaxima in den mittleren Horizonten erreicht.

Für Eisen(II) als alleinige Eisenspezies im Porenwassers konnte für die Versuche mit Carbokalk (528 mmol TOC) mit und ohne Stroh ein gleichmäßig abnehmender Gradient registriert werden. Das Porenwasserprofil war für den Versuch ohne Stroh vergleichbar dem des Referenzversuches (Abb. 6-3). Beim Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh wurde für Eisen(II) ein Konzentrationsgradient ausgebildet, der in der obersten Sedimentschicht mit einem Gehalt von $0,22 \text{ mmol L}^{-1}$ den geringsten Wert aller betrachteten Versuche aufwies. Das Porenwasserprofil des niedrigdosierten Versuches mit Carbokalk (52,8 mmol TOC) und Stroh ähnelte dem der niedrigdosierten Ethanol-Variante.

Die Sulfatgehalte zeigten im Vergleich zum Eisen(II) nur für den Versuch mit Carbokalk (52,8 mmol TOC) und Stroh einen ähnlichen Verlauf. Das Verhältnis S/Fe lag hier im betrachteten Sedimentabschnitt zwischen 1,4 und 1,8. Die Verhältnisse waren vergleichbar mit der niedrigdosierten Ethanol-Variante in Kombination mit Stroh. Wurde Carbokalk hochdosiert (528 mmol TOC) mit und ohne Stroh eingesetzt, lagen die S/Fe Verhältnisse zwischen 3,0 und 1,9 mit Carbokalk allein sowie zwischen 23,8 und 2,0 mit Carbokalk

und Stroh. Die hohen S/Fe-Verhältnisse traten im obersten Horizont auf. Mit steigender Tiefe verringerten sie sich.

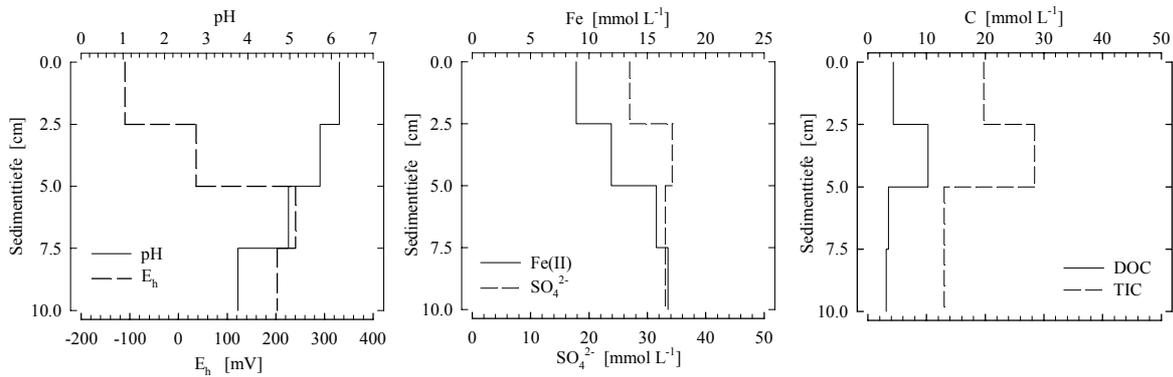


Abb. 6-30 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und TOC im Porenwasser nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC

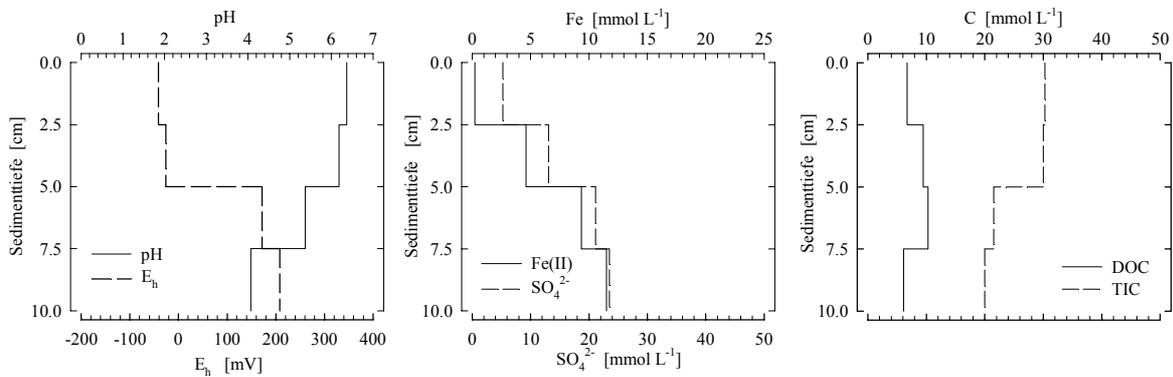


Abb. 6-31 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und TOC im Porenwasser nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g

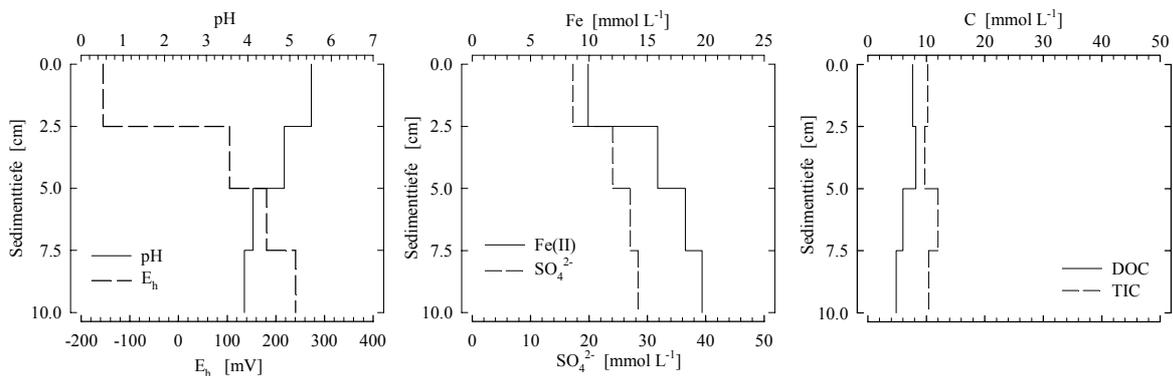


Abb. 6-32 pH-Wert, E_h -Wert und Konzentrationsprofile von Fe(II), SO_4^{2-} , TIC und TOC im Porenwasser nach 52 Wochen; Carbokalk: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g

Der DOC zeigte für alle Versuche leicht ausgeprägte Basisgradienten. Die Gehalte lagen zwischen 2 und 8 $mmol L^{-1}$. Alle Versuche prägten im Bereich von 2,5 bis 7,5 cm Maxima aus. Sie zeigten Gehalte im

Bereich von 8 bis 12 mmol L⁻¹. Ein solches Maximum konnte schon in den Versuchen, die mit Stroh allein oder in Kombination mit Ethanol arbeiteten, nachgewiesen werden.

Die Gehalte an Ammonium, Nitrat und SRP sowie an Ca, Mg, Al und der Spurenelemente veränderten sich im Vergleich zur Referenz. Ihre Konzentrationsprofile unterschieden sich zum Teil sehr voneinander. Für die Elemente Al, Ni, Cu und Zn wurden im Vergleich zur Referenz für alle Versuche im Mittel über die Tiefe erniedrigte, für das Element Co erhöhte Gehalte nachgewiesen. Die Konzentrationsprofile waren mit Ausnahme von Cu denen von Eisen(II) oder Sulfat vergleichbar. Das Profil von Cu war für den jeweiligen Versuch vergleichbar mit dem Profil von DOC. Die Gehalte der Elemente Ca und Mg hatten sich im Vergleich zur Referenz erhöht und wiesen Konzentrationsgradienten auf, die denen des DOC glichen. Die SRP-Gehalte hatten sich bei alleiniger Verwendung von Carbokalk im Porenwasser gegenüber der Referenz in der hochdosierten Variante erhöht und in der niedrigdosierten Variante erniedrigt. Das Konzentrationsprofil korrelierte mit keinem der anderen Parameter. Die Ammoniumgehalte lagen im Vergleich zur Referenz in allen Versuchen höher. Die Konzentrationsprofile waren mit Ausnahme des Versuches mit Carbokalk allein vergleichbar mit denen von Eisen(II) bzw. Sulfat.

6.1.5.3 SEDIMENT

Die Verhältnisse im Sediment bezüglich Eisen, Schwefel und Kohlenstoff veränderten sich wie in allen substratbeaufschlagten Versuchen gegenüber dem Versuchsanfang (Abb. 6-33 - Abb. 6-35). Im Vergleich zu den Versuchen mit Ethanol ergaben sich für die Varianten mit hochdosiertem Carbokalk bezüglich der Kohlenstoffgehalte sowie -verteilung in der oberen Sedimentschicht signifikante Unterschiede.

Die Gesamteisengehalte waren für den Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) allein gegenüber dem Startwert erhöht. Im Bereich von 0 bis 2,5 cm lag der Gehalt bei einem Wert von 1,53 mmol g⁻¹. Ab 2,5 cm wurde ein Gehalt um 2,2 mmol g⁻¹ nachgewiesen. Der Anteil des reaktiven Eisens lag mit Gehalten zwischen 0,29 und 0,12 mmol g⁻¹ bei ungefähr 15 % in der obersten und bei 7,5 % in den tieferen Sedimentschichten. Innerhalb des reaktiven Eisens stellten die reaktiven Eisen(II)-Verbindungen nahezu 100 %. Bei den Versuchen mit Carbokalk und Stroh wurden Gesamteisengehalte zwischen 0,86 und 1,57 mmol g⁻¹ erreicht. Das Tiefenprofil des Gesamteisens für die Variante Carbokalk (528 mmol TOC) mit Stroh war vergleichbar dem Versuch Carbokalk (528 mmol TOC) ohne Stroh. Bei der niedrigdosierten Carbokalk-Stroh-Variante bildete sich mit sinkenden Gesamteisengehalten in tieferen Zonen und Werten kleiner 1,5 mmol g⁻¹ ein eigenständiges Profil aus. Die Gehalte an reaktivem Eisen waren über die gesamte Tiefe für die Versuche mit Stroh vergleichbar. In der obersten Sedimentschicht wurden mit Werten zwischen 0,42 und 0,58 mmol g⁻¹ die höchsten Gehalte registriert. Mit zunehmender Tiefe verringerten sie sich bis auf Werte unterhalb der Startbedingungen. Das reaktive Gesamteisen bestand fast vollständig aus zweiwertigen Eisenverbindungen.

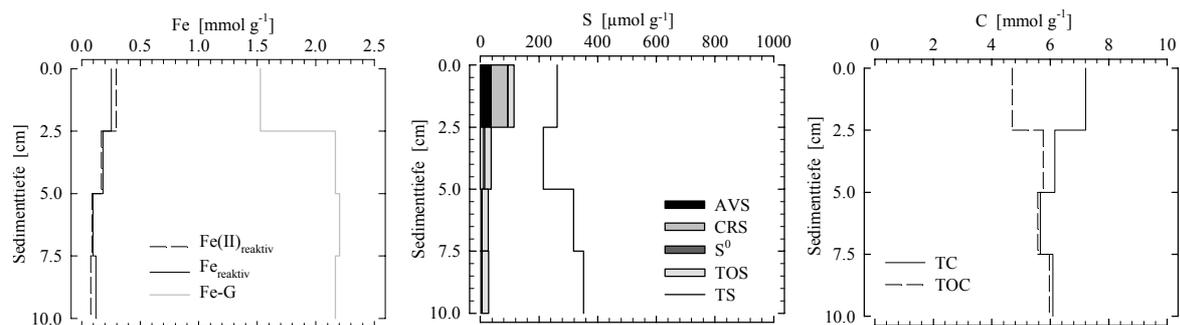


Abb. 6-33 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

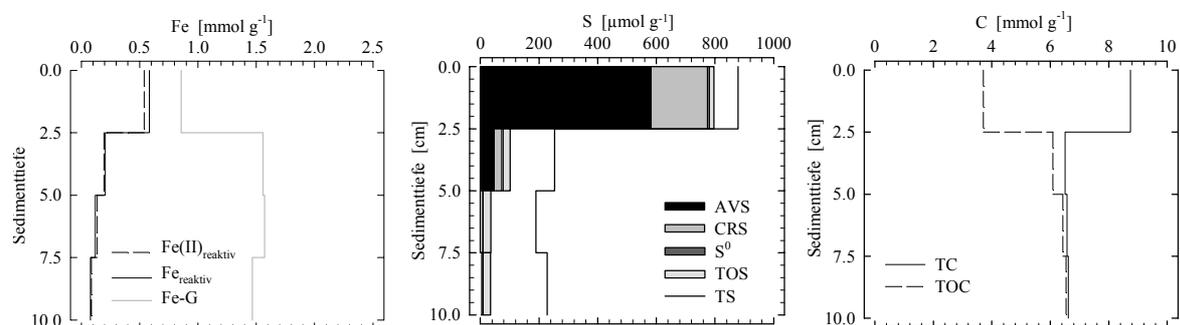


Abb. 6-34 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Carbokalk: 528 mmol TOC, Stroh: 660 g; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

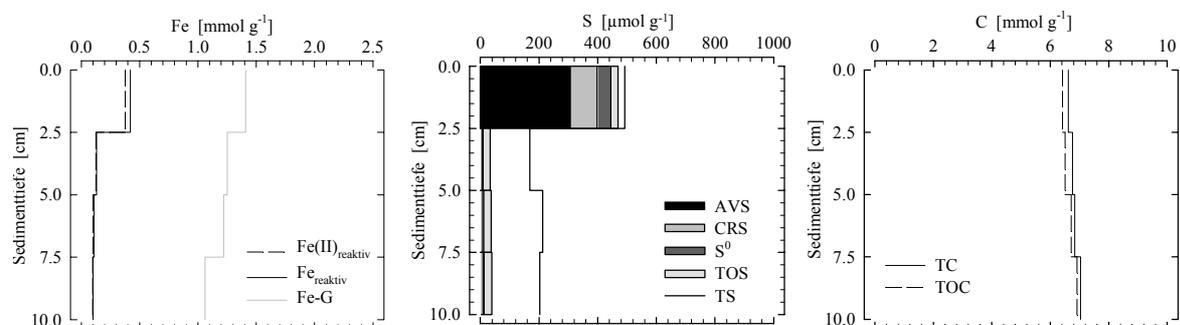


Abb. 6-35 Konzentrationen verschiedener Eisen-, Schwefel- und Kohlenstofffraktionen im Sediment nach 52 Wochen; Carbokalk: 52,8 mmol TOC, Stroh: 660 g; Gehalte bezogen auf Trockengewicht

Die Gesamtschwefelgehalte der jeweiligen Versuche waren im ersten 2,5 cm Horizont mit Werten zwischen 262 und 879 $\mu\text{mol g}^{-1}$ gegenüber dem Startwert erhöht. Reduzierte anorganische Schwefelverbindungen mit erhöhten Gehalten wurden für alle Versuche in der obersten Sedimentschicht und für den Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh zusätzlich im Bereich von 2,5 bis 5,0 cm nachgewiesen. Für die Versuche mit Stroh wurden im obersten Horizont die höchsten Gehalte an reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen aller Mesokosmen registriert. Sie hatten für den Versuch in der hochdosierten Carbokalk-Variante zusammengenommen mit einem Gehalt von 782 $\mu\text{mol g}^{-1}$ einen Anteil von rund 90% am Gesamtschwefel. Innerhalb der reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen bildete

der AVS mit einem Gehalt von $583 \mu\text{mol g}^{-1}$ den Hauptanteil. Der Sulfatschwefel stellte hier die kleinste Fraktion dar. Im niedrigdosierten Versuch mit Carbokalk und Stroh erreichten die reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen mit $445 \mu\text{mol g}^{-1}$ gleichfalls einen prozentualen Anteil von 90 %. Die größte Fraktion umfaßte auch hier mit $307 \mu\text{mol g}^{-1}$ der AVS. Die Zugabe von Carbokalk allein (528 mmol TOC) führte in der obersten Sedimentschicht zu geringen Gehalten reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen. Der prozentuale Anteil am Gesamtschwefel lag bei ungefähr 37 %. Im Mittel stellte neben dem organischen Schwefel (TOS) der Sulfatschwefel über alle Sedimentschichten die größte Fraktion dar.

Die Gehalte an Gesamtkohlenstoff im Sediment lagen ab einer Tiefe von 2,5 cm für alle Versuche zwischen $6,0$ und $7,0 \text{ mmol g}^{-1}$. In diesem Sedimentbereich stellte der organische Kohlenstoff nahezu 100 % des Gesamtkohlenstoffs. Starke Unterschiede zwischen den jeweiligen Versuchen traten im obersten Horizont auf. Für die Versuche in der hochdosierten Variante (528 mmol TOC) mit und ohne Stroh wurden Gesamtkohlenstoffgehalte zwischen 7 und 9 mmol g^{-1} nachgewiesen. In diesen Versuchen konnten signifikant erhöhte TIC-Gehalte ermittelt werden. Sie entsprachen einem prozentualen Anteil von 35 % für den Versuch ohne und von 58 % für den Versuch mit Stroh. Der Versuch mit niedrigdosiertem Carbokalk ($52,8 \text{ mmol TOC}$) und Stroh wies einen Gesamtkohlenstoffgehalt von $6,6 \text{ mmol g}^{-1}$ auf. Der Anteil des organischen Kohlenstoffs im Vergleich zum Gesamtkohlenstoff betrug im Sediment nahezu 100 %.

Für Ca, Mg, Al, die Spurenelemente sowie den Gesamtstickstoff konnten zu Versuchsende über die betrachteten Sedimentschichten mit zwei Ausnahmen im Mittel Gehalte nachgewiesen werden, die höher als bzw. vergleichbar mit den Startwerten zu Versuchsbeginn lagen. Die Al-Gehalte verringerten sich für die hochdosierten Carbokalkversuche. Die Ursache lag in sehr niedrigen Gehalten in der obersten Sedimentschicht. Die Gehalte an Gesamtstickstoff orientierten sich für den jeweiligen Versuch an den Verläufen der dargestellten Schwefelfraktionen. Die Gehalte der Elemente Ca, Mn, Co, Cu und Zn verringerten sich mit steigender Tiefe. Bei der hochdosierten Carbokalk-Stroh-Variante ergab es ein starkes Konzentrationsgefälle innerhalb der obersten Sedimentschichten. Die Profile von Al, Mg und Ni entwickelten sich uneinheitlich.

6.2 DISKUSSION

6.2.1 EINFLUß DES AUFWUCHSTRÄGERS STROH UND DER SUBSTRATKONZENTRATIONEN

Nach Zugabe der Kohlenstoffquellen Stroh, Ethanol und Carbokalk konnten anhand der Ergebnisse eine Vielzahl von chemischen und biologischen Prozessen identifiziert werden, die dazu führten, daß es in der Folge zu Konzentrationsveränderungen vieler Nähr- und Mineralstoffe sowohl im Wasser als auch im Sediment kam. In allen Versuchen wurde im betrachteten Sedimentabschnitt bei einer groben Unterteilung in vier 2,5 cm mächtige Sedimentschichten für Eisen(II), Sulfat und andere Ionen ein Konzentrationsgradient ermittelt, der für einen diffusiven Ionentransport in die oberen Sedimentschichten verantwortlich war. Für DOC konnten Konzentrationsmaxima in den zwei obersten Sedimentschichten ermittelt werden, die für einen diffusiven Transport von organischen Kohlenstoffverbindungen in tiefere Sedimentzonen Verantwortlichkeit zeigten. Darüber hinaus waren die Porenwasserkonzentrationen der obersten Sedimentschicht für Eisen(II), Sulfat und DOC gegenüber den Konzentrationen in der angrenzenden Wasserzone zu Versuchsende erhöht. Dies war die Grundlage für den Fluß von Eisen(II), Sulfat und DOC (Referenzsystem, Ethanolvariante: 528

mmol TOC, Carbokalkvariante: 528 mmol TOC) bzw. Eisen(II) und DOC (restliche Varianten) aus dem Sediment in die Wasserphase gewesen. Für Eisen(II) und Sulfat war dieser Transport für die bis in die Mitte der Wassersäule erhöhten Konzentrationen verantwortlich. Die erhöhten Konzentrationen von DOC sowie TIC hingegen waren einzig das Ergebnis von Verteilung, Lösung und vom unvollständigen sowie vollständigen mikrobiellen Abbau der eingetragenen organischen Kohlenstoffquellen.

Für die ermittelten Konzentrationsgradienten zu Versuchsende im Porenwasser waren redox- und pH-abhängige Lösungs- und Fällungsprozesse verantwortlich. Sie wurden nach erfolgter Zugabe der Kohlenstoffquellen in Kontakt zum Sediment durch den Transport von DOC in das Sediment gefördert. Die Veränderungen im Sediment führten zu den zu Versuchsende ermittelten Sedimentmilieus. Zeitlich können diese Veränderungen anhand eigener und in der Literatur publizierter Ergebnisse in drei große Hauptphasen eingeteilt werden, von denen die ersten beiden Phasen hypothetischer Natur sind, da es hierfür keine eigenen Untersuchungen gab.

In einer Phase I (Adaptationsphase) begann sich in der obersten Sedimentzone die mikrobiell-reduktive Auflösung von Eisen(III)-hydroxiden und -hydroxosulfaten zu stabilisieren, die mit fortschreitender Zeit für eine stark zonierte pH-Werterhöhung verantwortlich war. Infolge dessen setzte temporär ein starker Protonenflux sowohl aus der Wasserphase als auch aus tieferen Sedimentschichten in diesen Horizont hinein ein. Es können sich für Fe(II), Sulfat und pH Konzentrationsmaxima sowie -profile mit starken Gradienten eingestellt haben, wie sie in der Abbildung 6-36 skizziert wurden. Begleiterscheinungen in der sedimentnahen Wasserzone waren stark schwankende pH- und Redoxverhältnisse.

Die Phase II (Produktionsphase) war sowohl durch den Protonentransport aus tieferen Sedimentschichten als auch einen weiträumiger Alkalinitätseintrag (z.B. durch die Auflösung von CaCO_3 des Carbokalks) geprägt, in dessen Folge sich der pH-Wert bis in tiefere Sedimentschichten erhöhte und es zu einer pH-abhängigen Umwandlung von Jarosit und Schwertmannit zu Goethit kam (Biggam et al. 1996). Es konnte so zu einer Freisetzung an Mineraloberflächen adsorbierten Sulfats kommen (Geelhoed et al. 1997, Persson & Lövgren 1996, Rose & Ghazi 1997). Für die Freisetzung großer Mengen adsorbierten Sulfats ist das im Porenwasser nach 52 Versuchswochen gefundene molare Fe/S-Verhältnis von rund 1/2 ein Indiz. In Mineralien wie Jarosit (molares Fe/S-Verhältnis $\approx 3/2$) und Schwertmannit (molares Fe/S-Verhältnis $\approx 8/1,25$) liegt Sulfat gegenüber Eisen unterstöchiometrisch vor. In der Wasserphase kam es zu dieser Zeit zu einer stetigen Erhöhung der Eisen- und Sulfatgehalte.

In einer Phase III (Konsumtionsphase) führten die immer intensiver werdenden eisen- und sulfatreduzierenden mikrobiellen Prozesse in der obersten reaktiven Sedimentzone zu pH-Werten über 5. Die übersättigten Lösungen bezüglich Eisen(II) und Hydrogensulfid führten zur Fällung von FeS und verringerten die Eisen- und Sulfatkonzentrationen sowohl im Porenwasser als auch in der sedimentnahen wässrigen Phase. Diese dritte Phase war im Versuch mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh schon sehr stark ausgeprägt.

Diese drei Phasen hatten Konzentrationsgradienten, wie sie sich zu Versuchsende darstellten, zum Ergebnis. Die Lösungsprozesse im Sediment sowie der Transport aus dem Sediment überprägten innerhalb des Versuchszeitraums die Fällungsreaktionen, so daß Eisen(II) und Sulfat in die wässrige Phase diffusiv eingetragen wurden. Vergleichbare Beobachtungen wurden in den Flaschenversuchen und anderen Mesokosmen, die mit eisen- und sulfatreichen Sedimenten (Fyson et al. 1998) bzw. Sedimenten eutropher Seen (Hamilton-Taylor et al. 1996) arbeiteten, gemacht.

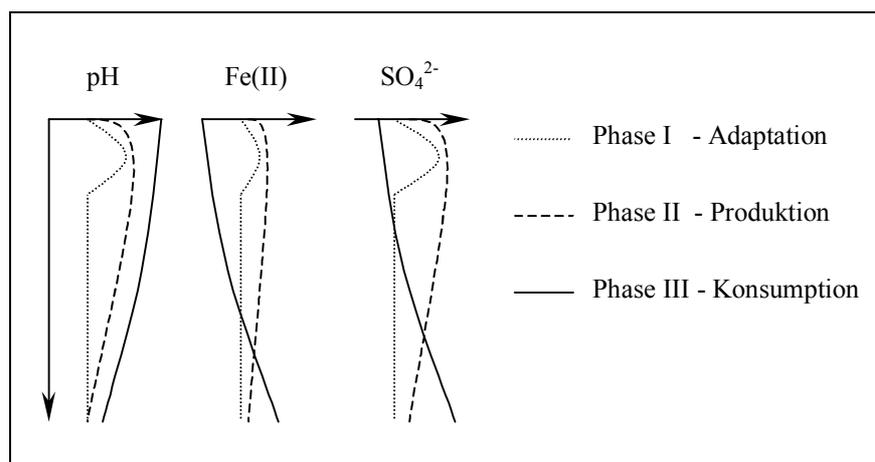


Abb. 6-36 Modellhafte Entwicklung der Profile von pH-Wert, Eisen(II)- und Sulfatkonzentrationen im Porenwasser; Phase I und II: hypothetischer Verlauf innerhalb der Versuchszeit, Phase III: Zustand zu Versuchsende

Die Produktion reduzierter Schwefelverbindungen war mit einem Abbau der Kohlenstoffquellen verbunden. Dies führte zur Produktion von Hydrogencarbonat. Die mikrobiellen Prozesse, die hierfür verantwortlich sind, wurden ausführlich beschrieben (Kap.5.2.1). Für Eisen(II) und Sulfat sind bis in tiefere Sedimentzonen keine starken Konzentrationsgradienten ausgeprägt. Dies ist eine Folge einer gegenüber redox- und pH-abhängigen Lösungsprozessen verminderten Reaktivität des autochthonen Kohlenstoffs, der hauptsächlich aus Kohlepartikeln und diagenetischen Abbauprodukten wie Kerogenen, Humin- und Fulvinsäuren besteht. Gegenüber dem autochthonen Kohlenstoff konnte nach Substratzugabe nur eine geringe Menge an reaktivem TOC durch Diffusion in das Sediment transportiert und dort adsorbiert werden. Die Adsorption von organischem Kohlenstoff ist durch die gegenüber dem Referenzsediment erhöhten TOC-Gehalte dokumentiert. Die zu Versuchsbeginn sehr niedrigen pH-Werte, die unter dem isoelektrischen Punkt für Eisenhydroxide (pH-Wert: 6 - 9) liegen (Suits & Wilkin 1998), unterstützten die Adsorption organischer Sorbentien mit polaren funktionellen Gruppen (Voigt 1990). Experimentell wurde nachgewiesen, daß die Adsorption von natürlichem organischen Material (NOM) an Eisenhydroxiden bei niedrigen pH-Werten bevorzugt ist (Gu et al. 1996). Innerhalb der Versuchszeit erhöhte sich durch den mikrobiellen Abbau des eingetragenen Kohlenstoffs der pH-Wert in den meisten Versuchen, so daß adsorbierte organische Kohlenstoffverbindungen wieder desorbiert wurden und es zu erhöhten DOC-Gehalten im Porenwasser kam. Neben der pH-abhängigen Erhöhung der DOC-Konzentration wurden Konzentrationsmaxima in Zonen lokalisiert, die noch relativ sulfatreich waren aber bereits geringe Gehalte an frisch gebildeten reduzierten Schwefelverbindungen aufwiesen. Hier fand eine unvollständige mikrobielle Oxidation adsorbierter Kohlenstoffverbindungen statt. Die erhöhten TIC-Gehalte in den gleichen Sedimentschichten deuteten auf parallel stattfindende vollständige Oxidationsprozesse hin. Diese Horizonte wurden bei Versuchsende als die reaktiven Zonen definiert.

In der wässrigen Phase konnten für den DOC und den TIC im sedimentnahen Wasserkörper nach einem Jahr Gehalte gemessen werden, die in vergleichbaren Größenordnungen wie bei den Flaschenversuchen lagen. Dennoch verlagerten sich die sedimentären Prozesse mit Ausnahme eines Versuches (Stroh+Carbokalk: 528 mmol TOC) nicht auf die gesamte Versuchssäule, so daß sich im mittleren Bereich der Versuchssäule starke

Konzentrationsgradienten für die Mehrzahl der betrachteten Parameter (Anhang A-5) ausbildeten, wie sie in meromiktischen (Taillefert et al. 1995) bzw. eutrophen Seen in der Spätsommerzeit beobachtet werden (Achterberg et al. 1997, de Vitre et al. 1988, Kleeberg 1997, Sigg et al. 1996). Im oberen Teil der Versuchssäulen befand sich mit Ausnahme des Versuches (Stroh+Carbokalk: 528 mmol TOC) weiterhin ein saurer Wasserkörper, der ähnlich dem Referenzsystem verringerte Eisengehalte aufwies. Diese geringen Eisengehalte sind nicht auf reduzierende Prozesse innerhalb der oberen Wassersäule zurückzuführen, sondern das Ergebnis von Eisenhydroxid und -hydroxysulfatausfällungen unterschiedlicher Intensität an der Säulenwand (Anhang A-1). Diese Fällungsprozesse sind aus anderen eisen- und sulfatreichen sauren Bergbauwässern bekannt (Bigham et al. 1996, Herlihy & Mills 1989, Nordstrom & Alpers 1998, Vile & Wieder 1993, Yu 1996).

In Abhängigkeit von der eingetragenen Kohlenstoffquelle variierte die Intensität der beschriebenen Prozesse im jeweiligen Mesokosmos. Dies führte zwischen den Mesokosmen hinsichtlich sanierungsrelevanter Parameter wie pH-Wert und Gehalten verschiedener reduzierter Eisen- und Schwefelspezies in der Sedimentphase zu mehr oder weniger großen Unterschieden.

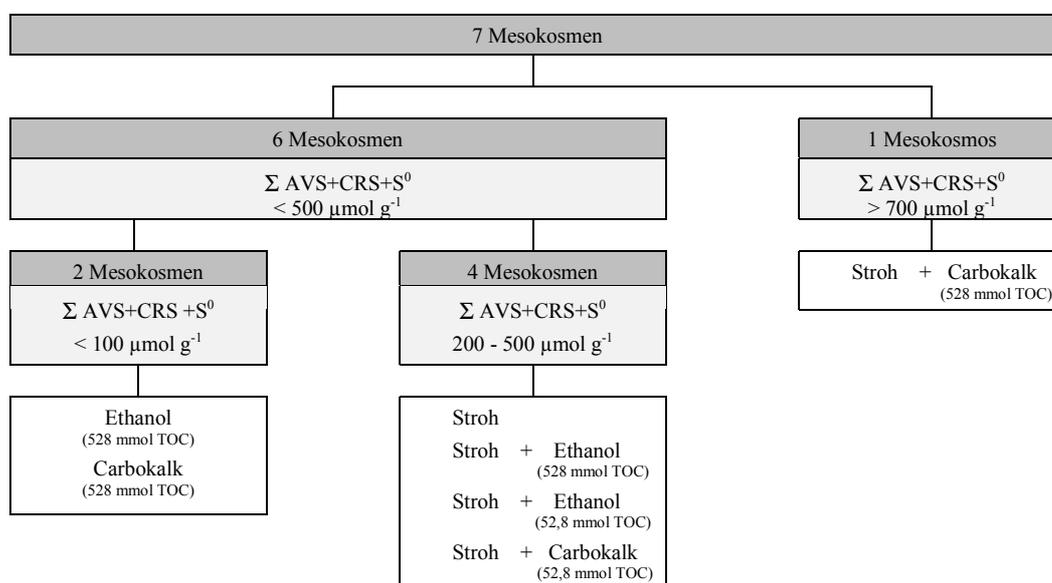


Abb. 6-37 Einteilung der Mesokosmen nach der ausgeprägten Intensität der wichtigsten sanierungsrelevanten Zielparame-ter: pH-Wert, AVS, CRS und S⁰

Auf Grund der Unterschiede hinsichtlich der pH-Wertentwicklung können die Mesokosmen in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe repräsentiert der Mesokosmos mit der Kombination Stroh und Carbokalk (528 mmol TOC), in dem sich der pH-Wert in der gesamten Wassersäule auf Werte > 6 erhöhte. In die zweite Gruppe gehören 6 Mesokosmen, in denen sich über den Versuchszeitraum der pH-Wert in der sedimentnahen Wasserzone auf Werte zwischen 3 - 6 erhöhte. Innerhalb der zweiten Gruppe unterscheidet sich der Versuch mit Ethanol (528 mmol TOC) mit End-pH-Werten < 4,3 (NP < 0) in der gesamten Wassersäule von den anderen 5 Versuchen. Die pH-Wert-Entwicklung ist als alleiniges Kriterium für eine Einteilung der Mesokosmen ungeeignet, da in den Versuchen mit Carbokalk eine Kohlenstoffquelle eingesetzt wurde, die allein durch die Lösung von CaCO₃ eine pH-Wert-Erhöhung verursacht. Legt man zusätzlich die Bildung aller reduzierter Schwefelfraktionen als zweites Kriterium für die Einteilung der Mesokosmen zu Grunde, verändert sich insgesamt nur die Verteilung in den zwei Untergruppen der zweiten

Hauptgruppe. Demnach sind die Versuche mit Ethanol und Carbokalk in der hochdosierten Variante vergleichbar und in der zweiten Hauptgruppe wird in unkombinierte und kombinierte Versuche unterschieden (Abb. 6-37).

Die zusammenfassende Einteilung der Mesokosmen hinsichtlich sanierungsrelevanten Parameter zeigt, daß Carbokalk sowie Ethanol jeweils allein nicht in der Lage waren, biologische Entsäuerungsprozesse in dem Maße zu fördern, wie sie für eine Neutralisation der Wasserphase notwendig wären. Für Ethanol zeichnete sich dies schon aus den Ergebnissen der Flaschenversuche ab. Auch für den Carbokalk konnte schon in den Flaschenversuchen festgestellt werden, daß die pH-Wert-Erhöhung hauptsächlich durch Lösung von CaCO_3 aus dem Carbokalk ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert = -6,7 ‰) hervorgerufen wird. Ähnlich wie in den Flaschenversuchen konnte eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses innerhalb der anorganischen Kohlenstofffraktion vom Startwert ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert = -18,7 ‰) bis zum Endwert ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert = -14,3 ‰) in der Wasserphase beobachtet werden. Hierfür ist ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von -6,7 ‰ des carbonatischen Carbokalkanteils verantwortlich (Veizer & Fauville 2000).

Dem Stroh kam eine entscheidende Rolle bei der Förderung der Eisen- und Sulfatreduktion zu. In allen Mesokosmen, die mit Stroh allein oder in Kombination mit einer weiteren Kohlenstoffquelle versetzt wurden, waren die erhöhten pH-Werte in der Wasserphase sowie das erzeugte Neutralisationspotential hauptsächlich biogenen Ursprungs. In den Versuchen, die mit Stroh und Ethanol arbeiteten, wurde dies bis zu Versuchsende mit den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten, die zwischen -25 ‰ und -28 ‰ lagen, belegt. Diese Werte sind mit den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ -Werten von Stroh (-27,1 ‰) und Ethanol (-26,6 ‰) vergleichbar, wofür die mikrobielle Oxidation von Stroh und Ethanol verantwortlich ist. Die Versuche mit Carbokalk und Stroh ergaben gegen Versuchsende $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen -23 ‰ und -24 ‰. Gegenüber den anderen Versuchen, die mit Stroh arbeiteten, waren diese Werte weniger negativ. Der Grund hierfür ist das Lösen von CaCO_3 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert = -6,7 ‰) aus dem Carbokalk (Veizer & Fauville 2000). Diese Auflösung wurde im Gegensatz zu dem Versuch, in dem Carbokalk allein eingesetzt wurde, stark von der mikrobiellen Oxidation des organischen Materials überprägt.

