

# **Biologische und chemische Entwicklung von Bergbaurestseen**

**Statusbericht 1998/1999**

**Bestandsaufnahme, Methoden und Entwicklungen**

**Kurt Friese, Wolf von Tümpling (Hrsg.)**

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

---





Inhaltsverzeichnis

BIOLOGISCHE UND CHEMISCHE ENTWICKLUNG VON BERGBAURESTSEEN

*Statusbericht 1998/1999*

Bestandsaufnahme, Methoden und Entwicklungen

Kurt Friese, Wolf von Tümpling (Hrsg.)..... 1

INHALTSVERZEICHNIS..... 2

AUTORENVERZEICHNIS ..... 4

EINFÜHRUNG IN DAS VERBUNDPROJEKT UND SEINE ZIELE

Kurt Friese ..... 8

I. TEILPROJEKT: SCHWEFELSAURE SEEN/LAUSITZ

Kurt Friese ..... 19

I.1 ALLGEMEINE CHARAKTERISIERUNG VON TAGEBAURESTSEEN DER LAUSITZ

*I.1.1 Wasserkörper*

I.1.1.1 Chemische Zusammensetzung der Wasserkörper von Restloch 111 und anderer Restseen des Lausitzer Braunkohlenreviers

Kurt Friese, Peter Herzsprung, Gabriele Packroff..... 21

I.1.1.2 Die Planktonbesiedlung unterschiedlich versauerter Tagebaurestseen in der Lausitz unter besonderer Berücksichtigung der Protozoen

Gabriele Packroff..... 33

I.1.1.3 Limnophysikalische Untersuchungen an Tagebaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers

Michael Schimmele ..... 41

I.1.1.4 Vertikale und jahreszeitliche Verteilung von Eisen(III) und Eisen(II) in pyritversauerten Tagebaurestseen

Peter Herzsprung, K. Friese ..... 58

*I.1.2 Sediment und Porenwasser*

I.1.2.1 GIS - gestützte Auswertung von Vermessungsdaten am Beispiel der Tiefenvermessung des RL 111

Olaf Büttner, Burkhard Kuehn, Karsten Rahn ..... 70

I.1.2.2 Geostatistische Analyse der Oberflächensedimente von Restlochs 111

Olaf Büttner, Andreas Becker, Silke Kellner, Burkhard Kuehn, Katrin Wendt-Pothhoff, Dieter W.Zachmann,

Kurt Friese ..... 122

I.1.2.3 Methodische Untersuchungen zur Sedimentanalytik von Bergbaurestseen mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF)

Peter Morgenstern, Kurt Friese, Katrin Wendt-Pothhoff ..... 135

I.1.2.4 Geochemische Zusammensetzung von Sedimenten und Porenwässern der Tagebaurestseen B, 111 und 107 im Niederlausitzer Braunkohlenrevier

Kurt Friese, Peter Morgenstern, Peter Herzsprung, Andreas Becker, Till Bachmann, Dieter W. Zachmann .... 147

I.1.2.5 Metallgehalte und Metallbindungsformen in Sedimenten von Bergbaurestseen der Niederlausitz

Andreas Becker, Kurt Friese, Dieter W. Zachmann..... 164

I.1.2.6 Datierung der Sedimente von Tagebaurestlöchern mit <sup>137</sup>Cs und <sup>210</sup>Pb

Hanns-Christian Treutler, Klaus Freyer, Kurt Friese ..... 175

I.1.2.7 Mikrobiologie von Tagebaurestseen in der Lausitz

Katrin Wendt-Pothhoff und Jutta Meier ..... 183

I.1.2.8	Entwicklung der Versauerung in einigen Braunkohletagebau-Restseen in der Niederlausitz Burkhard W. Scharf, Gabriele Hofmann, Gabriele Packroff, Gilberto Rodrigues, Hermann Wilhelmy .....	199
I.2	<b>ÖKOTECHNOLOGIEENTWICKLUNG</b>	
I.2.2	<i>Chemische Messungen in den Enclosures</i> Peter Herzsprung, Kurt Friese, René Frömmichen, Silke Kellner.....	211
I.2.3	<i>Mikrobiologische Untersuchungen in Enclosures zur in-situ Neutralisierung eines sauren Bergbaurestsees (Restloch 111)</i> Matthias Koschorreck, Katrin Wendt-Potthoff .....	220
II.	<b>TEILPROJEKT: GOITSCH</b>	
	Martin Schultze.....	229
II.1	<b>ALLGEMEINE CHARAKTERISIERUNG DER GOITSCH RESTLÖCHER VOR DER FLUTUNG</b>	
II.1.1	<i>Seewassergüte im Tagebau Goitsche</i> Martin Schultze.....	231
II.1.2	<i>Einfluss der Seeschichtung in den Teilbecken Niemeck und Mühlbeck bei der Fremdflutung des ehemaligen Tagebaus Goitsche</i> Bertram Boehrer, Burkhard Kuehn, Karsten Rahn, Siegfried Frimel und Olaf Büttner.....	239
II.1.3	<i>Einfluß der Flutung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönose der Goitsche und Eignung autochthoner Sulfatreduzierer zur Dekontamination von Tagebaurestlöchern</i> Barbara C. Hard, Wolfgang Babel .....	251
II.2	<b>UNTERSUCHUNGEN IM UMFELD</b>	
II.2.1	<i>Analytik von Bohrkernmaterialien aus dem Böschungsbereich des Restloches</i> Rainer Wennrich , Jürgen Mattusch, Peter Morgenstern, Siegfried Knappe, Heiner Dohrmann .....	259
II.2.2	<i>Sickerwassermeßstellen und Lysimeter</i> Siegfried Knappe, Holger Rupp.....	268

## Autorenverzeichnis

Andreas Becker

Institut für Geowissenschaften

Technische Universität Braunschweig

Pockelsstr. 4

D-38106 Braunschweig

**z.Zt.:** Institut für Geologische Wissenschaften

Martin-Luther-Universität

Domstr. 5

D-06108 Halle/Saale

Olaf Büttner

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Kurt Friese

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Klaus Freyer

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Analytik

Permoserstr. 15a

D-04318 Leipzig

Dr. Peter Herzprung

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

---

D-39114 Magdeburg

Gabriele Hofmann

Hirtenstr. 19

D-61479 Glashütten-Schlossborn

Silke Kellner

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

**z.Zt.:** Dornier SystemConsult/DaimlerChrysler Aerospace

P.O.Box 70425

Abu Dhabi

Vereinigte Arabische Emirate

Burkhard Kuehn

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Peter Morgenstern

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Analytik

Permoserstr. 15a

D-04318 Leipzig

Dr. Gabriele Packroff

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg



Karsten Rahn

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Gilberto Rodriguez

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Burkhard W. Scharf

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Michael Schimmele

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

z.Zt.: VESGO –EAE

Zweigstelle Büsingen

Wieslestr. 6

D-78266 Büsingen

Martin Schultze

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Sektion Gewässerforschung

Brückstr. 3a

D-39114 Magdeburg

Dr. Hans-Christian Treutler  
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Analytik  
Permoserstr. 15a  
D-04318 Leipzig

Dr. Wolf von Tümpling  
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Gewässerforschung  
Brückstraße 3a  
D-39114 Magdeburg

Dr. Katrin Wendt-Potthoff  
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Gewässerforschung  
Brückstr. 3a  
D-39114 Magdeburg

Hermann Wilhelmy  
Thomas-Dehler-Weg 49  
D-31141 Hildesheim

Prof. Dr. D. W. Zachmann  
Institut für Geowissenschaften  
Technische Universität Braunschweig  
Pockelsstr. 4  
D-38106 Braunschweig

## Einführung in das Verbundprojekt und seine Ziele

Kurt Friese

### 1. Projektbeschreibung

Die erheblichen Grundwasserabsenkungen im Zuge des Braunkohlenbergbaus in den neuen Bundesländern haben zu einer nachhaltigen Störung des Wasserhaushaltes geführt. Nach dem Beschluß der 10. Umweltministerkonferenz soll in den vom Braunkohlenbergbau beeinträchtigten Flußeinzugsgebieten ein ausgeglichener Wasserhaushalt wiederhergestellt werden. Das bedeutet, daß eine annähernde Einstellung eines Grundwasserniveaus auf vorbergbaulichen Stand in den verbliebenen Aquiferen erzielt werden muß. Ferner ist die Flutung der Restlöcher und dadurch die Entstehung von Seen in den Hohlformen sowohl qualitativ als auch quantitativ geregelt vorzunehmen. Die Füllung der durch den Abbau entstandenen Hohlformen mit aufgehendem Grundwasser oder durch Flutung mit Flußwasser führt zu Oberflächengewässern (Bergbauseen), die in Folge der stofflichen Zusammensetzung der kohleführenden Schichten einen eigenen Typ Standgewässer mit einer Calcium-Sulfat-Eisen dominierten Chemie und im Falle einer Versauerung (s.u.) auch mit einer artenarmen Biologie darstellen.

Kernproblem in den Braunkohlengebieten der neuen Bundesländer ist die Versauerung von Bergbauseen. Durch die Pyrit-/Markasitführenden Schichten der Braunkohlen und deren Verwitterung/Oxidation im Rahmen der bergbaulichen Aktivitäten unterliegen die bereits existierenden bzw. noch entstehenden Bergbauseen einer hohen Versauerungsgefahr mit pH-Werten unter 4. Diese Aciditätsbelastung ist gekoppelt mit hohen Aluminium-, Eisen-, Calcium- und Sulfatgehalten und führt zu einer Einschränkung der biologischen Diversität. Die Einbindung bereits versauerter Seen in die Vorflut erfordert eine Sanierung mit dem Ziel, den pH-Wert auf Werte über 6 zu heben. Eine anspruchsvolle Nutzung (Badeseesee, Erholungssee, Fischteich) oder das Erreichen einer Natureinbindung der Gewässer (Laichplätze Amphibien, Futterressource für Wasservögel, Rastplatz für Zugvögel, etc.) erfordert neben der pH-Wertanhebung auch eine Reduzierung der stofflichen Belastung.

In dem Verbundprojekt sollen daher solche Fragestellungen vordringlich bearbeitet werden, die sich aus den praktischen Anforderungen der anstehenden Füllung, Sanierung und Nachnutzung der Bergbaurestseen ergeben. Das UFZ-Verbundprojekt wird durch mehrerer komplementäre Drittmittelprojekte der LMBV-Lausitzer und Mitteldeutsche Braunkohlenverwertungsgesellschaft mbH, des BMBF-Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projektträger PTWT Wassertechnologie und Schlammbehandlung im Forschungszentrum Karlsruhe bzw. Aussenstelle Dresden, Projektträger BEO Biologie, Energie und Ökologie im Forschungszentrum Jülich) und des SMWK-Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst unterstützt. In diesem Kontext werden wichtige Fragestellungen an ausgewählten Objekten bearbeitet:



1. Quantitative räumliche und zeitliche Erfassung der (Teil)neutralisation von sauren Bergbauseen durch Fremdfutung mit Flußwasser und Abschätzung des Einflusses der Stofffreisetzung aus den Speichersedimenten auf die Aciditätsbelastung des Sees (Modellobjekt: Tagebaukomplex Goitsche)
2. Der langfristige Verbleib, die Wirkung und limnologische Bewertung von Schadstoffen, die im Zuge der Fremdfutung mit Flußwasser in Bergbaurestseen gelangen (Modellobjekt: Tagebaukomplex Goitsche)
3. Die Planktonbesiedelung stark-saurer Tagebaurestseen als Extremhabitate und deren Veränderung im Zuge der Neutralisierung nach Fremdwassereinleitung (Modellobjekte: TB Goitsche)
4. Die Entwicklung und Erprobung von in-situ-Sanierungstechnologien von stark sauren Bergbaurestseen in Enclosureexperimenten (Modellobjekt: RL-111)
5. Das Ausmaß und der Einfluß von mikrobiell katalysierten Stoffumwandlungsprozessen und -gradienten an der Sediment-Wasser-Kontaktzone und an autochton/allochtonen Sedimentationsflocken auf die Biologie und Chemie von sauren Bergbaurestseen (Modellobjekte: TB Goitsche, RL-111)

Neben der Ausweitung von Grundlagenarbeiten in gewässerchemischer und planktologischer Richtung an schwefelsauren Seen im Lausitzer Revier in Zusammenarbeit mit der BTU Cottbus und dem IGB-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin wird vor allem mikrobiologische Grundlagenforschung vorangetrieben, die in den Rahmen der HGF-Verbundforschung einbezogen ist. Die Anwendung dieser Arbeitsrichtung findet in einem weiteren BMBF-Projekt statt, das die mikrobiologische in-situ-Sanierung eines schwefelsauren Sees zum Ziel hat. Für diese Modellsanierung ist der Einsatz eines mobilen Meßfeldes als UFZ-Ausbauinvestition geplant.

Das wichtigste Bindeglied in der Beziehungskette zwischen dem Oberflächengewässer und dem hydrologischen Umfeld ist das Kippensediment, da es Ursprung und Steuergröße der geochemischen und hydraulischen Veränderungen ist. Wichtig ist sowohl die Ableitung von Stoffdaten und Umsatzraten im Sedimentkörper und deren experimentelle Verifikation als Basis hydrologischer Modellbildungen als auch die Untersuchung des hydrologischen Kommunikationsgefüges in den geschütteten und ungestörten Gesteinen des Braunkohlenbergbaues. Diese Fragestellungen werden vorrangig im UFZ-Verbundprojekt 1.4 (Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit in bergbaulich gestörten Räumen) bearbeitet und bilden die Ergänzung des Verbundprojektes 2.2 in den terrestrischen Bereich hinein. Die Entwicklung und Erprobung von Sanierungstechnologien für Bergbaurestseen basiert auf einer biologischen Alkalinitätssteigerung durch mikrobielle Schwefelumsetzungen. Damit ergeben sich hier gewünschte Schnittstellen zum Verbundprojekt 5.3 (UbZ-Entwicklung und Anwendung biotechnologischer Verfahren), die einen multiplikativen Einfluß haben können.



## 2. Mittelfristige Ziele

Mittelfristiges Ziel des Verbundprojektes ist die Aufklärung der biogeochemischen und limnophysikalischen Zusammenhänge in den Bergbauseen als Grundlage zur Entwicklung von nachhaltigen Sanierungsmaßnahmen. Die bisher unbekanntenen Beziehungen zwischen stofflicher Zusammensetzung (Fe-Dominanz, hohe Al-Gehalte, niedrige Nährstoffgehalte, C-Limitation), biologischer Entwicklung (Algenblüten, geringe Artenzahlen) und physikalischem Einfluß (Unterwasserlichtspektrum, Turbulenz) im See selber sowie die Interaktion mit der umgebenden Matrix (Kippen, gewachsenes Gebirge, Grundwasser) stehen einer nachhaltigen Restaurierung und Sanierung der Gewässer entgegen. Daher ist es notwendig, diese grundlegenden Beziehungen zu untersuchen, um einerseits das natürliche Neutralisierungspotential abschätzen zu können und eine Nachhaltigkeit von Restaurierungs- oder Sanierungsmaßnahmen zu gewährleisten. Andererseits müssen Präventions- und/oder Sanierungsmaßnahmen entwickelt werden, um eine Versauerung noch zu füllender Hohlformen zu verhindern bzw. bereits existierende saure Seen zu sanieren. Diese Ziele können nur durch eine multidisziplinäre Herangehensweise unter Einbindung biologischer, mikrobiologischer, chemischer, chemisch-analytischer, bodenkundlicher, geochemischer, (hydro)geologischer und limnophysikalischer Kompetenzen erreicht werden.

## 3. Aktueller Stand der Arbeiten

Die angewandte limnologische Forschungsarbeit in Deutschland war bislang vorrangig auf Sanierungstechnologien für eutrophierte Gewässer ausgerichtet. Es erscheint nunmehr geboten, das bisher unzureichende Potential zur Steuerung der Wassergüte von Bergbaurestseen mit Nachdruck weiter zu entwickeln. Untersuchungen zur Limnologie von Bergbaurestseen und insbesondere die Entwicklung von Anaerobtechnologien zur Entsäuerung wurden mit BMBF-geförderten Projekten begonnen und sind ein ergiebiges Forschungsgebiet über das Jahr 2000 hinaus. Bei dieser Zielrichtung verbinden sich mit den geplanten F&E-Arbeiten an Gewässern der Bergbaulandschaft die grundlagenorientierte Umweltforschung und die zu entwickelnden Umwelttechnologien zu einem integrierten Forschungsverbund.

Zur Optimierung der wissenschaftlichen Verbundarbeit werden die vorhandenen gewässerökologischen, hydrogeologischen, gewässerchemischen, bodenkundlichen, analytischen und umweltmikrobiologischen Kompetenzen des UFZ projektübergreifend wirksam eingesetzt. Die Sektion Gewässerforschung Magdeburg mit ihrer Ausrichtung auf die Bergbauseen, die Sektion Analytik mit ihren besonderen Kompetenzen in der Speziesanalytik, die Sektion Bodenforschung mit ihren Lysimetereinrichtungen, die Sektion Umweltmikrobiologie mit der Expertise auf dem Gebiet der Schwefelumsetzungen und die Sektion Hydrogeologie, die das hydrologische und terrestrische Umfeld bearbeiten, entwickeln Kriterien für eine erfolgreiche Renaturierung der Bergbaufolgelandschaften in den Braunkohlenrevieren der neuen Bundesländer.



#### 4. Arbeitsziele und Arbeitsprogramm

Die Bearbeitung des Verbundprojektes konzentriert sich in den Bergbaufolgelandschaften der Regionen Mitteldeutschland und Lausitz auf bergbaulich gestörte und in Veränderung befindliche Oberflächenwasser-Systeme.

Arbeitsziele sind

- die Vertiefung der Kenntnisse zur biologischen Dynamik und zum stofflichen Einfluß auf die Diversität und Abundanz von Plankton in sauren Bergbauseen
- Untersuchungen zu spezifischen Wechselwirkungen (chemisch, mikrobiologisch) zwischen bergbaulich beeinflussten Sedimenten (autochthon, allochthon) und der Wasserphase
- Betrachtungen der limnologischen und hydrochemischen Entwicklung der Wassersysteme in Bergbaufolgelandschaften hinsichtlich Umweltqualitätszielen und/oder Nutzungszielen

Im Rahmen des Verbundprojektes werden von den Sektionen Gewässerforschung, Hydrogeologie, Analytik, Bodenforschung und Umweltmikrobiologie in Mitteldeutschland und der Lausitz folgende Objekte bearbeitet:

##### A. im mitteldeutschen Revier

- **Tagebaukomplex Goitsche** (Bitterfelder Revier)

##### B. im Lausitzer Revier

- **Restloch 111** (Revier Koyne/Plessa)
- Restloch 107, 117 (Revier Koyne/Plessa)
- Restloch B (Revier Schlabendorf-Nord)

#### 5. Arbeitsschwerpunkte

##### *Gewässerchemische und biologische Entwicklung versauerter Bergbaurestseen*

Die Kenntnis der chemischen und biologischen Dynamik unterschiedlich stark versauerter Bergbaurestseen bietet einen Ansatzpunkt zur Abschätzung und Bewertung des natürlichen Entwicklungspotentials dieses Gewässertyps. Dazu ist es notwendig, über einen Zeitraum von mehreren Jahren die wesentlichen physikalischen, chemischen und biologischen Parameter in ihrer zeitlichen und räumlichen Verteilung zu erfassen und in Beziehung zu meteorologischen und hydrologischen Ereignissen zu setzen. Die Ergebnisse stellen eine unverzichtbare Basis für jede Wassergütebewirtschaftung und mögliche Sanierung dar.

##### *Biologische Prozesse in Planktonsystemen*

Die Planktongemeinschaft in geogen versauerten Bergbauseen kann in nährstoffreichen Seen durch auto- und heterotrophe Protozoen mit einer sehr hohen Populationsdynamik geprägt sein. Unbekannt ist, welche chemischen und biologischen Faktoren in welcher Art und Weise

---



die Planktonentwicklung und die Interaktionen, insbesondere während Bloomsituationen, beeinflussen. Zunächst soll am Beispiel des Restsees Niemegk (Tagebaukomplex Goitsche), später auch an anderen Seen, die unter den gegebenen Extrembedingungen (pH-Wert, Lichtklima, Nährstoffverhältnisse, Ionenzusammensetzung) eingeschränkte Planktonzönose intensiv hinsichtlich der sie steuernden Umweltfaktoren untersucht werden. Schwerpunkt wird auf die Untersuchung biologischer und biologisch-physikalischer Prozesse gelegt werden.

#### *Wechselwirkungen zwischen Planktonentwicklung, Sedimentation und Chemismus*

Auch in stark sauren Seen kommt es während der Vegetationsperiode zu kurzzeitigen Planktonmassenentwicklung (Blooms), die i.d.R. aber sehr schnell zusammenbrechen. Während der Zusammenhang zwischen Planktonentwicklung und Sedimentation in hydrogenkarbonatgepufferten Seen gut untersucht ist, ist dies für Fe(III)-SO<sub>4</sub> Seen nicht der Fall. Es wird vermutet, daß auch in diesen stark sauren Seen die Planktonentwicklung zu Veränderungen des Wasserchemismus in der photischen Zone führt. Direkte Änderungen sind Assimilation von Nähr- und Spurenstoffen und die Freisetzung von Stoffwechselprodukten. Indirekte Prozesse sind eine mittelbare Veränderung des Wasserchemismus durch die Induzierung von Eisenausfällung. Die direkten und indirekten Zusammenhänge zwischen Planktonentwicklung, Wasserchemismus und Sedimentation sollen am Beispiel des P-reichen Sees Niemegk (Tagebaukomplex Goitsche) untersucht werden. Dabei soll mit Hilfe von Fallenuntersuchungen die Bruttosedimentation von Eisen, Phosphor und organischem Kohlenstoff im Verlauf eines halben Jahres bis zur Flutung untersucht werden.

#### *Biogeochemische Wechselwirkungen an der Sediment-Wasser-Grenze und an Sedimentationsflocken*

Die Stoffdynamik an der Sediment-Wasser-Grenze und an Sedimentationsflocken kann in Bergbauseen großen Einfluß auf die Festlegung oder Mobilisierung von Elementen und Verbindungen haben. Insbesondere in den noch jungen Restseen des Braunkohlenbergbaus sind diese Vorgänge von zentraler Bedeutung für die Gewässerentwicklung. Mit Hilfe von in-situ-Messungen und Laboranalysen sollen potentiell Neutralisierungspotential, mikrobiell gesteuerte und redoxsensitive Stoffumsätze sowie frühdiagenetische Festlegungen ermittelt und langfristige Entwicklungen abgeschätzt werden.

#### *Biogene Entsäuerung durch mikrobielle Sulfatreduktion*

Für die Neutralisierung bereits bestehender und durch aufgehendes Grundwasser stark versauerter Bergbaurestseen wird ein Sanierungskonzept auf Basis einer anaeroben Sulfatreduktion im Labor- und Pilotmaßstab (Enclosure) entwickelt. Die Arbeiten konzentrieren sich auf die mikrobiellen und biogeochemischen Vorgänge, die im Zuge der reduktiven Prozesse zur Entsäuerung führen. Da in einer zweiten Phase der Untersuchungen das Sanierungskonzept an einem Experimentalgewässer erprobt werden soll (vorgesehen ist das Restloch 111 in der Lausitz), werden die Laborversuche zur Annäherung an reale Bedingungen auch mit Originalmaterial (Wasser, Sediment) durchgeführt.



### *Stoffmobilisation und Neutralisation bei der Fremdflutung des Tagebaukomplexes Goitsche*

Bei der Flutung des Tagebaukomplexes Goitsche kommt es durch Zufluß von Flutungswasser zu einer ständigen, starken Neutralisation mit verstärkter Ausfällung von Eisen. Der hohe Energieeintrag mit dem Flutungswasser führt zumindest teilweise zu einer turbulenten Vermischung der Wasserkörper. Bei der Flutung kommt es zu einer kurzfristigen Freisetzung von Acidität aus dem Sediment in ungeklärtem Ausmaß, für die Erosion und andere Umlagerungsprozesse verantwortlich sind. Dem Ausmaß dieser zeitlich begrenzten Freisetzung kommt wahrscheinlich die wesentliche Bedeutung für die weitere Prognose der Beschaffenheitsentwicklung zu.

Durch eine zeitlich und räumlich hochauflösende Untersuchungen der Wassersäule im entstehenden Goitschensee wird es möglich sein, die Aciditäts-Alkalitätsbilanz im See für jeden Zeitpunkt des Wasserspiegelanstiegs aufzustellen. Bei Erfassung des Volumenstromes und der Alkalität am Einlaufbauwerk ist es möglich, die Freisetzung von Acidität aus dem Sediment als Bilanzglied einzugrenzen. Damit können Schlüsse auf die wirksamen Prozesse der Stoffmobilisation gezogen werden.

### *Nähr- und Schadstoffelimination bei Flutung mit Fremdwasser*

Die Untersuchung wichtiger Stoffumsätze und biologischer Prozesse, die für die Wassergüte von zur Flutung anstehender Bergbauseen von Bedeutung sind, erfolgen am Tagebaukomplex Goitsche. Das Verhalten und der Verbleib von Nähr- und Schadstoffen, die mit dem Flutungswasser (hier Muldewasser) eingetragen werden, werden in Laborversuchen unter definierten Randbedingungen studiert. Detaillierte Analysen der Sediment-Wasser-Wechselwirkungen in den bereits existierenden Restseen ergänzen das Untersuchungsprogramm. Für die Prognose des Langzeitverhaltens von Nähr- und Schadstoffen, die mit dem Flutungswasser eingetragen werden, sind Fragen der Sedimentation, der Bindungsformen im Sediment und deren Stabilität besonders zu betrachten.

### *Kommunikation der Aquifere und Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit*

Die Ableitung von Aussagen zu Schichtungsverhältnissen, Mischungsprozessen, und Stockwerkskommunikationen in den quartären und tertiären Grundwasserleitern und zur Altersstruktur der Wässer erfolgt an den Modellobjekten Tagebaukomplex Goitsche und RL-111. Es sollen der Einfluss mobilisierter und mobilisierbarer Stoffe aus dem Kippensediment und den Bergbauseen auf das Grundwasser im angrenzenden Grundwasserleiter abgeschätzt werden. Dazu werden neben isotope- und hydrochemische Untersuchungen an vorhandenen Grundwassermeßstellen zur Ermittlung der Ausgangsverhältnisse auch spezielle Stoff-Austragsuntersuchungen mit Hilfe von Lysimetern und eines SGM (Sicker- und Grundwassermeßsystem) erfolgen. Durch Anwendung von Umweltisotopen als Indikatoren für sich verändernde Zutritts- und Fließbedingungen von Grundwässern (Liegendwässer, Kippenwässer, Grundwasserneubildung) sind Aussagen zu Schichtungsverhältnissen, Mischungsprozessen, Stockwerkskommunikation und zur Altersstruktur ableitbar.



*Element- und Speziesanalytik*

Ziel ist die Entwicklung einer Methodik zur Charakterisierung anorganischer Verbindungen in Tagebauwässern sowie basierend auf den analytisch-methodischen Arbeiten die Verfolgung der zeitlichen Veränderung der stofflichen Zusammensetzung anhand ausgewählter Komponenten besonders unter dem Aspekt der Flutung von Restlöchern des Braunkohletagebaus. Dazu sind verschiedene Arbeitsschwerpunkte geplant:

Am Beispiel des Restloches Goitsche soll ausgehend von der Charakterisierung typischer Feststofftypen (wie Bitterfelder Glimmersand) mittels RFA eine Methodik erarbeitet werden, mit der das Mobilierungsverhalten ausgewählter Elemente (Al, Fe, Mn, As, SE, S, P) unter verschiedenartigen Leachingregimen analytisch erfaßt werden kann. Dabei soll sowohl die Änderung des Gesamtgehaltes der Analyten als auch die einzelner Spezies verfolgt werden. Die Analytik von Al-Spezies in Tagebauwässern. Basierend auf CE, IC sollen Untersuchungen zur Trennung von  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Al(SO}_4)_3$  sowie deren elementspezifische Detektion erfolgen. Als dritter Schwerpunkt ist die Analytik von ionischen S-Spezies geplant.

*Datierung und Tracerung mit natürlichen Radionukliden*

Untersuchungen zur Altersbestimmung an Tagebau- und Restseesedimenten unter Nutzung der Radionuklide Cäsium-137 und Blei-210 sollen die Anwendbarkeit dieser Methoden zur Klärung der jungen Altersabfolgen erweisen. Im Mittelpunkt stehen dabei methodische Arbeiten zur Qualitätssicherung der gammaspektrometrischen Bestimmungen und Überlegungen zur Interpretation der Daten in den gestörten Gefügen. Für die Untersuchung der Zutritts- und Fließbedingungen von Grundwässern sollen Versuche mit Radon als natürlichem Tracer durchgeführt werden. Dazu sind methodische Entwicklungen zur on-line Messung von Radon in Wasser vorzunehmen und angepaßte Probenahmetechniken unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften des Radon zu entwickeln.

## 6. Betreuung, Unterstützung und Absicherung durch Drittmittelprojekte

GLÄßER & SCHRECK: BMBF-Verbundprojekt: "Luft- und bodengestützte spektrometrische Untersuchungen zur Differenzierung reaktiv veränderter Braunkohlentagebaugebiete in Mitteldeutschland" (1997 - 1998) [HGF-Projekt: GFZ- UFZ]

FRIESE & MAYER: UFZ-Projekt "Isotopengeochemische Untersuchungen zum Stoffhaushalt geogen schwefelsaurer Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers unter besonderer Berücksichtigung geochemisch gesteuerter Sanierungsverfahren" (1996 - 1999)

KLAPPER & PACKROFF: BMBF-Verbundprojekt: "Erarbeitung von Leitbildern und Handlungskonzepten für die verantwortliche Gestaltung und nachhaltige Entwicklung ihrer naturnahen Bereiche (LENAB), Teilprojekt 3: Limnologie und Gewässerchemie geogen-schwefelsaurer Bergbaurestseen und Fließgewässer im Lausitzer Braunkohlerevier" (1995 - 1997/98)

KLAPPER & FRIESE: BMBF-Projekt "Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-Situ Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers" (1996 - 1999)

KLAPPER & SCHULTZE: LMBV-Projekt "Limnologische Untersuchungen an Bergbaurestseen im mitteldeutschen Raum" (1996-1998)

STRAUCH: SMWK-Projekt "<sup>34</sup>S als Indikator für Versauerungsprozesse in Braunkohlebergbaugebieten." (1996 - 1999)

GELLER, FRIESE & WENDT-POTTHOFF: HGF-Strategiefondprojekt " Systemintegrierte Umweltbiotechnologie zur Sanierung von organisch und anorganisch belasteten Grund- und Oberflächenwässern/Teilprojekt 1 In situ-Steuerung von mikrobiellen Schwefelumsetzungen in schwefelsauren Braunkohlentagebaurestseen und deren hydrogeologischem Umfeld" (1998 – 2001)

## 7. Kooperationspartner und Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen

### UFZ-intern:

Sektionen: Analytik, Bodenforschung, Gewässerforschung, Hydrogeologie, Umweltmikrobiologie



extern:

Mit der **BTU Cottbus** (LS für Gewässerschutz) werden seit 1995 gemeinsame Untersuchungen zum chemischen und biologischen Zustand von ausgewählten Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers durchgeführt. An diesen gemeinsamen Arbeiten ist auch das **IGB-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin** beteiligt.

Im Rahmen des vom BMBF-geförderten Projektes „Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-situ Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers“ (1996-1999) werden in Zusammenarbeit mit den Universitäten **FU Berlin** und **TU Dresden** von der **Sektion Gewässerforschung Grundlagen zur Anwendung der mikrobiellen Sulfatreduktion als biogenes Neutralisierungspotential** für die schwefelsauren Bergbaurestseen erarbeitet.

Die Überprüfung dieses Ansatzes soll in einem Großversuch im Rahmen des **HFG-Strategiefondprojektes** "In situ-Steuerung von mikrobiellen Schwefelumsetzungen in schwefelsauren Braunkohlentagebaurestseen und deren hydrogeologischem Umfeld" zusammen mit den Forschungszentren **GBF Braunschweig**, **GKSS Geesthacht**, **FZK Karlsruhe** stattfinden.

Die Arbeiten zu den reduktiven Umsetzungen im Labor und im Freiland werden ergänzt durch Isotopenuntersuchungen des Kohlenstoffs und Schwefels, die zusammen von den **Sektionen Gewässerforschung** und **Hydrogeologie** mit der **Ruhr-Universität Bochum** (LS Isotopen- und Sedimentgeochemie) und dem Department of Physics & Astronomy and Geology & Geophysics an der **Universität von Calgary** Canada durchgeführt werden.

Untersuchungen zur Geochemie und Mineralogie von Sedimenten in den Bergbaurestseen erfolgen in Zusammenarbeit mit den **Universitäten Braunschweig** (Institut für Geowissenschaften) und **Halle** (Institut für geologische Wissenschaften). Mit der **EAWAG-Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwassereinigung und Gewässerschutz an der ETH-Zürich** (Abteilung Biogeochemie) sind gemeinsame Untersuchungen zu Stoffumsetzungen an der Sediment-Wasserkontaktzone in den Bergbaurestseen vorgesehen.

Mit verschiedenen Firmen der Wasserwirtschaft und Umweltuntersuchung werden sich ergänzende Arbeiten zur Wasseranalyse und Modellierung unter dem Dach der **Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft (LMBV)** ausgeführt.

**8. Laufzeit und Meilensteine des UFZ-Verbundprojektes 2.2 "Biologische und chemische Entwicklung von Bergbaurestseen"**

Laufzeit 1998 - 2002

Teilthema 2.2.1: Schwefelsaure Seen/Lausitz

Teilthema 2.2.2: Flutung Goitsche

Meilensteine

- 1998
- Limnologische und chemische Charakterisierung von sauren Bergbaurestseen
  - Ermittlung der hydrogeologischen und isotopenchemischen Ausgangssituation
- 1999
- Biogeochemische Stoffumsätze im Sediment
  - Tendaussage zur limnologischen und mikrobiologischen Entwicklung
  - Aufklärung der Plankton- und Bakteriengemeinschaften
  - Veränderung der Spezieszusammensetzung (Al, S) im Goitschensee
- 2000
- Raten und Bilanzen einer biogenen Neutralisierung (Sulfatreduktion)
  - Geochemische Modellierung der biogenen Neutralisierung
  - Verhalten u. Verbleib von Nähr-/Schadstoffen aus dem Flutungswasser
- 2001
- Experimente zur Neutralisierung in einem Groß-Enclosure
  - Stoffmobilisation und Aciditätsbelastung nach der Flutung
  - Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit nach der Flutung
- 2002
- Empfehlungen zur Neutralisierung von sauren Bergbaurestseen im Hinblick auf Umweltqualitäts- und/oder Nutzungsziele
  - Empfehlungen zur Flutung von Tagebaurestlöchern mit Fremdwasser hinsichtlich Umweltqualitäts- und/oder Nutzungszielen



9. Projektstruktur

1998/1999

<b>VP 2.2 "Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen"</b>			
Leitung: K. Friese			
<b>TP Lausitz</b>		<b>TP Goitsche</b>	
Leitung: K. Friese		Leitung: M. Schultze	
<b>Teilthema</b>	<b>Wiss. Leitung</b>	<b>Teilthema</b>	<b>Wiss. Leitung</b>
TT Limnologie	Friese	TT Limnologie	Schultze
TT Grundwasser	Strauch	TT Grundwasser	Trettin
TT Radionuklide	Freyer	TT Speziesanalytik	Wennrich
TT Mikrobiologie	Wendt-Potthoff	TT Sulfatreduktion	Hard
		TT Ungesättigte Zone	Knappe

VP: Verbundprojekt, TP: Teilprojekt, TT: Teilthema

ab 2000

<b>VP 2.2 "Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen"</b>			
Leitung: M. Schultze			
<b>TP Lausitz</b>		<b>TP Goitsche</b>	
Leitung: K. Wendt-Potthoff		Leitung: M. Schultze	
<b>Teilthema</b>	<b>Wiss. Leitung</b>	<b>Teilthema</b>	<b>Wiss. Leitung</b>
TT Limnologie	Tittel	TT Limnologie	Schultze
TT Grundwasser	Strauch	TT Grundwasser	Trettin
TT Radionuklide	Freyer	TT Speziesanalytik	Wennrich
TT Mikrobiologie	Koschorreck	TT Sulfatreduktion	Hard
		TT Ungesättigte Zone	Knappe

VP: Verbundprojekt, TP: Teilprojekt, TT: Teilthema

## I. Teilprojekt: Schwefelsaure Seen/Lausitz

Kurt Friese

Das Teilprojekt I: Schwefelsaure Seen/Lausitz verfolgt zwei Hauptziele. Zum einen hat es die Aufgabe, den limnologischen (limnophysikalischen, chemischen und biologischen) Zustand (Ist-Zustand) ausgewählter Tagebaurestseen in den Untersuchungsgebieten Schlabendorfer Felder und Koyne/Plessa zu erfassen. Aufgrund der zu erarbeitenden grundlegenden Kenntnisse zur Limnologie sollen die natürlichen Entwicklungspotentiale dieser Gewässer abgeschätzt werden. Daraus ergeben sich Konzepte zur Gestaltung und Sanierung der aquatischen Lebensräume in Abhängigkeit von den angestrebten bzw. anzustrebenden Zielen der Gewässernutzung. Zum anderen soll im Rahmen des Teilprojektes eine ökologisch verträgliche Sanierungstechnologie entwickelt werden, mit der die versauerten Gewässer naturnah und schonend neutralisiert werden können. Die Untersuchungen zu diesem Aspekt konzentrieren sich ganz auf den Restsee 111 im Revier Koyne/Plessa.

Der Hauptteil der international verfügbaren Literatur, die sich allgemein mit der Gewässersauerung befaßt, ist dem Problemkreis der „Versauerung durch atmosphärische Deposition“, oder auch „saurer Regen“ genannt, zuzuordnen. Hier liegt eine Vielzahl von Literatur und Reviews vor, die sich mit der chemischen Zusammensetzung der Weichwasserseen und den Auswirkungen der Versauerung auf die Biologie beschäftigen (z.B. Haines 1981, Steinberg & Wright 1992).

Arbeiten zur Gewässerchemie und Limnologie geogen schwefelsaurer Bergbaurestseen sind dagegen in weit geringerem Umfang vorhanden. Die chemische Zusammensetzung saurer Bergbauwässer wurde in den USA und Kanada meist unter dem Aspekt der Neutralisierung oder Reinigung dieser Wässer untersucht. In Deutschland wurden bisher die Versauerungsmechanismen sowie die Auswirkungen der Pyritverwitterung auf das Grundwasser im Steinkohlenbergbau des Ruhrgebietes und des Rheinischen Braunkohlereviere untersucht. Eine Übersicht zum Chemismus von Tagebaurestseen in der Lausitz findet sich bei Pietsch (1979). Dieser Arbeit liegen aber eher stichprobenartige Wasseranalysen zugrunde und können daher keinen Aufschluß über mögliche saisonale Einflüsse geben.

Die von der Sektion Gewässerforschung im Zeitraum von 1995 bis 1998 regelmäßig limnologisch untersuchten Gewässer sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Seen liegen in den Untersuchungsgebieten Schlabendorf/Seese und Koyne/Grünwalde/Plessa.

---



Tab. 1: Zusammenstellung von Kenndaten der untersuchten Restseen (aus Wiedemann 1994, Braunkohlenauswurf des Landes Brandenburg 1994, 1996 und eigenen Ergebnissen\*)

Restsee	RS 107	RS 108	RS 111	RS 117	RS B	RS F
Tagebau	Tagebau Agnes	Tagebau Agnes	Tagebau Plessa	Tagebau Plessa-Lauch	Schlabendorf-Nord	Schlabendorf-Nord
Tagebaubetrieb bzw. Entstehung der Restlöcher	1897-1928	1897-1928	1929-1958	1956-1966	1963/64	1974-77
Wasserstand mNN	+ 92,3	+92,3	+94,1	+92,3	+55,0 <sup>+</sup>	>+54,0 <sup>+</sup>
Größe (ha)	12,2	6,0	10,7*	95	ca. 10*	ca. 120 ha
Volumen (Mio m <sup>3</sup> )	0,23	0,19	0,5*	-	-	-
maximale Tiefe (m)	4,0*	3,5	10,2*	14*	10*	10*
mittlere Tiefe (m)	1,9	3,1	4,6*	11	ca. 5-6*	-
pH (Median)	2,31	2,95	2,61	2,97	8,00	2,82 (Nord) 2,78 (Süd)

+ angestrebter Wasserstand

Einige chemische und mikrobiologische Untersuchungen konzentrierten sich auf RS 111. Da die Morphologie eines Gewässers die seeinternen Prozesse beeinflussen kann, wurde 1996 eine Vermessung mittels DGPS und hydrografischem Echolot durchgeführt. Die Daten wurden mit der GIS-Applikation ARC/INFO ausgewertet (Büttner et al. 1998, Büttner et al. dieser Band b). Aus den Daten lassen sich morphometrische Parameter berechnen, die z.T. Eingang in Tabelle 1 gefunden haben. Die Vermessungsdaten dienten auch als Basis für eine flächendeckende Beprobung der obersten Sedimentschichten (Büttner et al. 1998, Büttner et al. dieser Band a).

## Literatur

- 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 (3-4) 231-247.
- Büttner O, Becker A, Kellner S, Kuehn B, Wendt-Potthoff K, Zachmann DW, Friese K (dieser Band) a: Geostatistische Analyse der Oberflächensedimente des Restlochs 111. In: Friese K. (Hrsg.) UFZ-Verbundprojekt 2.2 Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen – Bestandsaufnahmen, Methoden und Entwicklungen, Statusbericht 1997/98, XX-XX, UFZ-Bericht 01/2000.
- Büttner O, Kuehn B, Rahn K (dieser Band) b: GIS-gestützte Auswertung von Vermessungsdaten am Beispiel der Tiefenvermessung des Restlochs 111. In: Friese K. (Hrsg.) UFZ-Verbundprojekt 2.2 Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen – Bestandsaufnahmen, Methoden und Entwicklungen, Statusbericht 1997/98, XX-XX, UFZ-Bericht 01/2000.
- Pietsch W (1979): Zur hydrochemischen Situation der Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlen-Reviers, *Arch. Naturschutz u. Landschaftsforsch.* 19, 97-115.

## **I.1 Allgemeine Charakterisierung von Tagebaurestseen der Lausitz**

### **I.1.1 Wasserkörper**

#### **I.1.1.1 Chemische Zusammensetzung der Wasserkörper von Restloch 111 und anderer Restseen des Lausitzer Braunkohlenreviers**

Kurt Friese, Peter Herzprung, Gabriele Packroff

#### **Einleitung**

Ausgesuchte Restseen im Lausitzer Braunkohlenrevier werden von der Sektion Gewässerforschung seit 1995 zunächst im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens "Erarbeitung von Leitbildern und Handlungskonzepten für die verantwortliche Gestaltung und nachhaltige Entwicklung ihrer naturnahen Bereiche (LENAB), Teilprojekt 3: Limnologie und Gewässerchemie geogen-schwefelsaurer Bergbaurestseen und Fließgewässer im Lausitzer Braunkohlerevier" und seit 1996 zusätzlich im BMBF-Projekt "Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-Situ Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers" sowie im Rahmen des UFZ-Verbundprojektes 2.2 "Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen" limnologisch untersucht. Dabei wurden und werden regelmäßig (meist monatlich) chemische, limnophysikalische und weniger häufig mikrobiologische Daten vom Wasserkörper und in unregelmäßigen Abständen auch vom Seesediment (s. Kap. I.1.2) erhoben. Sie sind für den Zeitraum 1995-1997 ausführlich im Abschlußbericht zum 'LENAB-Vorhaben' (Verbundprojektleiter Prof. Wiegleb, BTUCottbus) und bei Wiegleb et al. (2000) dargestellt. Im wesentlichen hat sich die chemische Zusammensetzung der Wasserkörper der beprobten Seen im Untersuchungszeitraum nicht verändert. Änderungen treten nur während der sommerlichen Stagnationsphasen und bei Eisbeckungen auf, wenn es zu einer Temperaturschichtung im Wasserkörper kommt (s. Herzprung et al. 1998). In diesen Zeiträumen kann es zu einer mikrobiell verursachten Sauerstoffzehrung im Hypolimnion kommen, wodurch reduktive Lösungen von Eisen- und Mangan(oxo)hydroxiden am Seegrund und eine damit verbundene Konzentrationserhöhung dieser Elemente im Hypolimnion möglich werden.



## **Material und Methoden**

### Probenahmen

Probenahmen für die wasserchemischen Analysen erfolgten nahezu monatlich über die gesamte Projektlaufzeit. Das Probenahmedesign und die Messparameter für alle Untersuchungen wurde ständig optimiert und dem Projektfortschritt angepaßt. So wurden z.B. Vertikalprofile in 1m-Schritten eingeführt, nachdem aufgrund von Schichtungsvorgängen Gradienten verschiedener Parameter festgestellt wurden.

Einige Untersuchungen und bestimmte Fragestellungen wurden in Form Diplom- oder Praktikumsarbeiten bearbeitet, deren Ergebnisse zusammenfassend in diesem Bericht berücksichtigt sind.

### Chemisch-analytische Methoden

Die wasserchemischen Analysen wurden nach anerkannten und modernen Methoden durchgeführt (DIN/DEV-1991), wobei für verschiedene Analysenparameter Anpassungen an die extreme Matrix der Proben vorgenommen werden mußten. Eine Übersicht bietet Tab. 1. Soweit möglich wurde auf instrumentelle Multiparameterverfahren zurückgegriffen (z.B. SFA, ICP-OES, ICP-MS). Wegen der äußerst geringen DOC-Gehalte insbesondere in den pyritversauerten Seen konnten die bisher eingesetzten Bestimmungsmethoden nicht zur Aufklärung der Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe beitragen. Es wurden Einzelstoffuntersuchungen für die Substanzklasse der Phenole und der schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Die Analysen führten zu keinem positivem Befund. UV-Spektren konnten in den pyritversauerten Seen nicht zu einer Beurteilung der Huminstoffgehalte herangezogen werden, da die zum Teil hohen Eisen (III) - Gehalte einen weiten Bereich der vermessenen spektralen Bereiche durch Lichtabsorption überdecken.

## **Ergebnisse**

### Acidität

Die untersuchten Seen zeigten deutliche Unterschiede in ihrer Acidität. Beim neutralen Restsee B war der  $K_{B8,2}$ -Wert mit 0,02 - 0,2 mmol/l vernachlässigbar klein gegenüber den pyritversauerten Seen. Diese wiesen entsprechend hohe  $K_{B8,2}$ -Werte auf, die mit dem Gehalt an zweiwertigem und dreiwertigem Eisen und in zweiter Linie mit dem Gehalt an Aluminium korrelierten. RS 107 wies mit einem  $K_{B8,2}$ -Wert von 35 bis 55 mmol/l die höchste Acidität auf, gefolgt von RS 111 (15 - 25 mmol/l), RS F Mitte (10 - 12 mmol/l), RS F Süd (5 - 6

mmol/l) und RS 117 (2,5 - 3 mmol/l). In dem neutralen Restsee B wurden aufgrund des Hydrogencarbonatgehaltes  $K_{S4,3}$  - Werte von 1,8 - 2,5 mmol/l ermittelt.

Tab. 1: Methoden zur chemischen Analyse der Wasser-, Sediment- und Porenwasserproben.

Parameter	Methode	B [mmol/l]	Literatur
Chlorid	Potentiometrische Titration		DIN 38405-D 1-2
Sulfat	Anionenchromatographie	-	EN ISO 10304-1
Calcium, Magnesium, Aluminium, Mangan Eisen	ICP-OES (inductive coupled plasma-optical emission spectrometry)	- 0,0018 0,0002 0,0002	DIN 38406 Teil 22
Kupfer Nickel Zink	ICP-MS (inductive coupled plasma-mass spectrometry)	0,00003 0,00034 0,00015	-
Cadmium Chrom Blei	GF-AAS (graphite furnace-atomic absorption spectrometry)	0,000002 0,00004 0,00001	DIN 38406 Teil
Natrium Kalium	Kationenchromatographie (Eluent: Weinsäure/Pyridin-2,6-dicarbonensäure)	0,2 0,025	-
Photometrie-SFA: Segmented flow Analyse. Alle Methoden stammen aus der Applikationsschrift "The SAN <sup>plus</sup> Segmented Flow Analyser" (Skalar, Niederlande).			
Nitrat	Photometrie-SFA	0,0005	Skalar 461-000
Nitrit	Photometrie-SFA	0,0002	Skalar 467-000 nach EN 26777
Ammonium	Photometrie-SFA	0,0015	DIN 38406 Teil 23
Gesamt-N	Aufschluß mit Peroxodisulfat, photometrische Best. als Nitrat	-	F. Koroleff, Int. Counc. Explor. Sea (ICES) Pap. C. M. 1969
Phosphat (SRP)	Photometrie-SFA	0,00006	Skalar 503-000 nach EN 1189
Gesamt-P	Aufschluß nach DIN + Photometrie-SFA	0,0002	Aufschluß nach EN 1189
Silizium	Photometrie-SFA	-	Skalar 563-000
Eisen II	Photometrie-SFA o-Phenanthrolin	-	Skalar 408-000
Eisen III	Photometrie-SFA Thiocyanat	-	Skalar 413-000
TOC	Hochtemperaturverbrennung, IR-Spektrometrie	0,05	DIN 38409 Teil 3
TIC	IR-Spektrometrie	0,06	-
KS4,3 / KB8,2	Potentiometrische Titration	-	DIN 38409-H7

B: für die Untersuchungen relevante Bestimmungsgrenze



Hauptinhaltsstoffe (> 0,1 mmol/l)

Eine Übersicht der Konzentrationen der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe und Nährstoffe ist in Tab. 2 gegeben.

Tab. 2: Medianwerte verschiedener Wasserinhaltsstoffe an der Wasseroberfläche (mmol/l)

Parameter	RL B	RL 117	RL 111	RL 107	RL F Süd	RL F Mitte
<b>Hauptinhaltsstoffe</b>						
Sulfat	4,59	4,47	13,65	27,92	13,7	14,9
Chlorid	0,56	0,39	0,24	0,11	1,24	1,59
Hydrogencarbonat	1,79	<<	<<	<<	<<	<<
Calcium	4,2	2,63	5,65	8,91	9,51	8,13
Magnesium	0,81	0,62	1,19	1,83	2,64	2,83
Natrium *	0,5	< 0,4	< 0,4	< 0,2	0,6	0,8
Kalium *	0,13	0,13	0,1	< 0,025	0,13	0,2
Silizium	0,027	0,38	0,61	0,66	0,6	0,81
Aluminium	-	0,071	1,41	1,91	0,48	0,64
Eisen	-	0,36	2,79	9,84	0,57	1,88
Mangan	-	0,021	0,055	0,2	0,086	0,095
<b>Nährstoffe</b>						
Ammonium	-	0,11	0,2	0,43	0,1	0,16
Nitrat	-	0,0076	0,023	0,014	0,01	0,0093
SRP	0,00006	0,00006	0,00023	0,00069	0,00013	0,00023
TP	0,00029	0,00026	0,00035	0,00074	0,0004	0,0015

\* Wegen methodischer Schwierigkeiten nur ungefähre Angaben

Der neutrale Restsee B war dominiert durch die Hauptinhaltsstoffe in der Reihenfolge Sulfat, Calcium, Hydrogencarbonat, Magnesium, Chlorid, Natrium, Kalium.

Ganz anders gestaltete sich die Zusammensetzung der Hauptinhaltsstoffe in den pyritversauerten Restseen F, 111, 117, 107. Die Ionen mit der höchsten Konzentration waren wie bei dem neutralen Restsee B Sulfat und Calcium. Jedoch zählten hier zusätzlich Eisen, Wasserstoffionen, Aluminium und Silizium zu den Hauptinhaltsstoffen. Auch die Konzentrationen von Ammonium und Mangan lagen in Größenordnungen, in denen diese Ionen schon teilweise zu den Hauptinhaltsstoffen gezählt werden konnten. Aluminium,

Mangan und Eisen waren in Restsee B zu den Spurenelementen zu rechnen. Die Gehalte von Chlorid, Natrium und Kalium waren in den Restseen B, 117, 111 und 107 im Vergleich zu den Gehalten von Sulfat, Calcium und Magnesium gering. RS 111 und 107 konnten als außergewöhnlich Chlorid- und Natriumarm bezeichnet werden. Hydrogencarbonat war wegen des niedrigen pH-Wertes in den pyritversauerten Seen nicht existent. Der anorganisch gebundene Kohlenstoff lag hier als gelöstes Kohlendioxid vor.

In den Restseen B, 117, 111 und 107 traten in saisonaler Abhängigkeit vertikale Konzentrationsunterschiede von Hauptinhaltsstoffen auf. Diese korrelierten mit den in Kap. I.1.1.3 beschriebenen Leitfähigkeitsgradienten. In RS 111 (Ende 1995 - 1997) (Abb. 1) und 107 (1996) (Abb. 2) waren diese Gradienten (Abb. 3) besonders stark ausgeprägt. Anhand der saisonalen und vertikalen Entwicklungen wurde ersichtlich, daß in RS 107 und RS 111 Konzentrationsänderungen von Mangan, Ammonium und Silizium mit denen anderer Hauptinhaltsstoffe wie Sulfat und Calcium korrelieren. In RS B wurden hingegen große vertikale und saisonale Konzentrationsunterschiede für Mangan, Eisen und Silizium beobachtet, die nicht mit Änderungen der Leitfähigkeit korrelieren. Für Mangan und Eisen waren hier Redoxänderungen ausschlaggebend, während Silizium die bekannte Beziehung zum Aufbau einer sommerlichen Kieselalgenpopulation aufwies.

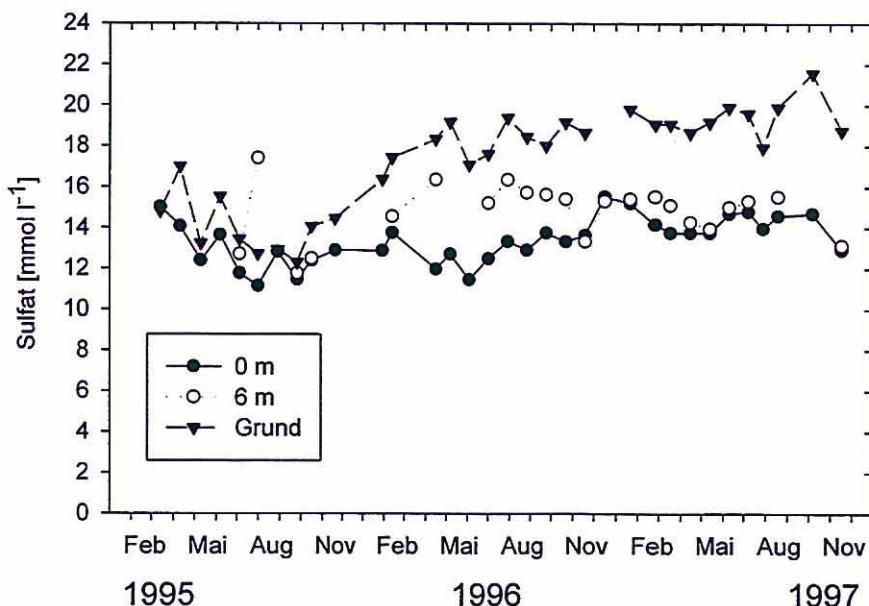


Abb. 1: Jahresgang der Sulfatkonzentration in RS 111 an der Oberfläche, in 6 m Tiefe und über Grund.



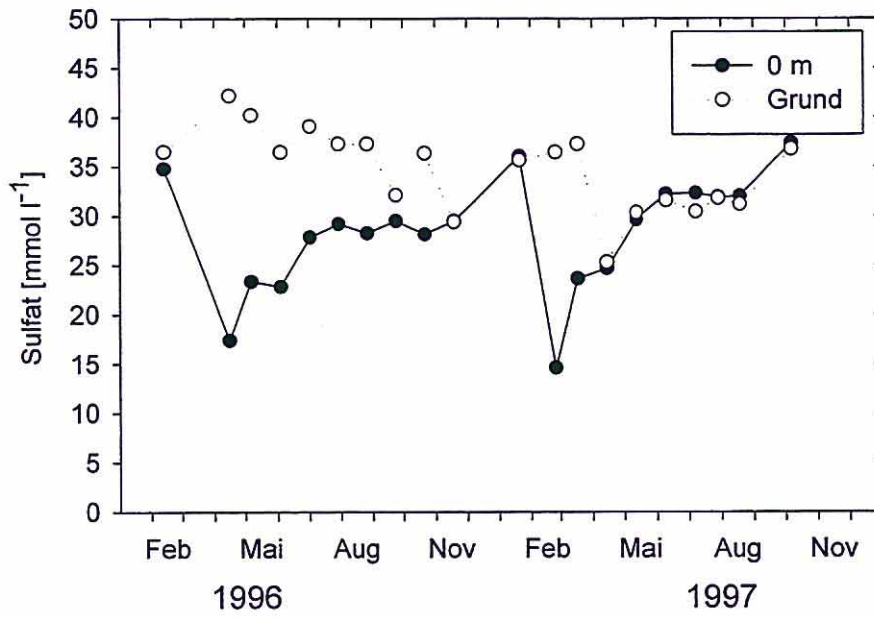


Abb. 2: Jahrgang der Sulfatkonzentration in RS 107 an der Oberfläche und über Grund.

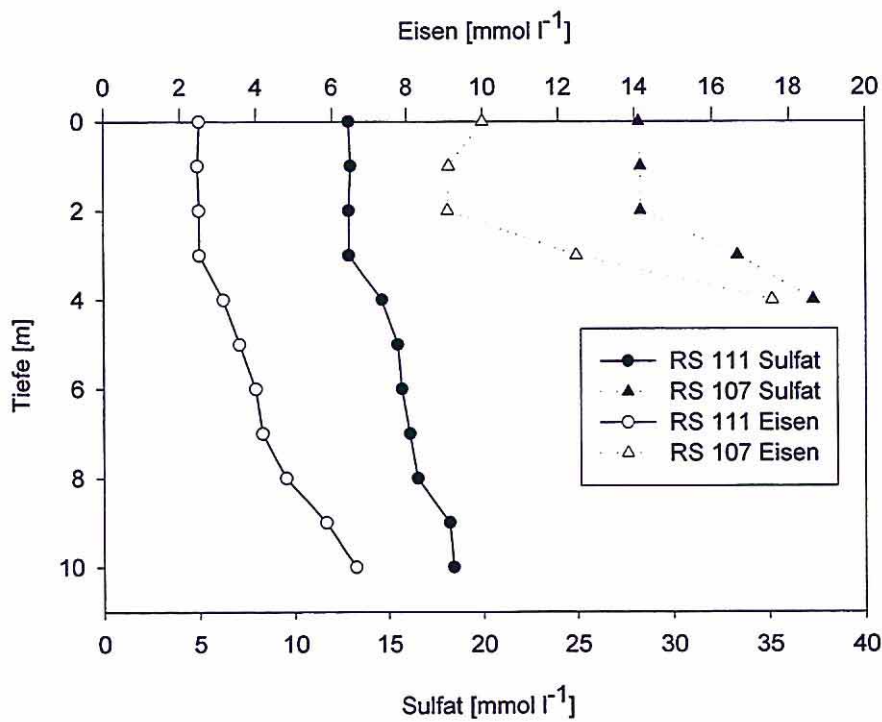


Abb. 3: Vertikale Verteilung der Konzentrationen von Sulfat und Eisen in RS 111 und RS 107 im Sommer 1996.

### Nährstoffe

Die Konzentrationen des anorganisch gebundenen Stickstoffs lagen in Restsee B in der Regel unter der Bestimmungsgrenze für Ammonium ( $< 0,0015 \text{ mmol/l}$ ) und Nitrat ( $< 0,0004 \text{ mmol/l}$ ). Lediglich im Spätsommer konnten unter anoxischen Bedingungen über dem Grund Ammoniumkonzentrationen bis maximal  $0,02 \text{ mmol/l}$  detektiert werden. Die Nitritkonzentrationen lagen im allgemeinen (in allen untersuchten Seen) an der Bestimmungsgrenze von  $0,0001 \text{ mmol/l}$ . Aus den Messungen für Gesamtstickstoff ( $0,02 \text{ mmol/l} - 0,05 \text{ mmol/l}$ ) ging hervor, daß der Stickstoff in RS B hauptsächlich in organisch gebundener Form vorlag. Die Konzentration von SRP lag in der Regel unter  $0,0002 \text{ mmol/l}$ , von TP in der Regel unter  $0,0003 \text{ mmol/l}$ . Die Konzentration des TIC (Hydrogencarbonat) lag zwischen  $1,7 \text{ mmol/l}$  und  $2 \text{ mmol/l}$  und die des DOC zwischen  $0,3 \text{ mmol/l}$  und  $0,5 \text{ mmol/l}$ . Die Konzentration des gelösten Siliziums lag in dem neutralen Restsee B mit  $0,018 \text{ mmol/l}$  bis  $0,055 \text{ mmol/l}$  eine Größenordnung unter der Si-Konzentration der pyritversauerten Seen. Die pyritversauerten Seen waren durch einen relativ hohen Ammoniumgehalt gekennzeichnet. Das Verhältnis von Ammonium- zu Nitratstickstoff war hier durchwegs in der Größenordnung von 10:1. Die Messungen für Gesamtstickstoff in den sauren Seen haben ergeben, daß der Anteil des organisch gebundenen Stickstoffs im Vergleich zum Ammoniumstickstoff in der Regel sehr klein war. Direkte Messungen ergaben für den partikulär gebundenen Stickstoff (organisch) eine sehr niedrige Konzentration im Bereich von  $0,004 \text{ mmol/l}$  für RS 111, 117, 107 und B.

Die Gehalte von SRP und TP lagen in RS 117 ähnlich niedrig wie in RS B. RS 111 wies mit  $0,00015 \text{ mmol/l} - 0,0005 \text{ mmol/l}$  für SRP und TP deutlich höhere Gehalte auf. In RS 107 wurden durchwegs zwischen  $0,0005 \text{ mmol/l}$  und  $0,001 \text{ mmol/l}$  SRP und TP gefunden. Die relative Differenz (prozentual) zwischen TP und SRP war in RS 107 am niedrigsten, in RS 111 jeweils niedriger als in RS 117 und RS B, d.h. Phosphor liegt überwiegend in der gelösten Phase und damit in biologisch verfügbarer Form vor. Messungen zur Bestimmung des partikulär gebundenen Phosphors (RS B, 111, 107) konnten im allgemeinen bestätigen, daß der Differenzbetrag zwischen TP und SRP in der Größenordnung von  $0,00005 \text{ mmol/l} - 0,00015 \text{ mmol/l}$  lag. Die Gehalte von TIC und DOC waren in den sauren Seen außerordentlich niedrig ( $< 0,1 \text{ mmol/l}$ ), insbesondere in den oberflächennahen Bereichen. Die Konzentration des partikulär organisch gebundenen Kohlenstoffs lag mit  $0,015 \text{ mmol/l} - 0,04 \text{ mmol/l}$  in den Restseen B, 111, 117, 107 jeweils in relativ niedrigen Größenordnungen.

In RS 111 und RS 107 war die vertikale und saisonale Entwicklung der Ammoniumkonzentration weitestgehend mit den anderen Hauptinhaltsstoffen korreliert. In



RS 111 lag die Ammoniumkonzentration über dem Grund seit Mitte 1995 immer höher als an der Oberfläche. Die Nitratkonzentrationen nahmen zu Zeiten thermischer Schichtung in allen Seen grundsätzlich - analog zum Sauerstoffgehalt - zum Grund hin ab. Am Beispiel des saisonalen Konzentrationsverlaufs (Abb. 4) in RS 107 läßt sich der Unterschied der saisonalen Entwicklung von 1996 und 1997 zeigen. 1996 war der Konzentrationsgradient über Monate hinweg sehr stark ausgeprägt, 1997 traten hier nur kurzzeitig kleine Konzentrationsunterschiede auf.

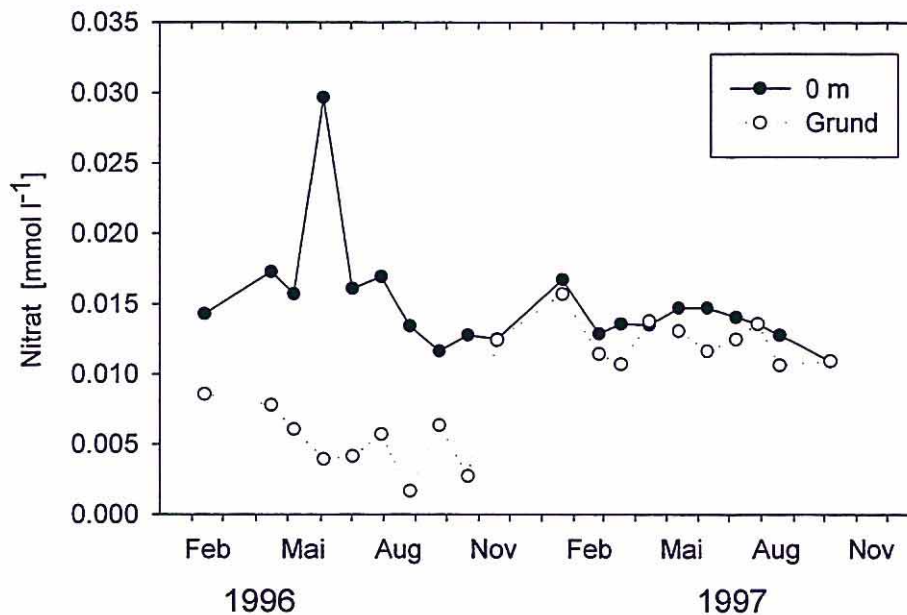


Abb. 4: Jahresgang der Nitratkonzentration in RS 107 an der Oberfläche und über Grund.

In RS 117 nahm die Konzentration von Ammonium während der Sommermonate zum Grund hin deutlich zu. Hier gab es keine signifikante Korrelation zu den Hauptinhaltsstoffen Calcium und Sulfat. Abb. 5 zeigt eine typische Situation im Sommer 1996 in RS 117 mit zum Grund zunehmender Ammonium- und abnehmender Nitratkonzentration. In RS 111 und 107 wurden während der Stratifizierung Konzentrationsgradienten von SRP beobachtet. Der relative (prozentuale) Konzentrationsanstieg lag deutlich höher als bei Ammonium und den Hauptinhaltsstoffen Sulfat und Calcium.

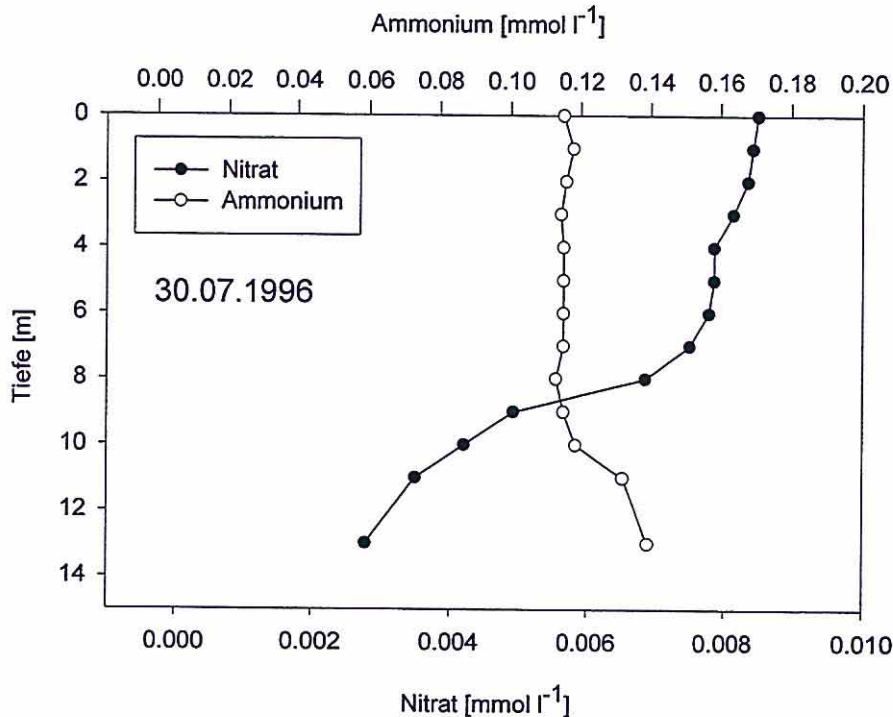


Abb. 5: Vertikale Verteilung der Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen in RS 117 im Sommer 1996.