Die Stoffmenge an TOC, die neben dem Stroh zusätzlich in Form von Ethanol und Carbokalk eingesetzt wurde, spielte nach den Untersuchungen keine entscheidende Rolle. Für Ethanol ist dies eindeutig an den Ergebnissen zu erkennen. Sowohl Stroh allein als auch kombiniert mit Ethanol in einer hohen und einer niedrigen Dosierung führte isotopengeochemisch nicht zu signifikanten Unterschieden während der Versuchszeit. Anhand der sehr vergleichbaren $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte konnte für diese Mesokosmen nicht eindeutig festgelegt werden, welche Kohlenstoffquelle bevorzugt verwendet wurde. Jedoch zeigten die Verläufe und die Verteilungen sanierungsrelevanter Parameter wie pH, Eisen, Schwefel und Kohlenstoff innerhalb der Gesamtsysteme eindeutig Unterschiede. Insgesamt sind diese Versuche innerhalb des Versuchszeitraums weit vom Sanierungsziel – die Neutralisation der gesamten wässrigen Phase – weit entfernt.

In den Versuchen mit Carbokalk ist die unterstützende Wirkung des TOC anhand der isotopengeochemischen Ergebnisse nicht eindeutig nachzuweisen. Die geringe Löslichkeit des organischen Kohlenstoffs im Carbokalk (Anhang A-5) läßt jedoch auch hier den Schluß zu, daß die zusätzlich eingetragene Menge an organischen Kohlenstoff nicht die Ursache für die außerordentlich guten Ergebnisse bei der hohen Dosierung des Carbokalks war. Vielmehr wurde dem Carbokalk eine unterstützende Wirkung bei der Entwicklung eines für die Eisen- und Sulfatreduktion förderlichen Mikromilieus mit erhöhten pH-Werten zuerkannt. Nicht der TOC-Gehalt, sondern der TIC-Gehalt im Carbokalk war hierfür verantwortlich. Mit einer um eine

Größenordnung verringerten Dosierung des Carbokalks verliert sich diese unterstützende Wirkung. Im Ergebnis stellten sich bei einer niedrigen Dosierung von Carbokalk im Mesokosmos vergleichbare Verhältnisse ein, wie sie auch mit Stroh allein erhalten wurden.

Von allen in die Mesokosmen eingesetzten Kohlenstoffquellen führte nur hochdosierter Carbokalk zusammen mit Stroh zu pH-Werten von über 6 in der wässrigen Phase. Die Produktion großer Mengen reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen sowie elementaren Schwefels im Sediment, der sedimentnahen Wasserzone und des Strohbereiches korrelierten hierzu. In der sedimentnahen Wasserzone wurden TIC-Gehalte nachgewiesen, die mit über 100 mmol L^{-1} mehr als das 3-fache der Porenwassergehalte ausmachten. Isotopengeochemisch konnte für diesen Versuch nicht eindeutig geklärt werden, ob der von den Mikroorganismen verwertete organische Kohlenstoff aus dem Carbokalk oder dem Stroh stammt. Generell gilt dies für alle mit Stroh kombinierten Versuche.

6.2.2 STOFFMENGENBILANZEN FÜR DIE ALKALINITÄTSLIEFERANTEN IN DEN VERSUCHEN MIT CARBOKALK (528 MMOL TOC) UND STROH

Für den erfolgversprechenden Versuchsansatz Stroh-Carbokalk (528 mmol TOC) - sowie die Versuche, die mit Einzelkomponenten arbeiteten, wurde eine Stoffmengenbilanz für Eisen, Schwefel und Kohlenstoff durchgeführt. Verglichen wurden diese mit der Bilanz des Referenzsystems. Es hat sich in den Experimenten gezeigt, daß bei Verwendung der Substratkombination Carbokalk und Stroh signifikante Mengen an Eisen und Schwefel aus der Wasserphase entfernt und ins Sediment eingetragen wurden. Eine nicht zu vernachlässigende Zufuhr an Kohlenstoff in die Mesokosmen fand über das Stroh bzw. den Carbokalk statt (Tab. 6-2).

Tab. 6-2 Stoffmengen an Schwefel, Eisen und Kohlenstoff die mit 660 g Stroh und 295 g Carbokalk in die Mesokosmen eingetragen werden; [mmol]

	Fe	S	C
Carbokalk	11,3	30,4	2010
Stroh	0,71	17,1	24000

Die Frage, ob die Ergebnisse der Probennahmen als repräsentativ für das jeweilige System anzusehen sind und inwieweit die Veränderungen innerhalb des Versuchssystems ausschließlich auf Umverteilungen zwischen Wasserphase, Porenwasser und Sediment zurückzuführen sind, sollte geklärt werden. Ausgehend von den Konzentrationsgradienten, wie sie sich bei Abschluß der Experimente für die einzelnen Parameter darstellten, wurden die Sedimentfestphase, das Porenwasser und die wässrige Phase getrennt bilanziert und zu einer Gesamtbilanz zusammengefaßt. Ausfällungen, die sich auf dem Stroh bzw. an der Glaswand der Versuchssäulen bildeten, gingen in die Berechnungen mit ein. Die Ergebnisse wurden in Beziehung zu den Gesamtgehalten der betreffenden Parameter des Strohs und des Carbokalks gesetzt.

Für die Bilanz der Wasserphase wurden bei einer Höhe von 125 cm und einem Durchmesser von 30 cm angenähert gleichmäßig verteilte 6 Probennahmepunkte gewählt, die mittlere Volumensegmente von 14,7 L repräsentieren. Die Gesamtstoffmenge des jeweils betrachteten Parameters in der Wasserphase (n_w) ergibt sich aus der Summe der Stoffmengen aller Volumensegmente (V) (Gl. 6-1).

In die Bilanz des Porenwassers (Gl. 6-2) und des Sediments (Gl. 6-3) gingen die vollen 10 cm beprobtes Sediment ein. Es wurden 4 gleich große Sedimentsegmente mit einer Höhe von 2,5 cm festgelegt. Daraus ergab sich mit einem Säulendurchmesser von 30 cm für jedes Segment ein Volumen (V) von 1,77 L. Für die Berechnung der Gesamtstoffmenge im Porenwasser (n_P) und im Frischsediment (n_F) gingen die Dichte des Frischsediments (Δ), der Trockenrückstand (T) und die Dichte des Wasser (ρ_{H_2O}) ein. In der Bilanzierung werden das Porenwasser und die Sedimentfestphase getrennt voneinander betrachtet. Hierfür wurde die Gesamtstoffmenge des Frischsediments (n_F) korrigiert, indem die Gesamtstoffmenge des Porenwassers (n_P) subtrahiert wurde (Gl. 6-4).

Gl. 6-1

$$n_W = V \sum_{i=1}^6 c_i$$

n_W Gesamtstoffmenge in der wässrigen Phase [mmol]
 c_i Konzentration in der wässrigen Phase des Wassersegments i [mmol L⁻¹]
 V Volumen des Wassersegments [l]

Gl. 6-2

$$n_P = \frac{V}{100 \times \rho_{H_2O}} \sum_{i=1}^4 c_i \Delta_i (100\% - T_i)$$

n_P Gesamtstoffmenge im Porenwasser [mmol]
 c_i Konzentration im Porenwasser des Sedimentsegments i [mmol L⁻¹]
 Δ_i Dichte des Sedimentsegments i [kg L⁻¹]
 T_i Trockenrückstand des Sedimentsegments i [%]
 ρ_{H_2O} Dichte des Wassers [kg L⁻¹]
 V Volumen des Sedimentsegments [l]

Gl. 6-3

$$n_F = V \times 10 \sum_{i=1}^4 c_i \Delta_i T_i$$

n_F Gesamtstoffmenge im Frischsediment [mmol]
 c_i Konzentration im Frischsediment des Sedimentsegments i [mmol g⁻¹]
 Δ_i Dichte des Sedimentsegments i [kg L⁻¹]
 T_i Trockenrückstand des Sedimentsegments i [%]
 V Volumen des Sedimentsegments [l]

Gl. 6-4

$$n_S = n_F - n_P$$

n_S Gesamtstoffmenge im Sedimentfestphase [mmol]
 n_F Gesamtstoffmenge im Frischsediment [mmol]
 n_P Gesamtstoffmenge im Porenwasser [mmol]

Die Gesamtbilanz für das Element Eisen zeigt innerhalb des aus drei Parellelmesokosmen berechneten Konfidenzintervalls von $\pm 47\%$ (Anhang A-3) keine Unterschiede zum Referenzsystem (*R*) und den Versuchen, in denen Stroh (*S*) sowie Carbokalk (*C*) als alleinige Zuschlagstoffe verwendet wurden (Tab. 6-3). Verschiebungen im Eisenhaushalt können innerhalb der Gesamtbilanz zwischen der Wasserphase, dem Porenwasser, dem Strohbereich sowie den Säulenwänden signifikant identifiziert werden. Die Unterschiede bezüglich der Eisenmenge zwischen den Sedimentbereichen der drei Versuche sind als zufällig anzusehen. Der Versuch Carbokalk mit Stroh zeigt in der Gesamtbilanz des Eisenhaushaltes, speziell des Kompartiments Sediment, große, aber in Bezug auf das errechnete Konfidenzintervall von $\pm 47\%$ nicht signifikante Unterschiede. Die im Sediment registrierte Verringerung des Eisenpools beträgt ungefähr 2000 mmol. Dieser Verringerung folgte in keiner der anderen betrachteten Kompartimente eine adäquate Erhöhung der Eisenmenge. Die Ursache wird in der inhomogenen Verteilung des Carbokalks auf der Sedimentoberfläche vermutet. Hinweis dafür ist eine stärkere Veränderung der Sedimentstruktur (Trockenrückstand (*T*), Dichte (Δ)) im Vergleich zu den anderen Versuchen (Anhang A-5). Ein Transport von Eisen in tiefere, nicht untersuchte Sedimentschichten scheint anhand der gegen Versuchsende ermittelten Konzentrationsprofile für Eisen im Porenwasser unrealistisch, kann aber auf Grund fehlender Informationen zur Dynamik von Eisenkonzentrationsgradienten innerhalb der Versuchszeit nicht ausgeschlossen werden. Starke reduktive Vorgänge im Bereich der Wasser-Sediment-Grenzfläche in der Anfangszeit des Versuches können zu einem vertikalen Konzentrationsprofil geführt haben, dessen niedrigste Konzentrationen sich im Sediment unterhalb von 10 cm befanden. Eine Verlagerung von Eisen in diese Sedimentschichten wäre dadurch temporär möglich gewesen und hätte dort zu einer Akkumulation von Eisen führen können.

Tab. 6-3 Stoffmengenbilanz für Eisen [mmol]; n_w : Gesamtstoffmenge in der wässrigen Phase, n_p : Gesamtstoffmenge im Porenwasser, n_s : Gesamtstoffmenge in der Sedimentfestphase

		Säulen			
		<i>R</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>CS</i>
Wässrige Phase	n_w	200	313	100	6,33
Porenwasser	n_p	67,7	104	65,7	32,4
Sedimentfestphase	n_s	5820	5810	5990	3970
Ausfällungen-Stroh		0	117	0	242
Ausfällungen-Säule		48,6	31,7	159	57,5
Summe		6140	6380	6320	4310

Für das Element Schwefel gibt es zwischen den Gesamtbilanzen aller Versuche keine signifikanten Unterschiede, wenngleich auch hier der Versuch mit Carbokalk und Stroh (*CS*) von allen Versuchen die geringsten Schwefelmengen aufweist (Tab. 6-4). Die Verschiebungen im Schwefelhaushalt in Bezug auf Ausfällungen sind im Vergleich zum Referenzsystem im Strohbereich und an den Säulenwänden für alle Versuche signifikant, im Porenwasser demgegenüber zufällig. Für den Versuch mit Stroh (*S*) als alleinigen Zuschlagstoff führten die Sulfidausfällungen im Strohbereich und an der Säulenwand zu einer signifikanten Verringerung der Schwefelspezies im Sedimentbereich. Der Versuch mit Carbokalk und Stroh (*CS*) weist gegenüber der Referenz weniger Schwefel in der Wasserphase auf. Verantwortlich hierfür sind ebenfalls Mineralausfällungen gewesen.

Mit den Zuschlagstoffen Carbokalk und Stroh werden in Abhängigkeit vom Versuch zwischen 17 und 48 mmol Schwefel in das System eingetragen (Tab. 6-2). Diese Schwefelmengen können als Störquelle bei der Bilanzierung vernachlässigt werden.

Tab. 6-4 Stoffmengenbilanz für Schwefel [mmol]; n_w : Gesamtstoffmenge in der wässrigen Phase, n_p : Gesamtstoffmenge im Porenwasser, n_s : Gesamtstoffmenge in der Sedimentfestphase

		Säulen			
		<i>R</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>CS</i>
Wässrige Phase	n_w	1273	1129	1374	726
Porenwasser	n_p	126	130	141	80,4
Sedimentfestphase	n_s	951	763	834	970
Ausfällungen-Stroh		0	93,1	0	219
Ausfällungen-Säule		6,06	5,93	19,9	17,5
Summe		2355	2120	2370	2010

Mit Carbokalk und Stroh werden je nach Versuch zwischen 2010 und 24000 mmol Kohlenstoff in das zu bilanzierende System eingetragen. Im Vergleich zu den Elementen Eisen und Schwefel stellt dies keinen zu vernachlässigenden Fremdeintrag dar. Dies wird an der Gesamtbilanz deutlich (Tab. 6-5). Im Vergleich zum Referenzsystem sind die Kohlenstoffmengen der anderen Versuche signifikant erhöht. Im Versuch mit Stroh (*S*) verteilen sich rund 25 % der eingebrachten 24000 mmol auf die Kompartimente Sediment, Wasser und Porenwasser. Die restlichen 75 % befanden sich im nicht verwerteten Stroh. Im Versuch mit Carbokalk wurden 2010 mmol Kohlenstoff auf das Sediment gestreut und in der Gesamtbilanz innerhalb des für die Kohlenstoffbestimmung ermittelten Vertrauensintervalls von $\pm 20\%$ wiedergefunden. Der Versuch mit Carbokalk und Stroh (*CS*) zeigt gegenüber den Versuchen, in denen die Einzelkomponenten als Zuschlagstoffe eingesetzt wurden, erhöhte Kohlenstoffmengen in der Gesamtbilanz, die mit einem Vertrauensintervall von $\pm 20\%$ nicht als signifikant anzusehen sind.

Tab. 6-5 Stoffmengenbilanz für Kohlenstoff [mmol]; n_w : Gesamtstoffmenge in der wässrigen Phase, n_p : Gesamtstoffmenge im Porenwasser, n_s : Gesamtstoffmenge in der Sedimentfestphase

		Säule			
		<i>R</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>CS</i>
Wässrige Phase	n_w	44,2	986	1027	5136
Porenwasser	n_p	37,3	133	116	184
Sedimentfestphase	n_s	15900	20800	19500	19600
Summe		16000	21900	20600	24900

Die Stoffmengenbilanzen der behandelten Mesokosmen zeigten in Bezug auf Schwefel und Eisen mit einer Ausnahme (Versuch (*CS*)) sehr gute Übereinstimmung zum Referenzsystem. Quantitative Verlagerungen innerhalb der betrachteten Kompartimente Wasser, Porenwasser und Sediment konnten anschaulich dargestellt werden. Die Interpretation der Kohlenstoffbilanz gestaltete sich in den Versuchen mit Stroh schwierig. Hier konnten die Veränderungen innerhalb des Stroh-pools nur unzureichend quantifiziert werden.

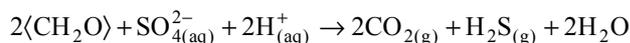
6.2.3 REDUZIERTER SCHWEFEL- UND EISENPHASEN ALS NEUTRALISATIONÄQUIVALENTE IN DEN VERSUCHEN MIT CARBOKALK (528 MMOL TOC) UND STROH

In den Flaschenmesokosmen wurde versucht, anhand der TIC-Gehalte, die in der Wasserphase gemessen wurden, in Kombination mit den chemischen Gleichungen für die Eisen- und Sulfatreduktion einen Protonenverbrauch abzuschätzen, da die Bildung von reduzierten Schwefelverbindungen im Sediment in dieser Skalierung nicht betrachtet wurde. Damit kann der Protonenverbrauch der Eisen- und Sulfatreduktion überbewertet worden sein, da der TIC nicht nur ein Reaktionsprodukt der Eisen- und Sulfatrespiration, sondern auch fermentativer Prozesse ist. Für die Säulenmesokosmen wurde eine Separierung der Eisen- und Sulfatrespirationskohlenensäure von anderen CO₂-erzeugenden Prozessen derart vorgenommen, daß der Verbrauch an Protonen anhand der gebildeten reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen abgeschätzt wurde.

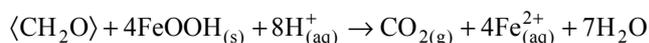
In marinen und limnischen Gewässersystemen werden in streng anoxischen Umgebungsbedingungen über mikrobielle und chemische Reaktionsmechanismen diagenetisch intermediäre reduzierte Eisen- und Schwefelspezies gebildet. Liegen weder eisen- noch sulfatlimitierende Bedingungen vor, können hierfür die Reaktionen A bis C formuliert werden (Gl. 6-5).

Gl. 6-5

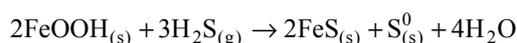
A - Biogene Bildung H₂S (Berner 1970, Berner 1984, Canfield & Raiswell 1991)



B - Biogene Bildung Fe²⁺ (Canfield & Raiswell 1991, Vile & Wieder 1993)



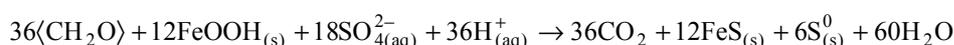
C - Chemische Bildung - Fe²⁺, S⁰ (Berner 1970, Berner 1984, Canfield & Raiswell 1991)



Der parallele Verlauf der Einzelreaktionen A bis C führt zu einer Bruttoreaktion in dem betrachteten Gesamtsystem. Je nachdem, ob mikrobiologische oder chemische Prozesse bevorzugt ablaufen, resultiert eine Kombination der Gleichungen A+B oder die Kombination A+C (Gl. 6-6). Beide Betrachtungsweisen stellen sicher den wahren Prozeßverlauf nicht exakt dar. In der Natur verlaufen chemische und mikrobiologische Prozesse im Komplex. Sie können durch Kombination der Reaktionen A+B+C in einer Bruttoreaktion zusammengefaßt werden (Gl. 6-6).

Gl. 6-6

(A+C) – chemische Bildung von Fe²⁺, S⁰ (Berner 1970, Berner 1984, Canfield & Raiswell 1991)



(A+B+C) – biogene und chemische Bildung von Fe²⁺, chemische Bildung von S⁰



Der Bildung von Eisenmonosulfid und elementarem Schwefel folgt bei fortschreitender Diagenese die Bildung von Markasit bzw. Pyrit. In den sechziger Jahren postulierte Berner anhand von Experimentalbeobachtungen die Reaktion D (Berner 1970) (Gl. 6-7). Er versetzte marines Sediment bei einer Temperatur von 65 °C mit einem Überschuss an elementarem Schwefel und stellte fest, daß innerhalb von 28 Tagen alles FeS zu FeS₂ reagierte. Dieser Mechanismus soll über intermediär gebildetes Greigite (Fe₃S₄) (Canfield & Raiswell 1991, Wilken & Barnes 1997) verlaufen, der zu einer framboiden Modifikation führt. Framboider Pyrit wird in der Natur häufig beobachtet.

Greigit demgegenüber wird in natürlichen Sedimenten jedoch kaum gefunden. Die Bedeutung des oben erwähnten Mechanismus wird bezweifelt, da das [Fe(III)-Fe(II)]-sulfid nur entstehen kann, wenn das [FeS]-Intermediat schneller oxidiert wird als Sulfid (Rickard 1997). Ein zweiter Mechanismus, der über die Bildung von Polysulfiden und deren Reaktion mit FeS zu Pyrit führen soll (Gl. 6-7, Reaktion E), wurde daher angenommen und experimentell nachgewiesen (Luther III 1991, Rickard 1975). Bei dieser Reaktion konnte der in der Natur häufig vorkommende framboide Pyrit nicht identifiziert werden. In der Natur limitiert die geringe Konzentration der Polysulfide diesen Mechanismus. Die Löslichkeit von elementarem Schwefel, einem Ausgangsstoff der Polysulfide, ist in Wasser mit $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ schon sehr gering.

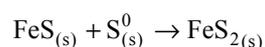
Ein dritter Reaktionsmechanismus (Gl. 6-7, Reaktion F) ist denkbar, indem FeS direkt mit Schwefelwasserstoff reagiert (Rickard 1997, Rickard & Luther III 1997). Hierbei entsteht molekularer Wasserstoff, der anderen Mikroorganismen wiederum als Energiequelle dienen kann. Die natürlich vorkommende framboide Struktur des Pyrits wird mit diesem Reaktionsmechanismus erhalten.

Die Reaktionen D – F sind sowohl thermodynamisch als auch kinetisch möglich. Die Reaktion F hat von allen die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und kann bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen zu einer Dominanz an Pyrit gegenüber Eisenmonosulfid und elementarem Schwefel führen. Die notwendige Bedingung hierfür sind streng anoxische Verhältnisse.

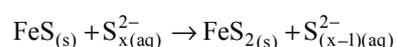
Gl. 6-7

D - Pyritbildung mit Schwefel

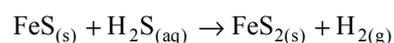
(Berner 1970, Berner 1984, Canfield & Raiswell 1991, Wilken & Barnes 1997)



E - Pyritbildung mit Polysulfiden (Berner 1970, Luther III 1991, Rickard 1975)



F - Pyritbildung mit H₂S (Rickard 1997, Rickard & Luther III 1997)



Auf die verschiedenen möglichen Prozessgleichungen, die die Pyritbildung interpretieren, wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen. Anhand der Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen in den Säulenversuchen, in denen Carbokalk hochdosiert mit und ohne Stroh eingesetzt wurde, soll ein möglicher Reaktionsmechanismus abgeleitet werden (Tab. 6-6).

Tab. 6-6 Produzierte reduzierte Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Säulen-Mesokosmen, einschließlich der ganzzahligen molaren Verhältnisse; Berechnungsgrundlage ist die Gl. 6-3 bei einer Integration der obersten 5 cm des Sediments; als Bezug wurde eine Fläche von einem Quadratmeter und eine Zeiteinheit von einem Jahr gewählt

Säule	FeS	S	FeS ₂	molares Verhältniss FeS : S : FeS ₂
	mol m ⁻² a ⁻¹			
C	0,25	0	0,42	3 : 0 : 5
S	2,22	0,27	0,31	74 : 9 : 10
SC	4,70	0,02	0,78	418 : 2 : 77

In den obersten 5 cm des Sediments waren die Verhältnisse der reduzierten Schwefelverbindungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Substrat sehr unterschiedlich. In allen Versuchen lag der elementare Schwefel im Vergleich zum Eisenmonosulfid im Unterschluß vor oder war im Versuch mit Carbokalk (C) überhaupt nicht vorhanden. In den Versuchen, die mit Carbokalk (C) bzw. mit Stroh (S) behandelt wurden, konnte eine Kombination der Reaktionen A und C bzw. A, B und C mit den weiterführenden Reaktionen D und F zu angenähert den molaren Verhältnissen führen, wie sie in der Tabelle 5-13 zu sehen sind. Im Fall Carbokalk (C) wird ein Ausgangsverhältnis FeS/S⁰/FeS₂ von 6/3/0 angenommen. Es reagierten 3 mol S⁰ nach Reaktion D und 1 mol zusätzlich gebildetes H₂S nach Gleichung F mit FeS. In dem Versuch mit Stroh (S) lag das Ausgangsverhältnis FeS/S⁰/FeS₂ demnach bei 84/18/0, so daß sich 9 mol S⁰ nach Reaktion D und 1 mol zusätzlich gebildetes H₂S nach Gleichung F mit FeS umsetzten. Auf Grund des zu geringen FeS-Anteils in diesem Verhältnis, verglichen mit dem hypothetischen Anteil nach den Reaktionen A, B und C, scheint die chemische Schwefelbildung leicht bevorzugt gewesen zu sein. In dem Versuch mit Carbokalk und Stroh (SC) können die Mechanismen nicht mehr mit angenähert gleichberechtigt ablaufenden Reaktionen des Typs A, B und C erklärt werden. In diesem Versuch wurde außerordentlich viel FeS gebildet. Demgegenüber ist der Anteil an elementarem Schwefel vernachlässigbar klein. In diesem Fall könnte die Reaktion C vernachlässigt werden, so daß Pyrit hauptsächlich nach Reaktion F gebildet wird.

Die gebildete Alkalinität bei der Akkumulation von reduziertem Schwefel im Sediment der Mesokosmen stand, abhängig vom Reaktionsmechanismus, zur Neutralisation der Wasserphase zur Verfügung. Das Äquivalentverhältnis TRIS : H⁺ hängt bei Verwendung von Reinstsubstraten streng genommen allein von der zugeführten Kohlenstoffquelle ab (vgl. Kap. 5.2.2). Führt die Reaktion A (Gl. 6-5) in ihrer vereinfachten Form mit 1/6 Glucose nicht zu einem Verbrauch von Protonen, wenn sich z.B. die Reaktion B anschließt, so wäre dies im Fall von Acetat als Kohlenstoffquelle anders. Hier würde pro gebildetes Mol Schwefelwasserstoff ein Proton verbraucht werden. Dies hätte insgesamt ein Äquivalentverhältnis TRIS : H⁺ von 1 : 3 zur Folge. Für die Eisenreduktion an der festen Phase nach Reaktion B wären mit anderen Substraten als 1/6 Glucose ebenfalls Veränderungen hinsichtlich des Äquivalentverhältnisses Fe(II) : H⁺ zu erwarten. Nach Roden & Lovley 1993 beträgt dieses 8 : 7, wenn ein substratspezifischer Reaktionsmechanismus mit Acetat im Vordergrund stände.

In den Säulenversuchen wurde mit komplexen Kohlenstoffquellen gearbeitet. Hier können unvollständige und vollständige Oxidationen unterschiedlicher Elektronendonatoren parallel ablaufen, so daß ein Äquivalentverhältnis von 1 : 2 in Summe eine gute Abschätzung der Neutralisierungsäquivalente anhand reduzierter Schwefelverbindungen zuläßt. In der Literatur wurden ähnliche Abschätzungen bei Peine 1998 und Giblin et al. 1990 gefunden. Für die Abschätzung von Neutralisationsäquivalenten in Bezug auf die

Eisenreduktion, die ohne Sulfidfällung zu reduzierten Eisen(II)-verbindungen führte, wurde nach Reaktion B gleichfalls ein Äquivalentverhältnis von 1 : 2 angenommen. Die Stoffmenge an Eisen, die zu diesen Berechnungen herangezogen wird, ergibt sich durch Differenzbildung aus dem reaktiven Eisen(II) ($\text{Fe(II)}_{\text{reaktiv}}$) und dem Monosulfideisen ($\text{Fe(II)}_{\text{AVS}}$). Die Abschätzung der Neutralisationsäquivalente wurde unter Einbeziehung der obersten reaktiven 5 cm Sedimentschichten durchgeführt (Tab. 6-7).

Tab. 6-7 Neutralisationsäquivalente im Vergleich zum Protonenverbrauch, die für die Einstellung des im Mesokosmos gemessenen pH-Wertes nötig gewesen wären (ohne aciditätsbildende Reduktions- und Fällungsprozesse)

Säule	Neutralisationsäquivalente		Protonenverbrauch für pH-Wert-Erhöhung
	TRIS	$\text{Fe(II)}_{\text{reaktiv}}\text{-Fe(II)}_{\text{AVS}}$	
	mol m^{-2}		
C	1,76	4,35	2,13
S	6,70	5,93	2,12
SC	13,0	1,88	3,57

Es wurden in allen Mesokosmen mehr Neutralisationsäquivalente erzeugt, als für die Einstellung eines pH-Wertes von 7 über die Verschiebung des Protolysegleichgewichts ($3,16 \text{ mol m}^{-2}$) nötig gewesen wäre. Die Ursache hierfür sind die Puffersysteme der wässrigen Phase, die zu überwinden sind (Tab. 6-8). In Abhängigkeit von der Entwicklung des Mesokosmossystems hatten Kombinationen dieser Prozesse eine unterschiedliche Entwicklung des pH-Wertes zur Folge. Den in der Tabelle 6-8 aufgeführten Aciditäten liegt die mit dem Gleichgewichtsprogramm GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1979) für Fe, Al und Sulfat berechnete Speziesverteilung zu Grunde (Anhang A-5).

Tab. 6-8 Vorhandene Acidität in der Wasserphase der Mesokosmen zu Versuchsbeginn in Abhängigkeit vom aciditätserzeugenden Prozess; Berechnungsgrundlage: pH-Wert: 2,6; Fe(III): $2,67 \text{ mmol L}^{-1}$, Al(III): $1,39 \text{ mmol L}^{-1}$, HSO_4^- : $1,29 \text{ mmol L}^{-1}$, Volumen: $88,0 \text{ L}$, Fläche: $0,0706 \text{ m}^2$

Prozess	molare Verhältnisse Fe / H^+ ; Al / H^+ ; S / H^+	Acidität (H^+) mol m^{-2}
Protolysegleichgewicht	-	3,16

Fe(III)-Reduktion	1 / 1	3,34
Fe(III)-Fällung als Fe(OH)_3	1 / 3	10,1
Fe(III)-Fällung als Schwertmannit ⁽¹⁾ ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$; $\{1,0 \leq y \leq 1,75; 8 - 2y = x\}$)	1 / 2,56 - 2,75	8,58 - 9,25
Fe(III)-Fällung als Jarosit ⁽²⁾ ($\text{H}_x\text{Na}_y\text{K}_z\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$; $\{x + y + z = 1\}$)	$\approx 1 / 2$	$\approx 6,69$
Al(III)-Fällung als Al(OH)_3	1 / 3	5,24
Al(III)-Fällung als Alunit	$\approx 1 / 2$	$\approx 3,49$
Gleichgewichtsverlagerung: $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	1 / 1	1,61

⁽¹⁾ (Bigam et al. 1996) ⁽²⁾ (Baron & Palmer 1996)

In dem Versuch mit Carbokalk (C) allein wurden Neutralisationsäquivalente von $6,11 \text{ mol m}^{-2}$ erzeugt. Dem gegenüber stehen Eisenausfällungen an den Wänden der Versuchssäulen von $2,25 \text{ mol m}^{-2}$. Bei einem

molaren Fe/S-Verhältnis in diesen Ausfällungen von rund 8 könnte eine Schwertmannitbildung vorliegen, die pro Mol Eisen 2,56 bis 2,75 mol Protonen erzeugen (Bigham et al. 1996). Dies hätte eine Protonenproduktion von 5,73 - 6,16 mol m⁻² verursacht. Das heißt, daß die Neutralisationsäquivalente gerade ausreichen würden, um die Protonenproduktion der Eisenausfällungen zu kompensieren. Hinzu kommt die Eisen(III)-Reduktion im unteren Drittel der Wassersäule, die 1,26 mol m⁻² Protonen erzeugt sowie der Verbrauch von 2,19 mol m⁻² Protonen infolge der pH-Wert-Erhöhung in diesem Mesokosmos. Insgesamt hätten 9,51 mol m⁻² Neutralisationsäquivalente erzeugt werden müssen, um die pH-Verhältnisse in dem Mesokosmos einstellen zu können. Geht man von einer Jarosit-Fällung mit einem hohen Anteil adsorptiv gebundener Sulfate aus, hätten Neutralisationsäquivalente in Höhe von 7,94 mol m⁻² erzeugt werden müssen. Auch hier wäre eine relativ große Differenz zu den gefundenen Neutralisierungsäquivalenten vorhanden. Hierfür gibt es zwei Erklärungen. Erstens kann eine weitere Neutralisation von Protonen durch die TIC-Lösung aus dem Carbokalk stattgefunden haben. Zweitens muß das idealisierte Äquivalentverhältnis TRIS : H⁺ und (Fe(II)_{reaktiv}-Fe(II)_{AVS}) : H⁺ von 1 : 2 zur Berechnung der Neutralisationsäquivalente die Abläufe in dem Mesokosmossystem nicht optimal beschreiben.

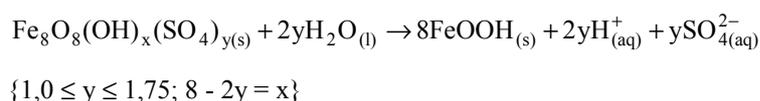
Im Versuch mit Stroh (S) wurden gegenüber dem Versuch mit Carbokalk rund 30 % weniger Ausfällungen beobachtet. Das molare Fe/S-Verhältnis liegt hier bei 5,34. Sowohl bei der Annahme einer Jarosit- als auch Schwertmannitfällung werden mit der Einbeziehung der Eisen(III)-Reduktion sowie der pH-Wert-Erhöhung ausreichend Neutralisationsäquivalente gebildet.

Der Versuch mit der Substratkombination (SC) wies gegenüber dem Versuch mit Carbokalk 100 % mehr Ausfällungen auf. Sie bestehen aus reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen. Das molare Fe/S-Verhältnis schwankt zwischen 1,1 : 1 im Strohbereich und 3,3 : 1 an der Wand der Versuchssäule. Neutralisationsäquivalente werden in diesem Mesokosmos hauptsächlich für die pH-Wert-Erhöhung sowie die durch Eisen(III)-Reduktion (in der wässrigen Phase) und Aluminiumausfällung produzierten Protonen verbraucht. Hierfür wären in Abhängigkeit der ausfallenden Aluminiumminerale Neutralisierungsäquivalente von 11,1 bis 12,8 mol m⁻² nötig gewesen. Demgegenüber wurden Neutralisationsäquivalente von 14,9 mol m⁻² berechnet. In diesem Versuch wurde ein pH-Wert von über 6 in der gesamten Wasserphase des Mesokosmos erzeugt, so daß der "Überschuß" an Neutralisationsäquivalenten zum Aufbau des Carbonat-Puffersystems verwendet wurde.

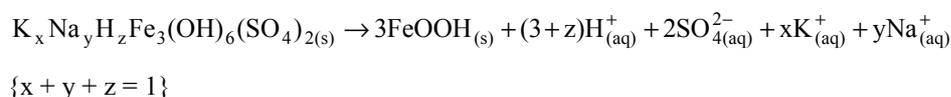
Zusätzlich entstehen bei der pH-abhängigen Umwandlung von Sekundärmineralen, wie Schwertmannit und Jarosit, im Sediment Protonen (Gl. 6-8), die sich im Gesamtsystem verteilen.

Gl. 6-8

Schwertmannit:



Jarosit:



In streng anoxischen Habitaten bei ausreichender Versorgung mit organischem Kohlenstoff werden die bei der Sekundärumschlammung gebildeten Eisenoxidhydrate über mikrobielle Reduktion des Eisens zersetzt. Dies führt zur Freisetzung von Hydroxidionen und nochmaligen Protonenverbrauch im System.

Mit den produzierten reduzierten Schwefelverbindungen sowie dem elementaren Schwefel wurden zusammen mit einem verwendeten Äquivalentverhältnis von 1 : 2 sowohl für $(\text{Fe(II)}_{\text{reaktiv}}-\text{Fe(II)}_{\text{AVS}}) : \text{H}^+$ als auch $\text{TRIS} : \text{H}^+$ Neutralisationsäquivalente berechnet. Diese entsprachen einem Protonenverbrauch im Mesokosmos, der für die Versuche mit Stroh (*S*) allein und zusammen mit Carbokalk (*CS*) ähnlich den Flaschenexperimenten größer war, als für die im Mesokosmos eingestellten pH-Werte nötig gewesen wäre. Aciditätsbildende Puffersysteme konnten in diesen Versuchen kompensiert werden. In dem Versuch mit Carbokalk und Stroh (*CS*) war die Bildung von AVS-Schwefel hauptsächlich für den Protonenverbrauch im Mesokosmos verantwortlich. Im Versuch mit Stroh allein (*S*) waren dies mit nahezu gleichen Anteilen die Bildung von AVS-Schwefel und die Bildung nichtsulfidischer Fe(II)-Verbindungen.

6.2.4 SEPARATION VON BIOLOGISCHEN UND CHEMISCHEN ENTSÄUERUNGSPROZESSEN

Die Variation der Verschiebung des Isotopenverhältnisses für den anorganischen Kohlenstoff, charakterisiert durch den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert, zeigt für die Mesokosmen, die mit Carbokalk versetzt waren, daß sowohl biologische als auch chemische Neutralisationsprozesse für die pH-Wert-Erhöhungen verantwortlich waren. Für den Versuch mit Carbokalk (*C*) wurde gegen Versuchsende ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von -14,3 ‰ registriert. Im Versuch mit Carbokalk und Stroh (*SC*) hingegen lag der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert zwischen -23,3 und -24,1 ‰. Vergleicht man diese Werte mit den Ausgangswerten für den TIC des Carbokalks ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert = -6,7 ‰) und für den TOC des Carbokalks ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ -Wert = -29,2 ‰) und des Strohs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ = -27,1 ‰), wird deutlich, daß in dem Versuch mit Carbokalk zum größten Teil chemische Lösungsprozesse und im Versuch mit Carbokalk und Stroh dominierend biologische Oxidationsprozesse anorganischen Kohlenstoff produzieren (Veizer & Fauville 2000).

Eine Separation der biologischen und chemischen Neutralisationsprozesse sollte ähnlich wie bei den Flaschenversuchen durch Messung des freigesetzten Calciums und Magnesiums im Vergleich zur TIC-Erhöhung im Gesamtsystem des Carbokalk-Versuches erfolgen (Tab. 6-9). Die Auflösung von Calcium und Magnesium wurde bei Versuchsende über den Anstieg der Gehalte beider Parameter sowohl in der Wasserphase als auch der drei vom Carbokalk nicht direkt beeinflussten Sedimentschichten errechnet. Für die TIC-Produktion waren allein die Gehalte der Wasserphase relevant, da in tieferen Sedimenthorizonten keine signifikante Zunahme von anorganischem Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte. Bei dieser Betrachtung wurde der Transport anorganischen Kohlenstoffs in Form von CO_2 aus der Wasserphase in die Atmosphäre vernachlässigt.

Tab. 6-9 Vergleich der chemischen TIC-Freisetzung und der TIC-Erhöhung im Gesamtsystem des Versuches mit Carbokalk; Berechnungsgrundlagen: TIC-Freisetzung über Ca- und Mg-Lösung aus dem Carbokalk, TIC-Erhöhung über den TIC-Gehalt der Wasserphase; [mmol m⁻²]

chemische TIC-Freisetzung		TIC-Erhöhung im Gesamtsystem
Wasserphase	Sedimentphase	
7,68	1,98	14,2

Gegenüber den Flaschenexperimenten, in denen Carbokalk ohne Stroh eingesetzt wurde, war der Anteil der chemischen TIC-Freisetzung im Säulenexperiment mit rund 68 % am TIC-Zuwachs im Gesamtsystem vergleichbar hoch. Nur ungefähr ein Drittel des TIC stammte aus der biologischen Umsetzung organischen Kohlenstoffs. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von -14,3 ‰ in diesem Versuch ist somit erklärbar. In dem Versuch mit Carbokalk und Stroh liegt der TIC im Gesamtsystem mit $69,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ um das 5-fache über dem Versuch mit Carbokalk höher. Die Calcium- und Magnesiumauflösung bleibt demgegenüber auf etwa dem gleichen Niveau, so daß nur noch 13 % des TIC-Zuwachses im Gesamtsystem auf die chemische TIC-Freisetzung fallen. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von -23,3 bis -24,1 ‰ stützen diese Beobachtung.

6.2.5 DAS VERHALTEN DER NÄHRSTOFFE UND DER SPURENELEMENTE

Die Entwicklung der Spurenelemente Cu, Zn, Ni und Co wurde in den Mesokosmen in erster Linie von der H_2S -Produktion bestimmt. Die Löslichkeiten dieser Schwermetallsulfide sind geringer als die des Eisens, so daß in den Mesokosmen, in denen sich Eisensulfid bildete, eine gleichzeitige Sulfidfällung der oben genannten Schwermetalle erfolgte. Demzufolge verringerten sich die Gehalte an Cu, Zn, Ni und Co in der sedimentnahen Wasserzone signifikant. Dieser Effekt wurde in dem Versuch mit Carbokalk und Stroh in der gesamten Wassersäule beobachtet.

Aluminium- und Mangansulfide fallen auf Grund ihrer wesentlich höheren Löslichkeit erst bei hohen H_2S -Konzentrationen aus. Für beide Elemente sind in Abhängigkeit des pH-Wertes und dem Angebot an Sulfat, Carbonat und Phosphat nichtsulfidische Mineralbildungen bevorzugt. In den Mesokosmen kann es mit steigendem pH-Wert zur Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminium(hydroxo)sulfate (z.B. Basalunit, Alunit, Jurbanit) und Aluminiumphosphat gekommen sein. Eine Erniedrigung der Aluminiumkonzentration mit Erhöhung des pH-Wertes in der sedimentnahen Wasserzone konnte beobachtet werden. Das Löslichkeitsminimum des $\text{Al}(\text{OH})_3$ liegt etwa bei 5,8. Für das Mangan wären bei pH-Werten um 6 Mangan(II)-hydroxid und -carbonat denkbar. Die Mangankonzentrationen erhöhten sich in den substratbeaufschlagten Versuchen bis in die Mitte des Versuchszeitraums stetig. Dies war eine Folge der reduktiven Auflösung von MnO_2 im Sediment. Die mikrobielle Manganreduktion ist gegenüber der Eisenreduktion energetisch günstiger. Im weiteren Versuchsverlauf stellte sich in den substratbeaufschlagten Mesokosmen mit einer Ausnahme eine nahezu konstante Mn-Konzentration ein. In dem Versuch mit Carbokalk und Stroh folgte bis zu Versuchsende eine Verringerung der Mn-Konzentration.

Veränderungen der Ammonium- bzw. Nitratgehalte unterlagen in den Versuchen in erster Linie mikrobiologischen Prozessen, wie der Aminosäurefermentation bzw. der Denitrifikation. Die Denitrifikation ist gegenüber der mikrobiellen Eisenreduktion energetisch begünstigt und dieser in der Respirationskette vorgeschaltet. In den Mesokosmen mit Stroh verlaufen Eisenreduktion und Denitrifikation nahezu parallel. In den Mesokosmen ohne Stroh ist die Denitrifikation gegenüber der Eisenreduktion bevorzugt. Nach ungefähr 12 bis 16 Wochen wird Nitrat in den substratbeaufschlagten Mesokosmen in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. Die Aminosäurefermentation führt zu erhöhten Ammoniumkonzentrationen. Diese konnten in den Versuchen mit Carbokalk, der reich an Aminosäurestickstoff ist (Anhang A-2), mit fortschreitender Versuchszeit beobachtet werden.

Phosphorverbindungen wurden durch Stroh und Carbokalk in die Mesokosmen eingetragen. Der zeitliche Verlauf läßt sich in die Phasen der Freisetzung und der Festlegung unterteilen. Für die Freisetzung ist ein

Lösungsprozess der wasserlöslichen Phosphorverbindungen aus dem jeweiligen Substrat verantwortlich. Diesem folgt eine stetige Festlegung des Phosphors in Form von mineralischen Phosphaten. Mögliche Bindungspartner sind Eisen (Vivianit), Calcium (Apatit) und Aluminium (Variscit). Anhand der Phosphorbilanzierung in den Gesamtsystemen der Versuche mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh allein sowie in Kombination konnte festgestellt werden, daß der gesamte über den Versuchszeitraum freigesetzte Phosphor wieder im Sediment festgelegt wurde (Saballus 2000). Eine sequentielle Extraktion verschiedener Phosphorspezies (Cook et al. 1986, Psenner 1988) ergab, daß der Phosphor zu einem hohen Anteil im Sediment immobil vorliegt. Er liegt an Eisen- und Aluminiumoxiden adsorbiert (austauschbar gegen Hydroxidionen), mit carbonatischen Mineralen assoziiert und als Apatit sowie refraktär gebunden vor. Die Porenwässer der Versuche mit Carbokalk und Stroh waren für Apatit und die Versuche mit Stroh bzw. Carbokalk für Vivianit übersättigt (Saballus 2000).

6.3 FAZIT

In vier der offenen 88 L - Mesokosmen wurden die Kohlenstoffquellen Carbokalk bzw. Ethanol getrennt voneinander und unterschiedlich stark dosiert zusammen mit Stroh eingesetzt. Zusätzlich wurden 3 Mesokosmen jeweils mit Carbokalk, Ethanol oder Stroh behandelt.

Die unterschiedlich intensive Produktion reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen sowie elementaren Schwefels war für eine unterschiedlich stark ausgeprägte pH-Wert-Erhöhung in der wässrigen Phase der 7 Mesokosmen verantwortlich.

Der für die eisen- und sulfatreduzierenden mikrobiologischen Prozesse genutzte organische Kohlenstoff konnte anhand isotopengeochemischer Untersuchungen in den kombinierten Versuchen nicht eindeutig einer bestimmten Kohlenstoffquelle zugeordnet werden.

Der mit hochdosiertem Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh behandelte Mesokosmos entwickelte sich hinsichtlich des Sanierungsziels – Neutralisation der wässrigen Phase – optimal.

Die Auflösung von CaCO_3 aus dem Carbokalk macht in dem Versuch mit hochdosiertem Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh weniger als 13 % des im Versuchszeitraum produzierten TIC aus.

Der AVS ist im Mesokosmos mit hochdosiertem Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh dominierend für die Produktion von Neutralisationsäquivalenten verantwortlich.

Auf Grund der Ergebnisse in den Säulenexperimenten wurden für die höherskaligen Mesokosmen im Freiland Carbokalk zusammen mit Stroh sowie Stroh allein eingesetzt. Die im Freiland eingesetzten Mengen für Carbokalk und Stroh wurden ausgehend von den Säulenversuchen pro m^2 Flächeneinheit hochgerechnet, um vergleichbare Transportprozesse an der Sediment-Wasser-Grenzfläche zu garantieren. Der Eintrag von Phosphor mit dem Carbokalk sollte verringert werden, so daß die Dosierung für Carbokalk um einen Faktor von 2 geringer ausfiel.

7 FREILANDSTUDIE C – ENCLOSUREEXPERIMENTE

7.1 ERGEBNISSE

7.1.1 SEEWASSER

Mit Beginn der Substratzugabe Anfang Juli 1998 konnte die Entwicklung der Wasserchemie im Enclosure, der mit Stroh allein (*S*) und im Enclosure, der mit Stroh und Carbokalk (*SC*) versetzt wurde, im Vergleich zu einem Referenzenclosure (*R*), verfolgt werden. Die Wasserchemie bis zu einer Wassertiefe von 4 m veränderte sich über den Versuchszeitraum für alle drei Enclosure kaum. Die Gehalte der Nährstoffe, Haupt- und Spurenelemente lagen in den für pyritversauerte Seen bekannten Größenordnungen. Nachdem Anfang August 1998 mit der Strohzugabe die Substratzugabe abgeschlossen war, konnten in Enclosure *S* und *SC* für TIC, TOC, SRP und Eisen(II) signifikante Veränderungen gegenüber dem Enclosure *R* nur im Hypolimnion direkt über dem Sediment registriert werden. Der zeitliche Verlauf der aufgeführten Parameter in einer Wassertiefe von 6 m wurden für einen Zeitraum von ungefähr 18 Monaten für die substratbeaufschlagten Enclosure dargestellt (Abb. 7-1 - Abb. 7-2).

Die TIC-Gehalte bewegten sich für den Referenzenclosure seit Versuchsbeginn auf einem für pyritversauerte Gewässer typisch niedrigen Niveau zwischen 0,02 und 0,2 mmol L⁻¹. Die TOC-Gehalte schwankten im gleichen Zeitraum zwischen Werten von 0,04 und 0,09 mmol L⁻¹. Für den TIC wurden die höchsten Gehalte in den Sommermonaten erreicht. Diese jahreszeitliche Abhängigkeit ist für den TOC kaum erkennbar. Für die substratbeaufschlagten Enclosure *S* und *SC* waren die Gehalte zu Versuchsbeginn für TIC und TOC vergleichbar mit dem Enclosure *R*. Nach Einbringen von Stroh und Carbokalk erhöhten sich die TIC- und TOC-Gehalte gegenüber dem Enclosure *R* deutlich (Abb. 7-1). Diese Erhöhung war in dem Enclosure *SC* am stärksten ausgeprägt. Der TOC-Gehalt erreichte für das Enclosure *SC* im August 1998 einen Wert von 0,7 mmol L⁻¹ und der TIC-Gehalt im September 1998 einen Wert von 1,78 mmol L⁻¹. Nach Einsetzen der Vollzirkulation im Herbst 1998 verringerten sich die Gehalte auf Werte, die mit dem Enclosure *R* vergleichbar waren. Im Sommer 1999 wurden im Enclosure *SC* im Hypolimnion sowohl für TIC als auch für TOC die Verhältnisse des Vorjahres eingestellt. Für das Enclosure *S* konnten zur gleichen Zeit nur noch ungefähr 50% der Vorjahresgehalte beider Kohlenstoffparameter erreicht werden. Mit den letzten Ergebnissen zu TIC und TOC läßt sich für den Enclosure *SC* ein Trend mit einem ähnlichen Verlauf wie im Vorjahr prognostizieren. Die zeitliche Entwicklung der Kohlenstoffspezies ähnelt sich im Enclosure *S* im Vergleich zum Enclosure *R*.

Für Eisen(II) und SRP wurden zeitliche Konzentrationsverläufe wie beim Kohlenstoff erhalten. Die Gehalte im Referenzenclosure schwankten innerhalb des Versuchszeitraums für SRP zwischen 70 und 290 nmol L⁻¹ und für Eisen(II) zwischen 8 und 54 µmol L⁻¹. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit konnte für beide Parameter nicht erkannt werden. In den Enclosures *S* und *SC* waren die SRP- und Eisen(II)-Gehalte zu Versuchsbeginn vergleichbar mit denen des Enclosures *R*.

Nach Substratzugabe erhöhten sich die SRP-Gehalte in Enclosure *S* und *SC* um ungefähr zwei Größenordnungen (Abb. 7-2.) Die Gehalte erreichten Werte zwischen 10 und 15 µmol L⁻¹. Im Jahresverlauf 1998 sanken die Gehalte geringfügig und bleiben über den Jahreswechsel relativ konstant. Zu Beginn des

Frühjahrs 1999 erhöhten sich die SRP in Enclosure *S* und *SC*. Für Enclosure *S* wurden im Sommer 1999 die Vorjahresverhältnisse erreicht. Im Enclosure *SC* sind die SRP-Gehalte auf nahezu das Doppelte angestiegen und erreichten in den Monaten Mai, Juli und August Werte zwischen 20 und 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Im weiteren Jahresverlauf 1999 erniedrigten sich die SRP-Gehalte in beiden substratbeaufschlagten Enclosures stark.

Das zweiwertige Eisen erhöhte sich nach Substratzugabe im August 1998 auf Maximalwerte. Es wurden Eisen(II)-Gehalte von 0,72 mmol L^{-1} im Enclosure *S* und von 1,84 mmol L^{-1} im Enclosure *SC* gemessen. Nach der Vollzirkulation im Oktober 1998 erreichten die Eisen(II)-Gehalte der Enclosures *S* und *SC* Werte, die denen des Enclosures *R* entsprachen. Nach Beginn der Schichtung im Frühjahr 1999 konnten in den Enclosures *S* und *SC* über die Sommermonate 1999 erneut erhöhte Eisen(II)-Gehalte im Hypolimnion gemessen werden. Die Gehalte lagen im Enclosure *S* unter denen des Vorjahres. Für den Enclosure *SC* konnte demgegenüber im Juli 1999 mit einem Wert von 2,45 mmol L^{-1} der höchste Eisen(II)-Gehalt im Versuchszeitraum gemessen werden.

Die Sulfat- und Gesamteisengehalte zeigten über den betrachteten Versuchszeitraum in den substratbeaufschlagten Enclosures *S* und *SC* gegenüber dem Referenzenclosure *R* einen vergleichbaren Verlauf ohne auffällige Veränderungen, wie sie für die anderen Parametern beobachtet wurden. Für Sulfat wurden Gehalte zwischen 16 und 12 mmol L^{-1} gemessen (Abb. 7-2). Bis zu Versuchsende ist tendenziell eine Verringerung zu beobachten. Die Gesamteisengehalte bewegten sich zwischen 2,5 und 3,2 mmol L^{-1} (Abb. 7-3). In den Sommermonaten konnte ein leichter Anstieg der Gesamteisengehalte beobachtet werden.

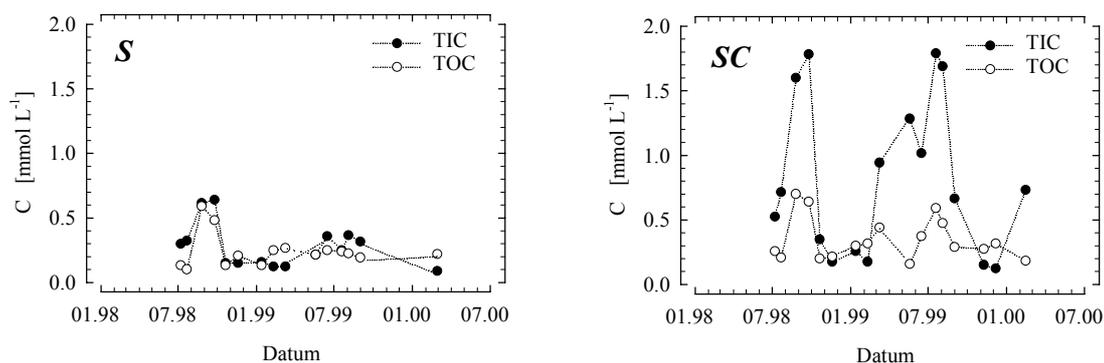


Abb. 7-1 Verlauf der TIC- und TOC-Gehalte in der Wasserphase in 6 m Wassertiefe; *S*: Versuch mit Stroh; *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk

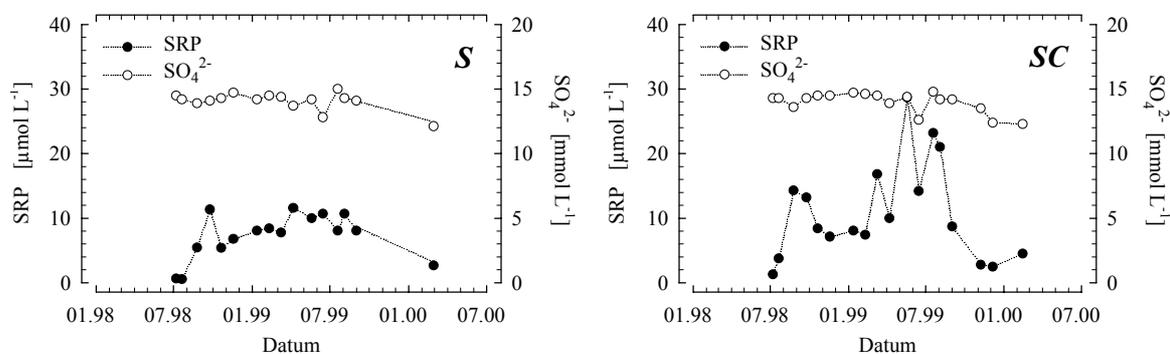


Abb. 7-2 Verlauf der SRP- und Sulfat-Gehalte in der Wasserphase in 6 m Wassertiefe; *S*: Versuch mit Stroh; *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk

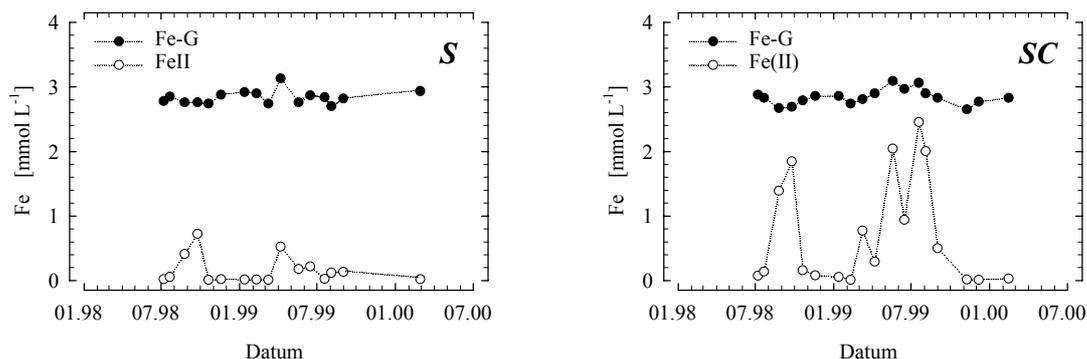


Abb. 7-3 Verlauf der Fe(II)- und Gesamteisengehalte in der Wasserphase in 6 m Wassertiefe; *S*: Versuch mit Stroh; *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk

Die Sauerstoffverteilung über den Versuchszeitraum in der Wassersäule der substratbeaufschlagten Enclosures wurde durch zwei Prozesse bestimmt. Im Epi- und Metalimnion der Enclosures *S* und *SC* kam es zu einer starken Algenentwicklung mit hoher zeitlicher Dynamik. Sie ist eine Folge des Eintrages von Nährstoffen (SRP) mit dem Stroh und des Eintrages von anorganischen Kohlenstoff mit dem Carbokalk. Dies führte zu temporären Sauerstoffübersättigungen. Unterhalb von 4 m Tiefe setzte im Hypolimnion durch den Eintrag organischen Kohlenstoffs eine verstärkte Sauerstoffzehrung ein. Sie führte im Enclosure *SC* zu jahreszeitlich abhängigen anoxischen Verhältnissen im Hypolimnion (Abb. 7-4). Im Enclosure *R* konnten über den Versuchszeitraum zeitweise in den Schichtungsphasen verringerte Sauerstoffkonzentrationen mit steigender Wassertiefe beobachtet werden, die mit einem eingeschränkten Transport dieses Oxidationsmittels in größere Wassertiefen erklärt werden können. Der Grund ist der geringe Energieeintrag an der Wasseroberfläche. Er ist auf die geringe Angriffsfläche, die das Enclosure dem Wind bietet, zurückzuführen.

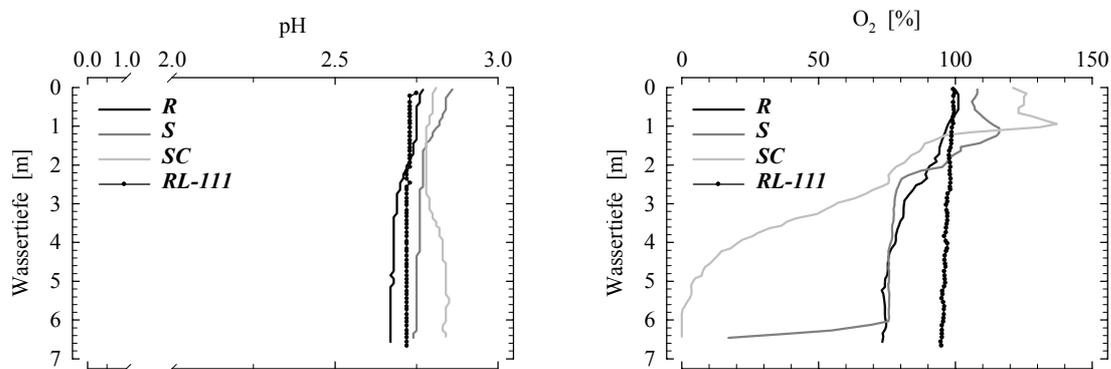


Abb. 7-4 Tiefenprofile des pH und der Sauerstoffsättigung in der Wassersäule vom 28.02.2000; *R*: Referenzversuch, *S*: Versuch mit Stroh, *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk, *RL-111*: Restsee 111

Hinsichtlich des pH-Wertes waren nach 18 Monaten wesentliche Unterschiede zwischen dem substratbeaufschlagten Enclosures, dem Referenzenclosure sowie dem See kaum erkennbar (Abb. 7-4). Die Unterschiede betragen 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten. In Anbetracht der sehr guten Reproduzierbarkeit der pH-Profile in Größenordnungen von 0,02 pH-Einheiten sind die Unterschiede speziell im Hypolimnion signifikant. Die pH-Werte liegen im Bereich von 10 cm über dem Sediment für den Enclosure *R* bei 2,68 und für den See bei 2,72. Demgegenüber wurde im Enclosure *S* ein Wert von 2,74 und für das Enclosure *SC* ein Wert von 2,84 erreicht.

7.1.2 PORENWASSER

Der pH-Wert im Enclosure *R* wies mit 2,51 in der obersten Sedimentschicht gegenüber der sedimentnahen Wasserzone einen geringeren Wert auf (Abb. 7-5). Mit steigender Sedimenttiefe erhöhte er sich kontinuierlich auf einen Wert von 3,11. In den behandelten Enclosures waren gegenüber der sedimentnahen Wasserzone die pH-Werte des Porenwassers in der obersten Sedimentschicht erhöht. Der pH-Wert erhöhte sich in den obersten 5 cm des Sediments im Enclosure *SC* auf Werte um 6,0. Im weiteren Verlauf sank er innerhalb von 5 cm um ungefähr 2,5 pH-Einheiten. Ab einer Sedimenttiefe von 10 cm wurde ein pH-Wert von 3,45 erreicht, der sich im weiteren Verlauf nicht mehr veränderte. Im Enclosure *S* lag der pH-Wert in der obersten Sedimentschicht bei 4,29. Er stieg in der folgenden Sedimentschicht auf einen Wert von 5,11 an und sank dann kontinuierlich auf einen Wert von 3,25 im Horizont von 17,5 bis 20 cm.

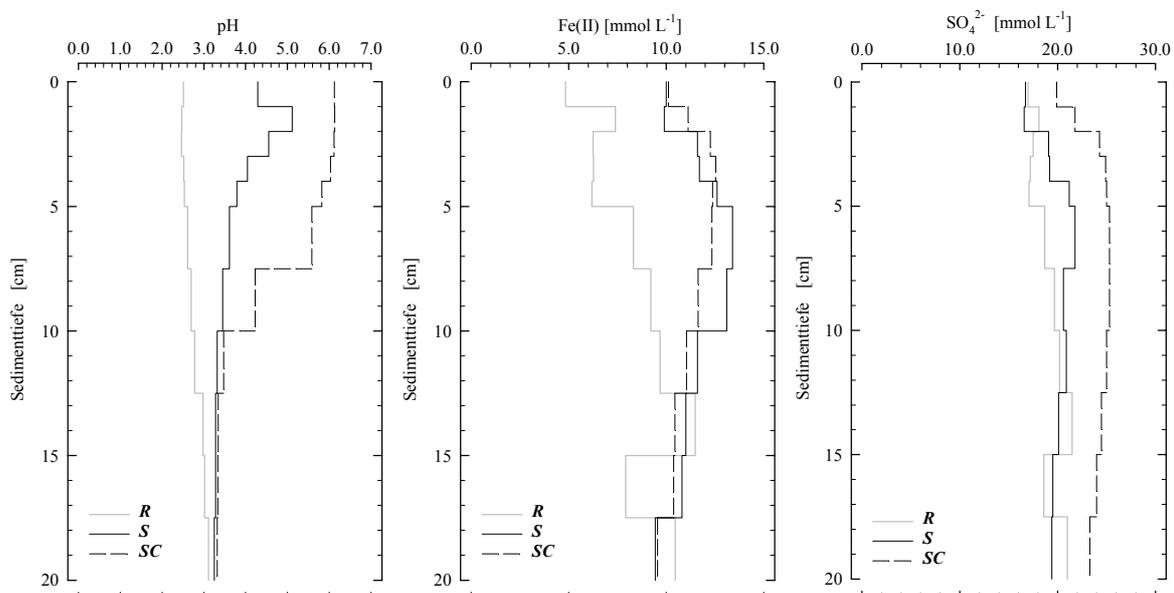


Abb. 7-5 Profile des pH-Wertes und der Fe(II)- und SO_4^{2-} -Gehalte im Porenwasser zu Versuchsende; *R*: Referenzversuch, *S*: Versuch mit Stroh, *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk

Die Gehalte an Eisen(II), Sulfat und DOC zeigten in der obersten Sedimentschicht für alle Versuche gegenüber dem Hypolimnion erhöhte Werte. Sie lagen in vergleichbaren Größenordnungen. Für Eisen(II) und Sulfat bildeten sich in der obersten 10 cm-breiten Sedimentschicht Konzentrationsgradienten aus. Für das Enclosure *R* wurde mit einem Gehalt um 5 mmol L^{-1} der geringste Eisen(II)-Wert im obersten Horizont nachgewiesen. Gleiches gilt für das Sulfat mit einem Gehalt von $17,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Im weiteren Verlauf stiegen die Gehalte für Eisen(II) auf Werte um 10 mmol L^{-1} und für Sulfat auf Werte um 20 mmol L^{-1} . Die substratbeaufschlagten Enclosures wiesen sowohl im obersten Horizont als auch in den tiefsten Horizonten geringe Gehalte auf. Im Bereich von 5 bis 10 cm des Sediments bildeten sich Maxima heraus. Bis in eine Sedimenttiefe von 10 cm waren die Eisen(II)-Gehalte der Enclosures *S* und *SC* mit Werten größer 10 mmol L^{-1} gegenüber dem Enclosure *R* erhöht. In den tieferen Zonen waren die Eisen(II)-Gehalte mit Werten um 10 mmol L^{-1} vergleichbar mit dem Enclosure *R*. Für Sulfat kam es nur für den Enclosure *SC* in den mittleren Horizonten zu einer starken Erhöhung der Gehalte. Hier wurden Sulfatgehalte um 25 mmol L^{-1} gemessen. Im weiteren Profilverlauf blieben die Gehalte mit Werten über 23 mmol L^{-1} gegenüber dem Enclosure *R* erhöht.

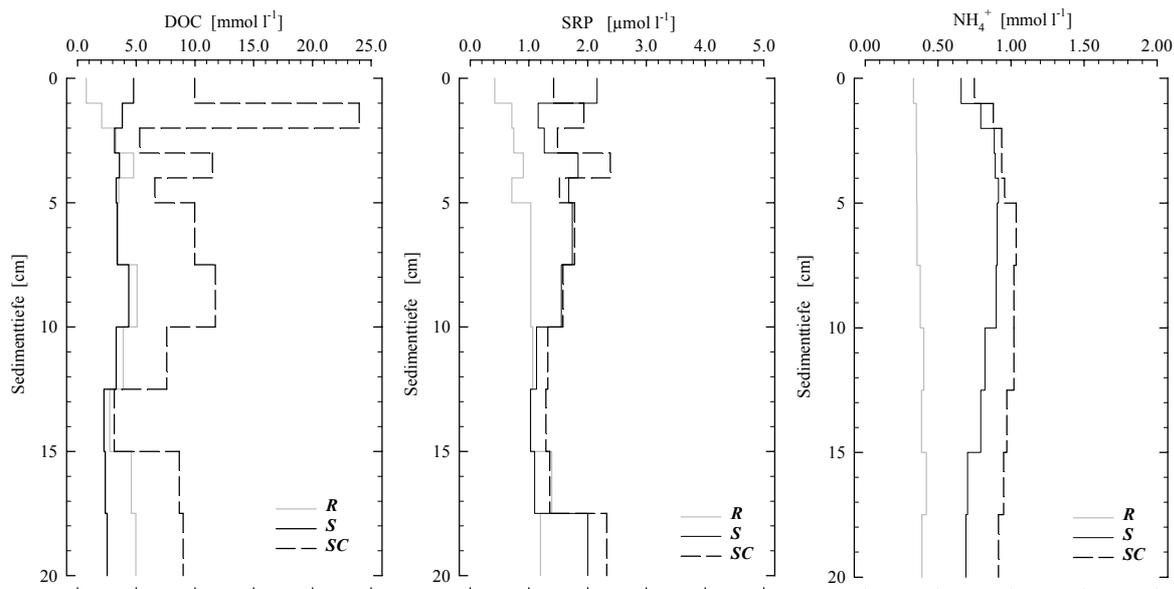


Abb. 7-6 Profile der DOC-, SRP- und Ammoniumgehalte im Porenwasser zu Versuchsende; *R*: Referenzversuch, *S*: Versuch mit Stroh, *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk

Die Tiefenprofile der DOC-Gehalte unterschieden sich gegenüber denen von Eisen(II) und Sulfat (Abb. 7-6). Unterschiede in den Gehalten sind in den oberen zwei bis drei Horizonten erkennbar. Für das Enclosure *R* stiegen die DOC-Gehalte in diesem Bereich von 0,75 auf 3,27 mmol L⁻¹ und für das Enclosure *S* sanken sie von 4,77 auf 3,16 mmol L⁻¹. Das Enclosure *SC* wies mit DOC-Gehalten zwischen 5 und 25 mmol L⁻¹ sehr hohe und mit steigender Sedimenttiefe stark schwankende Werte auf. Ab 5 cm sind die Konzentrationsverläufe mit steigender Sedimenttiefe in allen Enclosures vergleichbar. Es kam zur Ausbildung eines Maximums in einer Zone von 7,5 bis 10,0 cm und eines Minimums in einer Zone von 12,5 bis 15,0 cm. Das Enclosure *SC* wies die höchsten DOC-Gehalte im Porenwasser auf.

Die SRP-Gehalte waren in den Enclosures *S* und *SC* gegenüber dem Enclosure *R* erhöht. Für das Enclosure *R* wurden Gehalte zwischen 0,3 und 1,4 µmol L⁻¹ gemessen. Die geringsten Gehalte konnten in den obersten Horizonten registriert werden. Die SRP-Gehalte der Enclosures *S* und *SC* lagen zwischen 1,3 und 2,4 µmol L⁻¹. In den obersten und in den tiefsten Sedimentschichten wurden die höchsten Gehalte nachgewiesen. Die SRP-Konzentrationsprofile waren vergleichbar mit denen des DOC.

Die Ammoniumgehalte waren in den Enclosures *S* und *SC* gegenüber dem Enclosure *R* um das zwei- bis dreifache erhöht. Für das Enclosure *R* stellte sich ein relativ konstantes Konzentrationsniveau mit 0,3 und 0,5 mmol L⁻¹ ein. Die Ammoniumgehalte der Enclosures *S* und *SC* lagen zwischen 0,5 und 1,0 µmol L⁻¹. Im Bereich einer Sedimentschicht von 5 und 7,5 cm konnten maximale Gehalte nachgewiesen werden. Die Konzentrationsprofile waren vergleichbar mit denen von Eisen(II) bzw. Sulfat.

7.1.3 SEESSEDIMENT

Die Sedimentkerne aus den Enclosures waren mit Ausnahme des obersten 3 cm optisch sehr ähnlich. Für den Sedimentkern des Referenzenclosures *R* bestanden die oberen 5 cm aus einer Folge von bräunlich bis orangefarbenen 1,5 bis 2 mm breiten Sedimentschichten, die jeweils durch sehr schmale dunkle Bänder voneinander abgegrenzt waren. Mit steigender Sedimenttiefe verloren sich diese scharf abgegrenzten

Sedimentschichten und gingen in einen unstrukturierten weiterhin bräunlich-orangen Bereich über. Die Sedimentkerne der Enclosures *S* und *SC* unterschieden sich durch den schwarzen bis dunkel-olivgrünen oberen Horizont von 3 cm. Auf dem Sedimentkern des Enclosures *S* lag eine geschlossene Schicht aus dunkelgrünem aromatisch bis fischig-tangartig riechenden organischen Bewuchs auf.