### Zusammenfassung

Nachgewiesene vertikale Konzentrationsgradienten und saisonale Konzentrationschwankungen von Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium und Sulfat bestätigten die Ergebnisse aus der vertikalen und saisonalen Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit. Größere vertikale Konzentrationsunterschiede waren gleichbedeutend mit einer chemischen Schichtung. Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse wurde deutlich, daß die chemische Schichtung durch die Verteilung folgender Inhaltstoffe charakterisiert war: Calcium, Magnesium, Sulfat, Hydrogencarbonat (RS B); Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Silizium, Mangan, Zink, Ammonium, Sulfat (RS 111, RS 107) (Schimmele & Herzsprung 1999). Konzentrationsunterschiede dieser Inhaltstoffe beruhten offensichtlich hauptsächlich auf dem Wechselspiel zwischen Stratifikations- und Verdünnungsprozessen (beispielsweise hervorgerufen durch eine längere Periode mit Eisbedeckung) (Schimmele 1999). Konzentrationsunterschiede für das gelöste Gesamteisen basierten nur zu einem Teil auf diesem Effekt. Hier schienen noch andere Prozesse die saisonalen und vertikalen Verteilungen mit zu beeinflussen. Durch mikrobielle Redoxprozesse diffundierte zweiwertiges Eisen in das Hypolimnion und führte besonders dann zu einem bedeutenden Konzentrationsanstieg, wenn eine chemische Schichtung vorlag. Der Konzentrationsgradient



für Gesamteisen war dann, relativ gesehen signifikant größer als für die anderen Hauptinhaltsstoffe. Offensichtlich spielten mikrobielle Redoxprozesse beim Mangan im Vergleich zum Eisen quantitativ keine große Rolle. Nur im RS B wurde eine reduktive Rücklösung von Mangan unter anoxischen Bedingungen im Spätsommer im Gegensatz zu RS 111, 107 und 117 deutlich sichtbar. Aus der vertikalen und saisonalen Verteilung von Ammonium konnten in RS 111 und RS 107 keine quantitativ bedeutenden Zersetzungsprozesse aus organischer Materie abgeleitet werden. In RS 117 und RS B hingegen konnten solche Prozesse aufgrund der vertikalen Verteilung von Ammonium (Zunahme zum Grund, s. Abb. 5) mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Die Existenz des relativ hohen Ammoniumgehaltes in RS 111, 117 und 107 unter oxischen Bedingungen ließ auf eine Behinderung der Nitrifikation schließen. Bei niedrigen pH-Werten ist das Wachstum von der für die Nitrifikation verantwortlichen Bakterien *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* gehemmt (Kennedy 1992). Daher werden pyritversauerte Seen immer durch einen relativ hohen Ammoniumgehalt charakterisiert sein. Die Eliminierung von Nitrat unter anoxischen Bedingungen schien gegenüber der Nitrifizierung von Ammonium unter oxischen Verhältnissen in allen pyritversauerten Seen zu funktionieren. Eine Abnahme der Nitratkonzentration in Korrelation zu einer zum Sediment hin abnehmenden Sauerstoffkonzentration konnte in RS 117, 111 und 107 verifiziert werden. Es ist davon auszugehen, daß Phosphat durch reduktive Rücklösung aus dem Sediment in das Hypolimnion diffundierte, da die relative Konzentrationserhöhung über dem Grund deutlich höher lag als für andere Hauptinhaltsstoffe (RS 107 und RS 111).

In den pyritversauerten Restseen war unter den Bedingungen der Stratifikation jeweils eine deutliche Anreicherung von TIC und DOC im Hypolimnion zu beobachten. Diese Effekte waren mit großer Wahrscheinlichkeit mikrobiellen Zersetzungsprozessen von organischer Materie zuzuordnen. In RS B war wegen des größeren Gesamtgehaltes an Kohlenstoffverbindungen diese Interpretation qualitativ sehr viel weniger eindeutig als in den pyritversauerten Seen.

Der geringe Gehalt von TIC im Epilimnion pyritversauerter Seen war darauf zurückzuführen, daß TIC bei pH-Werten  $< 3$  ausschließlich als Kohlendioxid vorlag und die Gleichgewichtskonzentration (Verteilung Wasser / Atmosphäre) deutlich unter 0,05 mmol/l im Restsee lag. Eine Erklärung für die niedrigen DOC - Konzentrationen im Epilimnion pyritversauerter Seen ist wesentlich komplexer. Die Konzentration von DOC an der Wasseroberfläche war während der Sommermonate jeweils besonders niedrig und stand in direktem Zusammenhang mit dem Auftreten von erhöhten Konzentrationen von

---



zweiwertigem Eisen zu dieser Jahreszeit. Eisen (II) wird bekanntermaßen in sauren Weichwasserseen (Collienne 1983, Sulzberger et al. 1990) unter der Einwirkung von Sonnenlicht photolytisch aus partikulären und gelösten Eisen (III) - Verbindungen erzeugt. Die Photolyse verläuft entweder unter Elektronenübertragung von komplex gebundenen organischen Liganden zum Eisen (III) unter Abspaltung von Kohlendioxid (Voelker-Bartschat 1994, Sulzberger & Laubscher 1995) oder durch direkte Spaltung von Eisen (III) Aquokomplexen zu Eisen (II) und Hydroxylradikalen (Mc Knight et al. 1988, Helz et al. 1994, Pignatello 1992). Die Reduktion von Eisen (III) zu Eisen (II) führte im ersten Fall direkt zu einer Oxidation des DOC, im zweiten Fall indirekt zu einem oxidativen Angriff von Hydroxylradikalen auf den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (Zepp 1992, Chen & Pignatello 1997). Mit Hilfe von Proben aus RS 111 und aus einem anderen pyritversauerten See aus dem mitteldeutschen Braunkohlerevier mit einem höheren DOC-Gehalt konnte in direkten Experimenten der in der Literatur beschriebene Vorgang der Photoreduktion bestätigt werden (Herzprung et al. 1998, Herzprung und Friese, dieser Band).

### Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse wurden dank der finanziellen Unterstützung durch die LMBV und das BMBF ermöglicht (Fkz. 0339684).

### Literatur

- Chen, R., Pignatello, J. 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2399-2406.
- Collienne, R. H. 1983. Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 28: 83-100.
- DEV-Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung 1991. FG Wasserchemie der GDCh, Normenausschuß Wasserwesen, DIN Deutsches Institut für Normung Hrsg. 25 Lfg. VCH, Weinheim
- Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G. 1994. *Aquatic and surface photochemistry*. Lewis Publishers Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press.
- Herzprung, P., Friese, K., Packroff, G., Schimmele, M., Wendt-Potthoff, K., Winkler, M.: Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 26, 253-262 (1998)
- Kennedy, I.R. 1992. *Biochemistry of nitrogen utilization. Acid soil and acid rain*. Research Studies Press LTD. Taunton, Somerset, England.
- McKnight, D. M., Kimball, B. A., Bencala, K. E. 1988. Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* 240: 637-640.
- Pignatello, J. 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26: 944-951.

- Schimmele M. 1999. Ausbildung von Meromixien durch physikalische und chemische Einflüsse am Beispiel von Bergbaurestseen. DGL-Tagungsbericht (Klagenfurt) 1998, 234-238.
- Schimmele M., Herzsprung P. 1999. Limnology of sulfur-acidic lignite mining lakes. I. Physical properties: Influence of dissolved substances on electrical conductivity and density. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 27: 1-5.
- Sulzberger, B. et al. 1990. Biogeochemistry of iron in an acidic lake. *Aquatic Sci.* 52: 56-74.
- Sulzberger, B., Laubscher, H. U. 1995. Reactivity of various types of iron IIIhydroxides towards light-induced dissolution. *Mar. Chem.* 50: 103-115.
- Voelker-Bartschat, B. M. 1994. Iron redox cycling in surface water: effects of humic substances and light. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Wiegleb, G., Bröring, U., Mrzljak, J. & Schulz, F. (Hrsg.) 2000. Naturschutz in Bergbaufolgelandschaften. Landschaftsanalyse und Leitbildentwicklung. Physika-Verlag, Heidelberg, 381 S.
- Zepp, R. G. 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions pH 3-8 of iron II with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 26: 313-319.



### **I.1.1.2 Die Planktonbesiedlung unterschiedlich versauerter Tagebauseen in der Lausitz unter besonderer Berücksichtigung der Protozoen**

Gabriele Packroff

#### **Einleitung**

In der Bergbaufolgelandschaft bilden Gewässer den Landschaftsteil mit dem größten Flächenzuwachs (Möhlenbruch & Schölmerich 1992). In den Revieren der Niederlausitz wird die Versauerung als das größte, die Wasserqualität beeinflussende Umweltproblem angesehen. Die sauren Seen stellen einen besonderen Gewässertypus dar, der aufgrund des Chemismus spezifische limnische Eigenschaften aufweist. Diese wirken sich auf Stoffumsetzungen und Besiedlungsmuster der Gewässer aus (Packroff et al., 2000). Im vorliegenden Beitrag werden einige Ergebnisse zur Plankton-Besiedlung von unterschiedlich stark versauerten Tagebauseen zusammengefaßt. Die Untersuchungen dazu wurden überwiegend im Rahmen des vom BMBF und der LMBV kofinanzierten Forschungsprojektes LENAB (BMBF-Fkz. 0339684) gewonnen.

#### **Material und Methoden**

Die Untersuchungen wurden 1995-1997 an vier unterschiedlich versauerten Tagebauseen durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf den Alttagebauen im Revier Plessa-Lauch, insbesondere dem Restsee 111. Der neutrale Restsee B (Stöbritzer See, Revier Schlabendorf-Nord) wurde als Vergleichsgewässer in die Studien integriert. Er entsprach in seiner Ausprägung weitgehend einem natürlich entstandenen, mesotrophen See. Eine kurze Charakterisierung der chemischen Eigenschaften der Gewässer findet sich in dem Beitrag von Friese et al. (dieser Band). Die Beprobung der Wassersäule wurde mit einem Wasserschöpfer in Form integrierender Mischproben durchgeführt. Bei Auftreten einer thermischen oder chemischen Schichtung wurden die jeweiligen Wasserschichten getrennt beprobt. In einigen Fällen wurden auch Vertikalprofile durchgeführt, deren Auflösung 1m betrug.

Die Planktonproben wurden nach Standardmethoden fixiert und ausgewertet (Auszählung in Sedimentationskammern mit einem inversen Mikroskop).

Die Untersuchungen zum Phyto- und Metazooplankton wurden vom Lehrstuhl Gewässerschutz der BTU Cottbus durchgeführt, die Ergebnisse werden hier summarisch dargestellt.



## Ergebnisse

### Restseen 107 und 111

Die Hauptkomponente des Protozoenplanktons bildeten Heliozoen (cf. *Actinophrys sol*). Sie erreichten in beiden Seen im Sommer hohe Zelldichten und Biomassen (Abbildung 1). Die maximalen Zelldichten wurden im Restsee 107 mit 26.000 Zellen/l erreicht, im Restsee 111 etwas geringer mit 15.000 Zellen/l. Die entsprechenden Biomassen waren 1130  $\mu\text{g/l}$  und 500  $\mu\text{g/l}$ . Ciliaten wurden nur sehr selten im Plankton gefunden. Sporadisch traten einige peritriche Ciliaten auf, allerdings in sehr geringen Zellzahlen.

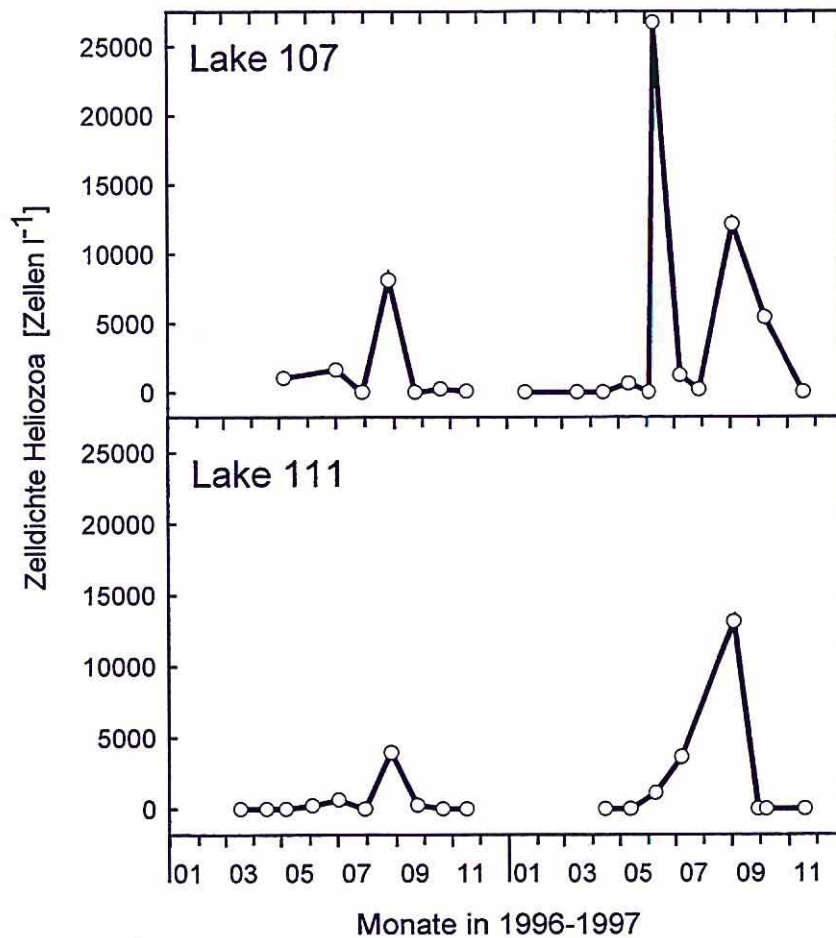


Abbildung 1: Zelldichten der Heliozoen in den Restseen 107 und 111. Mischproben aus 0–3 m bzw. 0–5 m Tiefe (Packroff, acc., verändert).

Das artenarme Phytoplankton der sauren Restseen 107 und 111 wurde durch Chrysophyceen und Chlorophyceen geprägt (Wollmann et al., 2000, Tabelle 1). Die Rotatoriengemeinschaft bestand aus drei Pionierarten (Deneke 1997, Wollmann et al., 2000, Tabelle 2). Eine Besonderheit der sauren Restseen stellte die relativ artenreiche Besiedlung durch Corixiden dar. Acht Arten konnten im Restsee 111 nachgewiesen werden, die meisten Arten und

Individuen wurden allerdings im Litoral angetroffen. Im Restsee 107 wurden nur Einzelexemplare von *Sigara nigrolineata* gefunden (Wollmann 1998, Wollmann et al., 2000).

Tabelle 1: Liste der Phytoplanktontaxa in den sauren Restseen 107, 111 und 117 (aus Wollmann et al. 2000, Nixdorf et al. 2000)

Klasse	Taxa	RS 107	RS 111	RS 117
Chlorophyceae	<i>Chlamydomonas</i> spp.	x	x	x
	<i>Scourfeldia cordiformis</i>			x
Chrysophyceae	<i>Ochromonas</i> spp.	x	x	x
	<i>Chromulina</i> sp.	x		x
Dinophyceae	<i>Gymnodinium</i> sp.			x
Euglenophyceae	<i>Lepocinclis ovum</i>	x	x	x
	<i>Trachelomonas volvocina</i>		x	
Bacillariophyceae	<i>Eunotia exigua</i>		x	x
	<i>Eunotia</i> sp.			x

Tabelle 2: Liste der Metazooplanktontaxa in den sauren Restseen 107, 111 und 117 (nach Deneke, unveröff., Wollmann et al. 2000)

Taxon	RS 107	RS 111	RS 117
Rotatoria			
Bdelloide Rotatorien	x	x	x
<i>Brachionus urceolaris f. sericus</i>			x
<i>Cephalodella</i> spp. (2 Taxa)	x	x	x
<i>Elosa woralli</i>		x	x
<i>Lepadella</i> sp.			x
Crustacea			
<i>Chydorus sphaericus</i>			x

### Restsee 117

Im Restsee 117 wurde die Ciliatengemeinschaft im Pelagial durch zwei Gruppen dominiert, den Prostomatida (vertreten durch *Urotricha* cf. *armata*) und Hypotrichida (vertreten durch eine noch nicht genauer bestimmte *Oxytricha*-Art) (Packroff, 2000, Tabelle 3). Andere Ciliatenarten traten nur sporadisch und in sehr geringen Zelldichten auf.

Die höchsten Zelldichten wurden zwischen Januar und Mai angetroffen (Abbildung 2), bei Wassertemperaturen < 12 °C. Nach Entstehen einer thermischen Schichtung waren die Zelldichten im Epilimnion sehr niedrig, im Hypolimnion dagegen deutlich höher (Abbildung 2). Die maximale Biomasse der Ciliaten wurde im Februar 1997 mit 250 µg/l erreicht. In den Mischproben aus der gesamten Wassersäule bzw. dem Epilimnion war die Biomasse von *Urotricha* mit dem Auftreten von Dinoflagellaten korreliert ( $r=0,775$ ,  $p=0,0003$ ,  $n=17$ ) (Packroff, 2000). Bei Lebendbeobachtungen wurden *Urotricha*-Zellen mit ingestierten Dinoflagellaten beobachtet, wenn letztere in der Wassersäule vorhanden waren, während die



hypotrichen Ciliaten oftmals mit ingestierten Nanoalgen (Chlamydomonaden, Chrysophyceen) angetroffen wurden.

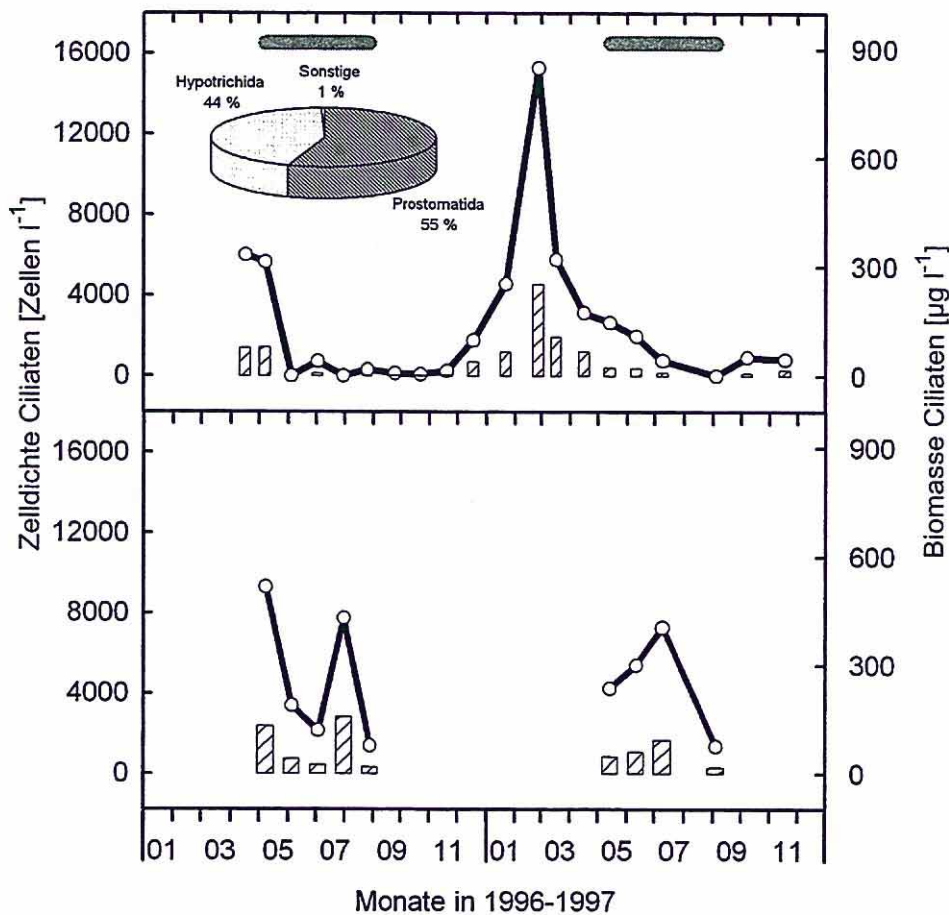


Abbildung 2: Zelldichten (schwarze Linie) und Biomassen (Balken) der pelagischen Ciliaten im Restsee 117, 1996-1997. Die Perioden thermischer Schichtung des Gewässers sind durch horizontale Balken angezeigt. Die obere Grafik zeigt Daten aus der gesamten Wassersäule bzw. dem Epilimnion, die untere Grafik aus dem Hypolimnion. Das eingeblenndete Kreisdiagramm zeigt die prozentuale Zusammensetzung der Planktonciliatenfauna.

Dinoflagellaten (*Gymnodinium* sp.) bildeten mit bis zu 16 % des Phytoplanktonbiovolumens saisonal (im Winter und Frühjahr) eine wichtige Komponente, während ansonsten Chrysophyceae (*Ochromonas* sp., *Chromulina* sp.) und Chlorophyceae (*Chlamydomonas* sp., *Scourfieldia cordiformis*) dominierten (Wollmann et al., 2000, Tabelle 1).

Mit *Brachionus urceolaris* ist ein sehr effektiver Filtrierer im See vertreten (Tabelle 2). Vermutlich ist von einem relativ großen Einfluß des Zooplankton-Grazings auf das Phytoplankton auszugehen. Die Rotatorien stellen damit auch mögliche Nahrungskonkurrenten der Ciliaten dar. Sie erreichten in den Monaten hohe Individuendichten und Biomassen, in denen die Ciliaten nur gering vertreten waren. Der

Anteil der Ciliaten an der Zooplanktonbiomasse erreichte während Peaksituationen mehr als 90 %.

Tabelle 3: Quantitativ wichtige Ciliatentaxa in den Restseen B (Stöbritzer See) und 117 (Grünwalder Lauch).

RS B	RS 117
<b>Klasse: Kinetofragminophora</b>	
<i>Coleps hirtus</i>	<i>Urotricha</i> sp.
<i>Askenasia volvox</i>	
<i>Urotricha</i> cf. <i>furcata</i>	
<i>Urotricha</i> sp.	
<i>Balanion planctonicum</i>	
<b>Klasse: Oligohymenophora</b>	
<i>Urocentrum turbo</i>	<i>Frontonia</i> sp.
Scuticociliatida div. sp.	
<i>Histiobalantium</i> sp.	
<i>Vorticella</i> sp.	
<b>Klasse: Polyhymenophora</b>	
<i>Stentor amethystinus</i>	<i>Oxytricha</i> sp.
<i>Halteria chlorelligera</i>	
<i>Halteria</i> sp.	
<i>Strombidium viride</i>	
<i>Rimostrombidium humile</i>	
<i>Rimostrombidium lacustris</i>	
<i>Tintinnidium</i> cf. <i>fluviatile</i>	
<i>Codonella</i> sp.	

### Restsee B

Die pelagische Ciliatenfauna im Restsee B setzte sich aus Vertretern der Ordnungen Prostomatida, Oligotrichida und Scuticociliatida zusammen (s. Tabelle). Damit entsprach sie der von mehreren Autoren als charakteristisch für Seen beschriebenen Zusammensetzung der Planktonciliatengemeinschaft (Beaver & Crisman 1989, Müller et al. 1991, Laybourn-Parry 1994).



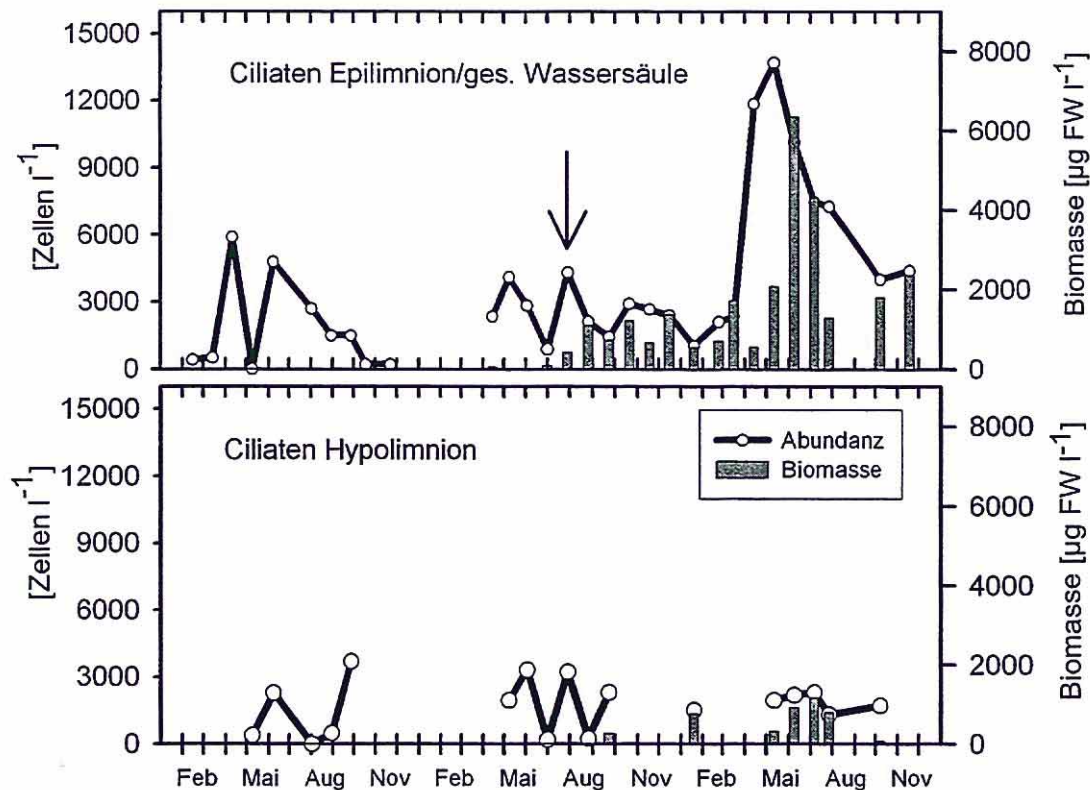


Abbildung 3: Zellichten und Biomassen der Planktonciliaten im Restsee B von 1995-1997. Der Pfeil markiert das erste Auftreten von *Stentor amethystinus*.

Die Abundanzen und Biomassen der pelagischen Ciliaten im Restsee B lagen 1995 und im ersten Halbjahr 1996 in einem Bereich, der natürlichen, nährstoffarmen Gewässern entspricht (Beaver & Crisman 1989). Seit Juli 1996 wurde das Ciliatenplankton von *Stentor amethystinus* dominiert. Aufgrund der hohen Individualbiomasse (0,7-1,0  $\mu g$  Frischgewicht pro Zelle) entfielen mehr als 90 % der Gesamtciliaten-Biomasse auf diese Art. Welche Faktoren für die plötzlich einsetzende Monodominanz einer Art, die durch endosymbiontische Algen zur mixotrophen Lebensweise befähigt ist, verantwortlich ist, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die Phytoplanktonzusammensetzung war im Untersuchungszeitraum relativ ähnlich. Es konnten 6 Algenklassen (Chrysophyceae, Bacillariophyceae, Cryptophyceae, Dinophyceae und Cyanophyceae mit insgesamt 46 Phytoplanktontaxa nachgewiesen werden (Wollmann, unveröff.). Die Artenzusammensetzung und Biomasse des Zooplanktons (Rotatorien und Crustaceen) entsprach dem Zustand nährstoffarmer, natürlicher Gewässer (Deneke, unveröff.). Der Anteil der Ciliaten an der Zooplanktonbiomasse betrug nach dem Auftreten von *Stentor* bis zu 70 %, vorher < 15 %.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Die Lebensgemeinschaften in den stark versauerten Bergbaurestseen der Niederlausitz zeichneten sich durch eine geringe Diversität aus, die mit niedrigen Biomassen und Intensitäten von Stoffumsätzen verbunden war. Auffällig waren Monodominanzen einzelner Taxa. Innerhalb taxonomischer Einheiten war meist nur eine funktionelle Gruppe vertreten.

Sporadisch oder episodisch traten hohe Biomassen von Produzenten und Konsumenten auf. Die dabei erreichten Zell- und Individuendichten und Biomassen sind dann mit natürlichen Gewässern höherer Trophie vergleichbar oder übertreffen diese. Untersuchungen am Tagebausee Niemeck (Tagebaukomplex Goitsche, Mitteldeutsches Revier) zeigten, daß die Massenentwicklungen von Phytoflagellaten und Protozoen eine sehr hohe Dynamik aufweisen (Wölfl et al. 1998, und unveröff. Daten). Aufbau und Zusammenbruch einer „Bloom“-Situation fanden innerhalb von Tagen statt. Eine Besonderheit der einfachen Nahrungsnetzstrukturen war die Stellung der Protozoen (Heliozoen) als Toppredatoren (Wölfl et al. 1998, und unveröff. Daten).

Welche Faktoren steuernd auf die z.T. hochdynamische Entwicklung der Planktongemeinschaft einwirken, ist noch nicht abschließend geklärt. Am Restsee 111 (Tittel, unveröffentl.) wie auch am Restsee Niemeck (Dissertation Zippel, in Vorbereitung) wurden Wachstumsversuche mit unterschiedlichen Substratzugaben durchgeführt. Die Versuche zielen darauf ab, die teilweise sehr schnell ablaufenden Wachstumsprozesse des Planktons zu analysieren und mögliche Limitationsfaktoren insbesondere für das Wachstum des Phytoplanktons zu finden.

### **Literatur**

- Beaver, J.R. & Crisman, T.L. 1989. The role of ciliated protozoa in pelagic freshwater ecosystems. *Microb. Ecol.* 17, 111-136.
- Deneke, R. 1997. Vergleichende Untersuchungen des Zooplanktons in 20 extrem sauren Tagebaurestseen der Lausitz. DGL-Tagungsbericht zur Jahrestagung 1996 in Schwedt/Oder, 502.
- Laybourn-Parry, J. 1994. *Protozoan Plankton Ecology*. Chapman & Hall, London.
- Möhlenbruch, N. & Schölmerich, U. 1992. Tagebau-Rekultivierung, Landschaften nach der Auskohlung. *Spektrum der Wissenschaften* 4/1992, 105-129.
- Müller, H., Schöne, A., Pinto-Coelho, R.M. 1991. Seasonal succession of ciliates in Lake Constance. *Microb. Ecol.* 18, 261-273.
- Nixdorf, B., Mutz, M., Wollmann, K. & Wiegleb, G. 2000. Zur Ökologie in extrem sauren Tagebaugewässern der Bergbaufolgelandschaft – Besiedlungsmuster und Leitbilder. In: G. Wiegleb, U. Böring, J. Mrzljak & F. Schulz (Hrsg): *Naturschutz in Bergbaufolgelandschaften: Landschaftsanalyse und Leitbildentwicklung*, Physica-Verlag, Heidelberg, 360-381.



- Packroff, G. 2000. Protozooplankton in acidic mining lakes with special respect to ciliates. *Hydrobiologia*, im Druck.
- Packroff, G., Blaschke, W., Herzsprung, P., Meier, J. Schimmele, M., Wollmann, K. 2000. Limnologie und Gewässerchemie von ausgewählten, geogen schwefelsauren Tagebauseen der Niederlausitz. In: G. Wiegand, U. Böring, J. Mrzljak & F. Schulz (Hrsg): Naturschutz in Bergbaufolgelandschaften: Landschaftsanalyse und Leitbildentwicklung, Physica-Verlag, Heidelberg, 314-330.
- Wöfl, S., Zippel, B., Packroff, G. 1998. Planktongesellschaften der mitteldeutschen Tagebaurestseen. DGL-Tagungsbericht zur Jahrestagung 1997 in Frankfurt/M., 376-380.
- Wollmann, K., Deneke, R., Nixdorf, B. & Packroff, G. 2000. Dynamics of planktonic food webs in three mining lakes across a pH-gradient (pH 2-4). *Hydrobiologia* (im Druck).
- Wollmann, K. 1998. Zur Ökologie der Corixiden (Hemiptera, Heteroptera) in Tagebauseen der Lausitz. DGL-Tagungsbericht zur Jahrestagung 1997 in Frankfurt/M., 535-539.

### **I.1.1.3 Limnophysikalische Untersuchungen an Tagebaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers**

Michael Schimmele

#### **Einleitung**

Der Tagebaubetrieb hat, auch nach dem Ende des Abbaus, starken Einfluß auf die Wasserqualität. Von der Lage des Restloches im Grundwasserfeld, der Qualität des durchflossenen Materials und gegebenenfalls des Flutungswassers hängt die resultierende Wasserqualität im Restlochsee ab. Man hat es mit einer Vielzahl verschiedener Ionenzusammensetzungen und -konzentrationen zu tun (Schultze & Geller 1996). Die Wässer kann man im allgemeinen als eisenreiche Calcium-Sulfat-Wässer charakterisieren (s. Friese et al., dieser Band). Die für „Süßwasser“ relativ hohen Gehalte an gelösten Stoffen können auch das Schichtungsverhalten dieser Seen beeinflussen (Schimmele 1995a). Die Verteilung der gelösten und partikulären Substanzen wird u.a. durch (Grundwasser-) Zuflüsse mit unterschiedlichem Mineralgehalt (z.B. Schimmele 1995b, Boehrer 1999), Verdunstung und Eisbedeckung beeinflusst. Im Wechselspiel zwischen atmosphärischen Energie- und Impulsflüssen und Inhomogenitäten in der Stoffverteilung kommt es selbst in relativ flachen Seen - zum Teil begünstigt durch die Beckenform - zur Entstehung stabiler Schichtungen bis hin zu Meromixien (Schimmele 1999). Damit wird auch die biochemische Entwicklung dieser Gewässer beeinflusst, die sich wiederum auf die Wasserqualität und das Schichtungsverhalten auswirkt.

#### **Material und Methoden**

##### Meßorte

Im Bereich Schlabendorf wurde der saure Restsee (RS) F (pH ca. 2.7) und der neutrale Restsee B als Untersuchungsobjekte gewählt. Die Meßpunkte in RS 111 (pH ca. 2.7) und RS 107 (pH 2.2 - 2.5) im Revier Koyne/Plessa wurden ab April bzw. Juli 1995 in die Untersuchungen einbezogen. Da Tiefenkarten von den Seen nicht existierten, wurde die „tiefe“ Stelle im RS 107 erst Anfang 1996 gefunden und daher erst von diesem Zeitpunkt beprobt und vermessen. Der Meßpunkt im Nordteil des RS F (F-Loch Mitte) konnte wegen umfangreicher Erdarbeiten ab August 1996 nicht mehr erreicht werden. Wegen des nicht vorhersehbaren und nicht quantifizierbaren Einflusses der Sanierungsarbeiten auf die

---



Wasserbeschaffenheit wurde das Restloch F schließlich chemisch und physikalisch nicht weiter beprobt. Stattdessen wurde RS 117 (pH ca. 3), ebenfalls im Revier Koyné/Pleassa in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

#### Gemessene Parameter

Profile der Temperatur, der el. Leitfähigkeit, der Transmission und der Fluoreszenz (Fa. Haardt) wurden mit einer ME Multiparametersonde (ME Meerestechnik Elektronik, Trappenkamp), Sauerstoff und pH mit WTW Sonden (Wissenschaftlich technische Werkstätten GmbH, Weilheim) gemessen. Ab Juli 1996 wurden Temperatur, el. Leitfähigkeit, Sauerstoff, pH, Redoxspannung und Trübe mit einer Idronaut Multiparametersonde OS316 (Idronaut Srl., Brugherio, Italien) gemessen. Die Temperatursensoren bestanden aus einem Platinwiderstandsthermometer (PT100) mit einer Genauigkeit besser  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  und einer Auflösung besser als  $0.001^\circ\text{C}$ , die Sensoren für el. Leitfähigkeit aus Sieben-Elektroden-Zellen mit einer Genauigkeit besser als  $10\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die Transmission wurde auf einer 39mm Strecke bei 670nm mit einer Genauigkeit von 1% gemessen. Gelöster Sauerstoff wurde mit polarographischen Sensoren mit einer Genauigkeit besser als 2% Sättigung gemessen. Die Kalibration gegen Luft (100%) wurde mindestens einmal pro Tag und See durchgeführt. Die pH Sensoren bestehen aus einer Elektrode mit Glasmembran und einem Referenzsensor mit einer Silber / Silberchlorid Zelle in 3 molarem KCl Gel mit einer Genauigkeit besser als 0.05 pH. Kalibriert wurde mindestens einmal pro Meßkapagne. Temperatur und Druckkompensation wurde automatisch mit eingebauten Sensoren durchgeführt.

Es wurden an den vier bearbeiteten Seen mit Multiparametersonden insgesamt 221 Profile (ab Juni 1996) mit den Parametern Druck, Temperatur, el. Leitfähigkeit, Sauerstoff, pH, Redoxpotential und Trübe, sowie 203 Profile mit den Parametern Druck, Temperatur, el. Leitfähigkeit, Transmission und Fluoreszenz genommen. Über die Hälfte davon entfielen auf die drei Becken des Restsees 111.

Die Lichtattenuation (PAR) wurde mit einem Licor LI-193SA aufgenommen, Unterwasserlichtspektren mit einem Licor 1800UW Spektroradiometer. Da von letzterem kein zweites, synchronisiertes Gerät als Oberflächenreferenz zur Verfügung stand, war die Aufnahme von Unterwasserlichtspektren auf Probenahmetage mit Strahlungswetter beschränkt.

Im November 1996 konnte die Meßboje (Coastal Monitoring Buoy, Aanderaa, Nesttun, Norwegen) in RS 111 in Betrieb genommen. Sie nimmt quasikontinuierlich (10-minütlich) meteorologische Daten (Windrichtung, -geschwindigkeit, Lufttemperatur, rel. Feuchte, Globalstrahlung, Nettostrahlung), sowie die Wassertemperatur ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) in neun Tiefen auf.



Lücken entstanden nur in wenigen Parametern während der Eisbedeckung zu Anfang eines Jahres.

### Methoden

Die elektrische Leitfähigkeit wird als Maß für die Konzentration ionisierbarer gelöster Stoffe in der Probe verwendet. Zur Auswertung von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit muß diese auf eine Referenztemperatur bezogen werden, da sonst die Temperaturabhängigkeit selbst die Variabilität, z.B. im Profil, bestimmt. Diese Referenztemperatur ist in DIN / EN 27888 bzw. ISO 7888 auf 25°C empfohlen. Für Freilandmessungen ist diese Wahl etwas unglücklich, da die meisten natürlich vorkommenden Temperaturen in Gewässern der mittleren Breiten z.T. weit unterhalb von 25°C liegen und daher die Korrekturfaktoren und die mit der Korrektur verbundenen Unsicherheiten besonders groß werden. Die Temperaturabhängigkeit selbst ist eine Funktion der gelösten Stoffe. Für „normale“, d.h. Kalziumhydrogenkarbonat - gepufferte Wässer (DIN 1993, APHA 1992, Chen & Millero 1986, Wagner 1980, Bühner & Ambühl 1975) und für Meerwasser (Fofonoff & Millard 1983) sind diese Funktionen relativ gut bekannt (Abb. 20), nicht so für den Chemismus der Tagebaurestseen (Schimmele 1998). Für die Untersuchungsobjekte wurden die Korrekturfunktionen anhand von Wasserproben im Labor zu mehreren Terminen im Jahr bestimmt (Schimmele 1998), um auch eine eventuell vorhandene zeitliche Variation zu erfassen. Ein Polynom 3. Grades wurde an die Messungen angepasst und so die Leitfähigkeitsmessungen einer Auswertung zugänglich gemacht. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Faktoren aufgeführt. „RS 111 unten“ bezeichnet den schlecht durchmischten Teil des RS 111 mit Tiefen > ca. 8m. Da sich für Wasser aus dieser Schicht eine andere Temperaturabhängigkeit ergab, ist sie in der Tabelle gesondert aufgeführt.

Da viele Meßgeräte (z.B. der Firma WTW) die Temperaturkorrektur automatisch nach DIN (1993) durchführen sind in Tabelle 2 auch die Koeffizienten eines Polynoms zur Umrechnung der nach DIN bereits korrigierten Werte in Werte nach der hier angegebenen Umrechnungsformel angegeben. Das Polynom 5. Grades ergibt sich aus der Auflösung des Polynoms 2. Grades, wie es von der Firma WTW für die Korrektur nach DIN verwendet wird, und des hier verwendeten Polynom 3. Grades nach der In-Situ-Leitfähigkeit und anschließend gleichsetzen. Die Abweichungen zu der Umrechnung nach DIN sind bei RS107 am größten - je nach Temperatur bis über 10% , während sie bei RS B im Bereich von 0° - 30°C unter 2% bleiben. Das 95% Vorhersageintervall der hier angegebenen Fits ist  $< \pm 1.7\%$  des Wertes, das 95% Vertrauensintervall der hier angegebenen Fits ist  $< \pm 0.7\%$  des Wertes.



Tab. 1: Temperaturkorrektur der el. Leitfähigkeit  $\kappa(T)$  bei der Temperatur T auf Leitfähigkeit bei 25°C,  $\kappa_{25} = \kappa(T) * (A + B*T + C*T^2 + D*T^3)$

	RS 107	RS 111	RS 111 unten	RS 117	RS B
A	+1.7409988	+1.7263719	+1.8114001	+1.7479751	+1.8962693
B	-0.0499426	-0.0487217	-0.0544842	-0.0497292	-0.0592649
C	+1.098598E-3	+1.063957E-3	+1.195215E-3	+1.067629E-3	+1.252464E-3
D	-1.142479E-5	-1.103369E-5	-1.222894E-5	-1.091560E-5	-1.260004E-5
r <sup>2</sup>	0.998913	0.999072	0.998315	0.999304	0.999392

Tab. 2: Rückrechnung nach DIN auf 25°C korrigierter Werte der el. Leitfähigkeit in Werte nach Tab. 1:  $\kappa_{25} = \kappa_{25}(\text{DIN}) * (A + B*T + C*T^2 + D*T^3 + E*T^4 + F*T^5)$

	RS 107	RS 111	RS 111 unten	RS 117	RS B
A	+0.9015653	+0.8939909	+0.9380222	+0.9051779	+0.9819712
B	+4.522299E-03	+4.899280E-03	+3.399145E-03	+4.754557E-3	+2.404696E-3
C	-1.750197E-04	-1.727227E-04	-1.990851E-04	-1.868205E-4	-2.466480E-4
D	+9.593727E-06	+9.281241E-06	+1.053039E-05	+9.332586E-6	+1.098671E-5
E	-1.188090E-07	-1.145242E-07	-1.257566E-07	-1.121939E-7	-1.280339E-7
F	-8.380085E-10	-8.093211E-10	-8.969927E-10	-8.006592E-10	-9.242128E-10

Die in diesem Bericht verwendeten Werte der el. Leitfähigkeit sind alle nach o.g. Methode auf 25°C bezogen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Schichtungsverhalten

Die folgende Beschreibung des Schichtungsverhaltens der Seen basiert im wesentlichen auf den Profilmessungen von Temperatur und el. Leitfähigkeit. In diesem Zusammenhang wird auch kurz auf die restlichen Profilmessungen eingegangen. Nur für den intensiver untersuchten RS 111 werden diese in einem Extraabschnitt behandelt.

Wie zu erwarten unterscheiden sich die vier betrachteten Seen aufgrund ihrer unterschiedlichen Größen und Tiefen in ihrem Schichtungsverhalten. Zusätzlich spielen die gelösten Substanzen bei der Ausbildung von stabilen Schichtungen eine relativ große Rolle (Schimmele 1995). Dies wird besonders nach dem kalten Winter 1995/1996 deutlich (s.u.).

1995 und 1997 kann sich in **RS 107**, wie das aufgrund seiner geringen Tiefe zu erwarten ist, nur bei ruhigen Wetterlagen eine relativ schwache Temperaturschichtung (Abb. 1) aufbauen, die aber durch den ersten etwas kräftigeren Wind wieder zerstört wird. Nur unmittelbar über dem Sediment wird diese Schichtung, wie an der el. Leitfähigkeit (Abb. 2) zu erkennen ist,



von erhöhten Konzentrationen gelöster Substanzen unterstützt. Die große Schwankungsbreite der el. Leitfähigkeit und des pH (1997, Abb. 9) zeigt den großen Einfluß, den Verdunstung und Regenereignisse auf den Wasserhaushalt von RS 107 haben.

Durch die langanhaltende Eisbedeckung im Winter 95/96 und die darauffolgende Eisschmelze, also eine Verdünnung des oberflächennahen Wassers, konnte sich ein chemischer Gradient aufbauen (s. Profile der el. Leitfähigkeit). Dieser Gradient behinderte bei dem schwach windexponierten See die vertikale Mischung. Der Effekt wurde durch den sich aufbauenden Temperaturgradienten verstärkt, so daß sich 1996 den Sommer über eine Schichtung beobachten ließ. Unterhalb der Schichtgrenze kam es in den Monaten Juni - August zu einer Verarmung an Sauerstoff. Die Fluoreszenz zeigt (nur) in diesen Monaten unterhalb 3 m eine Zunahme zum Sediment hin (Beispiel 30.7.96, Abb. 10). Dies scheint jedoch - siehe Sauerstoffprofil - nicht mit einer nennenswerten Produktion gekoppelt gewesen zu sein (leider wurde bei der Sauerstoffmessung nicht mehr die gleiche, tiefe Stelle getroffen). Die (frühere) Eisschmelze im Winter 96/97 produzierte zwar auch einen chemischen Gradienten, der jedoch weggemischt wurde, bevor der unterstützende Temperaturgradient aufgebaut werden konnte. Dieses unterschiedliche Verhalten in den Jahren 1996 und 1997 unterstreicht die relativ große Bedeutung der gelösten Substanzen für das Schichtungsverhalten in diesen Seen.

Auch in RS 111 bewirkte die Eisschmelze nach dem Winter 95/96 eine Stabilisierung der Schichtung, die in dem relativ kleinen, tiefsten Teil (ca. 4% der Fläche, 1% des Volumens, s. Büttner et al. 1998, Büttner et al. dieser Band) sogar eine Meromixie erzeugte (Abb. 3, Abb. 4), die bis heute anhält (zu den Auswirkungen dieser Meromixie s.u.). Auch im oberen Wasserkörper unterscheidet sich RS 111 deutlich von RS 107. Man kann den See - oberhalb des neu entstandenen Monimolimnions - als dimiktisch bezeichnen. Die im Vergleich zum Sommer „schnelle“ Temperaturänderung im Monimolimnion während des Winters und die Form des Temperaturgradienten sprechen für einen geringen Wasseraustausch eher vertikal als durch Grundwasserzufluß. Der diffusive Transport in die unteren Wasserschichten während des Sommers ist sehr gering.

Dies unterscheidet den RS 111 vom ungefähr gleich tiefen RS B. Letzterer ist stärker windexponiert und hat vermutlich (es gibt keine exakte Vermessung) eine größere mittlere Tiefe. Auch der RS B kann als dimiktisch bezeichnet werden, läßt aber auch im unteren Wasserkörper eine starke jahreszeitliche Dynamik erkennen (Abb. 5, Abb. 6). Dies gilt auch wenn man die beiden Seen nicht an ihrer tiefsten Stelle, sondern in ihrer mittleren Tiefe vergleicht, ist also nicht nur ein Effekt des bei RS 111 relativ eng umgrenzten tiefsten



Bereiches. Da die Erwärmung in Phase mit der Temperatur an der Oberfläche verläuft, ist weniger auf einen Einfluß zuströmenden Grundwassers als auf einen geringen, aber ganzjährigen, vertikalen Wasseraustausch zu schließen. Obwohl das Schichtungsverhalten im neutralen Restsee B über die drei Beobachtungsjahre sehr ähnlich war (vgl. Temperaturprofile), fällt auch hier das Jahr 1996 mit der vorausgegangenen langen Eisbedeckung auf. Während in den Jahren 1995 und 1997 die el. Leitfähigkeit kaum vertikale Struktur zeigte und die (Dichte-) Schichtung daher fast eine reine Temperaturschichtung war, stabilisierte im Jahr 1996 zusätzlich ein Gradient an gelösten Stoffen. Die Fluoreszenz zeigte - mit Ausnahme vom Juni 1996 - wenig vertikale Struktur, obwohl in den Sommermonaten am unteren Ende des Metalimnions Sauerstoffpeaks mit Übersättigungen bis zu 120% zu beobachten waren (Abb. 13).

Der tiefste der vier betrachteten Restseen ist **RS 117**. Durch die größere Fläche ist er stärker windexponiert als die anderen Seen. Eine Schichtung kann sich nur in den Monaten Juni - August halten (Abb. 7, Abb. 8). Im Vergleich zu RS B und RS 111 lag die Temperatursprungschicht aber jeweils tiefer. Während dieser Zeit zeigt auch die el. Leitfähigkeit, d.h. das Maß für gelöste, ionisierte Stoffe, eine Schichtung, ungewöhnlicherweise mit höheren Werten im Epilimnion. Dies wird durch eine starke Zunahme suspendierter Stoffe im Hypolimnion - erkennbar an Transmissions- und Trübungprofilen - ausgeglichen (Abb. 14). Dies läßt die Quelle dieser Partikel im bzw. eine Einschichtung in das Hypolimnion vermuten. Der pH bleibt gleichförmig um 3 und gibt daher keine weiteren Hinweise. Die Fluoreszenz zeigt während der Schichtungsperiode einen peak am unteren Ende der Sprungschicht, der mit der Auflösung der Schichtung verschwindet. Korrespondierend zum Fluoreszenzpeak kann man ein Sauerstoffmaximum (1997) (und Redoxmaximum) beobachten (Abb. 15), was für biologische Produktion spricht. Während der Wintermonate zeigt sich im ungeschichteten See unterhalb von ca. 3 m eine Erhöhung der Fluoreszenz. Im Januar 1997, während der inversen Schichtung, wurde in 4 Metern Tiefe unter Eis ebenfalls ein Fluoreszenzpeak beobachtet.

Der Vollständigkeit halber noch einige Bemerkungen zum Schichtungsverhalten des **RS F**, soweit das aufgrund der wenigen Messungen beurteilt werden kann. Das Schichtungsverhalten des Südteils von RS F ähnelt dem des RS B. Aufgrund der geringeren Tiefe ist es aber schon ab Mitte August wieder vollständig durchmischt und kann im weiteren Verlauf des Jahres 1995 auch keine Schichtung mehr aufbauen. Ein Vergleich mit dem Nordteil des RS F (Station „Mitte“), das leider nur bis Juli beprobt werden konnte (s.o.), zeigt, daß letzteres



i.d.R. ein anderes Schichtungsverhalten zeigt, d.i. kälter bleibt, und auch von daher im Vergleich mit dem Südteil eher als eigenständiger See zu behandeln ist (1995).

#### Besondere Merkmale im RS 111

Wie oben ausgeführt, ist der RS 111 seit Anfang 1996 meromiktisch. Das über dem Monimolimnion liegende Mixolimnion läßt sich als dimiktisch beschreiben. Die drei vertikalen Zonen Epilimnion, Metalimnion/Hypolimnion und Monimolimnion unterscheiden sich auch hinsichtlich ihres Chemismus. Dies wird an den hier besprochenen Parametern sichtbar und im Abschnitt über die chemische Wasserzusammensetzung (Frieze et al., dieser Band) weiter ausgeführt. An den Profilen der el. Leitfähigkeit läßt sich die Entstehung des Monimolimnions und die anschließende Dreigliederung deutlich erkennen (Abb. 4). Die Sommerprofile der el. Leitfähigkeit spiegeln hier nicht nur wie üblich den Anteil der gelösten (ionisierten) Substanzen im Wasserkörper wider, sondern auch den Redoxzustand. Die Profile des Redoxpotentials (Abb. 11) spiegeln vor allem den Oxidationsgrad des Eisens und den Gehalt an gelöstem Sauerstoff wider. Letzterer nimmt im Hypolimnion vor allem wegen seiner physikalischen Löslichkeit (vgl. Kurven der Sauerstoffsättigung) bei den niedrigeren Temperaturen zu. Beim Übergang zum Monimolimnion läßt sich eine Verarmung an Sauerstoff beobachten, die sich bis in das Monimolimnion fortsetzt. Im Epilimnion wird neben dem Hauptanteil von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  durch photochemische Prozesse  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oberflächennah produziert (s.u., Herzprung et al. 1998) und mit der Mischung über das Epilimnion verteilt, im Meta/Hypolimnion liegt fast das gesamte Eisen als  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vor und im anaeroben Monimolimnion wiederum der größte Teil als  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Die Leitfähigkeitsprofile ergeben sich dann aus einer Kombination von Gesamtionengehalt,  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verhältnis (und deren spezifischer Leitfähigkeit) und Anteil ungeladener Spezies.

Die vertikal gut aufgelöste Messung der Chla-Fluoreszenz (Abb. 12) als Hinweis auf biologische Aktivität hat sich insbesondere im RS 111 als guter Parameter erwiesen. In Abb. 12 sind dort gemessene Fluoreszenzprofile zusammengestellt, wobei der Skala eher eine relative Bedeutung zukommt, da die Fluoreszenzantwort spezies- und adaptionsabhängig ist. Besonders auffällig ist der scharfe peak, der sich 1995 knapp oberhalb des sauerstoffarmen Monimolimnions zeigt. Die Tiefe der Einschichtung liegt unterhalb des 1% Lichtlevels (s.u.). Ein Grund für die Einschichtung chlorophylltragender Organismen (s.u.) in dieser Tiefe könnte die Nährstoffverfügbarkeit (DOC) sein. 1996 in unterschiedlichen Tiefen beobachtete peaks waren schwächer und nicht so scharf lokalisiert. Erst in der zweiten Jahreshälfte 1997 traten sie, wenn auch schwächer als 1995, in dieser Schärfe wieder auf.



Messungen des Unterwasserlichtes

Die Lichtattenuation in den extrem sauren Bergbaurestseen RS 107 und RS 111 ist vor allem durch die anorganischen gelösten und partikulären Stoffe bestimmt. Entsprechend gering sind die jährlichen Schwankungen. Im Gegensatz dazu wird sie im klareren RS 117 und im neutralen RS B stärker durch die biologische Produktion beeinflusst.

In Tabelle 3 sind die mittleren Attenuationskoeffizienten  $K_d$  (Wetzel 1983) und die korrespondierende Tiefe der 1% Linie  $T_{1\%}$  sowie die Extremwerte im Jahr 1997 zusammengestellt.

In Abb. 16 sind exemplarisch Spektren der Absorption in 1m Tiefe für die verschiedenen Seen zu sehen. Deutlich ist erkennbar, wie für die sauren Seen mit zunehmender Acidität und entsprechend zunehmendem Eisengehalt das für biologische Produktion verfügbare Licht sowohl in der Intensität, als auch im Wellenlängenbereich immer stärker eingeschränkt wird. Innerhalb eines Sees schwanken die Spektren entsprechend der wechselnden Sichttiefe mindestens in der Amplitude.

Tab. 3 : Mittlere Attenuationskoeffizienten  $k_d$  und korrespondierende Tiefe der 1% Linie  $T_{1\%}$ , sowie Extremwerte im Jahr 1997

	RS 107	RS 111	RS 117	RS B
$k_{d, \max} [m^{-1}]$	1.72	0.97	0.50	0.46
$k_{d, \text{mitt}} [m^{-1}]$	1.32	0.87	0.39	0.39
$k_{d, \min} [m^{-1}]$	0.95	0.83	0.31	0.35
$T_{1\%, \max} [m]$	4.86	5.57	14.80*	13.31*
$T_{1\%, \text{mitt}} [m]$	3.49	5.33	11.85	11.85*
$T_{1\%, \min} [m]$	2.68	4.74	9.23	10.00
* größer als die Seetiefe				

In Abb. 17 zeigen die Spektren der Absorption im RS 111 in 1, 2, 3 und 8 m Tiefe die zunehmende Einengung des verfügbaren Lichtspektrums mit der Tiefe. Dies drückt sich in einem wellenlängenabhängigen Attenuationskoeffizienten aus (Abb. 18 ). Der über den gesamten Bereich des photosynthetisch verwertbaren Lichtes (PAR) gemittelte Attenuationskoeffizient bekommt dadurch eine Tiefenabhängigkeit.

### Meteorologische Messungen

Die Messungen der meteorologischen Boje liegen in Form 10minütlicher Werte als Hintergrundinformation und für Modellierungszwecke vor.

Die vorherrschenden Windrichtungen im Restsee 111 zeigen sich, wie zu erwarten, durch die umliegende Landschaft kanalisiert (Abb. 19). Winde aus Richtung um 300° sind wegen der Abschattung durch umstehende Bäume, bedingt durch den Verankerungsort der Boje an der tiefsten Stelle, unterrepräsentiert. Die Windgeschwindigkeit hat über der Wasserfläche Spitzen von i.d.R. unter 5 m/s im Stundenmittel. Sie zeigt einen großen tagesperiodischen Anteil.

### **Literatur**

- APHA 1992: Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Böhrer, B. 1999. Energiebetrachtungen zur Beständigkeit von Meromixie. DGL-Tagungsbericht 1998, 219-223 (ISBN 3-9805678-2-6)
- Bührer, H. & Ambühl, H. 1975: Die Einleitung von gereinigtem Abwasser in Seen. Schweiz. Z. Hydrol. 37(2), 347-369.
- Chen, C.T. & Millero, F. 1986: Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range. Limnol. Oceanogr. 31(3), 657-662
- DIN 1993: EN 27888 / ISO 7888 . Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Deutsches Institut für Normung e.V.
- Herzprung P., Friese K., Winkler M., Packroff G., Wendt-Potthoff K., Schimmele M. (1998): Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 26, 253-262.
- Fofonoff, N. P. & R.C. Millard Jr. 1983: Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO technical papers in marine science 44, 53pp.
- Schimmele, M. 1995a: Zur Schichtungsproblematik in Braunkohlerestseen. DGL Erweiterte Zusammenfassungen der Jahrestagung 1994 in Hamburg, DGL 1995.
- Schimmele, M. 1995. Beeinflussung des Schichtungsbaus eines Abgrabungssees durch Wind, Lufttemperatur und Strahlung. In Abgrabungsseen - Risiken und Chancen Geller, W., & Packroff, G. (eds.). Limnol Aktuell 7. Gustav Fischer Verlag Stuttgart: 1-25.
- Schimmele, M. 1999: Ausbildung von Meromixien durch physikalische und chemische Einflüsse am Beispiel von Bergbaurestseen. DGL-Tagungsbericht 1998, 234-238, (ISBN 3-9805678-2-6).
- Schultze, M. & Geller, W. 1996. The Acid Lakes of Lignite Mining District of the former German Democratic Republic. In Geochemical Approaches to Environmental Engineering of Metals. Reuther, R., Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 89-105.
- Wagner, R. 1980: Temperaturkorrekturfaktoren für die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen Wässern. Z. Wasser Abwasser Forsch. 13 (2), 62-65.
- Wetzel, R.G. 1983. Limnology. 2nd edition, Saunders College Publishing.