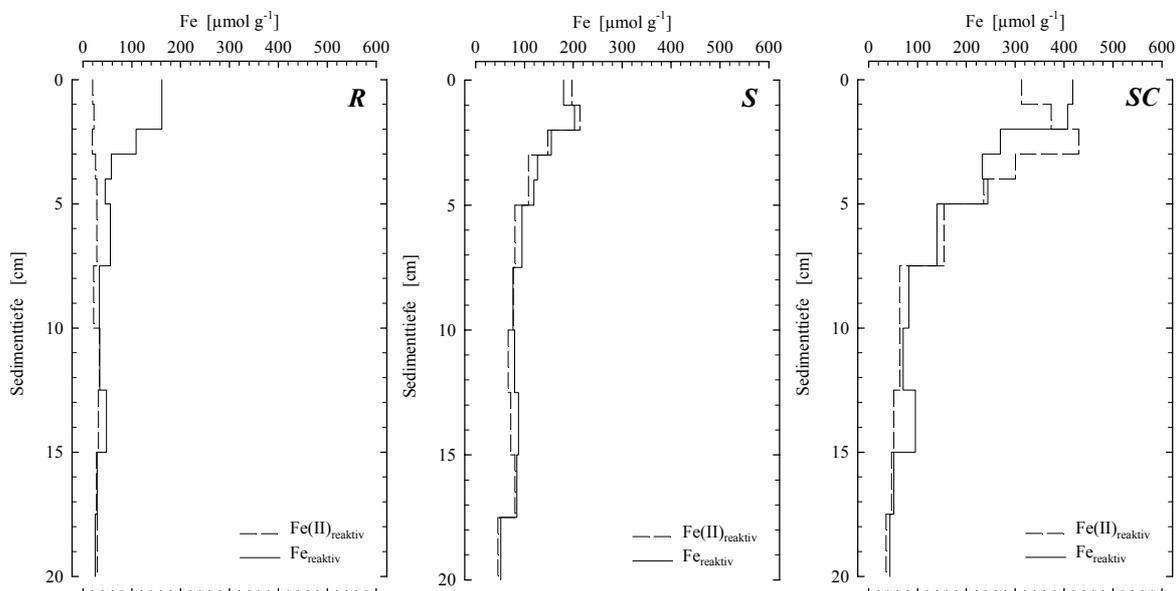


Abb. 7-7 Profile der reaktiven Fe(II)-Gehalte und reaktiven Gesamteisengehalte im Sediment zu Versuchsende; R: Referenzversuch, S: Versuch mit Stroh, SC: Versuch mit Stroh und Carbokalk; Gehalt bezogen auf Trockensubstanz

Die Gehalte der reaktiven Eisenphasen gestalteten sich für den jeweiligen Enclosure und steigender Sedimenttiefe mit Werten zwischen 25 und 418 $\mu\text{mol g}^{-1}$ sehr unterschiedlich. Alle Enclosures wiesen in den obersten Horizonten die höchsten Gehalte reaktiver Eisenphasen auf. Das Referenzenclosure *R* zeigt in den obersten 5 cm mit steigender Tiefe Gehalte zwischen 165 und 45 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Im Verlauf sinken die Gehalte gleichmäßig auf einen Wert von 25,2 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Die Gehalte der reaktiven Eisen(II)-Phase zeigen mit steigender Tiefe Konstanz bei Werten um 25 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Ihr prozentualer Anteil nimmt mit steigender Tiefe zu und liegt ab 7,5 cm nahezu bei 100 %. Das Enclosure *S* wies in der oberen 5 cm Sedimentschicht mit Gehalten zwischen 100 und 200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ gegenüber dem Enclosure *R* erhöhte reaktive Eisengehalte auf. Sie sanken bis in 20 cm Tiefe auf einen Wert von 51,2 $\mu\text{mol g}^{-1}$. In allen Sedimenttiefen wurden ausschließlich reaktive Eisen(II)-Phasen nachgewiesen. Das Enclosure *SC* wies von allen Enclosures bis in eine Tiefe von 5 cm mit Werten zwischen 240 und 420 $\mu\text{mol g}^{-1}$ die höchsten reaktiven Eisengehalte auf. Sie sanken im weiteren Verlauf bis in 20 cm Tiefe auf einen Wert von 43,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Ab einer Tiefe von 3 cm wurden hier ebenfalls nur reaktive Eisen(II)-Phasen beobachtet.

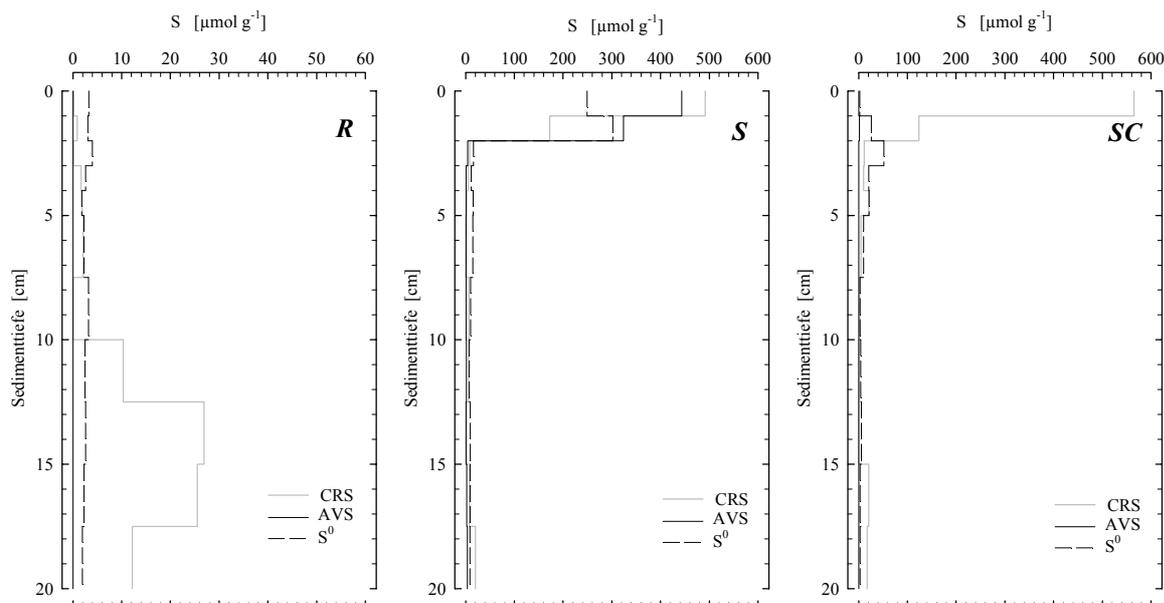


Abb. 7-8 Profile der CRS-, AVS- und S^0 -Gehalte im Sediment zu Versuchsende; *R*: Referenzversuch, *S*: Versuch mit Stroh, *SC*: Versuch mit Stroh und Carbokalk; Gehalte bezogen auf Trockensubstanz

Die Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen im Referenzenclosure *R* lagen mit Werten zwischen 20 und $25 \mu\text{mol g}^{-1}$ in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich. Der Pyritschwefel (CRS) stellte im Bereich von 10 bis 20 cm Tiefe mit Werten zwischen 10 und $25 \mu\text{mol g}^{-1}$ den Hauptanteil. In dieser Umgebung konnte mit 20 bis 40 nmol L^{-1} Monosulfid-Schwefel (AVS) in Spuren bestimmt werden. Der Gehalt an elementarem Schwefel lag über alle Sedimentschichten zwischen 1,5 und $3,5 \mu\text{mol g}^{-1}$. Die behandelten Enclosures wiesen gegenüber dem Referenzenclosure in den obersten 3 cm Horizonten stark erhöhte Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen auf. Diese sanken innerhalb des nächsten Zentimeters auf die Größenordnungen des Referenzenclosures. Im Enclosure *S* wurden in 2 cm Sedimenttiefe Gehalte zwischen 800 und $1200 \mu\text{mol g}^{-1}$ gefunden. In der ersten 1 cm-breiten Sedimentschicht wurde Pyritschwefel und der Monosulfid-Schwefel im Molverhältnis von 1 mit Gehalten zwischen $440 \mu\text{mol g}^{-1}$ und $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ nachgewiesen. Im zweiten Sedimenthorizont (1 – 2 cm) sind es der Monosulfid-Schwefel und der elementare Schwefel in einem ähnlichen Verhältnis mit Gehalten zwischen 300 und $330 \mu\text{mol g}^{-1}$. Das Enclosure *SC* erreichte in der oberen 3 cm-Zone Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen mit Werten zwischen 60 und $600 \mu\text{mol g}^{-1}$. Bis in die zweite Zone dominiert der Pyritschwefel (CRS) mit 80 bis 100%. Mit einem Gehalt von $51,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ stellt der elementare Schwefel die größte Fraktion dar.

7.2 DISKUSSION

7.2.1 VERGLEICHBARKEIT DER PROZESSE IN DEN FREILANDMESOKOSMEN UND IM RL-111

Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Prozesse sind eng an den vertikalen Stoff- und Energietransport in der Wassersäule gebunden. Informationen zum diurnalen und saisonalen Schichtungs- und Durchmischungsverhalten der Enclosures bzw. des Sees sind daher interessant.

Für die Schichtungsbedingungen in den Enclosures war hauptsächlich eine thermische Schichtung des Sees verantwortlich. Diese thermische Schichtung wurde durch die stabilisierende Erwärmung des Wassers infolge absorbierter Globalstrahlung und durch die vertikale Durchmischung der Wassersäule infolge der Windkraft bestimmt. Es wurde deutlich, daß sich Enclosures und See im Schichtungsverhalten kaum unterschieden (UFZ-Abschlußbericht 2000). Hierfür war ein aktiver Wärmetransport aus dem See durch die Enclosurefolie hindurch verantwortlich, da das Eindringen kurzwelliger Solarstrahlung und die oberflächennahe windabhängige Durchmischung in den Enclosures durch das Verwenden der schwarzen Folie gestört wird. Die thermische Schichtung in den Enclosures wird somit durch den See vorgegeben.

Temperaturschwankungen im See, zurückzuführen auf interne Wellenbewegungen, waren in den Enclosures ausgeschlossen. Der Temperaturverlauf im Enclosure reagierte mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung auf Veränderungen der Schichtung durch Vertikalvermischung. Diese Verzögerung wurde über den Wärmetransport durch die Enclosurefolie hindurch verursacht.

Die diurnalen Schwankungen der oberflächennahen Wassertemperaturen (0 bis 1 m Wassertiefe) von Enclosure und See unterschieden sich. Infolge der Globalstrahlung war die diurnale Erwärmung direkt an der Wasseroberfläche in den Enclosures deutlich größer als im See. Dagegen ist sie in 1 m Wassertiefe im See größer als im Enclosure gewesen. Dies war zum einen auf die unterschiedliche Eindringtiefe der Globalstrahlung zurückzuführen (UFZ-Abschlußbericht 2000), deren Ursache eine durch erhöhte Algenkonzentration hervorgerufene vergrößerte Attenuation ist. Zum anderen führte die weitgehend unterbundene windabhängige Vertikalvermischung in den Enclosures zu einem verringerten Wärmetransport in die Tiefe. In diesen Zeitskalen wird die Wärmeleitung durch die Enclosurefolie überprägt.

Schichtungs- und Mischungsverhalten der Enclosures wird durch den Tagebaurestsee RL-111 vorgegeben. Ohne den Eintrag von Nährstoffen in die Enclosures sind demzufolge nahezu identische Rahmenbedingungen für den See und die Enclosures vorhanden.

7.2.2 FOLGEN DES NÄHRSTOFFEINTRAGES

Nach dem Kohlenstoff- und Phosphoreintrag aus dem Stroh bzw. dem Carbokalk in die Wasserphase der Enclosures wurden im Sommer 1998 starke Algenblüten an der Wasseroberfläche beobachtet. Die Chlorophyllfluoreszenz erhöhte sich bis in 4 m Wassertiefe um mehrere Größenordnungen. Dies führte speziell in den Sommermonaten bis zu einer Wassertiefe von 4 m zu starken Sauerstoffübersättigungen von bis zu 140 % im Enclosure *SC*. Unterhalb von 5 m Wassertiefe nahm die Sauerstoffsättigung infolge erhöhter respirativer Prozesse bis in Sedimentnähe bei einer Temperatur von 7,5 °C auf Werte zwischen 60 und 80 % ab. Die Ursachen hierfür waren die erhöhten Gehalte organischen Kohlenstoffs im Hypolimnion der Enclosures. Im Folgejahr 1999 war die Sauerstoffübersättigung in beiden Enclosures weniger stark ausgeprägt. Demgegenüber führte die Sauerstoffrespiration ab einer Wassertiefe von 4 m zu verringerten Sauerstoffgehalten, so daß im Juli 1999 bei einer Temperatur von 7,5 °C im Hypolimnion über dem Sediment im Enclosure *SC* kein Sauerstoff mehr nachweisbar war und im Enclosure *S* die Sauerstoffsättigung nur noch 5% betrug. Dem Trend verstärkter Respiration im sedimentnahen Hypolimnion folgt kein Trend abnehmender Sauerstoffübersättigungen im Epilimnion, wie aus den Sauerstoffprofilen im Februar 2000 zu erkennen ist (Abb. 7-4). An diesem warmen und sonnigen Wintertag kam es bis in 2 m Wassertiefe wieder zu Sauerstoffübersättigungen von 110 bis 140 %. Der Einfluß von autotrophem Algenwachstum durch

Nährstoffeintrag ist daher nicht zu vernachlässigen. Er führt anders als in den Säulenexperimenten zu einem diurnal und saisonal abhängigen Sauerstoffeintrag in die behandelten Enclosures und wirkt dem Aufbau eines breiten anoxischen Hypolimnions entgegen. Anoxische Bedingungen sind grundlegende Voraussetzungen für die mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion. Mit dem Algenwachstum ist auch der Aufbau von organischer Biomasse, die nach dem Absterben als Detritus zum Seegrund sedimentiert, verbunden. So kann organischer Kohlenstoff für respiratorische Prozesse zusätzlich zur Verfügung gestellt werden.

In der Wasserzone über dem Sediment der Enclosures *S* bzw. *SC* wurden zu Versuchsende C : N : P - Verhältnisse von 16 : 15 : 1 bzw. 14 : 13 : 1 ermittelt. Das bedeutet, daß eine im RL-111 möglicherweise vorhandene C- und P-Limitierung (C : N : P-Verhältnis: 169 : 462 : 1) mit N : P >> 10 : 1 und einer mittleren SRP-Konzentration von < 5 µg L⁻¹ aufgehoben ist. Bei den vorliegenden SRP-Konzentrationen von 120 bis 170 µg L⁻¹ herrscht für das autotrophe Wachstum kein optimales N : P - Verhältnisses (N : P > 10 : 1). Für das heterotrophe Wachstum hat in den substratbeaufschlagten Enclosures eine Verschiebung des Minimumfaktors allein zum Kohlenstoff stattgefunden.

Die Frage, ob in den nächsten Jahren weiterhin die Zufuhr von Sauerstoff über das Algenwachstum oder die respiratorischen Prozesse dominieren, kann anhand der momentanen Ergebnisse noch nicht eindeutig vorausgesagt werden. Die Sauerstoffverhältnisse an der Wasseroberfläche sowie die Phosphorgehalte, die sich nach der Frühjahrszirkulation im Epilimnion einstellen, deuten nach Klapper 1992 momentan auf mesotrophe bis eutrophe Zustände in den Enclosures *S* und *SC* hin. Auf Grund der hohen Eisengehalte in der Wasserphase können sich durch eine Eisenphosphatfällung an der Sedimentoberfläche mesotrophe Zustände einstellen. Ein diffusiver Transport von P in das Sediment auf Grund der Konzentrationsunterschiede zwischen Hypolimnion und Porenwasser, verbunden mit einer Eisenphosphatfällung oder P-Adsorption an Eisenhydroxiden, wirkt dabei unterstützend. Das verringerte Algenwachstum infolge eines kleineren P-Angebots würde einen geringeren Sauerstofftransport in die Wassersäule zum Ergebnis haben, so daß im sedimentnahen Hypolimnion allein über die Respiration des organischen Kohlenstoffs stabile anoxische Verhältnisse geschaffen werden könnten.

Mit dem Eintrag der Substrate auf die Sedimentoberfläche erhöhte sich im Hypolimnion die TOC-Konzentration. Maximale Gehalte wurden in den Sommermonaten registriert. Ein paralleler Verlauf ist für die Eisen(II)-Konzentrationen und die TIC-Konzentrationen zu beobachten. Hierfür ist die in den Sommermonaten stärkere mikrobielle Aktivität verantwortlich. Anoxische Verhältnisse führten dazu, daß die mikrobielle Eisenreduktion in der Wassersäule einsetzte. Wie bei den Flaschen- und Säulenexperimenten beschrieben, führt diese in der wässrigen Phase nicht zu einem Alkalinitätsgewinn, sondern zur Produktion von 1 mol Protonen pro 1 mol produziertem Eisen(II). Mit der Frühjahrs- bzw. Herbstzirkulation wird das Eisen(II) chemisch wieder zu Eisen(III) oxidiert, wobei 1 mol Protonen pro 1 Mol oxidiertem Eisen(II) verbraucht wird. Geringe pH-Werterhöhungen von 0,2 pH-Einheiten sowie das Auftreten von Schwefelwasserstoff im sedimentnahen Hypolimnion im Juli und Dezember 1999 sind auf reduktive Prozesse im Sediment zurückzuführen. Die Schwefelwasserstoffkonzentrationen lagen in diesen Monaten zwischen 62,4 und 234 µmol L⁻¹.

Im Gegensatz zur Wasserphase erhöhte sich der pH-Wert im Porenwasser beider substratbeaufschlagten Enclosures. Im Enclosure *S* wurden in den ersten Sedimentschichten (0 - 5 cm) pH-Werte zwischen 4 und 5 und im Enclosure *SC* um 6 gemessen. Parallel zum pH-Wert erhöhten sich die Konzentrationen von Eisen(II), Sulfat, DOC, Ammonium und SRP. Dies wurde auch in den Säulenexperimenten beobachtet. Für

die erhöhten Eisen(II)-, Sulfat- und DOC-Konzentrationen sind reduktive und pH-abhängige Lösungsprozesse sowie pH-abhängige Adsorption- und Austauschprozesse verantwortlich, wie sie bei den Säulenexperimenten ausführlich beschrieben wurden.

Für Eisen(II) und Sulfat haben sich bei Versuchsende in den oberen 5 cm des Sediments Konzentrationsgradienten entwickelt, die einen diffusiven Transport beider Spezies in die Wasserphase zulassen. Zwischen 5 und 10 cm entwickelte sich ein langgestrecktes Maximum, welches direkt unterhalb der Produktionszone für die reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen liegt.

Für den DOC existierten zwei Gradienten, deren Ursprung zwei Bereiche mit erhöhten DOC-Konzentrationen bilden. Das erste DOC-Maximum befand sich gleich dem von Eisen(II) und Sulfat in der Tiefe von 5 bis 10 cm. Von hieraus bis in eine Tiefe von 3 cm entwickelte sich ein Gradient mit abnehmender Konzentration. Es folgen zwei eng beieinander liegende DOC-Maxima im Bereich von 3 bis 1 cm Sedimenttiefe. Hierauf folgt wiederum ein Gradient mit abnehmender Konzentration ins Hypolimnion hinein. Die DOC-Maxima charakterisieren mikrobiell aktive Zentren und sind in den substratbeaufschlagten Enclosures unterschiedlich stark ausgeprägt. Die DOC-Fraktion kann aus löslichen Reaktionsprodukten der Oxidation partikulären Kohlenstoffs bestehen. Sowohl die Porenwasserprofile als auch die Akkumulation von reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen im Bereich der ersten 3 cm des Sediments sind ein Indiz für zwei mikrobiell aktive Reduktionszonen. Dies ist in Abbildung 7-9 schematisch zusammengefaßt. Im Bereich von 5-10 cm liegt die Eisenreduktionszone, die zur Freisetzung sowohl von Eisen als auch mineralisch gebundenen bzw. adsorbierten Sulfats führt. Beide Spezies werden entlang des Konzentrationsgradienten in die Sulfatreduktionszone, die sich im Bereich von 1-3 cm Sedimenttiefe befindet, transportiert. Hier kommt es zur Schwefelwasserstoffproduktion. Die Reaktion von Eisen(II) mit H_2S bzw. HS^- führt zur Bildung von Eisensulfid. Bei fortschreitender Diagenese werden Pyrit und elementarer Schwefel gebildet.

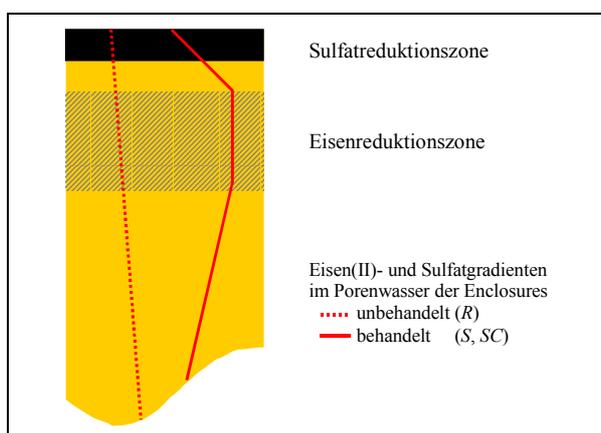


Abb. 7-9 Modellhafte Darstellung der biogeochemischen Verhältnisse im Sediment der Enclosure-Mesokosmen R, S und SC

Ammonium zeigt im Porenwasser ähnliche Konzentrationsverläufe, wie sie sich für Eisen(II) und Sulfat einstellen. In den oberen 5 cm des Sedimentkerns bildete sich ein Konzentrationsgradient aus, der den Transport von Ammonium in die Wasserphase ermöglicht. In einer Sedimenttiefe von 5 bis 10 cm befindet sich ein langgezogenes Konzentrationsmaximum, wie es für Eisen(II) und Sulfat beobachtet wird. Die Hypothese, daß Ammonium gleich dem Sulfat eine mineralische Komponente des im Sediment vorhandenen Jarosits darstellen könnte, liegt nahe. Durch mineralogische Untersuchungen konnte dies bisher nicht belegt werden. Ammonium könnte als Pseudo-Alkalielement die Plätze von Kalium oder Natrium in der

Gitterstruktur des Jarosits einnehmen. Dies würde zu einer isomorphen Jarosit-Struktur führen. Eine Auflösung dieses Jarosits könnte zu den beobachteten Porenwasserprofilen von Eisen(II), Sulfat und Ammonium geführt haben.

Die erhöhten SRP-Konzentrationen im Porenwasser der substratbeaufschlagten Enclosures sind bis zu Versuchsende hauptsächlich eine Folge des diffusiven Transports von Phosphor aus der Wassersäule entlang eines Konzentrationsgradienten im Bereich der Sediment-Wasser-Grenzschicht. In der sedimentnahen Zone wurde im Februar 2000 in den Enclosures *S* bzw. *SC* die geringsten hypolimnischen SRP-Gehalte der Versuchszeit gemessen. Sie waren gegenüber den Porenwassergehalten jedoch immer noch erhöht.

In den behandelten Enclosures erhöhten sich die pH-Werte in der Wasserphase bis Versuchsende maximal um 0,1 bis 0,2 Einheiten. Dies entsprach nach den guten Vorgaben der Säulenexperimente nicht den Erwartungen. Im Gegensatz zu den Säulenversuchen konnten autotroph lebende Organismen tagsüber in den Enclosures den Eintrag an Lichtenergie ausnutzen, so daß sich bei SRP-Konzentrationen zwischen 120 und 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ starke Algenblüten entwickelten. Diese führten speziell in den Sommermonaten zu temporären Sauerstoffübersättigungen im Epilimnion. Die Prozesse im Sediment blieben von diesen Vorgängen weitestgehend unbeeinflusst. Im Enclosure der mit Carbokalk und Stroh behandelt wurde, waren die oberen 5 cm des Sediments nach den Vorgaben des vergleichbaren Säulenversuches durch ein Milieu gekennzeichnet, in dem der pH-Wert auf über 6 erhöht wurde und eine Akkumulierung von reduzierten Schwefelverbindungen einsetzte.

7.2.3 UMWANDLUNG VON EISEN UND SCHWEFEL IM SEDIMENT DER ENCLOSURES

In den obersten 5 cm des Sediments konnte gegenüber dem Referenzsystem eine Akkumulation reduzierter Eisen- und Schwefelverbindungen beobachtet werden. Dies überraschte nicht, da über die Versuchszeit in der Wasserphase speziell in den Sommermonaten erhöhte TIC-Gehalte und Schwefelwasserstoff im sedimentnahen Wasserkörper nachgewiesen werden konnten. Die Verschiebung der Isotopenverhältnisse des anorganischen Kohlenstoffs infolge der Oxidation des organischen Kohlenstoffs erzeugte speziell in dieser Wassertiefe bei Versuchsende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -22‰ (Enclosure *SC*) bzw. -24‰ (Enclosure *S*), wie sie auch in den Säulenexperimenten beobachtet wurden (Veizer & Fauville 2000).

Die flächen- und zeitbezogenen Gehalte der reduzierten Schwefelverbindungen in den Enclosureversuchen sind gegenüber denen der Säulenversuche (Tab. 6-6) erniedrigt. Für den Versuch mit Stroh ergab die Summe der reduzierten anorganischen Schwefelspezies (TRIS) einen Wert von $2,80\text{ mol m}^{-2}\text{ a}^{-1}$ und für den Versuch mit Stroh und Carbokalk einen Wert von $1,82\text{ mol m}^{-2}\text{ a}^{-1}$. In Bezug auf die eisenmonosulfidkorrigierten reaktiven Eisen(II)-Verbindungen gibt es zwischen den Säulen- und Enclosureexperimenten ebenfalls Unterschiede. Für den Versuch mit Stroh wurde mit $0,42\text{ mol m}^{-2}\text{ a}^{-1}$ ein verringerter Wert errechnet. In dem Versuch mit Carbokalk und Stroh wurde mit einem Wert von $3,2\text{ mol m}^{-2}\text{ a}^{-1}$ ein erhöhter Wert gegenüber den Säulenversuchen gefunden. Trotz dieser Unterschiede liegen die Gehalte in vergleichbaren Größenordnungen. Durch veränderte Milieubedingungen an der Sediment-Wasser-Grenzfläche können in den Freilandmesokosmen andere Reaktionsmechanismen für die Festlegung von reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen auftreten. Die veränderten molaren Verhältnisse der Schwefelspezies zueinander sind ein Indiz dafür (Tab. 7-1).

Tab. 7-1 Produzierte reduzierte Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Enclosure-Mesokosmen; Berechnungsgrundlage ist die Gl. 6-3 bei einer getrennten Integration der obersten 3 cm des Sediments pro m² Flächeneinheit; der Vergleichbarkeit von Säulen- und Enclosureexperimenten dient die zusätzliche Normierung pro a Zeiteinheit

Enclosure	Sedimenttiefe	FeS	S ⁰	FeS ₂
	cm			
S	0 - 1	0,53	0,29	0,29
	1 - 2	0,53	0,49	0,14
	2 - 3	7·10 ⁻³	0,02	3·10 ⁻³
SC	0 - 1	0,3·10 ⁻³	0	0,58
	1 - 2	2,7·10 ⁻³	0,05	0,12
	2 - 3	0,8·10 ⁻³	0,10	8,5·10 ⁻³

Im Enclosure *SC* wurde nahezu der gesamte reduzierte Schwefel in Form von Pyrit festgelegt. Eisenmonosulfid, die dominierende Schwefelfraktion des Säulenexperiments, sowie elementarer Schwefel sind in vernachlässigbaren Gehalten registriert worden. Demgegenüber sind 75 % des durch Eisenreduktion gebildeten Eisen(II) nichtsulfidischer Natur. Im Enclosure wurden demnach neben Eisenmonosulfid auch andere Eisen(II)-Minerale (z.B. Siderit oder Vivianit) gebildet. Die Ursache dafür kann eine periodische Untersättigung des Porenwassers in Bezug auf FeS gewesen sein. Die direkte Oxidation von FeS zu Pyrit durch H₂S (Gl. 6-7, F) als Oxidationsmittel (Rickard 1997) könnte eine Untersättigung durch die Erniedrigung der H₂S-Konzentration im Porenwasser hervorrufen. Sie würde die vorliegenden molaren Verhältnisse erklären. Dies ist eine Reaktion, die an streng anoxische Habitate gebunden ist, wie sie im Laborsäulenmesokosmos eingestellt waren. Im Enclosure wird ein anderer Mechanismus vermutet. Im oberen Sedimenthorizont kann durch das Eindringen von Sauerstoffspuren H₂S zu elementarem Schwefel oxidiert worden sein, der wiederum mit FeS zu Pyrit reagierte. Auch dieser Mechanismus (Gl. 6-7, D) erklärt, daß Pyrit in hohem molaren Überschuß vorliegt. Auch photolithotrophe (purpurne und grüne Schwefelbakterien z. B. Chromatium Spezies) und chemolithotrophe (farblose Schwefelbakterien z.B. Beggiatoa Spezies) Mikroorganismen sind in der Lage, in der Umgebung starker H₂S und O₂-Gradienten Schwefelwasserstoff zu Schwefel zu oxidieren (Zehnder 1988). Auf der Sedimentoberfläche des Enclosures *SC* konnten optisch keine Hinweise für derartige Mikroorganismen gefunden werden, so daß die Autooxidation als alleiniger H₂S-oxidierender Prozess angesehen wird.

Anders stellte es sich im Enclosure *S* dar. Hier wurden im Vergleich zu den Säulenversuchen sehr hohe Gehalte an elementarem Schwefel gefunden. Es liegen nahezu äquimolare Verhältnisse zwischen FeS und FeS₂ vor. Die Ursache hierfür kann nur eine vornehmlich mikrobiologische Oxidation von H₂S im Bereich der Sediment-Wasser-Grenzschicht sein, die zu eine Inkorporation von Schwefel in die Zelle führte. Sie macht eine extracelluläre Reaktion von S⁰ mit FeS zu Pyrit unmöglich und würde die hohen elementaren Schwefelgehalte im Sediment erklären. Diese Hypothese wird durch eine sowohl im Strohbereich als auch auf der Sedimentoberfläche optisch erkannte starke dunkelgrüne Mikrobenmatte zusätzlich gestützt.

Die Akkumulierung von reduzierten Schwefelverbindungen und elementarem Schwefel im Enclosure bewegt sich in einer Größenordnung, wie sie in den Säulenexperimenten beobachtet wurde. Im Freiland hat sich die Relation zwischen den einzelnen reduzierten Schwefelfraktionen verändert. Im Enclosure, der mit Stroh

behandelt wurde, konnten hohe Gehalte für den elementaren Schwefel und im Enclosure, der mit Carbokalk und Stroh behandelt wurde, hohe Gehalte an Pyritschwefel nachgewiesen werden.

7.2.4 BERECHNUNG VON NEUTRALISATIONS-RATEN

Für die Enclosures *S* und *SC* können mit Hilfe der reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen ähnlich den Säulenexperimenten flächenbezogene Neutralisationsäquivalente errechnet werden. Hierfür wird wiederum pro Mol reduziertem anorganischen Schwefel ein Verbrauch von 2 Mol Protonen berechnet. Gleiches gilt pro Mol des nichtsulfidischen reaktiven Eisen(II). Wird zu den flächenbezogenen Neutralisationsäquivalenten zusätzlich ein Zeitbezug hergestellt, so ergeben sich nach (Gl. 7-1) Neutralisationsraten. Diese Neutralisationsraten erlauben eine Prognose zur Nettoentlastung hinsichtlich der Acidität, die durch die Pyritoxidation freigesetzt wurde. Die Bestimmung von Neutralisationsraten über reduzierte Eisen- und Schwefelverbindungen ist in Zeitintervallen von bis zu einem Jahr sinnvoll, da in dieser Zeit eine mögliche aciditätsbildende Rückoxidation von reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen des obersten Sedimenthorizonts in den Zirkulationsphasen des Gewässer in die Bilanz mit eingeht. Über die so erhaltenen Akkumulationsraten von Eisenmonosulfid, Pyrit und Schwefel im Seesediment gehen pro Fläche und Zeiteinheit gleichfalls saisonale und diurnale Schwankungen mikrobiologischer Aktivitäten mit ein.

Die Berechnungen von Neutralisationsraten über Protonenfluxe anhand von pH-Gradienten oder Sulfatreduktionsraten (Tab. 7-3) spiegeln generell Momentaufnahmen des Aciditätsverbrauchs wieder. Aciditätsproduzierende Prozesse, wie die Rückoxidation reduzierter Schwefelverbindungen oder die Mineralumwandlungen (Jarosit/Goethit) im Sediment, werden hierbei nicht betrachtet. Liegen den zur Berechnung verwendeten Rohdaten keine *in situ* Bestimmungen zu Grunde, weisen beide Parameter große Differenzen zu den Neutralisationsraten auf, die über die Neutralisationsäquivalente bestimmt wurden. Beide Methoden lassen nur eine Prognose hinsichtlich der Bruttoaciditätsentlastung zu.

Gl. 7-1

$$NR = \frac{V \times 20}{t \times A} \sum_{i=1}^n \left([TRIS]_i + [Fe(II)_{\text{reaktiv}}]_i - [Fe(II)_{AVS}]_i \right) \Delta_i T_i$$

NR	Neutralisationsrate [mmol m⁻² a⁻¹]
[TRIS]	Produktion von reduzierten anorganischen Schwefelspezies [mmol g⁻¹]
[Fe(II)_{reaktiv}]	Produktion von reaktivem Eisen(II) [mmol g⁻¹]
[Fe(II)_{AVS}]	Produktion von säureflüchtigem Eisensulfid [mmol g⁻¹]
Δ	Dichte des frischen Sedimentsegments [kg L⁻¹]
T	Trockenrückstand des Sedimentsegments [%]
V	Volumen des Sedimentsegments [L]
A	Fläche des Sedimentsegments [m²]
t	Produktionszeitraum der Neutralisationsäquivalente [a]
i	Betrachtetes Sedimentsegment
n	Anzahl der betrachteten Sedimentsegmente

Die Neutralisationsraten in den Freilandmesokosmen sind gegenüber den Säulenmesokosmen bei Verwendung von Stroh als Substrat um die Hälfte und bei Verwendung von Carbokalk und Stroh um ein Drittel erniedrigt (Tab. 7-2).

Tab. 7-2 Aciditäten in der wässrigen Phase und Neutralisationsraten für die Säulen- und Enclosure-Mesokosmen;

Enclosure: Acidität - pH-Wert: 2,7, Al(OH)₃-Fällung: 1,47 mmol L⁻¹, Fe(OH)₃-Fällung: 2,63 mmol L⁻¹, HSO₄⁻ → SO₄²⁻: 0,87 mmol L⁻¹, 26500 L, 4,14 m²; Neutralisationsrate - Oberflächensediment: 5 cm, Produktionszeitraum reduzierter Eisen- und Schwefelverbindungen: 18 Monate, Fläche: 4,14 m²;

Säule: Acidität - pH-Wert: 2,6, Al(OH)₃-Fällung: 1,39 mmol L⁻¹, Fe(OH)₃-Fällung: 2,67 mmol L⁻¹, HSO₄⁻ → SO₄²⁻: 1,29 mmol L⁻¹, 88,0 L, 0,0706 m²; Neutralisationsrate - Oberflächensediment: 5 cm, Produktionszeitraum reduzierter Eisen- und Schwefelverbindungen: 12 Monate, Fläche: 0,0706 m²

Substrat	Neutralisationsraten		Acidität	
	Säule	Enclosure	Säule	Enclosure
	mol m ⁻² a ⁻¹		mol m ⁻²	
Stroh	12,6	6,43	20,1	95,4
Stroh/Carbokalk	14,9	9,87		

Stroh wurde in die Enclosures bezogen auf die Fläche in etwa der gleichen Menge zugegeben. Carbokalk hingegen um den Faktor zwei geringer dosiert, um die Phosphatbelastung zu verringern. Dies wirkte sich nicht adäquat auf die Erniedrigung der Neutralisationsrate aus. Trotz der für einen Freilandversuch außerordentlich hohen Neutralisationsraten konnte nach 18 Monaten Versuchszeit keine deutliche pH-Werterhöhung in der Wassersäule registriert werden. Der Grund hierfür liegt in der außerordentlich hohen Acidität, die der Wasserkörper über der betrachteten Sedimentfläche aufweist. Diese ist, wie schon in vorangegangenen Kapiteln diskutiert, hauptsächlich von der Milieuentwicklung im Wasserkörper abhängig, so daß die in der Tab. 7-2 berechneten Aciditäten Maximalwerte darstellen. Eine gute Voraussetzung für einen schnellen Aciditätsabbau wäre eine in den Sommer- und Wintermonaten stabile anoxische Tiefenwasserzone. Diese wurde im Enclosure SC über den gesamten Versuchszeitraum noch nicht stabil ausgebildet. In der Laborsäule hingegen waren anoxische Verhältnisse vorhanden. Dies führte zu einem hohen Umsatz organischen Materials im Strohbereich innerhalb der Wasserphase. Eine stetige pH-Wert-Erhöhung innerhalb eines Jahres war die Folge.

Die Größenordnungen der Neutralisationsraten sind sowohl gegenüber atmosphärisch versauerten Seen als auch gegenüber anderen Bergbaurestseen unterschiedlichen Alters um 1 bis 2 Größenordnungen erhöht (Tab. 7-3). In der Literatur konnte für extrem saure natürlich belassene Bergbaurestseen, mit Ausnahme von Peine 1998, keine Angaben zu Neutralisationsraten gefunden werden. Für behandelte Bergbaurestseen werden keine Angaben zu Neutralisationsraten, die anhand der *in situ*-Produktion von reduzierten Eisen- und Schwefelverbindungen berechnet wurden, gefunden. Aus dieser Not heraus wurden aus anderen limnischen Systemen exemplarisch Neutralisationsäquivalente über die Sulfatreduktionsraten berechnet. Hierfür wurden die Sulfatreduktionsraten gleichfalls mit dem in dieser Arbeit verwendete Faktor von 2 multipliziert. Der Vergleich der nach unterschiedlichen Methoden berechneten Neutralisierungsraten für unbehandelte Bergbaurestseen des Bergbaugebiets Plessa/Grünwalde zeigt deutliche Größenordnungsunterschiede zwischen beiden Methoden. Die dargestellte Spanne repräsentiert Daten aus drei verschiedenen Seen, bei denen diese Größenordnungsunterschiede für jeden See vorhanden waren. Die erhöhten Neutralisationsraten auf Grundlage der Berechnung über die Sulfatreduktionsraten sind damit nicht mehr als zufällig einzuschätzen. Legt man diesen Größenordnungsunterschied zu Grunde, würde sich der behandelte Restsee RL-111 hinsichtlich der Neutralisationsraten (Herlihy & Mills 1985) im oberen Drittel einreihen.

Tab. 7-3 Neutralisationsraten im Sediment verschiedener limnischer Gewässersysteme

Gewässer	Neutralisationsrate		Referenz
	TRIS-Produktion	Sulfatreduktionsraten	
	$\text{mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$		
RL-111 und C-Quelle	6 - 10		Diese Arbeit
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
<u>Atmosphärisch versauert</u>			
	0,124		(Cook et al. 1986)
	0,074 – 0,104		(Psenner 1988)
	0,010 – 0,159		(Giblin et al. 1990)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
<u>Pyrit versauert</u>			
Berbauggebiet Rauberweiher	0,004 – 0,107		(Peine 1998)
Bergbauggebiet Plessa/Grünwalde	0,020 – 0,137	0,8 – 3,87	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Saure Bergbauabwässer		1,24 - 165	(Herlihy & Mills 1985)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Oligotroph		0,045 – 3,79	(Sass 1997)
Mesotroph		0,24 – 13,9	
Eutroph		1,61 – 15,3	
Hypertroph		4,23 – 11,2	

Die Neutralisationsraten können der Acidität von Tagebaurestseen gegenübergestellt werden und erlauben eine Prognose zum Sanierungszeitraum (Tab. 7-2). Mit den berechneten Neutralisationsraten im Enclosure SC wird eine Sanierungszeit von ungefähr 10 Jahren notwendig sein, um den pH-Wert eines adäquat behandelten Tagebaurestsees, der dem RL-111 in Größe, Morphometrie sowie (hydro)geologischem Umfeld ähnelt, in den Neutralbereich zu verschieben. Ein sinnvoller und von den Kosten her vertretbarer Versuch, die Neutralisationsraten zu erhöhen, wäre eine Vergrößerung der reaktiven Zone im Sediment. Sie beträgt nach der angewandten Technologie nur wenige Zentimeter. Das Einstreuen von größeren Substratmengen führt nicht unweigerlich zu einer Verbreiterung reaktiver Sedimentzonen, wie Ergebnisse des Enclosureversuches zeigten, in dem Carbokalk in 10-fach höherer Menge dosiert wurde. Eine Möglichkeit, die reaktive Zone zu erweitern, ist die Vermischung der Substratkombination Stroh/Carbokalk in einen breiteren Sedimenthorizont mit Hilfe von Spültechniken. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß das Sediment homogen mit den Substraten vermischt wird und in einem genügend hohen Überschuß vorrätig bleibt, so daß sich vergleichbare Transport- und Austauschprozesse bezüglich Eisen(II), Sulfat und DOC an den Mineraloberflächen einstellen können. Die Grundlage der Substratmischung sollte weiterhin Carbokalk sein. Da dem Stroh nach bisherigem Erkenntnisstand im Freiwasser eher die Funktion einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle und nicht die eines Aufwuchsträgers für eisen- und sulfatreduzierende Mikroorganismen zukommt, ist aus praktischen und finanziellen Gründen zu überlegen, ob Stroh und Carbokalk zu Granulat definierter Dichte verarbeitet werden und so in einem Arbeitsgang in den See eingestreut werden können.

Bei der abgeschätzten Sanierungsdauer (Neutralisation) von 10 Jahren für das RL-111 sind Einflüsse, wie Grundwasserzufluß und Erosion von anstehendem Kippenmaterial, auf die Aciditätsbilanz nicht berücksichtigt. Durch Grundwasserzufluß kann zusätzlich Eisen(II) und Sulfat in den See eingetragen werden. Die Oxidation von Eisen(II) und die Ausfällung von Sekundärmineralen, wie Jarosit und

Schwertmannit, setzen zusätzlich Säure frei. Ebenfalls kann durch den erosiven Eintrag von Sulfat mit dem Kippenmaterial das Seewasser temporär mit Jarosit und/oder Schwertmannit übersättigt sein, so daß auch durch Sekundärmineralbildung im See zusätzlich Acidität erzeugt wird. Eine Abschätzung beider Prozesse ist auf Grund der Einträge durch Regen, Verdunstung und Wind äußerst schwierig und war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

7.3 FAZIT

Im Freiland wurden in zwei 26500 L – Mesokosmen Carbokalk zusammen mit Stroh sowie Stroh allein als Kohlenstoffquellen eingesetzt.

Der Referenzenclosure ohne Kohlenstoffzugabe entwickelte sich hinsichtlich des Mischungs- und Schichtungsverhaltens vergleichbar zum Tagebaurestsee RL-111.

Der pH-Wert in der wässrigen Phase der behandelten Enclosures erhöhte sich innerhalb eines Versuchszeitraumes von eineinhalb Jahren um 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten.

Die erhöhten Phosphorkonzentrationen sowie das Lichtangebot führten zu starken Algenblüten in den Mesokosmen; in den Sommermonaten kam es temporär zu Sauerstoffübersättigungen im Epilimnion.

In den Sedimenten der Mesokosmen kam es zu einer den Säulenexperimenten vergleichbaren Akkumulation reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen sowie elementaren Schwefels.

Mit den errechneten Neutralisationsraten zwischen 6 und 10 mol m⁻² a⁻¹ wäre die Neutralisation eines mit Carbokalk und Stroh behandelten Tagebaurestsees, der dem RL-111 in Größe, Morphometrie sowie (hydro)geologischem Umfeld ähnelt, in etwa 10 Jahren möglich.

8 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Mit der vorliegenden Arbeit wurden beim Up-Scaling einer *passiven Sanierungsstrategie* zur *in situ*-Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen grundlegende Erfahrungen bei der Auswahl organischer Kohlenstoffquellen sowie beim Studium von sanierungsrelevanten Größen wie Temperatur, Sauerstoffgehalt und Lichtenergie gesammelt. Es wurden die über eine Kohlenstoffzugabe initiierten biogeochemischen Prozesse innerhalb von Mesokosmos-Studien mit Sediment und Wasser des RL-111 modellhaft beschreiben.

Die *Studie A* beschäftigte sich in einem *geschlossenen Laborsystem* mit dem Wasserkörper in unmittelbarer Nähe zum Sediment unter quasi idealen Umgebungsbedingungen bei Dunkelheit und einer Temperatur von 21 °C betrachtet. Die *Studie B* betrachtete in einem *offenen Laborsystem* bei Dunkelheit den Ausschnitt einer 1,2 m hohen Wassersäule über dem Sediment sowie das Sediment selbst. Im Sediment und in der sedimentnahen Wassersäule herrschte eine Temperatur von 10 °C. Der stetige Eintrag von Sauerstoff in die Wassersäule war gegeben. In der *Studie C* wurde unter *Freilandbedingungen* eine vom übrigen Restsee RL-111 abgetrennte Wassersäule von 6,4 m über dem Seesediment sowie das Sediment betrachtet. Die Wassersäule und das Sediment waren nahezu den gleichen Umwelteinflüssen wie der Restsee RL-111 ausgesetzt. Durch die Abtrennung vom See mittels einer schwarzen Folie wurde in den Enclosures das Eindringen der kurzwelligen Solarstrahlung und die oberflächliche Durchmischung durch die begrenzte Angriffsfläche des Windes gestört. Dadurch wurden nur geringe Unterschiede im Schichtungsverhalten zwischen Enclosure und See hervorgerufen. Hierfür war ein aktiver Wärmetransport aus dem See durch die Folie in die Enclosures verantwortlich.

In der *Studie A* wurden in den 2 L - *Mesokosmen* (Flaschenexperimente) die organischen Kohlenstoffquellen Glucose, Pyruvat, Lactat, Acetat, Ethanol, Molke, Melasse, Pfezi[®]-Granulat und Carbokalk mit und ohne Stroh für eine verstärkte Förderung der mikrobieller Eisen- und Sulfatreduktion eingesetzt. Ein unbehandelter Mesokosmos diente als Referenzsystem.

Die Versuchszeit betrug 2 Monate. Es wurden ein sulfidisches und ein postoxisches Sediment aus dem RL-111 verwendet. Mit dem für das RL-111 typische postoxische Sediment erzielten von allen eingesetzten Substraten Carbokalk (8,64 mol TOC m⁻²) und Ethanol (9,6 mol TOC m⁻²) jeweils zusammen mit Stroh (1,2 kg m⁻²) die besten Ergebnisse. Neben der pH-Wert-Erhöhung auf Werte zwischen 5,5 bis 6,8 und der Einstellung negativer Redoxpotentiale in dem Bereich von -100 mV und niedriger, die die mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion förderten, waren die Handhabung und der Preis der organischen Kohlenstoffquellen die Auswahlkriterien. Stroh wurde in den Versuchen funktionell als Aufwuchsträger für die Mikroorganismen eingesetzt. Nach den erhaltenen Ergebnissen dient es den Mikroorganismen zusätzlich als Kohlenstoffquelle. Allein eingesetzt, konnte Stroh die guten Ergebnisse, wie sie zusammen mit Carbokalk oder Ethanol erhalten wurden, nicht erreichen.

In der *Studie B* wurden in 88 L - *Mesokosmen* (Säulenexperimente) verschiedene Stoffmengen an Carbokalk-C und Ethanol-C mit und ohne Stroh eingesetzt. Ein unbehandelter Mesokosmos stellte das Referenzsystem dar. Die Versuchszeit betrug 12 Monate.

Von allen Versuchen konnte nur Stroh ($9,3 \text{ kg m}^{-2}$) zusammen mit einer hohen Dosierung von Carbokalk ($7,48 \text{ mol TOC m}^{-2}$) nach 12 Monaten Versuchsdauer den pH-Wert von 2,3 auf ca. 6 in der gesamten Säule erhöhen. In der Wasserphase verringerte sich die Eisenmenge von 304 mmol auf 6,33 mmol und die Sulfatmenge von 1190 mmol auf 685 mmol. In diesem Versuch ermöglichten die stabilen eisen- und sulfatreduzierenden mikrobiologischen Prozesse die Überkompensation der sulfat- und protonenfreisetzenden Auflösung von Sekundärmineralen, wie Jarosit und Schwertmannit.

Wie in der Studie A war Stroh allein auch in der Studie B kein optimales Substrat. Die pH-Wert-Erhöhung beschränkte sich nur auf den sedimentnahen Bereich der Wassersäule. Carbokalk allein war ebenfalls nicht als optimales Substrat anzusehen. Der hohe Carbonatgehalt diente zwar als Neutralisationshilfe; die pH-Wert-Erhöhung in der Wasserphase beschränkte sich auch hier nur auf den sedimentnahen Bereich der Wassersäule.

In der Studie C wurden im Freiland in 26500 L - Mesokosmen (Enclosureexperimente) Stroh ($8,5 \text{ kg m}^{-2}$) allein sowie Stroh ($8,5 \text{ kg m}^{-2}$) mit Carbokalk ($3,48 \text{ mol TOC m}^{-2}$) eingesetzt. Ein Mesokosmos ohne Kohlenstoffquelle diente das Referenzsystem. Die Versuchszeit betrug 18 Monate.

Die Substratzugabe für die Enclosuresversuche wurde ausgehend von den Säulenversuchen pro Flächeneinheit hochgerechnet, um vergleichbare Transportprozesse zwischen Sediment und Wasserphase zu erreichen. In den Freilandversuchen wurde gegenüber den Säulenversuchen der Zusatz von Carbokalk halbiert, um weniger Phosphor in den Mesokosmos einzutragen. Insgesamt ergab sich pro Volumen Wassersäule im Vergleich zur Studie B eine deutliche Unterdosierung der Substrate.

Dem Einsatz der Kohlenstoffquellen in den Enclosures folgte nach 18 Monaten Versuchszeit keine signifikante pH-Wert-Erhöhung in der Wasserphase. Die Ursachen hierfür sind unterschiedlicher Art. Auf Grund des im Freiland ungünstigeren Volumen/Flächen-Verhältnisses von 6,44 : 1 im Enclosure gegenüber 1,25 : 1 in der Säule wurde der aus den Säulenexperimenten bekannte Alkalinitätsgewinn im Freiland innerhalb des beobachteten Zeitraums noch nicht deutlich sichtbar. In den Enclosures mit organischer Kohlenstoffquelle kam es innerhalb weniger Wochen zu Algenblüten, die über die gesamte Versuchszeit zu Sauerstoffübersättigungen bis in die Sprungschicht hinein geführt haben und so die Ausbildung einer stabilen anoxischen Tiefenzone erschwerten. Durch die im Verlauf des Jahres 1998 sehr späte Ausbringung der Kohlenstoffquellen konnte die sommerliche Temperaturschichtung innerhalb der Versuchszeit nur einmal vollständig ausgenutzt werden.

Im Sediment wurden ähnliche Milieuveränderungen registriert wie sie aus der Studie B bekannt waren. Der stetige Sauerstoffeintrag in die Wasserphase der Enclosures durch Photosynthese und Lufteinmischung störte die anaeroben mikrobiologischen Prozesse im Sediment kaum. Eisen- und sulfatreduzierende mikrobielle Prozesse wurden eindeutig anhand des produzierten Sulfid-Schwefels nachgewiesen. Mit Stroh und Carbokalk wurden ähnlich der Studie B die besten Erfahrungen gemacht. Der pH-Wert in den obersten 6 cm des Sediments erhöhte sich auf ca. 6. Reduzierte Eisen- und Schwefelverbindungen konnten hier in gleicher Größenordnung, wie sie im Sediment des Säulenversuches der Studie B gefunden wurden, nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Studie B wurden deutlich höhere Gehalte an nichtsulfidischen Eisen(II)-Verbindungen registriert.

Das Up-scaling der passiven Sanierungsstrategie zeigte, daß in jeder Maßstabsebene alle nötigen chemischen sowie biologischen Entsäuerungsprozesse angeregt werden konnten und Neutralisationsäquivalente in

vergleichbarer Größenordnung gebildet wurden. Der entscheidende Unterschied zwischen den Laborstudien A sowie B und der Freilandstudie C liegt in der Lokalisation der Entsäuerungsprozesse.

Im Freiland ist es bisher nicht gelungen, allein durch einfache Substratzugabe:

- A) die Entsäuerungsprozesse aus dem Sediment in eine sedimentnahe, stabil geschichtete und anoxische Tiefenwasserzone zu verlagern
- B) die im Sediment durch pH-gesteuerte Sekundärmineralumwandlung erzeugte puffernde Wirkung der Minerale Jarosit und Schwertmannit zu kompensieren

In erster Linie ist hierfür der enorme Säurestress verantwortlich, den die Mikroorganismen in der nur wenige Zentimeter starken reaktiven Zone des Seesediments sowohl von Seiten tieferer Sedimentschichten als auch aus dem Freiwasser ausgesetzt sind. Es gilt daher zu überlegen, ob das alleinige Einstreuen von Substrat auf die Sedimentoberfläche dem höheren Säurestress im Freiland entgegenwirken kann.

Meine Empfehlungen für zukünftige Arbeiten im Rahmen der vorgestellten *in situ*-Entsäuerungsstrategie sind:

- A) das Einspülen von Carbokalk bzw. eines Carbokalk/Stroh-Granulats in einen breiteren Sedimenthorizont
- B) die aktive Stabilisierung einer vom Freiwasser abgetrennten Wassersäule in Form eines *in situ*-Reaktorsystems

Im Sediment könnte sich mit der Maßnahme A) eine breitere reaktive Zone entwickeln, die im Ergebnis den Mineralienpuffer (Umsetzung der Sekundärminerale) zerstört und so schneller zu einer Alkalinitätsproduktion im Freiwasser führen kann.

Dies wäre die konsequente Weiterführung der *passiven Sanierungsstrategie*, wie sie mit den beschriebenen Mesokosmos-Versuchen eingeleitet wurde. Hierfür gilt es erstens zu ermitteln, ob die organischen Kohlenstoffquellen in bisherigen Versuchen vollständig genutzt wurden, um eine genaue Dosierung für den entsprechenden Sedimentraum berechnen zu können. Zweitens ist parallel die Bindungskapazität des Sediments in Bezug auf den Phosphor abzuschätzen. Die Schlüsse zu beiden Überlegungen werden letztlich bestimmen, in welchem Verhältnis Substrat und Sediment vermischt werden müssen, ohne daß auf der einen Seite eine Unterdosierung der Kohlenstoffquelle und auf der anderen Seite eine permanente Eutrophierung des Freiwassers erfolgt.

Die Stabilisierung eines vom Freiwasser abgetrennten Wasserkörpers nach B) führt im Ergebnis zu einer *aktiven Sanierungsstrategie* in Form eines Reaktorsystems. Der Vorteil ist ein Reinigungssystem, das unabhängig von den ökologischen Randbedingungen innerhalb eines Sees einen stabilen anoxischen Wasserkörper darstellt, in dem das Seewasser z.B. in einem Kreislaufverfahren neutralisiert wird.

Bei einem im Kreislauf diskontinuierlich oder kontinuierlich gefahrenen Reaktorsystem wird die kontrollierte Ausfällung reduzierter Eisen- und Schwefelverbindungen die große Herausforderung darstellen. Auch die *aktive Sanierungsstrategie* muß zu einer Alkalinitätsbildung im gesamten System führen. Dies setzt die Verbindung des Reaktors zum Seesediment voraus. Nur so kann die Eisenreduktion aus der Festphase, als wichtige alkalinitätsliefernde Quelle, im Gesamtsystem effektiv genutzt werden.

9 WEITERFÜHRENDE ARBEITEN

In einer sich in Planung befindlichen Pilotstudie ist die Umsetzung der genannten Empfehlungen zur steuerbaren Anwendung von Neutralisationstechnologien für geogen versauerte Tagebaurestseen des Braunkohlentagebaus vorgesehen. Die aus dem BMBF-Projekt „Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur *in situ*-Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers (Fkz. 02 WB 9592/6)“ und dem inhaltlich verknüpften HGF-Strategiefondsprojekt „Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern“ hervorgegangene *passive* und *aktive Sanierungsstrategie* sollen in weiteren Studien zu anwendbaren Ökotechnologien führen. In zwei Groß-Enclosures mit jeweils einem mittleren Wasservolumen von 4500 m³ wird unter Einsatz von Carbokalk und Stroh als Substratkombination parallel die *passive und aktive Sanierungsstrategie (in situ-Vertikaldurchflußreaktor)* intensiviert.

Die *passive Sanierungsstrategie* ist die konsequente Weiterführung des in der vorliegenden Arbeit im Rahmen des oben genannten BMBF-Projekt begonnenen Up-scalings (Flaschenversuche, Säulenversuche, Kleinenclosureversuche). Für die *aktive Sanierungsstrategie* wird auf erste Erfahrungen innerhalb des HGF-Strategiefondsprojektes hinsichtlich Dimensionierung und Steuerung eines vertikalen *in situ*-Durchflußreaktors aufgebaut.

Der pH-Wert des Wasserkörpers innerhalb der Enclosures soll durch die technischen Veränderungen sowohl innerhalb der *passiven* als auch der *aktiven Sanierungsstrategie*, signifikant erhöht werden. Aus biogeochemischen Modellierungen soll die Prognose hinsichtlich der Neutralisierung des Modellgewässers RL-111 innerhalb eines akzeptablen Zeitraums liegen. Bei einer deutlichen Reduzierung der stofflichen Belastung, insbesondere der Elemente Eisen, Zink und Aluminium, soll im RL-111 eine Entwicklung einsetzen, die zu einer stabilen Biozönose führt.

Diese Strategie hat im Vergleich zu zeitoptimierten Sanierungstechnologien den Vorteil, daß sie kostengünstig Selbstreinigungspotentiale der Natur nutzt.

LITERATUR

Achterberg EP, van den Berg CMG, Boussemart M & Davison W (1997): Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(24):5233-53.

Andersen ST & Jørgensen BB (1989): Sulfate reduction and the formation of ³⁵S-labeled FeS, FeS₂ and S⁰ in coastal marine sediments. *Limnol Oceanogr*. **34**(5):793-806.

Baron D & Palmer CD (1996): Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**(2):185-95.

Benndorf J (1994): Sanierungsmaßnahmen in Binnengewässern: Auswirkungen auf die trophische Struktur. *Limnologica*. **24**:121-35.

Berner RA (1970): Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*. **268**:1-23.

Berner RA (1981): A new classification of sedimentary environments. *J Sediment Petrol*. **51**:359-66.

Berner RA (1984): Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **48**:605-15.

Berner RA & Westrich JT (1985): Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *American Journal of Science*. **285**:193-206.

Bécharde G, Yamazaki H, Gould WD & Bédard P (1994): Use of cellulosic substrates for the microbial treatment of acid mine drainage. *J Environ Qual*. **23**:111-6.

Bigham JM, Schwertmann U, Traina SJ, Winland RL & Wolf M (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**(12):2111-21.

Bille M (1998): Untersuchungen zur bakteriellen Oxidation von Pyrit und anderen Schwermetallsulfiden durch *Leptospirillum ferrooxidans* [Dissertation]. TU Carola-Wilhelmina Braunschweig.

Boehrer B, Heidenreich H, Schimmele M & Schultze M (1998): Numerical prognosis for salinity-profiles of future lakes in the opencast mine Merseburg-Ost. *J of Salt Lake Research*. **9**:235-60.

Bonnissel-Gissinger P, Alnot M, Ehrhardt J-J & Behra P (1998): Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environmental Science & Technology*. **32**(19):2839-45.

Brugham RB, Gastineau J & Ratcliff E (1995): The neutralization of acidic coal mine lakes by additions of natural organic matter: a mesocosm test. *Hydrobiologia*. **316**:153-9.

-
- Büttner O, Becker A, Kellner S, Kuehn B, Wendt-Potthoff K, Zachmann DW & Friese K (1998): Geostatistical analysis of surface sediments in an acidic mining lake. *Water, Air and Soil Pollution*. **108**:297-316.
- Caccavo jr F, Blakemore RP & Lovley DR (1992): A hydrogen-oxidizing, Fe(III)-reducing microorganism from the Great Bay estuary, New Hampshire. *Applied and Environmental Microbiology*. **58**:3211-6.
- Caccavo jr F, Coates JD, Rossello-Mora RA, Ludwig W, Schleifer KH, Lovley DR & McInerney MJ (1996): *Geovibrio ferrireducens*, a phylogenetically distinct dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium. *Archives of Microbiology*. **165**:370-6.
- Caldwell ME, Garrett RM, Prince RC & Suflita JM (1998): Anaerobic biodegradation of long-chain n-alkanes under sulfate-reducing conditions. *Environmental Science & Technology*. **32**(14):2191-5.
- Canfield DE (1989): Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **53**:619-32.
- Canfield DE, Boudreau BP, Mucci A & Gundersen JK (1998): The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediment of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **62**(5):767-81.
- Canfield DE & Raiswell R (1991): Pyrite formation and fossil preservation. In: Allison PA & Briggs DEG. *Topics in Geobiology*. **9**:337-387
- Canfield DE, Raiswell R & Bottrell S (1992): The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*. **292**:659-83.
- Canfield DE, Thamdrup B & Hansen W (1993): The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **57**:3867-83.
- Castro JM, Wielinga BW, Gannon JE & Moore JN (1999): Stimulation of sulfate-reducing bacteria in lake water from a former open-pit mine through addition of organic wastes. *Water Environment Research*. **71**(2):218-23.
- Christensen B, Laake M & Lien T (1996): Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Wat Res*. **30**(7):1617-24.
- Cline JD (1969): Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol Oceanogr*. **14**:454-8.
- Coates JD, Lonergan DJ, Phillips EJP, Jenter H & Lovley DR (1995): *Desulfuromonas palmitatis* sp. nov., a marine dissimilatory Fe(III) reducer that can oxidize long-chain fatty acids. *Archives of Microbiology*. **164**:406-13.
- Colleran E, Finnegan S & Lens P (1995): Anaerobic treatment of sulphate containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek*. **67**:29-46.

Cook RB, Kelly CA, Schindler DW & Turner MA (1986): Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. *Limnol Oceanogr.* **31**(1):134-48.

Cornwell JC & Morse JW (1987): The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chemistry.* **22**:193-206.

de Vitre RR, Buffle J, Perret D & Baudat R (1988): A study of iron and manganese transformation at the O₂/S(-II) transition layer in an eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **52** :1601-13.

Doerffel K (1990): Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig

Dombeck GD, Perry MW & Phinney JT (1998): Mass balance on water column trace metals in a free-surface-flow-constructed wetlands in Sacramento, California. *Ecological Engineering.* **10**:313-39.

Dugan PR & Apel WA (1983): Bacteria and acidic drainage from coal refuse: Inhibition by sodium lauryl sulfate and sodium benzoate. *Applied and Environmental Microbiology.* **46**:279-82.

Dvorak DH, Hedin RS, Edenborn HM & McIntire PE (1992): Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering.* **40**:609-16.

Ehrlich HL (1996): Geomicrobiology. 3rd ed. Marcel Dekker, Inc. New York

Elliott P, Ragusa S & Catcheside D (1998): Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Wat Res.* **32**(12):3724-30.

Evangelou VP (1995): Pyrite oxidation and its control. CRC Press. Boca Raton

Evangelou VP (1998): Pyrite Chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. In: Geller W, Klapper H & Salomons W (eds). Acidic mining lakes. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg. 197-222

Fischer R, Reißig H, Hummel J, Peuckert D, Roßbach B, Reichel F & Luckner L (1983): Mittel zur Hemmung der Sulfidverwitterung und zur Untergrundwasserbehandlung. GDR patent DD 216 508 A1, E 21 F / 00.

Fischer R, Reißig H, Peukert D & Hummel J (1987): Untersuchungen zur Beeinflussung der Markasitverwitterung. *Neue Bergbautechnik.* **17**(2):60-4.

Fortin D & Beveridge TJ (1997): Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailings: formation of diagenetic Fe sulfides. *Geomicrobiology Journal.*:14-21.

Fortin D, Davis A & Beveridge TJ (1996): Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology.* **21**:11-24.

Fortin D, Davis D, Southam G & Beveridge JT (1995): Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfidic mine tailings. *Journal of Industrial Microbiology.* **14**:178-85.

-
- Fortin D, Southam G & Beveridge TJ (1994): Nickel sulfide, iron-nickel sulfide and iron sulfide precipitation by a newly isolated *Desulfotomaculum* species and its relation to nickel resistance. *FEMS Microbiology Ecology*. **14**:121-32.
- Fossing H & Jørgensen BB (1989): Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry*. **8**:205-22.
- Fowler TA, Holmes PR & Crundwell FK (1999): Mechanisms of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*. **65**(7):2987-93.
- Friese K, Wendt-Potthoff K, Zachmann DW, Fauville A, Mayer B & Veizer J (1998): Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water, Air, and Soil Pollution*. **108**:231-47.
- Fyson A, Nixdorf B, Kalin M & Steinberg CEW (1998): Mesocosm studies to assess acidity removal from acidic mine lake through controlled eutrophication. *Ecological Engineering*. **10**:229-45.
- Fytas K & Evangelou B (1998): Phosphate coating on pyrite to prevent acid mine drainage. *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*. **12**:101-4.
- Geelhoed JS, Hiemstran T & van Riemsdijk WH (1997): Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(12):2389-96.
- George DG & Davison W (1998): Managing the pH of an acid lake by adding phosphate fertilizer. In: Geller W, Klapper H & Salomons W (eds). *Acidic mining lakes*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 365-84
- Ghiorse WC & Ehrlich HL (1992): Microbial biomineralization of iron and manganese. In: Skinner HCW & Fitzpatrick RW. *Biomineralization Processes, Iron, Manganese*. *Catena supplement*. **21**:75-99
- Giblin AE, Likens GE, White D & Howarth RW (1990): Sulfur storage and alkalinity generation in New England lake sediments. *Limnol Oceanogr*. **35**(4):852-69.
- Gu B, Mehlhorn TL, Liang L & McCarthy JF (1996): Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**(11):1943-50.
- Gyure RA, Konopka A, Brooks A & Doemel W (1990): Microbial sulfate reduction in acidic (pH 3) strip-mine lakes. *FEMS Microbiology Ecology*. **73**:193-202.
- Habicht KS & Canfield DE (1997): Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(24):5351-61.
- Hamilton-Taylor J, Davison W & Morfett K (1996): A laboratory study of the biogeochemical cycling of Fe, Mn, Zn and Cu across the sediment-water interface of a productive lake. *Aquatic Sciences*. **58**(3):191-209.

Hamilton WA (1971): Membrane active antibacterial compounds. In: Hugo WB (ed). Inhibition and destruction of the microbial cell. Academic Press. London. 78-92

Hard BC & Babel W (1995): Characterization of a methanol-utilizing sulfate-reducing bacterium isolated from a wastewater pond. *Journal of Basic Microbiology*. **35**:385-92.

Herlihy AT & Mills AL (1985): Sulfate reduction in freshwater sediments receiving acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*. **49**(1):179-86.

Herlihy AT & Mills AL (1989): Factors controlling the removal of sulfate and acidity from the waters of an acidified lake. *Water, Air, and Soil Pollution*. **45**:135-55.

Herrera L, Hernández L, Bravo L, Romo L & Vera L (1997): Biological Processes for sulfate and metals abatement from mine effluents. *Environ Toxicol Water Qual*. **12**:101-7.

Herzprung P, Friese K, Packroff G, Schimmele M, Wendt-Potthoff K & Winkler M (1998): Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta hydrochimica hydrobiologica*. **26**:253-62.

Hsieh YP & Yang CH (1989): Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnol Oceanogr*. **34**(6):1126-30.

Johnson DB & McGuinness S (1991): Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. **57**:207-11.

Johnson D, Ghauri M & McGuinness S (1993): Biogeochemical cycling of iron and sulfur in leaching environments. *FEMS Microbiology Reviews*. **11**:63-70.

Jones JG (1986): Iron transformations by freshwater bacteria. *Advances in Microbial Ecology*. **9**:149-85.

Jørgensen BB (1982): Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. *Nature*. **296**:643-5.

Jørgensen BB, Kuenen JG & Cohen Y (1979): Microbial transformation of sulfur compounds in a stratified lake (Solar Lake, Sinai). *Limnol Oceanogr*. **24**(5):799-822.

King DL, Simmler JJ, Decker CS & Ogg CW (1974): Acid strip mine lake recovery. *Jour Water Poll Control Fed*. **46**(10):2301-15.

Klapper H (1992): Eutrophie und Gewässerschutz. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart

Klapper H (1995): Forschung an Bergbaurestseen - Wege zu einer sinnvollen Wassergütebewirtschaftung. In: Geller W & Packroff G. Abgrabungsseen - Risiken und Chancen. *Limnologie aktuell*. **B7**:1-25

Klapper H, Geller W & Schultze M (1996): Abatement of acidification in mining lakes in Germany. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*. **2**:7-16.

-
- Klapper H & Schultze M (1995): Geogenically acidified mining lakes-living conditions and possibilities of restoration. *Int Revue ges Hydrobiol.* **80**(4):639-53.
- Kleeberg A (1997): Interactions between benthic phosphorus releasr and sulfur cycling in Lake Scharmützelsee (Germany). *Water, Air, and Soil Pollution.* **99**:391-9.
- Kleinmann RLP, Hedin RS & Nairn RW (1998): Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. In: Geller W, Klapper H & Salomons W (eds). *Acidic mining lakes*. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg. 303-19
- Kostka JL & Luther III GW (1994): Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **58**(7):1701-10.
- Kushner DJ (1971): Influence of solutes and ions on microorganisms. In: Hugo WB (ed). *Ihibition and destruction of the microbial cell*. Academic Press. London. 259-82
- Leßmann D & Nixdorf B (1997): Charakterisierung und Klassifizierung von Tagebauseen der Lausitz anhand morphometrischer Kriterien, physikalisch-chemischer Parameter und der Phytoplanktonbesiedlung. In: Deneke, R. and Nixdorf, B. (eds). *Gewässerreport (Teil III) - Limnologische Untersuchungen im Scharmützelseegebiet und von Tagebauseen in der Lausitz. BTUC-Aktuelle Reihe 5/97*:9-18.
- LMBV (1997): Porträt.
- Lovley DR (1993): Dissimilatory metal reduction. *Annual Review of Microbiology.* **47**:263-90.
- Lovley DR, Giovannoni SJ, White DC, Champine JE, Phillips EJP, Gorby YA & Goodwin S (1993): *Geobacter metallireducens gen. nov. sp. nov.*, a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals. *Archives of Microbiology.* **159**:336-44.
- Lovley DR & Phillips EJP (1988): Novel mode of microbial energy metabolism: Organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology.* **54**(6):1472-80.
- Lovley DR & Phillips EJP (1998): Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology.* **53**(7):1536-40.
- Lovley DR, Phillips EJP & Lonergan DJ (1991): Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments. *Environmental Science & Technology.* **25**:1062-7.
- Luckner L, Gockel G & Seidel K-H (1997): Restlochflutung - Gefahrenabwehr, Wiedernutzbarmachung und Normalisierung der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse.
- Luckner L, Haferkorn B, Mansel H, Sames D & Rehfeld F (1995): Rehabilitierung des Wasserhaushalts im Braunkohlerevier Mitteldeutschland.

Luther III GW (1991): Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **55**:2839-49.