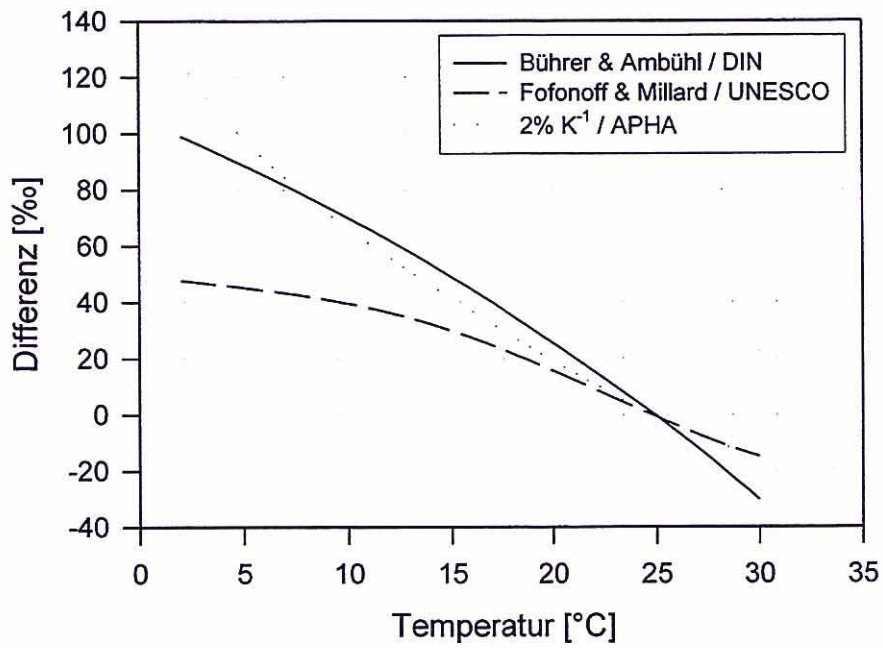


Abb. 20: Relative Differenzen der Temperaturkorrekturfaktoren der elektrischen Leitfähigkeit bezogen auf 25°C für RL107

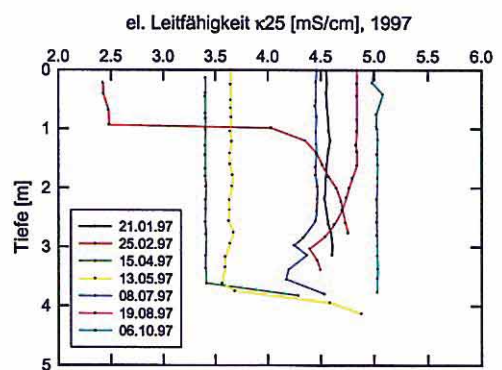
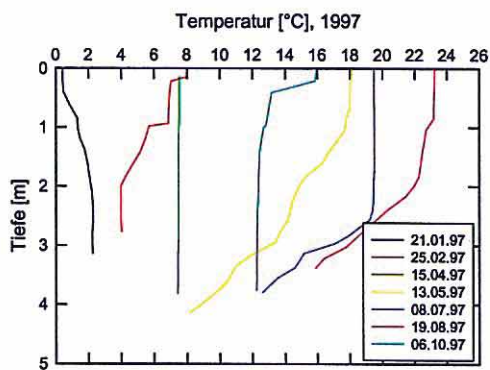
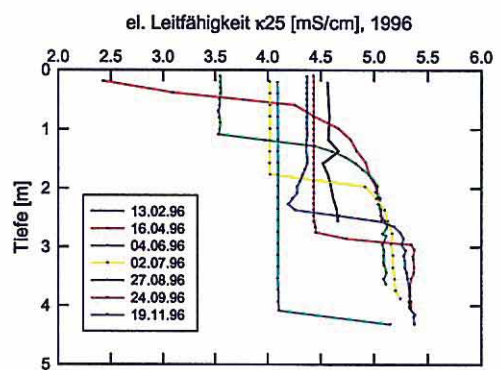
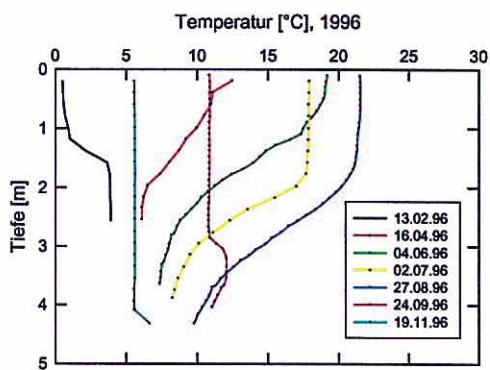
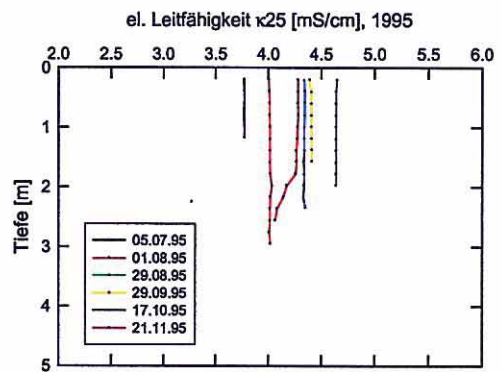
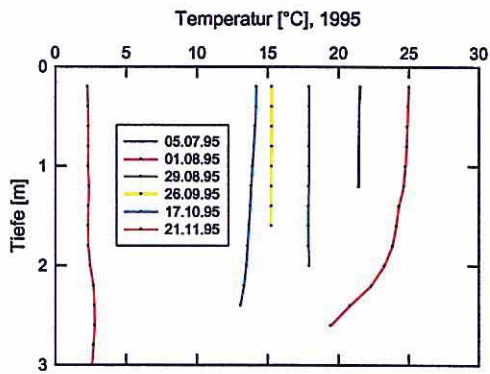


Abb. 1: Ausgewählte Profile der Temperatur in RS 107, 1995 - 1997

Abb. 2: Ausgewählte Profile der el. Leitfähigkeit in RS 107, 1995 - 1997



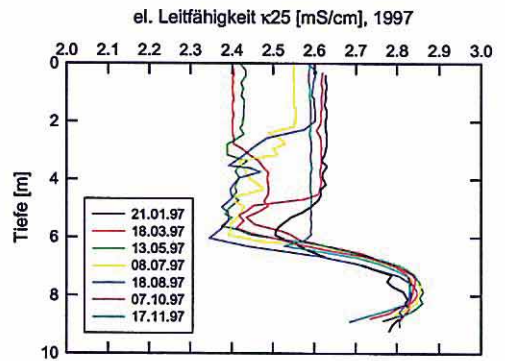
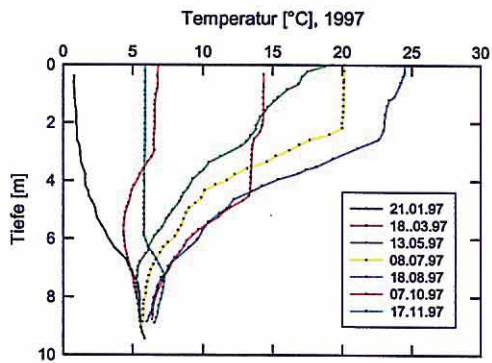
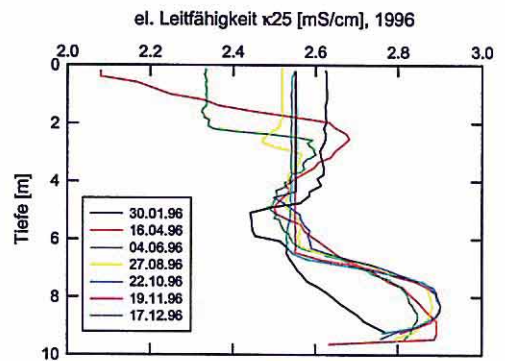
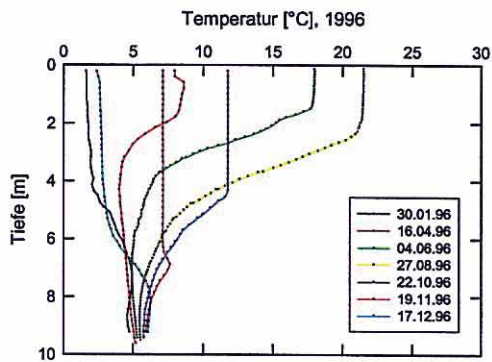
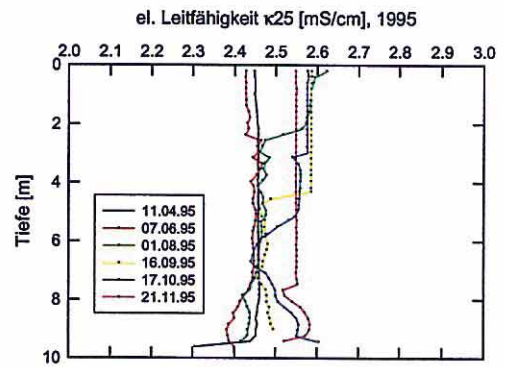
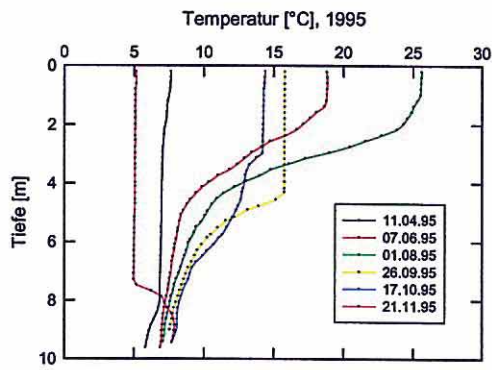


Abb. 3: Ausgewählte Profile der Temperatur, RS 111, 1995 - 1997

Abb. 4: Ausgewählte Profile der el. Leitfähigkeit, RS 111, 1995 - 1997

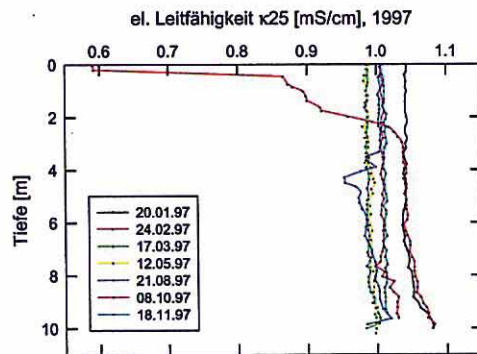
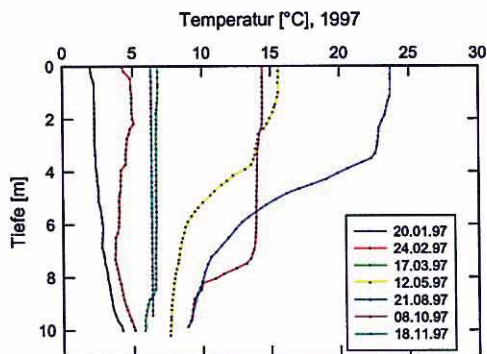
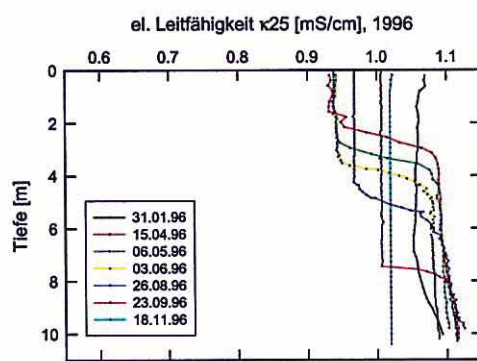
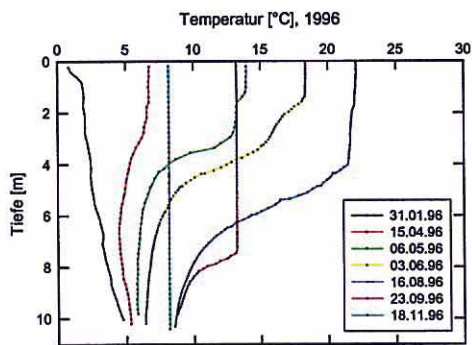
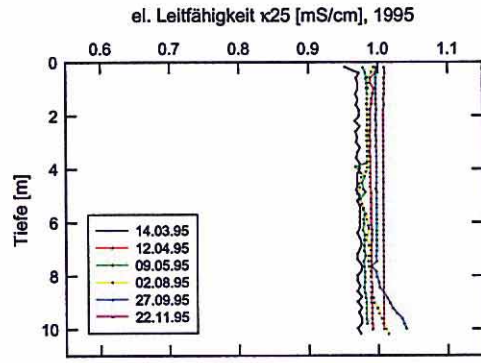
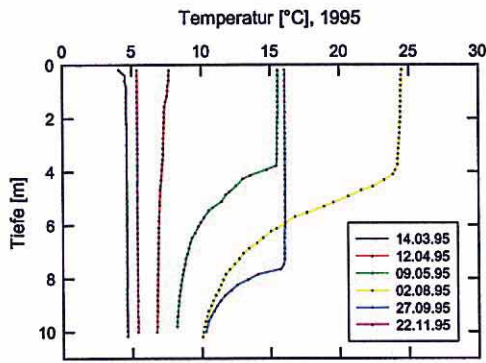


Abb. 5: Ausgewählte Profile der Temperatur, RS B, 1995 - 1997

Abb. 6: Ausgewählte Profile der el. Leitfähigkeit, RS B, 1995 - 1997



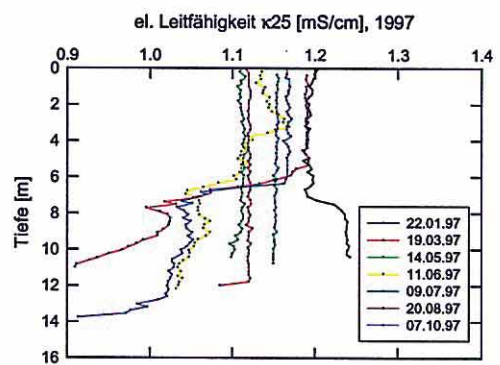
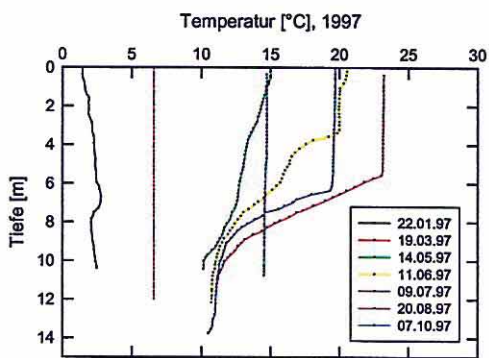
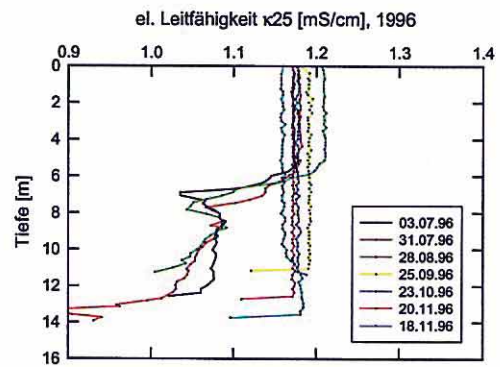
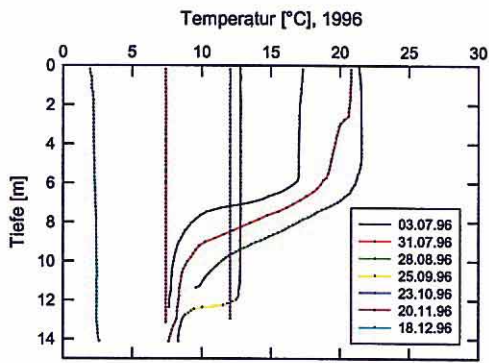


Abb. 7: Ausgewählte Profile der Temperatur, RS 117, 1996 und 1997

Abb. 8: Ausgewählte Profile der el. Leitfähigkeit, RS 117, 1996 und 1997

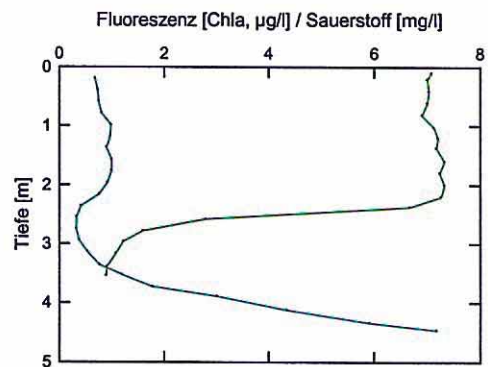
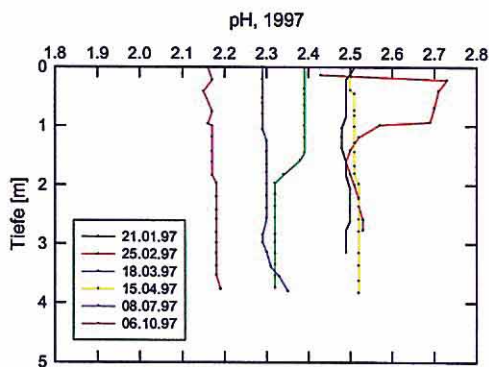


Abb. 9: Ausgewählte pH-Profile, RS 107

Abb. 10: Profil d. Fluoreszenz u. d. Sauerstoffs 30.7.96, RS 107

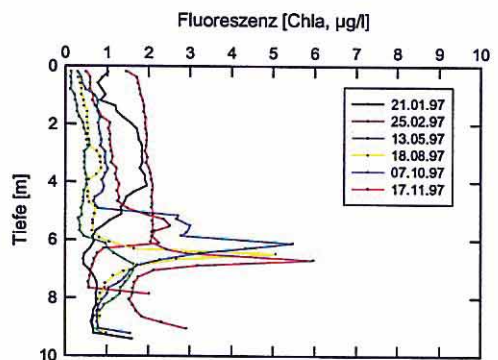
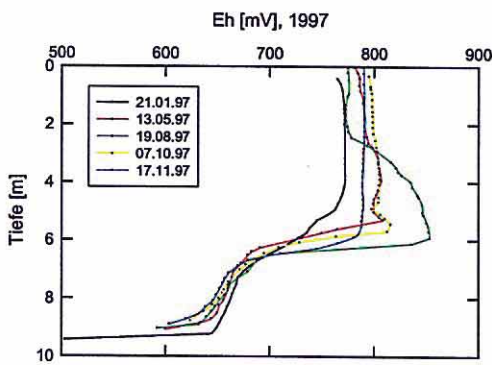
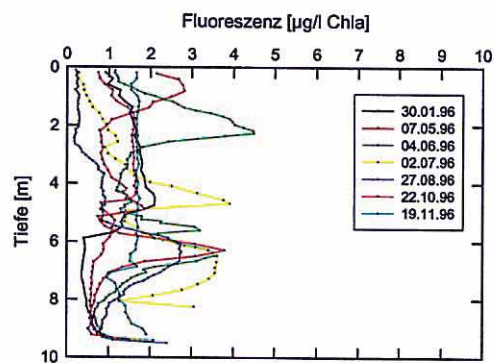
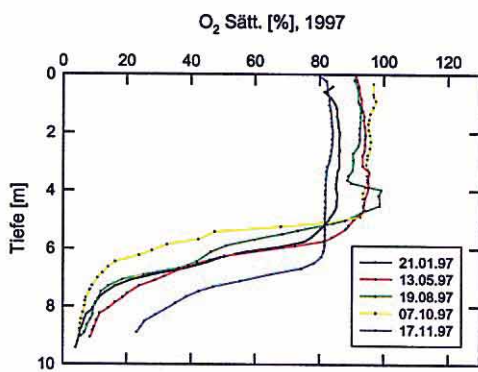
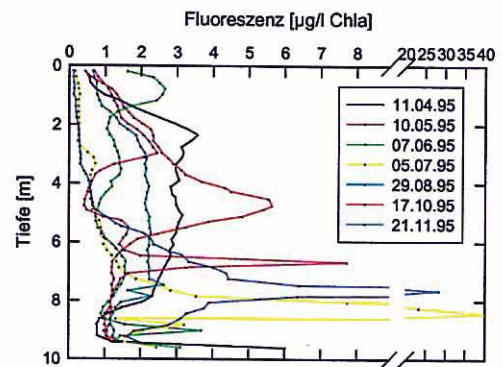
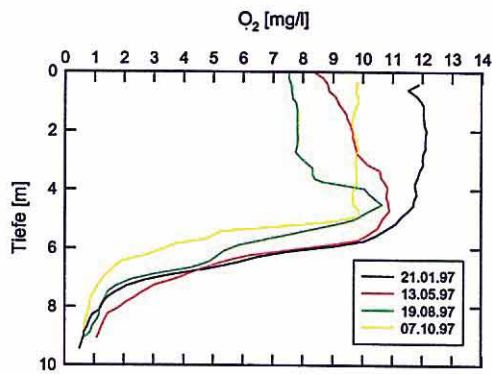


Abb. 11: Ausgewählte Profile des gelösten Sauerstoffs, der Sauerstoffsättigung und des Redoxpotentials, RS 111

Abb. 12: Ausgewählte Profile der Fluoreszenz, RS 111, 1995 - 1997



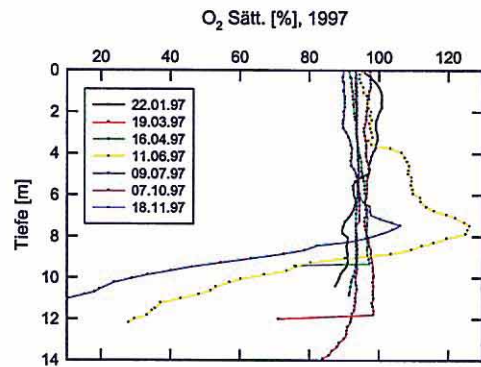
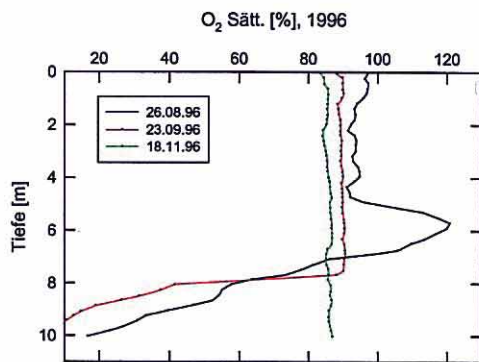
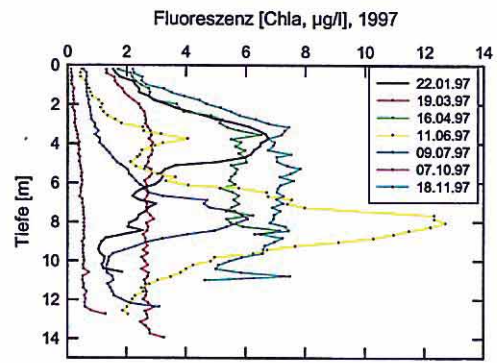
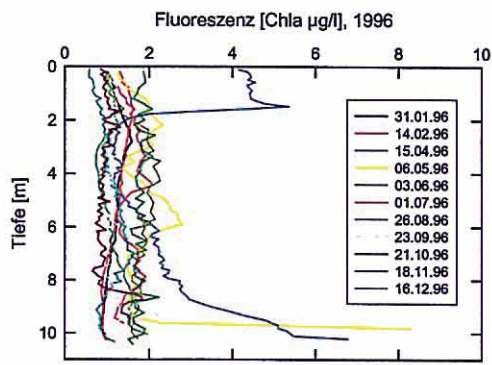


Abb. 13: Ausgewählte Profile der Fluoreszenz und der Sauerstoffsättigung, RL B, 1996

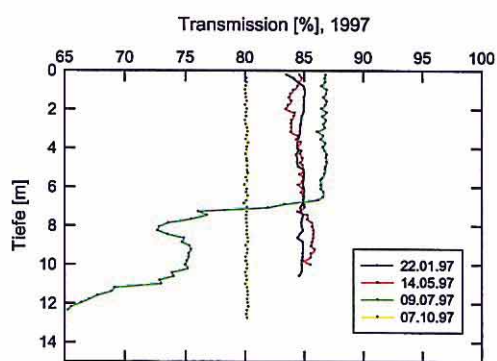


Abb. 14: Ausgewählte Profile der Transmission, RL 117

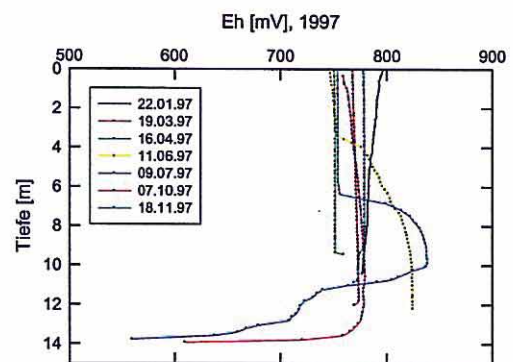


Abb. 15: Ausgewählte Profile der Fluoreszenz, der Sauerstoffsättigung und des Redoxpotentials, RL 117, 1997

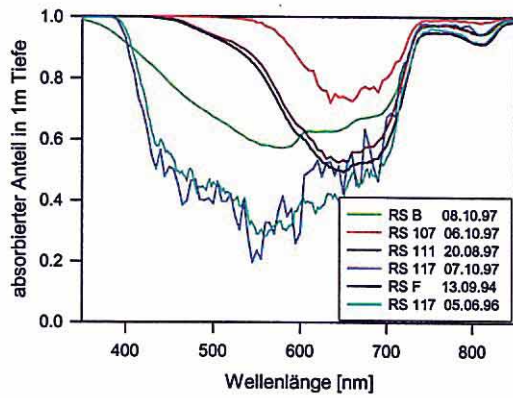


Abb. 16: Unterwasserlichtspektren im Vergleich

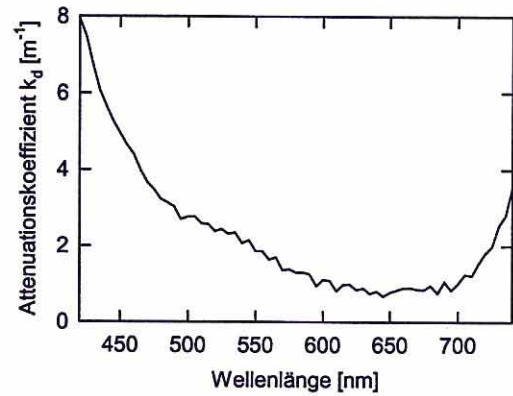


Abb. 18: Wellenlängenabhängigkeit von  $k_d$  aus dem Lichtspektrum in 1 m Tiefe im RS 111

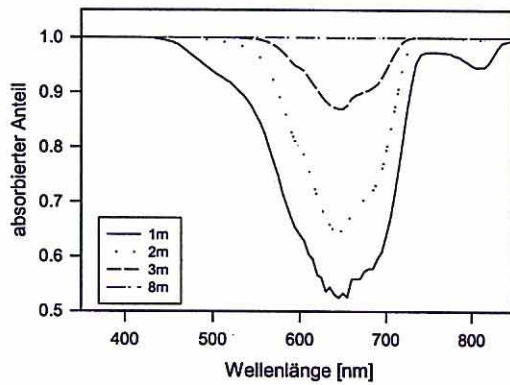


Abb 17: Unterwasserlichtspektren in versch. Tiefen in RS 111 am 20.8.97

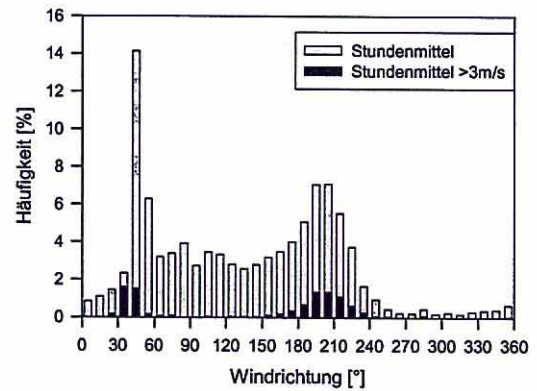


Abb. 19: Häufigkeitsverteilung der Stundenmittel der Windrichtung auf RS 111



#### **I.1.1.4 Vertikale und jahreszeitliche Verteilung von Eisen(III) und Eisen(II) in pyritversauerten Tagebaurestseen**

Peter Herzsprung, K. Friese

##### **Einleitung**

Die Konzentrationsverteilung von im Wasser gelösten Eisenverbindungen wurde bisher hauptsächlich in neutralen Gewässern [1], sauren Mooren [2,3], atmosphärisch versauerten Weichwasserseen [4,5] und in Regentropfen [1] untersucht. Hauptforschungsschwerpunkte lagen dabei in der Untersuchung des geochemischen und biologischen Redoxzyklus von Eisenverbindungen und der Einfluß von Licht auf das molare Verhältnis von zweiwertigem und dreiwertigem Eisen [5,6]. Bisher gibt es nur wenige Arbeiten über die Verteilung von Eisen(II) und Eisen(III) in geogen versauerten Tagebaurestseen [7,9]. Pyritversauerte Gewässer sind im Gegensatz zu sauren Weichwasserseen gekennzeichnet durch einen deutlich niedrigeren pH und durch sehr hohe Konzentrationen an gelösten Metallionen (Aluminium, Eisen, Mangan, Zink, Nickel) und Sulfat. Die Zielsetzung der durchgeführten Untersuchungen war die Aufklärung der jahreszeitlichen Dynamik von gelöstem Eisen(II) und Eisen(III) sowie der vertikalen Verteilung dieser Spezies in Abhängigkeit von der thermischen Schichtung in den beprobten Tagebaurestseen. Um die beobachteten Verteilungen der gelösten Eisenverbindungen mit mikrobiellen Redoxprozessen im Sediment und photochemischen Prozessen an der Wasseroberfläche in Zusammenhang zu bringen, wurden parallel zu den Eisenspeziesanalysen die Ergebnisse zu den Kohlenstoffsummenparametern, DOC und TIC, zur Auswertung herangezogen. Die jahreszeitliche Dynamik wurde ausschließlich in den Bergbaurestseen RL 111, 117 und 107 in der Niederlausitz untersucht. Vertikalprofile und Modellversuche liegen auch von Tagebaurestseen im mitteldeutschen Bereich aus dem Tagebaukomplex der Goitsche vor.

##### **Methoden**

Die Beprobung der zu untersuchenden Tagebaurestseen zur Gewinnung von Wasserproben für das Laboratorium und die Aufnahme von Sauerstoff-, Temperatur- und pH-Profilen wurde wie in der Literatur [7] beschrieben durchgeführt. Die Bestimmung von TOC, DOC und TIC erfolgte IR-spektrometrisch mit einem TOC-Analysator. Eisen(II) und Eisen(III) wurden mittels Segmented-flow-Analyse photometrisch bestimmt. Hierzu wurde eine

---

spezielle Schaltung entwickelt, die den Konzentrationsverhältnissen in den Tagebaurestseen RL 111, RL 117 und bedingt auch RL 107 angepaßt war. Mit Hilfe dieser Schaltung war es möglich, den größten Anteil der Proben dieser Tagebaurestseen ohne manuelle Vorverdünnung auf die Verbindungen Eisen(II) und Eisen(III) hin zu vermessen. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, können sowohl das Modul zur Bestimmung von dreiwertigem Eisen als auch das Modul zur Bestimmung von zweiwertigem Eisen für drei verschiedene Konzentrationsbereiche gefahren werden. Und zwar können mit Hilfe der Umschalthähne die Module ohne Vorverdünnung, mit Verdünnungsschleife (ca. 1:10) oder mit Dialysator (ca. 1:50) betrieben werden. Insbesondere zur Analyse des zweiwertigen Eisens wurden alle drei Verdünnungsstufen benötigt. Nur wenige Proben mußten daher mit Schwefelsäure (pH 2,5) vorverdünnt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Querempfindlichkeiten durch Eisen(II) bei der Bestimmung von dreiwertigem Eisen und durch Eisen(III) bei der Bestimmung von zweiwertigem Eisen ist in der Literatur beschrieben [7].

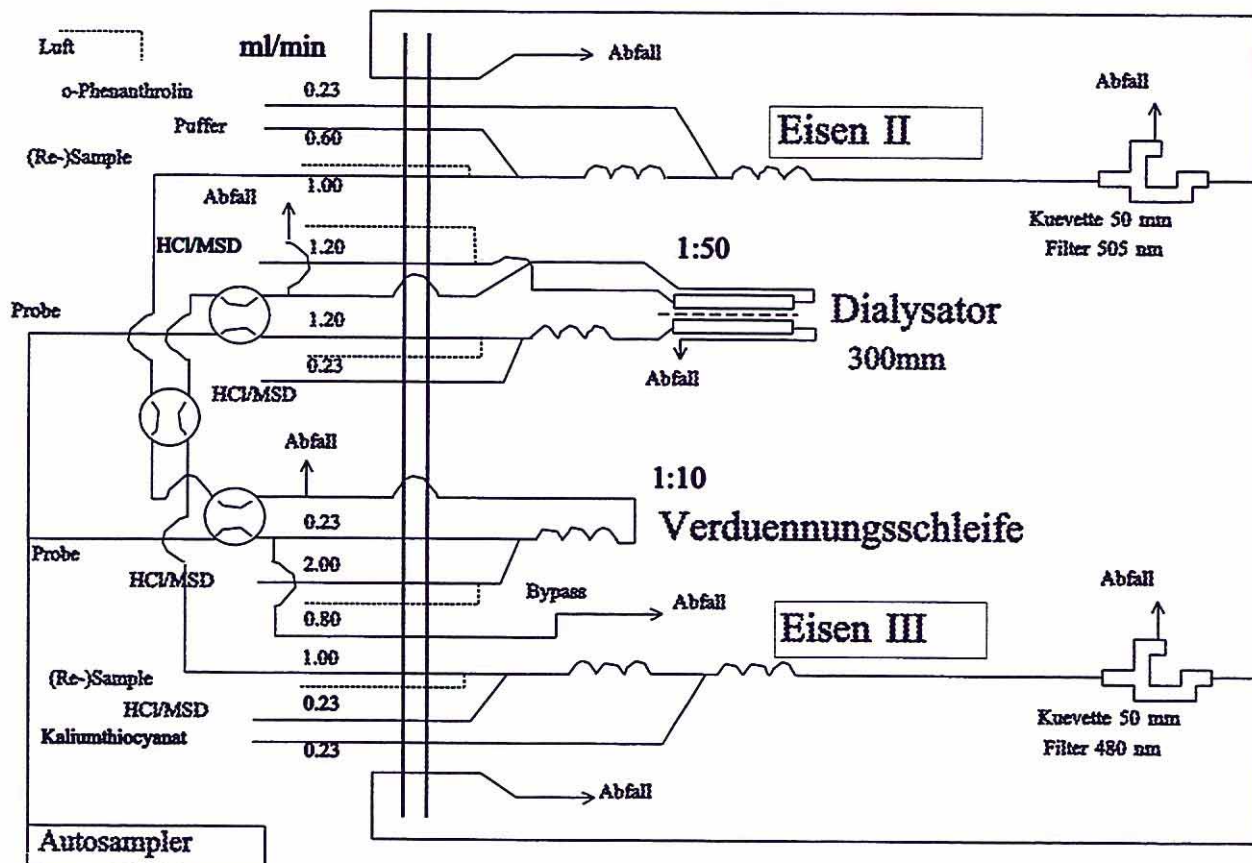


Abb. 1: Schaltskizze für die Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III) mittels Segmented-flow-Analyse



## Ergebnisse

Dreiwertiges Eisen ist in allen untersuchten Tagebaurestseen die dominierende Spezies. Unter oxidischen Bedingungen schwankt das Verhältnis von Eisen(III) zu Eisen(II) in der Regel zwischen einem Faktor 10 und 200. Höhere prozentuale Anteile von Eisen(II) an der gesamten gelösten Eisenkonzentration konnten nur unter anoxischen Bedingungen im Hypolimnion bzw. Monimolimnion nachgewiesen werden. Die Konzentrationen an DOC und TIC waren in der Regel außergewöhnlich niedrig ( $< 0,05$  mmol/l). Nur bei ausgeprägter thermischer oder chemischer Schichtung wurden höhere DOC- oder TIC-Werte gemessen, in der Regel im Hypolimnion bzw. Monimolimnion. Es ist davon auszugehen, dass anorganisch gebundener Kohlenstoff in pyritversauerten Tagebaurestseen ausschließlich als gelöstes Kohlendioxid vorliegt, da die Gleichgewichtskonzentration von Hydrogencarbonat bei pH-Werten  $< 3$  vernachlässigbar klein ist.

In RL 111 wurde seit Beginn der Untersuchungen im Jahre 1995 eine permanente Stratifikation beobachtet. Im Zeitraum von August 1995 bis Anfang 1996 stieg die Konzentration von Eisen(II) in 9 m Tiefe (dicht über dem Sediment) von anfangs weniger als  $0,2$  mmol/l auf über  $2$  mmol/l. Ab etwa Mai 1996 war das Verhältnis von Eisen(III) zu Eisen(II) bis zum Ende der Untersuchungen im Frühjahr 1998 immer kleiner als 1. Die Bedingungen in dieser Tiefe waren permanent anoxisch. Die Konzentrationen von TIC lagen hier 1996 und 1997 über  $2$  mmol/l und DOC über  $0,2$  mmol/l. Im Gegensatz zu RL 111 wurden in RL 107 und RL 117 nur kurzzeitig höhere (im Winter unter Eisbedeckung und zur Sommerstagnation) Eisen(II)-, DOC- und TIC-Gehalte über dem Grund vorgefunden. Hierzu konnten jeweils Konzentrationsgradienten von Eisen(II), DOC und TIC beobachtet werden, wie in Abbildung 2 für RL 111 und RL 107 exemplarisch dargestellt.

Grundsätzlich war eine Konzentrationserhöhung von zweiwertigem Eisen niemals mit einer äquimolaren Konzentrationserniedrigung von dreiwertigem Eisen korreliert. Die Konzentration an Gesamteisen nahm bei vorhandenen Eisen(II)-Gradienten grundsätzlich zum Grund hin zu. Für Eisen(III) war insbesondere in RL 111 häufig ein Konzentrationsmaximum im Hypolimnion zu beobachten, also erst eine Konzentrationszunahme vom Epilimnion aus und etwas tiefer dann eine Konzentrationsabnahme zum Sediment hin.

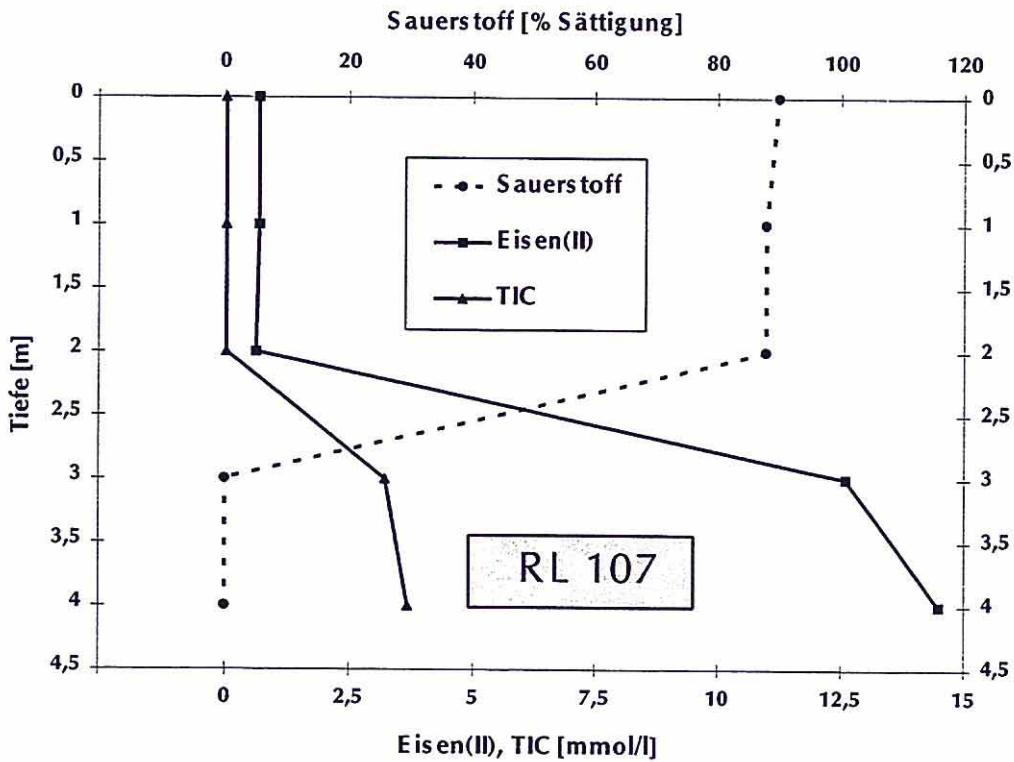
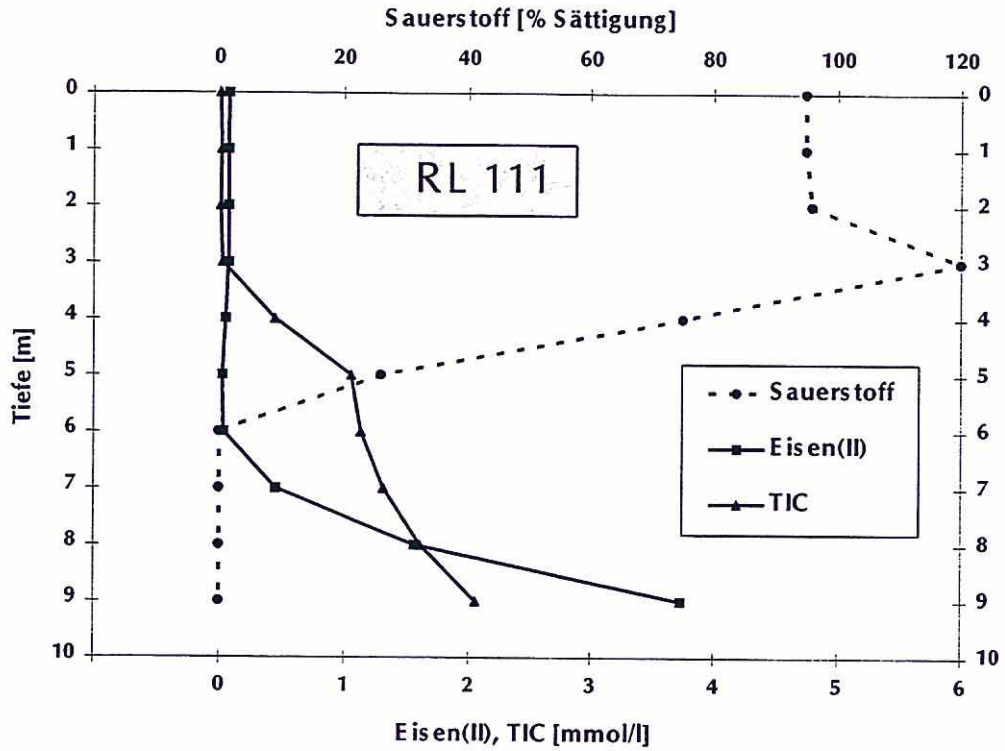


Abb. 2: Vertikale Verteilung von Eisen(II), TIC und Sauerstoff in RL 111 und RL 107 am 2.7.1996



An der Wasseroberfläche und im Epilimnion sind die Konzentrationen von Eisen(II), DOC und TIC relativ zu den zeitweise über dem Sediment beobachteten Konzentrationen sehr niedrig. Dennoch kann hier eine deutlich ausgeprägte jahreszeitliche Dynamik beobachtet werden. In Abbildung 3 ist der Jahresgang der Konzentrationen von Eisen(II) und DOC in RL 111 in einer Tiefe von 0 bis 1 m dargestellt.

An der Wasseroberfläche von pyritversauerten Tagebaurestseen unterscheidet sich die jahreszeitliche Dynamik von Eisen(II), DOC und TIC signifikant von der Dynamik über dem Sediment. Während der Wintermonate sind hier die jahreszeitlich relativ höchsten DOC- und TIC-Werte zu beobachten. Im Frühling und Sommer hingegen fallen TIC und DOC in der Regel bis unter die Bestimmungsgrenze. Genau gegenläufig zu TIC und DOC werden während der Sommermonate die relativ höchsten Eisen(II)-Gehalte an der Wasseroberfläche beobachtet. Im Herbst sind sowohl DOC-, TIC-, als auch Eisen(II)-Gehalte relativ niedrig.

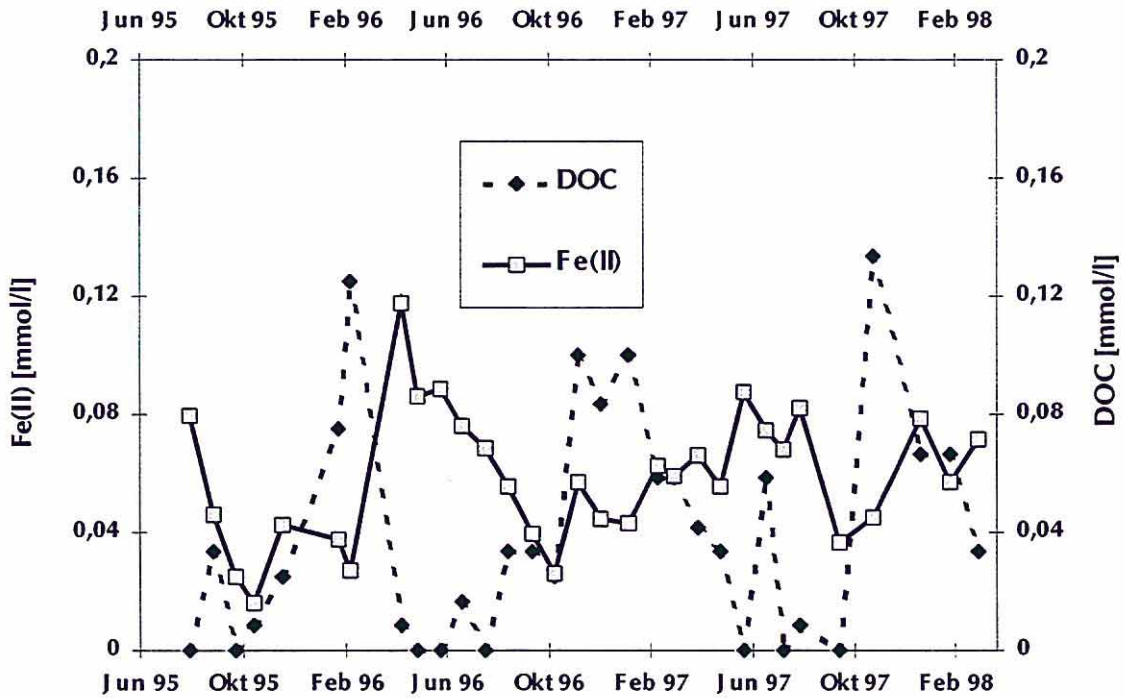


Abb. 3: Jahreszeitliche Dynamik der Eisen(II)- und DOC-Konzentration in einer Tiefe von 0 bis 1 m in RL 111

Einen weiteren Einblick in diese für pyritversauerte Tagebaurestseen typische jahreszeitliche Dynamik gewähren die zugehörigen Vertikalprofile. In Abbildung 4 ist die Funktion der

Temperatur, der Eisen(II)- und DOC-Konzentration von der Wassertiefe in RL111 zu vier verschiedenen Jahreszeiten dargestellt. Im Hochsommer (August) 1995 bestand eine ausgeprägte thermische Schichtung. Die DOC-Konzentration lag im Epilimnion unter der Nachweisgrenze. Im Hypolimnion war ein DOC-Gradient zu beobachten mit steigenden Konzentrationen vom Metalimnion zum Seegrund hin. Der Konzentrationsverlauf von Eisen(II) war genau gegenläufig mit einem entsprechenden Maximum im Epilimnion und deutlich geringeren Gehalten im Hypolimnion. Ein ganz anderes Bild zeigte sich im November 1995. Der Wasserkörper unterlag einer Vollzirkulation bis 8 m Tiefe. In diesem Bereich sind die Konzentrationsgradienten von DOC und Eisen(II) verschwunden und die Konzentrationen waren für beide Parameter sehr gering. Nur unmittelbar über dem Seegrund waren für beide Parameter deutlich höhere Konzentrationen zu verzeichnen. Im Februar 1996 war die Situation nach einer längeren Phase von Eisbedeckung wiederum deutlich verschieden relativ zum November 1995. Es bestand eine inverse Temperaturschichtung, die DOC-Gehalte in den oberflächennahen Wasserschichten waren deutlich höher als im November und die Eisen(II)-Gehalte blieben hier unverändert niedrig, während über dem Sediment noch eine deutliche Konzentrationserhöhung zu verzeichnen war. Im Mai 1996 waren die Konzentrationsverläufe von Eisen(II) und DOC in den oberen Wasserschichten gegenläufig zur Situation im Februar. Der organisch gebundene Kohlenstoff war im Epilimnion verschwunden und korrespondierend hierzu ein relativ hoher Eisen(II)-Gehalt entstanden bei entsprechender Stratifikation.



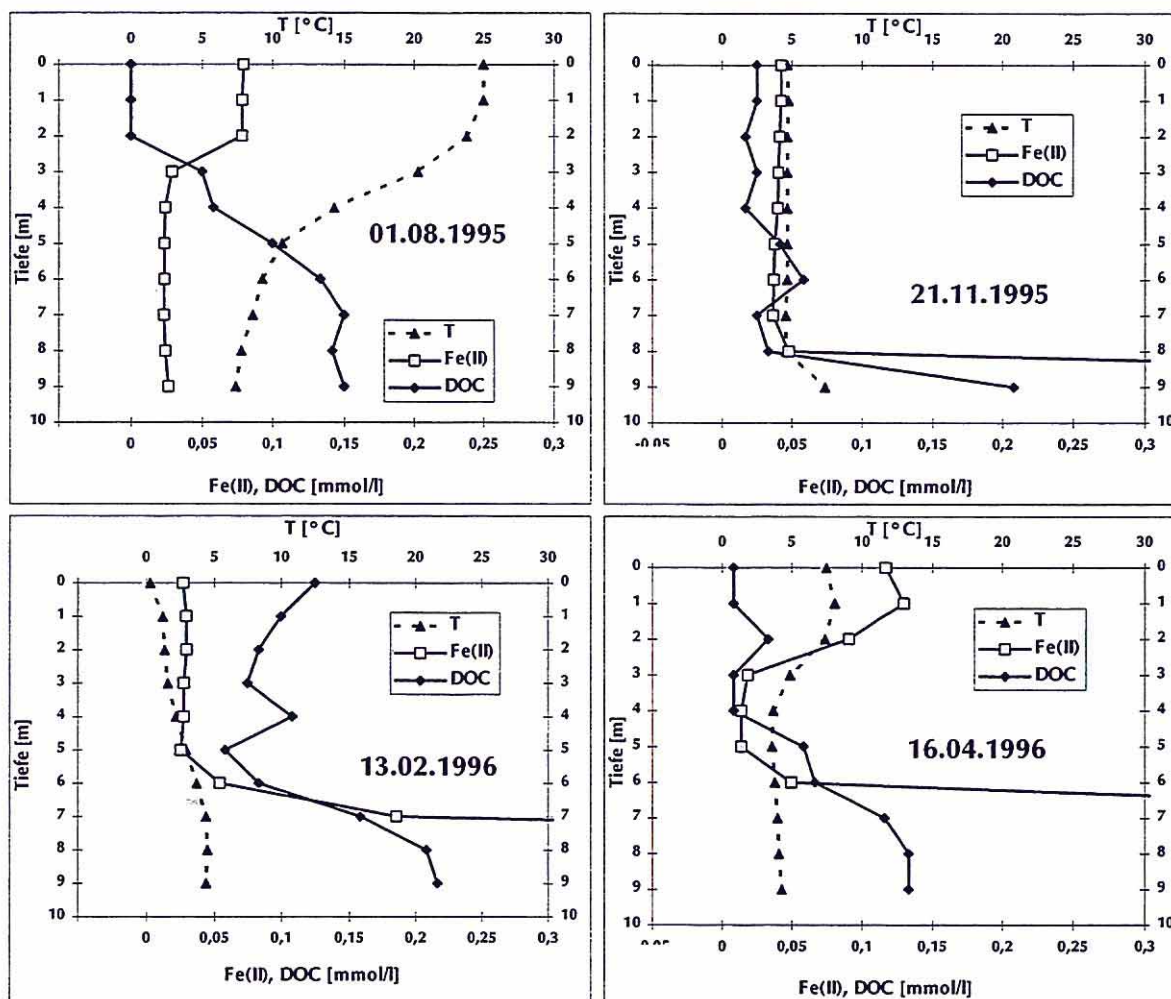


Abb. 4: Temperaturverteilung, Eisen(II)- und DOC-Konzentration in RL 111 zu vier verschiedenen Jahreszeiten

Eine ähnliche vertikale Dynamik konnte in RL 117 beobachtet werden. Im März 1997 lag die Konzentration von Eisen(II) relativ niedrig bei etwa 0,005 mmol/l in der gesamten Wassersäule. Im Mai 1997 verzehnfachte sich die Eisen(II)-Konzentration im Epilimnion. Charakteristisch gegenläufige Gradienten für DOC und Eisen(II) wurden in RL 117 für das Hypolimnion von Mai bis Anfang Juli beobachtet (Abbildung 5). In RL 117 nimmt die Konzentration von Eisen(II) in den oberflächennahen Schichten jahreszeitlich früher wieder ab als in RL111. Dies konnte sowohl im Jahre 1996 als auch 1997 beobachtet werden.

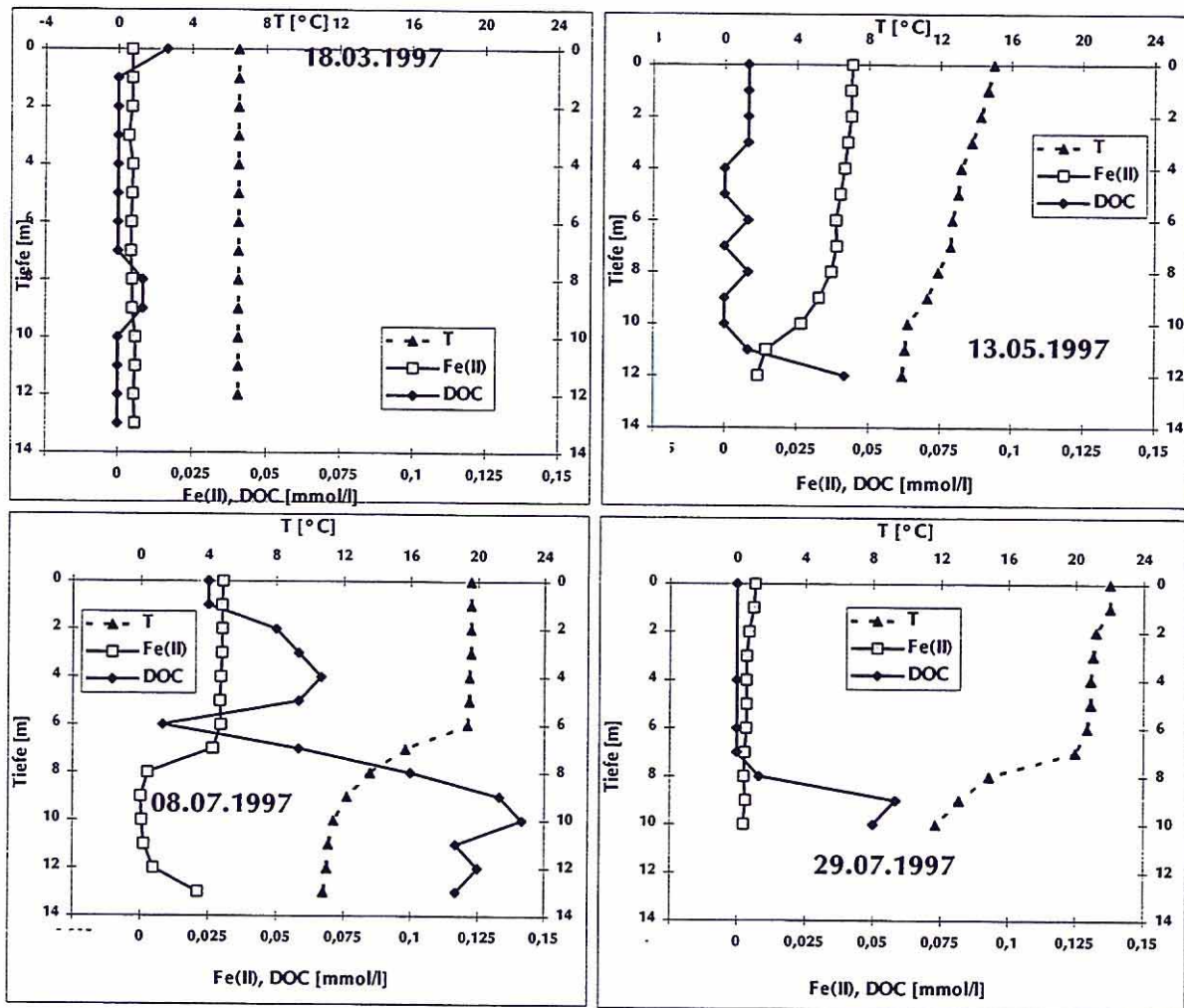


Abb. 5: Temperaturverteilung, Eisen(II)- und DOC-Konzentration in RL 117 zu vier verschiedenen Zeitpunkten im Frühjahr und Sommer

Die Produktion von Eisen(II) und das Verschwinden von organischem Kohlenstoff in den Sommermonaten in den oberflächennahen Wasserschichten von pyritversauerten Tagebaurestseen konnte in Modellexperimenten nachvollzogen werden. Eine Auswahl von natürlichen Proben (RL 111 und RL Niemeck / Goitsche) und künstlichen Proben (Eisen(III)-Sulfatlösung pH 2,5 und Citronensäure in Eisen(III)-Sulfatlösung) wurde dem Sonnenlicht exponiert. Als Ergebnis wurde die Konzentrationszunahme von Eisen(II) bzw. der Verlust an DOC in Quarzglasgefäßen relativ zu Kontrollproben in braunen Flaschen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Sowohl in der Citronensäurelösung als auch in den Proben von RL 111 und RL Niemeck führte die Sonnenbestrahlung zu einer signifikanten Zunahme der Eisen(II)-Konzentration gekoppelt mit einem deutlichen Abbau von DOC relativ zu den dunklen Kontrollproben. In der Eisen(III)-Sulfatlösung, die als nicht DOC-haltig zu betrachten ist, war die absolute Menge an produziertem Eisen(II) vergleichsweise sehr gering.



Tab. 1: Einfluß von Sonnenbestrahlung auf saures eisenhaltiges Wasser

Probe	Charakterisierung des Experimentalsatzes		Konzentrationen nach Sonnenbestrahlung		
	pH	c(Fe(III)) in mmol/l	Quarzglas Hell	Braunglas Dunkel	Relativer Abbau von DOC
Zitronensäurelösung	3,6	3,6	0,32 ± 0,029	0,67 ± 0,029	- 52%
RL 111	2,6	3,0	0,049* ± 0,019	0,14 ± 0,018	- 65%
RL Niemeck	2,8	2,4	0,19 ± 0,018	0,29 ± 0,029	- 34%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Lösung	2,3	2,8	0* ± 0,019	0,008* ± 0,019	-

Probe			c(Fe(II)) in mmol/l		Relative Produktion von Eisen(II)
	pH	c(Fe(III)) in mmol/l	Quarzglas hell	Braunglas dunkel	
Zitronensäurelösung	2,3	3,6	0,37 ± 0,012	0,058 ± 0,0052	+ 540%
RL 111	2,6	3,0	0,21 ± 0,014	0,038 ± 0,0055	+ 450%
RL Niemeck	2,8	2,4	0,18 ± 0,014	0,035 ± 0,0055	+ 410%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Lösung	2,3	2,8	0,042 ± 0,0055	0,027 ± 0,0055	+ 60%

- < 0.06 (Bestimmungsgrenze für DOC)

### Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse über die jahreszeitliche und vertikale Verteilung von Eisen(II) und Eisen(III) dienen als Basis zur qualitativen Beschreibung zweier voneinander unabhängiger und räumlich weit voneinander getrennter Prozesse. Der eine Prozess ist die Photoreduktion und

findet nur in den oberflächennahen Schichten statt. Der zweite Prozess ist die Eisenreduktion unter anoxischen Bedingungen und wird im folgenden zuerst diskutiert.

An der Grenzfläche zwischen Wasser und Sediment und im Sedimentporenwasser werden gelöste, kolloidale und amorphe Verbindungen des dreiwertigen Eisens zu Eisen(II) reduziert. Eisen(II) liegt unter den pH-Bedingungen an der Wasser-Sediment-Grenzfläche vollständig in löslicher Form vor und gelangt damit durch Transportprozesse wie Diffusion und Konvektion in das Hypolimnion. Ist das Hypolimnion ganz oder teilweise anoxisch, bilden sich von der Sediment-Wasser-Grenzschicht durch das Hypolimnion bis zum Metalimnion ein Konzentrationsgradient von Eisen(II). Parallel hierzu existieren Gradienten von Kohlendioxid und DOC. Kohlendioxid wird unter anderem im Sediment gebildet, wenn Bakterien unter Energiegewinn Elektronen von organisch gebundenem Kohlenstoff auf dreiwertiges Eisen übertragen. Gradienten von Eisen(II) und TIC sind dabei durch sehr hohe prozentuale Konzentrationsunterschiede gekennzeichnet. Beide Verbindungen können im Epilimnion nicht in bedeutendem Ausmaße angereichert werden, da Eisen(II) unter oxischen Bedingungen einer mikrobiellen Rückoxidation unterliegen kann und Kohlendioxid unter sauren pH-Bedingungen an die Atmosphäre abgegeben wird bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration. Für Sulfat konnten ebenfalls Gradienten mit prozentual geringeren Konzentrationsunterschieden als für Eisen(II), DOC und TIC beobachtet werden, besonders ausgeprägt im Porenwasser von Sedimentkernen. Offensichtlich wird durch reduktive Auflösung sulfathaltiger Mineralphasen wie Schwertmannit oder Jarosit Eisen(II) und Sulfat freigesetzt.

In Abbildung 2 ist zu sehen, dass die Konzentrationgradienten von Eisen(II) und gelöstem Sauerstoff gegenläufig sind. Es kann eine oxisch/anoxische Grenzschicht postuliert werden, in der eisenoxidierende Bakterien (Thiobacilli) Elektronen vom Donator Eisen(II) auf den Akzeptor Sauerstoff unter Energiegewinn übertragen.

Zusammenfassend kann die mikrobielle Eisenreduktion im Sediment und an der Sediment/Wasser- Grenzschicht an den Konzentrationsgradienten von Eisen(II), TIC und Sulfat erkannt werden. Dieser Prozess scheint von einer Freisetzung von DOC, dessen Zusammensetzung bisher nicht bekannt ist, begleitet zu sein. An der entgegengesetzten Seite der Wassersäule, der Wasseroberfläche, findet im Frühjahr und in den Sommermonaten (Abbildung 4 und 5) eine Eisenreduktion unter oxischen Bedingungen statt. Wie in der Literatur für saure Weichwasserseen beschrieben [4,5], findet die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) über photochemische Prozesse statt. Die Bestrahlung von Proben mit Sonnenlicht (Tabelle 1) lieferte den experimentellen Beweis für die Photoreduktion in stark eisenhaltigen



Tagebaurestseen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Sonnenbestrahlung Eisen(II) nur in nennenswertem Ausmaß produziert werden kann, wenn gleichzeitig gelöster organischer Kohlenstoff vorhanden ist, der in oxidierbarer Form vorliegen muß. Die beobachteten Konzentrationsgradienten in RL 111 und RL 117 (Abbildung 4 und 5) zeigen eine partielle Anreicherung von Eisen(II) und einen Verlust von DOC im Epilimnion während der Sommermonate an. Die jahreszeitliche Funktion der Parameter Eisen(II) und RL 111 an der Wasseroberfläche (Abbildung 3) bestätigt den photochemischen Einfluß. Während der Wintermonate kann es wegen der geringeren Sonneneinstrahlung zu einer Anreicherung von DOC in den oberflächennahen Schichten kommen. Der photochemische Abbau wird zu dieser Zeit deutlich langsamer sein. Die Oberflächenkonzentrationen von zweiwertigem Eisen erreichen im Herbst und in den Wintermonaten jeweils ein Minimum. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß dann eisenoxidierende Bakterien pro Zeiteinheit mehr zweiwertiges Eisen oxidieren (verbrauchen) als durch photochemische Prozesse gebildet werden kann.

Die Photoreduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) ist gekoppelt mit einer Photooxidation von DOC. Der Elektronenübergang – ausgelöst durch Absorption eines Photons - kann dabei direkt vom Kohlenstoff zum Eisen erfolgen, wie für Eisen(III)-Komplexe mit organischen Carbonsäureanionen [6]. Hierbei wird Kohlendioxid (TIC) direkt durch Decarboxylierung des oxidierten organischen Molekülfragments gebildet [8].

Indirekt ist eine Photooxidation von DOC mittels Eisen(III) durch Hydroxylradikale denkbar, die bei der photolytischen Spaltung von Eisen(III)- aquo-Komplexen gebildet werden können [9]. Das dabei gebildete zweiwertige Eisen kann durch Wasserstoffperoxid (Fenton Reaktion) wieder zu Eisen(III) und weiteren Hydroxylradikalen reagieren [1,10]. Hydroxylradikale besitzen bekanntermaßen ein hohes Potential zur Oxidation von refraktären synthetischen und natürlichen organischen Verbindungen, die gegen einen natürlichen Abbau persistent sind [10].

### **Ausblick**

Der hohe Gehalt an gelösten, amorphen und partikulären (Sediment) Eisenverbindungen in pyritversauerten Tagebaurestseen hat einen entscheidenden Einfluß auf den Kohlenstoffhaushalt dieser Gewässer. Unter anoxischen Bedingungen wird organisch gebundener Kohlenstoff über Bakterien durch dreiwertige Eisenverbindungen oxidiert. Im Grenzbereich zwischen den anoxischen Wasserschichten über dem Sediment und den oxischen Wasserschichten des Hypolimnions bewirken Thiobacilli eine Rückoxidation des im Sedimentbereich gebildeten zweiwertigen Eisens durch molekularen Sauerstoff.



Im Epilimnion findet ebenfalls ein Prozess zum Abbau von organischem Kohlenstoff statt. Kohlenstoff wird hier photochemisch oxidiert unter Bildung von zweiwertigem Eisen. Das hierbei gebildete zweiwertige Eisen kann ebenfalls von Thiobazilli wieder rückoxidiert werden. Bilanzierend betrachtet fungieren dreiwertige Eisenverbindungen als Katalysator, um Elektronen von organischem Kohlenstoff auf gelösten Sauerstoff zu übertragen. Das Reservoir an verfügbarem Sauerstoff in einem Tagebaurestsee kann abgesehen von jahreszeitlichen Schwankungen als unendlich groß betrachtet werden. Unter der Annahme, dass die Primärproduktion durch Algen und autotrophe Bakterien wie Thiobacilli vernachlässigbar sind, müßte das System Tagebaurestsee eine Senke für organisch gebundenen und anorganisch gebundenen Kohlenstoff darstellen. Es ist durch weitere Experimente zu prüfen, ob eine langfristige Abnahme des Gehalts an Gesamtkohlenstoff in einem hypothetisch abgeschlossenen nur mit der Atmosphäre in Wechselwirkung stehendem System eines pyritversauerten Bergbaurestsees zu verzeichnen wäre.

### Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse wurden dank der finanziellen Unterstützung durch die LMBV und das BMBF ermöglicht (Fkz. 0339684).

### Literatur

- [1] Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G.: Aquatic and surface photochemistry. Lewis Publishers Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press (1994).
- [2] Koenings, J. P.: In situ experiments on the dissolved and colloidal state of iron in an acid bog lake. *Limnol. Oceanogr.* 21, 674-683 (1976).
- [3] Koenings, J. P., Hooper, F. F.: The influence of colloidal organic matter on iron and iron-phosphorus cycling in an acid bog lake. *Limnol. Oceanogr.* 21, 684-696 (1976).
- [4] Collienne, R. H.: Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 28, 83-100 (1983).
- [5] Sulzberger, B., Schnoor, J. L., Giovanoli, R., Hering, J. G., Zobrist, J.: Biogeochemistry of iron in an acidic lake. *Aquatic Sci.* 52, 56-74 (1990).
- [6] Voelker, B. M., Morel, F. M. M., Sulzberger, B.: Iron redox cycling in surface water: effects of humic substances and light. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1004-1011 (1997).
- [7] Herzprung, P., Friese, K., Packroff, G., Schimmele, M., Wendt-Potthoff, K., Winkler, M.: Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 26, 253-262 (1998)
- [8] Sulzberger, B., Laubscher, H. U.: Reactivity of various types of iron (III)(hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Mar. Chem.* 50, 103-115 (1995).
- [9] McKnight, D. M., Kimball, B. A., Bencala, K. E.: Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* 240, 637-640 (1988).
- [10] Zepp, R. G.: Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 26, 313-319 (1992).



## **I.1.2 Sediment und Porenwasser**

### **I.1.2.1 GIS - gestützte Auswertung von Vermessungsdaten am Beispiel der Tiefenvermessung des Restlochs 111**

Olaf Büttner, Burkhard Kuehn, Karsten Rahn

#### **Einleitung**

Die Kenntnis der Tiefenverhältnisse in einem See ist für viele biologische, chemische und physikalische Untersuchungen von Bedeutung. Abschätzungen zum Volumen des Wasserkörpers und die räumliche Beschreibung eines Sees oder Tagebaurestlochs werden als Inputgrößen für die Modellierung (Schichtung, Grundwasser) ebenso wie zur Verfeinerung bereits bestehender Digitaler Geländemodelle (DGM) benötigt. Am Restloch 111 wurde die Beschreibung der Tiefenstruktur zur Auswahl repräsentativer Probenahmestellen für eine Sedimentkartierung des Sees und als Planungsunterlage für die Installation von Enclosures genutzt.

#### **Material und Methoden**

Die Vermessung fand vom 16.-18.7.1996 statt. Ein Differential Global Positioning System (DGPS, Fa. Trimble) gekoppelt mit einem Echolot (EA501P, Fa. Simrad) kam dabei zum Einsatz. Pre- und Postprocessing wurden mit einem GIS (ARC/INFO) durchgeführt, die Datenverwaltung und Steuerung der Profilaufnahme auf dem See erfolgte mit einer Spezialsoftware (PROFIL) der Fa. Simrad ([www.simrad.de](http://www.simrad.de)). Die Spezialsoftware umfaßt Schnittstellen zum GIS und erlaubt die Ein- und Ausgabe von Peilplänen bzw. Profildaten. Das gesamte System wurde auf einem Schlauchboot installiert. Die Stromversorgung der Meßgeräte und der zwei benötigten Laptops (einen für das Echolot und einen für die Navigation und Speicherung der Daten) erfolgt über Akkus (3 mal 12 V).

Die Vermessung eines Sees gliedert sich in folgende Schritte:

1. Erstellung eines Peilplanes mit dem GIS (die Anzahl und Dichte der Peillinien hängt dabei vom geplanten Einsatz des Tiefenmodells ab, theoretisch ist eine beliebig feine Auflösung denkbar, die nur durch die Kapazität der Arbeitskraft beschränkt ist); Anlegen eines

Projektes mit der Spezialsoftware; Einlesen der geplanten Profile (Peilplan) und einer Uferlinie (zur Groborientierung)

2. Vermessung des Sees
3. Aufbereitung der Rohdaten; Export der aufbereiteten Profile zum GIS
4. Erstellung der Tiefenkarte durch Interpolation zwischen den Profilen (TIN und GRID Modul in ARC/INFO)
5. Archivierung und Dokumentation der Daten

Vom Restloch 111 wurden 88 Profile mit einer Gesamtlänge von 15 km aufgenommen. Der geplante Abstand zweier Profile betrug 10 Meter. Die tatsächliche Lage der Profile ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Intervall zur Aufnahme von Tiefenpunkten betrug 1 Sekunde bei einer Schwingerfrequenz von 200 kHz. Diese Frequenz ist wegen der geringen Eindringtiefe gut geeignet für weiche Sedimente, wie sie im RL 111 vorliegen. Die Bodendigitalisierung (wo wird der Seegrund definiert; der Wert basiert auf Erfahrungswerten) bei der Tiefenmessung war auf 30 dB eingestellt. Die Lagegenauigkeit des DGPS lag bei 30 cm (inzwischen kommt an dieser Stelle ein verbessertes System mit einer Lagegenauigkeit unter 3 cm zum Einsatz). Aus dem Rohdatensatz, der aus den Lagekoordinaten, der zugehörigen Tiefe und Informationen über die Meßgenauigkeit des GPS sowie über Abweichungen von der geplanten Peillinie besteht, wurde durch Mittelung ein aggregierter Datensatz erzeugt, der die Grundlage für die weitere Kartendarstellung bildete. Dabei wurde aus dem Rohdatensatz alle 5 Meter ein Punkt gewählt und aus allen Punkten, die innerhalb eines 1-Meter-Intervalles um diesen Punkt lagen, ein Mittelwert errechnet. Dadurch wurde die Datenmenge überschaubar. Tests mit anderen Formen der Aggregation (z.B. 1-Meter-Abstand mit 0.5-Meter-Intervall oder Mittelung über ein Zeitintervall, siehe auch Büttner et al. 1996) zeigten, daß keine wesentlichen Informationen verlorengehen, da die Tiefengradienten im RL 111 nicht groß sind.

Im GIS wurde zunächst ein TIN (Irreguläre Dreiecksvermaschung, Abb. 2) erzeugt. Dieses bildete die Grundlage für eine beliebige Rasterung, für Konturlinien sowie für Volumen und Flächenberechnung (ESRI 1991). Die Berechnungen wurden mit dem "VOLUME" Kommando in ArcInfo ausgeführt.



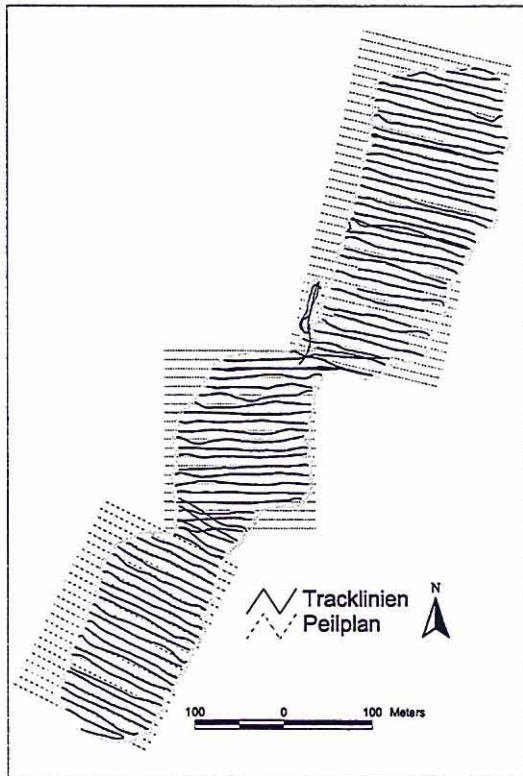


Abb. 1: Lage der Profile.

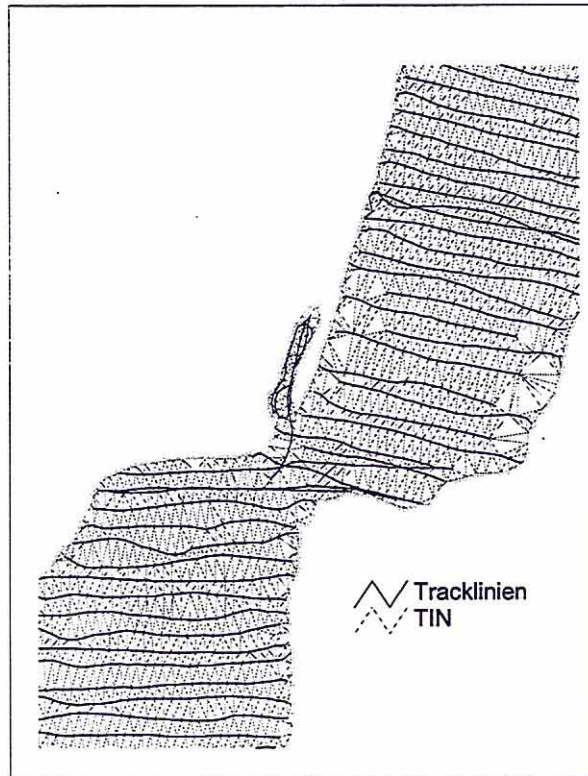


Abb. 2: Dreiecksvermaschung (TIN).

## Ergebnisse

Im Anhang findet man die Plots der Rohdaten der Vermessung. Die größte gemessene Tiefe während dieser Meßkampagne betrug 10.2 Meter. Diese Stelle liegt im mittleren der drei Becken. Die größte Tiefe im Nord- und Südbecken betrug ca. 7 m. Das Restloch 111 hat ein Volumen von 0.5 Millionen m<sup>3</sup>. Seine Oberfläche umfaßt ca. 107.000 m<sup>2</sup> bei einer Uferlänge von 2.2 km. Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Volumen, Fläche zu den verschiedenen Tiefen. In Abbildung 4 ist der Verlauf der Tiefenlinien dargestellt.

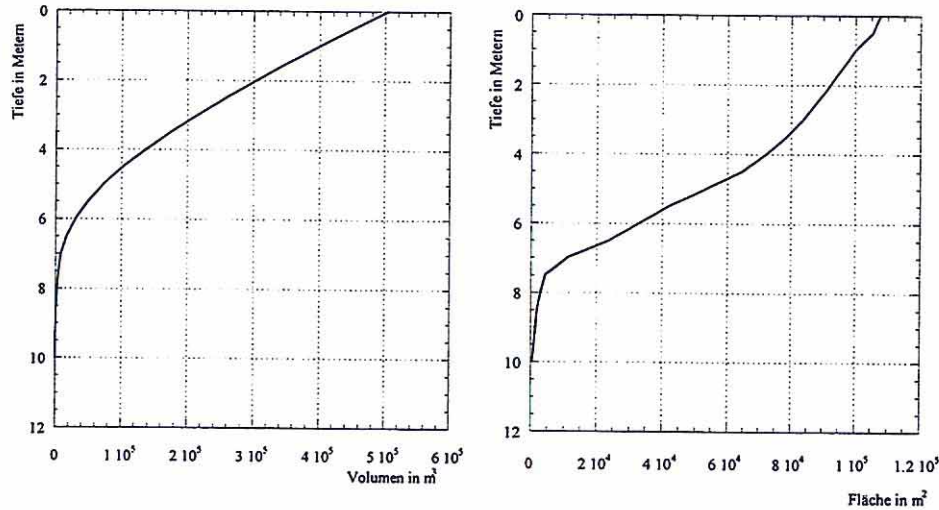


Abb. 3: Volumen-Tiefen und Flächen-Tiefen Beziehung am Restloch 111

### Zusammenfassung

Die Planung, Durchführung und Auswertung einer Tiefenvermessung hängt wesentlich vom vorgesehenen Einsatz des Tiefenmodells ab. Es entsteht eine große Menge an Rohdaten, die in geeigneter Weise reduziert werden müssen. Durch Betrachtung der Seestrukturen ist diese Reduktion problemlos möglich. Benötigt man von einem Teil eines Sees ein genaueres Relief, kann eine beliebig dichte Befahrung auf der Basis von Peilplänen erfolgen. Für eine Abschätzung der Tiefenverhältnisse in wenig strukturierten Seen genügen große Abstände zwischen den Profilen. Eine spätere Verfeinerung in interessanten Bereichen bzw. eine Vergleichsvermessung (Änderungen in der Seestruktur) ist jederzeit möglich, da alle Daten raumbezogen gespeichert sind.

Wird bei der Vermessung ein Zweifrequenzechocholot eingesetzt, können während der Vermessung aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe des Signals auch Daten über die Sedimentdichte gespeichert werden. Eine Auswertung solcher Daten erfolgte bisher nicht, da die Rohdatenmenge auch hier erheblich ist und eine Ausgabe der Daten bisher nur in Form von Plots möglich ist.



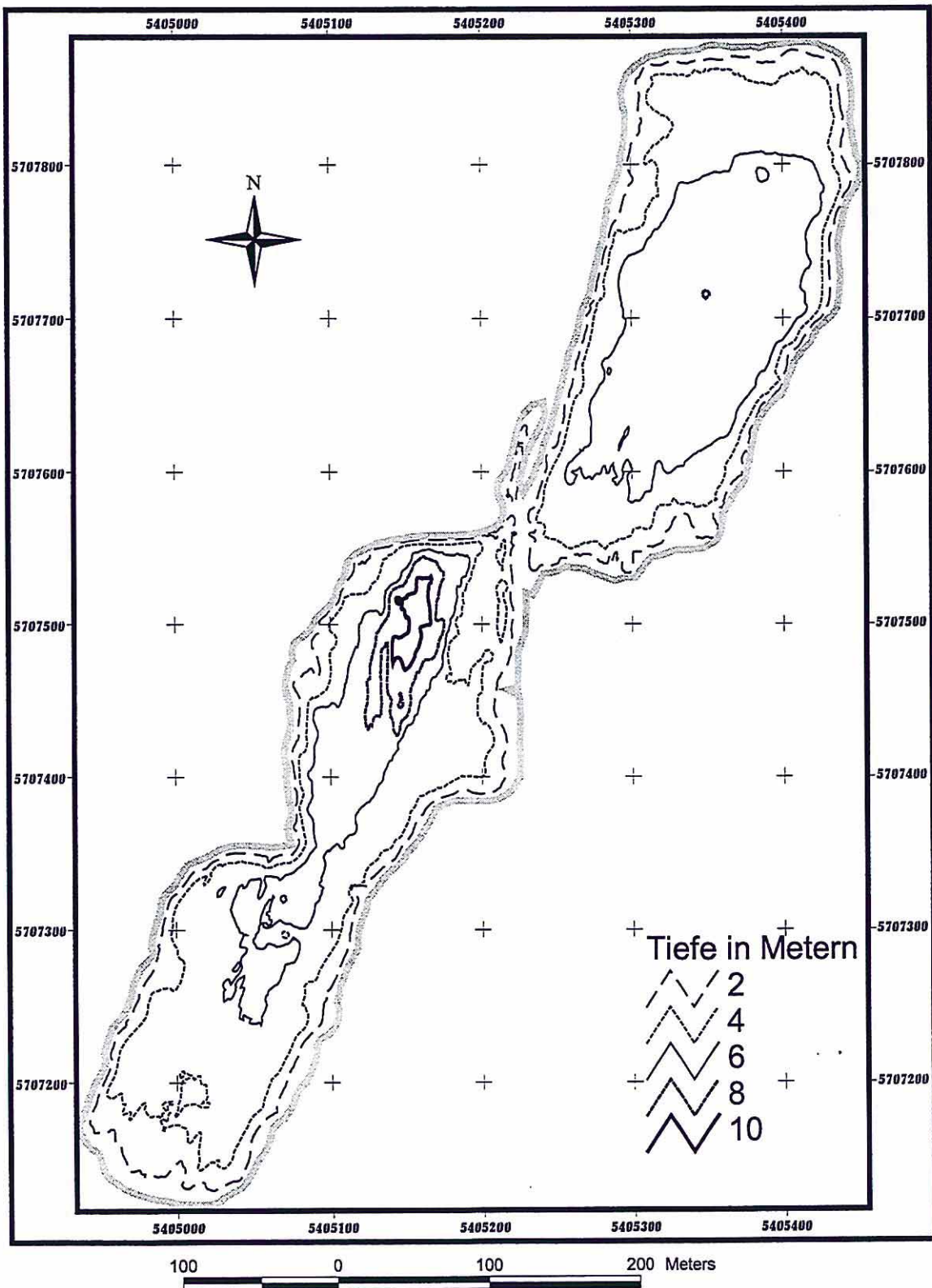


Abb. 4: Tiefenkarte des Restloch 111 auf Basis der DGPS Messungen

## Literatur

- Büttner, O., Schimmele M. and Rönicke H.: 1996, Analyse morphometrischer Daten des Arendsee mit Hilfe eines GIS, In: Tagungsband Deutsche Anwenderkonferenz 1996, ESRI Eigenverlag Kranzberg, ISBN 3-00-000529-3.
- ESRI: 1991, Surface Modeling with TIN, ARC/INFO User's Guide, ESRI, Inc., Redlands, CA, USA.

## Anhang

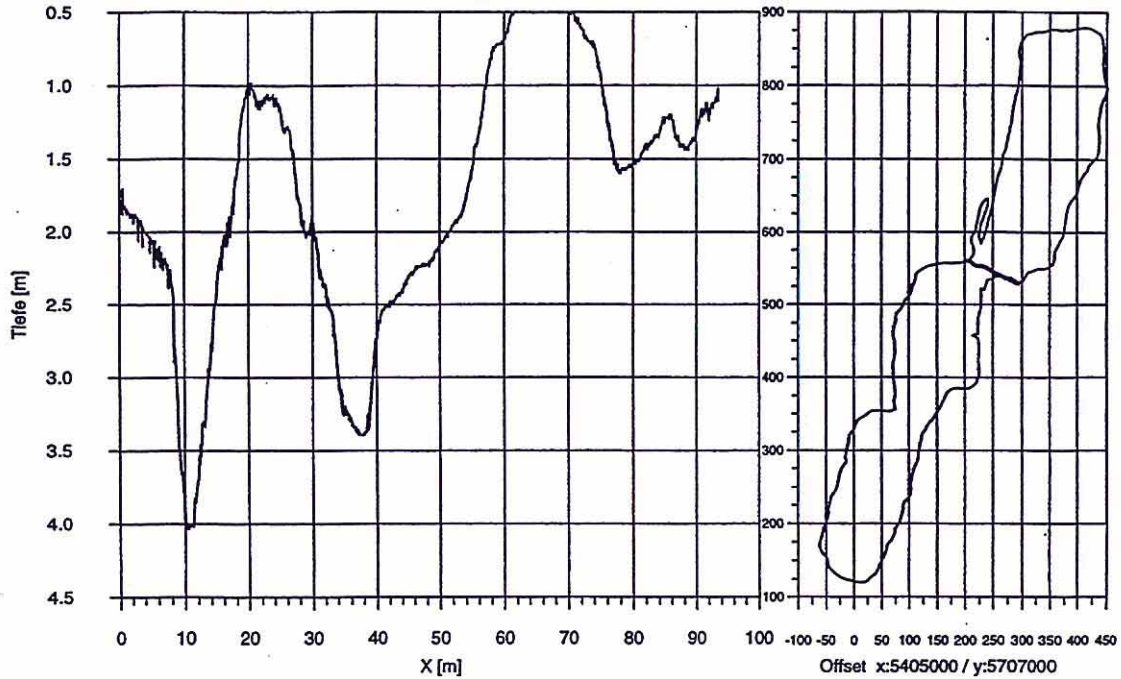
Die Plots zeigen die einzeln gemessenen Rohdatenprofile in West - Ost Richtung. Diese ist nicht immer identisch mit der wirklichen Fahrtrichtung. Die Fahrt erfolgte entlang der Peillinien von einem Ufer zum anderen und wieder zurück auf der jeweils folgenden Peillinie, so daß ein "Hintereinanderlegen" der Profile nicht sofort möglich ist, sondern noch eine "Umkehr" durch die Software erfordert. Die Plots sind eindeutig gekennzeichnet durch die Jobnummer und die Profilnummer. Dabei bezeichnet Job 2 das nördliche, Job 3 das mittlere und Job 4 das südliche der drei Becken. Gelegentlich sind in den Plots scharfe Zacken zu finden (z.B. Job 2 Profil 42). Dabei handelt es sich um Meßfehler, die nicht mit in das Tiefenmodell eingingen.