Manyin T, Williams FM & Stark LR (1997): Effect of iron concentration and flow rate on treatment of coal mine drainage in wetland mesocosms: An experimental approach to sizing of constructed wetlands. *Ecological Engineering*. **9**:171-85.

Marschner H (1995): Mineral nutrition of higher plants. 2nd ed. Academic Press. London

Mc Kibben MA & Barnes HL (1986): Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions - Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **50**:1509-20.

Mitsch WJ & Wise KM (1998): Water quality, fate of metals, and predictive model validation of constructed wetland treating acid mine drainage. *Wat Sci Tech*. **32**(6):1888-900.

Mizuno O, Takagi H & Noike T (1998): Biological sulfate removal in an acidigenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system. *Wat Sci Tech*. **38**(4-5):513-20.

Nagpal S (1997): A structured model for *Thiobacillus ferrooxidans* growth on ferrous iron. *Biotechnology and Bioengineering*. **53**(3):310-9.

Nealson KH & Saffarini D (1994): Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Annual Review of Microbiology*. **48**:311-43.

Nixdorf B, Mischke U & Lessmann D (1998): Chrysophytes und Chlamydomonads: pioneer colonists in extremely acidic mining lakes (pH<3) in Lusatia (Germany). *Hydrobiologia*. **369/370**:315-27.

Nordstrom DK & Alpers CN (1998): Geochemistry of acid mine waters. In: Plumlee GS & Logsdon MJ. The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. *Reviews in economic geology*. **7a**:3-28

Nordstrom DK & Southam G (1997): Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield JF & Nealson KH. Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. *Reviews in mineralogy*. **35**:361-390

Odem JM & Singleton Jr R (1993): The sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives. Springer-Verlag. New York Inc.

Olem H, Bell TL & Longaker JJ (1983): Prevention of acid drainage from stored coal. *Journal of Energy and Engineering*. **109**:103-12.

Oude Elferink SJWH, Vorstmann WJC, Sopjes A & Stams AJM (1998): Characterization of the sulfate-reducing and syntrophic population in granular sludge from a full-scale anaerobic reactor treating papermill wastewater. *FEMS Microbiology Ecology*. **27**:185-94.

Packroff G (1998): Protozoen in Tagebaurestseen - Qualitative und Quantitative Aspekte. In: Tagungsbericht zur DGL-Tagung, 1997. Frankfurt/M. 346-50

Peine A (1998): Saure Restseen des Braunkohletagebaus - Charakterisierung und Qualifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung [Dissertation]. Universität Bayreuth. Bayreuther Forum für Ökologie. B62.

Persson P & Lövgren L (1996): Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**(15):2789-99.

Philips P, Bender J, Simms R & Rodriguez-Eaton S (1995): Manganese removal from acid coal mine tailings by a pond containing green algae and microbial mats. *Wat Sci Tech*. **31**:161-70.

Pitchel JR & Dick WA (1991): Influence of biological inhibitors on the oxidation of pyritic mine spoil. *Soil Biol Biochem*. **23**:109-16.

Psenner R (1988): Alkalinity generation in a soft-water lake: Watershed and in-lake process. *Limnol Oceanogr*. **33**(6):1463-75.

Raiswell R & Berner RA (1985): Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*. **285**:710-24.

Rickard D (1997): Kinetics of pyrite formation by H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(1):115-34.

Rickard D & Luther III GW (1997): Kinetics of pyrite formation by H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(1):135-47.

Rickard DT (1975): Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *American Journal of Science*. **275**:636-52.

Robbins EI (1998): Historical overview and future directions of the microbial role in the acidic coal mine drainage systems. In: Proceedings of 25th anniversary and 15th annual national meeting: Mining-gateway to the future, 17.-21.5.1998. St.Louis, Missouri. 174-91

Roden EE & Lovley DR (1993): Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*. **59**:734-42.

Roden EE & Zachara JM (1996): Microbial reduction of crystalline Iron(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environmental Science & Technology*. **30**(1618):1628.

Rose S & Ghazi AM (1997): Release of sorbed sulfate from iron oxyhydroxides precipitated from acid mine drainage associated with coal mining. *Environmental Science & Technology*. **31**:2136-40.

Saballus, M. (2000): Bewertung eines Sanierungskonzeptes für einen Berbaurestsee bezüglich des P-Eutrophierungspotentials [Diplomarbeit]. Fachbereich für Wasserwirtschaft, Fachhochschule Magdeburg. *unveröffentlicht*

Sass H (1997): Vorkommen und Aktivität sulfatreduzierender Bakterien in der Oxykline limnischer Sedimente [Dissertation]. Universität Oldenburg, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz.

Sato M (1960): Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **55**:1202-31.

Schimmele M (1998): Density measurements in mining lakes. In: Third Workshop on Physical Processes in Natural Waters, Magdeburg, 31.8.-3.9.1998. *UFZ-Bericht* 23/1998:51-5.

Schindler DW (1986): The significance of in-lake production of alkalinity. *Water, Air and Soil Pollution*. **30**:931-44.

Schultze M, Friese K, Frömmichen R, Geller W, Klapper H & Wendt-Potthoff K (1999): Tagebaurestseen schon bei der Entstehung ein Sanierungsfall. *GAI*. **8**(1):32-43.

Sigg L, Kistler D & Ulrich MM (1996): Seasonal variations of zinc in an eutrophic lake. *Aquatic Geochemistry*. **1**:313-28.

Silverman MP (1967): Mechanisms of bacterial pyrite oxidation. *J Bacteriol*. **94**(4):1046-51.

Singer PC & Stumm W (1970): Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*. **167**:1121-3.

Sobolewski A (1996): Metal speciation indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of metal mine drainage. *Ecological Engineering*. **6**:259-71.

Sposito G & Mattigod S (1979): A computer programm for calculating chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. *Kearney Foundation of Soil Sci, Univ of California, Riverside, CA*.

Stookey LL (1970): Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*. **42**(7):779-81.

Stucki G, Hanselmann KW & Hürzeler RA (1993): Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization. *Biotechnology and Bioengineering*. **41**:303-15.

Suits NS & Wilkin RT (1998): Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. *Geology*. **26**(12):1099-102.

Taillefert M, Rose E & Gaillard J-F (1995): Biogeochemical cycling of trace elements in a meromictic lake. *Contaminated Soils*.:289-301.

Tsukamoto TK & Miller GC (1999): Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Wat Res*. **33**(6):1365-70.

Tuttle JH, Dugan PR & Randles CI (1969): Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. *Applied Microbiology*. **17**(2):297-302.

UFZ-Abschlußbericht (2000): Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur in situ Sulfatreduktion von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviere. *BMBF Fkz.: 02 WB 9592/6*.

Veizer, J. and Fauville, A. (2000): Isotopengeochemische Untersuchungen zum Stoffhaushalt geogen schwefelsaurer Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviere unter besonderer Berücksichtigung geochemisch gesteuerter Sanierungsverfahren. Abschlußbericht im Auftrag des UFZ-Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle GmbH. *unveröffentlicht*

Vile MA & Wieder RK (1993): Alkalinity generation by Fe(III) reduction versus sulfate reduction in wetlands constructed for acid mine drainage. *Water, Air and Soil Pollution*. **69**:425-41.

Voigt H-J (1990): Hydrogeochemie. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York

Wakao N, Takahashi T, Sakurai Y & Shiota H (1979): A treatment of acidic mine water using sulfate-reducing bacteria. *J Ferment Technol*. **57**(5):445-52.

Wallmann K, Hennies K, König I, Petersen W & Knauth H-D (1993): New procedure for determining Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnol Oceanogr*. **38**(8):1803-12.

Webb JS, McGuinness S & Lappin-Scott HM (1998): Metal removal by sulphate-reducing bacteria from natural and constructed wetlands. *Journal of Applied Microbiology*. **84**:240-8.

Weber E (1972): Grundriß der biologischen Statistik. Gustav Fischer Verlag. Jena

Wendt-Potthoff K & Neu TR (1998): Microbial processes for potential in situ remediation of acidic lakes. In: Geller W, Klapper H & Salomons W (eds). Acidic mining lakes. Springer. Berlin, Heidelberg. 269-84

Westrich JT & Berner RA (1988): The effect of temperature on rates of sulfate reduction in marine sediments. *Geomicrobiology Journal*. **6**:99-117.

Widdel F & Pfennig N (1981): Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. *Archives of Microbiology*. **129**:395-400.

Wilken RT & Barnes HL (1997): Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(2):323-39.

Yu J-Y (1996): Precipitation of Fe and Al compounds from the acid mine waters in the Dogyae area, Korea: A qualitative measure of equilibrium modeling applicability and neutralization capacity? *Aquatic Geochemistry*. **2**:81-105.

Zehnder AJB (1988): Biology of anaerobic microorganisms. John Wiley & Sons. New York

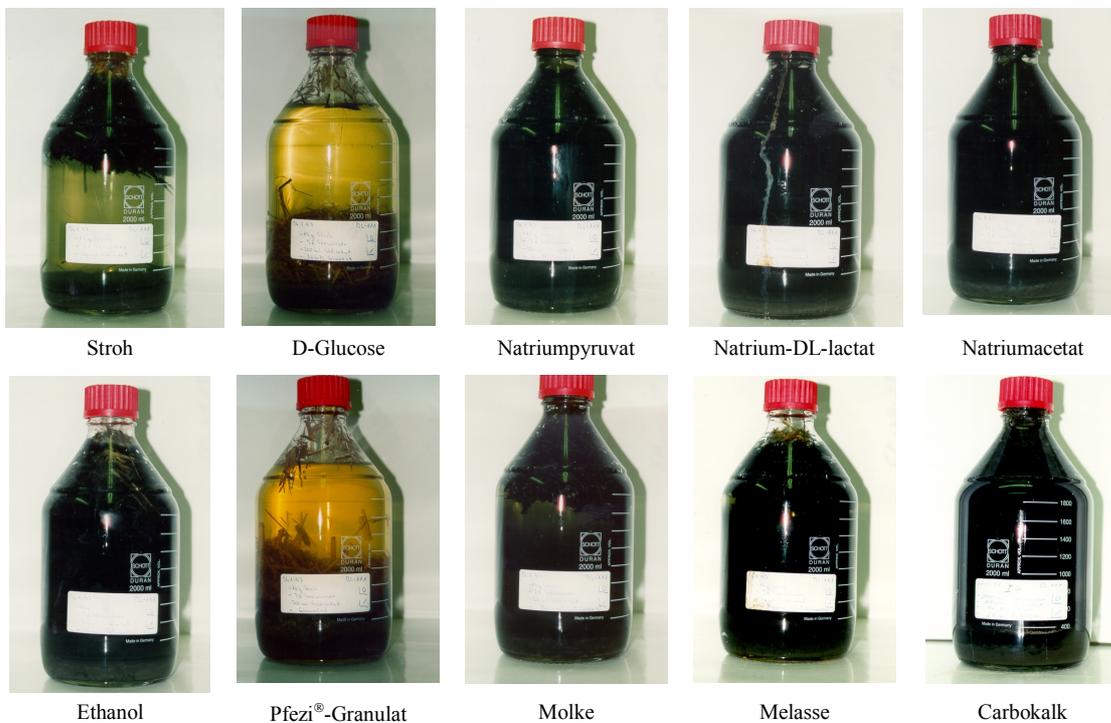
Zhou G-M & Fang HHP (1998): Competition between methanogenesis and sulfidogenesis in anaerobic wastewater treatment. *Wat Sci Tech.* **38**(8-9):317-24.

ANHANG

A-1 OPTISCHER EINDRUCK VON DEN FLASCHEN- UND SÄULENMEKOSMEN NACH VERSUCHSENDE	120
A-2 ANALYSEN ZU DEN VERWENDETEN KOMPLEXEN KOHLENSTOFFQUELLEN	122
A-3 BESTIMMUNGSGRENZEN, WIEDERFINDUNGEN UND KONFIDENZINTERVALLE	124
A-4 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN FLASCHENVERSUCHEN	127
A-5 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN SÄULENVERSUCHEN	129
A-6 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN ENCLOSUREVERSUCHEN	143
A-7 TECHNISCHE ZEICHNUNG ZUM SÄULENVERSUCHSAUFBAU	155

A-1 OPTISCHER EINDRUCK VON DEN FLASCHEN- UND SÄULENMESOKOSMEN NACH VERSUCHSENDE

Versuche mit anoxischem Sediment des RL-111 aus einer Wassertiefe von 10,2 m (Endzustand nach 8 Wochen)



Versuche mit postoxischem Sediment des RL-111 aus einer Wassertiefe von 7,0 m (Endzustand nach 8 Wochen)



Versuche posttoxischem Sediment des RL-111 aus einer Wassertiefe von 7,0 m (Endzustand nach 52 Wochen)



Säule *R*



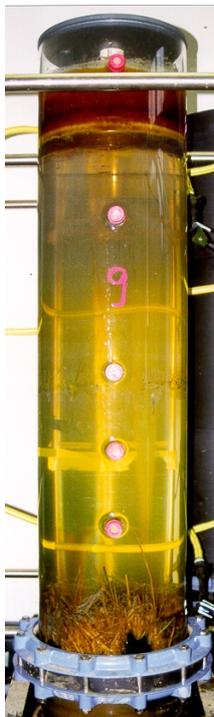
Säule *S*



Säule *E*



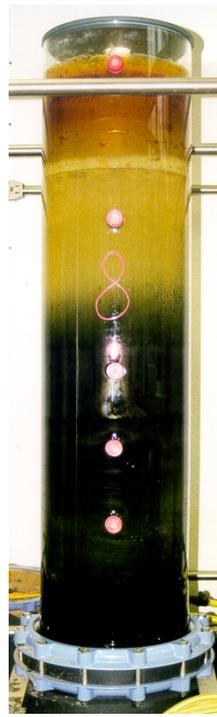
Säule *SE*



Säule *Se*



Säule *C*



Säule *SC*



Säule *Sc*

A-2 ANALYSEN ZU DEN VERWENDETEN KOMPLEXEN KOHLENSTOFFQUELLEN

Carbokalk

(Analyse: Institut für Technologie der Kohlenhydrate Zuckerinstitut - e.V.)

Parameter	Dimension
	%
Trockenrückstand (105 °C)	67.4
Bezogen auf 100 g Trockenrückstand:	
TC	12.2
TC (wasserlöslich)	0.9
TOC	3.2
TIC	9.0
TN	0.43
TP	6.7
o-Phosphat (wasserlöslich)	1.0
Sulfat	0.7
Gesamtzucker	0.04
Saccharose	0.02
Äpfelsäure	0.3
D-Milchsäure	0.01
Oxalsäure	0.1
Zitronensäure	1.0
Fe	(diese Arbeit) 0.32
S	" 0.49
Ca	" 31.8
Mg	" 0.9

Melasse

(Analyse: Institut für Technologie der Kohlenhydrate Zuckerinstitut - e.V.)

Parameter	Dimension
	%
Trockenrückstand (105 °C)	82.4
TOC	38.2
TIC	<0.1
TN	2.3
TP	0.2
o-Phosphat (wasserlöslich)	<0.1
Sulfat	0.8
Saccharose	41
Fructose	0.09
Glucose	0.09
Äpfelsäure	0.2
D-Milchsäure	0.76
L-Milchsäure	2.1
Oxalsäure	0.1
Zitronensäure	0.2

Stroh

Parameter	Dimension
	$\mu\text{mol g}^{-1}$
TC	37000
TN	400
TP	51.7
TS	26.5
Ca	36.2
Mg	15.6
Fe	1.07
Al	4.82
Mn	6.92
Co	0.001
Ni	0.009
Cu	0.034
Zn	0.58

Pfezi[®]-Granulat

(Analyse: Institut für Technologie der Kohlenhydrate Zuckerinstitut - e.V.)

Parameter	Dimension
	%
Trockenrückstand (105 °C)	97.7
Bezogen auf 100 g Trockenrückstand:	
TC	19.77
TC (wasserlöslich)	6.8
TOC	19.18
TIC	0.59
TN	0.95
TP	1.1
o-Phosphat (wasserlöslich)	0.3
Sulfat	2.3
Gesamtzucker	6.9
Saccharose	2.3
Äpfelsäure	0.1
D-Milchsäure	0.12
L-Milchsäure	0.2
Zitronensäure	<0.1

Molke

(Analyse: Institut für Technologie der Kohlenhydrate Zuckerinstitut - e.V.)

Parameter	Dimension
	%
Trockenrückstand (105 °C)	61.6
TOC	28.2
TIC	<0.7
TN	1.5
TP	4.3
o-Phosphat (wasserlöslich)	0.7
Sulfat	<0.1
Gesamtzucker	33.8
Saccharose	<0.1
Lactose	31.8
Fructose	0.01
Glucose	0.01
Galactose	0.2
Äpfelsäure	<0.05
D-Milchsäure	0.78
L-Milchsäure	1.22
Oxalsäure	<0.1
Zitronensäure	0.8

Säurelösliche TIC- und DOC-Fraktion in den Substraten Stroh, Carbokalk und Pfezf[®]-Granulat
(geschlossener Batchversuch mit Seewasser aus dem RL-111, Zeitdauer: 5 Tage, n=3)

Substrat	TIC		DOC	
	c	s	c	s
Stroh	<BG	--	1.6	0.17
Carbokalk	0.21	0.05	0.05	0.01
Pfezf [®] -Granulat	0.01	0.01	3.89	0.36

<BG - kleiner Bestimmungsgrenze

A-3 BESTIMMUNGSGRENZEN, WIEDERFINDUNGEN UND KONFIDENZINTERVALLE

Bestimmungsgrenzen (BG) der verwendeten Analysemethoden nach DIN 32645 (n=3, $\alpha=0.05$)

	pH	E _h mV	TOC $\mu\text{mol l}^{-1}$	TIC $\mu\text{mol l}^{-1}$	SO ₄ ²⁻ $\mu\text{mol l}^{-1}$	S ²⁻ (a) $\mu\text{mol l}^{-1}$	S ²⁻ (b) $\mu\text{mol l}^{-1}$	S ²⁻ (c) $\mu\text{mol l}^{-1}$	Fe(II) $\mu\text{mol l}^{-1}$	Fe-G $\mu\text{mol l}^{-1}$
BG	--	--	50	60	100	0.65	1.38	1.56	1.61	0.2
	SRP $\mu\text{mol l}^{-1}$	NH ₄ ⁺ $\mu\text{mol l}^{-1}$	Ca $\mu\text{mol l}^{-1}$	Mg $\mu\text{mol l}^{-1}$	Al $\mu\text{mol l}^{-1}$	Mn $\mu\text{mol l}^{-1}$	Ni $\mu\text{mol l}^{-1}$	Co $\mu\text{mol l}^{-1}$	Cu $\mu\text{mol l}^{-1}$	Zn $\mu\text{mol l}^{-1}$
BG	0.06	1.5	5	2	11	0.2	0.34	0.15	0.03	0.15

S²⁻(a) DPP-Polarographie
 S²⁻(b) Photometrie
 S²⁻(c) Mikrosensor

Wiederfindungen für ausgewählte Standardreferenzmaterialien

NBS 1567a (wheat flour)	Ca mg g ⁻¹		Mg mg g ⁻¹		Fe $\mu\text{g g}^{-1}$		Al $\mu\text{g g}^{-1}$		Mn $\mu\text{g g}^{-1}$		Cu $\mu\text{g g}^{-1}$		Zn $\mu\text{g g}^{-1}$		S mg g ⁻¹	
	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx
zertifiziert	0.191	0.004	0.40	0.02	14.10	0.50	5.70	1.30	9.4	0.9	2.10	0.2	11.60	0.40	1.65	0.02
bestimmt (n=10, $\alpha=0.05$)	0.209	0.006	0.36	0.01	14.7	0.7	21.3	0.7	9.4	1.4	1.39	0.34	10.6	1.0	1.25	-

GBW 08501 (peach leaves)	Mg mg g ⁻¹		Fe $\mu\text{g g}^{-1}$		Mn $\mu\text{g g}^{-1}$		Co $\mu\text{g g}^{-1}$		Cu $\mu\text{g g}^{-1}$		Zn $\mu\text{g g}^{-1}$	
	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx
zertifiziert	4.7	0.3	431	29.00	75.4	5.4	0.25	--	10.40	1.6	22.80	2.50
bestimmt (n=10, $\alpha=0.05$)	4.43	0.19	428	15	73.9	2.9	0.42	0.18	8.16	0.38	23.2	1.3

NIST 2704 (Buffalo river sediment)	Ca mg g ⁻¹		Mg mg g ⁻¹		Fe $\mu\text{g g}^{-1}$		Al $\mu\text{g g}^{-1}$		Mn $\mu\text{g g}^{-1}$		Ni $\mu\text{g g}^{-1}$		Co $\mu\text{g g}^{-1}$		Cu $\mu\text{g g}^{-1}$		Zn $\mu\text{g g}^{-1}$		S mg g ⁻¹	
	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx
zertifiziert	26.0	0.3	12.0	0.2	41.1	1.0	61.1	1.6	555	19	44.1	3.0	14.0	0.6	98.6	5.0	438	12	3.97	0.04
bestimmt (n=10, $\alpha=0.05$)	23.7	0.3	12.0	0.1	39.3	0.3	44.9	0.4	556	4	45.9	1.4	16.8	0.8	93.4	1.4	432	4	3.78	0.12

NIST 1643d (Trace elements in water)	Ca mg l ⁻¹		Mg mg l ⁻¹		Fe $\mu\text{g l}^{-1}$		Al $\mu\text{g l}^{-1}$		Mn $\mu\text{g l}^{-1}$		Ni $\mu\text{g l}^{-1}$		Co $\mu\text{g l}^{-1}$		Cu $\mu\text{g l}^{-1}$		Zn $\mu\text{g l}^{-1}$	
	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx	c	± Δx
zertifiziert	31.04	0.50	7.989	0.035	91.20	3.90	127.6	3.50	37.7	0.8	58.10	2.70	25.00	0.59	20.50	3.8	72.48	0.65
bestimmt (n=10, $\alpha=0.05$)	31.0	0.6	8.11	0.26	90.1	1.9	118	5	37.7	1.4	59.0	0.8	25.4	0.4	21.3	1.4	71.0	2.9

Wiederfindungen für Sulfid-Standard und FeS₂

Sulfid-Standard μmol		FeS ₂ μmol	
Einwaage	Wiederfindung	Einwaage	Wiederfindung
10.5	10.4	9.89	9.21
10.5	9.50	9.78	8.85
10.5	11.1	10.1	9.37
10.5	10.1	9.97	9.47

Experimentelle Konfidenzintervalle Δx [%] für den Flaschenversuch mit Stroh und Sediment der Wassertiefe 10.2 m ($n=3$, $\alpha=0.05$)

Wasser	pH		E_h mV		TOC $\mu\text{mol l}^{-1}$		TIC $\mu\text{mol l}^{-1}$		SO_4^{2-} $\mu\text{mol l}^{-1}$		Fe(II) $\mu\text{mol l}^{-1}$		Fe-G $\mu\text{mol l}^{-1}$		K_S $\mu\text{mol l}^{-1}$		K_B $\mu\text{mol l}^{-1}$			
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s		
Experimentell	5.2	0.2	-66	10	4.53	0.76	6.49	0.69	12.5	2.0	3.60	0.71	4.57	1.19	0.86	0.36	13.5	1.3		
$\Delta x_{\text{experimentell}}$ [%]	49		17		19		12		18		22		29		47		11			
	SRP $\mu\text{mol l}^{-1}$		NH_4^+ $\mu\text{mol l}^{-1}$		Ca $\mu\text{mol l}^{-1}$		Mg $\mu\text{mol l}^{-1}$		Al $\mu\text{mol l}^{-1}$		Mn $\mu\text{mol l}^{-1}$		Ni $\mu\text{mol l}^{-1}$		Co $\mu\text{mol l}^{-1}$		Cu $\mu\text{mol l}^{-1}$		Zn $\mu\text{mol l}^{-1}$	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	4.01	1.52	0.50	0.11	5.66	0.12	0.97	0.04	0.13	0.08	77.7	0.6	1.11	0.90	0.66	0.49	<BG	<BG	<BG	<BG
$\Delta x_{\text{experimentell}}$ [%]	43		25		2.3		4.8		67		0.9		92		84		--		--	

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt

Experimentelle- und Probenahmekonfidenzintervalle Δx [%] des Säulenversuches mit Carbokalk (528 mmol TOC);
Wasser (n=5, $\alpha=0.05$), Porenwasser und Sediment (ermittelt mit dem obersten Sedimenthorizont, n=3, $\alpha=0.05$)

Wasser	pH		E _h mV		TOC mmol l ⁻¹		TIC mmol l ⁻¹		SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹		ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹		Fe(II) mmol l ⁻¹		Fe-G mmol l ⁻¹		K _S mmol l ⁻¹		K _B mmol l ⁻¹	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	5.6	0.2	163	281	0.4	0.0	20	10	18.8	0.3	n.d.	n.d.	2.1	0.4	2.06	0.23	0.3	0.2	10.7	1.0
Probenahme	--	--	--	--	3.04	0.06	49.7	5.29	5.21	0.37	n.d.	n.d.	0.29	0.005	<BG	--	--	--	--	
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	4.2		195		13		55		1.6		n.d.		22		13		81		10	
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	--		--		1.9		9.3		6.3		n.d.		1.6		--		--		--	
	SRP μmol l ⁻¹		NH ₄ ⁺ μmol l ⁻¹		Ca mmol l ⁻¹		Mg mmol l ⁻¹		Al μmol l ⁻¹		Mn μmol l ⁻¹		Ni μmol l ⁻¹		Co μmol l ⁻¹		Cu μmol l ⁻¹		Zn μmol l ⁻¹	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	0.16	0.03	509	18	15.4	0.4	2.00	0.02	0.22	0.07	54.2	1.0	2.33	0.248	1.46	0.13	0.04	0.01	7.34	0.96
Probenahme	0.87	0.01	64.3	3.95	11.0	0.33	1.88	0.10	<BG		54.9	1.31	0.15	0.005	0.008	0.001	0.095	0.007	<BG	
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	23		4.0		3.1		1.1		37		2.1		12		10		39		15	
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	1.5		5.4		2.6		4.7		--		2.1		2.9		9.7		6.6		--	
Porenwasser	pH		E _h mV		DOC mmol l ⁻¹		TIC mmol l ⁻¹		SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹		Fe(II) mmol l ⁻¹		Fe-G mmol l ⁻¹							
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s						
Experimentell	6.17	0.06	76	30	5.0	2.1	18.2	2.0	17.6	7.5	7.9	0.4	8.04	0.645						
Probenahme	6.10	0.11	-51	41	8.32	0.16	21.5	1.7	24.6	1.6	7.83	0.51	8.22	0.37						
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	1.2		45		48		12		48		5.3		9.1							
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	2.1		90		2.1		9.1		7.6		7.4		5.1							
	SRP μmol l ⁻¹		NH ₄ ⁺ μmol l ⁻¹		Ca mmol l ⁻¹		Mg mmol l ⁻¹		Al μmol l ⁻¹		Mn μmol l ⁻¹		Ni μmol l ⁻¹		Co μmol l ⁻¹		Cu μmol l ⁻¹		Zn μmol l ⁻¹	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	1.5	0.6	0.85	0.05	21.7	0.2	2.12	0.02	<BG		55.0	1.4	0.59	0.32	0.87	0.05	0.07	0.02	0.17	0.08
Probenahme	0.89	0.04	0.78	0.05	22.0	2.4	2.10	0.16	<BG		52.7	4.4	1.16	0.33	0.92	0.05	0.05	0.02	0.10	0.01
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	46		6.5		1.0		1.1		--		2.8		63		6.9		32		52	
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	4.7		7.5		12		8.4		--		9.4		32		5.8		49		15.0	
Sediment	TC mmol g ⁻¹		TOC mmol g ⁻¹		TN mmol g ⁻¹		TS μmol g ⁻¹		CRS μmol g ⁻¹		AVS μmol g ⁻¹		S ⁰ μmol g ⁻¹		Fe-G mmol g ⁻¹		Fe _{reaktiv} mmol g ⁻¹		Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	6.96	0.60	5.08	0.69	0.22	0.03	0.24	0.024	44	21	35	7.5	14	18	1.61	0.26	0.23	0.11	0.25	0.15
Probenahme	6.28	0.22	5.88	0.25	0.19	0.01	0.21	0.02	20	4.0	27	10	3.6	0.6	1.91	0.17	0.22	0.05	0.16	0.05
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	9.8		15		14		11		54		24		141		19		53		65	
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	3.9		4.7		4.4		11		22		43		19		10		27		33	
	Ca mmol g ⁻¹		Mg mmol g ⁻¹		Al mmol g ⁻¹		Mn μmol g ⁻¹		Ni μmol g ⁻¹		Co μmol g ⁻¹		Cu μmol g ⁻¹		Zn μmol g ⁻¹		T %		Δ kg l ⁻¹	
	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s	c	s
Experimentell	2.3	1.4	0.14	0.002	1.7	0.4	3.0	0.9	0.42	0.03	0.1	0.02	0.23	0.04	1.78	0.33	33.2	0.9	1.16	0.05
Probenahme	0.70	0.50	0.14	0.01	2.20	0.23	1.94	0.26	0.38	0.01	0.085	0.003	0.19	0.01	1.4	0.2	33.2	1.31	1.22	0.03
$\Delta x_{\text{Experimentell}}$ [%]	69		1.3		27		35		9.0		22		19		21		3.2		5.1	
$\Delta x_{\text{Probenahme}}$ [%]	80		4.7		12		15		4.3		4.2		8.2		17		4.5		2.4	

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt

A-4 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN FLASCHENVERSUCHEN

Ausgangszustand im Wasser der Flaschenversuchen

Sediment der Wassertiefe m	pH		E _h mV		TOC mmol l ⁻¹		TIC mmol l ⁻¹		SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹		Fe(II) mmol l ⁻¹		Fe-G mmol l ⁻¹		K _S mmol l ⁻¹		K _B mmol l ⁻¹	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	10.2	2.8	2.8	453	460	0.23	0.16	0.31	0.20	11.9	12.0	1.09	0.63	3.55	3.21	--	--	14.0
7.0	2.5	2.5	488	517	5.59	0.10	0.10	0.13	13.8	11.5	n.b.	0.056	2.60	2.06	--	--	20.9	16.0

	SRP μmol l ⁻¹		NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹		Ca mmol l ⁻¹		Mg mmol l ⁻¹		Al mmol l ⁻¹		Mn μmol l ⁻¹		Ni μmol l ⁻¹		Co μmol l ⁻¹		Cu μmol l ⁻¹		Zn μmol l ⁻¹	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	10.2	0.32	0.48	0.28	0.27	5.39	6.09	0.97	1.31	1.46	1.46	54.2	60.1	2.55	2.44	1.32	1.77	0.091	0.15	15.8
7.0	0.23	0.25	0.23	0.25	6.21	5.79	1.34	1.27	1.67	1.48	62.0	57.7	2.30	2.67	1.21	1.93	0.068	0.14	16.7	17.0

A-5 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN SÄULENVERSUCHEN

Ausgangszustand in den Säulenversuchen

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	
10 - 120	2.6	540	8.6	2.68	9.3	78	0.09	0.02	15.7	<BG	0.018	2.84	
		K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10 - 120	--	16.5	0.52	0.20	5.71	1.28	1.39	56.4	2.61	1.23	0.07	15.6	

Porenwasser

Teufe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹				
0 - 10	3.3	269	2.70	n.b.	8.55	8.55	8.55				
		SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 10	0.77	0.35	5.38	1.33	1.94	56.4	2.91	1.33	0.03	13.7	

Sedimente

Teufe cm	TC mmol l ⁻¹	TOC mmol l ⁻¹	TN mmol l ⁻¹	TS mmol l ⁻¹	TOS μmol l ⁻¹	CRS μmol l ⁻¹	AVS μmol l ⁻¹	S ⁰ μmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	Fe _{reaktiv} mmol l ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol l ⁻¹
0 - 10	6.10	5.94	0.16	0.24	22.3	8.10	0.01	5.29	1.62	0.29	0.11
	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹		T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 10	0.028	0.137	2.61	1.02	0.43	n.b.	0.17	0.64		24.3	1.161

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt

Speziesverteilung von Fe, Al und Sulfat im Wasser der Säulenexperimente bei Versuchsbeginn

Eingangsparameter für die Berechnung im geschlossenen System

Ionenstärke	Na	K	Cl	TIC	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	Al	Fe(III)	Fe(II)
mol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹				
0.033	0.28	0.097	0.28	0.02	15.7	5.71	1.28	1.39	2.82	0.018
T	pH	E _k		SRP	NH ₄ ⁺	Mn	Ni	Co	Cu	Zn
°C		mV		μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹
25.0	2.6	540		0.52	0.20	56.4	2.61	1.23	0.07	15.6

Geochemische Gleichgewichtsmodellierung mit GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1979)

Spezies	Konzentration mmol l ⁻¹
Fe ³⁺	0.14
[FeSO ₄] ⁺	2.37
[Fe(SO ₄) ₂] ⁻	0.16
[FeOH] ²⁺	0.14
Al ³⁺	0.25
[AlSO ₄] ⁺	0.85
[Al(SO ₄) ₂] ⁻	0.29
SO ₄ ²⁻	8.24
HSO ₄ ⁻	1.29
[CaSO ₄]	1.70

Endzustand im Referenzversuch R

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ (R1111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.6	453	20.0	3.08	7.0	78	0.22	0.04	14.0	<BG	0.007	1.36
30	2.5	479	19.8	3.08	7.2	79	0.13	0.04	14.0	<BG	0.009	1.40
60	2.5	469	16.3	3.09	4.3	42	0.18	0.19	14.3	<BG	0.012	1.72
75	2.5	430	14.1	3.16	0.7	7	0.15	0.51	14.4	<BG	0.60	2.80
90	2.5	421	10.1	3.44	0.1	1	0.28	0.53	15.1	<BG	1.01	3.04
120	2.5	420	10.0	3.44	0	0	0.19	0.54	14.8	<BG	1.02	3.00

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	14.4	0.13	0.26	6.44	1.37	1.84	59.9	5.08	2.38	0.29	19.0
30	--	14.6	0.10	0.26	6.39	1.36	1.83	54.4	4.98	2.38	0.31	18.5
60	--	15.4	0.13	0.26	6.49	1.39	1.93	61.4	5.11	2.38	0.25	18.7
75	--	17.9	0.19	0.28	5.01	1.08	1.69	41.7	5.23	2.36	0.28	13.9
90	--	18.4	0.19	0.27	6.26	1.35	2.15	77.4	5.20	2.36	0.29	17.4
120	--	18.7	0.19	0.28	4.67	1.00	1.59	30.9	5.18	2.34	0.29	12.9

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	2.8	336	2.90	0.91	18.5	7.18	7.31
2.5 - 5.0	3.0	302	5.17	1.22	21.5	11.1	11.2
5.0 - 7.5	3.1	278	3.99	1.48	24.9	14.5	14.6
7.5 - 10.0	3.4	264	4.35	1.52	26.4	16.5	16.6

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.68	0.34	5.29	1.17	2.61	54.2	5.74	0.46	0.46	16.8
2.5 - 5.0	1.10	0.36	5.04	1.12	2.84	51.9	5.73	0.40	0.40	16.2
5.0 - 7.5	1.58	0.40	5.07	1.13	2.98	52.4	5.76	0.31	0.31	16.4
7.5 - 10.0	1.42	0.43	5.07	1.11	2.69	51.5	6.03	0.17	0.17	16.2

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	F _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	5.95	5.77	0.15	384	21.6	3.77	0.015	1.75	2.31	0.155	0.048
2.5 - 5.0	5.97	5.83	0.15	356	21.8	4.81	0.011	1.77	2.15	0.129	0.060
5.0 - 7.5	5.96	5.90	0.15	346	22.1	4.36	0.007	1.91	2.17	0.139	0.069
7.5 - 10.0	5.98	5.83	0.15	346	21.8	3.75	0.006	3.59	2.13	0.136	0.075