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

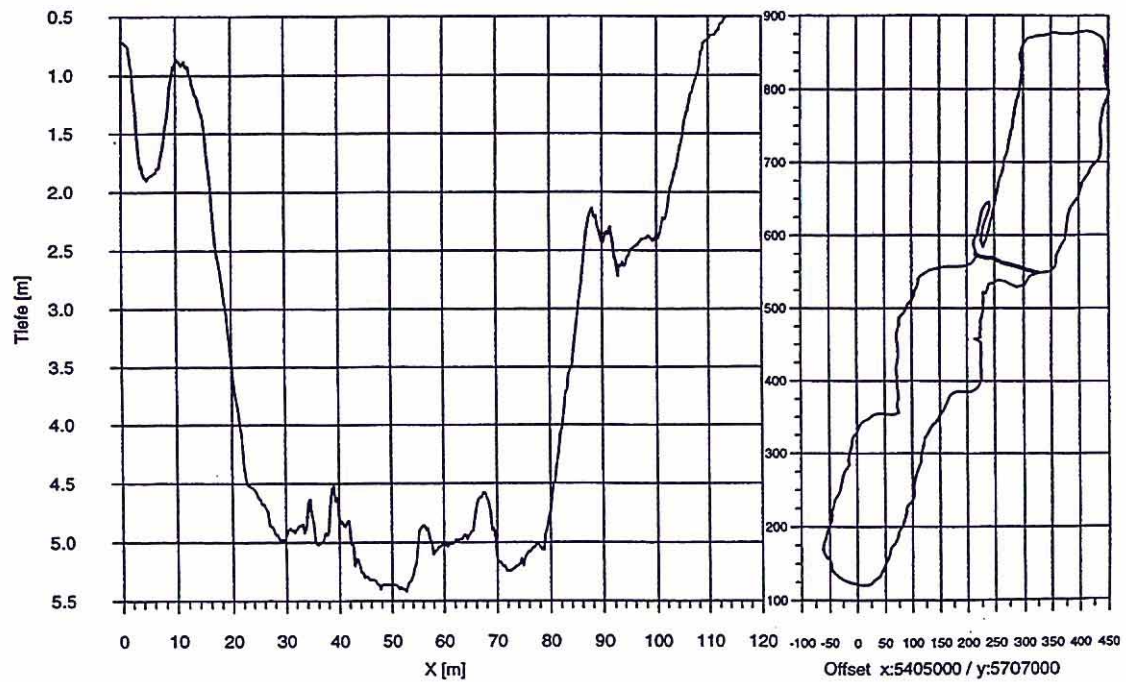
Job 2 Profil 2



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

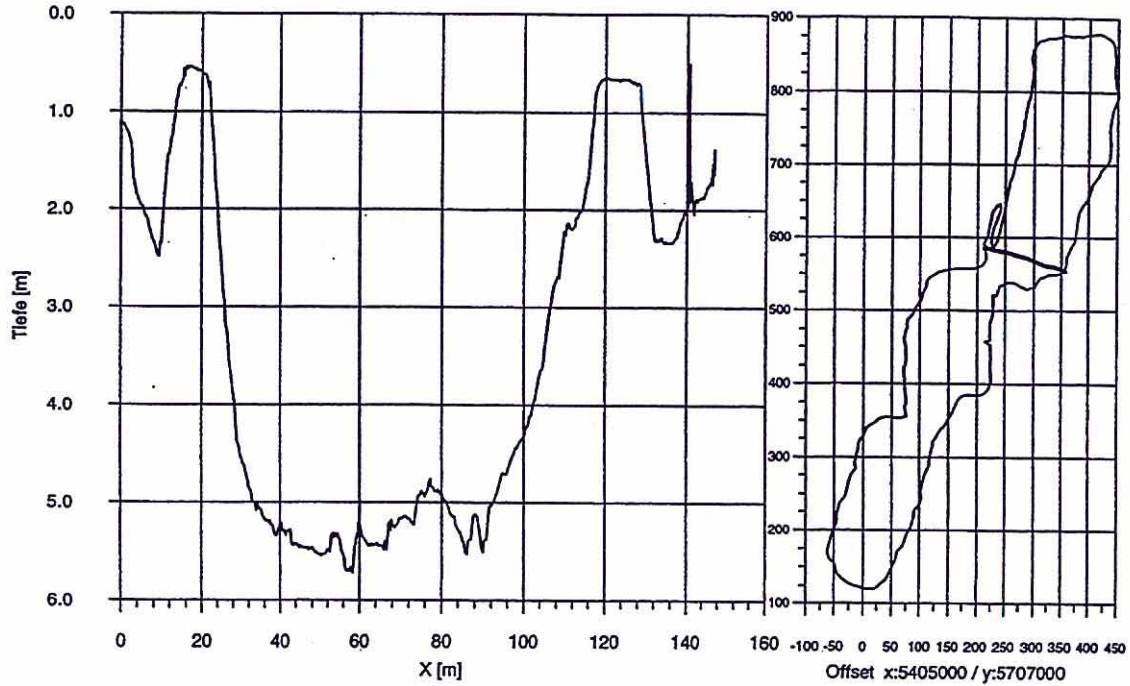
Job 2 Profil 6



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

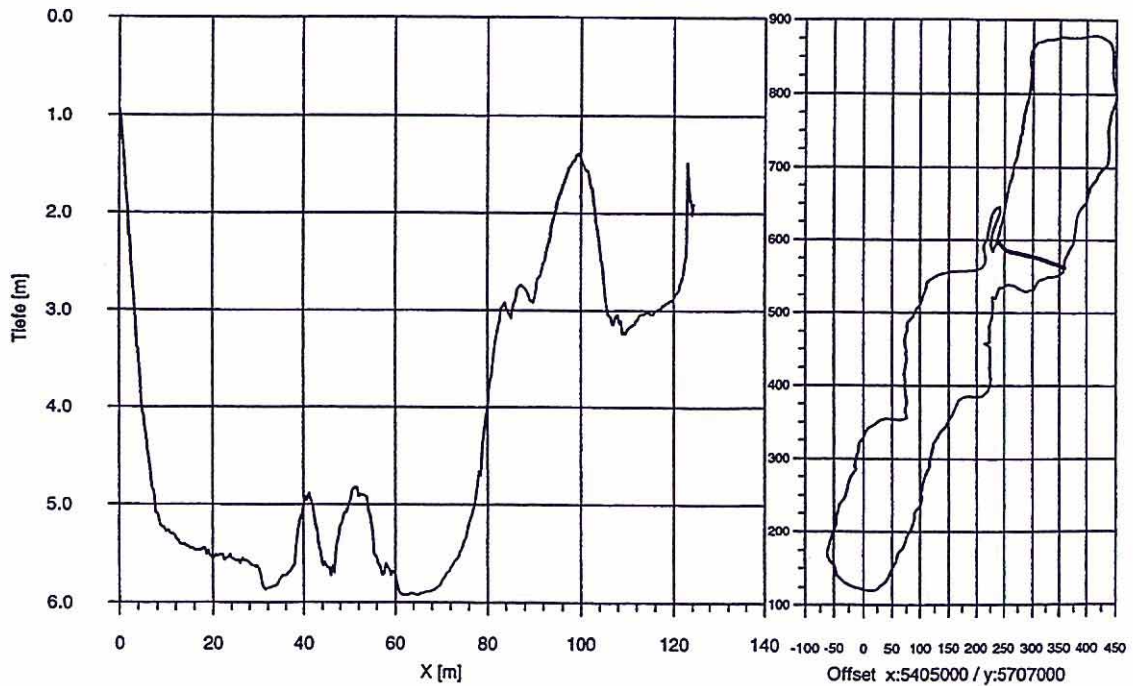
Job 2 Profil 7



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 8

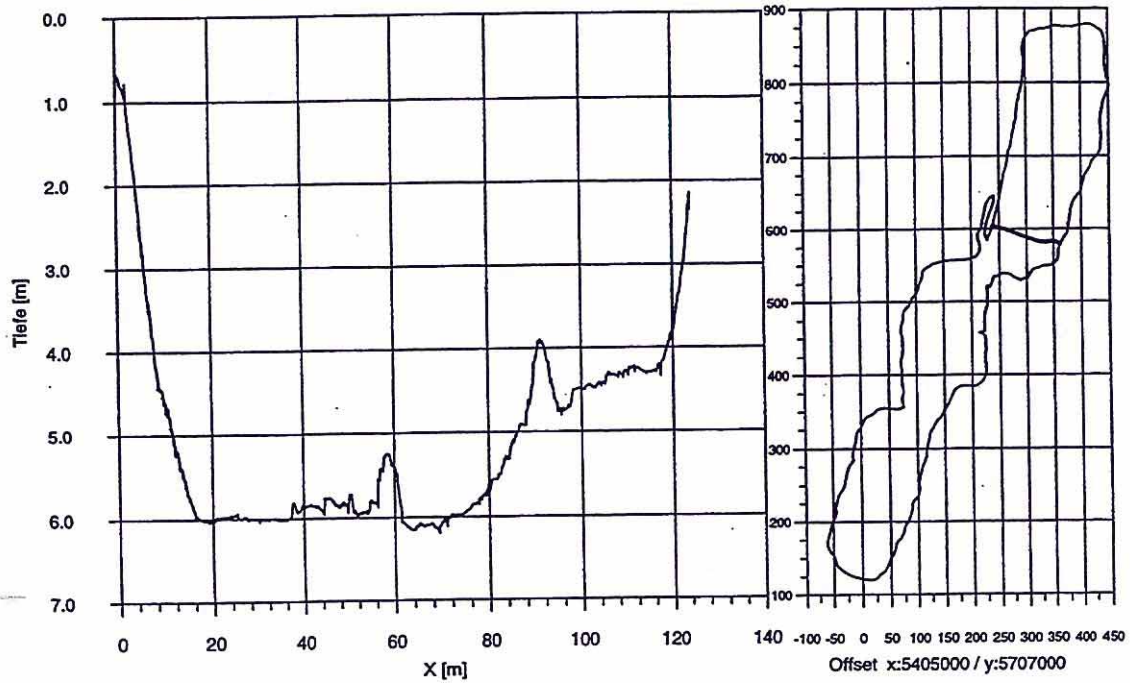




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

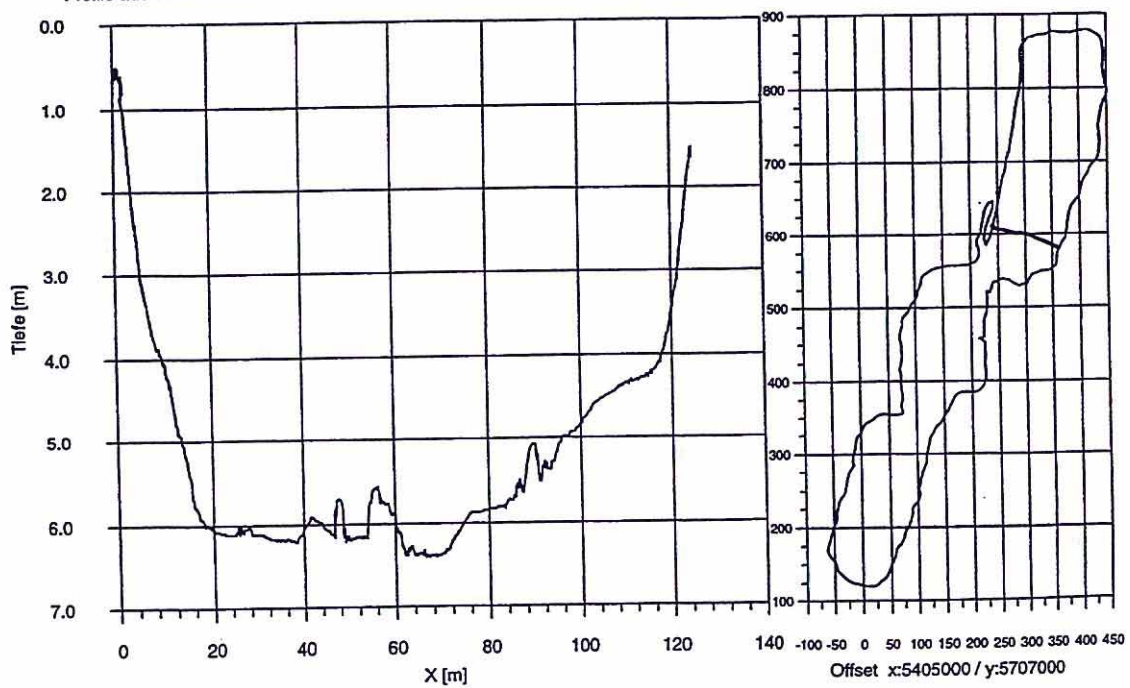
Job 2 Profil 9



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

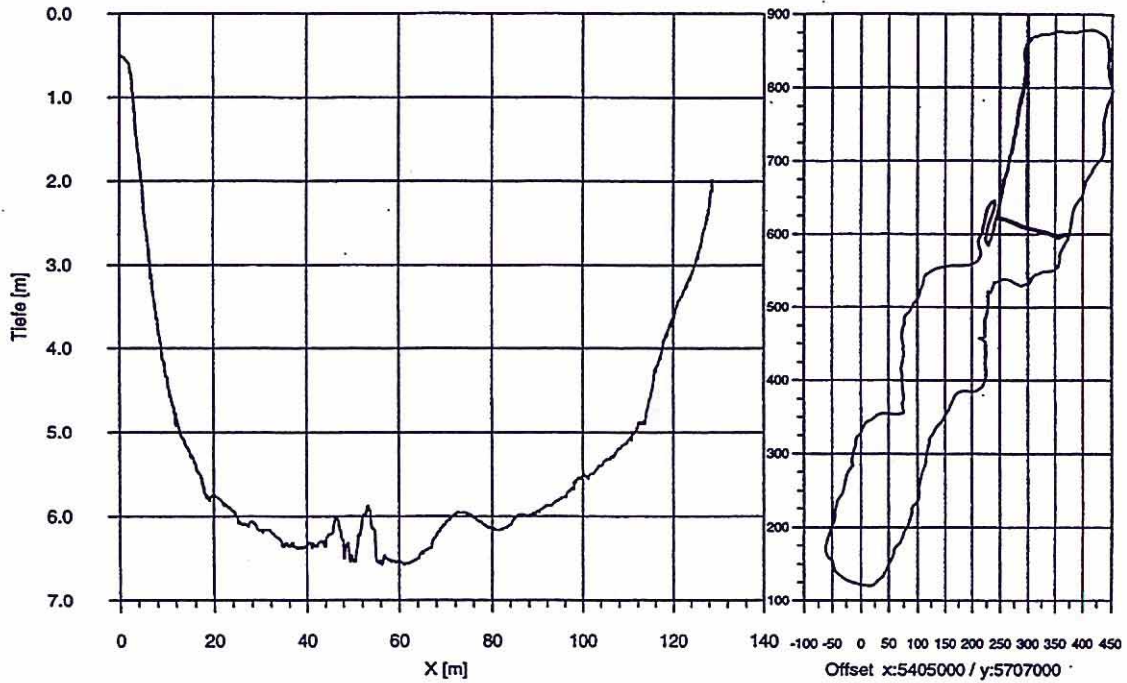
Job 2 Profil 11



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

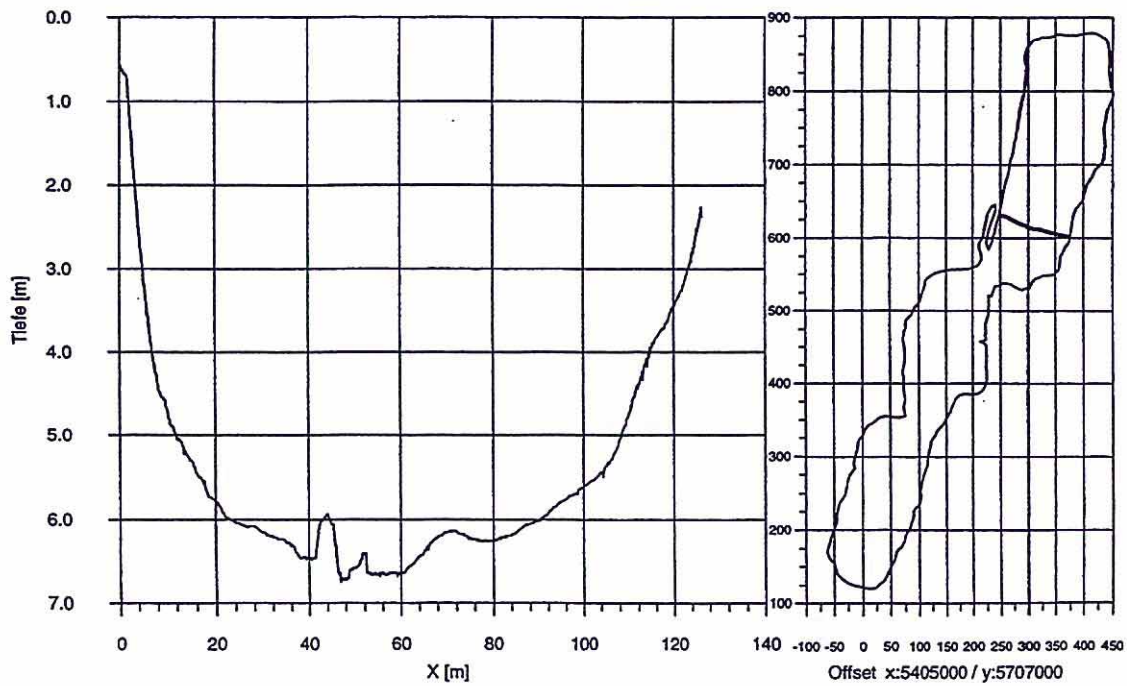
Job 2 Profil 12



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 13

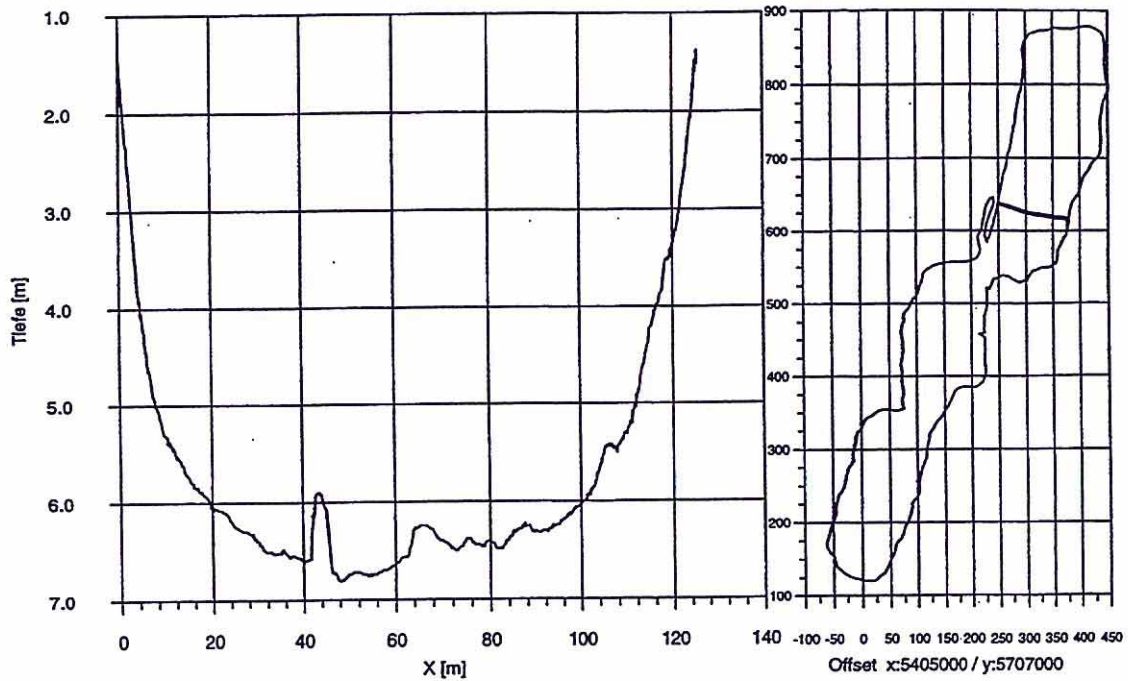




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

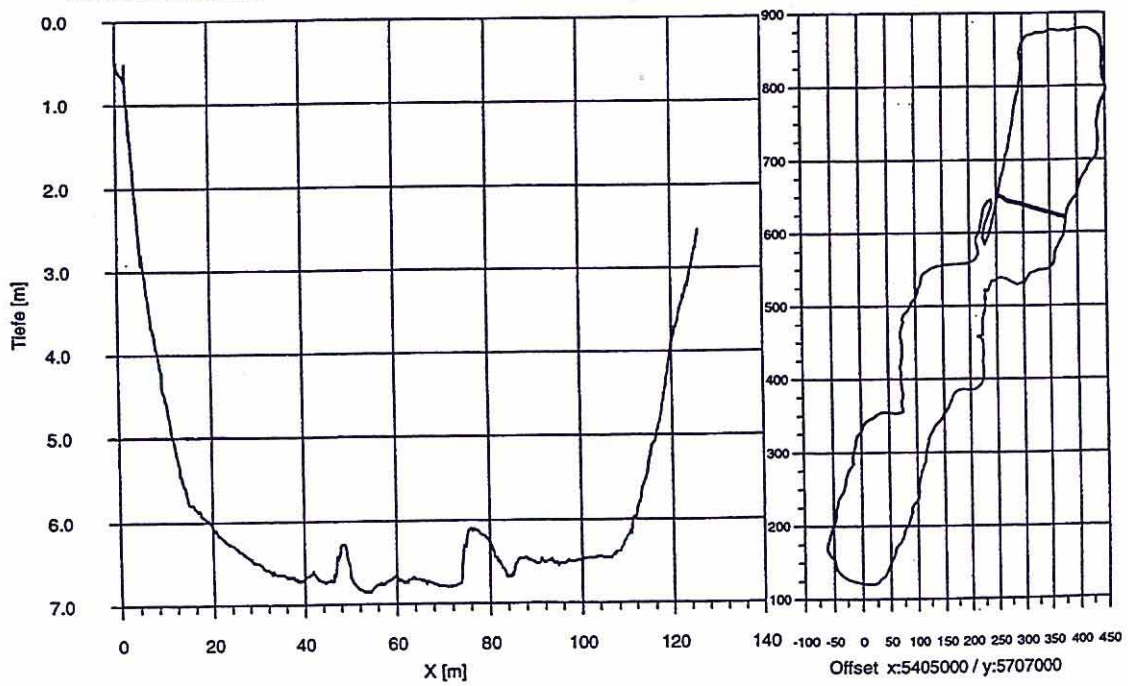
Job 2 Profil 14



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

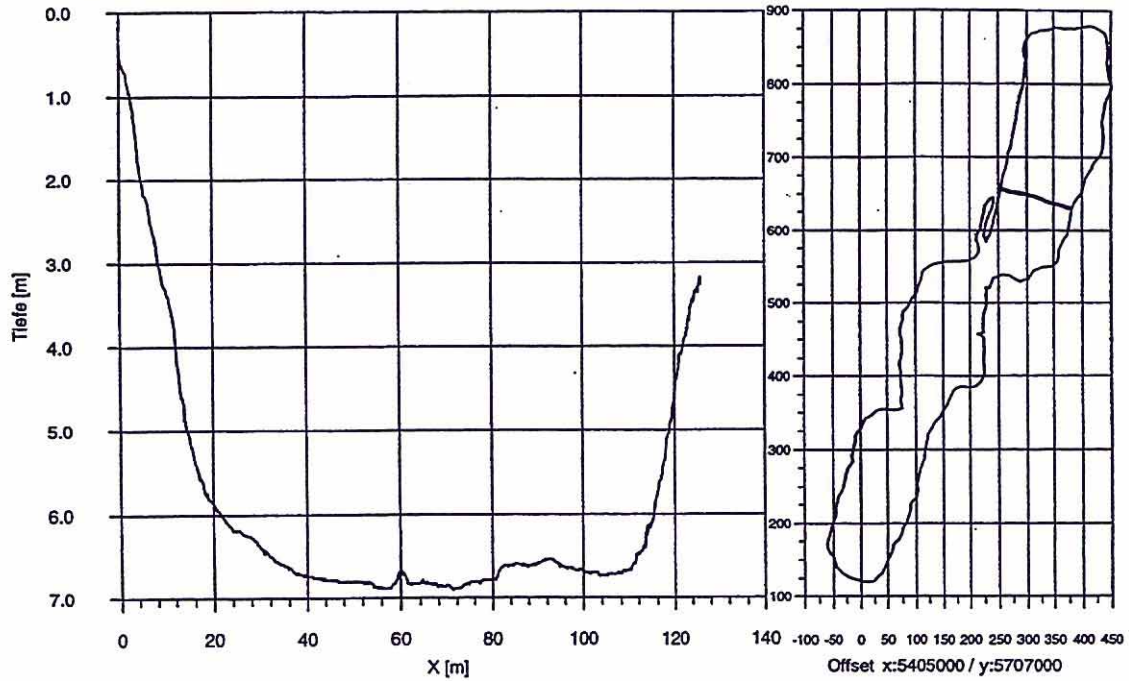
Job 2 Profil 15



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

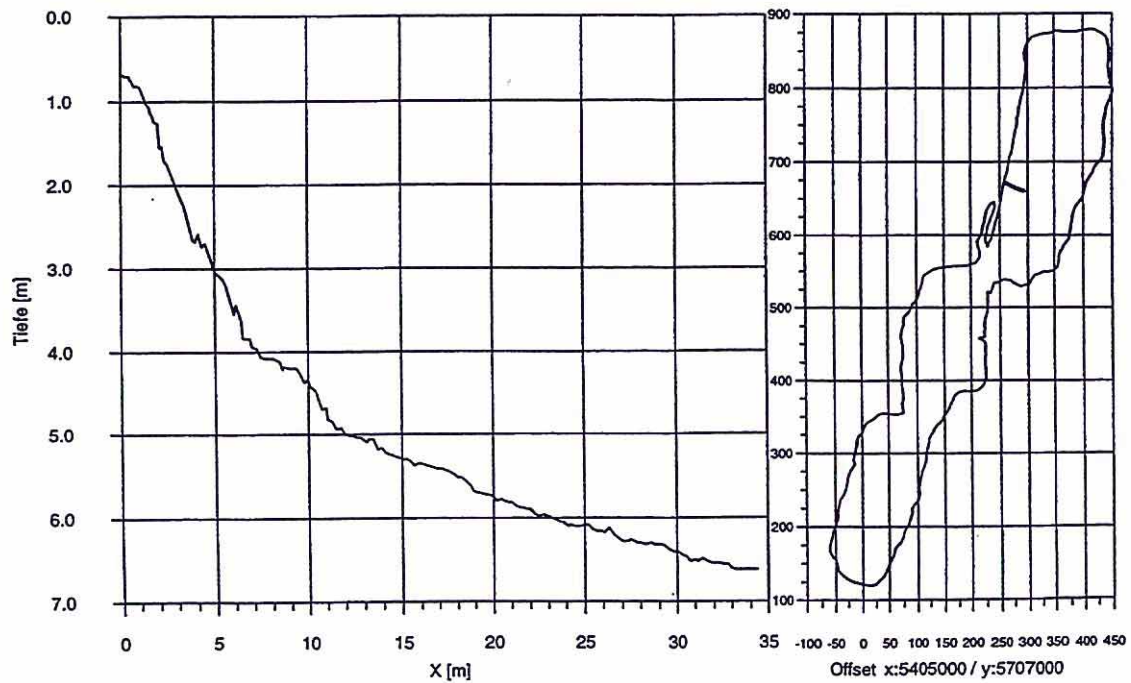
Job 2 Profil 16



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 18

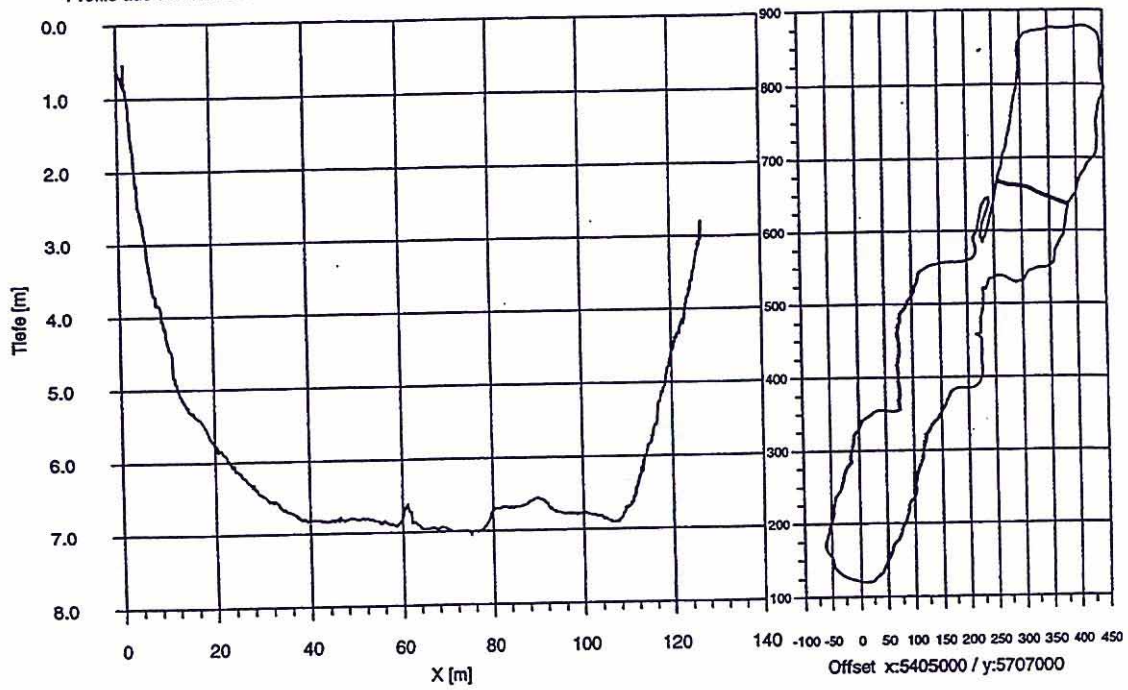




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

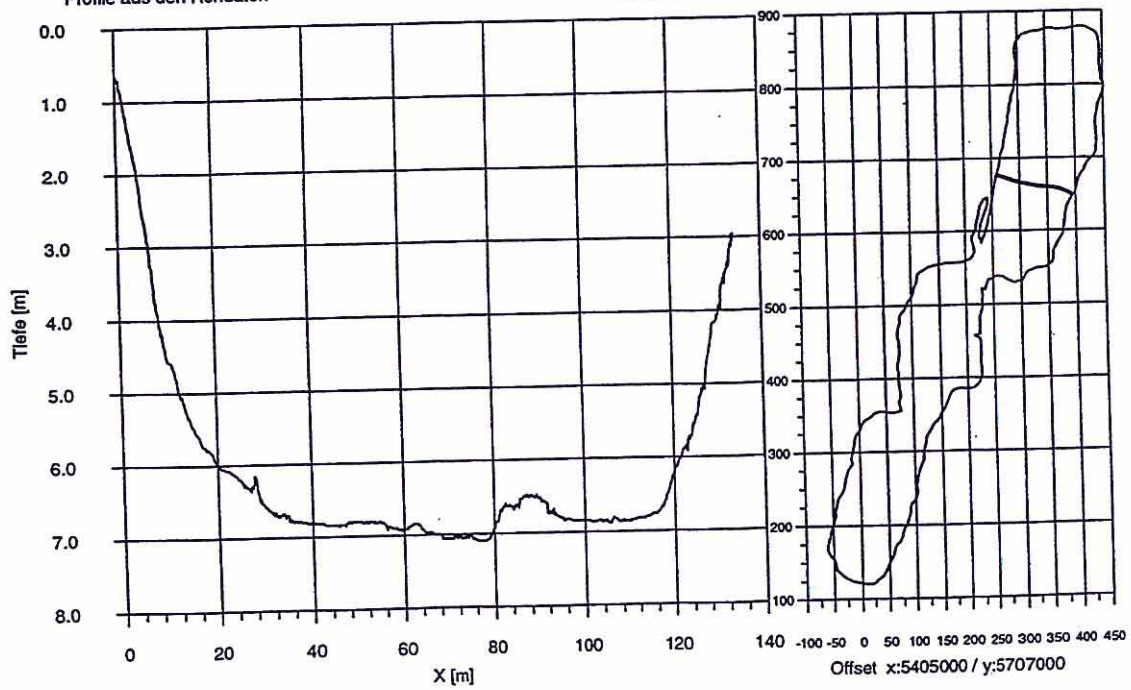
Job 2 Profil 20



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

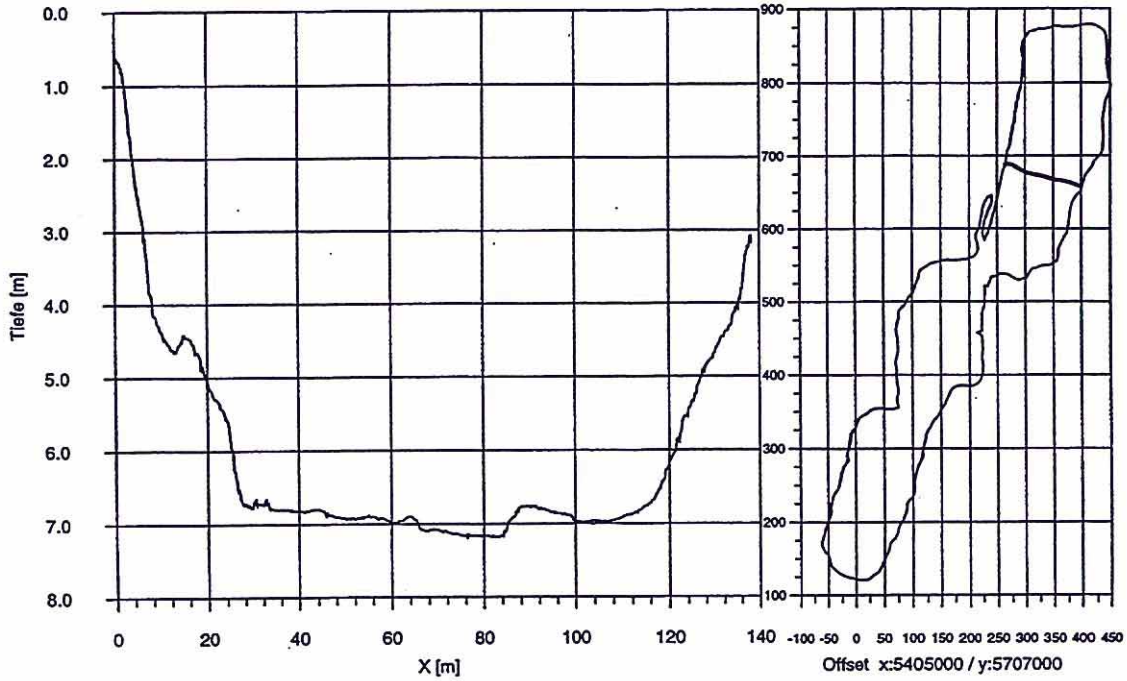
Job 2 Profil 21



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

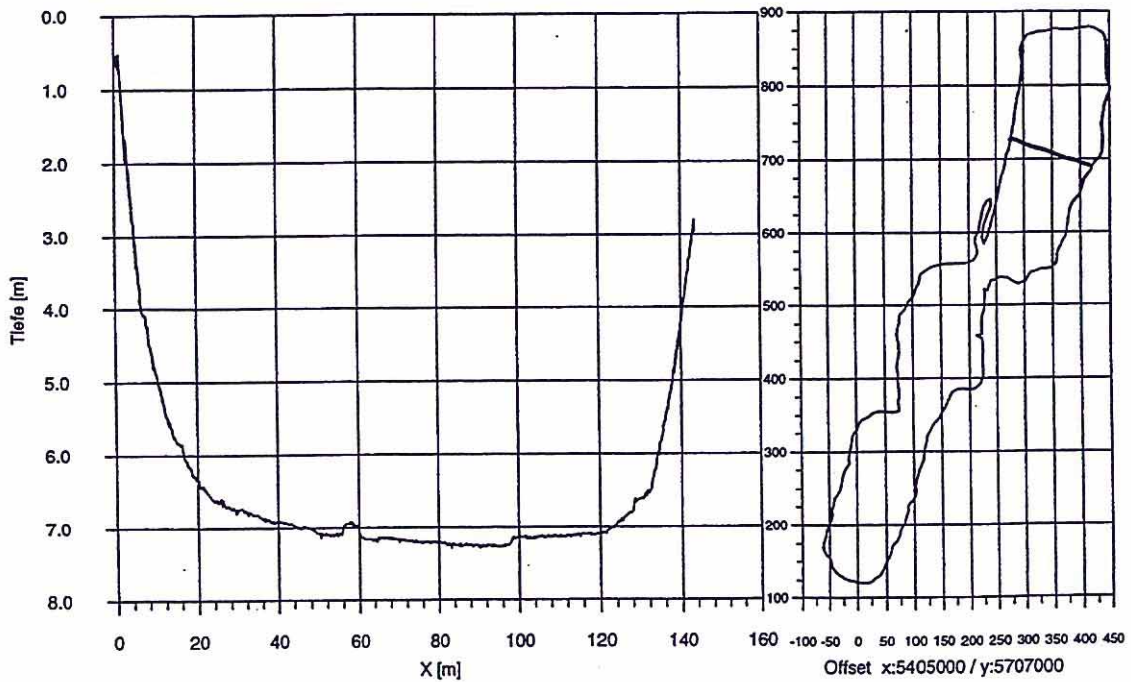
Job 2 Profil 24



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 28

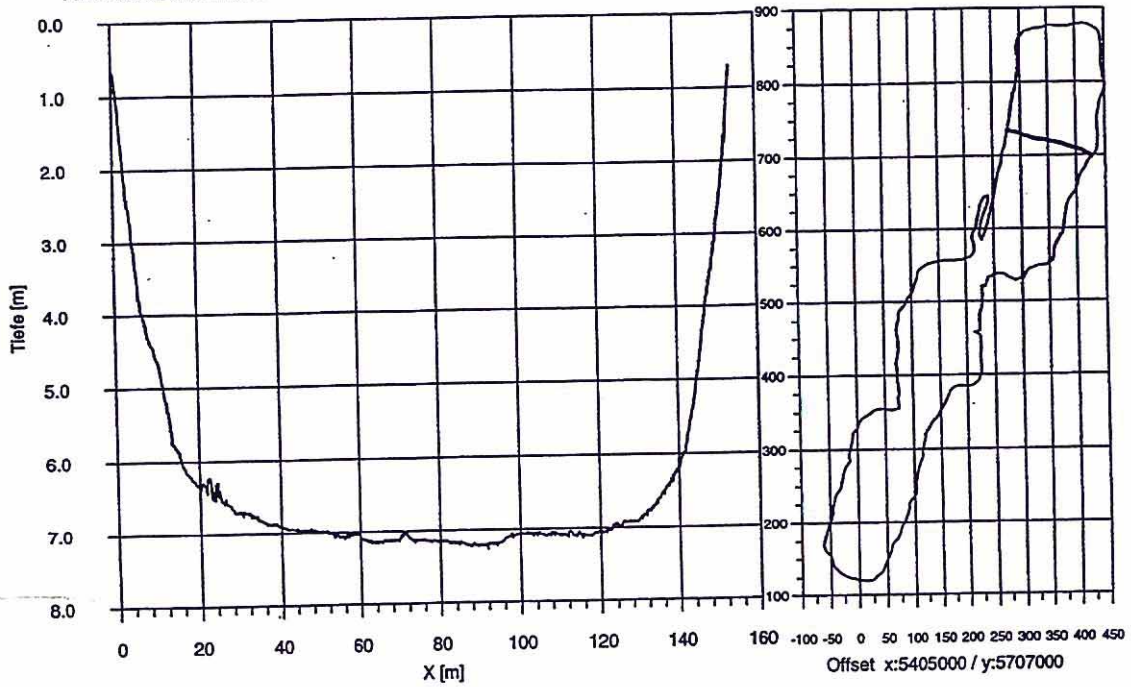




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

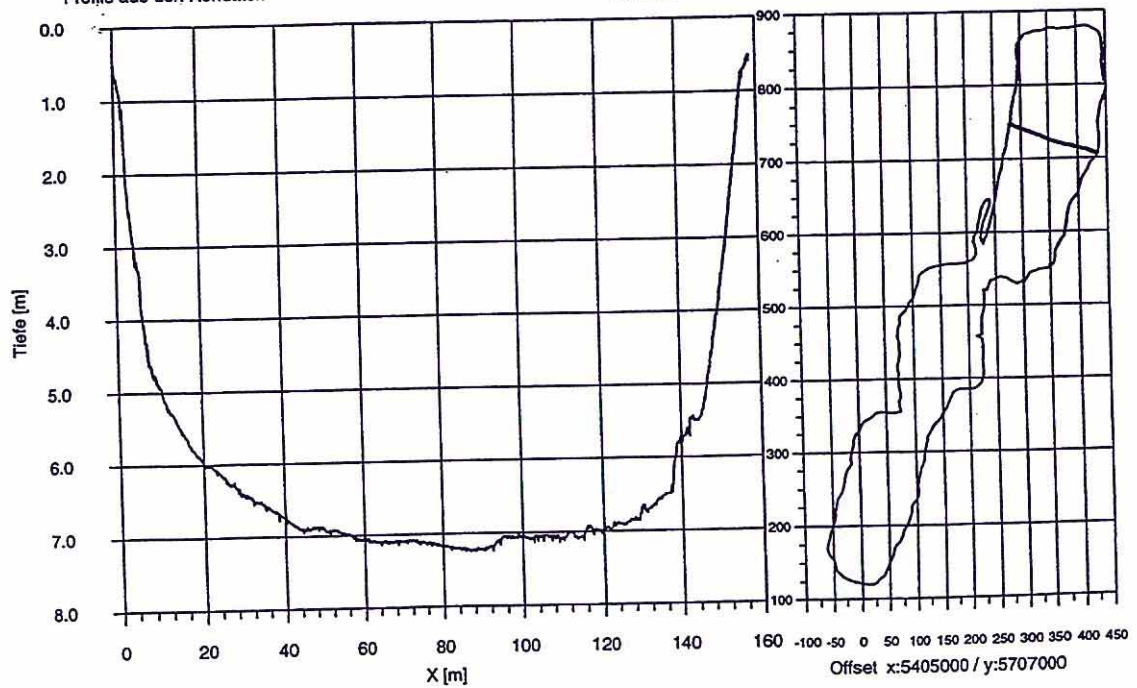
Job 2 Profil 29



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

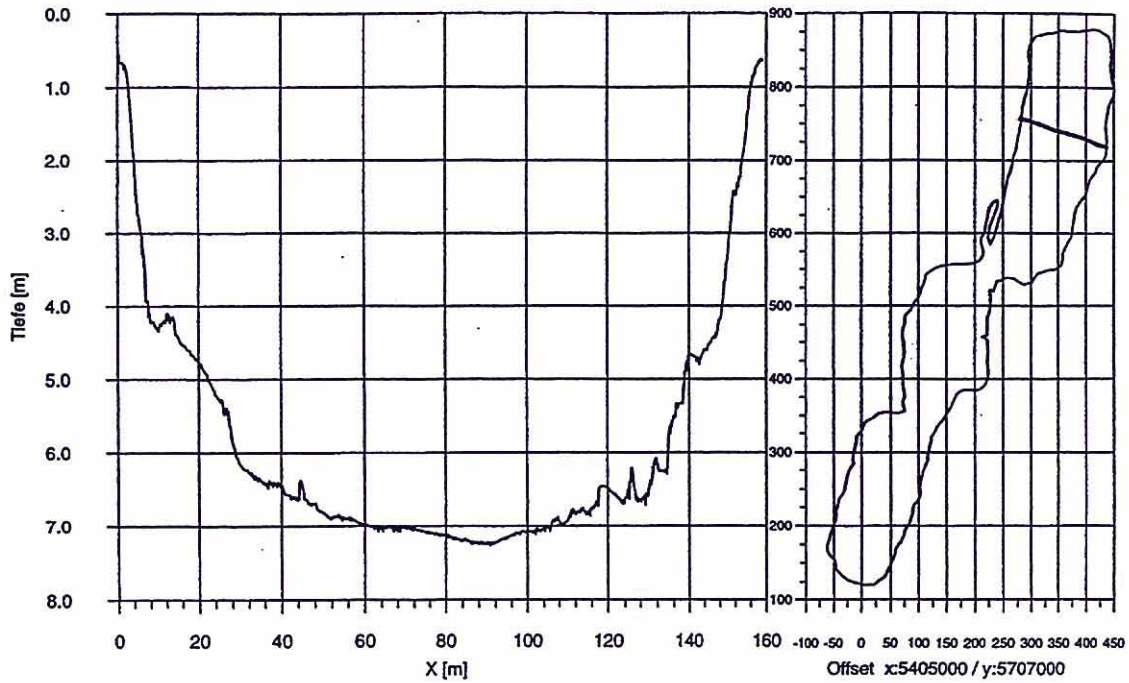
Job 2 Profil 30



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

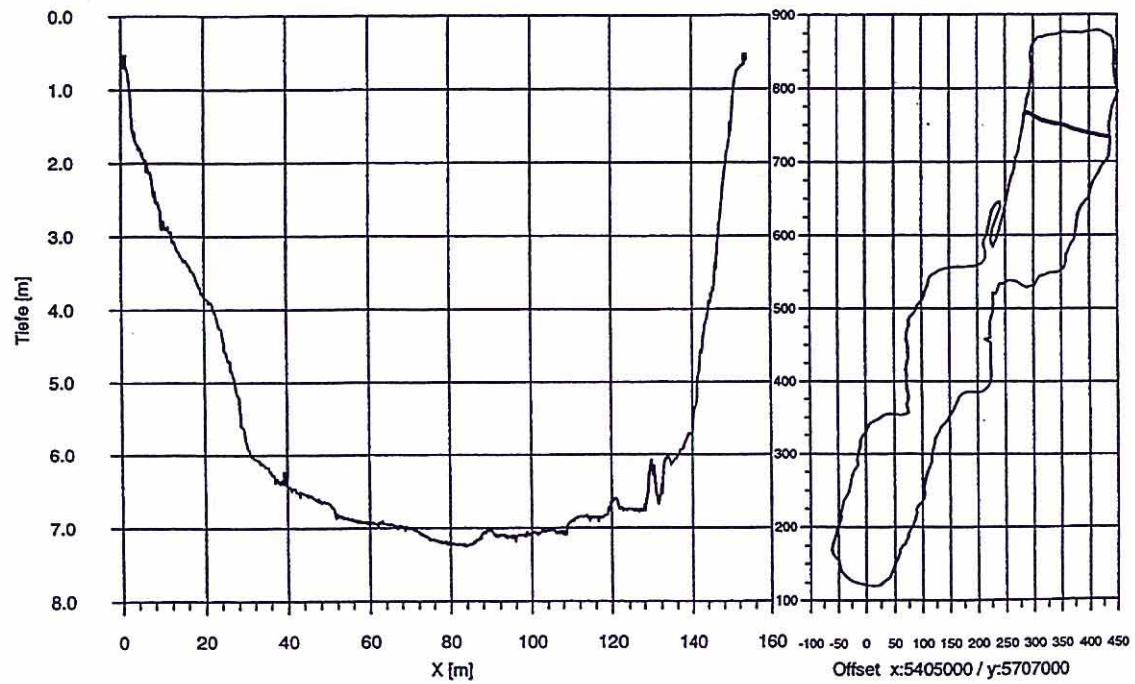
Job 2 Profil 31



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 32

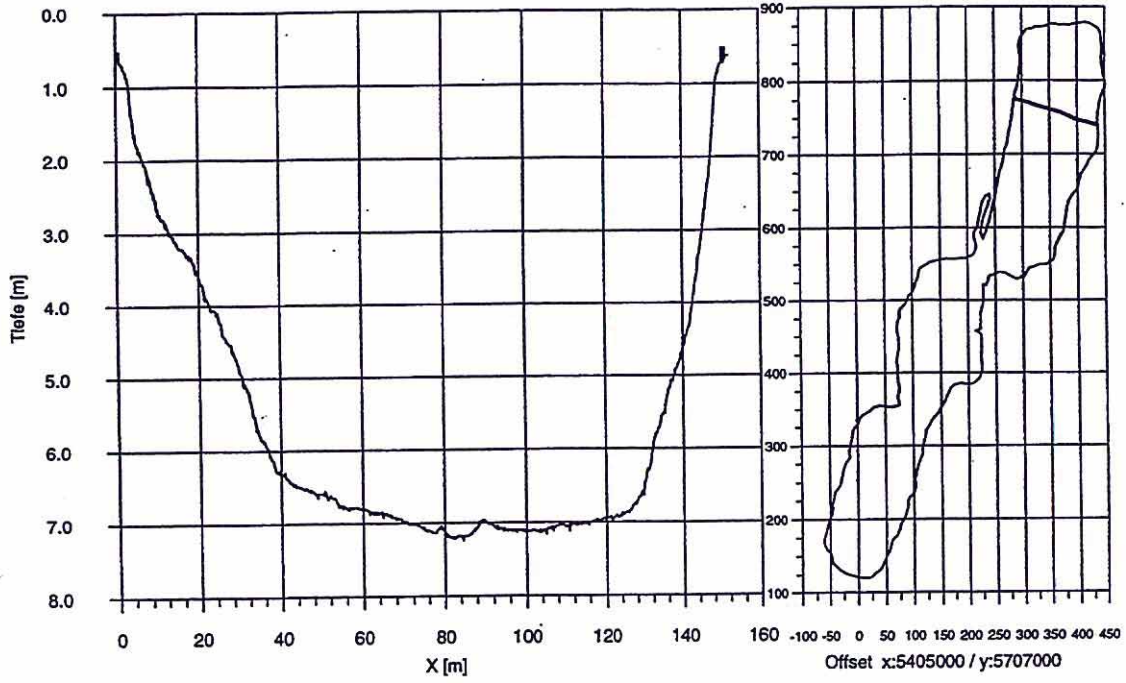




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

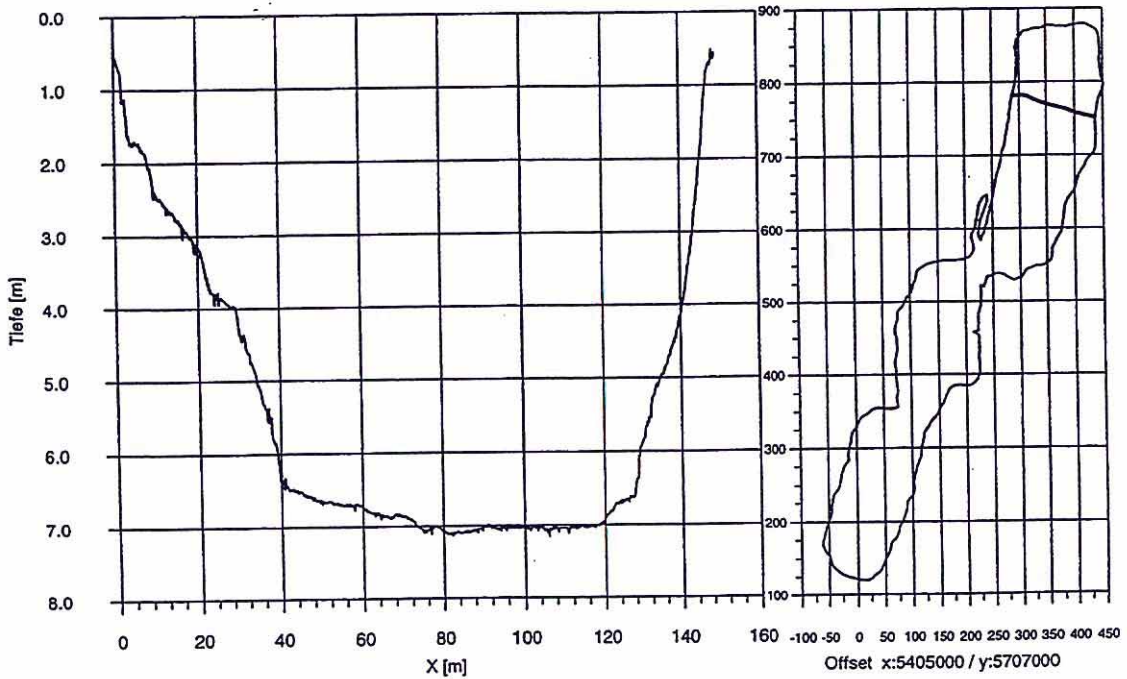
Job 2 Profil 34



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

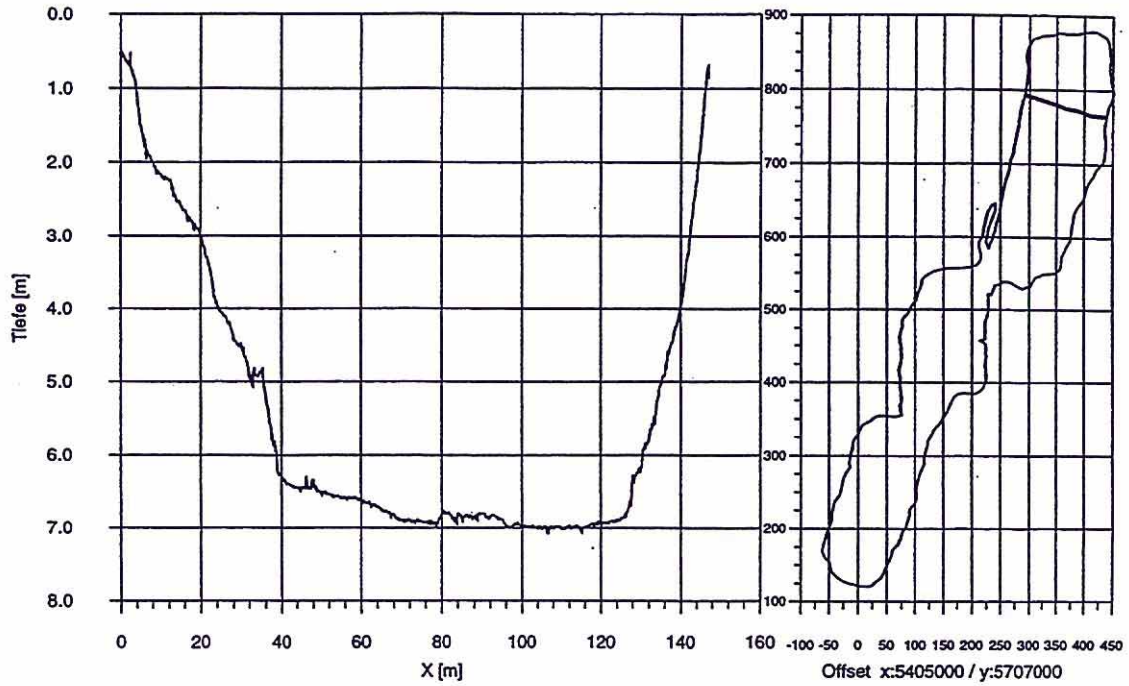
Job 2 Profil 35



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

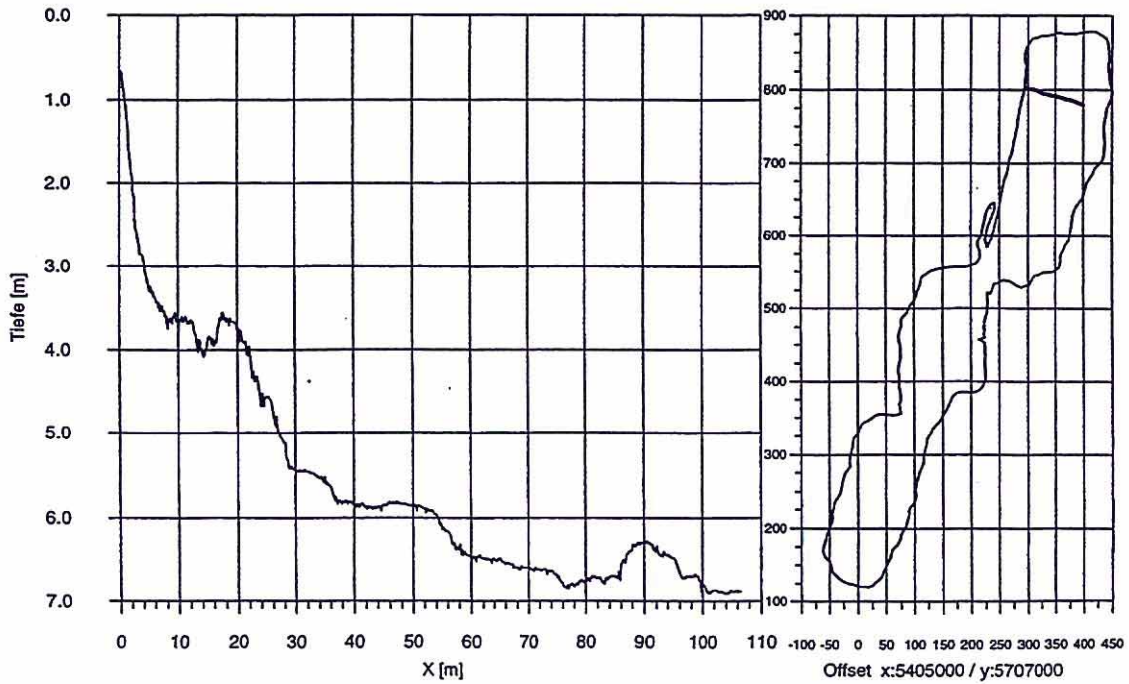
Job 2 Profil 36



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 37

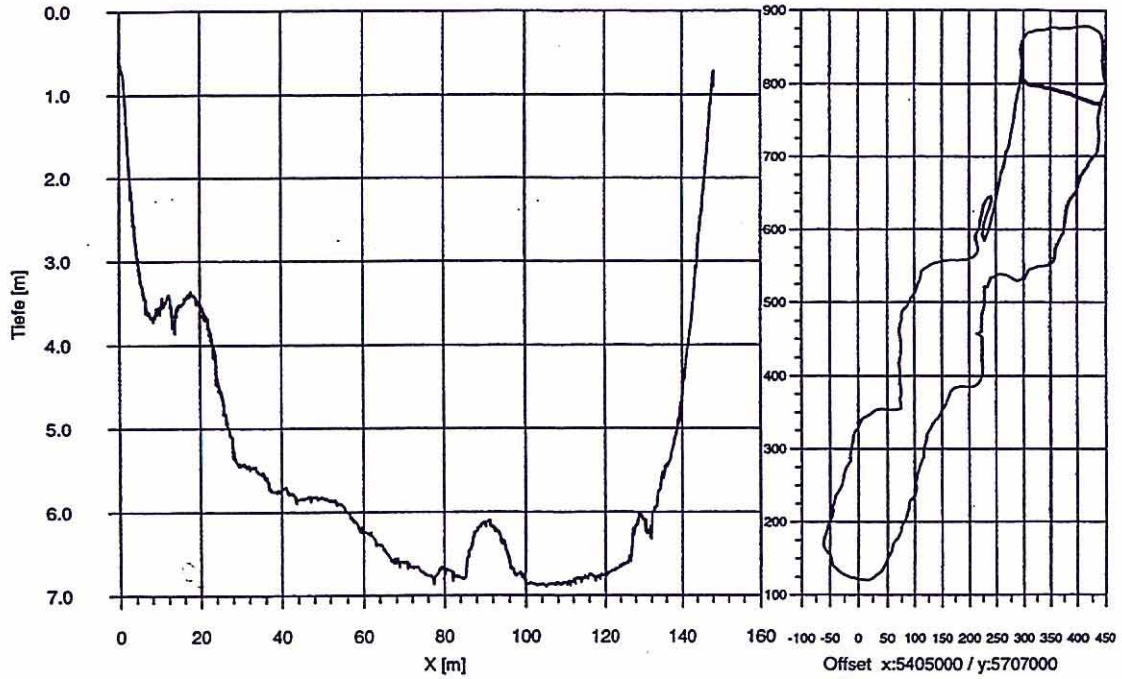




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

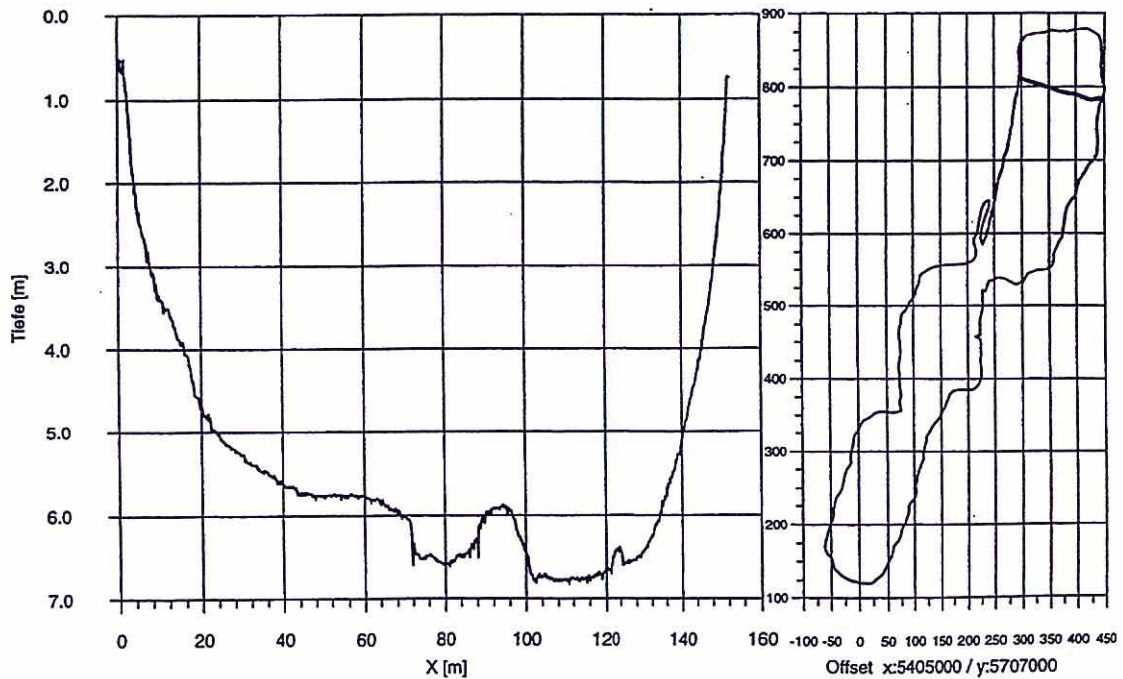
Job 2 Profil 38



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

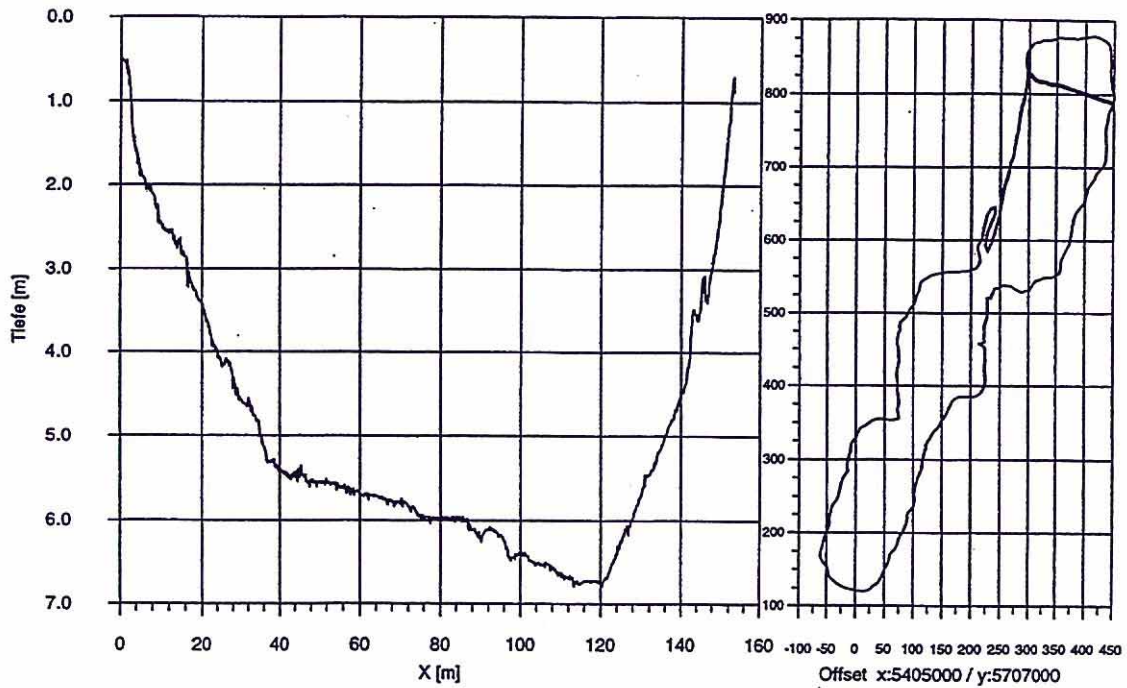
Job 2 Profil 39



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

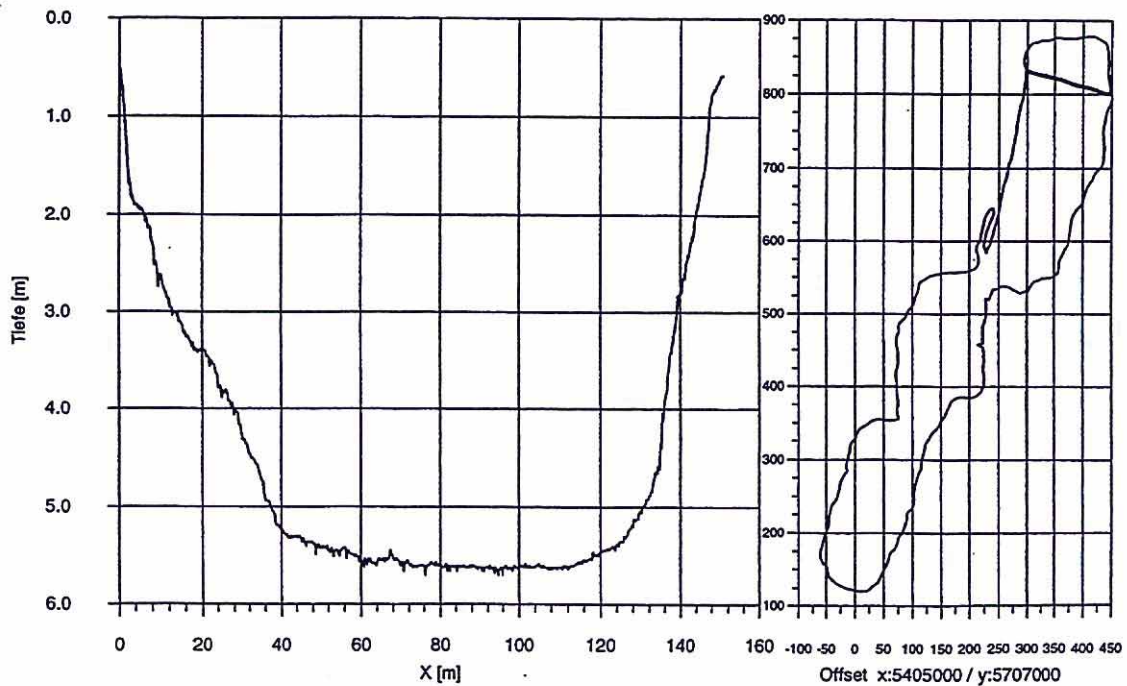
Job 2 Profil 40



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

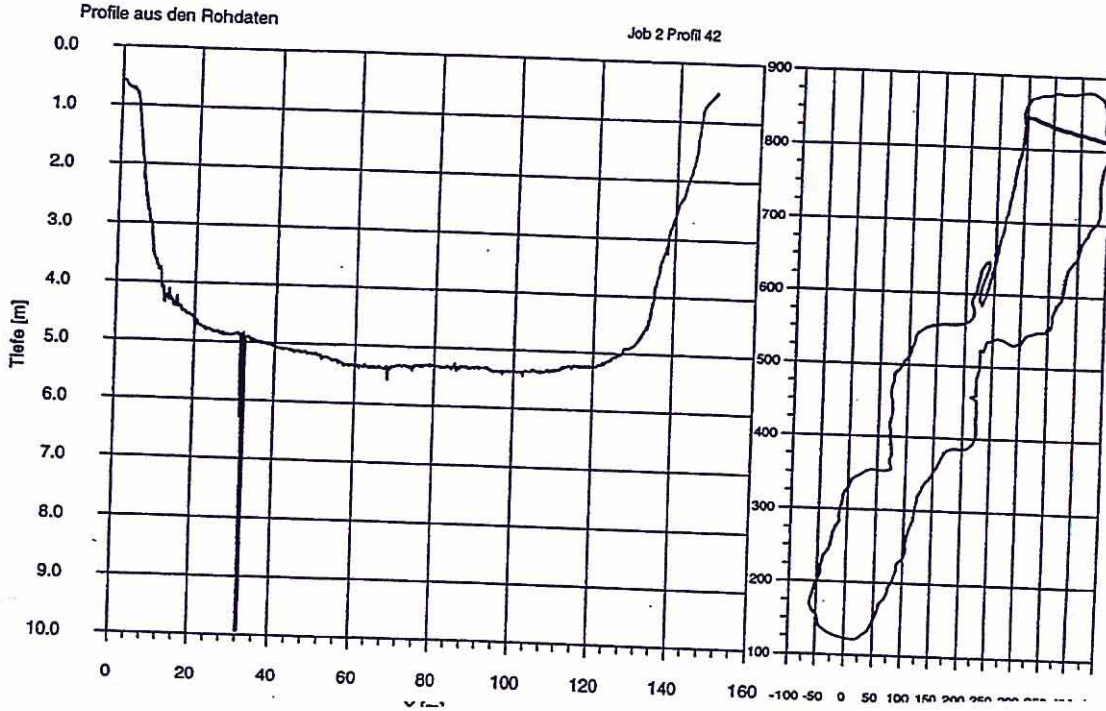
Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 41

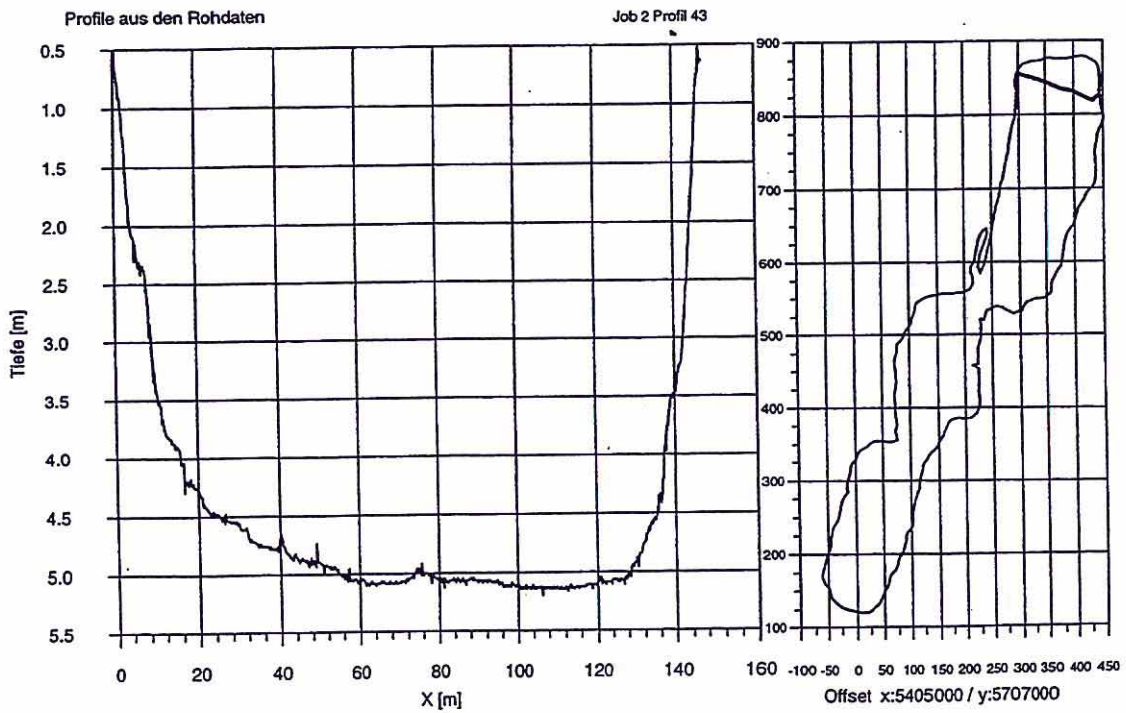




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996



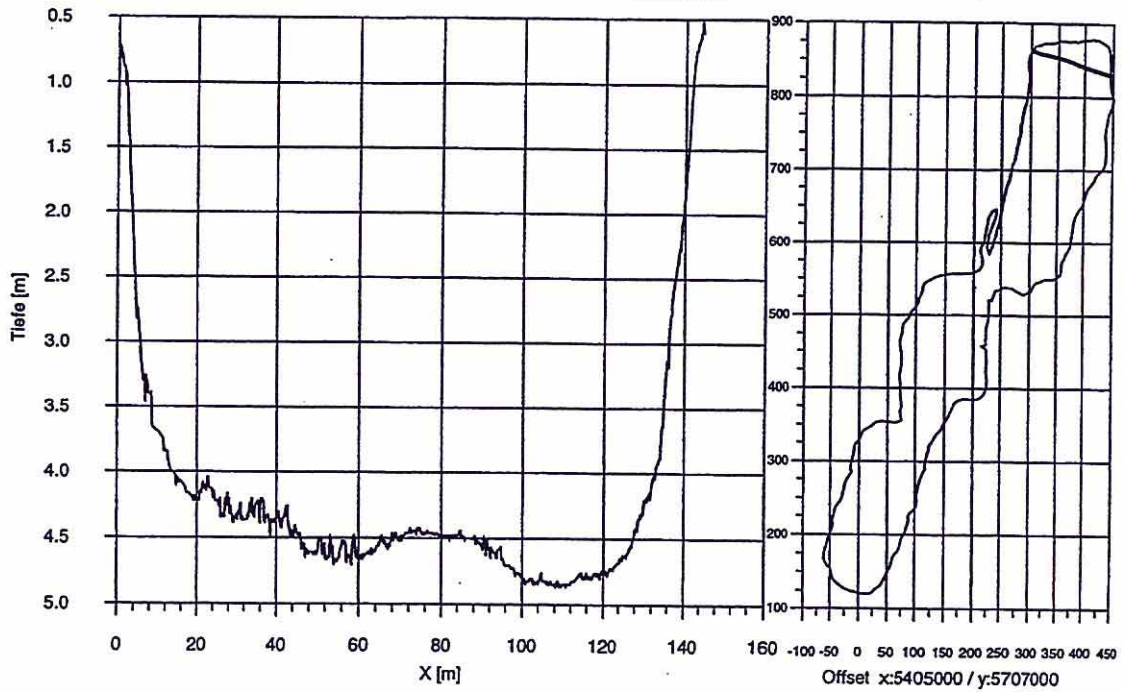
Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

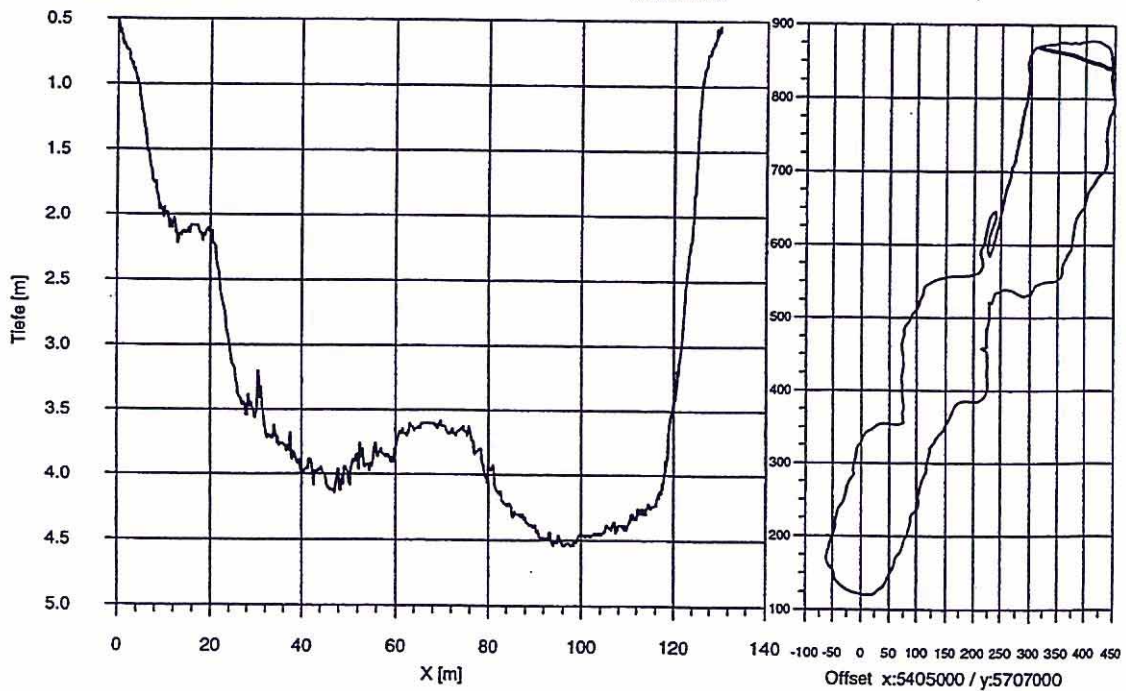
Job 2 Profil 44



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 45

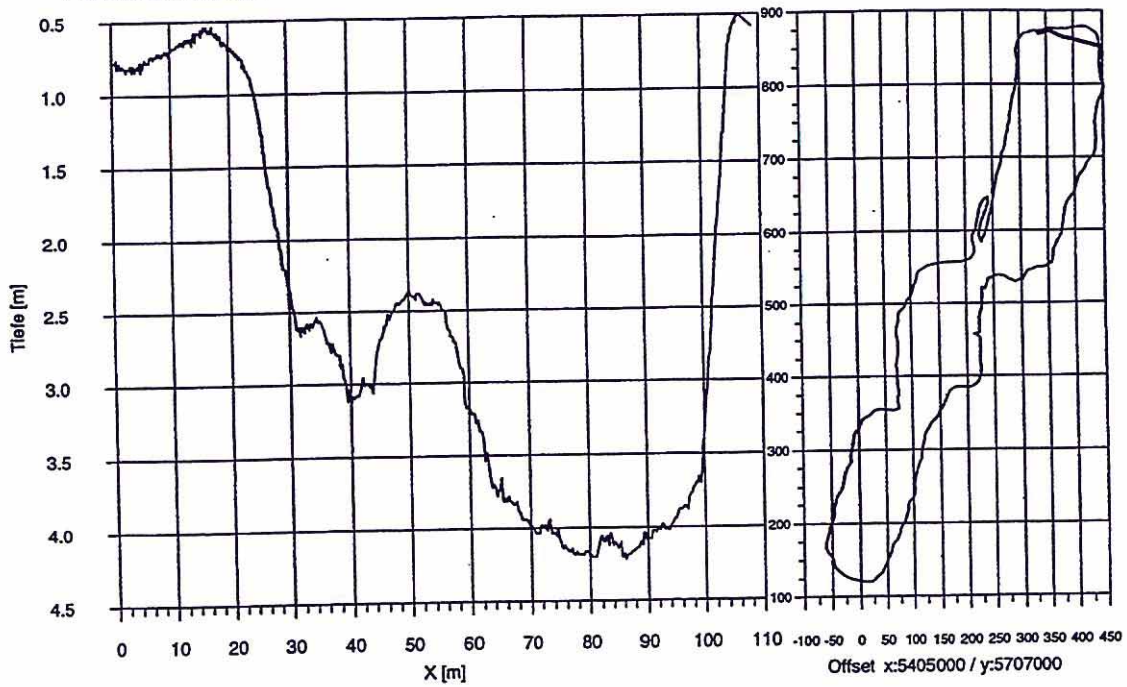




Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

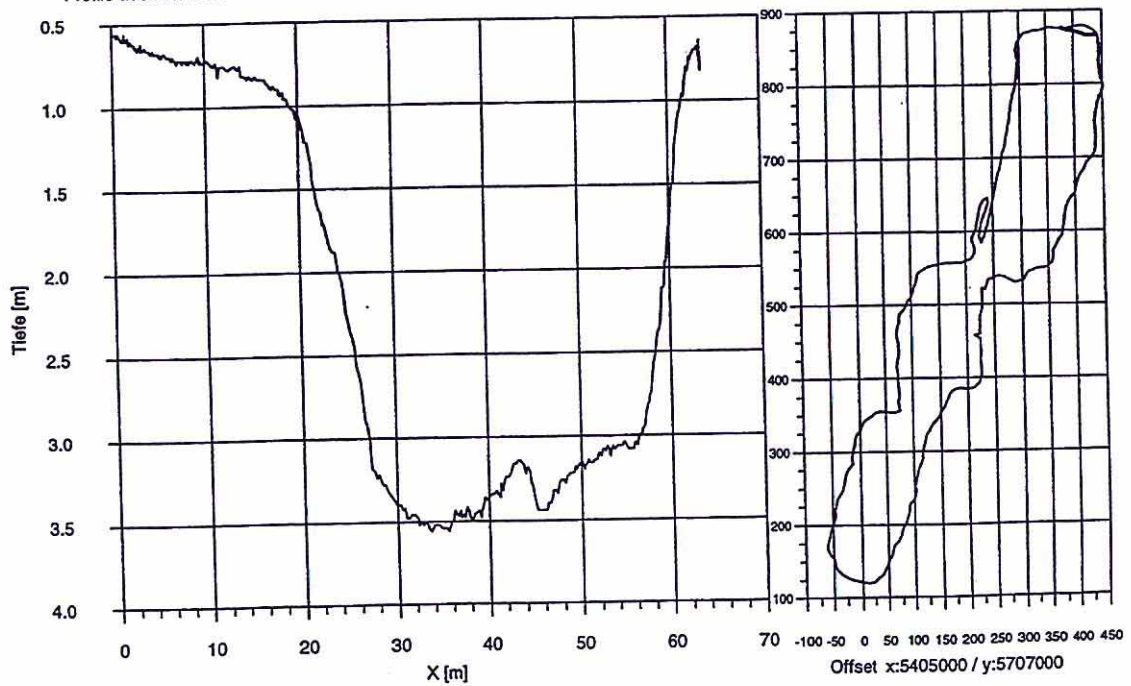
Job 2 Profil 46



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

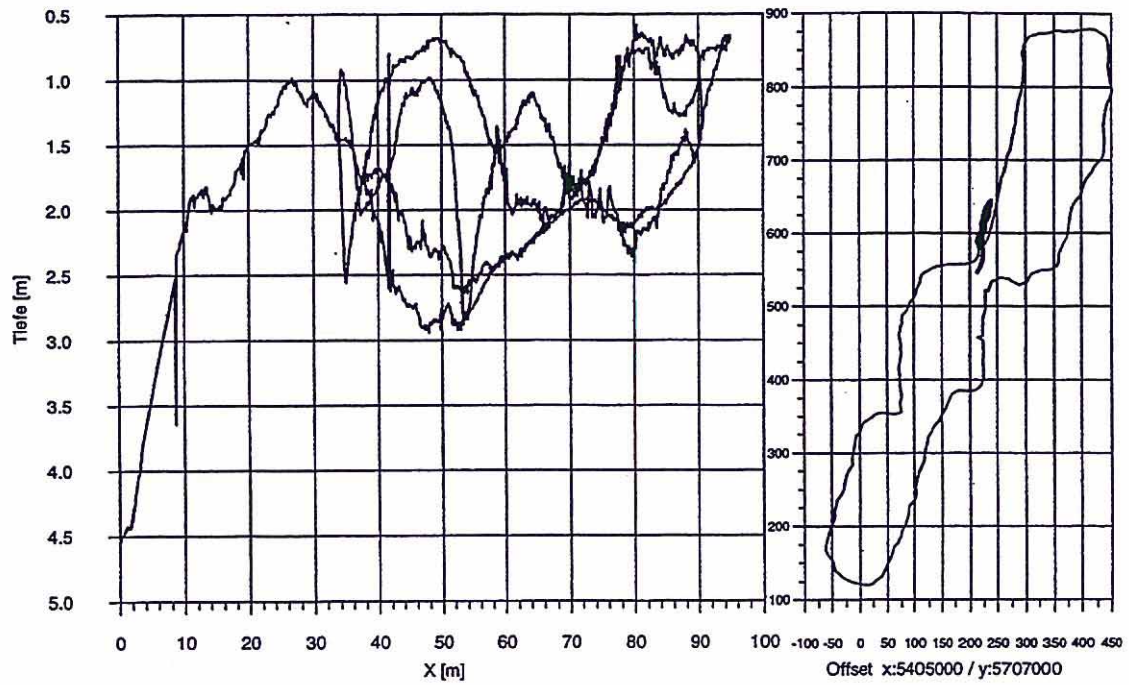
Job 2 Profil 47



Restloch 111  
Vermessung vom 16.-18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 2 Profil 52

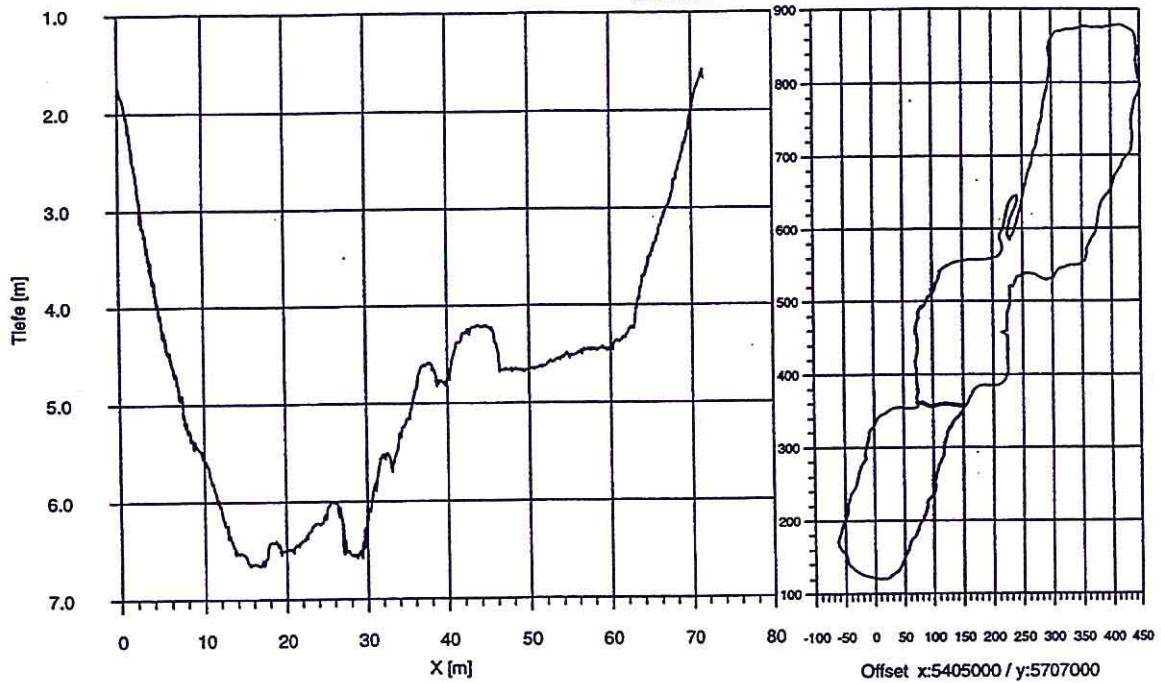




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

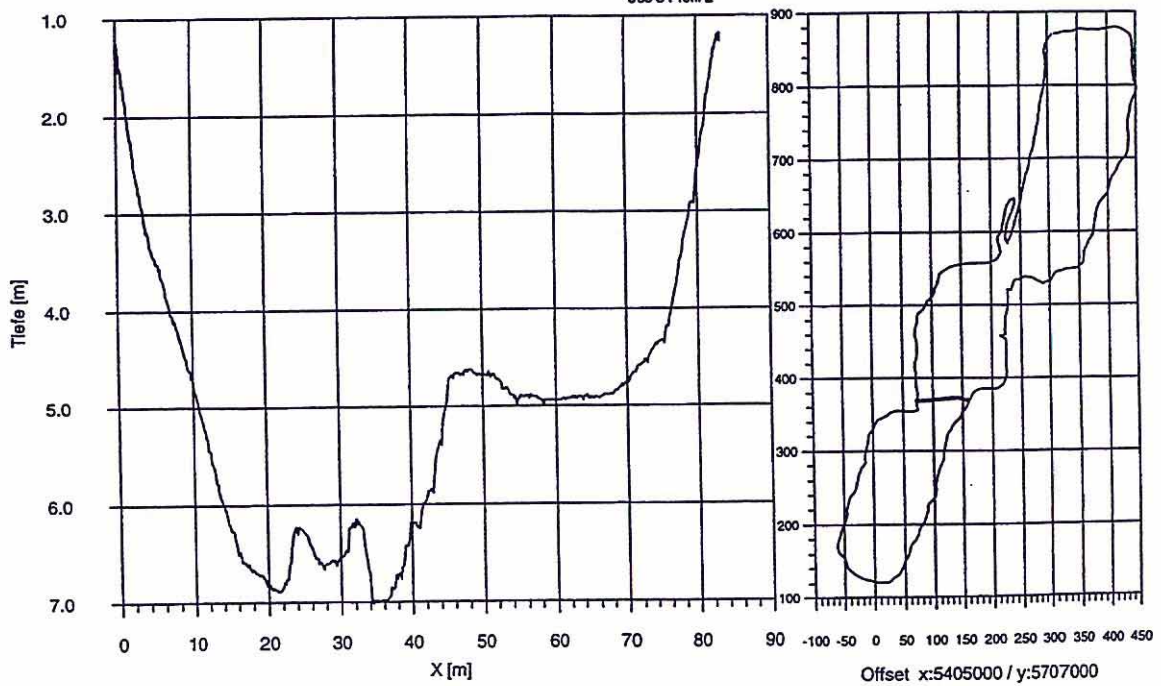
Job 3 Profil 1



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

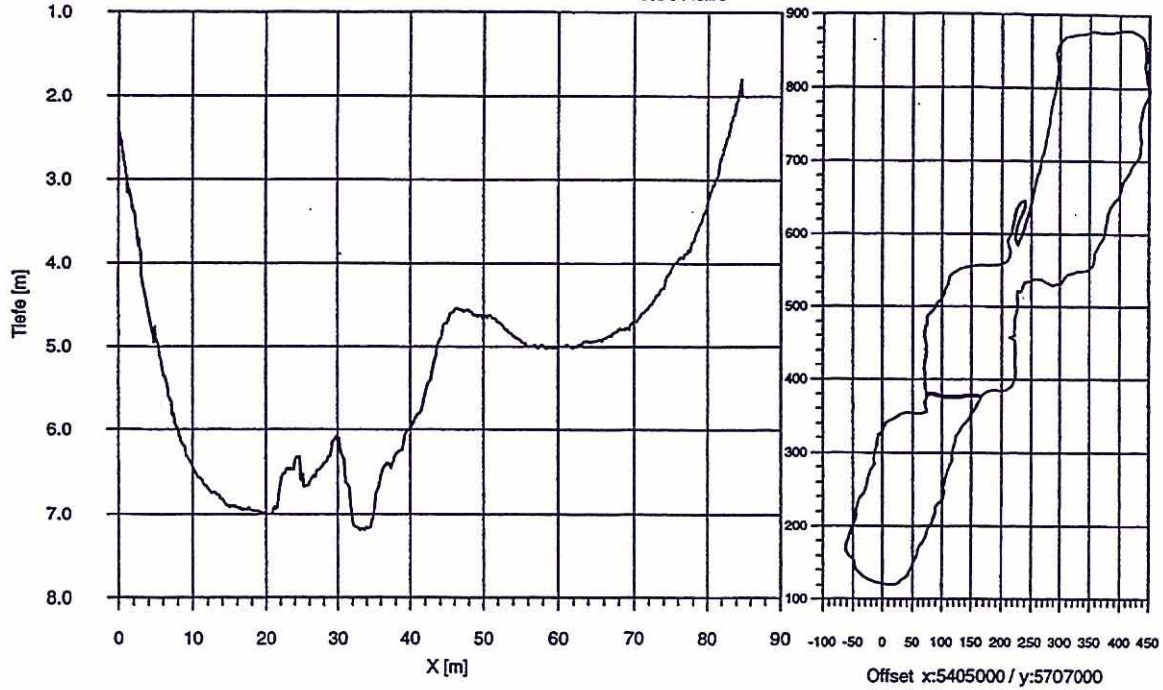
Job 3 Profil 2



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

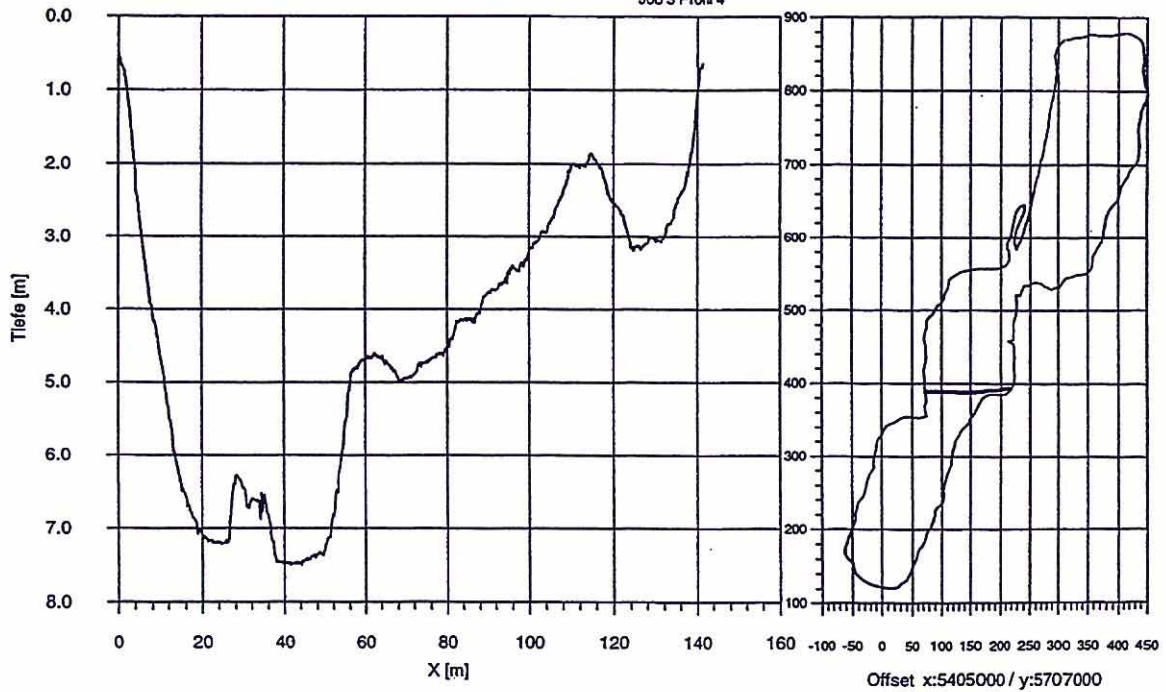
Job 3 Profil 3



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 3 Profil 4

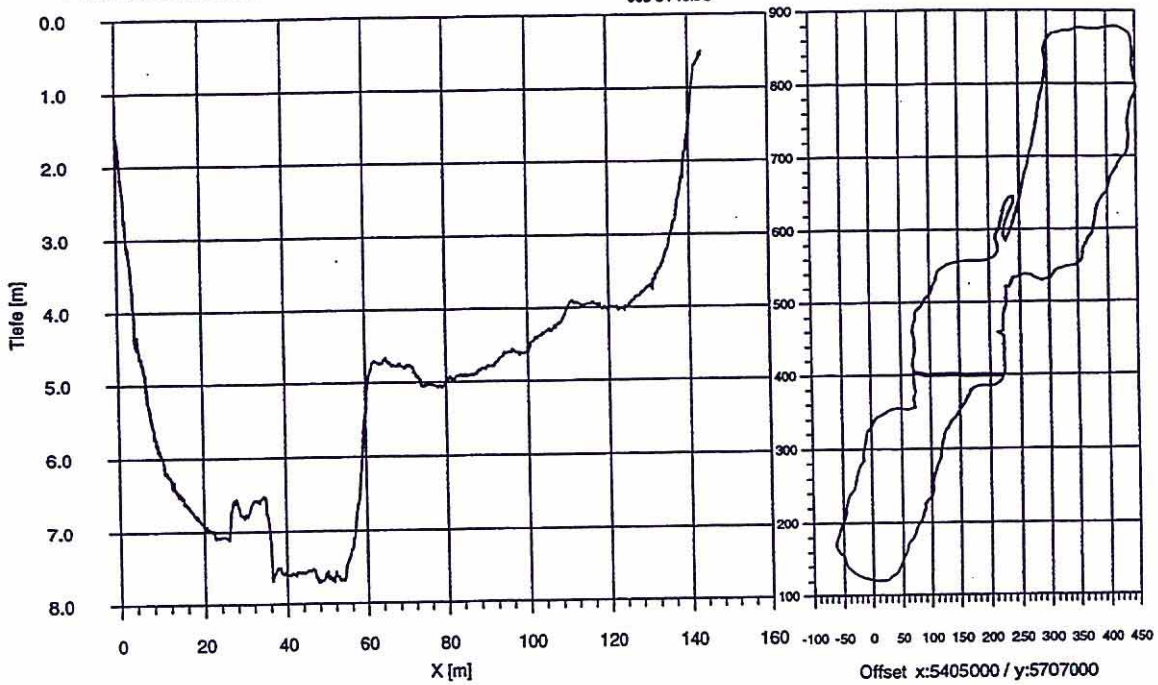




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

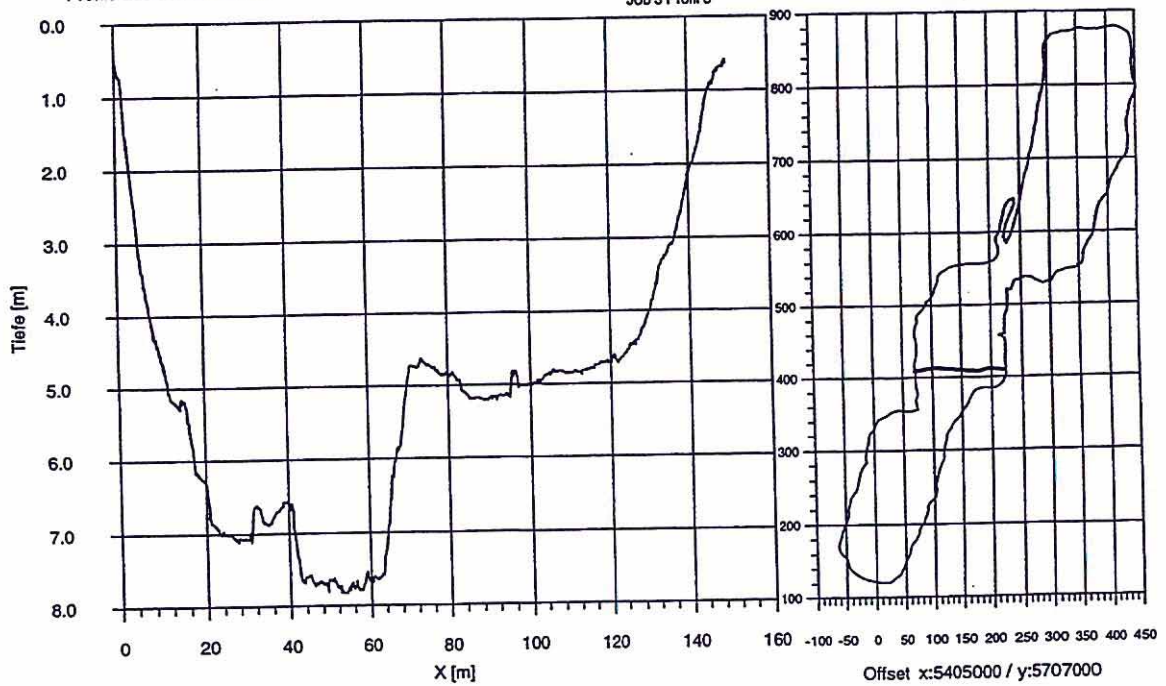
Job 3 Profil 5



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

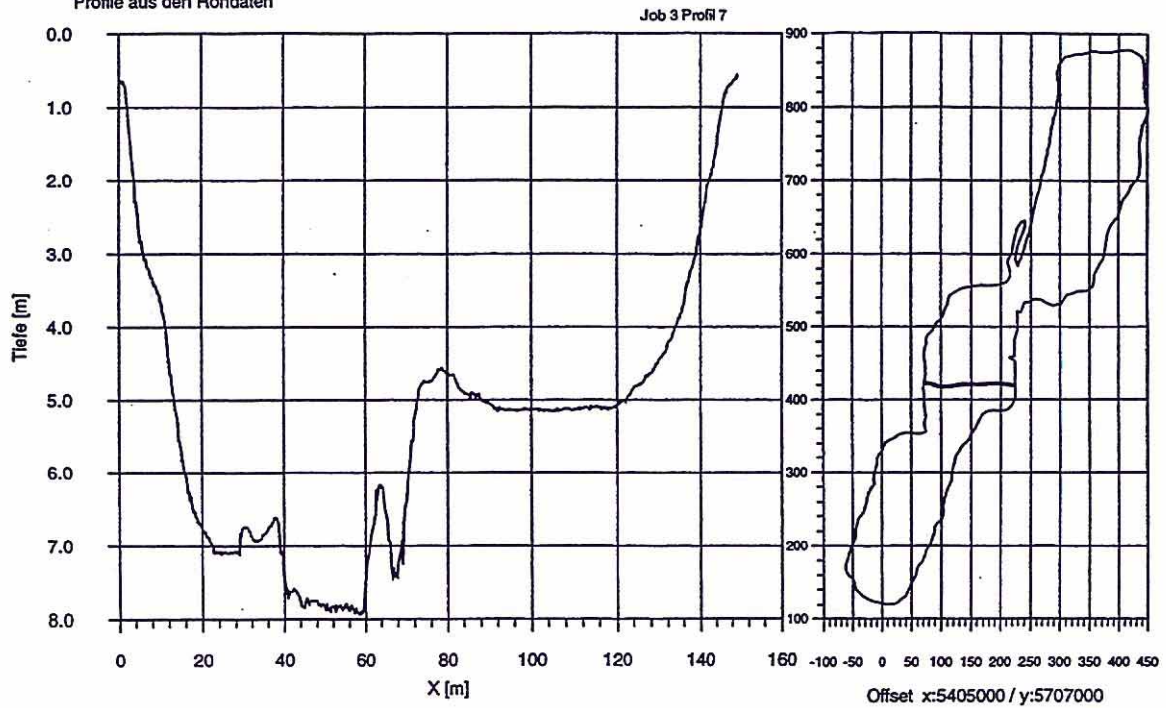
Profile aus den Rohdaten

Job 3 Profil 6



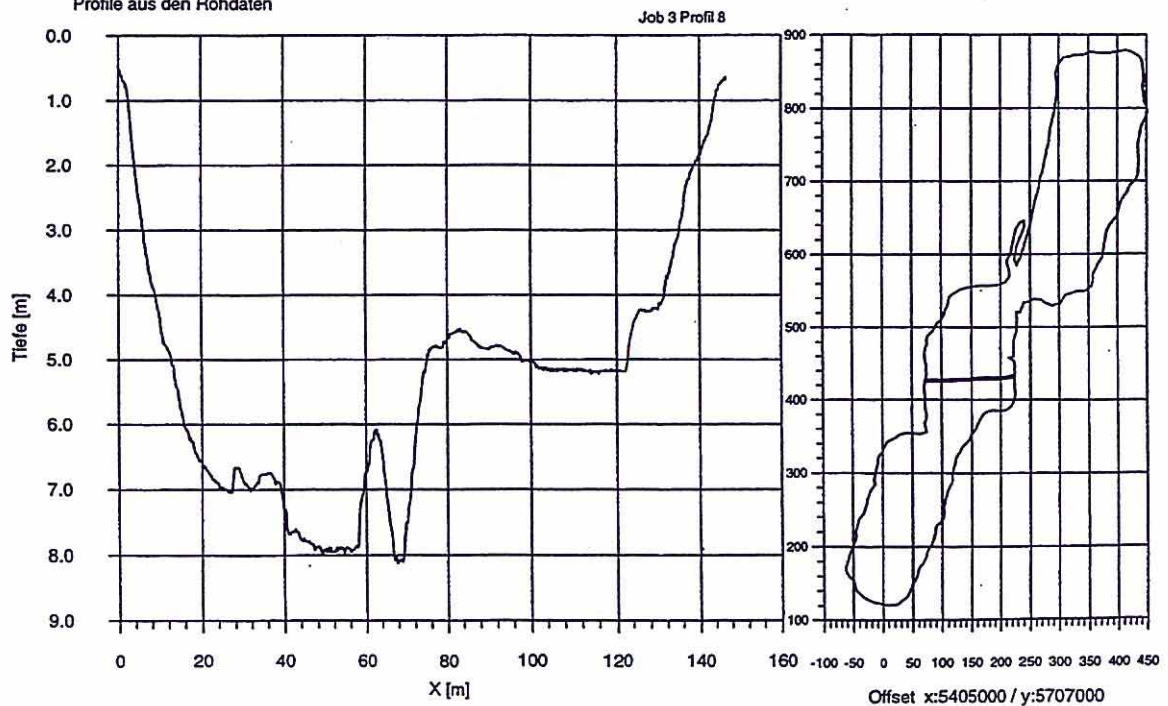
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten



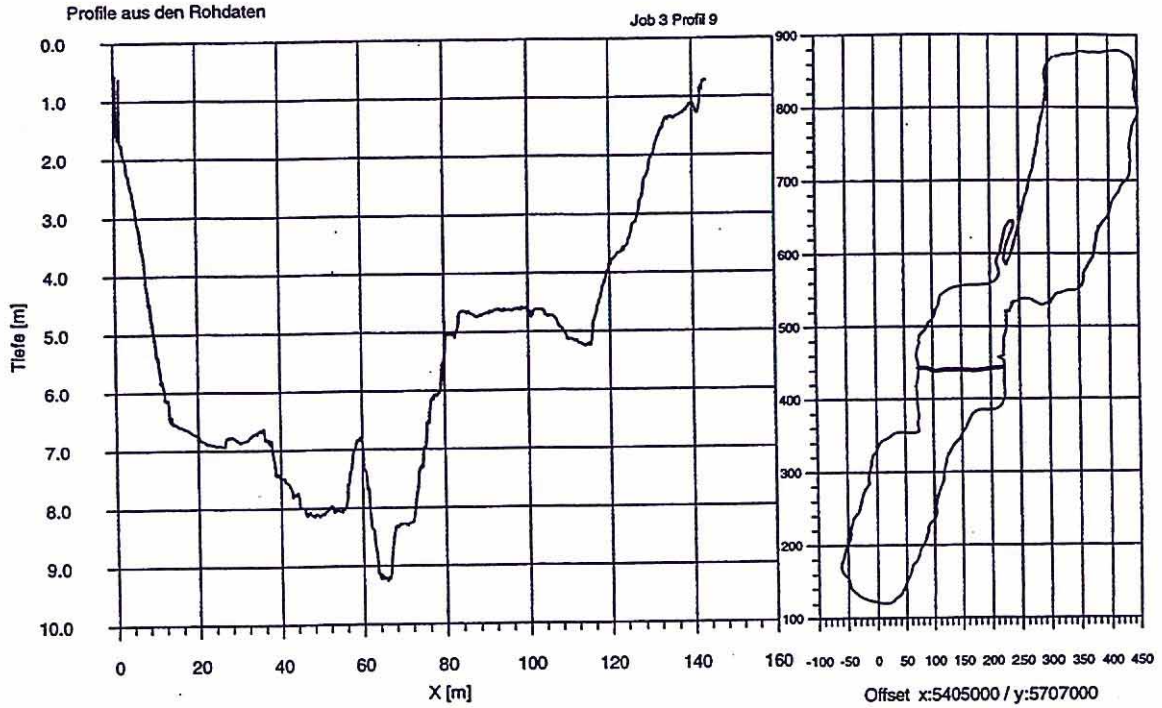
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

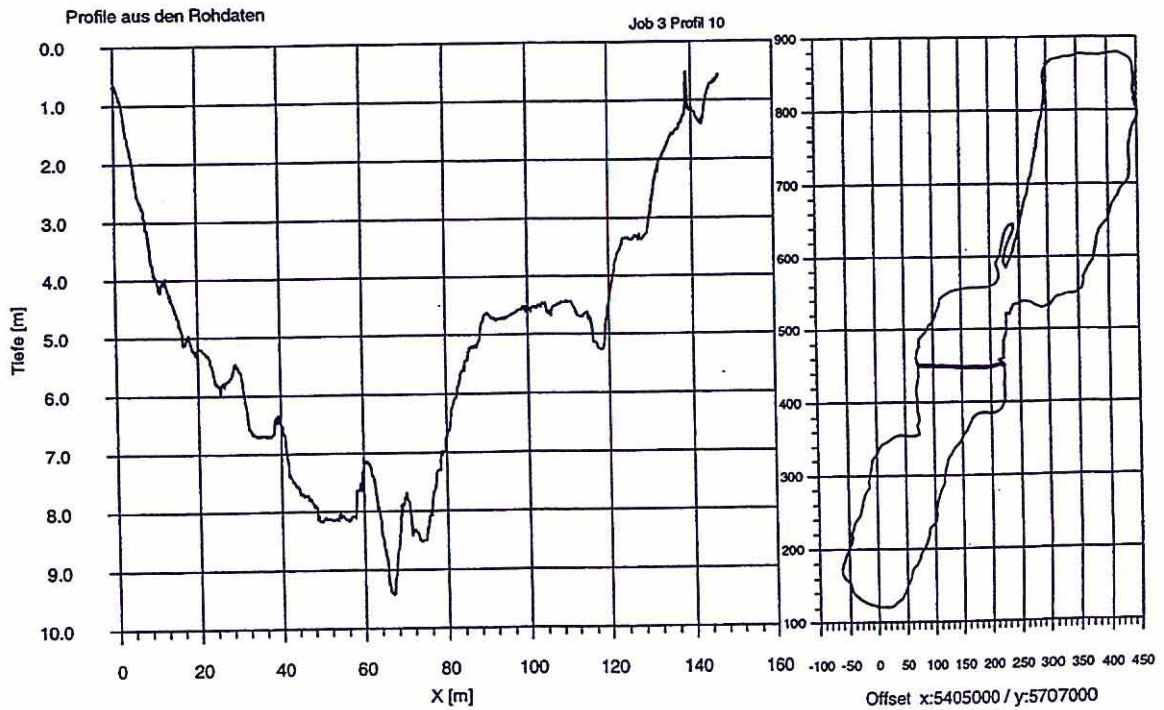




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



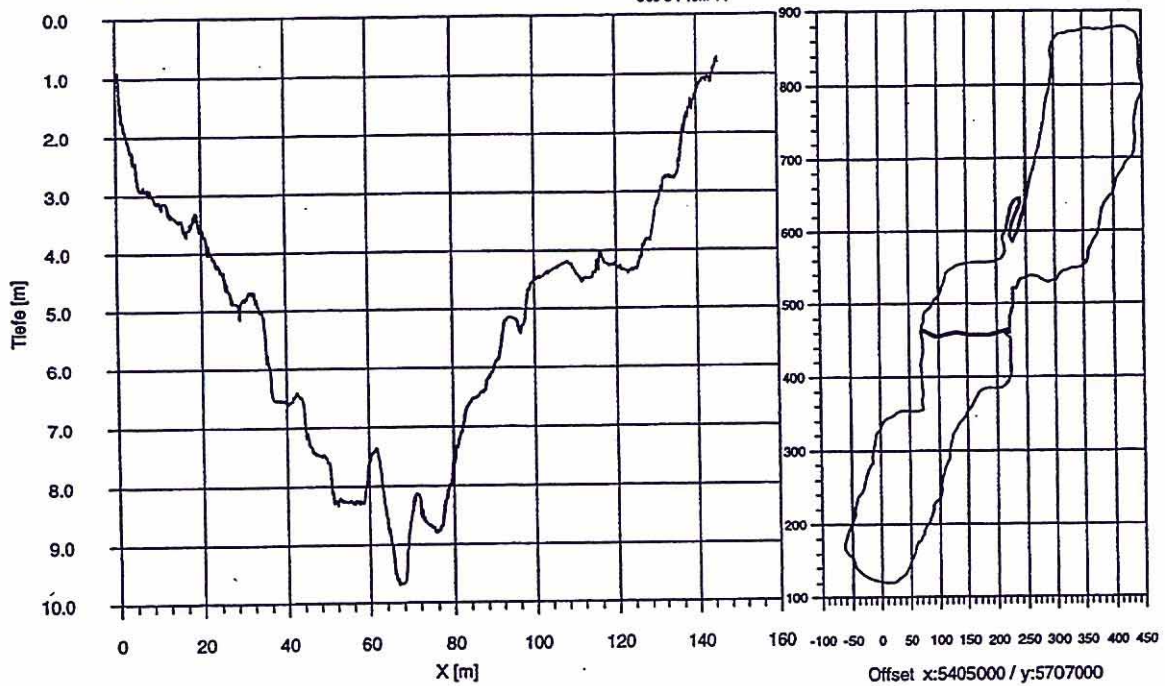
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

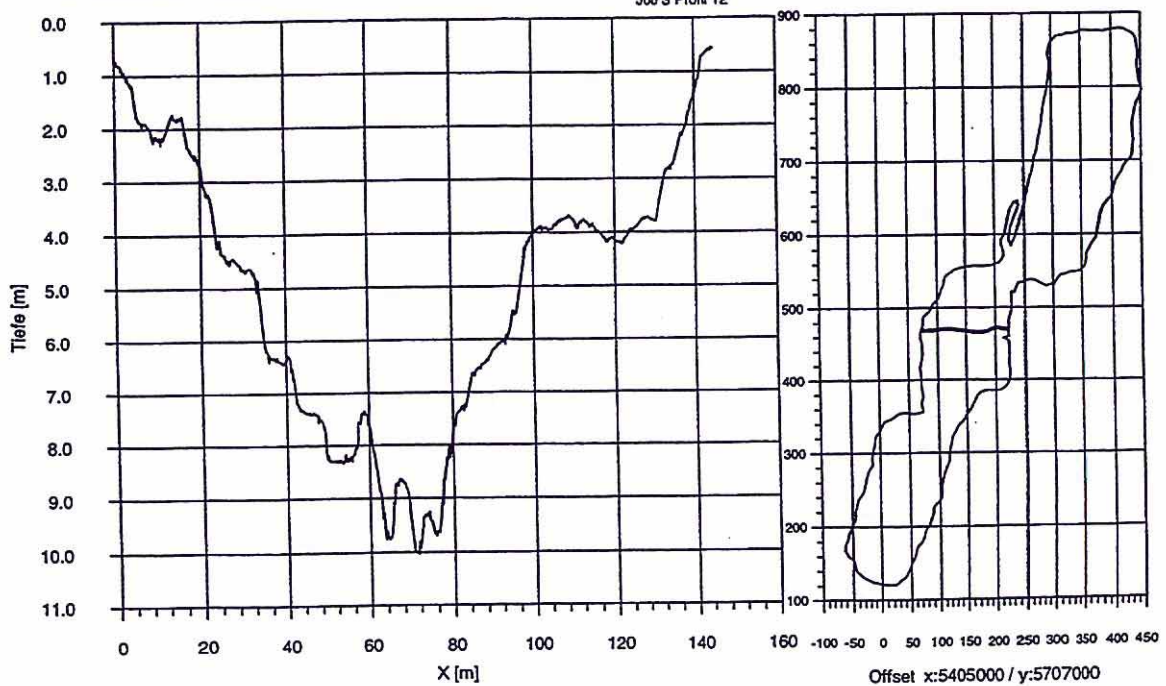
Job 3 Profil 11



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

Job 3 Profil 12

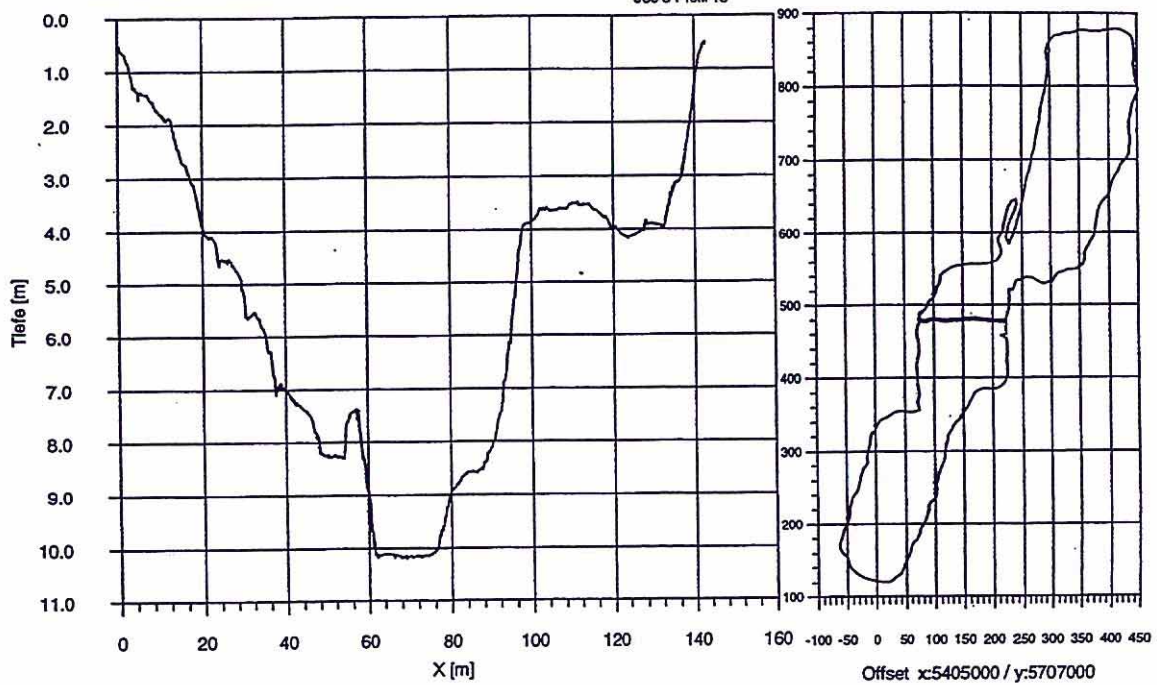




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

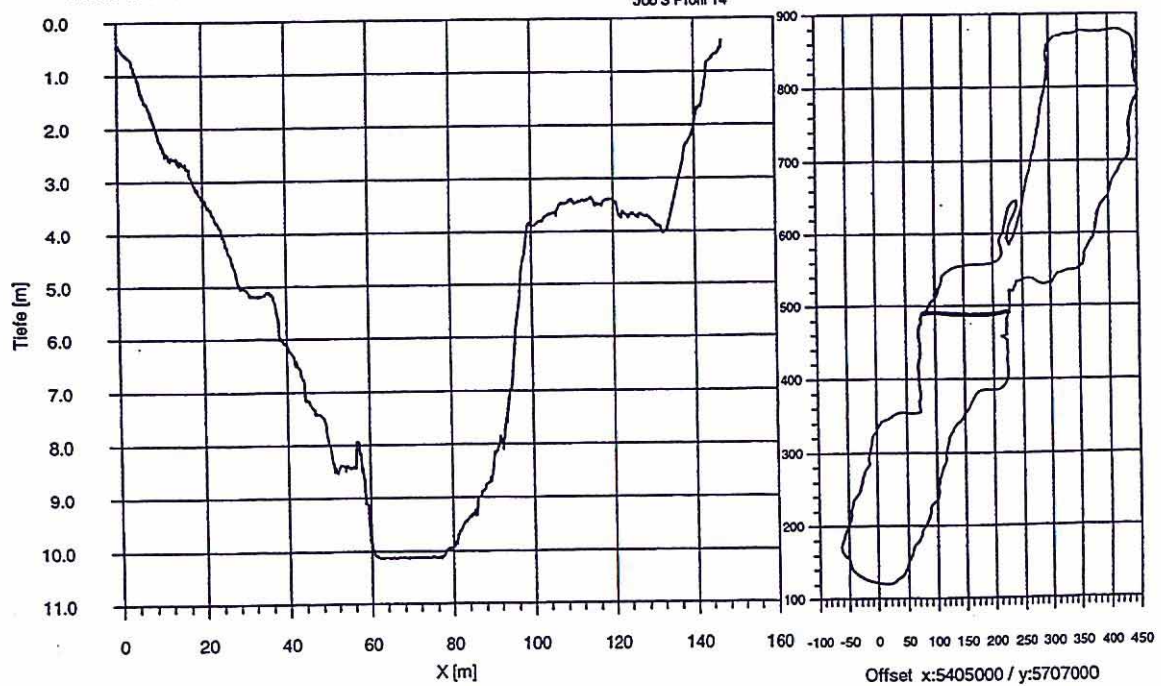
Job 3 Profil 13



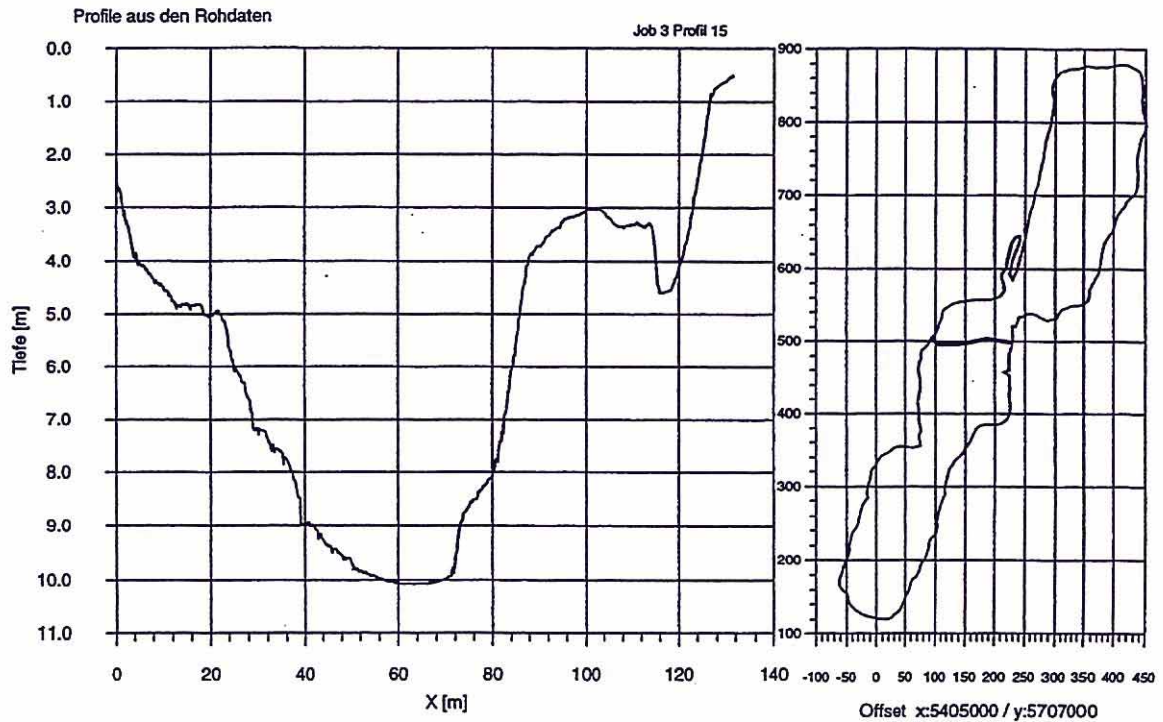
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