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.026	0.13	2.27	1.15	0.26	0.046	0.11	0.67	29.3	1.183
2.5 - 5.0	0.023	0.12	1.96	1.06	0.24	0.046	0.12	0.65	32.4	1.163
5.0 - 7.5	0.023	0.13	2.25	1.11	0.26	0.046	0.13	0.66	33.6	1.212
7.5 - 10.0	0.023	0.13	2.32	1.11	0.27	0.048	0.16	0.68	34.7	1.083

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch E mit Ethanol (528 mmol TOC)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	K _(R1111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.51	474	20.0	2.92	7.6	85	3.73	0.04	13.3	<BG	0.042	1.24
30	2.51	478	19.9	2.92	7.3	82	3.96	0.04	13.1	<BG	0.058	1.36
60	2.75	349	16.2	2.79	0.2	3	3.46	1.03	14.2	<BG	2.210	3.08
75	3.34	-294	12.6	2.91	0.1	1	1.77	2.79	16.2	0.37	8.02	7.96
90	3.51	-265	10.1	3.08	0	0	1.33	3.21	17.1	0.44	9.12	9.40
120	3.55	-304	9.90	3.08	0	0	1.23	3.23	15.5	0.45	9.36	9.48

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	13.1	0.10	0.24	6.71	1.44	1.67	61.5	5.06	2.43	0.35	19.0
30	--	13.3	0.00	0.23	6.56	1.40	1.68	61.0	4.99	2.38	0.17	18.7
60	--	14.4	0.19	0.24	6.46	1.40	1.62	60.8	4.84	2.32	0.14	17.6
75	--	19.5	0.42	0.26	5.94	1.31	1.26	56.4	4.29	2.10	0.03	11.0
90	--	21.1	0.52	0.27	5.81	1.29	1.12	55.5	4.07	2.07	0.03	8.72
120	--	21.0	0.52	0.26	5.74	1.27	1.10	54.8	4.14	2.09	0.03	8.56

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	5.0	67	7.09	3.88	21.7	17.3	17.9
2.5 - 5.0	4.1	212	5.85	4.41	25.8	20.4	20.5
5.0 - 7.5	3.9	199	5.08	4.22	27.8	21.5	21.3
7.5 - 10.0	3.8	204	5.61	4.42	28.0	21.1	21.1

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	1.45	0.39	4.62	1.08	0.02	47.1	2.79	1.56	0.12	0.61
2.5 - 5.0	1.71	0.44	4.74	1.13	0.17	49.1	3.49	1.68	0.08	5.05
5.0 - 7.5	1.58	0.47	4.72	1.13	0.42	48.6	4.19	1.78	0.08	7.80
7.5 - 10.0	1.55	0.49	4.67	1.11	0.59	48.2	4.45	1.80	0.10	9.63

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	F _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	6.25	6.00	0.16	318	22.5	64.01	5.37	22.6	1.86	0.181	0.163
2.5 - 5.0	6.08	5.75	0.15	331	21.5	4.32	0.007	1.91	2.22	0.149	0.116
5.0 - 7.5	5.99	5.85	0.15	334	21.9	4.26	0.005	2.36	2.22	0.152	0.117
7.5 - 10.0	5.94	5.78	0.15	340	21.6	3.37	0.009	1.95	2.22	0.141	0.104

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.040	0.14	2.34	1.26	0.32	0.060	0.14	1.21	29.6	1.145
2.5 - 5.0	0.030	0.13	2.31	1.19	0.27	0.051	0.13	0.65	33.0	1.187
5.0 - 7.5	0.026	0.14	2.37	1.15	0.26	0.050	0.12	0.65	34.0	1.155
7.5 - 10.0	0.025	0.12	1.99	1.09	0.25	0.049	0.12	0.65	35.0	1.278

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch C1 mit Carbokalk (528 mmol TOC)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	k(R1111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.7	439	20.1	2.76	7.9	89	0.18	0.06	14.0	<BG	0.002	0.33
30	2.7	450	19.8	2.78	7.7	86	0.13	0.13	13.4	<BG	0.003	0.33
60	2.8	442	16.3	2.85	3.6	37	0.15	2.91	13.5	<BG	0.006	0.21
75	3.1	445	12.75	2.70	0.6	6	0.20	5.89	15.4	<BG	0.031	0.21
90	5.3	473	10.4	3.52	0	0	0.36	25.8	18.7	<BG	1.72	1.83
120	5.8	-161	10	3.67	0	0	0.51	32.3	19.3	<BG	2.85	2.99

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	9.40	0.10	0.29	8.51	1.60	1.53	62.3	4.79	2.32	0.36	18.7
30	--	9.47	0.10	0.30	8.43	1.58	1.52	61.7	4.69	2.27	0.16	18.4
60	--	8.41	0.10	0.34	9.43	1.65	1.37	60.6	4.43	2.22	0.13	16.7
75	--	7.21	0.10	0.39	11.7	1.84	0.97	58.8	3.73	1.97	0.08	13.3
90	0.06	9.83	0.13	0.49	14.9	1.99	0.30	55.2	2.59	1.60	0.04	8.41
120	1.41	10.5	0.19	0.54	16.2	2.05	0.04	54.2	2.18	1.43	<BG	6.88

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.2	-110	4.30	19.8	27.0	8.35	8.90
2.5 - 5.0	5.7	36	10.2	28.4	34.2	11.2	11.9
5.0 - 7.5	5.0	241	3.51	13.0	33.1	15.5	15.8
7.5 - 10.0	3.8	203	3.11	13.0	33.1	17.6	16.8

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	2.03	0.81	21.88	2.09	0.02	55.2	0.62	0.93	0.09	0.24
2.5 - 5.0	1.49	0.88	26.45	2.27	0.02	50.6	1.16	0.77	0.13	0.30
5.0 - 7.5	1.29	0.85	15.42	2.06	0.15	48.2	2.37	1.11	0.06	4.89
7.5 - 10.0	1.29	0.84	13.90	2.04	0.46	48.8	3.24	1.30	0.07	7.03

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	F _e reaktiv mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	7.21	4.70	0.23	262	17.6	57.1	36.3	3.51	1.53	0.254	0.294
2.5 - 5.0	6.15	5.76	0.16	215	21.6	10.7	1.22	3.55	2.17	0.183	0.167
5.0 - 7.5	5.65	5.57	0.15	318	20.9	1.57	0.004	4.29	2.20	0.097	0.090
7.5 - 10.0	6.09	5.96	0.16	352	22.3	2.36	0.007	3.99	2.17	0.121	0.078

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	2.99	0.14	1.45	3.46	0.45	0.120	0.25	1.88	32.2	1.140
2.5 - 5.0	0.22	0.14	2.38	1.37	0.28	0.052	0.13	0.75	36.5	1.202
5.0 - 7.5	0.076	0.13	2.26	1.13	0.25	0.045	0.12	0.65	41.4	1.213
7.5 - 10.0	0.057	0.13	2.15	1.09	0.25	0.044	0.12	0.63	35.5	1.160

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch C2 mit Carbokalk (528 mmol TOC)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ (R1 111, 25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.63	403	20	2.74	7.8	86	0.22	0.04	14.0	<BG	<BG	0.28
30	2.64	411	19.9	2.75	7.8	86	0.18	0.12	12.9	<BG	0.003	0.32
60	2.8	389	16.3	2.82	3.5	36	0.13	2.69	14.1	<BG	<BG	0.18
75	3.17	316	12.7	3.03	0.5	5	0.18	5.97	12.8	<BG	0.190	0.37
90	5.71	-76	10.4	3.64	0.1	1	0.44	26.2	19.1	<BG	2.50	2.44
120	5.77	-160	10	3.78	0.1	1	0.66	32.9	20.5	<BG	3.22	3.40

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	8.44	0.13	0.31	8.53	1.58	1.53	61.7	4.19	2.05	0.16	18.1
30	--	8.48	0.13	0.31	8.53	1.59	1.53	61.7	4.38	2.17	0.15	18.2
60	--	7.88	0.13	0.36	9.61	1.66	1.33	59.7	4.07	2.00	0.12	16.1
75	--	7.44	0.13	0.42	12.3	1.86	0.85	57.7	3.22	1.75	0.06	12.2
90	0.49	11.7	0.19	0.53	15.7	2.03	0.16	54.2	2.10	1.35	0.03	6.58
120	2.68	12.2	0.26	0.59	16.9	2.09	0.01	53.7	1.74	1.20	<BG	5.66

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.2	-68	5.30	17.5	12.9	7.64	7.61
2.5 - 5.0	5.5	31	9.08	16.0	34.7	13.3	12.9
5.0 - 7.5	4.0	184	3.48	10.5	32.2	15.0	15.5
7.5 - 10.0	3.7	198	2.61	11.2	33.3	16.9	16.0

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	1.16	0.87	21.6	2.13	0.02	55.0	0.57	0.84	0.07	0.13
2.5 - 5.0	1.65	0.94	20.9	2.23	0.02	50.1	1.19	0.78	0.10	2.75
5.0 - 7.5	1.52	1.01	16.4	2.22	0.16	49.5	2.40	1.08	0.07	5.20
7.5 - 10.0	1.32	0.89	13.5	2.07	0.49	47.1	3.27	1.27	0.10	7.03

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	F _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	7.40	4.66	0.24	240	17.5	55.5	41.3	4.47	1.40	0.203	0.307
2.5 - 5.0	6.09	6.02	0.17	209	22.6	5.09	0.45	6.25	2.13	0.122	0.091
5.0 - 7.5	6.02	5.83	0.15	312	21.8	1.15	0.010	4.71	2.08	0.056	0.058
7.5 - 10.0	6.00	5.97	0.15	315	22.4	0.47	0.002	5.65	2.06	0.043	0.060

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	3.68	0.14	1.51	3.68	0.44	0.124	0.26	2.05	34.1	1.200
2.5 - 5.0	1.31	0.14	2.35	1.31	0.26	0.047	0.14	0.72	38.5	1.182
5.0 - 7.5	1.12	0.14	2.33	1.12	0.26	0.045	0.12	0.64	41.9	1.171
7.5 - 10.0	1.10	0.14	2.35	1.10	0.26	0.045	0.13	0.61	37.8	1.109

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch C3 mit Carbokalk (528 mmol TOC)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	k (Ri 111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.7	500	20	2.68	8	87	0.13	0.02	14.2	<BG	0.003	0.29
30	2.7	500	19.7	2.72	8	84	0.23	0.08	14.3	<BG	0.003	0.30
60	2.9	482	16.1	2.77	4	41	0.26	2.73	14.3	<BG	0.003	0.19
75	4.3	433	13.2	3.00	0.7	7	0.33	5.93	16.1	<BG	0.070	0.26
90	5.7	93	10.3	3.38	0.1	1	0.38	8.83	18.5	<BG	1.99	2.06
120	5.5	n.b.	10.0	3.62	0.1	1	0.60	11.17	19.7	<BG	2.97	3.08

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	8.37	0.36	0.30	8.56	1.56	1.48	59.0	4.40	2.12	0.14	17.4
30	--	8.35	0.06	0.31	8.81	1.61	1.53	60.6	5.08	2.15	0.16	18.5
60	--	7.54	0.06	0.35	9.83	1.67	1.35	59.2	4.31	2.09	0.18	16.4
75	--	6.62	0.10	0.40	12.7	1.86	0.83	56.8	3.60	1.80	0.11	11.9
90	0.43	10.5	0.16	0.51	15.5	2.00	0.20	53.2	2.30	1.41	0.06	7.03
120	2.47	11.5	0.32	0.55	17.0	2.09	0.02	53.9	2.01	1.32	<BG	5.35

Porenwasser**Kern A**

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.0	-14	8.49	20.1	23.2	7.24	7.24
2.5 - 5.0	5.0	24	3.79	14.0	30.3	12.8	12.8
5.0 - 7.5	4.0	142	8.22	12.5	25.2	13.9	13.9

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.87	0.75	21.7	4.29	<BG	52.6	1.49	0.97	0.03	0.11
2.5 - 5.0	0.45	0.88	18.3	4.45	<BG	52.1	1.52	1.00	0.03	2.60
5.0 - 7.5	0.87	0.61	14.0	3.86	0.12	44.4	0.97	0.48	0.05	4.89

Kern B

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.2	-44	8.20	15.5	26.2	11.3	11.6
2.5 - 5.0	5.0	0	14.0	23.7	29.2	9.5	10.3
5.0 - 7.5	4.0	154	4.40	14.9	27.0	11.5	12.8

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.87	0.75	18.0	2.08	<BG	49.7	1.33	0.82	0.04	2.54
2.5 - 5.0	1.07	0.83	23.8	2.18	<BG	50.6	1.47	0.87	0.05	1.94
5.0 - 7.5	1.16	0.80	17.3	2.07	0.23	51.1	1.96	1.10	0.07	2.89

Kern C

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.1	-94	8.26	20.9	24.3	8.15	8.14
2.5 - 5.0	5.0	19	9.24	12.3	27.8	14.4	12.3
5.0 - 7.5	4.0	158	5.03	11.6	28.9	15.9	14.2

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.94	0.74	19.8	3.92	<BG	48.4	1.14	0.91	0.07	0.11
2.5 - 5.0	1.32	0.82	17.4	4.37	<BG	52.8	1.91	1.12	0.06	2.91
5.0 - 7.5	1.23	0.84	14.8	4.25	0.28	52.1	2.84	1.28	0.07	5.66

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt

Sediment

Kern A											
Sedimenttiefe	TC	TOC	TN	TS	TOS	CRS	AVS	S ⁰	Fe-G	Fe _{reaktiv}	Fe(II) _{reaktiv}
cm	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹				
0 - 2.5	6.14	5.88	0.20	180	22.0	20.3	21.0	413	1.97	0.17	0.11
2.5 - 5.0	6.21	6.08	0.26	160	22.8	1.8	0.69	6.72	1.99	0.13	0.10
5.0 - 7.5	6.14	6.04	0.33	160	22.6	5.51	<BG	2.89	2.01	0.11	0.08
	Ca	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Cu	Zn		T	Δ
	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹		%	kg Γ ⁻¹				
0 - 2.5	0.45	0.15	2.39	1.79	0.40	0.08	0.19	1.62		32.0	1.190
2.5 - 5.0	0.09	0.14	2.40	1.17	0.27	0.05	0.15	0.66		34.2	1.299
5.0 - 7.5	0.07	0.14	2.47	1.13	0.26	0.05	0.15	0.65		33.5	1.195
Kern B											
Sedimenttiefe	TC	TOC	TN	TS	TOS	CRS	AVS	S ⁰	Fe-G	Fe _{reaktiv}	Fe(II) _{reaktiv}
cm	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹				
0 - 2.5	6.53	5.64	0.19	209	21.1	23.9	38.2	3.85	1.72	0.22	0.19
2.5 - 5.0	6.10	5.84	0.16	246	21.9	0.17	6.93	7.35	2.04	0.16	0.13
5.0 - 7.5	6.16	6.00	0.16	309	22.5	0.02	<BG	4.07	1.99	0.11	0.08
	Ca	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Cu	Zn		T	Δ
	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹		%	kg Γ ⁻¹				
0 - 2.5	1.28	0.14	1.95	2.24	0.37	0.09	0.20	1.20		34.6	1.226
2.5 - 5.0	0.18	0.14	2.36	1.26	0.27	0.05	0.14	0.70		34.2	1.206
5.0 - 7.5	0.07	0.14	2.26	1.09	0.25	0.05	0.14	0.63		34.0	1.219
Kern C											
Sedimenttiefe	TC	TOC	TN	TS	TOS	CRS	AVS	S ⁰	Fe-G	Fe _{reaktiv}	Fe(II) _{reaktiv}
cm	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹				
0 - 2.5	6.17	6.13	0.19	190	23.0	16	20.5	2.96	2.04	0.27	0.19
2.5 - 5.0	6.24	6.03	0.16	160	22.6	0.08	0.28	7.07	1.95	0.14	0.10
5.0 - 7.5	6.35	5.25	0.16	160	19.7	0.01	<BG	5.80	1.77	0.11	0.10
	Ca	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Cu	Zn		T	Δ
	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	µmol g ⁻¹		%	kg Γ ⁻¹				
0 - 2.5	0.38	0.15	2.26	1.73	0.38	0.08	0.18	1.43		32.9	1.240
2.5 - 5.0	0.10	0.14	2.40	1.21	0.28	0.05	0.16	0.68		34.4	1.134
5.0 - 7.5	0.06	0.15	2.57	1.10	0.28	0.05	0.16	0.63		34.4	1.198

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch *S* mit Stroh (660 g)**Wasser**

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ (R1111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.6	492	20.2	2.75	7.4	83	0.97	0.21	13.4	<BG	0.004	1.00
30	2.6	474	19.8	2.79	6.2	68	0.87	0.48	13.2	<BG	0.004	0.96
60	2.9	-196	16.8	2.50	0.1	1	1.29	8.12	12.5	<BG	3.03	3.20
75	3.5	-263	13.1	2.39	0.1	1	2.98	12.5	12.6	0.21	4.19	4.44
90	4.9	-213	10.3	2.46	0.1	1	3.25	15.8	12.3	0.22	5.53	5.56
120	5.1	-200	10.0	2.49	0	0	4.00	16.4	12.0	0.21	4.89	5.20

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	11.0	0.23	0.27	6.46	1.43	1.50	73.9	3.85	1.90	0.09	17.9
30	--	11.1	0.36	0.27	6.49	1.44	1.50	74.5	3.95	1.93	0.09	17.7
60	--	13.3	5.17	0.25	6.04	1.40	0.98	75.5	2.25	1.23	<BG	10.9
75	--	16.1	2.00	0.26	5.61	1.36	0.33	77.2	0.66	0.44	<BG	3.52
90	1.15	19.3	1.49	0.29	5.26	1.32	0.07	75.4	<BG	<BG	<BG	<BG
120	1.03	17.9	1.13	0.28	5.36	1.35	0.07	77.0	<BG	<BG	<BG	<BG

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	5.6	-105	7.75	18.3	16.9	11.8	12.2
2.5 - 5.0	5.3	-52	10.0	19.0	24.8	18.9	21.7
5.0 - 7.5	4.7	47	4.95	18.2	28.9	22.4	22.6
7.5 - 10.0	4.0	155	5.45	18.0	30.4	23.2	24.7

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	1.16	0.49	4.57	1.19	0.02	62.4	0.34	0.16	0.07	<BG
2.5 - 5.0	2.00	0.74	5.16	1.41	0.02	70.6	1.20	0.51	0.15	2.29
5.0 - 7.5	1.91	0.78	4.34	1.21	0.03	58.6	2.47	0.77	0.09	3.52
7.5 - 10.0	1.97	0.79	4.49	1.25	0.15	60.2	3.19	1.10	0.08	6.12

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	Fe _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	6.51	6.45	0.17	410	24.2	78.5	244	24.7	1.73	0.473	0.416
2.5 - 5.0	6.40	6.31	0.15	165	23.6	0.19	2.66	11.8	1.81	0.199	0.188
5.0 - 7.5	6.35	6.23	0.15	206	23.3	0.74	3.61	9.76	1.78	0.174	0.144
7.5 - 10.0	6.39	6.02	0.16	228	22.6	0.62	0.02	8.11	1.83	0.156	0.121

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.059	0.15	2.46	1.68	0.36	0.084	0.17	1.23	32.8	1.148
2.5 - 5.0	0.039	0.14	2.27	1.35	0.26	0.048	0.16	0.71	41.4	1.210
5.0 - 7.5	0.029	0.14	2.39	1.19	0.27	0.048	0.16	0.65	40.9	1.196
7.5 - 10.0	0.028	0.14	2.49	1.20	0.28	0.050	0.15	0.66	38.8	1.214

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch *SE* mit Ethanol (528 mmol TOC) und Stroh (660 g)**Wasser**

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ (R ₁ 111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.8	379	20.0	2.53	0.4	4	1.18	1.97	12.5	<BG	1.20	1.65
30	3.0	-236	19.8	2.39	0.1	1	1.80	5.15	12.9	0.20	2.87	3.15
60	3.5	-268	16.5	2.21	0	0	1.99	8.92	12.7	0.48	3.77	4.32
75	4.6	-235	13.0	2.21	0	0	2.08	12.3	12.3	0.48	4.54	5.10
90	4.8	-229	10.2	2.33	0	0	2.13	13.8	12.2	0.48	4.60	5.37
120	4.9	-227	9.8	2.37	0	0	2.13	13.7	12.0	0.44	5.06	5.34

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	10.1	0.39	0.09	6.46	1.45	1.16	78.3	2.56	1.61	<BG	9.02
30	--	12.9	0.65	0.08	5.99	1.37	1.10	74.1	2.32	1.52	<BG	7.80
60	--	14.7	0.45	0.07	5.89	1.37	0.79	74.5	1.67	1.19	<BG	4.43
75	0.16	17.6	0.45	0.09	5.64	1.35	0.38	73.4	0.93	0.79	<BG	0.45
90	0.39	17.4	1.84	0.09	5.56	1.34	2.50	72.8	0.69	0.67	<BG	<BG
120	0.38	16.6	1.87	0.09	5.51	1.32	0.24	72.3	0.67	0.64	<BG	<BG

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	5.7	-105	11.1	15.0	19.7	12.7	14.5
2.5 - 5.0	4.8	39	14.5	14.6	26.8	18.9	20.8
5.0 - 7.5	3.8	120	7.60	14.6	28.5	19.8	21.7
7.5 - 10.0	3.8	153	9.40	14.9	29.1	20.4	22.6

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	1.78	0.45	4.74	1.24	0.02	62.1	0.43	0.18	0.04	0.17
2.5 - 5.0	1.65	0.64	4.49	1.26	0.02	60.4	1.70	0.66	0.08	3.06
5.0 - 7.5	1.65	0.66	4.42	1.23	0.23	58.8	3.41	1.06	0.08	6.58
7.5 - 10.0	1.71	0.65	4.57	1.26	0.43	60.4	4.06	1.35	0.06	8.72

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	Fe _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	7.27	6.88	0.18	303	25.8	74.2	133	14.2	1.39	0.34	0.33
2.5 - 5.0	6.54	6.44	0.16	184	24.1	0.92	0.30	9.06	1.56	0.15	0.16
5.0 - 7.5	6.40	6.38	0.15	246	23.9	0.33	0.001	7.10	1.53	0.11	0.10
7.5 - 10.0	6.34	6.15	0.15	256	23.1	0.095	0.001	7.49	1.64	0.12	0.08

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.056	0.15	1.52	1.58	0.62	0.10	0.17	1.16	35.7	1.140
2.5 - 5.0	0.032	0.14	2.61	1.24	0.33	0.05	0.15	0.65	40.4	1.197
5.0 - 7.5	0.025	0.14	2.60	1.14	0.33	0.05	0.15	0.61	42.4	1.230
7.5 - 10.0	0.024	0.13	2.35	1.10	0.31	0.05	0.15	0.61	40.5	1.232

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch *Se* mit Ethanol (52,8 mmol TOC) und Stroh (660 g)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	κ (R111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.8	403	20.1	2.42	1.6	18	0.88	1.23	11.4	<BG	0.29	1.12
30	3.0	-246	19.9	2.30	0.2	2	1.57	5.97	12.1	0.05	2.77	3.04
60	3.6	-265	16.6	2.11	0.1	1	1.90	7.58	11.7	0.32	3.75	3.76
75	4.7	-224	13.3	2.07	0.1	1	1.75	12.9	9.90	0.33	3.92	3.86
90	5.0	-210	10.3	2.28	0.1	1	1.60	14.7	11.2	0.34	3.92	4.04
120	5.1	-215	9.9	2.32	0	0	1.65	14.6	10.9	0.35	4.21	4.24

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	7.87	0.32	0.08	6.11	1.41	0.79	78.1	1.93	1.27	0.06	7.19
30	--	12.7	0.61	0.08	5.74	1.32	0.66	73.7	1.44	1.07	<BG	5.35
60	--	15.2	0.26	0.06	5.61	1.31	0.41	73.4	0.77	0.70	<BG	2.45
75	0.26	17.1	0.45	0.05	5.51	1.29	0.22	72.6	0.49	0.49	<BG	0.50
90	0.77	17.1	0.39	0.04	5.39	1.28	0.10	71.4	0.24	0.30	<BG	<BG
120	0.78	16.4	0.77	0.04	5.39	1.28	0.10	71.4	0.24	0.30	<BG	<BG

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	5.5	-25	5.15	10.4	13.6	7.16	7.68
2.5 - 5.0	4.8	67	7.27	13.0	19.3	12.7	12.7
5.0 - 7.5	4.2	181	4.77	12.7	22.8	15.5	15.6
7.5 - 10.0	3.7	212	4.77	13.2	23.2	16.0	16.6

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.84	0.19	4.64	1.17	0.02	59.5	<BG	<BG	0.07	<BG
2.5 - 5.0	1.16	0.31	4.34	1.18	0.02	58.4	0.94	0.31	0.10	1.68
5.0 - 7.5	1.26	0.34	4.29	1.18	0.08	59.2	1.99	0.65	0.07	3.52
7.5 - 10.0	1.16	0.35	4.47	1.24	0.25	60.6	2.74	0.92	0.06	5.66

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	F _e reaktiv mmol g ⁻¹	F _e (II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	6.20	6.07	0.29	303	22.7	73.7	77.3	71.8	1.39	0.247	0.201
2.5 - 5.0	6.04	5.95	0.16	184	22.3	1.09	2.99	11.3	1.61	0.130	0.127
5.0 - 7.5	5.91	5.66	0.21	246	21.2	1.12	0.17	5.46	1.72	0.111	0.099
7.5 - 10.0	5.95	5.93	0.23	256	22.2	0.19	0.009	2.86	1.60	0.089	0.085

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.062	0.15	2.56	1.63	0.39	0.098	0.17	0.79	34.1	1.208
2.5 - 5.0	0.038	0.15	2.57	1.32	0.29	0.050	0.15	0.64	37.1	1.224
5.0 - 7.5	0.030	0.15	2.61	1.21	0.29	0.049	0.16	0.65	36.3	1.276
7.5 - 10.0	0.025	0.15	2.63	1.13	0.31	0.050	0.17	0.64	38.9	1.264

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch *SC* mit Carbokalk (528 mmol TOC) und Stroh (660 g)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E_h mV	T °C	$k_{(R1111,25^\circ C)}$ mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	6.4	17	20.1	1.97	4.4	48	1.25	1.56	11.0	<BG	0.030	0.038
30	5.9	-153	19.8	1.97	1.3	14	1.61	5.96	10.8	0.01	0.30	0.32
60	6.0	-172	16.5	2.10	0.6	6	1.84	35.4	9.58	0.39	0.048	0.055
75	6.2	-178	12.7	2.41	0.9	9	2.43	70.2	6.69	1.20	0.004	0.011
90	6.4	-183	10.0	2.75	1.1	10	3.45	112	3.26	1.38	0.002	0.009
120	6.4	-183	9.90	2.74	0.9	8	3.57	110	3.30	1.60	0.002	0.008

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	0.94	0.7	<BG	0.34	9.23	1.82	<BG	63.7	0.37	0.27	<BG	0.20
30	1.81	4.3	<BG	0.32	9.11	1.79	<BG	64.4	<BG	0.18	<BG	<BG
60	4.69	7.7	0.26	0.26	9.71	1.86	<BG	65.5	<BG	<BG	<BG	<BG
75	11.9	10.6	4.52	0.16	10.3	1.81	<BG	57.9	<BG	<BG	<BG	<BG
90	20.4	20.2	12.9	0.10	11.4	1.88	<BG	51.0	<BG	<BG	<BG	<BG
120	20.6	17.6	13.2	0.10	11.7	1.92	<BG	52.1	<BG	<BG	<BG	<BG

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E_h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	6.4	-41	6.74	30.3	5.24	0.17	0.22
2.5 - 5.0	6.2	-26	9.49	30.0	13.1	4.66	4.60
5.0 - 7.5	5.4	172	10.3	21.5	21.1	9.48	9.36
7.5 - 10.0	4.1	208	6.10	20.0	23.5	11.1	11.5

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	48.4	0.36	12.6	1.81	0.02	27.8	<BG	<BG	<BG	<BG
2.5 - 5.0	0.90	0.55	13.1	2.01	0.02	26.6	0.70	0.15	0.12	<BG
5.0 - 7.5	1.03	0.74	10.2	1.97	0.02	27.8	1.20	0.41	0.07	0.03
7.5 - 10.0	0.97	0.79	8.73	1.92	0.10	33.3	2.25	0.72	0.09	2.37

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	Fe _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	8.74	3.71	0.29	879	13.9	191	583	8.13	0.86	0.585	0.539
2.5 - 5.0	6.51	6.09	0.18	253	22.8	24.3	48.5	6.54	1.56	0.205	0.194
5.0 - 7.5	6.58	6.44	0.16	190	24.1	7.78	0.38	2.96	1.57	0.121	0.137
7.5 - 10.0	6.61	6.54	0.16	228	24.5	4.78	0.01	4.96	1.47	0.079	0.087

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	5.39	0.11	0.76	11.4	0.25	0.103	0.35	1.99	26.7	1.098
2.5 - 5.0	0.44	0.15	2.52	1.74	0.30	0.052	0.17	0.77	38.2	1.150
5.0 - 7.5	0.08	0.15	2.57	1.14	0.28	0.048	0.15	0.65	37.9	1.169
7.5 - 10.0	0.05	0.15	2.60	1.05	0.30	0.049	0.17	0.61	37.3	1.125

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Endzustand im Säulenversuch *Sc* mit Carbokalk (52,8 mmol TOC) und Stroh (660 g)

Wasser

Wassertiefe cm	pH	E _h mV	T °C	k (R1111,25°C) mS cm ⁻¹	O ₂ mg l ⁻¹	O ₂ %	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
10	2.8	488	20.0	2.49	6.8	75	0.70	0.43	12.0	<BG	0.031	0.64
30	3.0	184	19.8	2.44	0.1	1	1.18	2.60	11.9	<BG	1.53	1.56
60	3.5	-277	16.1	2.34	0	0	1.18	7.23	12.5	0.16	2.85	2.92
75	4.9	-211	12.6	2.43	0	0	1.65	10.5	12.4	0.25	4.03	4.00
90	5.3	-202	10.2	2.62	0.1	1	1.86	12.7	12.3	0.21	4.46	4.44
120	5.3	-212	9.9	2.64	0	0	1.88	12.9	12.2	0.23	4.29	4.60

	K _S mmol l ⁻¹	K _B mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
10	--	6.6	0.19	0.48	7.66	1.59	0.80	83.0	2.54	1.55	<BG	7.80
30	--	8.7	0.29	0.46	7.53	1.56	0.77	80.8	2.45	1.52	<BG	7.34
60	--	11.5	0.52	0.49	7.41	1.51	0.56	79.5	1.68	1.20	<BG	4.89
75	0.17	15.5	2.45	0.59	7.24	1.47	0.22	77.4	0.68	0.68	<BG	0.66
90	1.00	16.4	0.45	0.65	7.26	1.47	0.05	77.5	<BG	0.42	<BG	<BG
120	1.01	15.4	0.90	0.66	7.16	1.46	0.04	77.2	<BG	0.41	<BG	<BG

Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	E _h mV	DOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹
0 - 2.5	5.5	-155	7.64	10.3	17.3	9.88	9.94
2.5 - 5.0	4.9	105	8.21	9.75	24.0	15.9	15.9
5.0 - 7.5	4.1	181	6.04	12.0	27.1	18.3	18.3
7.5 - 10.0	3.9	241	4.87	10.4	28.4	19.6	19.7

	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
0 - 2.5	0.94	0.77	6.19	1.29	0.02	68.1	0.57	0.57	0.11	0.31
2.5 - 5.0	1.23	0.91	6.01	1.33	0.02	66.4	1.91	1.91	0.28	3.06
5.0 - 7.5	1.32	0.96	5.76	1.32	0.21	62.3	3.20	3.20	0.07	6.58
7.5 - 10.0	1.39	0.98	5.71	1.32	0.39	61.2	4.00	4.00	0.07	9.02

Sediment

Sedimenttiefe cm	TC mmol g ⁻¹	TOC mmol g ⁻¹	TN mmol g ⁻¹	TS μmol g ⁻¹	TOS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	AVS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe-G mmol g ⁻¹	Fe _{reaktiv} mmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} mmol g ⁻¹
0 - 2.5	6.62	6.42	0.19	493	24.0	91.7	307	46.5	1.41	0.42	0.38
2.5 - 5.0	6.76	6.51	0.16	168	24.4	5.81	0.16	3.32	1.25	0.13	0.13
5.0 - 7.5	6.84	6.72	0.16	212	25.2	8.13	0.006	3.36	1.22	0.11	0.10
7.5 - 10.0	7.04	6.92	0.16	203	25.9	9.21	0.002	4.47	1.06	0.10	0.10

	Ca mmol g ⁻¹	Mg mmol g ⁻¹	Al mmol g ⁻¹	Mn μmol g ⁻¹	Ni μmol g ⁻¹	Co μmol g ⁻¹	Cu μmol g ⁻¹	Zn μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 2.5	0.083	0.15	2.73	1.80	0.50	0.131	0.19	1.24	34.8	1.234
2.5 - 5.0	0.047	0.16	2.88	1.36	0.33	0.058	0.19	0.65	40.7	1.301
5.0 - 7.5	0.035	0.15	2.74	1.18	0.33	0.058	0.19	0.66	39.4	1.194
7.5 - 10.0	0.031	0.15	2.62	1.09	0.33	0.058	0.20	0.62	40.6	1.294

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Ausfällungen auf der Säulen- und der Strohoferfläche

Säulenoberfläche

Säulenversuch	unterer Säulenbereich					oberer Säulenbereich				
	Stichprobe	Fläche	Ausfällungen	Fe	S	Stichprobe	Fläche	Ausfällungen	Fe	S
		gesamt					gesamt			
	[cm ²]	[mg cm ⁻²]	[mg g ⁻¹]			[cm ²]	[mg cm ⁻²]	[mg g ⁻¹]		
<i>R</i>	33.0	6597	6.64	36.5	37.6	149	7069	3.12	50.6	4.12
<i>S</i>	45.0	2356	1.17	464	44.0	81.0	6597	0.14	544	75.7
<i>C1</i>	82.8	6597	1.71	417	29.9	85.0	8011	0.92	301	88.0
<i>C2</i>	203	6597	2.12	408	31.4	48.0	8011	0.76	524	33.0
<i>C3</i>	284	6597	2.33	400	33.4	63.0	8011	1.20	518	32.7
<i>E</i>	n.b.	-	-	-	-	149	8200	3.12	50.6	4.12
<i>SE</i>	n.b.	-	-	-	-	n.b.	-	-	-	-
<i>Se</i>	n.b.	-	-	-	-	60.0	2545	2.30	462	44.8
<i>Sc</i>	n.b.	-	-	-	-	38.5	2545	4.62	211	39.5
				[mg cm ⁻²]						
<i>SC</i>	139	8482	-	0.38	0.066	n.b.	-	-	-	-

Strohoferfläche

Säulenversuch	Fe	S
	μmol g ⁻¹	
<i>S</i>	177	141
<i>SE</i>	34.2	52.1
<i>Se</i>	109	116
<i>SC</i>	366	332
<i>Sc</i>	647	469

n.b. - nicht bestimmt (keine signifikanten Ausfällungen vorhanden)

A-6 EXPERIMENTELLE DATEN ZU DEN ENCLOSUREVERSUCHEN

Zeitlicher Verlauf sanierungsrelevanter Parameter in 6.0 m Wassertiefe der Enclosure R, S und SC

Enclosure R

Datum	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
07.07.98	0.56	n.b.	14.1	0.01	2.78	0.07	0.33
21.07.98	0.05	0.13	14.3	0.01	2.79	0.09	0.33
25.08.98	0.07	0.18	14.5	0.02	2.74	1.13	0.32
24.09.98	0.05	0.16	13.8	0.03	2.65	0.29	0.23
20.10.98	0.04	0.07	14.4	0.05	2.69	0.22	0.23
18.11.98	0.06	0.02	14.5	0.01	2.78	0.16	0.23
12.01.99	0.07	0.05	14.6	0.02	2.60	0.19	0.22
09.02.99	0.07	0.03	14.4	0.02	2.74	0.19	0.22
09.03.99	0.07	0.05	15.0	0.01	2.78	0.23	0.21
07.04.99	n.b.	n.b.	14.4	0.01	2.76	0.19	0.21
19.05.99	0.06	0.06	14.1	0.01	2.66	0.19	0.22
15.06.99	0.04	0.11	12.5	0.02	2.65	0.23	0.23
19.07.99	0.09	0.15	14.6	0.01	2.65	0.16	0.22
04.08.99	0.08	0.13	16.0	0.01	2.53	0.19	0.23
01.09.99	0.05	0.21	13.7	0.01	2.52	0.16	0.24
08.11.99	0.00	0.00	13.1	0.01	2.53	0.19	0.23
06.12.99	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14.02.00	0.07	0.05	11.0	0.01	2.61	0.19	0.21

Enclosure S

Datum	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
07.07.98	0.13	0.30	14.5	0.02	2.78	0.65	0.29
21.07.98	0.10	0.33	14.2	0.05	2.85	0.55	0.27
25.08.98	0.59	0.62	13.9	0.41	2.76	5.46	0.36
24.09.98	0.48	0.64	14.1	0.72	2.76	11.3	0.22
20.10.98	0.13	0.15	14.3	0.01	2.74	5.39	0.19
18.11.98	0.21	0.15	14.7	0.02	2.88	6.78	0.19
12.01.99	0.13	0.16	14.2	0.02	2.92	8.07	0.19
09.02.99	0.25	0.13	14.5	0.02	2.90	8.40	0.21
09.03.99	0.27	0.13	14.4	0.01	2.74	7.75	0.18
07.04.99	n.b.	n.b.	13.7	0.53	3.13	11.6	0.19
19.05.99	0.22	0.22	14.2	0.18	2.76	10.0	0.19
15.06.99	0.25	0.36	12.8	0.22	2.87	10.7	0.19
19.07.99	0.24	0.25	15.0	0.03	2.84	8.07	0.19
04.08.99	0.23	0.37	14.3	0.12	2.70	10.7	0.19
01.09.99	0.19	0.32	14.1	0.14	2.82	8.07	0.19
08.11.99	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
06.12.99	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14.02.00	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
28.02.00	0.22	0.09	12.1	0.02	2.93	2.68	0.13

Enclosure SC

Datum	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
07.07.98	0.26	0.53	14.3	0.07	2.88	1.32	0.33
21.07.98	0.21	0.72	14.3	0.14	2.83	3.78	0.36
25.08.98	0.70	1.60	13.6	1.39	2.67	14.3	0.34
24.09.98	0.64	1.78	14.3	1.84	2.69	13.2	0.25
20.10.98	0.20	0.35	14.5	0.16	2.79	8.43	0.16
18.11.98	0.22	0.18	14.5	0.08	2.86	7.10	0.15
12.01.99	0.30	0.26	14.7	0.06	2.86	8.07	0.14
09.02.99	0.32	0.18	14.6	0.01	2.74	7.43	0.14
09.03.99	0.44	0.94	14.5	0.77	2.81	16.8	0.16
07.04.99	n.b.	n.b.	13.9	0.29	2.90	10.0	0.14
19.05.99	0.16	1.28	14.4	2.04	3.09	28.7	0.32
15.06.99	0.38	1.02	12.6	0.94	2.97	14.2	0.18
19.07.99	0.59	1.79	14.8	2.45	3.06	23.2	0.23
04.08.99	0.48	1.69	14.2	2.01	2.90	21.0	0.20
01.09.99	0.29	0.67	14.2	0.50	2.83	8.72	0.17
08.11.99	0.28	0.15	13.5	0.02	2.65	2.78	0.09
06.12.99	0.32	0.13	12.4	0.01	2.77	2.49	0.09
14.02.00	0.18	0.73	12.3	0.03	2.83	4.52	0.14

n.b. - nicht bestimmt

Speziesverteilung von Fe, Al und Sulfat im Wasser der Enclosureexperimente bei Versuchsbeginn

Eingangsparameter für die Berechnung im geschlossenen System

Ionenstärke mol l ⁻¹	Na mmol l ⁻¹	K mmol l ⁻¹	Cl mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	Ca mmol l ⁻¹	Mg mmol l ⁻¹	Al mmol l ⁻¹	Fe(III) mmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹
0.031	0.28	0.097	0.28	-	14.1	5.91	1.28	1.47	2.86	0.010
T °C	pH	E _h mV		SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹	Mn μmol l ⁻¹	Ni μmol l ⁻¹	Co μmol l ⁻¹	Cu μmol l ⁻¹	Zn μmol l ⁻¹
25.0	2.7	540		0.64	0.33	59.0	4.66	-	0.10	13.3

Geochemische Gleichgewichtmodellierung mit GEOCHEM (Sposito & Mattigod 1979)

Spezies	Konzentration mmol l ⁻¹
Fe ³⁺	0.15
[FeSO ₄] ⁺	2.34
[Fe(SO ₄) ₂] ⁻	0.14
[FeOH] ²⁺	0.21
Al ³⁺	0.29
[AlSO ₄] ⁺	0.91
[Al(SO ₄) ₂] ⁻	0.27
SO ₄ ²⁻	7.19
HSO ₄ ⁻	0.87
[CaSO ₄]	1.62

Probennahme vom 21.07.1998

Enclosure R

Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.16	<BG	14.4	n.b.	0.044	2.92	0.22	0.25
4	0.05	<BG	14.3	n.b.	0.007	2.88	0.11	0.33
6	0.05	0.133	14.3	n.b.	0.009	2.79	0.09	0.33

Enclosure S

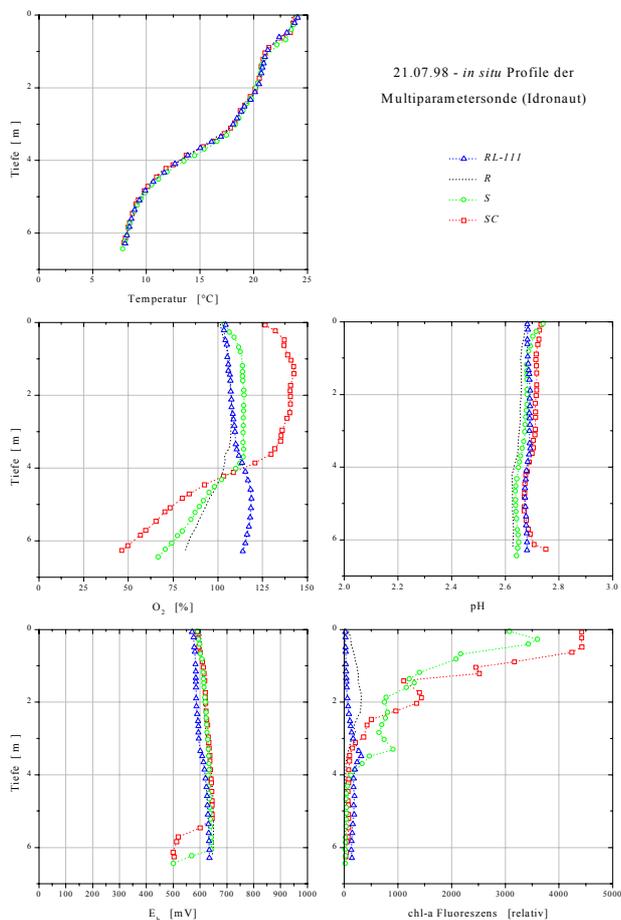
Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.20	<BG	14.5	n.b.	0.029	2.90	0.57	0.22
4	0.09	<BG	14.3	n.b.	0.023	2.85	0.80	0.31
6	0.10	0.32	14.2	n.b.	0.054	2.85	0.56	0.27

Enclosure SC

Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.33	<BG	14.4	n.b.	0.044	2.97	0.07	0.22
4	0.10	<BG	14.3	n.b.	0.033	2.94	1.43	0.26
6	0.21	0.72	14.3	n.b.	0.139	2.83	3.78	0.36

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt



Probenahme vom 18.11.1998

Enclosure R

Wassertiefe m	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
0	0.05	0.01	14.37	n.b.	0.018	2.72	0.19	0.23
4	0.06	0.02	14.16	n.b.	0.015	2.88	0.23	0.21
6	0.06	0.02	14.47	n.b.	0.013	2.78	0.16	0.23

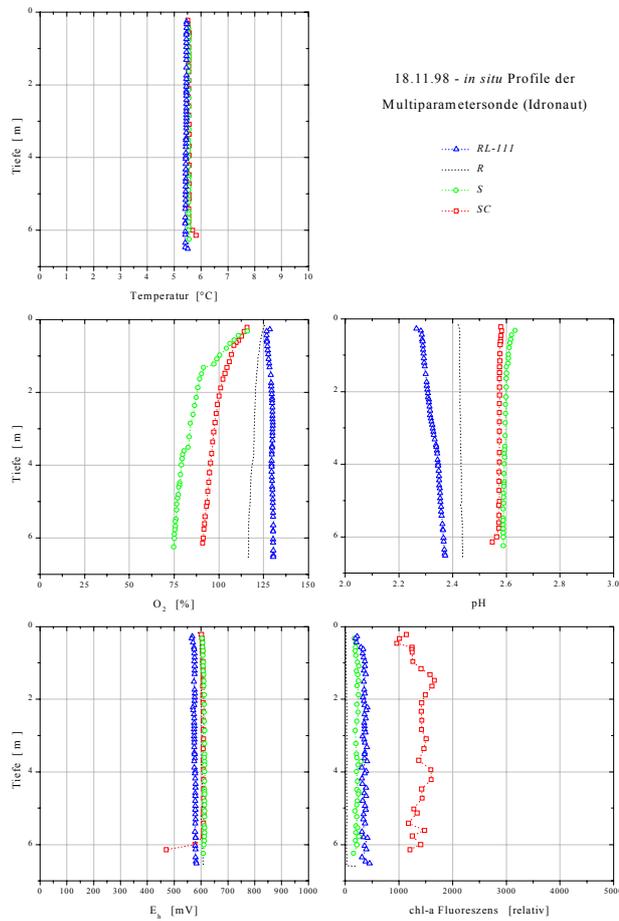
Enclosure S

Wassertiefe m	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
0	0.21	0.17	13.43	n.b.	0.051	2.92	6.46	0.19
4	0.19	0.15	14.68	n.b.	0.025	2.94	6.46	0.19
6	0.21	0.15	14.47	n.b.	0.078	2.88	6.78	0.19

Enclosure SC

Wassertiefe m	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
0	0.22	0.19	13.85	n.b.	0.048	2.81	6.78	0.15
4	0.24	0.19	14.16	n.b.	0.016	2.83	6.78	0.15
6	0.22	0.17	14.47	n.b.	0.020	2.86	7.10	0.15

n.b. - nicht bestimmt



Probennahme vom 19.07.1999

Enclosure R

Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.04	<BG	14.5	<BG	0.03	2.81	0.19	0.19
4	0.10	0.08	14.2	<BG	0.01	2.73	0.16	0.21
6	0.09	0.15	14.6	<BG	0.01	2.65	0.16	0.22

Enclosure S

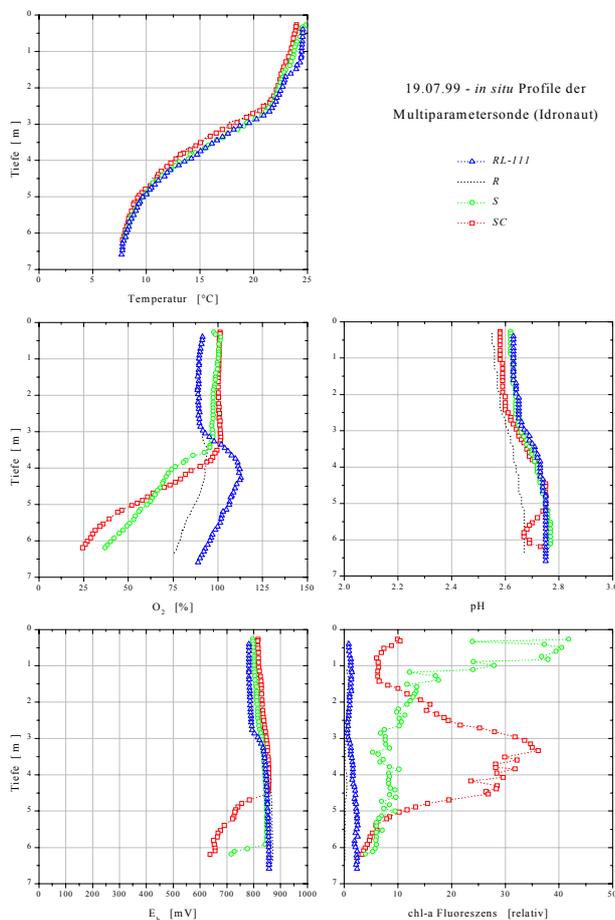
Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.27	<BG	15.1	<BG	0.04	2.78	1.16	0.14
4	0.17	0.13	n.b.	<BG	n.b.	n.b.	n.b.	0.17
6	0.24	0.25	15.0	129	0.03	2.84	8.07	0.19

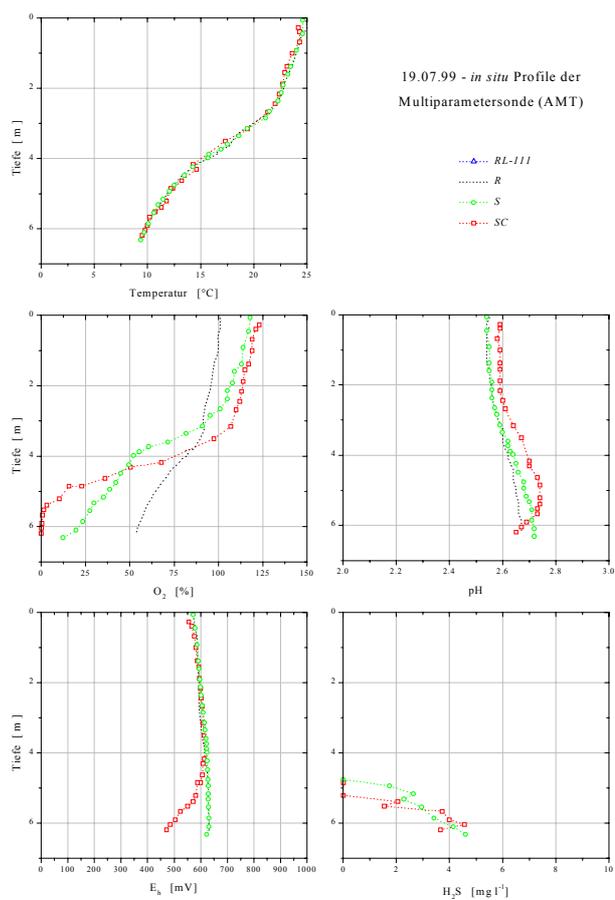
Enclosure SC

Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	0.19	<BG	14.8	<BG	0.03	2.75	1.29	0.11
4	0.18	0.11	14.5	<BG	0.01	2.82	2.91	0.13
6	0.59	1.79	14.8	142	2.45	3.06	23.2	0.23

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

n.b. - nicht bestimmt

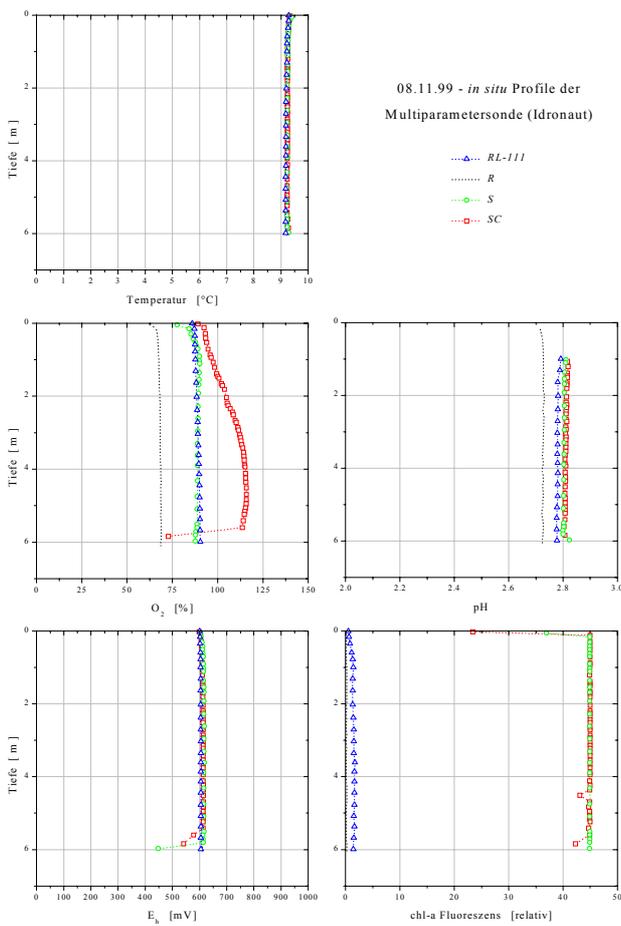




Probennahme vom 8.11.99 - Enclosure R

Wasser

Wassertiefe m	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
0	<BG	<BG	10.5	<BG	0.052	2.61	0.19	0.19
4	<BG	<BG	12.2	<BG	0.012	2.57	0.16	0.22
6	0.070	0.051	11.0	<BG	0.013	2.61	0.19	0.21



Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	DOC nmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ nmol l ⁻¹	Fe(II) nmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ nmol l ⁻¹
0 - 1	2.5	0.75	17.0	4.83	0.42	0.33
1 - 2	2.5	2.07	18.1	7.39	0.71	0.35
2 - 3	2.5	3.27	17.5	6.25	0.74	0.35
3 - 4	2.5	4.78	17.2	6.27	0.90	0.35
4 - 5	2.6	3.52	17.1	6.18	0.71	0.35
5.0 - 7.5	2.7	3.46	18.7	8.31	1.03	0.36
7.5 - 10.0	2.8	5.07	19.7	9.20	1.03	0.38
10.0 - 12.5	3.0	3.91	20.2	9.69	1.07	0.40
12.5 - 15.0	3.0	2.75	21.5	11.5	1.03	0.39
15.0 - 17.5	3.1	4.59	18.6	7.91	1.39	0.42
17.5 - 20.0	3.1	4.97	21.0	10.5	1.20	0.39

Sediment

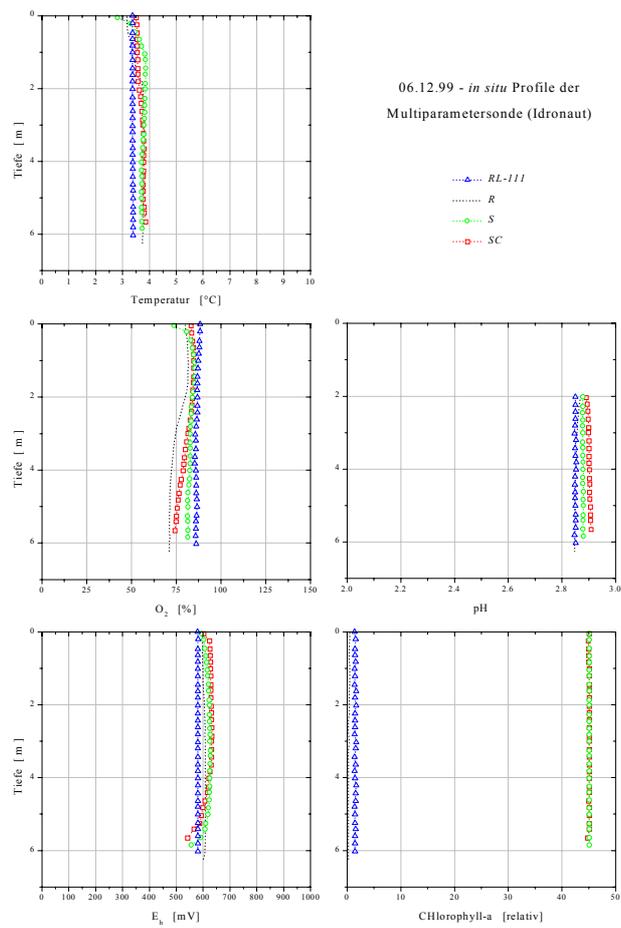
Sedimenttiefe cm	AVS μmol g ⁻¹	CFS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} μmol g ⁻¹	F _{reaktiv} μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 1	<BG	0.17	3.28	20.0	162	25.3	1.148
1 - 2	<BG	0.86	3.04	22.6	162	25.6	1.148
2 - 3	<BG	0.08	3.97	19.5	109	26.5	1.074
3 - 4	<BG	1.70	2.57	25.8	58.5	26.8	1.064
4 - 5	<BG	1.90	1.83	28.9	45.8	26.6	1.064
5.0 - 7.5	<BG	2.10	2.25	28.6	56.6	34.6	1.121
7.5 - 10.0	<BG	0.06	3.19	21.7	33.8	42.0	1.152
10.0 - 12.5	<BG	10.3	2.46	33.9	34.5	33.3	1.309
12.5 - 15.0	0.033	26.9	2.60	31.8	48.2	35.8	1.210
15.0 - 17.5	0.020	25.5	2.28	27.6	29.0	41.2	1.174
17.5 - 20.0	<BG	12.2	1.94	29.3	25.2	39.3	1.160

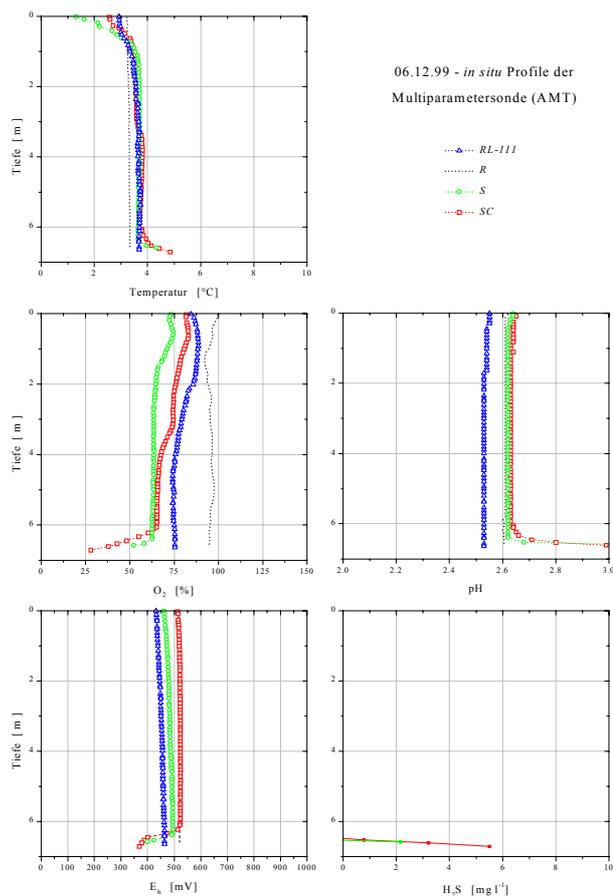
<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Probennahme vom 06.12.99 - Enclosure S

Wasser

Wassertiefe m	TOC mmol l ⁻¹	TIC mmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mmol l ⁻¹	ΣS ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) mmol l ⁻¹	Fe-G mmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mmol l ⁻¹
0	0.07	0.03	7.88	<BG	0.040	2.17	0.36	0.15
4	0.25	0.10	12.3	<BG	0.017	2.94	2.81	0.13
6	0.22	0.09	12.1	<BG	0.015	2.93	2.68	0.13





Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	DOC $\mu\text{mol l}^{-1}$	SO_4^{2-} $\mu\text{mol l}^{-1}$	Fe(II) $\mu\text{mol l}^{-1}$	SRP $\mu\text{mol l}^{-1}$	NH_4^+ $\mu\text{mol l}^{-1}$
0 - 1	5.1	4.77	16.7	10.0	2.16	0.66
1 - 2	4.6	3.81	16.6	9.92	1.16	0.79
2 - 3	4.0	3.16	19.1	11.6	1.26	0.89
3 - 4	3.8	3.56	19.2	11.7	1.84	0.89
4 - 5	3.6	3.31	21.2	12.6	1.68	0.91
5.0 - 7.5	3.5	3.37	21.8	13.4	1.74	0.91
7.5 - 10.0	3.3	4.38	20.6	13.1	1.55	0.90
10.0 - 12.5	3.3	3.29	20.9	11.6	1.13	0.82
12.5 - 15.0	3.3	2.26	20.1	11.0	1.03	0.79
15.0 - 17.5	3.3	2.37	19.5	10.8	1.10	0.70
17.5 - 20.0	3.3	2.53	19.4	9.44	2.00	0.69

Sediment

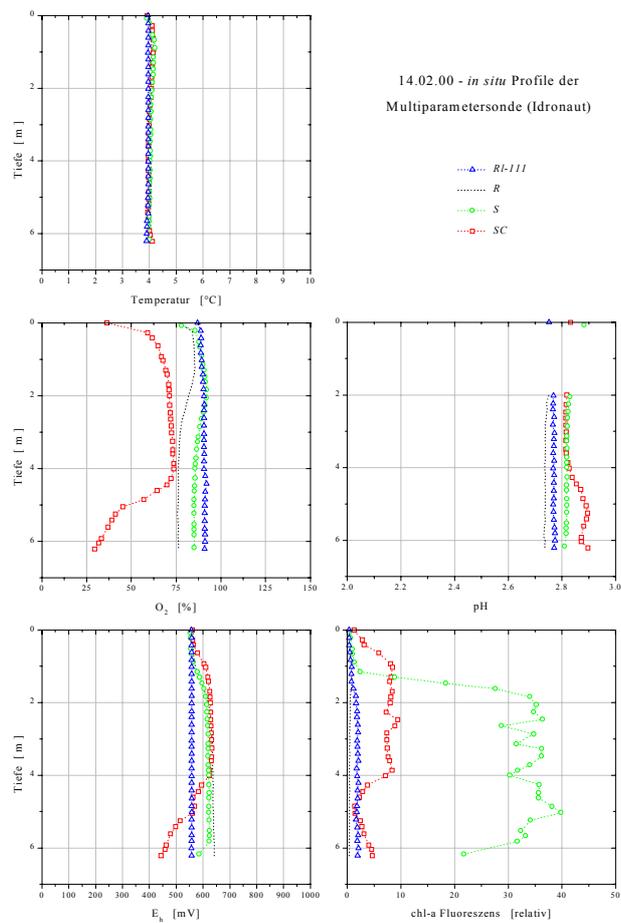
Sedimenttiefe cm	AVS $\mu\text{mol g}^{-1}$	CFS $\mu\text{mol g}^{-1}$	S^0 $\mu\text{mol g}^{-1}$	Fe(II) _{reaktiv} $\mu\text{mol g}^{-1}$	Fe _{reaktiv} $\mu\text{mol g}^{-1}$	T %	Δ kg l^{-1}
0 - 1	443	491	249	197	180	15.5	1.151
1 - 2	324	172	302	213	202	22.1	1.118
2 - 3	4.05	8.24	16.5	148	155	22.0	1.151
3 - 4	0.97	5.08	11.5	108	127	23.4	1.140
4 - 5	0.8	2.59	15.3	108	120	25.2	1.131
5.0 - 7.5	1.2	0.29	15.0	80.6	95.2	29.9	1.162
7.5 - 10.0	0.9	7.10	10.2	76.9	76.4	39.0	1.268
10.0 - 12.5	1.8	6.43	7.69	66.5	80.3	40.2	1.291
12.5 - 15.0	0.8	0.7	9.43	72.0	87.6	29.3	1.172
15.0 - 17.5	2.6	7.54	9.38	80.4	84.9	30.1	1.216
17.5 - 20.0	3.9	19.8	9.09	45.4	51.2	36.0	1.220

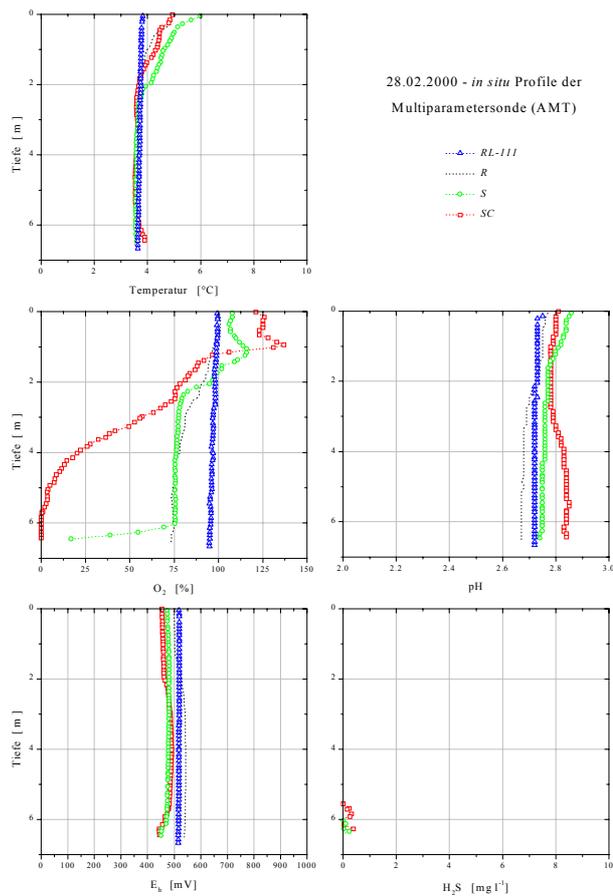
<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

Probennahme vom 28.02.00 - Enclosure SC

Wasserphase

Wassertiefe	TOC	TIC	SO ₄ ²⁻	ΣS ²⁻	Fe(II)	Fe-G	SRP	NH ₄ ⁺
m	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹	μmol l ⁻¹	mmol l ⁻¹
0	<BG	<BG	8.6	<BG	0.042	2.10	0.52	0.13
4	<BG	<BG	11.1	<BG	0.014	2.74	2.16	0.09
6	0.183	0.733	12.3	<BG	0.033	2.83	4.52	0.14





Porenwasser

Sedimenttiefe cm	pH	DOC μmol l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ μmol l ⁻¹	Fe(II) μmol l ⁻¹	SRP μmol l ⁻¹	NH ₄ ⁺ μmol l ⁻¹
0 - 1	6.1	9.99	19.9	10.1	1.42	0.75
1 - 2	6.1	24.0	21.8	11.1	1.94	0.88
2 - 3	6.1	5.29	24.3	12.3	1.49	0.94
3 - 4	6.0	11.5	24.9	12.5	2.39	0.94
4 - 5	5.8	6.60	25.0	12.4	1.52	0.96
5.0 - 7.5	5.6	9.99	25.3	12.3	1.78	1.04
7.5 - 10.0	4.2	11.7	25.3	11.6	1.58	1.02
10.0 - 12.5	3.5	7.59	25.0	11.0	1.32	1.02
12.5 - 15.0	3.3	3.13	24.5	10.4	1.29	0.97
15.0 - 17.5	3.3	8.66	24.0	10.4	1.36	0.95
17.5 - 20.0	3.3	8.99	23.3	9.56	2.33	0.91

Sediment

Sedimenttiefe cm	AVS μmol g ⁻¹	CRS μmol g ⁻¹	S ⁰ μmol g ⁻¹	Fe(II) _{reaktiv} μmol g ⁻¹	F _{reaktiv} μmol g ⁻¹	T %	Δ kg l ⁻¹
0 - 1	0.15	565	2.06	313	418	27.3	1.138
1 - 2	1.36	124	26.3	374	407	26.0	1.138
2 - 3	0.36	11.6	51.5	430	270	27.3	1.173
3 - 4	0.17	10.2	21.1	301	233	26.7	1.132
4 - 5	0.03	20.9	21.6	236	244	29.3	1.132
5.0 - 7.5	0.10	4.61	10.1	154	140	30.3	1.036
7.5 - 10.0	0.01	2.31	3.03	63.2	82.5	41.0	1.233
10.0 - 12.5	<BG	0.24	4.11	63.8	70.7	31.5	1.099
12.5 - 15.0	0.01	0.60	5.29	51.3	95.6	30.2	1.112
15.0 - 17.5	0.02	21.0	3.26	46.6	51.4	40.1	1.120
17.5 - 20.0	0.03	17.5	3.04	35.5	43.6	41.5	1.195

<BG - kleiner als Bestimmungsgrenze

DANK

Die vorliegende Arbeit wurde an der Sektion für Gewässerforschung in Magdeburg des UFZ-Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle innerhalb eines vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie geförderten Projektes ("Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur *in situ*-Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers"; BMBF-Forschungsvorhaben-02 WB 9592/6) und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie der Universität Dresden angefertigt.

Mein besonderer Dank geht an

Herrn Dr. Friese für die Überlassung der Thematik, die stetige Förderung meiner Arbeit bis in die Gegenwart sowie der administrativen Rückendeckung an der Sektion Gewässerforschung, und

Herrn Doz. Dr. habil. Fischer für die unkomplizierte universitäre Betreuung, einschließlich der sehr konstruktiven Diskussionen und Hinweise, die für den Abschluß der Arbeit sehr wichtig waren.

Bedanken möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. habil. Klapper** und **Herrn Prof. Dr. habil. Steinberg** für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und dem damit verbundenen Interesse an meiner Arbeit.

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an **Martin Schultze** für die geduldige wissenschaftliche Diskussion und stilistische Überarbeitung, in den von sehr viel Hektik geprägten letzten Tagen.

Dankeschön möchte ich all denen sagen, die dazu beitrugen, an der Sektion Gewässerforschung ausgeglichen und recht effektiv arbeiten zu können. Alle namentlich zu erwähnen, hätte das Einfügen von Anhang II nötig gemacht. Einige wenige seien dennoch vorangestellt.

Corinna Scholz war bei der Planung und Durchführung vieler Experimente und den damit verbundenen Analysen sehr kreativ tätig. Das gesamte Personal der gewässeranalytischen Abteilung näherte sich auch noch nach drei Jahren tapfer meinen Proben. **Frau Görling, Frau Spring** und **Barbara Zippel** unterstützten die biologischen Arbeiten und versuchten mir nach jeder gebohrten Versuchssäule die humoreske Seite der momentanen Situation vor Augen zu führen. Zu einer weniger humorvollen Beschäftigung wurden das nochmalige Fördern von 1000 Liter Restseewasser zusammen mit **Karsten Rahn** im eiskalten Dezember 1997 und der sich anschließende Neuaufbau der Säulenversuche zusammen mit **Martin Wiebrecht**. Über die mit der Zeit gewonnenen Ergebnisse und den dafür verantwortlichen Mikroorganismen konnte ich mich ausgedehnt mit **Katrin Wendt-Potthoff, Jutta Meier** und **Matthias Koschorreck** unterhalten, die dadurch bis heute meine Neugierde an der Mikrobiologie förderten. Zusammen mit **Silke Kellner** und **Constance Langner** konnte ich vieles auch aus dem geologischen und mineralogischen Blickwinkel betrachten. Eine sehr gute Kooperation baute sich zu **Andrea Fauville** von der Ruhr-Universität-Bochum auf. Sie begleitete alle Experimente mit isotopengeochemischen Analysen. Trotz der meist unter Zeitnot stehenden Arbeitstreffen wurden sie immer kleine Erfolge.

Für die exzellenten chemischen Analysen meiner Freundin **Kirsten Berndt** an der Hochschule Magdeburg möchte ich mich von Herzen bedanken. Darüberhinaus zeigte sie viel zu viel Verständnis für meine Arbeit.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden.

Dresden, den 27.11.2000

LEBENS LAUF

Geboren am 15.09.1968 in Brandenburg

Schul Ausbildung

1975 – 1985 POS “Bertolt Brecht“ in Brandenburg

1985 – 1987 EOS “Johann Wolfgang v. Goethe“ in Brandenburg
Abitur

Wehrdienst

1987 – 1990

Studium

1990 – 1992 Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg
Vordiplom

1992 – 1995 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Diplomchemiker

Forschungstätigkeit

1995 – 1996 Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung in Gatersleben
Abtlg. Molekulare Zellbiologie, AG Mineralstoffwechsel
wiss. Mitarbeiter

1996 – 2001 UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Gewässerforschung in Magdeburg
wiss. Mitarbeiter / Dissertation