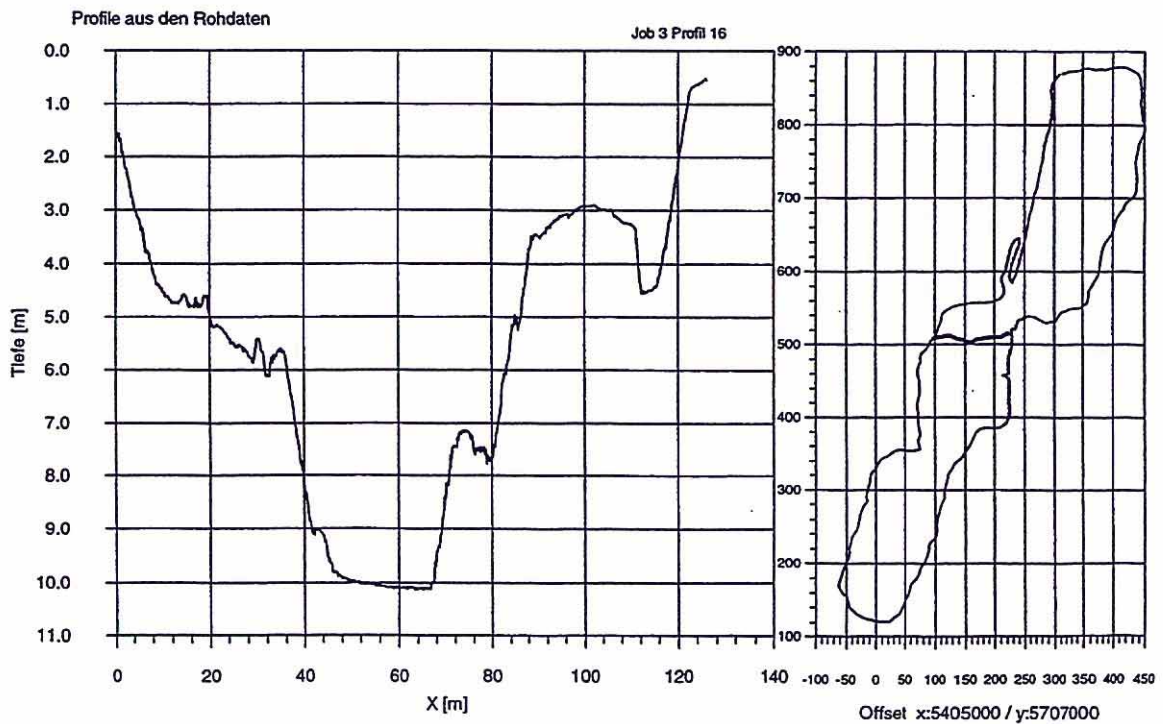
Job 3 Profil 14



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



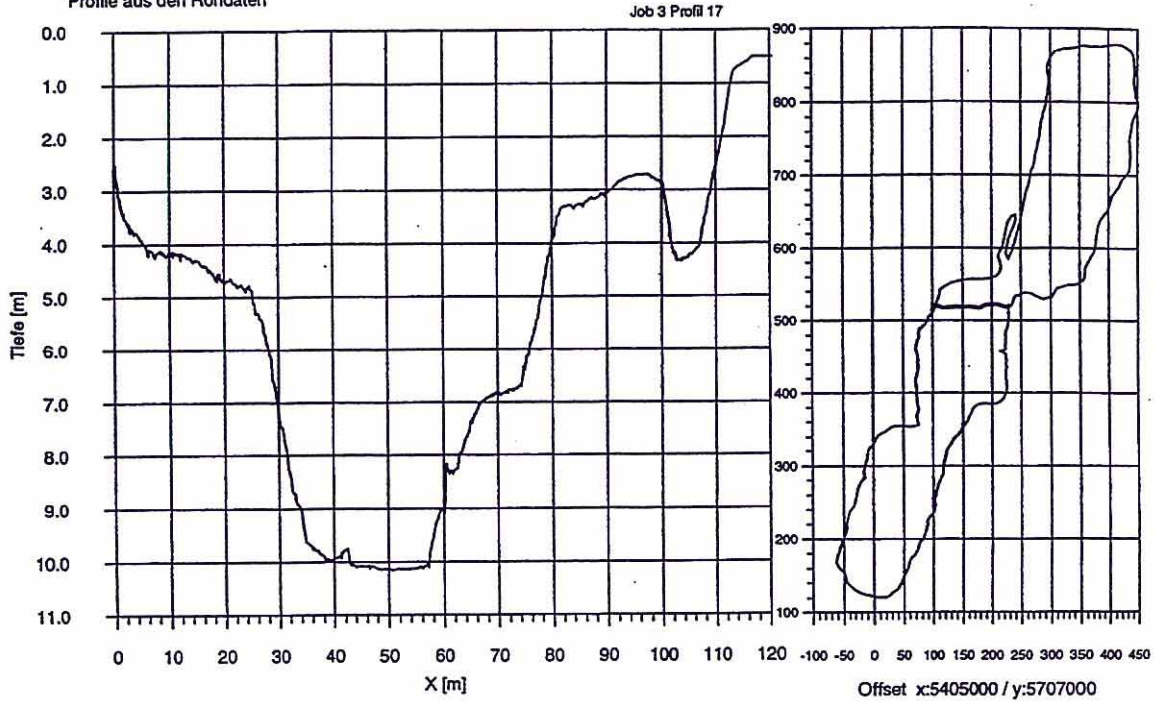
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996





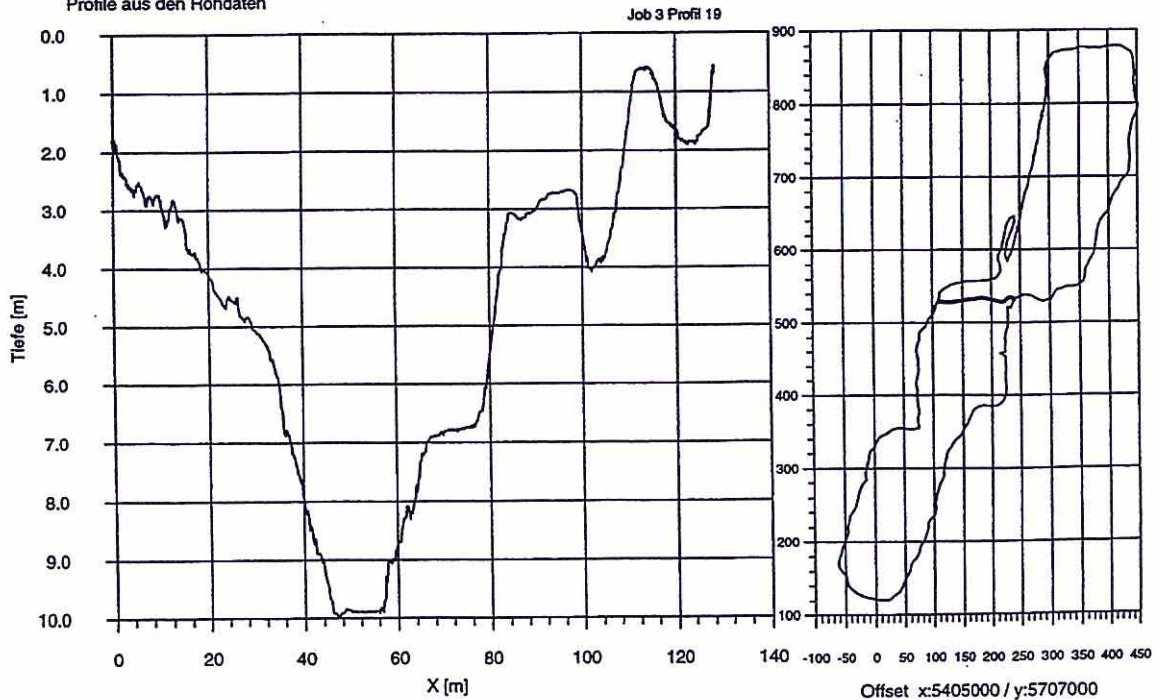
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten



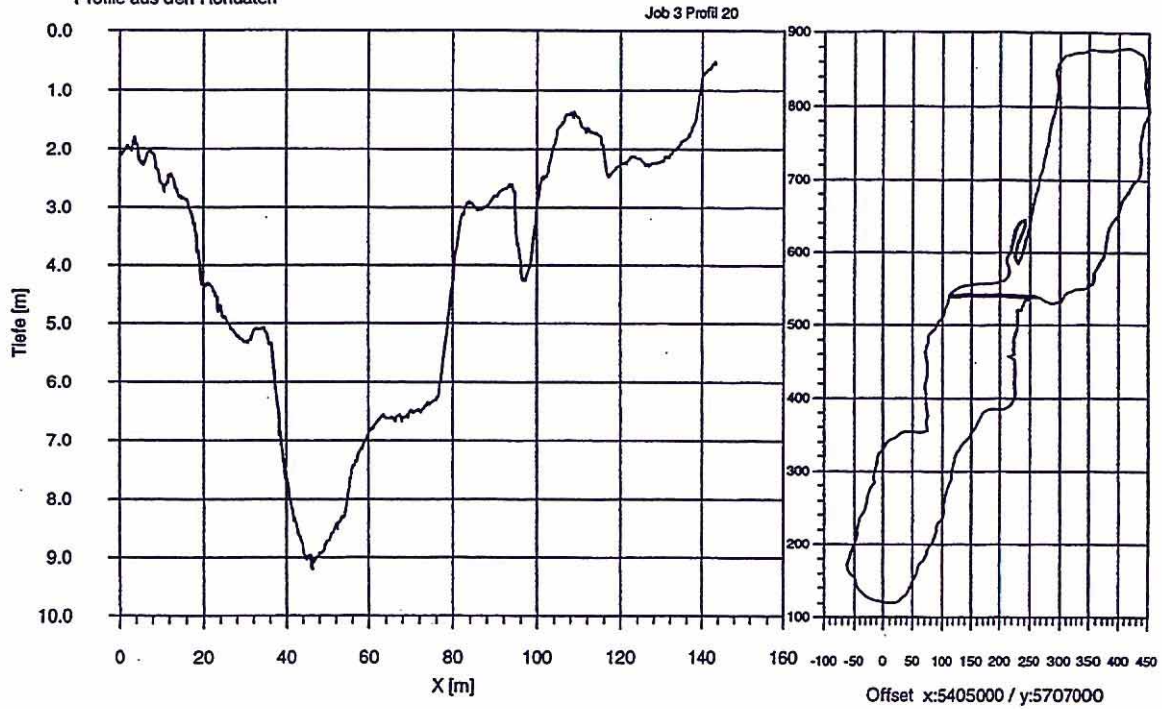
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten



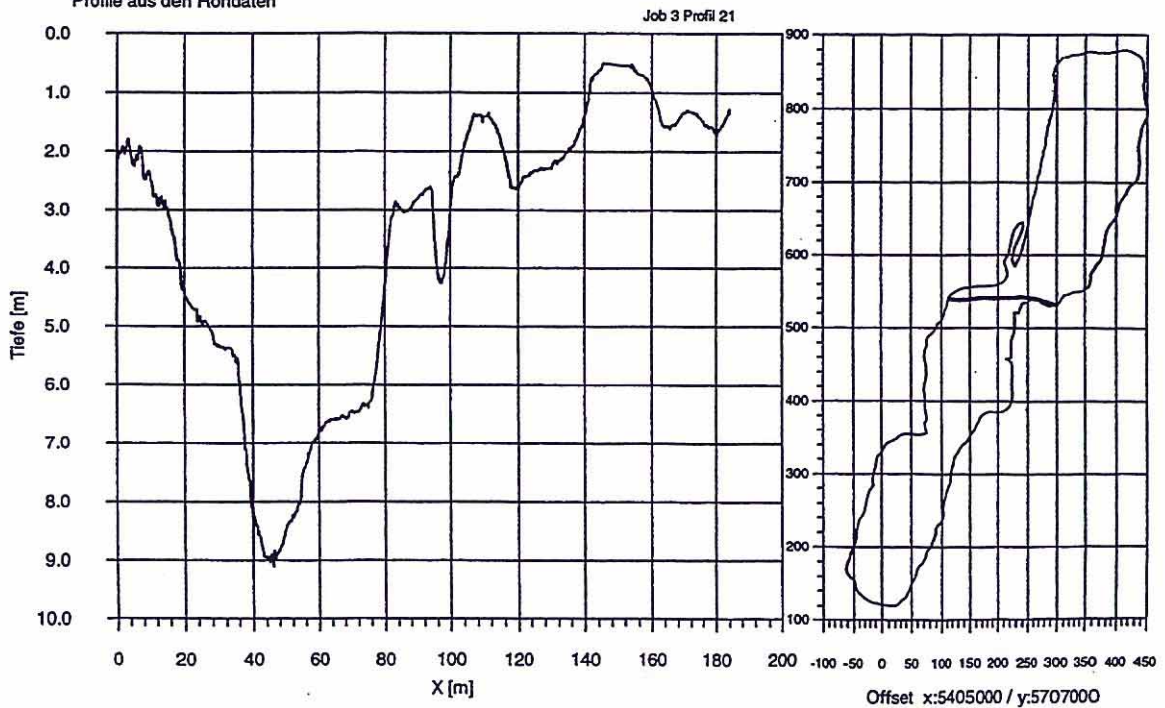
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

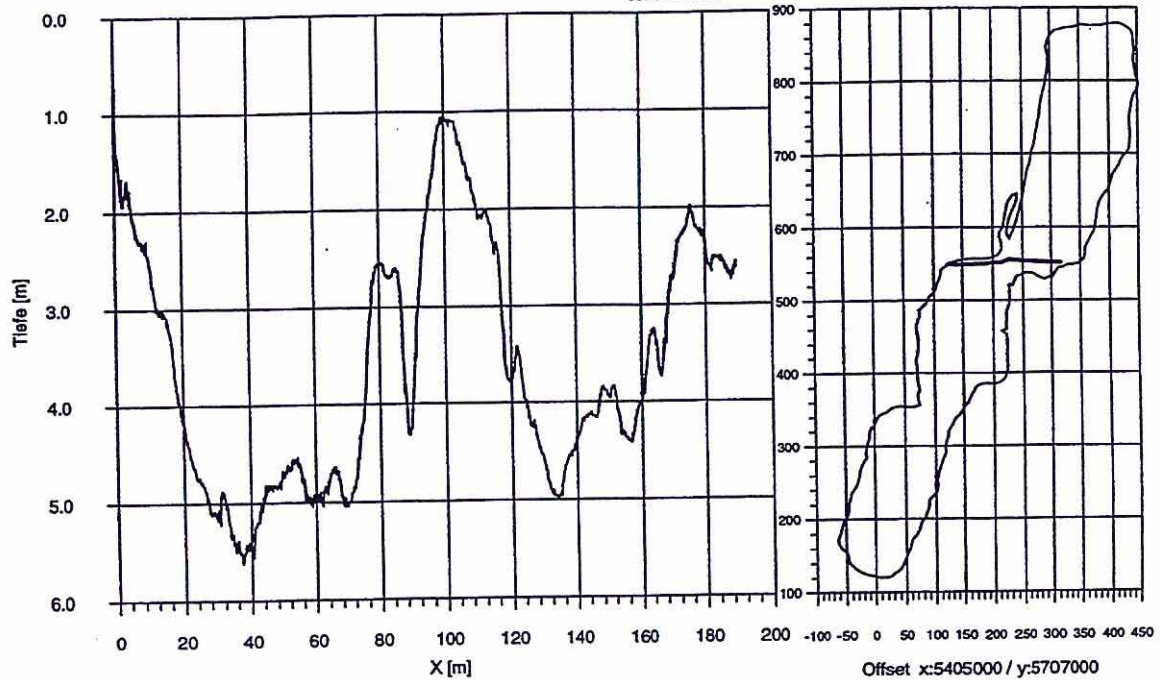




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

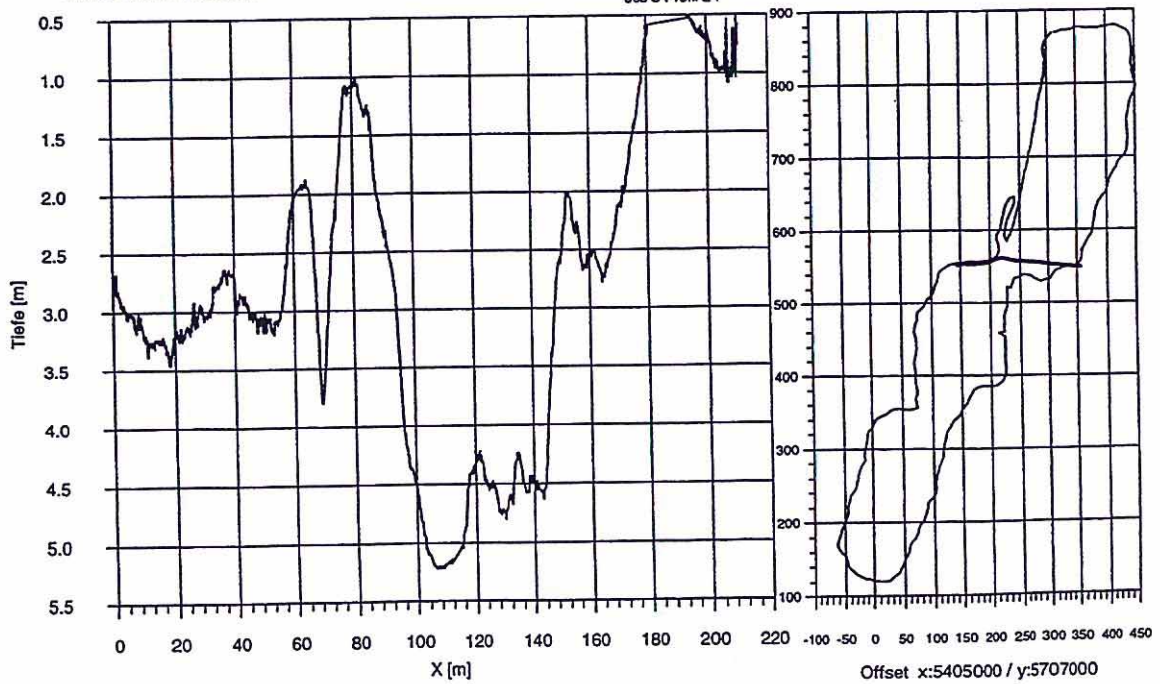
Job 3 Profil 23



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

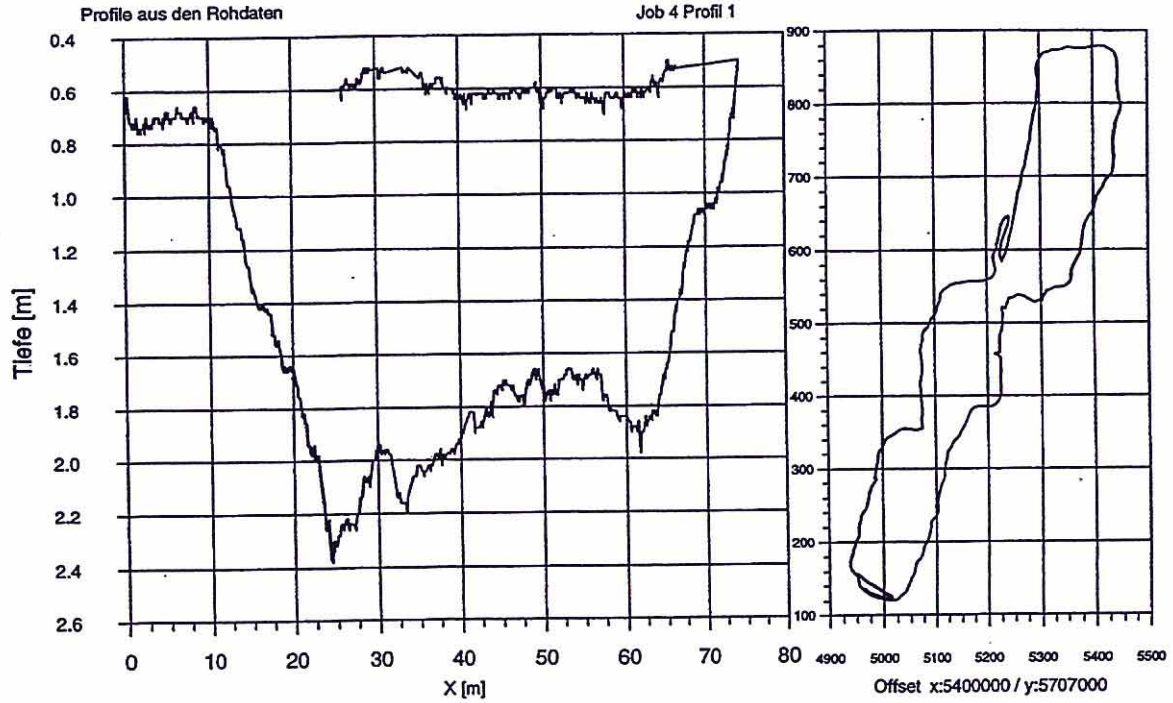
Job 3 Profil 24



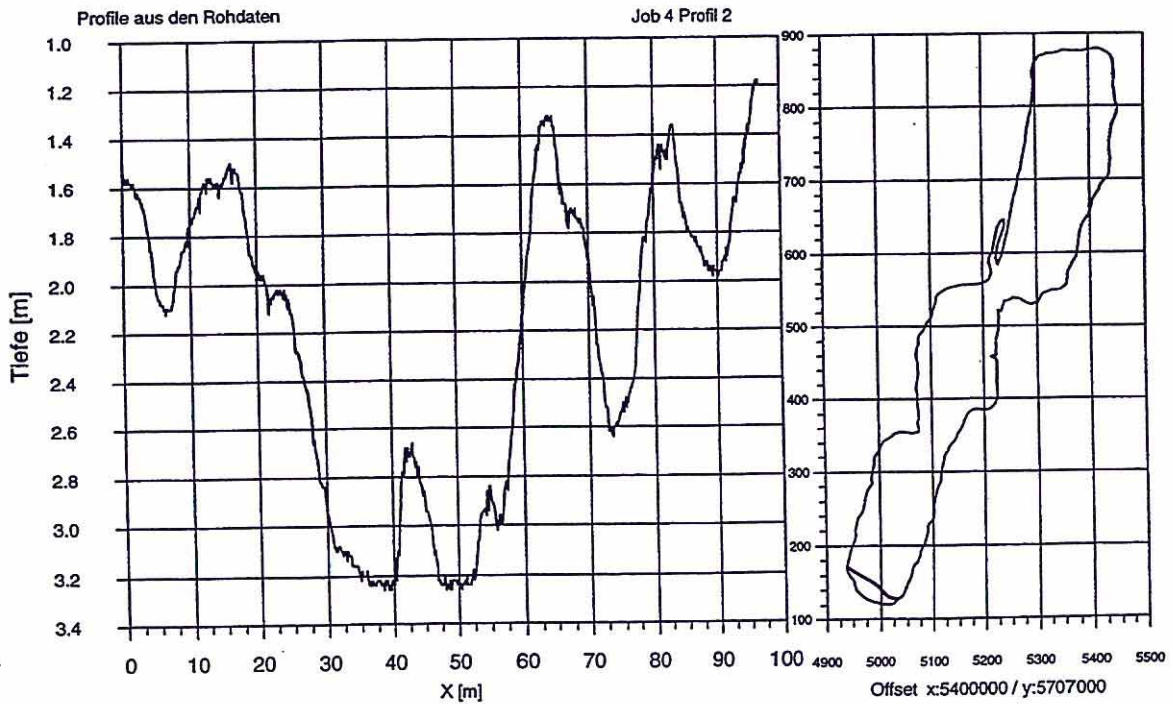




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



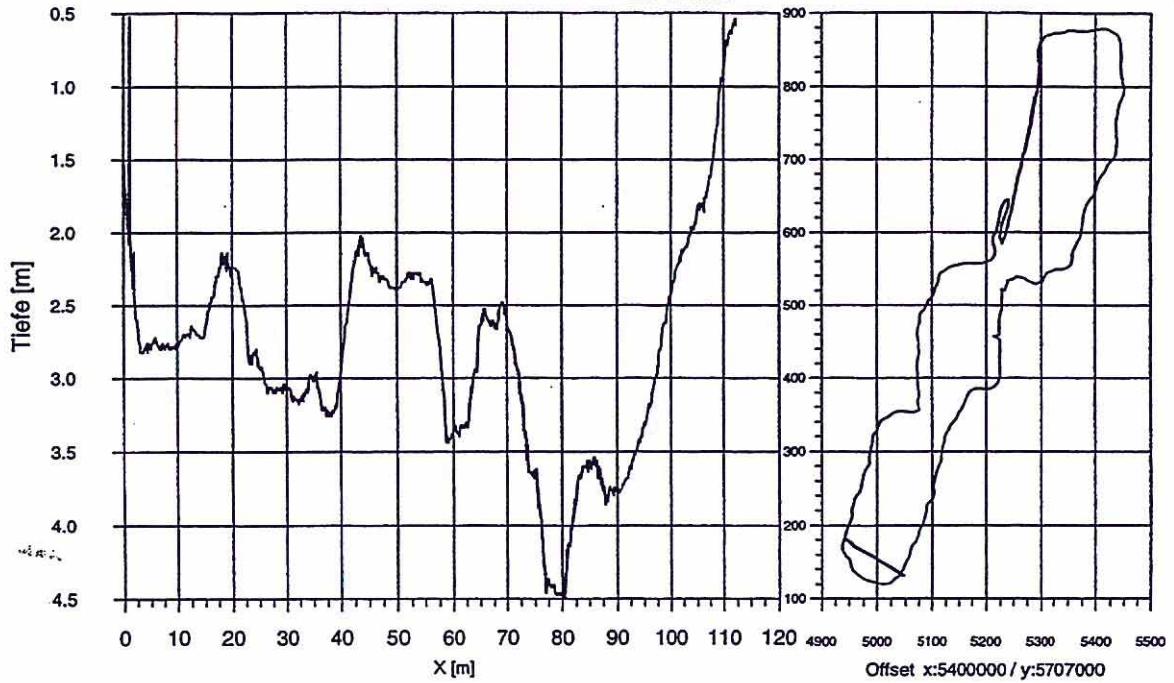
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

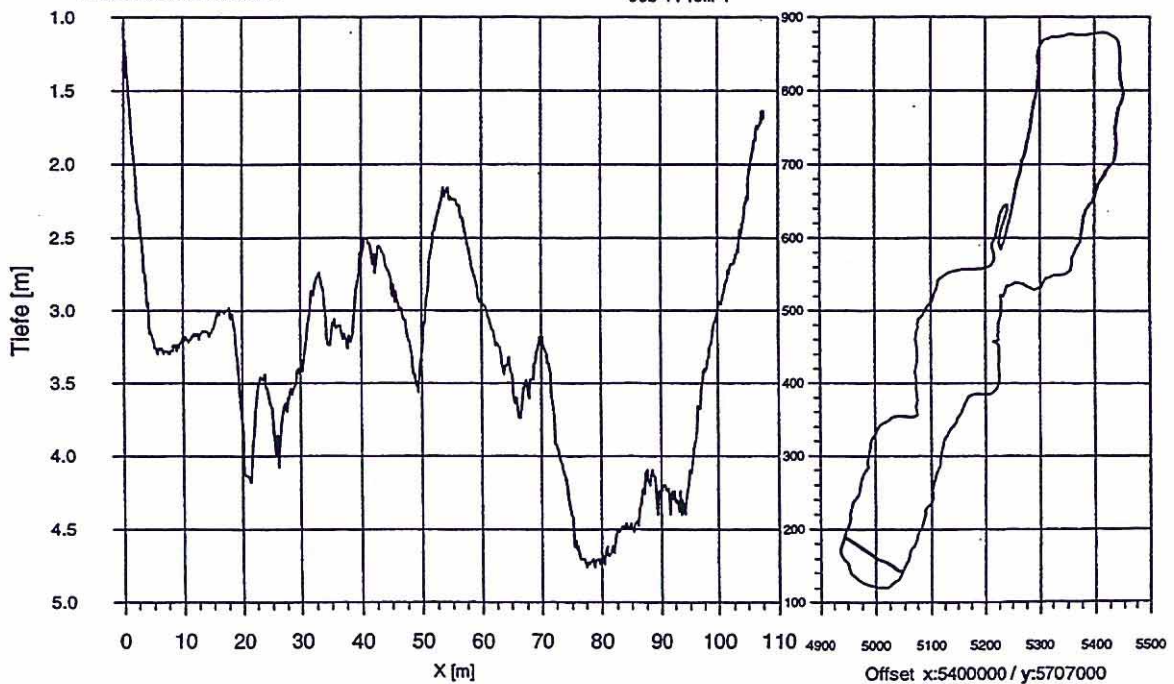
Job 4 Profil 3



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

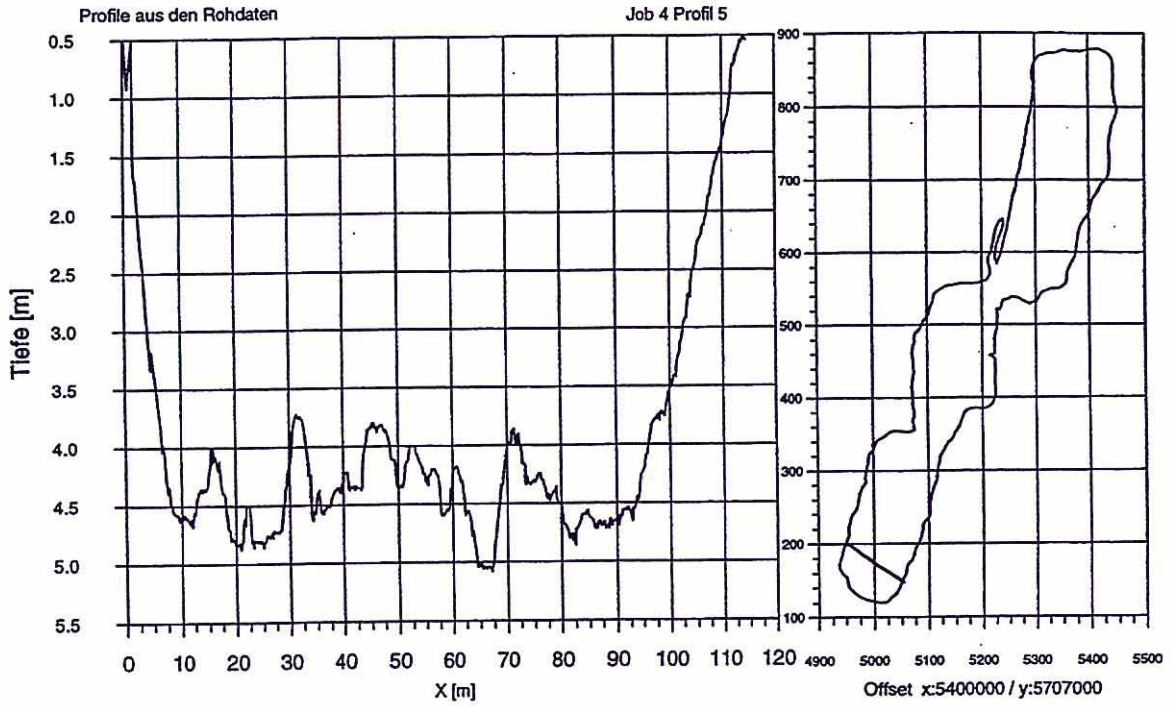
Profile aus den Rohdaten

Job 4 Profil 4

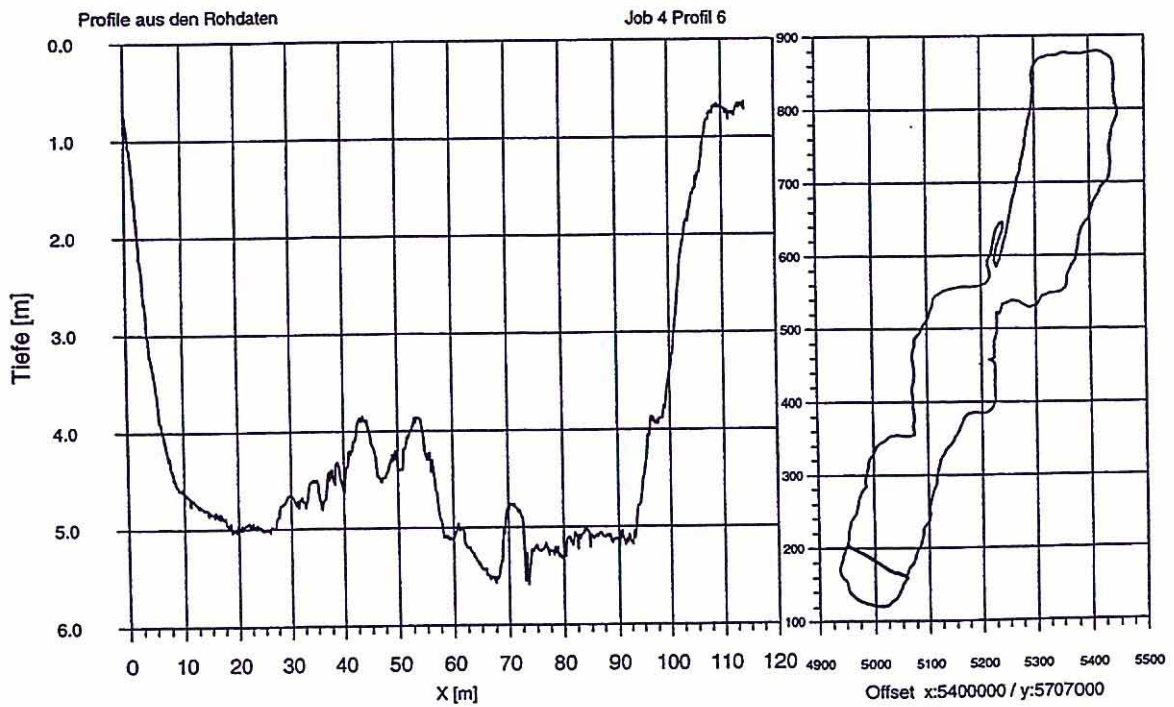




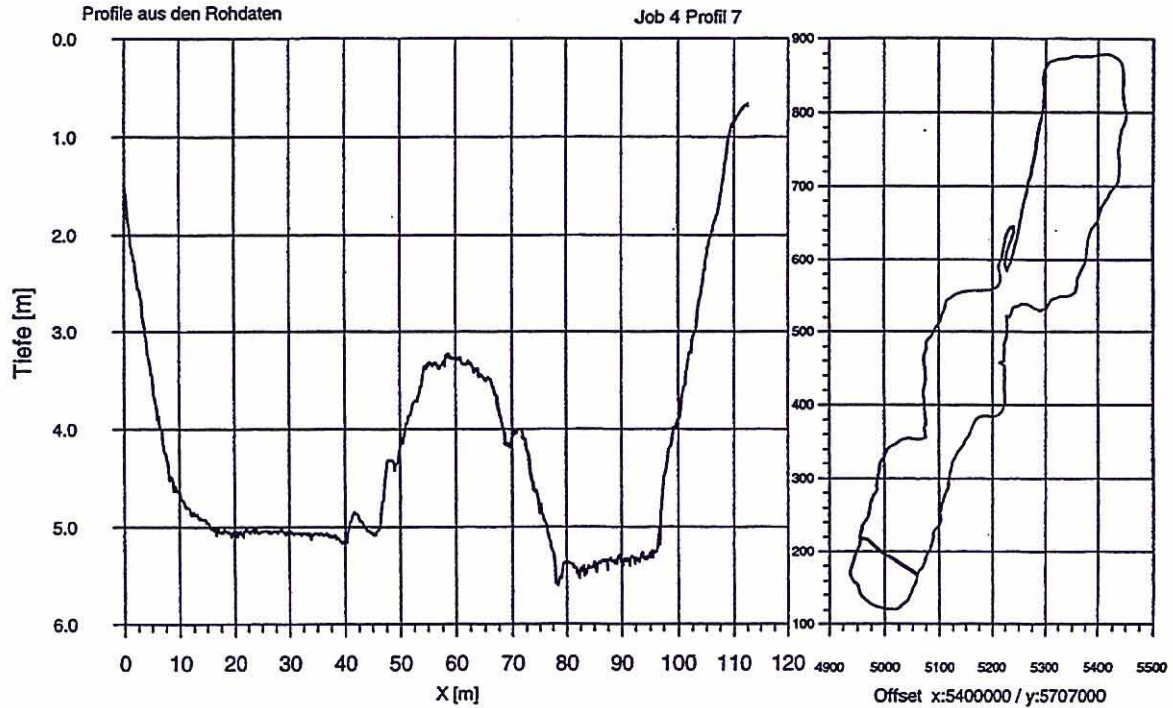
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



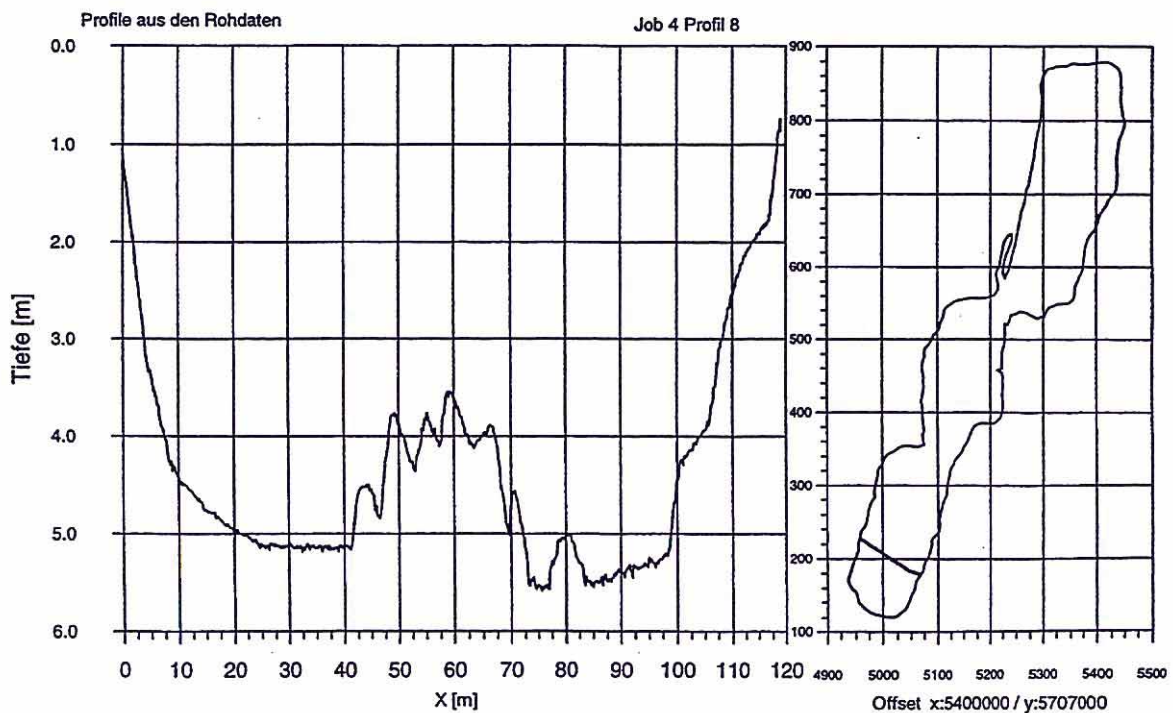
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

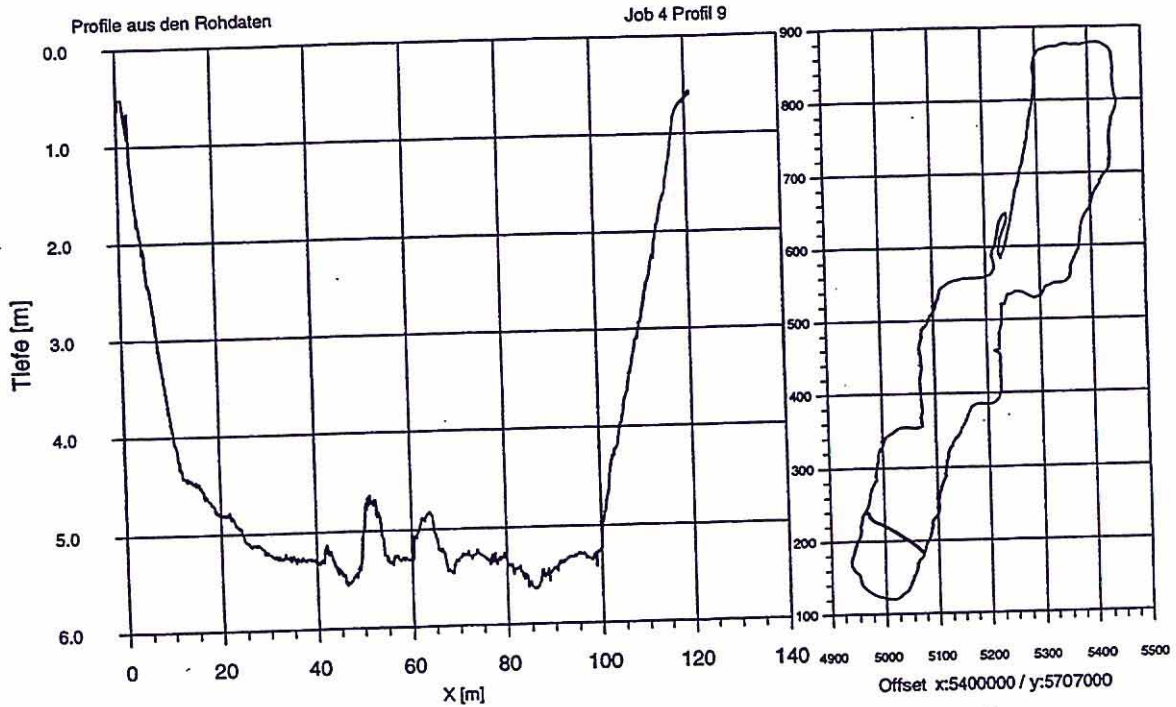


Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

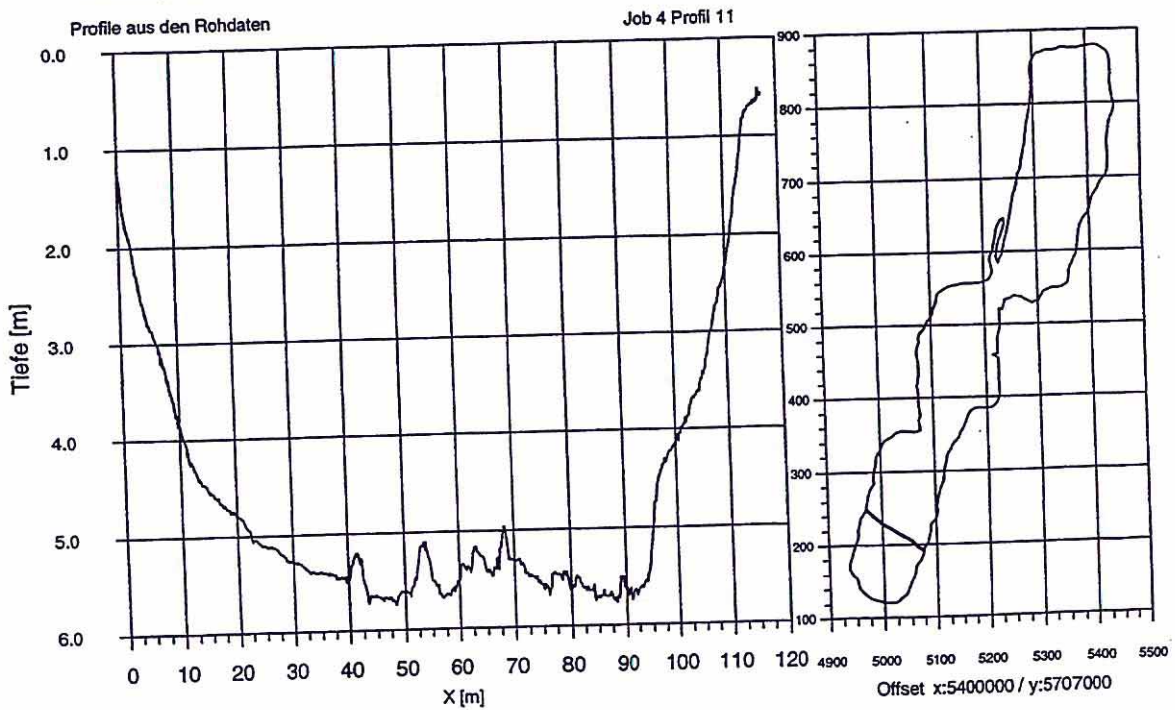




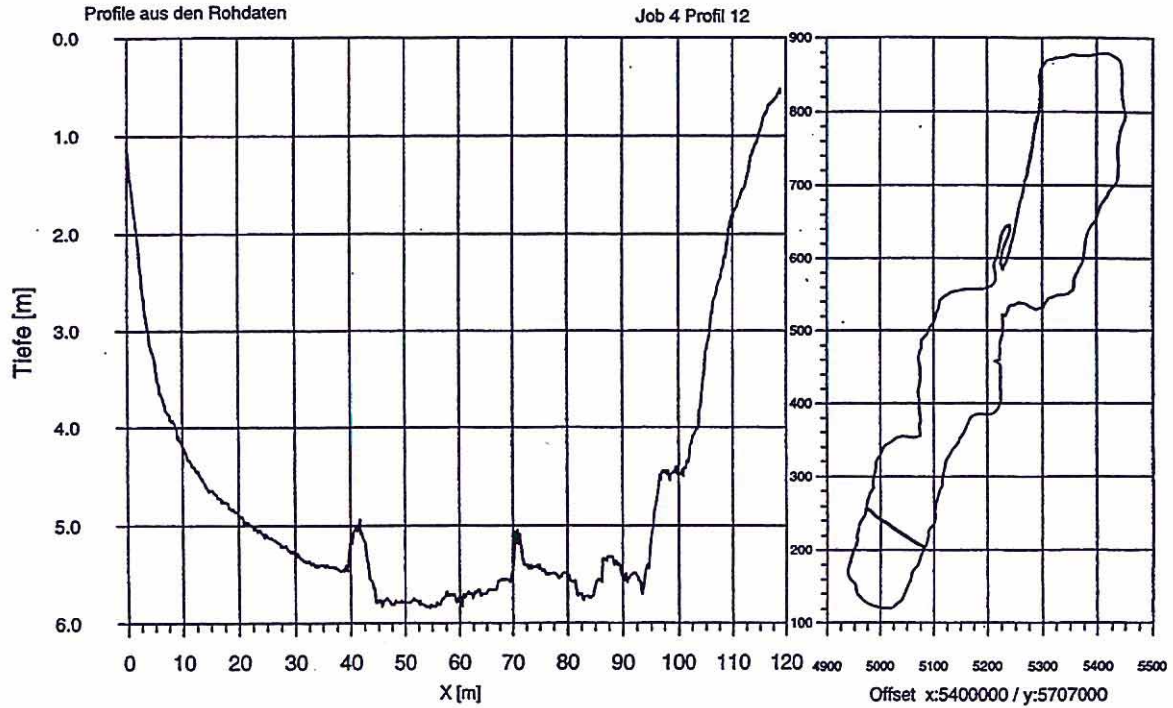
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



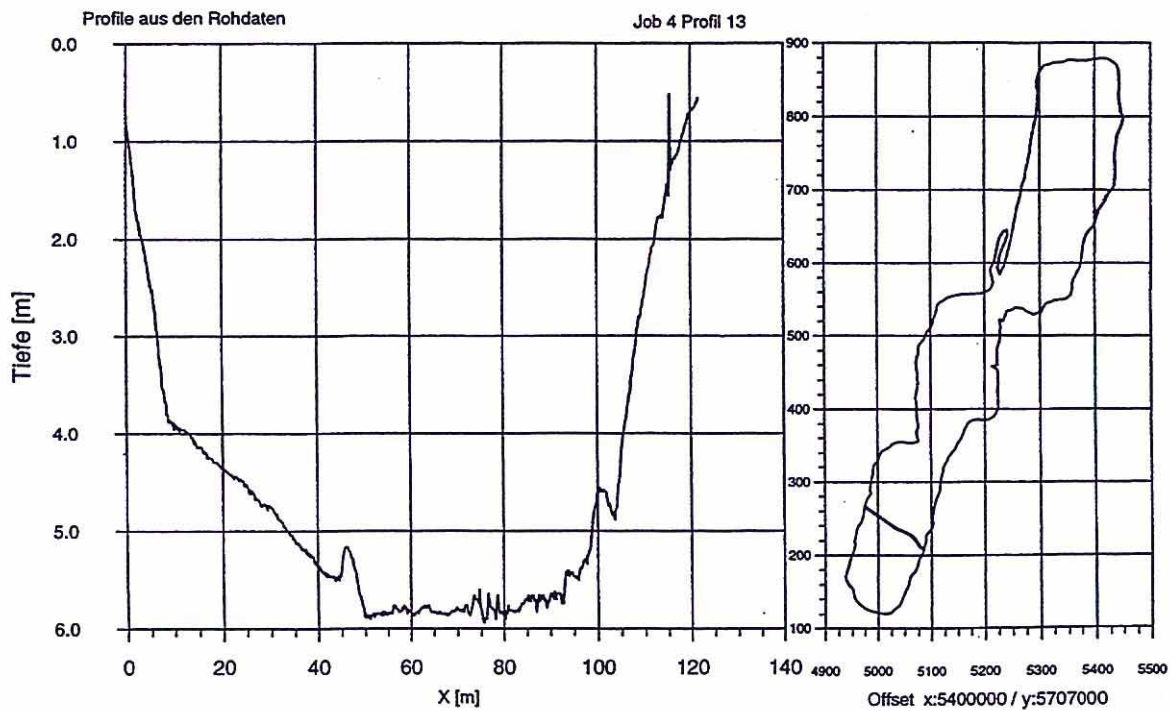
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

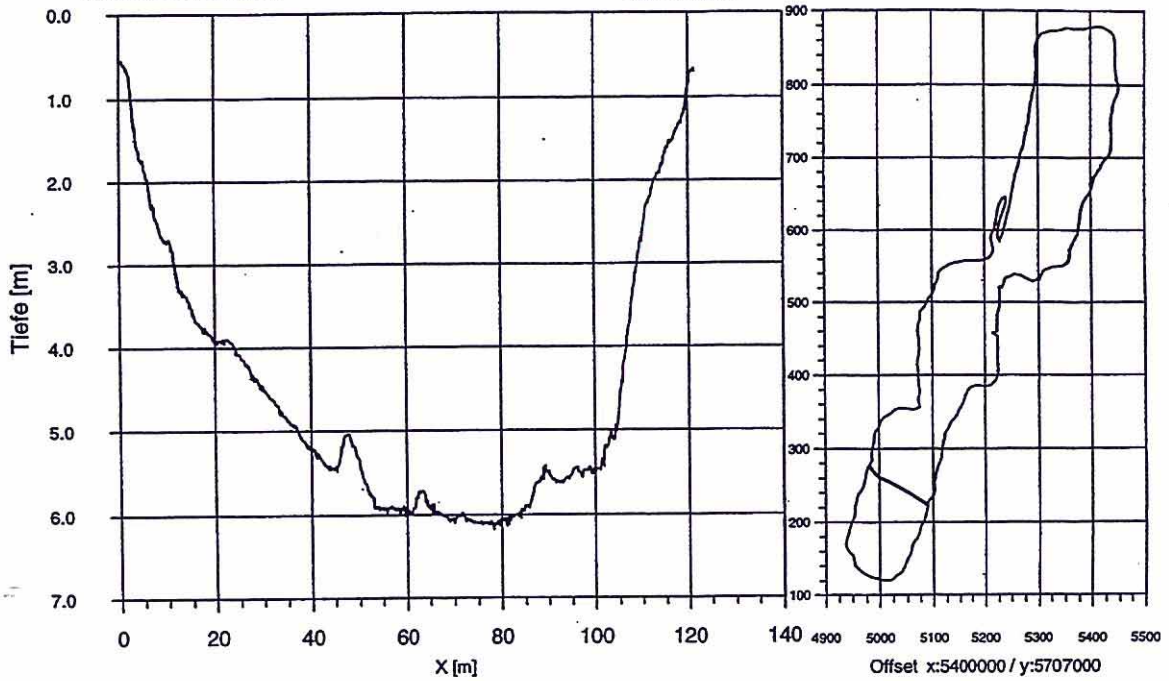




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

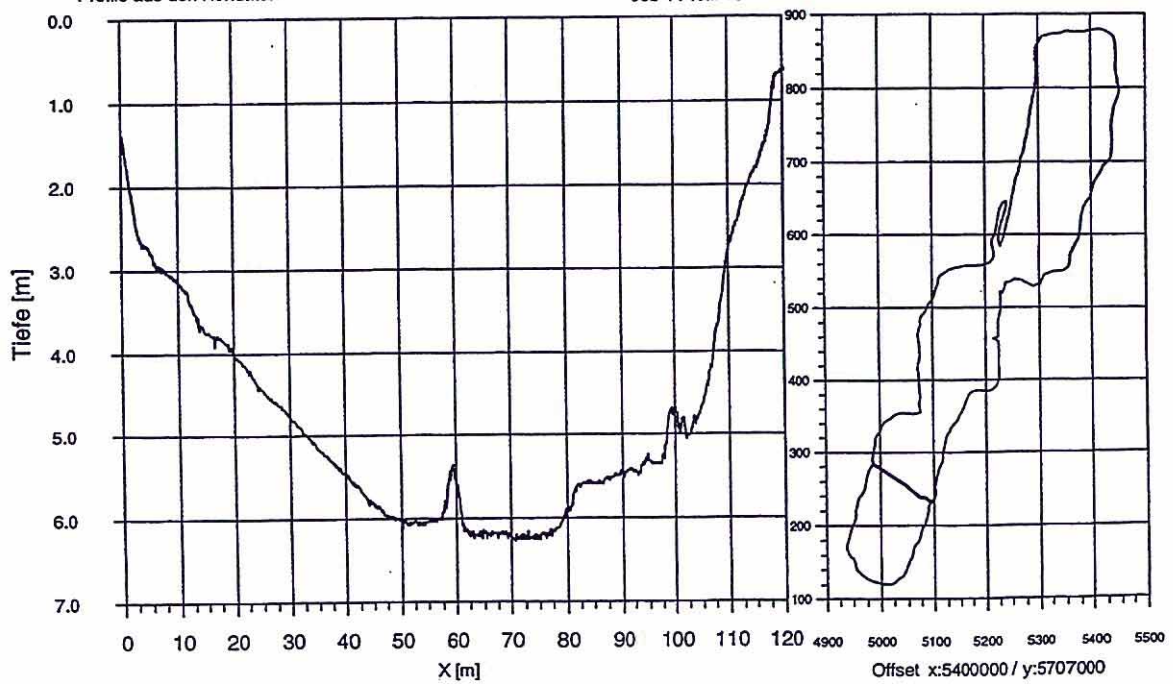
Job 4 Profil 14



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

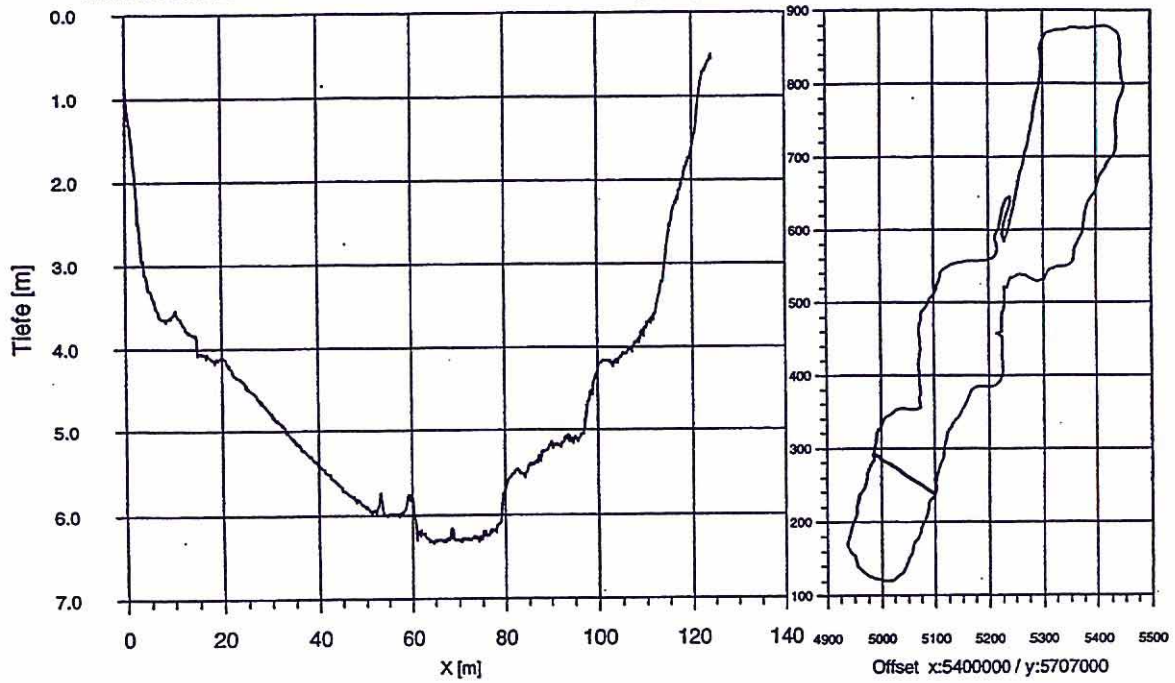
Job 4 Profil 15



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

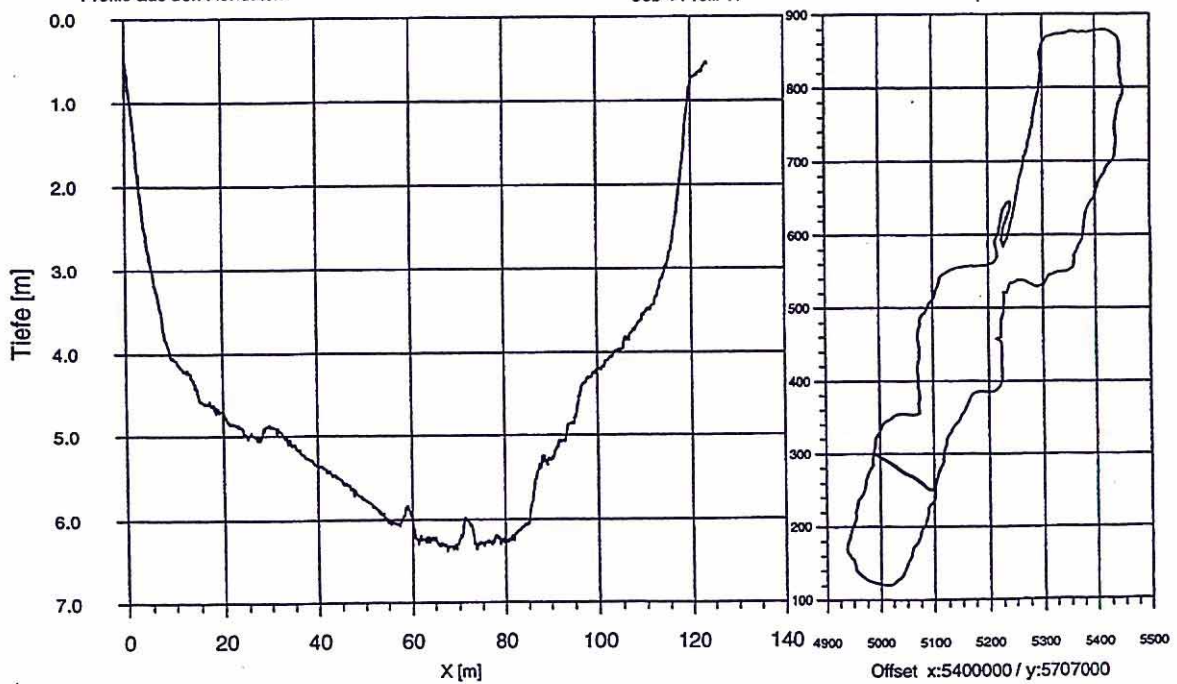
Job 4 Profil 16



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

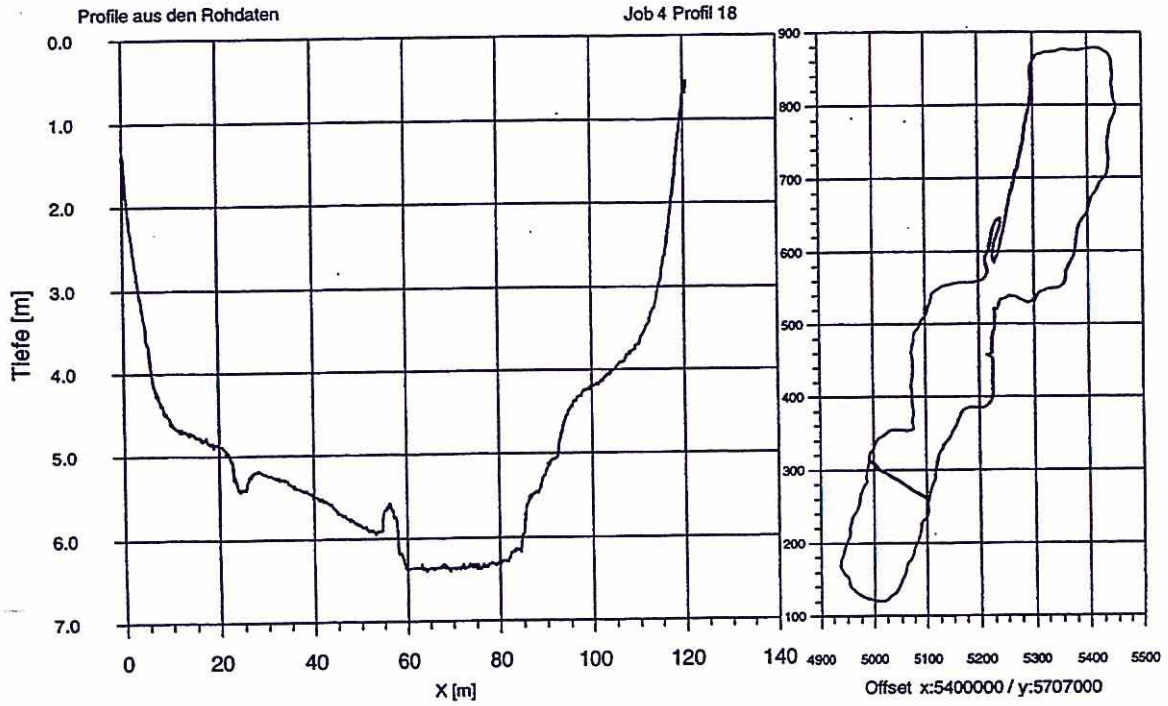
Profile aus den Rohdaten

Job 4 Profil 17

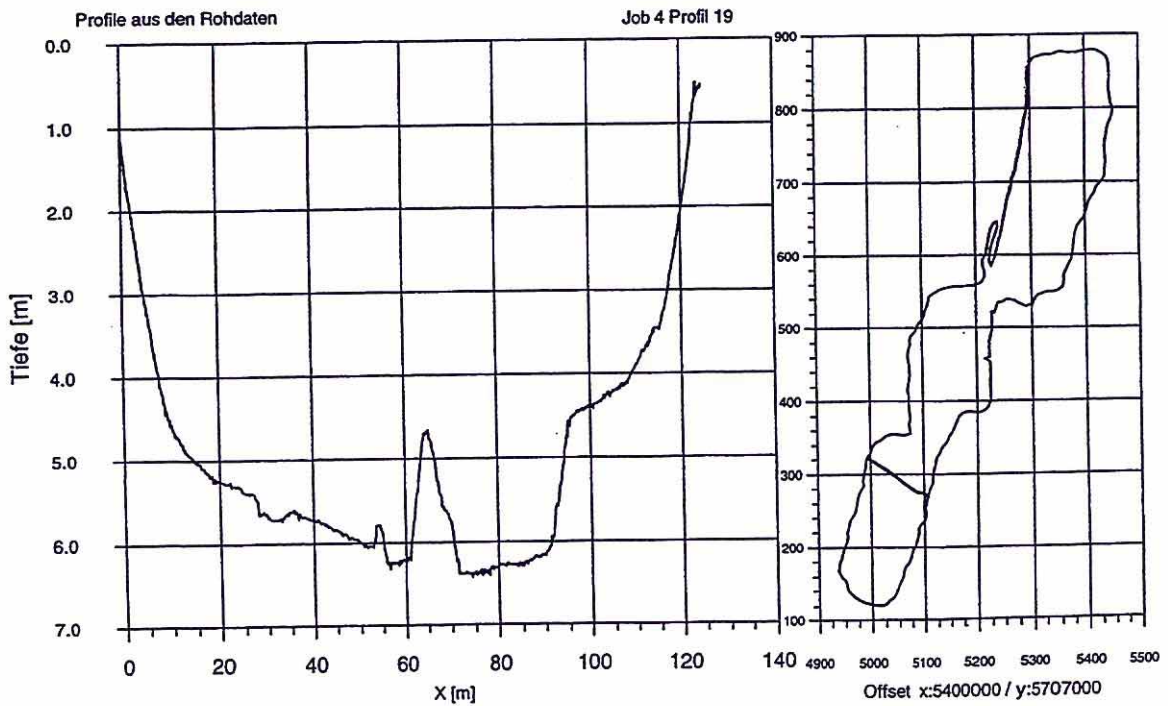




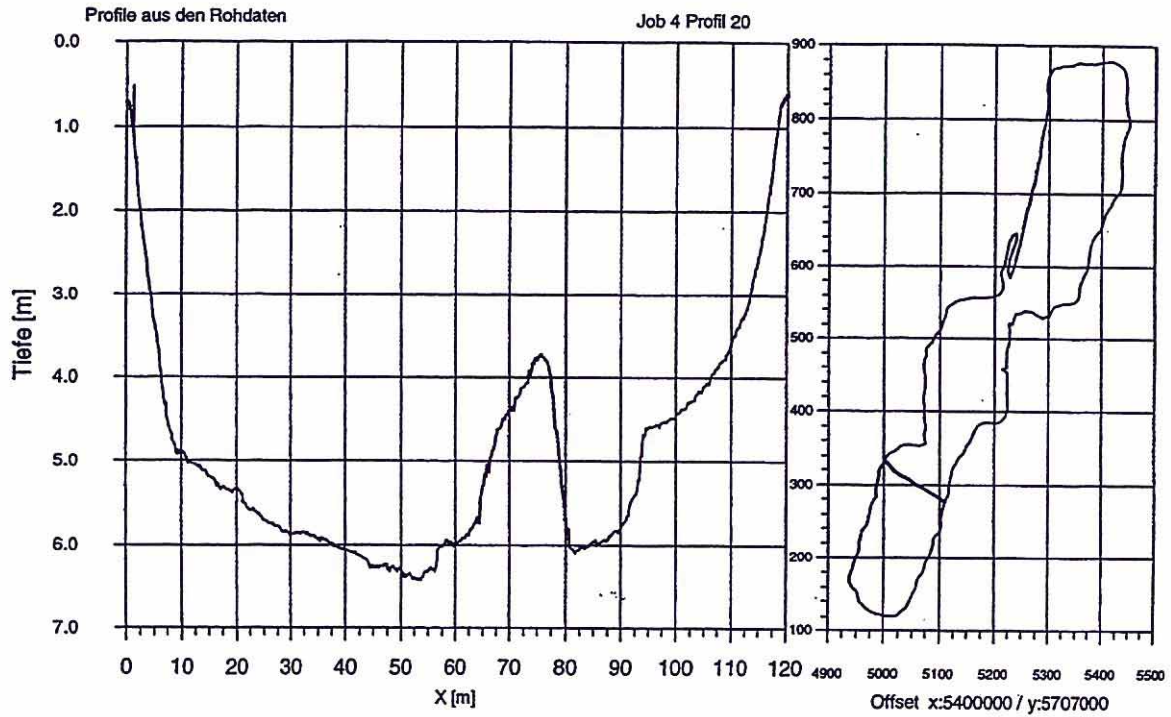
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



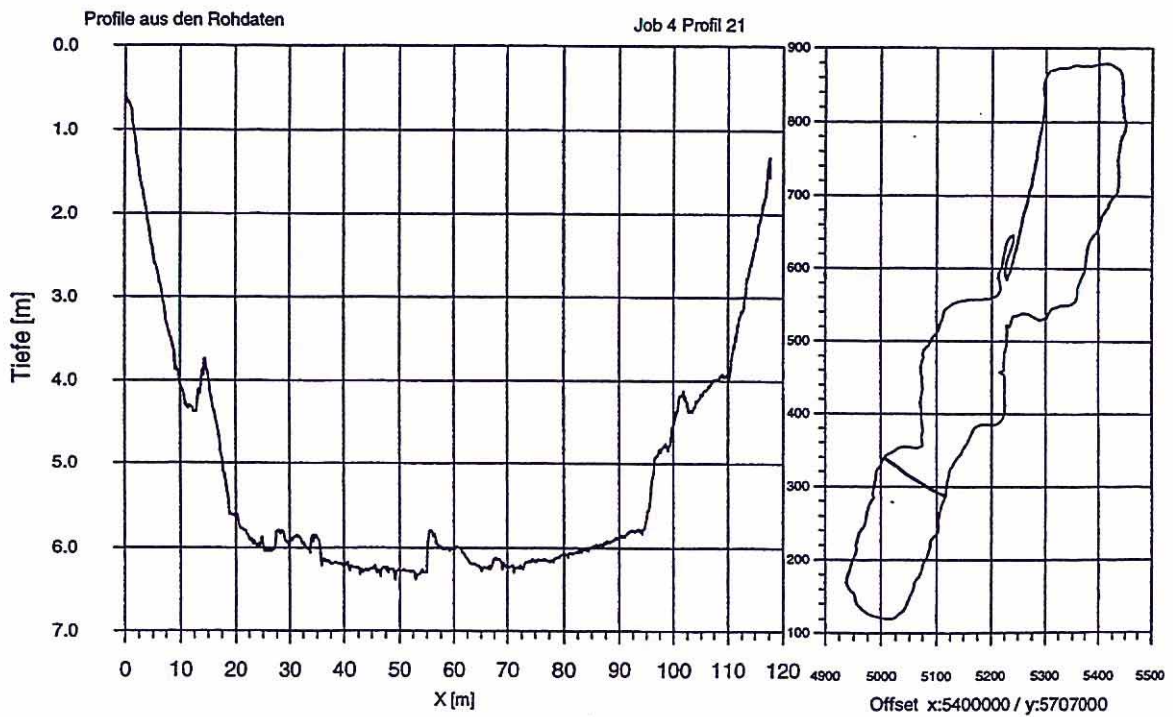
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

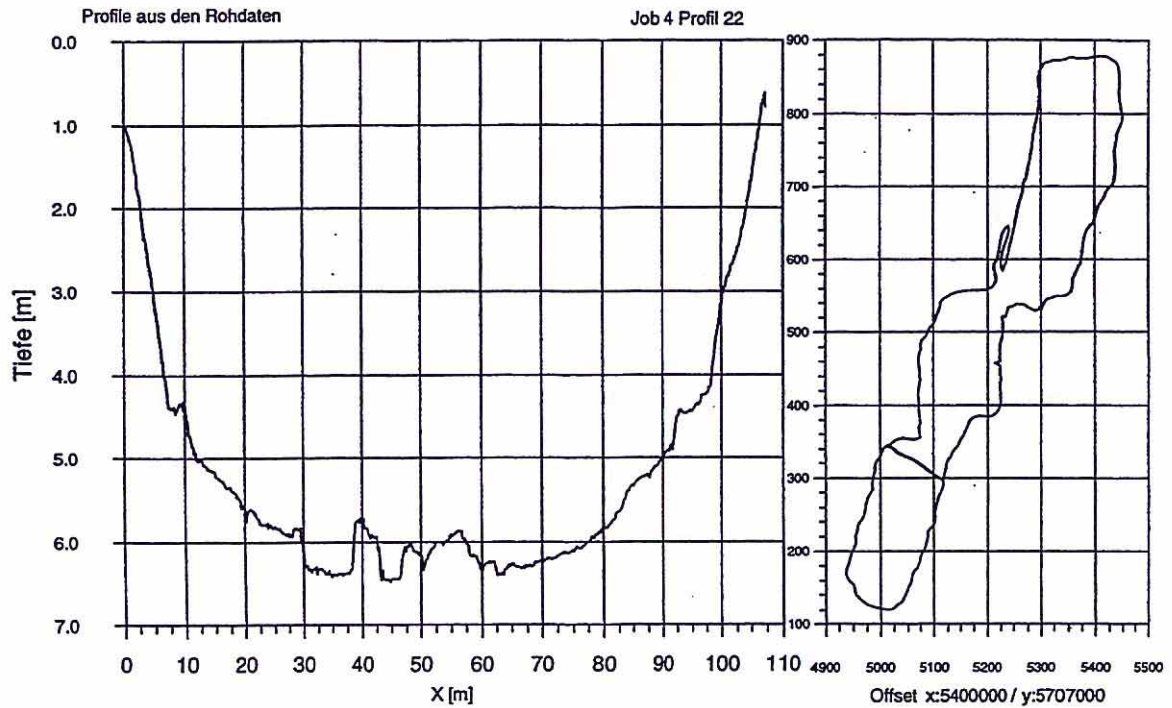


Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

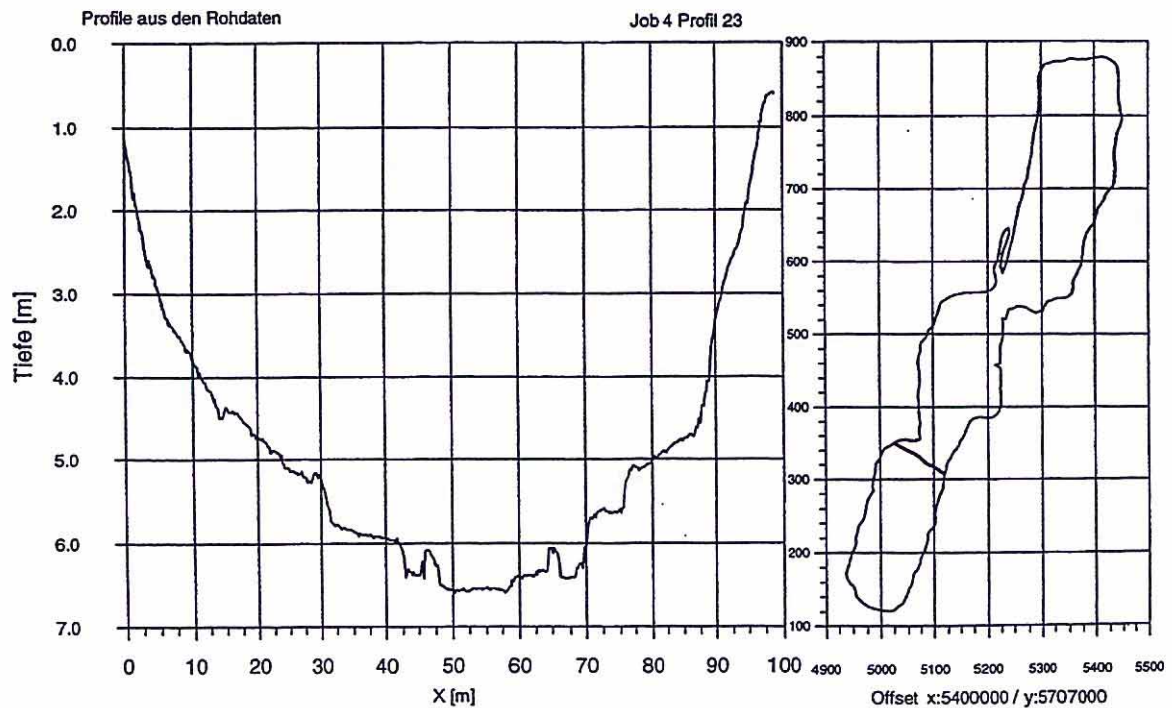




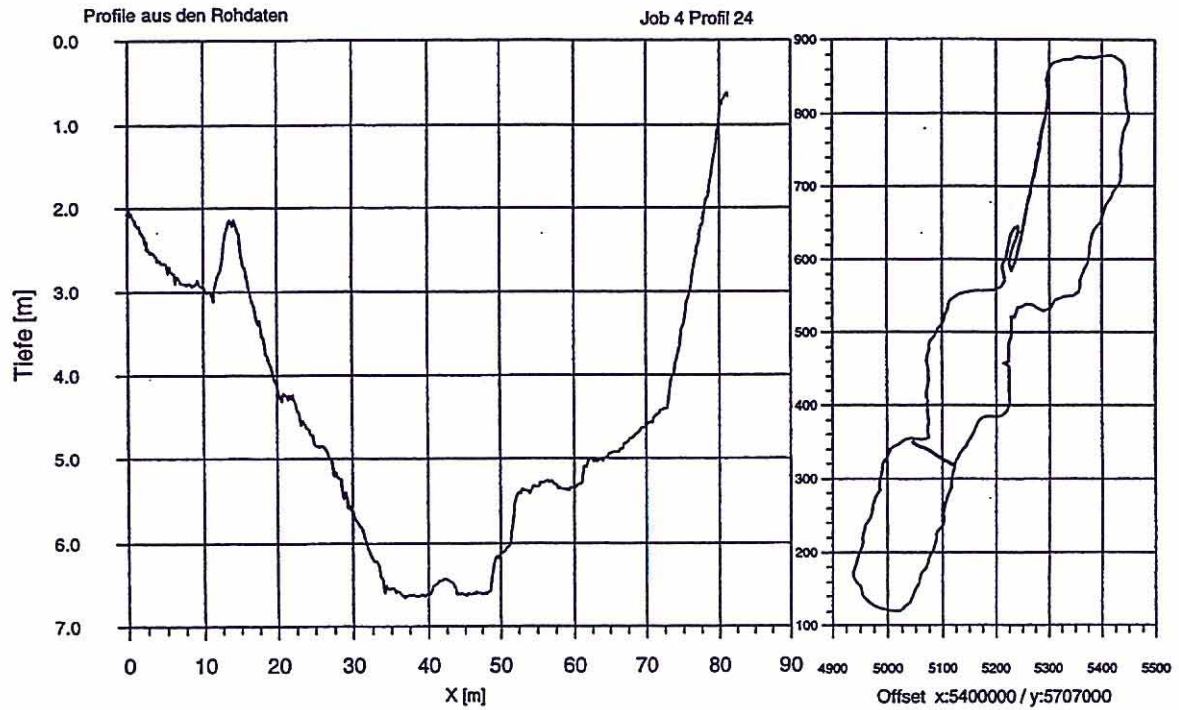
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



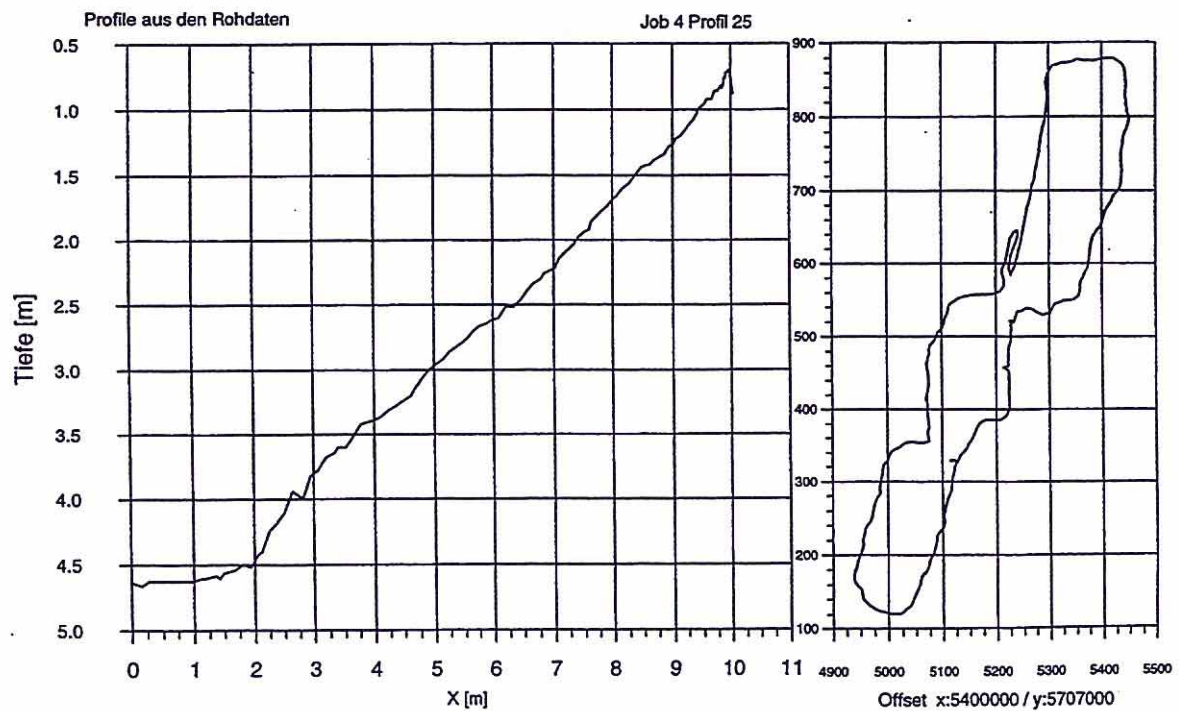
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

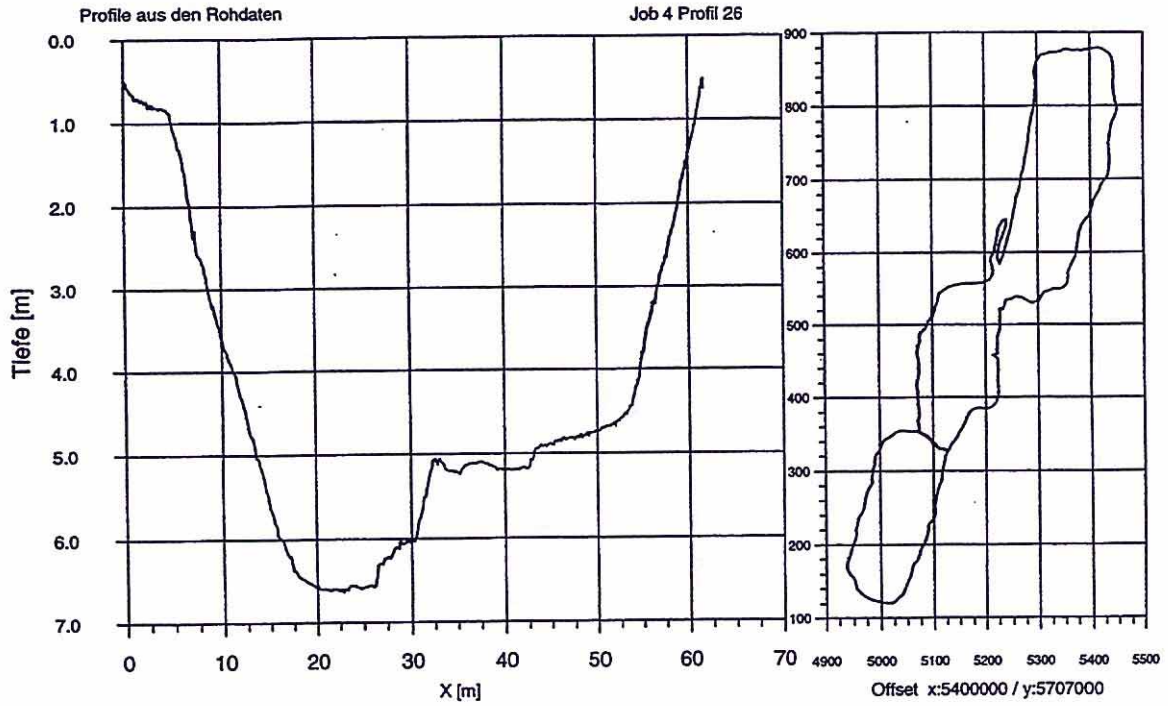


Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

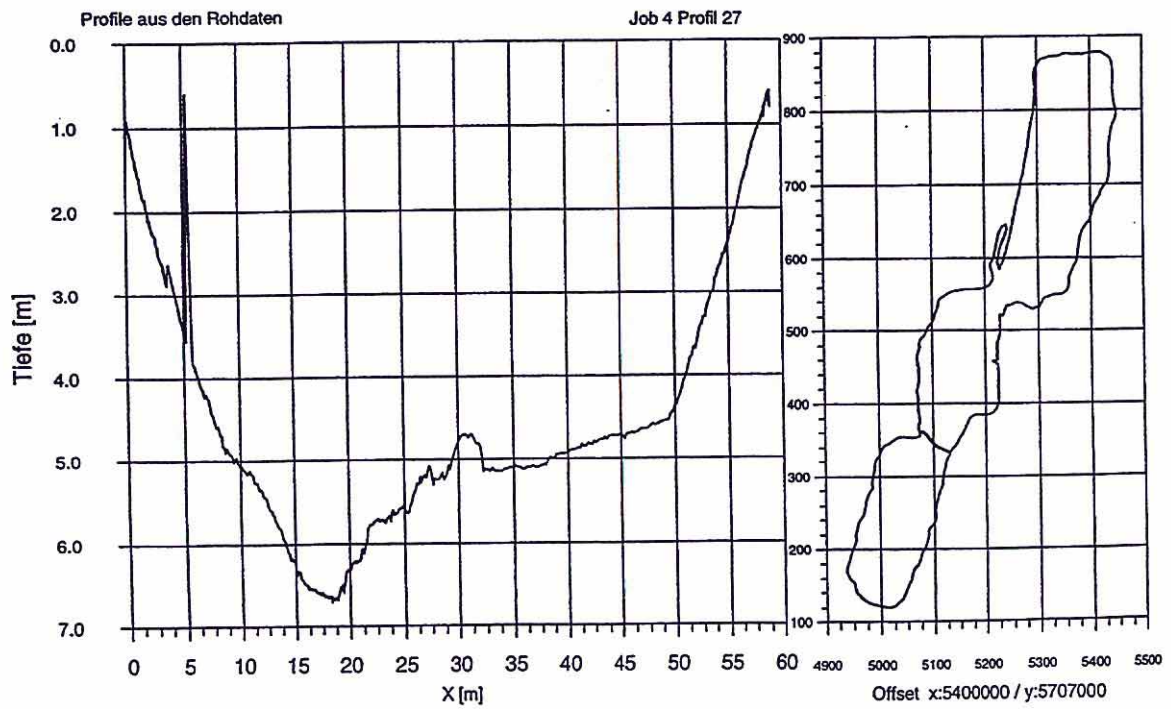




Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



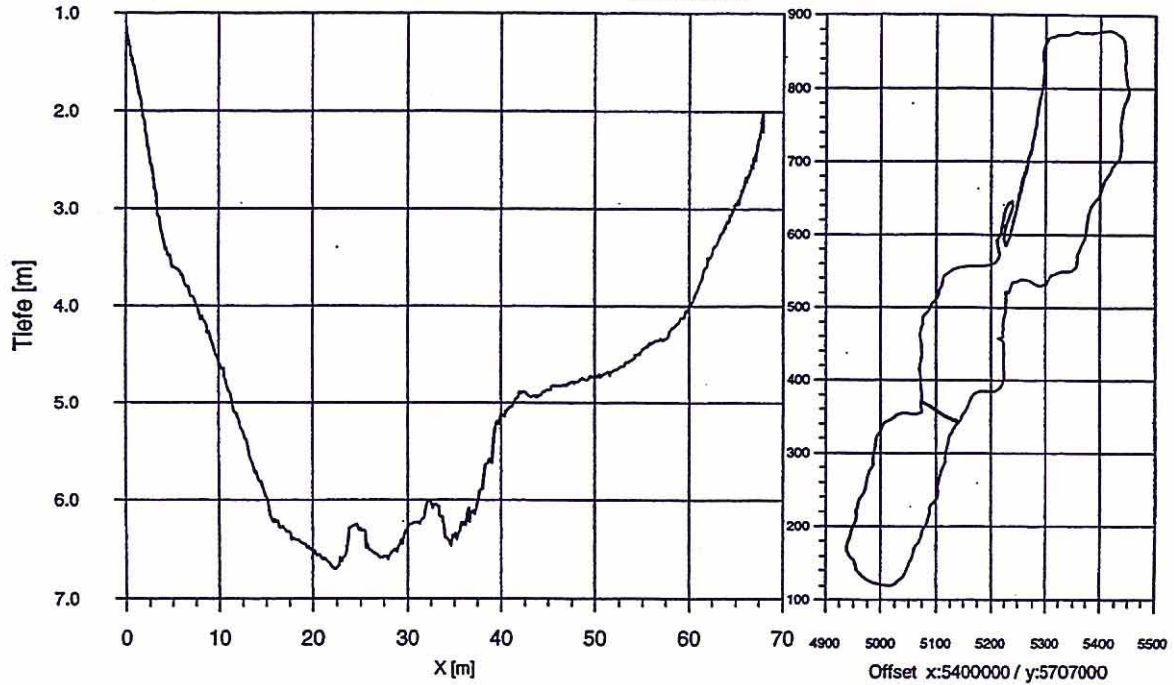
Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

Profile aus den Rohdaten

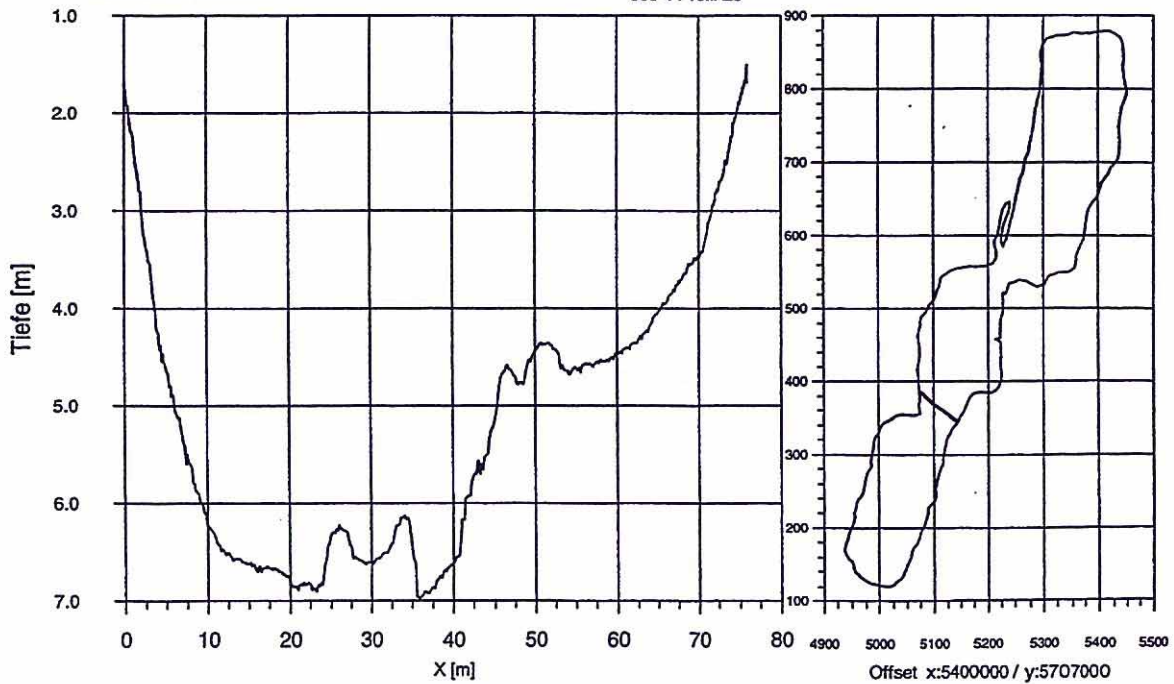
Job 4 Profil 28



Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996

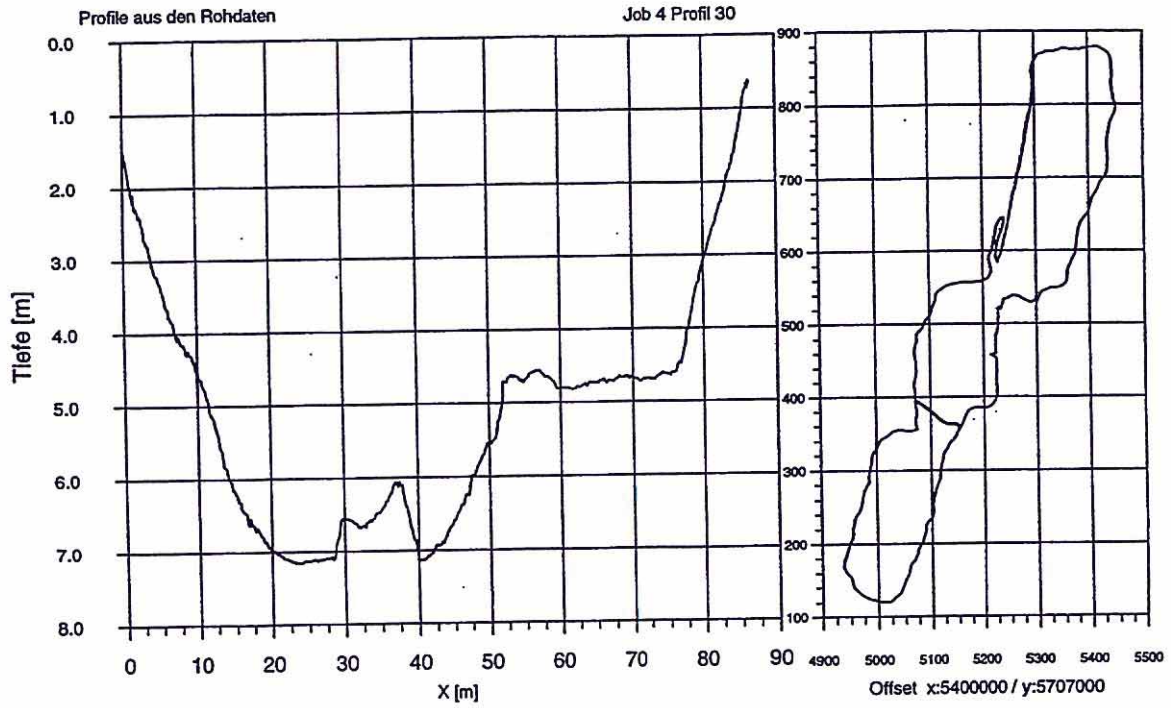
Profile aus den Rohdaten

Job 4 Profil 29





Restloch 111  
Vermessung vom 16. bis 18.7.1996







### I.1.2.2 Geostatistische Analyse der Oberflächensedimente von Restlochs 111

Olaf Büttner, Andreas Becker, Silke Kellner, Burkhard Kuehn, Katrin Wendt-Potthoff,  
Dieter W.Zachmann, Kurt Friese

#### **Einleitung**

Um die Möglichkeiten verschiedener Restaurierungsansätze für saure Seen zu prüfen sind Kenntnisse über die Zusammensetzung der Seesedimente notwendig. Dazu wurden im Restloch 111 umfangreiche Untersuchungen biologischer, chemischer und physikalischer Eigenschaften der Oberflächensedimente durchgeführt.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde versucht, eine Grundlage für die Vorhersage der Entwicklung der Wasserqualität des Restlochs zu geben. Dabei konzentrieren sich die Autoren auf die Darstellung der statistischen Untersuchungen. Analyseergebnisse von 66 Sedimentproben wurden mit multivariaten statistischen Methoden untersucht. Weiterhin wurde die horizontale Verteilung mit Hilfe geostatistischer Verfahren beschrieben.

Die im folgenden vorgestellten Arbeiten beruhen im wesentlichen auf der Daten aus der Diplomarbeit von A. Becker (1997) und wurden in Büttner et al. (1998) veröffentlicht.

#### **Material und Methoden**

Die 66 Proben wurden mit einem modifizierten Kajak gravity corer an 47 verschiedenen Stellen im See genommen (Abb. 1). Als Oberflächensediment wurden die oberen 3 cm betrachtet. In die statistischen Betrachtungen gingen folgende Elemente ein: Aluminium (Al), Calcium (Ca), Chrom (Cr), Eisen (amorphes bakterienverfügbares Fe(III), bezeichnet mit Feam, sowie Fe(II), bezeichnet mit Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Nickel (Ni), Blei (Pb), Schwefel (S) und Zink (Zn) sowie der Wassergehalt der Probe (H<sub>2</sub>O). Einzelheiten zur Probenvorbereitung, zur Probenahmetechnik und zur Analytik findet man in Becker (1997) und Büttner et al. (1998). Tabelle 1 zeigt die deskriptive Statistik für die untersuchten Elemente und deren Korrelation zur Tiefe.

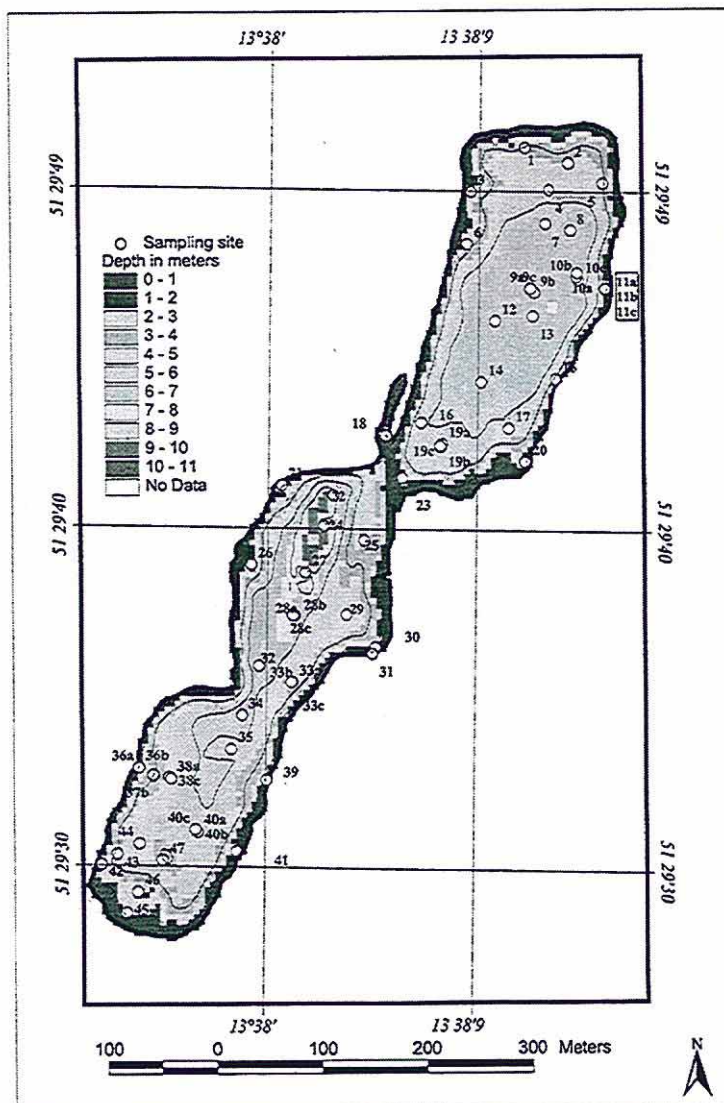


Abb. 1 Lage der Probenahmestellen

Die chemischen Analysenwerte der Sedimentproben wurden mittels Hauptkomponentenmethode (Principal Component Analysis - PCA) untersucht. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß keine a priori Information über die Variablen erforderlich ist. Dieses Verfahren der multivariaten Statistik zerlegt die Variablen (im vorliegenden Fall die Elemente) in unabhängige Gruppen, die sogenannten Hauptkomponenten (Jackson, 1981a; Fahrmeir und Hamerle, 1984). Diese Hauptkomponenten sind so konstruiert, daß sie eine maximale Varianz im Datensatz erklären können. Die PCA erfordert nicht die Normalverteilung der Daten (Jackson 1981b, Davis 1995, Henrion u. Henrion 1995) und kann darum angewendet werden. Die meisten der Elemente haben eine hohe Varianz und besitzen eine große Schiefe. Daher wurden sie logarithmiert und standardisiert (auf Mittelwert 0 und



Varianz 1). Mit dem transformierten Datensatz wurde die PCA ausgeführt. Tabelle II zeigt die errechnete und bei der PCA eingesetzte Korrelationsmatrix. In diesem Falle können die Ladungen als Korrelationen jeder Hauptkomponente mit der Originalvariablen betrachtet werden (Henrion und Henrion 1995, Wackernagel 1995).

Die Hauptkomponentenanalyse wurde auch für Teilmengen der Daten durchgeführt, die in Tabelle III beschrieben sind. Diskutiert wurden die rotierten Faktoren, die man durch Rotation der originären Faktoren (auch als initial solution bezeichnet) mit der Varimax-Methode erhält (Fahrmeir und Hamerle 1984). Die Berechnungen wurden mit den Statistikpaketen SYSTAT (1992) und STATISTIKA (1994) durchgeführt. Für die Diskussion und Ergebnisdarstellung sollen folgende Bezeichnungen vereinbart werden: PC1(A) kennzeichnet die erste Hauptkomponente aus Datensatz A, PC2(B) die zweite Hauptkomponente aus Datensatz B u.s.w.

Die räumliche Verteilung der Konzentrationen wurde mit einem Ordinary-Kriging Verfahren sowie mit der Inverse Distance Weighting (IDW) Methode geschätzt. Das Kriging - Verfahren unterscheidet sich von herkömmlichen Interpolationsmethoden dadurch, daß es die räumliche Variabilität des Parameters (hier Elementkonzentration) berücksichtigt und eine Fehlervarianz zur Interpolation liefert. Die Voraussetzung der Isotropie, d.h. Richtungsunabhängigkeit des gewählten Variogramms, wurde mit der von Wackernagel (1995) vorgeschlagenen Prozedur überprüft. Als theoretisches Variogramm wurde nach Tests das sphärische Variogramm gewählt. Für Einzelheiten zur Kriging Theorie siehe z.B. Akin u. Siemes (1988), Bardossy (1995), Lehmann (1995), Piotrowski et al. (1997) oder Wackernagel (1995).

Das IDW Verfahren schätzt die räumliche Verteilung an einem beliebigen Punkt aus einer Linearkombinationen von unterschiedlich gewichteten Punkten aus der Umgebung. Die Gewichte sind dabei eine Funktion des Abstandes. Je näher die Stützstellen am zu berechnenden Punkt liegen, um so größer ist ihr Einfluß und umgekehrt. Die Interpolation wurde für beide Verfahren auf einem 10 mal 10 m Gitter durchgeführt. Beim IDW wurden jeweils die 10 am nächsten zum Interpolationsort liegenden Meßpunkte ausgewählt.

Tabelle I  
Deskriptive Statistik der gemessenen Parameter

Elementkonzentrationen für die Feinkornfraktion (63 - 125 µm)

Parameter	Einheit	Mittelwert	Minimum	Maximum	Standardabweichung	Korrelation zur Tiefe (r)
Wassergehalt (H <sub>2</sub> O)	%	76.0	43.4	91.9	11.2	0.69
Aluminium (Al)	ppm	7670	2580	18500	2690	0.72
Calcium (Ca)	ppm	1600	410	5560	1070	0.7
Chrom (Cr)	ppm	10.7	4.4	26.2	4.1	0.7
Eisen (Fe) total	ppm	187000	20000	425000	89500	-0.36
Eisen III (Fe <sub>am</sub> *)	ppm	6020	859	25600	5740	-0.21
Kalium (K)	ppm	5810	1550	19800	2850	0.39
Magnesium (Mg)	ppm	657	249	1100	244	0.77
Mangan (Mn)	ppm	47.8	15.0	82.0	18.3	0.58
Natrium (Na)	ppm	431	252	718	102	0.52
Nickel (Ni)	ppm	5.45	1.12	28.9	3.84	0.59
Blei (Pb)	ppm	21.5	7.8	31.4	5.3	0.59
Schwefel (S)	ppm	69100	17000	176000	26600	0.31
Zink (Zn)	ppm	38.3	12.0	186	21.4	0.3

\*) N = 62

Tabelle II  
Korrelationsmatrix der standardisierten Daten für die betrachteten Parameter  
signifikant für p < 0.01

	H2O	AL	CA	CR	FE	Feam *	K	MG	MN	NA	NI	PB	S	ZN
H2O	1	0,5	0,9	0,7			0,6	0,7	0,7	0,7	0,5	0,7	0,7	0,5
AL	0,5	1	0,7	0,6		-0,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5		
CA	0,9	0,7	1	0,8			0,6	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,6
CR	0,7	0,6	0,8	1			0,5	0,8	0,8	0,5	0,7	0,8	0,5	0,7
FE					1		0,4		0,5			0,5	0,7	0,6
Feam *		-0,4				1								
K	0,6	0,4	0,6	0,5	0,4		1	0,5	0,6	0,9	0,3	0,7	0,9	
MG	0,7	0,7	0,8	0,8			0,5	1	0,9	0,6	0,7	0,8	0,5	0,5
MN	0,7	0,4	0,8	0,8	0,5		0,6	0,9	1	0,5	0,5	0,8	0,7	0,7
NA	0,7	0,5	0,7	0,5			0,9	0,6	0,5	1	0,3	0,7	0,7	
NI	0,5	0,8	0,7	0,7			0,3	0,7	0,5	0,3	1	0,6		0,4
PB	0,7	0,5	0,8	0,8	0,5		0,7	0,8	0,8	0,7	0,6	1	0,7	0,7
S	0,7		0,7	0,5	0,7		0,9	0,5	0,7	0,7		0,7	1	0,6
ZN	0,5		0,6	0,7	0,6			0,5	0,7		0,4	0,7	0,6	1

\*) N = 62

Tabelle III

Liste der mit Principal Component Analysis (PCA) untersuchten Datensätze

Beschreibung	Beobachtungen (N)	Abkürzung
Alle Sedimentkerne	66	A
Sedimentkerne im Nordbecken	29	B
Sedimentkerne im Mittelbecken	16	C
Sedimentkerne im Südbecken	21	D



## Ergebnisse

### a) Hauptkomponentenanalyse

Mit Hilfe des Kaiser-Guttman Kriteriums (Fahrmeir u. Hamerle 1984, Anzahl der Eigenwerte der Korrelationsmatrix, die größer als 1 sind) wurden für alle Datensätze (Tabelle III) drei Hauptkomponenten betrachtet. Diese erklären 83% (A), 84%(B), 88%(C) bzw. 90%(D) der Gesamtvarianz des jeweiligen Datensatzes. In der weiteren Diskussion werden nur die hoch geladenen Variablen (Betrag > 0,6) betrachtet.

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse für den Datensatz A ist in Tabelle IV dargestellt. K, Na und S sind im ersten Faktor (PC1(A)) hoch geladen. Den zweiten Faktor (PC2(A)) bilden Al, Ca, Mg, Mn, Cr, Ni, Pb, Zn und H<sub>2</sub>O. Die dritte Komponente (PC3(A)) besteht aus Fe, Feam und Al. Eine grafische Darstellung zeigt Abbildung 2. Das Koordinatensystem beschreibt die Korrelation zwischen den Komponenten und den Variablen. Mathematisch entspricht dies der Projektion der Variablen auf den von den beiden Komponenten aufgespannten Raum. Die an den tiefen Stellen gewonnenen Sedimentkerne sind stark vom Faktor 3 beeinflusst (Abb. 3). Da es sich um einen standardisierten Datensatz handelt, spielen in Abb. 3 die Absolutwerte keine Rolle, interessant ist nur die relative Lage der Objekte (Sedimentkerne) zueinander. Die mit einem Dreieck markierten Proben kennzeichnen die tiefsten Stellen.

Die aus dem Datensatz B errechneten Komponenten ähneln denen des Datensatzes A (Tabelle V). Im Gegensatz zu A sind hier Ca, Fe, Mn, Pb, Zn, und H<sub>2</sub>O hoch geladen in PC1(B). Im Datensatz C unterscheiden sich zwei Komponenten (Tabelle VI). Fe, K, Mn und S bilden Faktor 1 (PC1(C)) und Al, Ca, Mg, Mn, Cr, Ni und Zn gehören zu Faktor 2 (PC2(C)). PC3(C) entsteht aus Feam und H<sub>2</sub>O. Die Komponenten aus Datensatz D findet man in Tabelle VII.

Die Verhältnisse in Nord- und Mittelbecken (Datensätze B und C) sind einander ähnlicher als denen im Südbecken. Die hohen Ladungen von Al, Mg, Mn, Cr und Ni in PC2 der Datensätze B und C weisen auf das Vorhandensein von Tonmineralen hin. Das zusätzliche Auftreten von Zn im Mittelbecken könnte eine Adsorption dieses Elementes an die Tonminerale indizieren. Al und Ni sind in PC2(D) vom Südbecken nicht hoch geladen. Eine Hypothese dafür ist die Vermischung von quarzhaltigen, wenig Al enthaltendes Material von der Kippe.

Table IV

Results of PCA, showing high loadings of rotated factors for data set A (all data)

Parameter	PC1	PC2	PC3
Al		-0,67	0,62
Ca		-0,77	
Fe			-0,77
K	-0,92		
Mg		-0,88	
Mn		-0,77	
Na	-0,86		
S	-0,87		
Cr		-0,90	
Ni		-0,83	
Pb		-0,71	
Zn		-0,72	
Feam			-0,69
H2O		-0,60	
Variance explained	28,5	39,4	15,5

Table V

Results of PCA, showing high loadings of rotated factors for data set B (North Basin)

Parameter	PC1	PC2	PC3
Al		-0,86	
Ca	0,74		
Fe	0,66		-0,63
K	0,87		
Mg		-0,85	
Mn	0,64	-0,65	
Na	0,85		
S	0,94		
Cr		-0,67	
Ni		-0,86	
Pb	0,85		
Zn	0,72		
Feam			-0,79
H2O	0,83		
Variance explained	44,1	28,4	12,3

Table VI

Results of PCA, showing high loadings of rotated factors for data set C (Middle Basin)

Parameter	PC1	PC2	PC3
Al		0,85	
Ca		0,75	
Fe	0,89		
K	0,82		
Mg		0,87	
Mn	0,72	0,68	
Na	0,70		
S	0,94		
Cr		0,89	
Ni		0,98	
Pb			
Zn		0,72	
Feam			-0,93
H2O			-0,88
Variance explained	31,1	41,4	16,4

Table VII

Results of PCA, showing high loadings of rotated factors for data set D (South Basin)

Parameter	PC1	PC2	PC3
Al			0,83
Ca		-0,76	
Fe		-0,74	-0,61
K	-0,96		
Mg		-0,86	
Mn		-0,90	
Na	-0,82		
S	-0,93		
Cr		-0,81	
Ni			0,88
Pb		-0,73	
Zn		-0,91	
Feam			-0,69
H2O		-0,76	
Variance explained	26,1	40,1	22,8

an der Südseite des Restlochs mit dem Seesediment. Eine andere Erklärung könnten ein unterschiedliches Tonmineralspektrum oder unbekannte Grundwassereinflüsse sein.

Na, K und S bilden eine weitere Komponente im Seesediment, die in allen drei Becken wiederzufinden ist. Im Nordbecken ist dieser Faktor zusätzlich hoch geladen durch Ca, Fe, Mn, Pb, Zn und S, im Mittelbecken durch Fe und Mn. In beiden Becken erkennt man die Kombination hoher Ladungen von Na, K, H<sub>2</sub>O mit Fe. Dies könnte an der Bildung von Jarosit, einem in sauren, sulfat- und eisenhaltigen Sedimenten häufig vorkommenden Mineral liegen (Baron und Palmer, 1996). Röntgendiffraktometrische Analysen von Sedimentproben aus beiden Becken identifizierten Jarosit als wichtigstes Schwefelmineral in der oberen



Sedimentschicht (Pöllmann, pers. Mitteilung). Die hohen Ladungen von Ca, Mn und H<sub>2</sub>O in PC1(B) könnten ein Hinweis auf die Bildung von authigenen Manganoxiden während der Diagenese sein (Hakanson and Jansson, 1983). Diese Mineralphasen sind stark von pH und Eh sowie der Zusammensetzung des Porenwassers abhängig. Die Sulfidbildung als Resultat der mikrobiellen Sulfatreduktion konnte an der tiefsten Stelle des Sees (10,2 m) beobachtet werden (Friese, 1998b). Da die angewandte Analysenmethode nicht zwischen Sulfat und Sulfit unterscheidet, kann der Grund für die hohe Korrelation zwischen Fe und S auch in der hohen Sulfatkonzentration des Porenwassers liegen (Becker 1997). Sulfatfällung im Porenwasser könnte die Korrelation mit Ca, Mn und Pb und auch mit Fe und Zn erklären (Appelo und Postma, 1993).

PC3(B) und PC3(D) werden durch Fe und Feam definiert. Diese Korrelation kann nicht auf die Analysenmethode zurückgeführt werden, da beide Variablen getrennt analysiert wurden, vielmehr könnte es mit dem hohen Eisengehalt des Sedimentes erklärt werden (siehe Tabelle I) auf der einen Seite und dem extrem niedrigen pH-Wert von 2,7 auf der anderen Seite. Sauerstoffsättigung während der Wintermonate führt im RL 111 zur verstärkten Ausfällung von Eisenoxiden und Eisenhydroxiden. Unter anoxischen Bedingungen, die im Sommer in Folge der Temperaturschichtung entstehen (Herzprung et al. 1998), wird ein unbekannter Anteil der frisch ausgefällten Eisenoxide bzw. -hydroxide reaktiv gelöst oder remobilisiert. Dieser Eisenzyklus ist für zeitweise anoxische Seen gut bekannt (vgl. Schaller et al., 1997a,b; Furrer and Wehrli, 1996; Wehrli et al., 1995) und kann als Erklärung für die beobachtete Korrelation dienen. PC3(D), bestehend aus Al, Fe, Feam und Ni, könnte auf einen Zusammenhang zwischen Ni adsorbierenden Eisen- und Aluminiumhydroxiden hinweisen (Dzombak und Morel, 1990). PC3(C) - Mittelbecken - besteht nur aus Feam und H<sub>2</sub>O. Andere Untersuchungen im RL 111 zeigen, daß nur im Mittelbecken für längere Zeit

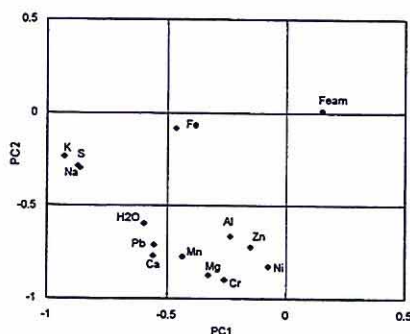


Abb.2: Rotierte Ladungen aus Datensatz A

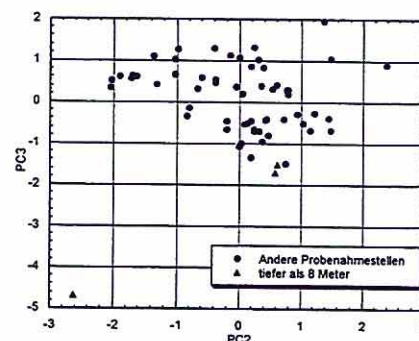


Abb.3: Faktorenwerte (scores) für Datensatz A



anoxische Bedingungen herrschen (Herzsprung et al. 1998, Friese et al. 1998b). Der Transport von gelöstem Fe(III) vom Mittel- zum Nordbecken (vorherrschende Hauptwindrichtung) könnte zu einer weniger ausgeprägten Korrelation im Mittelbecken geführt haben.

### **b) Räumliche Interpolation**

Für alle in Tabelle I aufgelisteten Parameter wurden Karten mit IDW und Ordinary Kriging Karten generiert. Stellvertretend für jede Hauptkomponente des Datensatzes A wird eine Karte dargestellt. Der Varianzplot für Aluminium (Abb. 8) zeigt, daß für eine bessere Interpretation der räumlichen Verteilung zusätzliche Proben benötigt werden (Piotrowski et al. 1997). Die Varianzgrids anderer Elemente sehen ähnlich aus und sollten bei der Interpretation "bunter" Karten immer im Auge behalten werden. Der Analysenfehler hat mit dieser Varianz nichts zu tun, vielmehr hängt sie von der (aus statistischer Sicht) niedrigen Anzahl von Probenahmestellen ab. Letzteres ist ein generelles Problem bei dieser Art von Untersuchung, da die Probenahmen sehr aufwendig durchzuführen sind. Daher können die vorliegenden Karten, die auf der Basis von 66 Sedimentkernen erstellt wurden, nur als grobe Orientierung dienen.

Trotzdem reproduzieren die Karten die in der statistischen Analyse im vorigen Abschnitt dargestellten Ergebnisse. PC1(A) soll durch S charakterisiert werden (Abb. 4). Die Karten der Elementkonzentrationen von K und Na haben die gleiche räumliche Struktur und bestätigen damit die hohen Ladungen in PC1(A). PC2(A) soll durch Al veranschaulicht werden. Die Karten von Cr, Ni, Mg sowie Ca zeigen ähnliche Muster. Aluminium ist mit der Wassertiefe korreliert und hat die höchsten Konzentrationen an der tiefsten Stelle des Sees (Abb. 5 und 7). Im Gegensatz zu Al ist Fe autochthonen Ursprungs und wird bestimmt durch die Fällung von Oxiden und Hydroxiden. Die Konzentration von Eisen nimmt mit der Tiefe ab (Abb. 6). Die Verteilung der Oxide/Hydroxide hängt von den Redoxverhältnissen ab. Im Sommer bilden sich in einer Tiefe von 4 - 6 m anoxische Bedingungen, unter denen Fe(III) Oxide/Hydroxide zu löslichem Fe(II) reduziert wird (Herzsprung et al. 1998). Das führt zu einer Abnahme von Fe in tiefer gelegenen Oberflächensedimenten des Sees. Zusätzlich wird die Anreicherung von Fe in ufernahen sauerstoffhaltigen Bereichen durch die Ausfällung von Fe(III) Oxiden/Hydroxiden gefördert. Der niedrige pH Wert reduziert die Möglichkeit der Adsorption von Metallen (z.B. Zn) an die Fe Oxide/Hydroxide. Wegen der reduktiven Lösung der Eisenoxide unter anoxischen Bedingungen können adsorbierte Metalle wie z.B. Zn in die Wasserphase übergehen.



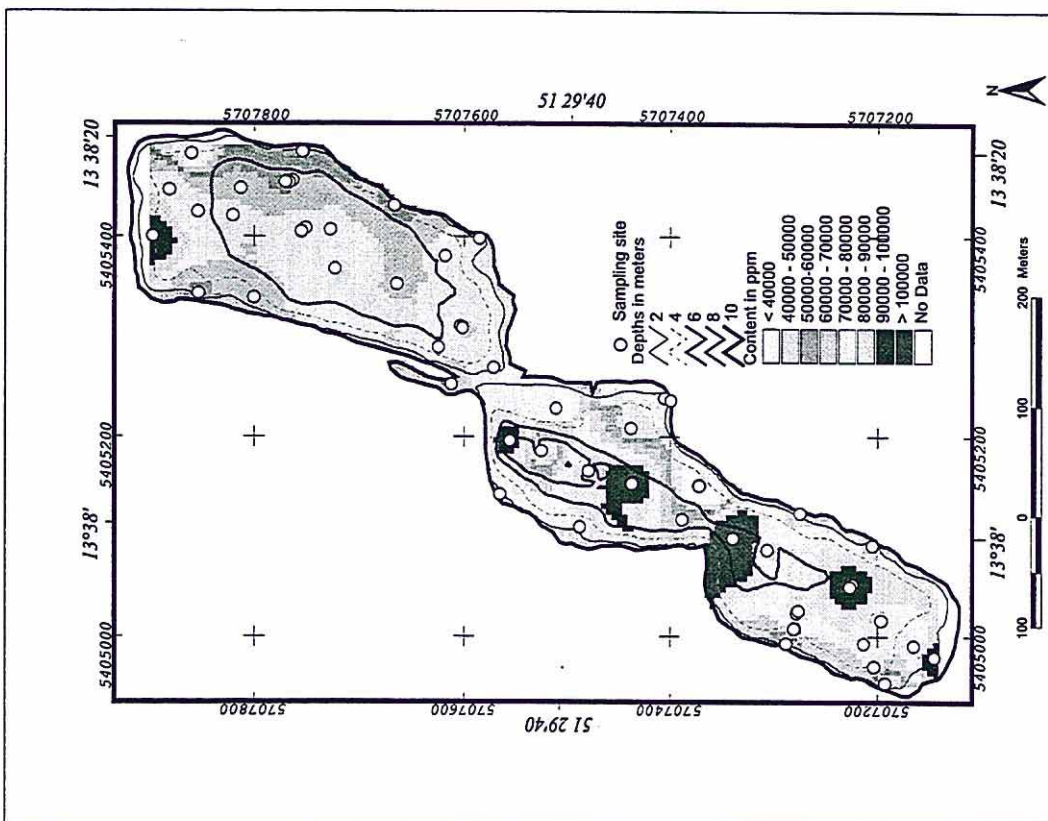


Abb.4: Konzentrationsverteilung von Schwefel (Fraktion 63 - 125  $\mu\text{m}$ ) geschätzt mit IDW

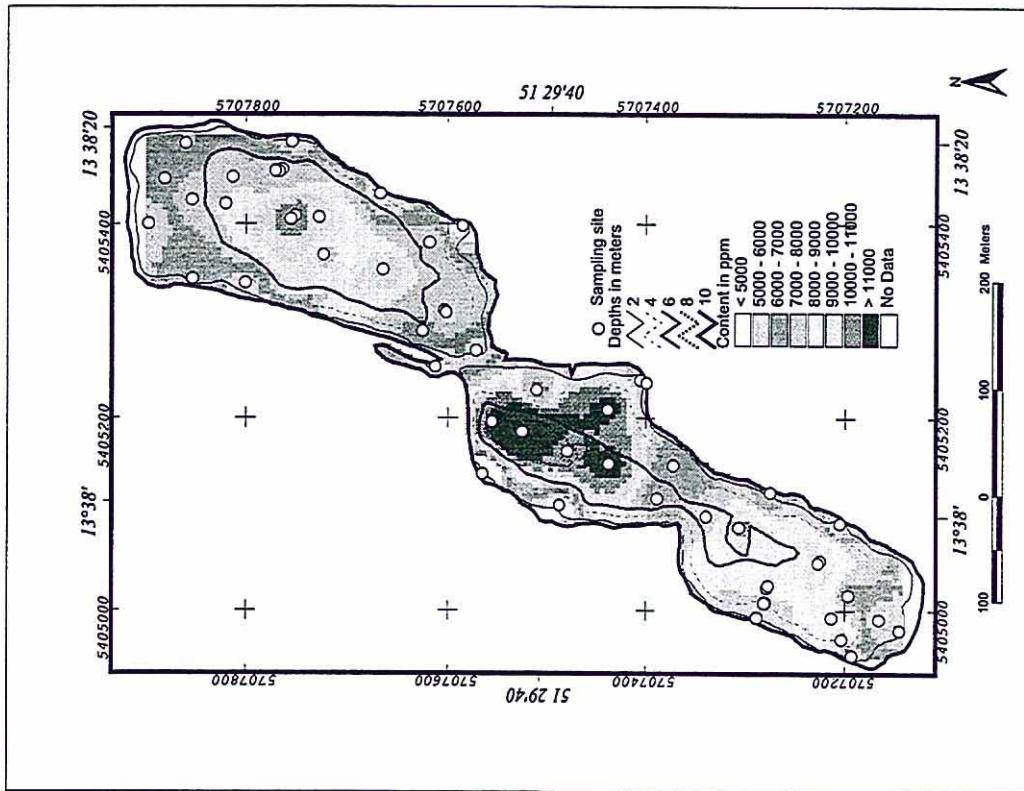


Abb.5: Konzentrationsverteilung von Aluminium (Fraktion 63 - 125  $\mu\text{m}$ ) geschätzt mit IDW

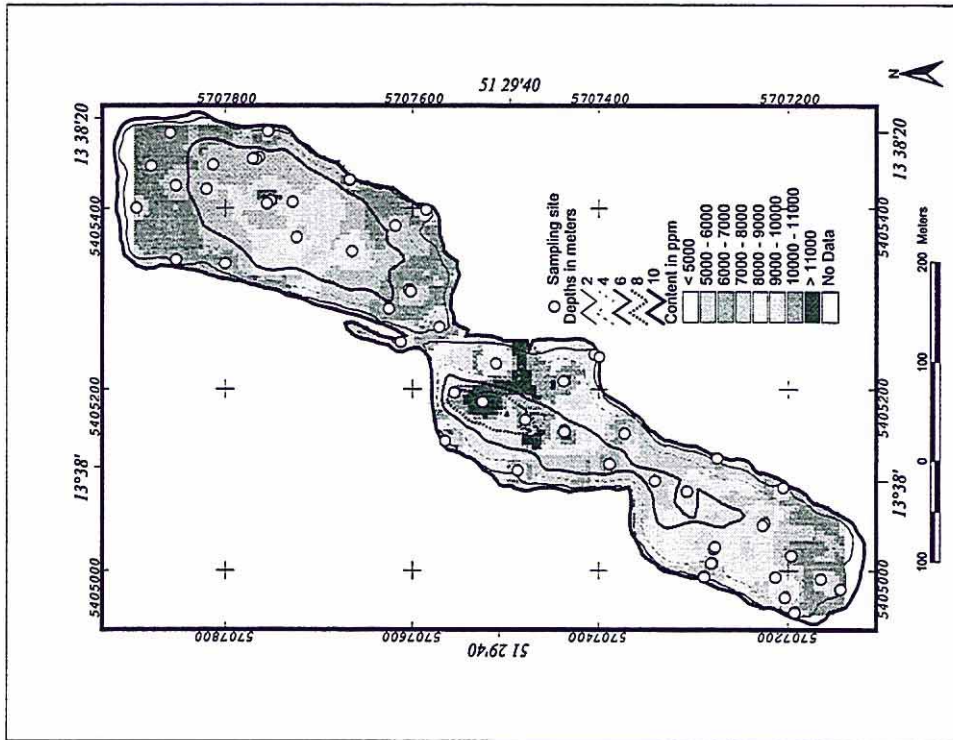


Abb.7: Konzentrationsverteilung von Aluminium (Fraktion 63 - 125  $\mu\text{m}$ ) geschätzt mit Ordinary Kriging (sphärisches Modell)

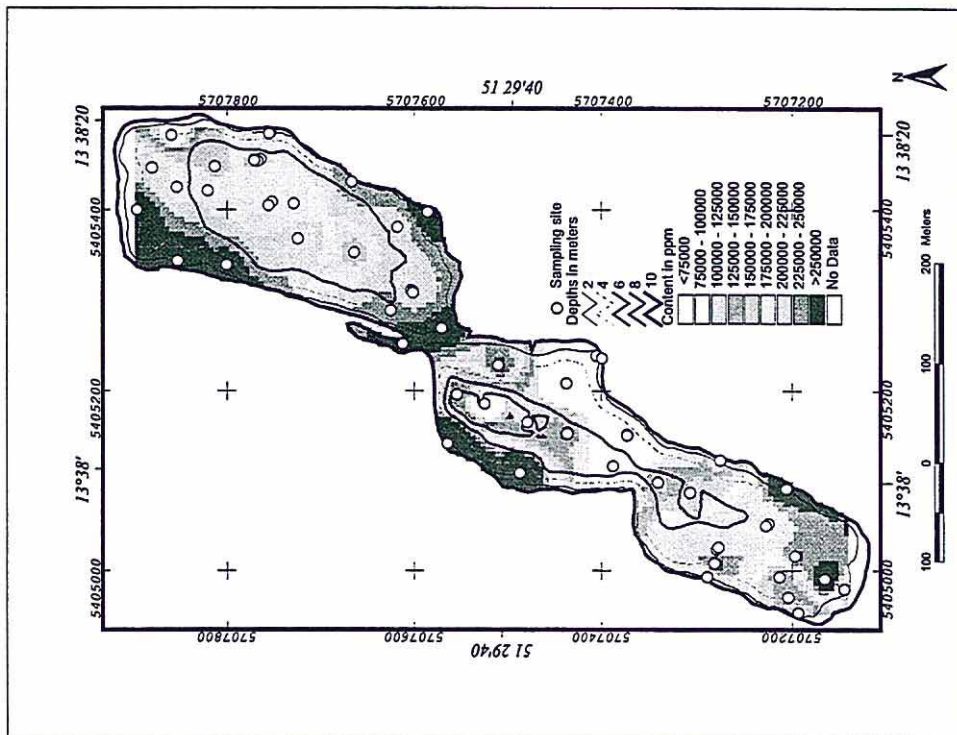


Abb.6: Konzentrationsverteilung von Eisen (Fraktion 63 - 125 $\mu\text{m}$ ) geschätzt mit IDW



Die räumlichen Verteilungsmuster von Fe sind sehr komplex wegen der vielfältigen Einflüsse des quarzhaltigen Sedimentes von den umliegenden Halden, besonders im Bereich des Südbeckens.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Seebecken, welche die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse zeigten, widerspiegeln sich auch in den Karten. Zn zeigt ähnliche Strukturen wie Fe im Nord- und Südbecken, aber unterscheidet sich im Mittelbecken. Al zeigt ähnliche Muster wie Cr und Mg im Nord- und Mittelbecken, aber ein differenziertes Bild im Südbecken.

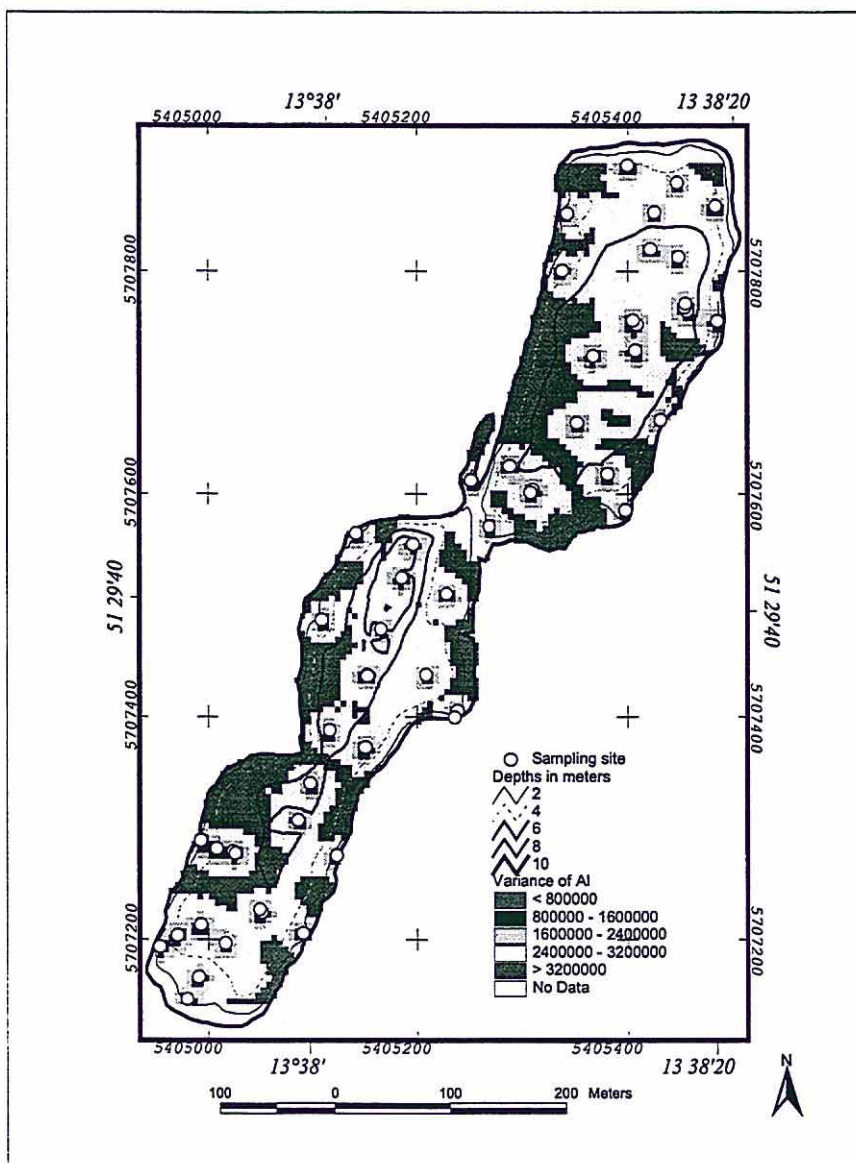


Abb. 8: Varianzverteilung der geschätzten Aluminiumkonzentrationen (Ordinary Kriging mit sphärischen Modell)

## Zusammenfassung

Die Arbeit zeigt die Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei der Untersuchung eines geochemischen Datensatzes (14 gemessene Parameter, bestimmt an 66 Sedimentkernen) mit Methoden der multivariaten Statistik (PCA) und mit geostatistischen Verfahren (Ordinary Kriging). Die Ergebnisse von PCA und räumlicher Interpolation bestätigten und ergänzten einander. Das geochemische Verhalten der Schwermetalle differiert in den einzelnen Seebecken. Die Unterschiede konnten mit der PCA festgestellt werden. Um die Ursachen herauszufinden, sind jedoch aufgrund der hohen Komplexität der ablaufenden Prozesse Untersuchungen mit nichtlinearen geochemischen Modellen notwendig. Der Sedimentkern vom tiefsten Punkt des Sees wurde als Ausreißer charakterisiert. Dieser Bereich wurde separat untersucht (Friese et al. 1998b).

66 Kerne reichen aus statistischer Sicht beim Einsatz eines Ordinary Kriging nicht aus, um gesicherte Aussagen über die Verteilung der Sedimentkonzentrationen zu machen. Um die Varianz in den Karten zu verringern, können erweiterte Krigingverfahren (Universal Kriging, External Drift Kriging, Fuzzy Kriging) genutzt werden, die andere Informationen (z.B. die Korrelation einzelner Konzentrationen mit der Tiefe) in die Interpolation einbeziehen.

## Literatur

- Akin, H. and Siemes, H.: 1988, *Praktische Geostatistik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 303 pp.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (1993): *Geochemistry, groundwater and pollution*.- Balkema, 536 pp
- Bardossy, A.: 1995, *Geostatistische Methoden*, IHW, Universität Karlsruhe, 174 pp.
- Baron, D. and Palmer, C.D.:1996, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 2:185-195.
- Becker A.: 1997, *Elementverteilung und Bindungsformanalyse ausgewählter Elemente in Sedimenten von Bergbaurestseen im Braunkohlerevier der Niederlausitz, Brandenburg*, Universität Braunschweig, Diplomarbeit.
- Bernstein, I.H.: 1987, *Applied multivariate Analysis*, Springer - Verlag Inc., New York.
- Büttner, O., Becker, A., Kellner, S., Kuehn B., Wendt-Potthoff, K., Zachmann, D.W. and Friese, K.:1998, *Geostatistical Analysis of Surface Sediments in an Acid Mining Lake*, *Water, Air and Soil Pollution* **108**, 297-316
- Davis C.D.: 1986, *Statistics and data analysis in geology*, J. Wiley & Sons, Inc.
- Donovan, J.J., Frysinger, K.W., Maher, T.P.:1997, *Aquatic Geochemistry* **2**, 227-253
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M.:1990, *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*, John Wiley & Sons, 392pp.
- ESRI: 1991, *Surface Modeling with TIN, ARC/INFO User's Guide*, ESRI, Inc., Redlands, CA, USA.
- Fahrmeir L., Hamerle A.: 1984, *Multivariate statistische Verfahren*, Walter de Gruyter & Co.
- Friese K., Hupfer M., and Schultze M.: 1998a, *Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district*, In: Geller W., Klapper H., and Salomons W., (Eds) *Acid Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*, 25-40.
- Friese, K., Wendt-Potthoff, K., Zachmann, D.W., Fauville, A. Mayer, B. and Veizer, J.: 1998b., *Water, Air, and Soil Pollution*, **108**,231-247.



- Furrer, G. and Wehrli, B.: 1996, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2333-2346.
- Griepink, B. and Muntau, H.: 1988, The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments: Estuarine sediment CRM 277 - Lake sediment CRM 280 - River sediment CRM320. EUR 11850 EN, Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference CEC, Directorate-General Science, Research and Development, Brussels, 174 pp.
- Hakanson, L. and Jansson, M.: 1983, *Principles of Lake Sedimentology*, Springer, 316 pp.
- Henrion R., and Henrion G.: 1995, *Multivariate Datenanalyse*, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Herzprung P., Friese K., Packroff G., Schimmele M., Wendt-Potthoff K., and Winkler M.: 1998, Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Hydrochim. Hydrobiol. Acta* (accepted).
- Jackson J. E.: 1981a, *Journal of Quality Technology*, 13:46-58.
- Jackson J. E.: 1981b, *Journal of Quality Technology*, 13:125-130.
- Klapper H. and Schultze M.: 1995, *Int. Revue ges. Hydrobiol.* 80: 639-653.
- Kern, U. and Westrich B.: 1995, *Mar. Freshwater Res.*, 46, 101-106.
- Lehmann, W.: 1995, Anwendung geostatistischer Verfahren auf die Bodenfeuchte in ländlichen Einzugsgebieten, Institut für Hydrologie und Wasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Heft 52, 174 pp.
- Lovley D.R. and Phillips E.J.P.: 1987, *Appl. Environ. Microbiol.* 53:1536-1540.
- Ludvigsen L., Albrechtsen H.-J., Holst H. and Christensen T.H.: 1997, *FEMS Microbiology Reviews*, 20:447-460.
- Möbs, H., Maul, C.: 1994, *Wasserwirtschaft Wassertechnik*, 3:12-18.
- Piotrowski, J.A., Bartels, F., Salski, S. and Schmidt, G.: 1997, *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, 1:3-10.
- Royle, A.G., Clausen, F.L., Frederiksen, P.: 1981, *Geo-Processing*, 1:377-394.
- Schaller, T., Moor, H.C. and Wehrli, B.: 1997a, *Aquat. Sci.*, 59, 326-344.
- Schaller, T., Moor, H.C. and Wehrli, B.: 1997b, *Aquat. Sci.*, 59, 345-361.
- Schindler, D.W.: 1986, *Water, Air and Soil Pollut.* 30, 931-944, 1986
- Schultze M. and Geller W.: 1996, The acid lakes of lignite mining district of the former German Democratic Republic, In: Reuther R (ed) *Geochemical approaches to environmental engineering of metals*, *Environ. Sci. Series*. Springer, Heidelberg, pp 89-105.
- STATISTICA: 1994, StatSoft, Inc. and its licensors, ISBN 1-884233-17-1.
- SYSTAT: 1992, *Statistics: Version 5.2 Edition*. Evanston, IL: SYSTAT, Inc., 724 pp
- Ring, E.J.: 1993, *Geostandards Newsletter* 17, 137-158.
- Wackernagel, H.: 1995, *Multivariate Geostatistics : an introduction with applications*, Springer Berlin Heidelberg.
- Watson D.F.: 1992, *Contouring. A guide to the analysis and display of spatial data*, Elsevier Science Ltd.
- Wehrli, B., Friedl, G. and Manceau, A.: 1995, 'Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment-water interface', In: Huang, C.P., O'Melia, C.R. and Morgan, J.J. (Eds) *Aquatic Chemistry - Interfacial and Interspecies Processes*, *Adv Chem. Ser.*, American Chemical Society, 244, 111-134.
- Zachmann, D.W., Bachmann, T., Becker, A. and Friese, K.: 1998, Elementverteilung und Bindungsformen in Sedimenten von Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers (Brandenburg), *Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes*, Tagungsband (ISBN 3-9500844-0-1), Österreichisches Forschungs- und Prüfzentrum Arsenal GmbH, 331-336



### **I.1.2.3 Methodische Untersuchungen zur Sedimentanalytik von Bergbaurestseen mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF)**

**Peter Morgenstern, Kurt Friese, Katrin Wendt-Potthoff**

#### **Einleitung**

Sedimente spielen eine wichtige Rolle im biogeochemischen und ökologischen Verhalten der Seen als Quelle und Sammelbecken von biologisch relevanten oder toxischen Elementen. Die sauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers zeichnen sich durch hohe Gehalte an Eisen, Sulfaten, Kalzium und verschiedenen toxischen Elementen, besonders Aluminium aus ( z.B. Friese et al. 1998a, Büttner et al. 1998 ). Um einen Einblick in die Tiefenverteilung der Haupt- und Spurenelemente für diese Sedimente zu erhalten, wurden von drei Bergbaurestseen (ML 107 und ML 111 im Gebiet von Koyne/Plessa, und ML B im Gebiet Schlabendorf Nord) mittels eines Sedimentstechers (Uwitec, Mondsee) Sedimentkerne genommen und unmittelbar vor Ort präpariert.

In diesem Kapitel werden speziell die methodischen Probleme erörtert, die sich bei der Anwendung der Röntgenfluoreszenzspektrometrie als Analysenverfahren für die Sedimentanalytik von Bergbaurestseen ergeben.

Die zerstörungsfreie Analyse von Feststoffen, ein herausragender Vorzug der Röntgenspektrometrie, wirft bei der Applikation dieses Analysenverfahrens in der Praxis eine Reihe von methodischen Problemen auf, die sich als Folge der starken Wechselwirkung zwischen Fluoreszenzstrahlung und Probenmatrix in Feststoffen ( hohe Probendichte) ergeben. Als eine besondere Herausforderung bei der Sedimentanalytik der Bergbaurestseen erwies sich in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß es entlang eines Sedimentprofils zu extremen Änderungen der Probenmatrix kommt (von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – bis  $\text{SiO}_2$  Matrix), so daß sich methodische Untersuchungen erforderlich machten, um das Analysenverfahren unter diesen komplizierten Bedingungen zu validieren.

Die Verdünnung des Probenmaterials mit einem geeigneten Diluenten ist ein standardisiertes Verfahren, um Interelementeffekte zu minimieren und damit Fluoreszenzintensität zu erhalten, die der Konzentration des Analyten proportional sind. Der dann noch verbleibenden Matrixeinfluß kann erfolgreich mittels geeigneter Algorithmen (z.B. der Fundamentalparametermethode) korrigiert werden. Dieses Verfahren ist allerdings nur für die Bestimmung der Hauptkomponenten geeignet, da bedingt durch die Verdünnung des



Probenmaterials die Konzentrationen der Spurenkomponenten in der Regel unter die Nachweisgrenze des Analysenverfahrens absinken.

Als eine für die Spurenkomponenten wirkungsvolle und erfolgversprechende Matrixkorrekturmethode hat sich dagegen das erstmals von Andermann und Kemp (1958) vorgeschlagene Verfahren erwiesen, das auf der Messung und Auswertung der von der Probe gestreuten Röhrenstrahlung beruht. Die Attraktivität dieser Methode ("scattered radiation method") besteht vor allem darin, daß die gestreute Primärstrahlung als innerer Standard benutzt werden kann, der sowohl eine relevante Matrixkorrektur leistet als auch zur Kompensation instrumenteller Drifts herangezogen werden kann.

Eine umfassende Erörterung der theoretischen Grundlagen dieser Methode ist in Tertian and Claisse (1982) enthalten. Letzte Fortschritte bezüglich der Applikation von gestreuter Röhrenstrahlung für analytische Zwecke wurden von van Sprang and Bekkers (1998) publiziert.

### Symbolik

$\mu_s^*$	effektiver Massenschwächungskoeffizient (MSK) der Probe $(\mu_{s,\lambda_e} + A \cdot \mu_{s,\lambda_i})$ , mit $A = \sin\psi_1 / \sin\psi_2$ $\psi_1, \psi_2$ Einfallswinkel und Ausfallswinkel für die Primär - ( $\lambda_e$ ) bzw. Fluoreszenzstrahlung ( $\lambda_i$ )
$\mu_{s,\lambda_i}$	MSK der Probe s für die Wellenlänge $\lambda_i$
$C_i$	Konzentration des Analyt i
$I_{i,s}$	Fluoreszenzintensität des Analyt i
$I_{scat}, I_{comp}$	Intensitäten der gestreuten Strahlung (total bzw. Comptonanteil)
$\sigma_{scat}, \sigma_{comp}$	Streukoeffizienten (total bzw. Comptonanteil)
B, D, E,	Proportionalitätskonstanten
$\sigma_{x0}$	Reststreuung der Kalibriergeraden

### Experimentelles

#### Röntgenspektrometer

Die RFA-Messungen wurden an einem wellenlängen-dispersiven Spektrometer (Siemens SRS 3000) ausgeführt, das mit einer 3 kW Rh - Endfensterröhre (  $125 \mu\text{m Be}$  ), 60 kV Röntgengenerator, Kristallwechsler für acht Analysatorkristalle und einem automatischen Probenwechsler mit Speicherplatz für 58 Meßküvetten ausgerüstet ist. Die Steuerung des

Spektrometers und die Datenauswertung werden von einem PCD-3M Computer auf der Basis der Software SPECTRA 3000 geleistet.

Die Messungen erfolgten im Vakuum unter Benutzung der 34 mm Kollimatormaske und Einbeziehung der Analysatorkristalle OVO 55, Ge, LIF 200 und LIF 220.

Die für analytische Zwecke benutzte Rh  $K_{\alpha}$  Compton – Strahlung der Röntgenröhre wurde mit dem  $0,15^{\circ}$  Kollimator in Verbindung mit dem LIF 220 Analysatorkristall und dem NaI Szintillationsdetektor aufgezeichnet (Abb. 1). Zur Berechnung der Nettozählrate wurden zwei Untergrundpositionen verwendet.

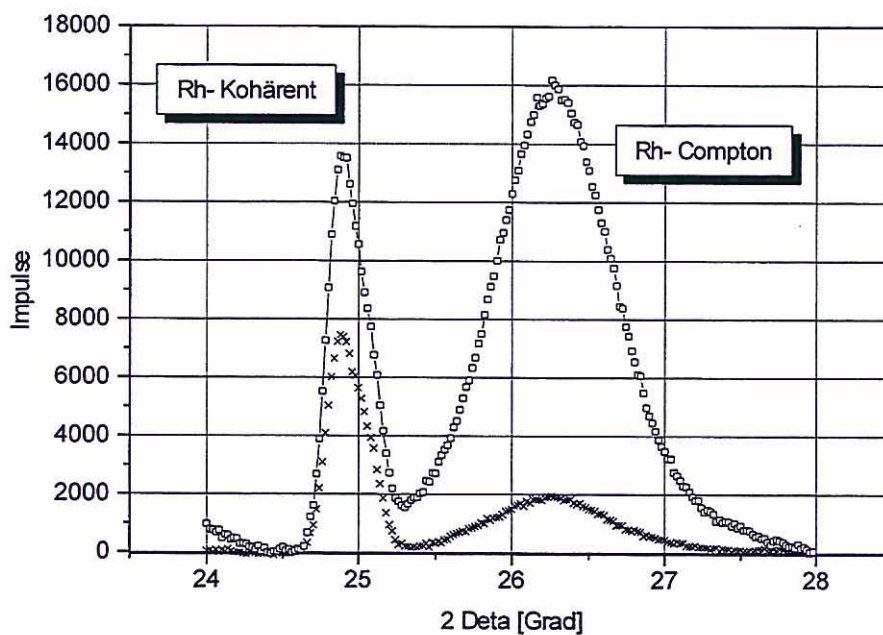


Abb.1: Rh $K_{\alpha}$  Kohärent- und Compton gestreute Strahlung an einem SiO<sub>2</sub>- (□□□) bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (xxx) Target

### Probenahme

Die Probenahme an drei Bergbaurestseen erfolgte im Mai 1997. Bergbaurestsee ML 107 und ML 111 befinden sich im Braunkohlengebiet von Koyne Plessa und ML B ist Teil des Braunkohlenreviers Schlabendorf Nord; beide Gebiete gehören zum Lausitzer Braunkohlenrevier (z.B. Friese et al. 1998a).

Mittels eines Sedimentstechers (Uwitec, Mondsee) wurden möglichst ungestörte Sedimentkerne genommen. In Abhängigkeit vom Probenort wurden die obersten 15-40 cm Sediment und 10-30 cm überstehendes Wasser mit Hilfe von Polycarbonatröhren ( 50 cm Länge, 9 cm Durchmesser) entnommen . Zur Charakterisierung des Tiefenprofils wurden die Sedimentkerne unmittelbar nach der Probenahme in vertikale Unterproben von 1 cm Dicke



aufgeteilt. Nach Einfüllen des Probematerials in verschleißbare Polypropylengefäße erfolgte innerhalb von drei Tagen der Abtransport ins Laboratorium.

### Probenpräparation

Nach Trocknung (2h bei 105°C ) wurde das Probenmaterial ca.15min in einer Fliehkraft-Kugelmühle zu einem homogenen Pulver mit einer Korngrößenverteilung < 63µm aufgearbeitet. 4g des so präparierten Materials wurden mit 20% Wachs versetzt im Achatmörser homogenisiert, in ein Preßwerkzeug eingefüllt und mittels einer hydraulischen Presse bei einem Druck von ca. 100 MPa zu Pellets verpreßt. Ein anderer Teil des Probenpulvers wurde zwecks Herstellung von Schmelztabletten mit Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (1g Probe + 7g Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) verdünnt und anschließend bei 1200°C ca.15 min in einem 95% Pt-5% Au- Tiegel aufgeschmolzen. Nach dem Schmelzaufschluß erfolgte für jede Probe durch Wägung die Bestimmung des Glühverlustes (LOI-Wert).

Zur Durchführung der methodischen Untersuchungen bezüglich der Nutzung der gestreuten Röhrenstrahlung für die Matrixkorrektur wurde zusätzlich ein Satz von Proben erstellt, mit dem Matrixänderungen simuliert werden können, die vergleichbar sind mit den zu erwartenden Matrixänderungen in den Sedimentprofilen der Bergbaurestseen. Ein derartiger Satz von synthetischen Proben wurde durch sukzessive Addition von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu SiO<sub>2</sub> Pulver und anschließender Pelletierung, wie oben beschrieben, erzeugt. Ergänzend dazu wurde eine Probe aus dem Referenzmaterial BCR40 präpariert, um darüber hinaus auch eine organische Matrix in die Untersuchungen einbeziehen zu können.

Mittels dieses Probensatzes konnten somit Änderungen des MSK der Probe um mehr als eine Größenordnung simuliert und der entsprechende Einfluß auf die Streustrahlung untersucht werden.

Reaktives Eisen (Fe(II) und schwach kristalline Fe(III)-Phasen) wurde nach Hydroxylamin-Extraktion (Lovley & Phillips 1987, modifiziert nach Friese et al. 1998b) bestimmt.

### Theoretische Grundlagen

Bei Vernachlässigung von Sekundäranregung berechnet sich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elementes i mit der Konzentration C<sub>i</sub> in in einer Probe s zu:

$$I_{i,s} = \frac{E \cdot C_i}{\mu_s} \quad (1)$$

Unter Berücksichtigung des Gesetzes von Hower (1959), welches besagt, daß das Verhältnis der MSK  $\frac{\mu_{s,\lambda_1}}{\mu_{s,\lambda_2}}$  eine Konstante ist wenn keine Hauptelement einschließlich des Analyten eine Absorptionskante zwischen den beiden Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  hat, kann für Gleichung (1) geschrieben werden:

$$I_{i,s} = \frac{B \cdot C_i}{\mu_{s,\lambda_i}} \quad (2)$$

In der gleichen Weise berechnet sich die Intensität einer an der Meßprobe gestreuten Röntgenlinie der Röhre zu :

$$I_{scat} = \frac{D \cdot \sigma_{scat}}{\mu_{s,\lambda_i}} \quad (3)$$

Die Grundidee der "scattered radiation method" leitet sich nun aus der Tatsache ab, daß entsprechend Gleichung (3) die Intensität der gestreuten Linie proportional zu  $\frac{1}{\mu_{s\lambda_i}}$  ist und somit das Intensitätsverhältnis  $\frac{I_{i,s}}{I_{scat}}$  unabhängig vom MSK der Probe  $\mu_{s\lambda_i}$  wird und demzufolge nur noch direkt proportional der Konzentration  $C_i$  des Analyten  $i$  ist.

Obige Betrachtungen sind allerdings nur korrekt, wenn der Streukoeffizient  $\sigma_{scat}$  eine Konstante ist also nicht oder nur vernachlässigbar von der Kernladungszahl des streuenden Targets abhängt. Theoretische Betrachtungen zeigen, daß nur für die inkohärent gestreute Strahlung diese Bedingung näherungsweise erfüllt wird, während für den kohärenten Anteil ein signifikanter Anstieg des Streukoeffizienten mit steigender Kernladungszahl beobachtet wird.

Für die Bearbeitung von Matrixkorrekturproblemen mittels Streustrahlung wird deshalb der Comptonanteil der Streustrahlung bevorzugt. Die schwache Abhängigkeit des Streukoeffizienten  $\sigma_{comp}$  von der Kernladungszahl kann dann mittels empirisch ermittelter Näherungen  $\sigma_{comp} = \sigma_{comp}(\mu_s)$  beschrieben werden.

Eine diesbezüglich besonders erfolgversprechende Näherung scheint der von Sheng Xiang Bao (1997), vorgeschlagene Ansatz einer Potenzfunktion für  $\sigma_{comp} = \sigma_{comp}(\mu_s)$  zu sein, durch deren Anwendung die Applikationsbreite dieses Korrekturverfahrens wesentlich vergrößert werden kann..

### Ergebnisse und Diskussion

Für den oben beschriebenen Satz von synthetischen Standards wurden sowohl die theoretischen Streukoeffizienten  $\sigma_{comp}$  (auf der Basis der tabellierten Werte der nicht-relativistischen Hartree-Fock Wellenfunktion Hubbell et al. (1975) für Rh  $K_\alpha$  und einem



Streuungswinkel von  $90^\circ$ ) als auch die entsprechenden MSK für jede einzelne Probe berechnet. Eine lineare Regression der Werte  $\log(\mu_{s,\lambda Rh})$  als Funktion von  $\log(\sigma_{comp}/\mu_{s,\lambda Rh})^{-1}$  liefert für den theoretischen Zusammenhang  $\sigma_{comp}(\mu_s)$  die Potenzfunktion :

$$(\sigma_{comp})_{theor} = 0,0101 \cdot \mu_{s,\lambda Rh}^{-0,046} \quad (4)$$

Ersetzt man nun entsprechend Gleichung (3) den Ausdruck  $(\sigma_{comp}/\mu_{s,\lambda Rh})$  durch die experimentell gemessene Intensität des Comptonpeaks  $I_{comp}$ , so liefert ein entsprechender Korrelationsplot (Abb. 2) den experimentellen Zusammenhang:

$$(\sigma_{comp})_{exp} \sim \mu_{s,\lambda Rh}^{-0,055} \quad (5)$$

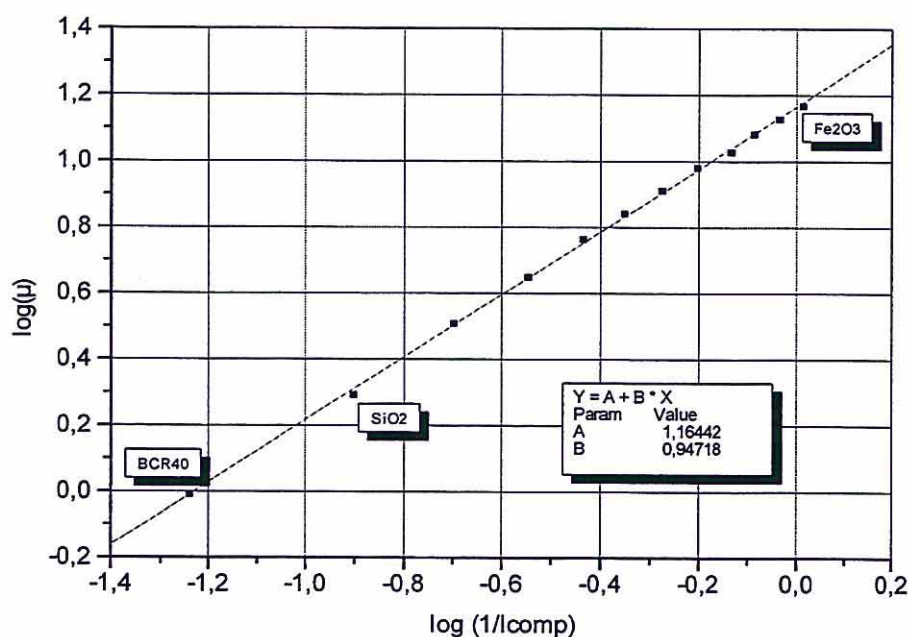


Abb. 2: Logarithmische Darstellung des funktionellen Zusammenhangs zwischen dem MSK der Probe und der inversen Intensität der an der Probe inkohärent gestreuten Rh-  $K_\alpha$  Linie der Röntgenröhre

Führt man in Gleichung (5) einen geeigneten Proportionalitätsfaktor ein, so kann die theoretisch ermittelte Funktion  $\sigma_{comp} = \sigma_{comp}(\mu_s)$  (4) nahezu über den gesamten untersuchten Matrixbereich durch die experimentell gefundene Beziehung (5) erfolgreich angeglichen werden. Außer für die Kohlenstoffmatrix (BCR 40;  $\mu_{s,\lambda Rh} \approx 1 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) kommt es demzufolge

zu einer exzellenten Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten (Abb. 3). Die Abweichungen für Werte  $\sigma_{\text{comp}} > 0.01 \text{ cm}^2/\text{g}\cdot\text{sr}$  werden wahrscheinlich durch Effekte höherer Ordnung verursacht ( siehe van Sprang and Bekkers 1998 ).

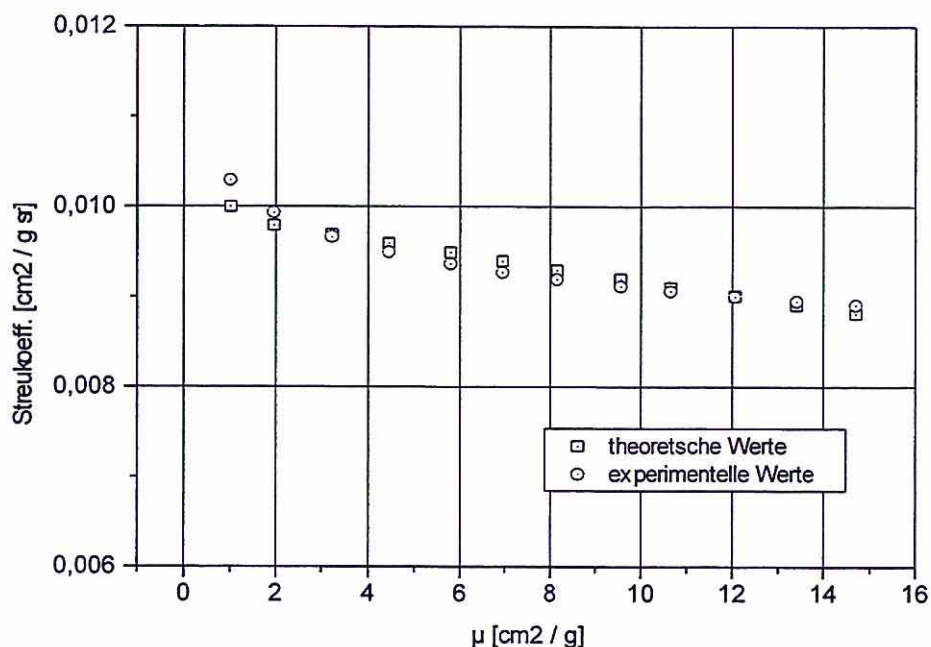


Abb.3: Vergleich von theoretischem- und experimentell ermittelten Massenstreuoeffizienten  $\sigma_{\text{comp}}$  [cm<sup>2</sup>/g·sr] für die inkohärent gestreute Rh- K<sub>α</sub> Linie der Röntgenröhre als Funktion des MSK des streuenden Targets

Durch Einsetzen von (5) in (3) folgt:

$$I_{\text{comp}}^{0,947} \sim \frac{1}{\mu_{s, \lambda i}} \quad (6)$$

und unter Berücksichtigung von (2) erhält man schließlich:

$$\frac{I_{i, s}}{I_{\text{comp}}^{0,947}} \sim C_i \quad (7)$$

Das Verhältnis  $\frac{I_{i, s}}{I_{\text{comp}}^{0,947}}$  erweist sich demnach als eine matrixunabhängige Größe und ist im gesamten untersuchten Matrixbereich direkt proportional zur Konzentration  $C_i$  des Analyten  $i$ , vorausgesetzt, daß die durch das Gesetz von Hoyer vorgegebenen Rahmenbedingungen (siehe oben) nicht verletzt werden.



## Kalibrierung und Messung

### Hauptkomponenten

Die Kalibrierung des Spektrometers für die Hauptkomponenten erfolgte auf der Basis von ausgewählten Referenzmaterialien (NBS 2689, NBS 2691, LKSD 1, LKSD 2, LKSD 4, STSD 1, STSD 2), von denen wie unter 3.3 beschrieben, Schmelzaufschlüsse angefertigt wurden. Um lineare Kalibrierkurven zu erhalten, wurden die gemessenen Fluoreszenzintensitäten der Hauptkomponenten mit der Fundamentalparameter Methode (Bestandteil der Gerätesoftware SPECTRA 3000) korrigiert.

Mittels des durch Wägung bestimmten variablen Verdünnungsfaktors werden die gemessenen Konzentrationswerte von der Gerätesoftware automatisch auf die Originalprobe umgerechnet:

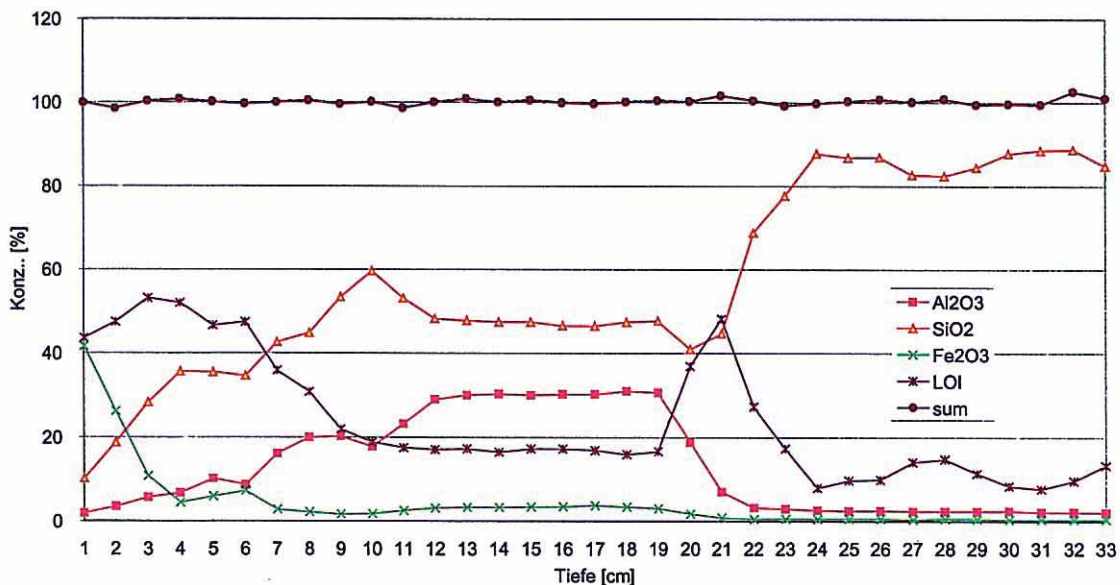
$$VF = \frac{G_R - G_T}{G_P}$$

mit  $G_R$  = Gewicht von Schmelztablette und Tiegel nach dem Aufschluß (Rückwaage)

$G_T$  = Gewicht des Tiegels

$G_P$  = Gewicht der Probe (ungeglühter Zustand)

Als ein Demonstrationsbeispiel sind in Abb. 4 für den Bohrkern K 18 von ML 107 die Tiefenprofile für die Hauptkomponenten Al, Si, Fe und die zugehörigen LOI Werte dargestellt. Die gemessenen Daten belegen deutlich die enormen Matrixänderungen entlang des Tiefenprofils des Sedimentkernes.



**Abb.4:** Analysendaten für die Makrokomponenten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Summe aller gemessenen Konzentrationswerte einschließlich der LOI –Werte für den Sedimentkern K18 von ML 107.

Nahe der Oberfläche wird die Sedimentmatrix von Fe bestimmt, dessen Anteil jedoch mit zunehmender Tiefe schnell absinkt. Der Konzentrationsanstieg von Al und Si in den oberen 12cm zeigt einen erhöhten Anteil von Tonmineralien an. Unterhalb einer Tiefe von 19cm liegt eine silikatische Matrix vor verbunden mit einem rapiden Abfall der LOI Werte. Dies weist auf reinen tertiären Sand hin und markiert somit das untere Ende des authigenen Seesedimentes.

Als Kontrolle für die Richtigkeit der Analysenresultate wurde die Bilanz der WDXRF- und der entsprechenden LOI-Werte (Abb. 4; Summe  $\approx 100\%$ ) überprüft.

Die mittels WDXRF gemessenen Gesamtgehalte von Fe wurden darüber hinaus auch zur Bestimmung des relativen Anteils von hochreaktivem Fe im Sediment von ML 107 benutzt (Abb. 5). Nur ein geringer Anteil des Fe-Gesamtgehaltes erweist sich mittels der Hydroxylamin Methode als extrahierbar und ist demzufolge leicht mikrobiell verfügbar. Dies bedeutet auch, daß das Eisen an der Oberfläche dieses Sedimentkernes überwiegend nicht aus frisch gefällten Hydroxiden oder Fe(II)-Verbindungen besteht. Der erhöhte Anteil des reaktiven Eisens bei 5-6 cm ist auf eine erhöhte Fe(II) Konzentration zurückzuführen (Daten nicht dargestellt).

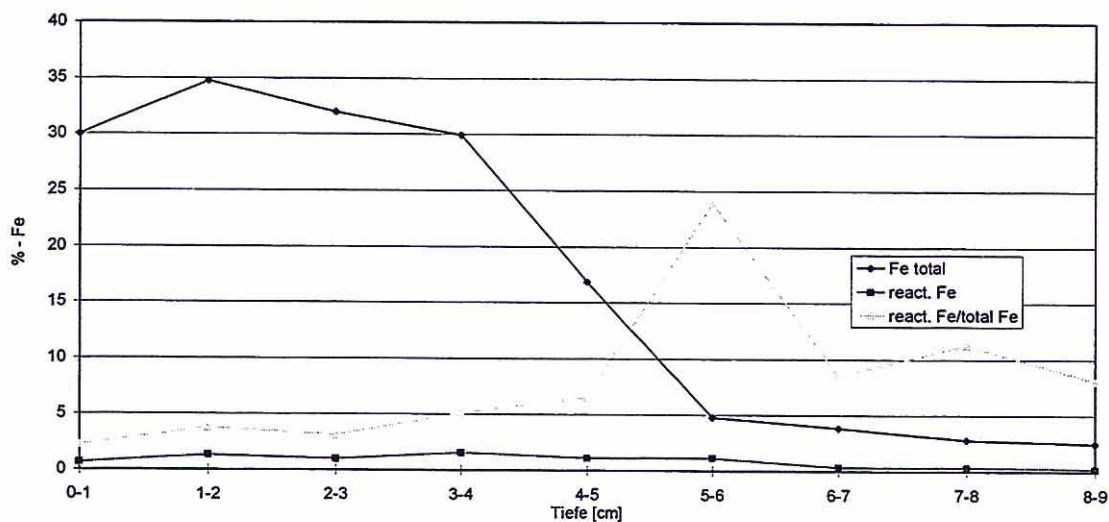


Abb. 5: Totalgehalt von Fe (gemessen mit WDXRF) und reaktives Fe (bestimmt mittels Hydroxylamin-Extraktion) sowie das Verhältnis von hochreaktivem Fe zum Fe-Totalgehalt im Sedimentkern aus ML 107



Spurenkomponenten

Für die Bestimmung der Spurenkomponenten wurden Kalibrierkurven auf der Basis von Gleichung (7) aufgestellt. Die erforderlichen Parameter für den linearen Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis  $\frac{I_{i,s}}{I_{comp}^{0,947}}$  und der entsprechenden Konzentration dieses

Analyten in der Probe wurde durch Messung eines Satzes von Referenzmaterialien (GBW 07309 - GBW 07311, GBW 07402, GBW 07406 -07) und Auswertung der Meßdaten mittels Regressionsrechnung bestimmt.

Die Validierung der Analysenmethode erfolgte auf der Basis der Software SQS 3.3 (Perkin Elmer). In Tabelle 1 sind die Werte für die Verfahrensstandardabweichung für die Elemente Ni, Cu, Zn, As and Pb zusammengefaßt, die Grundlage für die Berechnung weiterer Validierungsdaten wie Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Erfassungsgrenze und Analysenfehler (siehe auch DIN 32645) sind.

Tabelle 1: Verfahrensstandardabweichung ausgewählter Analyte für die "scattered radiation method" mit dem empirischen Ansatz  $C_i \sim \frac{I_{i,s}}{I_{comp}^{0,947}}$

Analyte	$\sigma_{x0}$ [ mg/kg ]
Nickel	3,6
Kupfer	4,5
Zink	2
Arsen	3
Blei	3,5

In Abb. 6 sind als ein Beispiel für das Tiefenprofil von Spurenkomponenten die Analysendaten für Mn, As und Pb für den Sedimentkern K18 von ML 107 dargestellt.

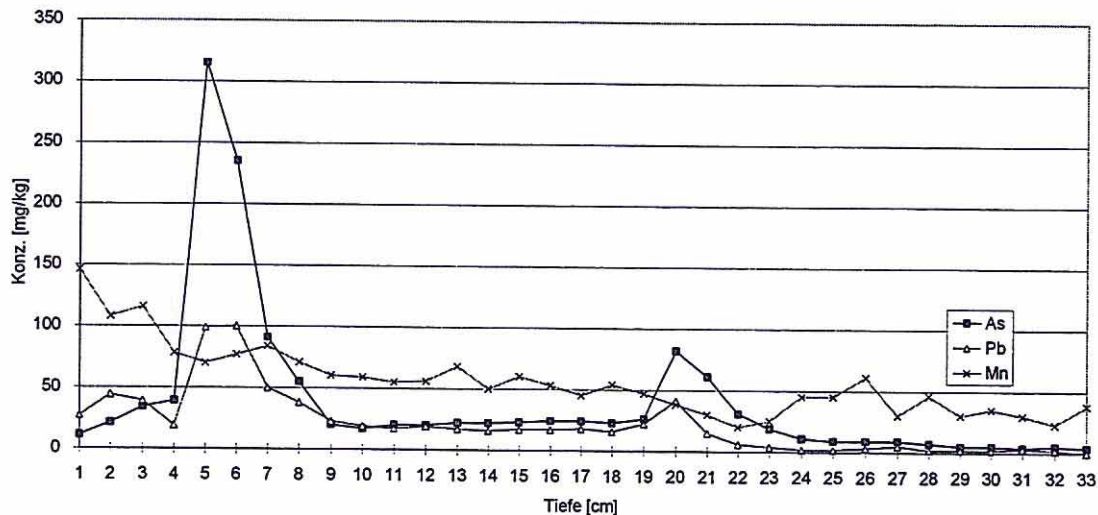


Abb. 6: Tiefenverteilung der Spurenelemente Mn, As und Pb am Beispiel des Sedimentkernes K18 von ML 107.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse der methodischen Untersuchungen beim Einsatz der WDXRF für die Analyse der Bohrkern von sauren Bergbaurestseen haben zu einer Analysenmethode geführt, die mit relativ geringem Zeitaufwand zuverlässige Analysendaten sowohl für die Haupt- als auch Spurenelemente liefert selbst unter den Bedingungen extremer Matrixänderungen.

Damit wurde eine entscheidende Basis geschaffen für weitere Untersuchungen (z.B. geochemisches "Mapping") von Bergbaurestseen. Darüber hinaus liefern die mittels WDXRF bestimmten Totalgehalte an biogeochemisch relevanten Elementen eine Basis für den Vergleich und die Kontrolle von Extraktionsmethoden.

### Literatur

- Andermann, G. and J.W. Kemp, 1958. Anal. Chem. 30, 1306
- Friese, K., M. Hupfer and M. Schultze. 1998a. Chemical characterization of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district, In: W. Geller, H. Klapper and W. Salomons (Eds.), Acidic Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation, Springer, Berlin, pp. 25-45.
- Friese K., K. Wendt-Potthoff, D.W. Zachmann, A. Fauville, B. Mayer and J. Veizer 1998b. Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. Water Air Soil Poll., 108: 231-247.
- Herzsprung, P., G. Packroff, M. Schimmele, K. Wendt-Potthoff, M. Winkler and K. Friese 1998. Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. Acta hydrochim. hydrobiol. 26: 253-262.
- Hower, J., 1959. Am. Mineral., 44, 19
- Hubbell, J.H., W.J. Veigle, E.A. Briggs, R.T. Brown, D.T. Cromer and R.J. Howerton, 1975. J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 471.



- Klapper, H. and M. Schultze, 1995. Geogenically acidified mining lakes - living conditions and possibilities of restoration. *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, 80: 639-653.
- Lovley, D.R. and E.J.P. Phillips 1987. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl Environ Microbiol* 53:1536-1540.
- Schultze, M. and W. Geller 1996. The acid lakes of lignite mining district of the former German Democratic Republic, In: R. Reuther (Ed), *Geochemical approaches to environmental engineering of metals*, Environ. Sci. Series, Springer, Heidelberg, pp 89-105.
- Sheng Xiang Bao, 1997. A power function relation between mass attenuation coefficient and  $R_h K_{\alpha}$  Compton peak intensity and its application to XRF analysis. *X-Ray Spectrom.* 26, 23-27.

#### **I.1.2.4 Geochemische Zusammensetzung von Sedimenten und Porenwässern der Tagebaurestseen B, 111 und 107 im Niederlausitzer Braunkohlenrevier**

Kurt Friese, Peter Morgenstern, Peter Herzsprung, Andreas Becker, Till Bachmann,  
Dieter W. Zachmann

##### **Einleitung**

Seesedimente sind ein Archiv, aus dem sich u.a. die chemische Entwicklung eines Sees über die Zeit nachvollziehen läßt (z.B. Lerman et al. 1995). So können zum einem langfristige Veränderungen, wie der Wechsel von der vorindustriellen zur heutigen Zeit ebenso anhand geochemischer Indikatoren festgestellt werden, wie kurzfristige Änderungen, z.B. Jahreszeitenwechsel oder Tag-/Nachtrythmen (z.B. Hakanson und Jansson 1983; Schaller et al. 1997 a,b). Die vorliegende Untersuchung an Sedimentkernen aus den Restseen RS-B (Revier Schlabendorf Nord), RS-111 und RS-107 (beide Revier Koyne/Plessa) im Lausitzer Braunkohlenrevier hatte zum Ziel, eine Grundlage für weiterführende Arbeiten zu legen und beschränkt sich daher auf die Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente in der Gesamtprobe (bulk analysis). Die vorliegenden Ergebnisse der Porenwasseruntersuchungen stellen eine Ergänzung zu den dargestellten geochemischen Sedimentuntersuchungen dar. Sie vervollständigen das aus den Gesamtanalysen gewonnene Bild und bilden die Datengrundlage für eine noch ausstehende Gesamtbetrachtung der geochemischen Verhältnisse in Tagebaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers (Friese, Habilitationsschrift, in Vorb.). Die Proben stammen von Sedimentkernen aus den Restseen RS-B und RS-111.

##### **Material und Methoden**

Die vorgestellten Elementbestimmungen wurden mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer durchführt (Morgenstern et al., dieser Band). Die physikochemischen Parameter pH und Eh wurden direkt vor Ort bei der Teilung der Sedimentkerne durch Einstechen handelsüblicher Elektroden (Starna) in das Sediment gemessen (Friese et al. 1998).

Für die Porenwasseruntersuchungen wurden die in 1 cm-Abschnitten vor Ort geteilten Sedimentkernproben in Polypropylen-Schraubgefäßen luftdicht und gekühlt ins Labor transportiert und dort in Zentrifugenröhrchen umgefüllt. Das Porenwasser wurde innerhalb von 48 Stunden nach der Probenahme durch Zentrifugation bei 4000 U/min., 8°C (20 Min.)



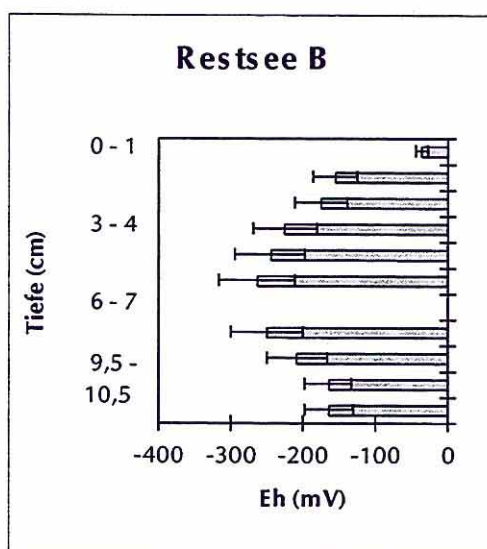
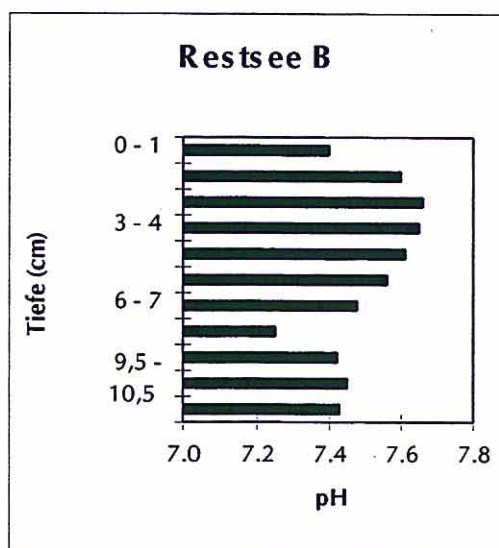
gewonnen. Der Überstand wurde durch Celluloseacetat-Spritzenfilter (0,45 µm) filtriert. Ein Aliquot für die Schwermetallbestimmungen wurde mit suprapurer HNO<sub>3</sub> stabilisiert. Die analytischen Bestimmungsmethoden für die einzelnen Elemente sind bei Friese et al. (Kap. I.1.1.1, dieser Band) beschrieben.

## Ergebnisse und Diskussion

### Sedimente

#### pH und Eh

Abb. 1 gibt einen Überblick über die Tiefenprofilverläufe von pH und Eh in den Sedimenten der Restseen B, 111 und 107. Im neutralen Restsee B war erwartungsgemäß auch im Sediment ein circumneutraler pH mit Schwankungen zwischen 7,2 und 7,7 zu beobachten. Die Redoxpotentiale dagegen zeigten eine kontinuierliche Abnahme von der Oberfläche mit Werten um -30 mV bis zu einer Tiefe von ca. 6 cm mit Werten um -260 mV und danach wieder einen Anstieg auf Werte um -160 mV. Deutlich verschieden davon stellte sich die Situation in den Restseen 111 und 107 dar. In Restsee 111 war ein kontinuierlicher Anstieg der pH-Werte im Sediment von ca. 3 bis auf 4,8 in 34 cm Tiefe festzustellen. Die pH-Kurve ging einher mit dem Verlauf des Redoxpotentials mit Werten um 500 mV nahe der Oberfläche und einer kontinuierlichen Abnahme mit zunehmender Tiefe bis auf Werte um 200 mV an der Kernbasis. In dem stark sauren Restsee 107 war nur ein schwacher pH-Anstieg von 2,4 auf 2,6 mit zunehmender Tiefe erkennbar. Auch hier stimmte diese geringfügige pH-Werterhöhung mit einer Abnahme des Redoxpotentials von ca. 500 mV auf Werte um 200 mV mit zunehmender Tiefe überein.



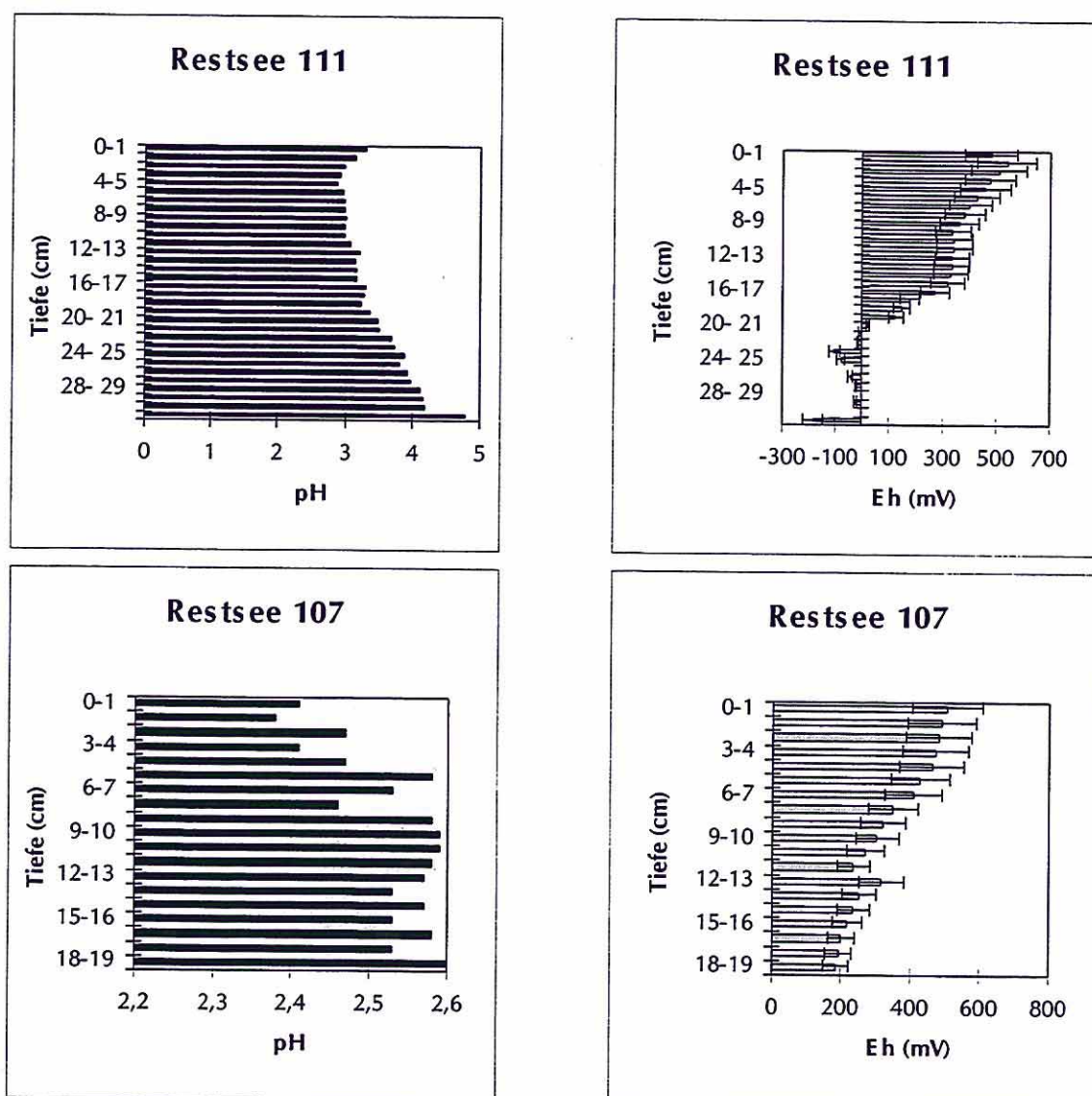


Abb. 1: pH- und Eh-Tiefenprofile in Sedimenten von RS-B, RS-111 und RS-107.

### Restsee B

Geochemische und mineralogische Untersuchungen an zwei Kernen von Restsee B zeigen, daß die Sedimente in RS-B durch einen hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil geprägt sind, der von der Oberfläche mit Gehalten von ca. 67 Gew.-% auf Werte von >90 Gew.-% in 10 cm Tiefe ansteigt (Abb. 2). Dabei gab es einen deutlichen Sprung in den Werten bei einer Tiefe von ca. 6 cm (zwischen 63 und 70 Gew.-% in den oberen Schichten und um 90 Gew.-% in den unteren Schichten). Dies stand im Zusammenhang mit der schluffigen-siltigen Matrix in den oberen Horizonten und der sandigen Matrix in den tieferen Bereichen und resultierte in einem hohen Quarzanteil mit zunehmender Tiefe.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhielt sich umgekehrt und wies in den oberen 6 cm Gehalte zwischen 10 und 12 Gew.-% auf, mit einem Sprung auf Werte um 5



Gew.-% in einer Tiefe von 6 cm, die dann bis auf Gehalte von 2-3 Gew.-% in 10 bis 15 cm Tiefe abnahmen. Ein ähnliches Verhalten wie Aluminium zeigten auch Magnesium und Natrium. Diese Verteilung hängt mit einem abnehmenden Tonmineral- und zunehmenden Quarzanteil zu tieferen Sedimentschichten zusammen. In dieses Bild paßt auch die Calcium-Verteilung in den Sedimenten. Auch Eisen und Mangan zeigen diese Zweiteilung mit höheren Gehalten in der tonreicheren oberen Lage (bis 6 cm Tiefe) und niedrigeren Konzentrationen in den unteren Schichten. Die Gehalte der Schwermetalle (Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) und von As sind insgesamt gering und bleiben unterhalb der Grenzwerte verschiedener Autoren bzw. Organisationen (Holland-B Liste, Kloke-Liste, Klärschlammverordnung; s.a. Becker 1997). Auch die genannten Schwermetalle und Arsen zeigen die Gliederung in höhere Gehalte in den oberen 6 cm und niedrigere Gehalte in den unteren Schichten. Diese Verteilung geht einher mit dem höheren Tonmineralanteil in den oberen Horizonten, an denen auch Schwermetalle bevorzugt, meist adsorptiv binden.

UFZ-VP 2.2 "Biologische und chemische Entwicklung von Bergbauseen"

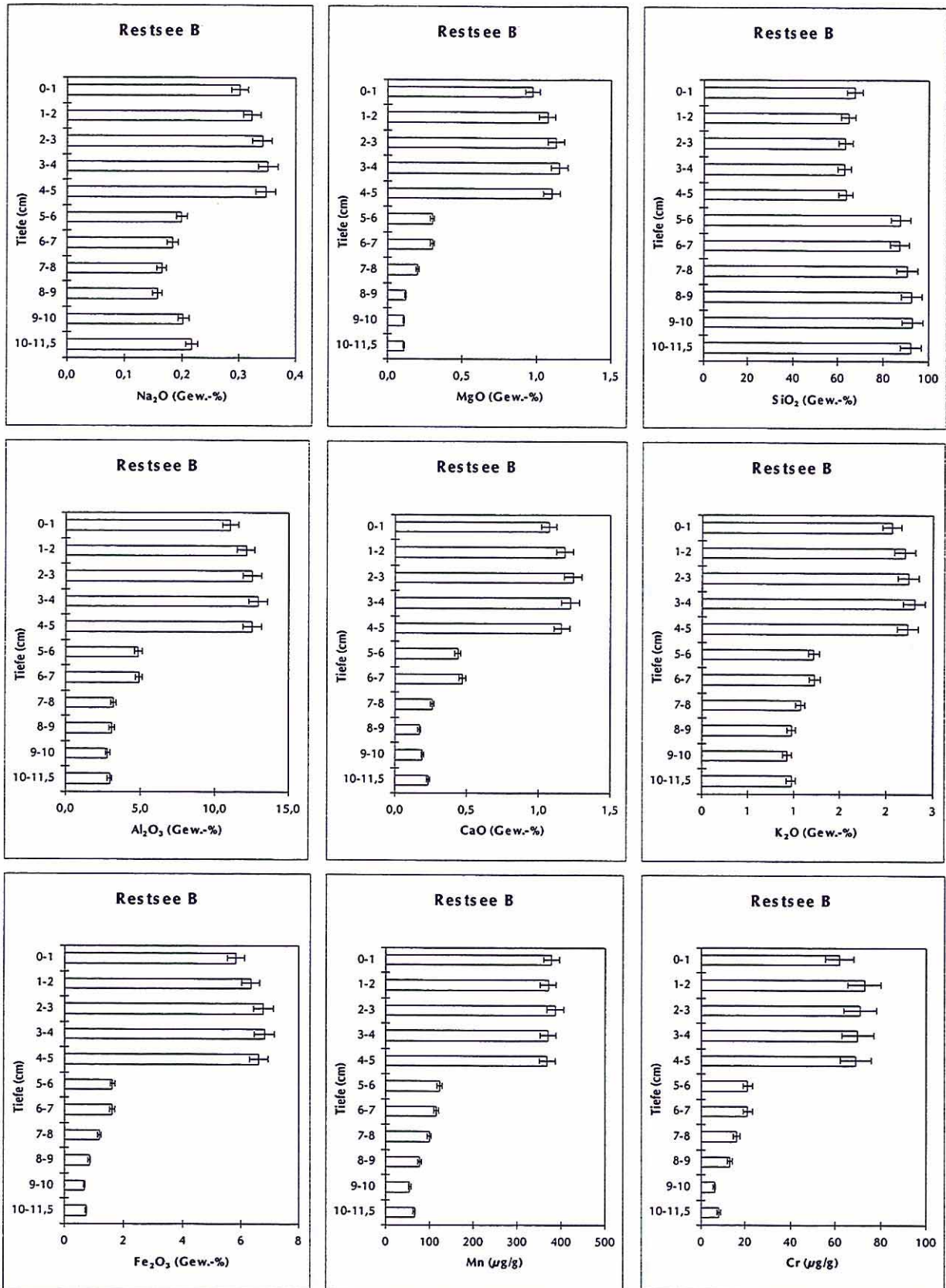


Abb. 2: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-B



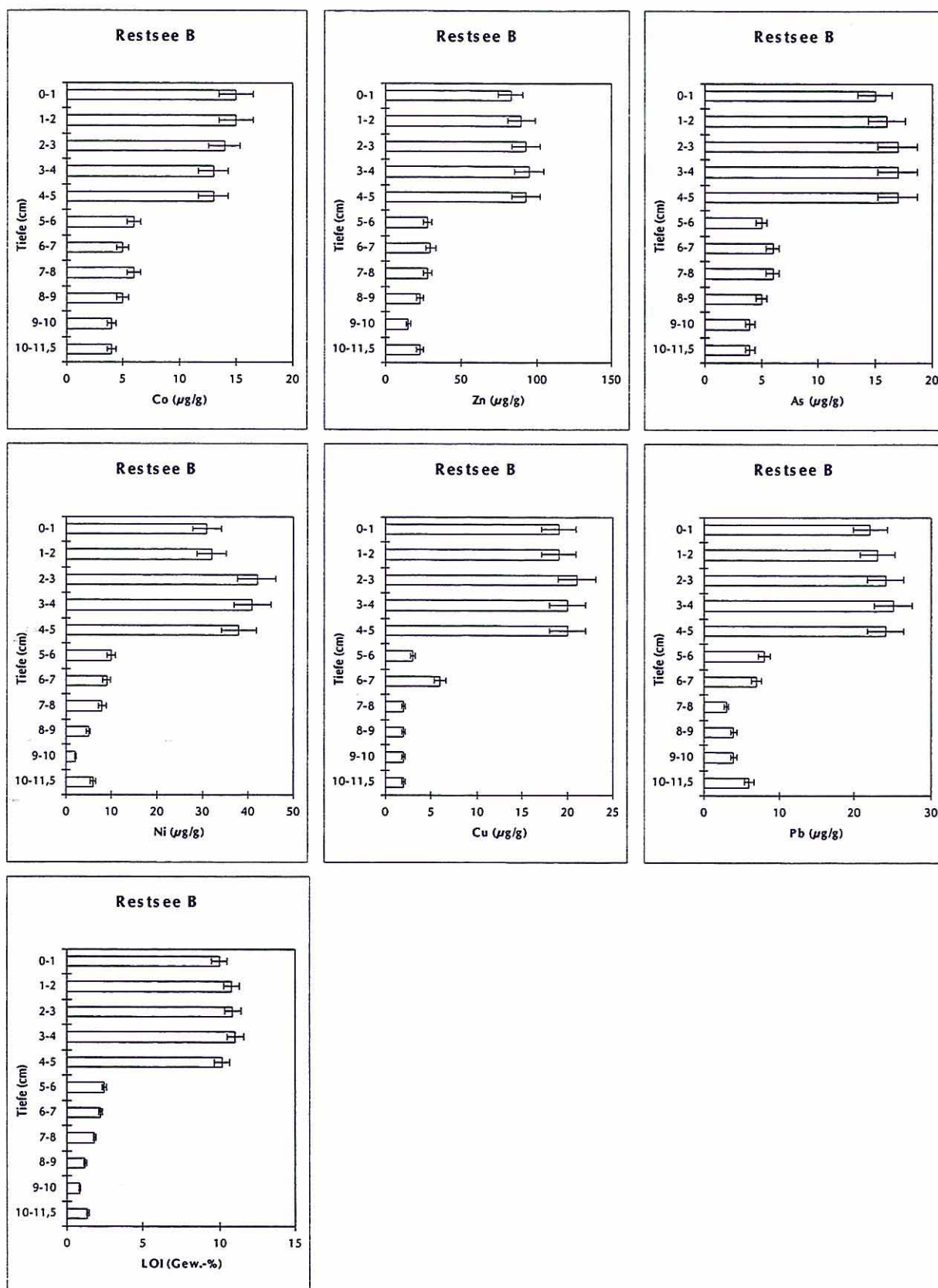
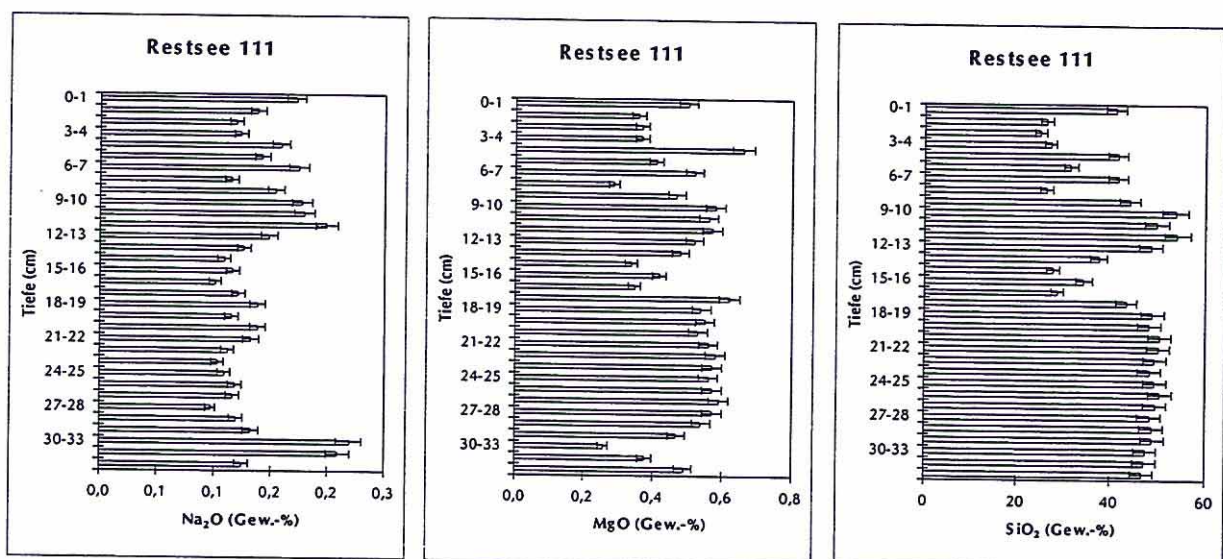


Abb. 2ff: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-B

## Restsee 111

Von RS-111 wurde ein Kern geochemisch und mineralogisch genauer untersucht. Hierbei zeigte sich ein gänzlich anderes Bild der Elementverteilung (Abb. 3).  $\text{SiO}_2$  zeigt über das ganze Tiefenprofil (39 cm) keine markanten Änderungen, sondern variiert auf unterschiedliche Abständen zwischen 25 und 55 Gew.-%. Dies hängt mit der feinen Wechsellagerung von tonigen und schluffig-siltigen Lagen zusammen. Entsprechend verhalten sich auch Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium und Calcium. Auch für die Schwermetalle Cr, Ni, Cu, Zn und Pb, deren Gehalte in ähnlich niedrigen Konzentrationen wie im RS-B vorliegen, kann keine klare Tiefenabhängigkeit festgestellt werden. Für Co kann im RS-111 eine Anreicherung in den Horizonten 2 bis 5 cm des Kerns gefunden werden (nicht aber in dem obersten cm 0-1), die mit 10 bis 14 ppm vergleichbare Konzentrationen zum RS-B aufweist. Darunter schwankten die Gehalte zwischen der Nachweisgrenze (2 ppm) und 9 ppm. Für As ergibt sich eine sprunghafte Abnahme der Gehalte auf 9-12 ppm ab einer Tiefe von 20 cm. Darüber variieren die Werte zwischen 22 und 57 ppm. Mangan zeigt eine generelle Abnahme der Gehalte mit der Tiefe. Die Verteilung der Eisengehalte verläuft ähnlich der des Arsens (besser Arsen folgt der Eisenverteilung), da der überwiegende Anteil der beiden Elemente aus der Pyritverwitterung abzuleiten ist. In den oberen 18 cm wurden Gehalte zwischen 14 und 35 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt (Ausn. 9-10 cm: 6,9 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), während darunter nur noch Werte zwischen 1,5 und 3,5 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegen. Auffallend ist der hohe Anteil an organischem Material, der über das ganze Tiefenprofil Werte zwischen 17 und 36 Gew.-% aufweist.





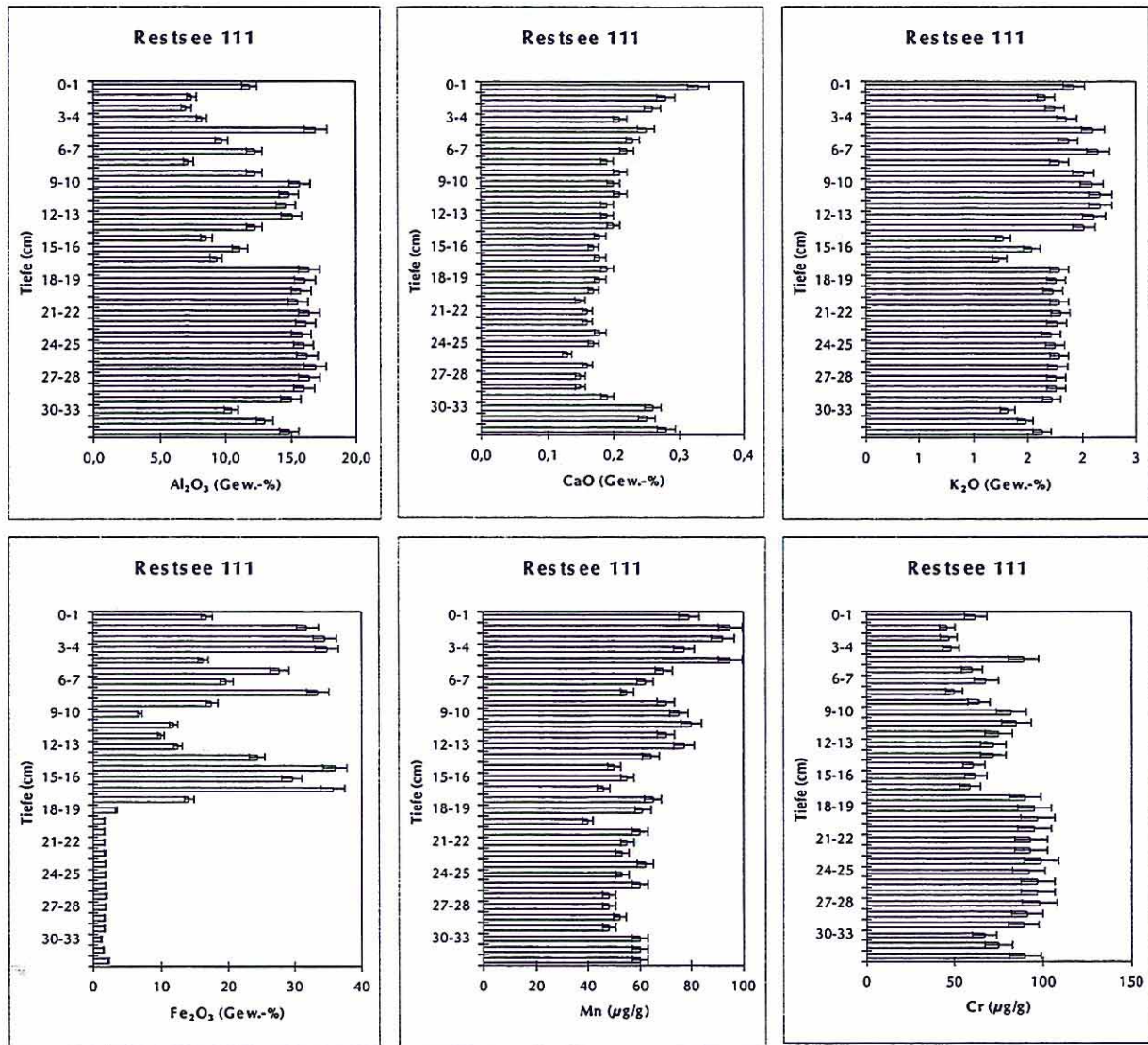
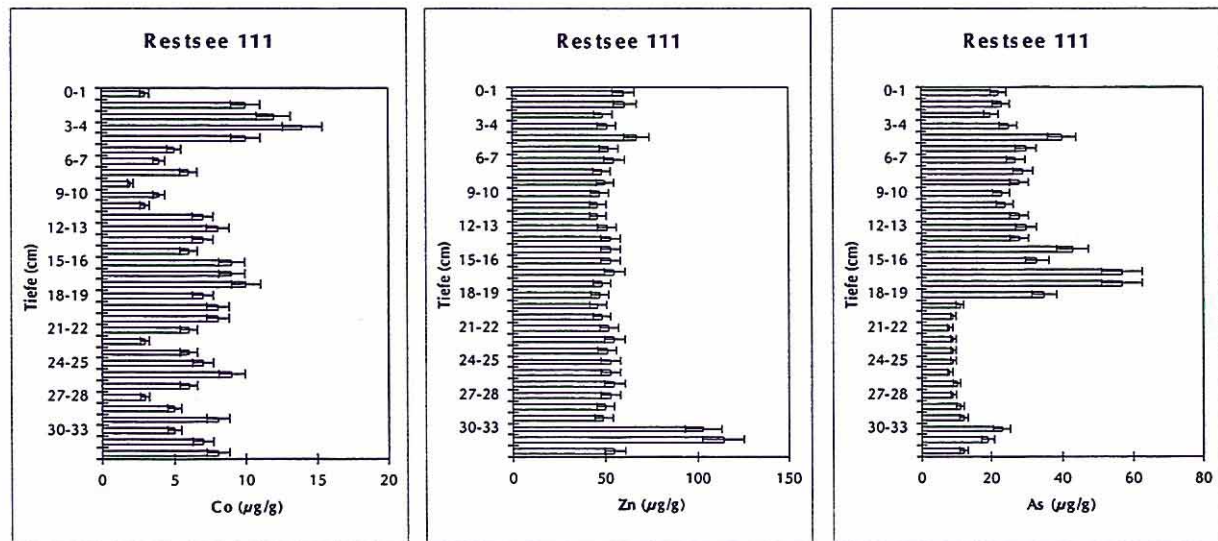


Abb. 3: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-111



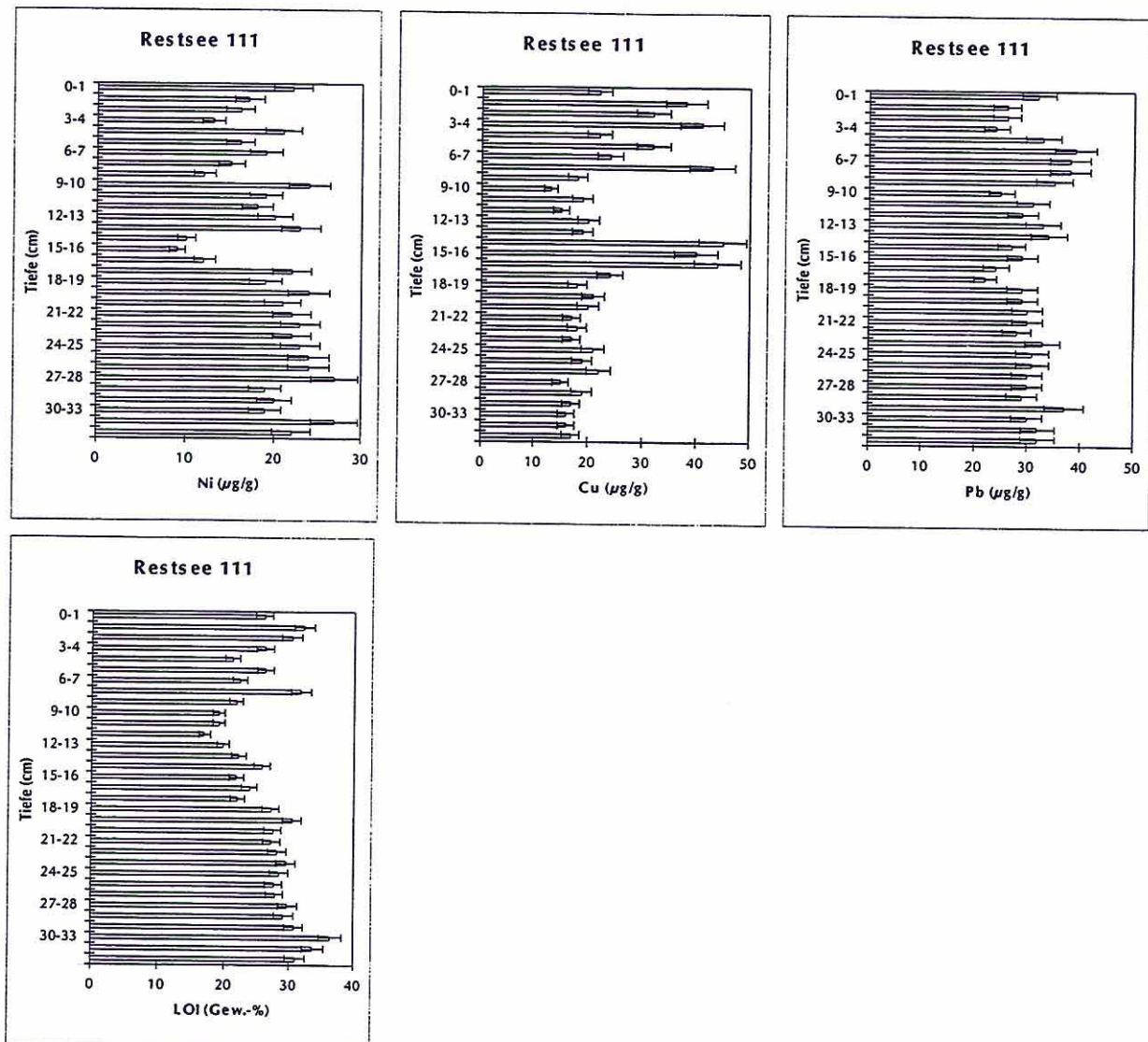


Abb. 3ff: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-111

### Restsee 107

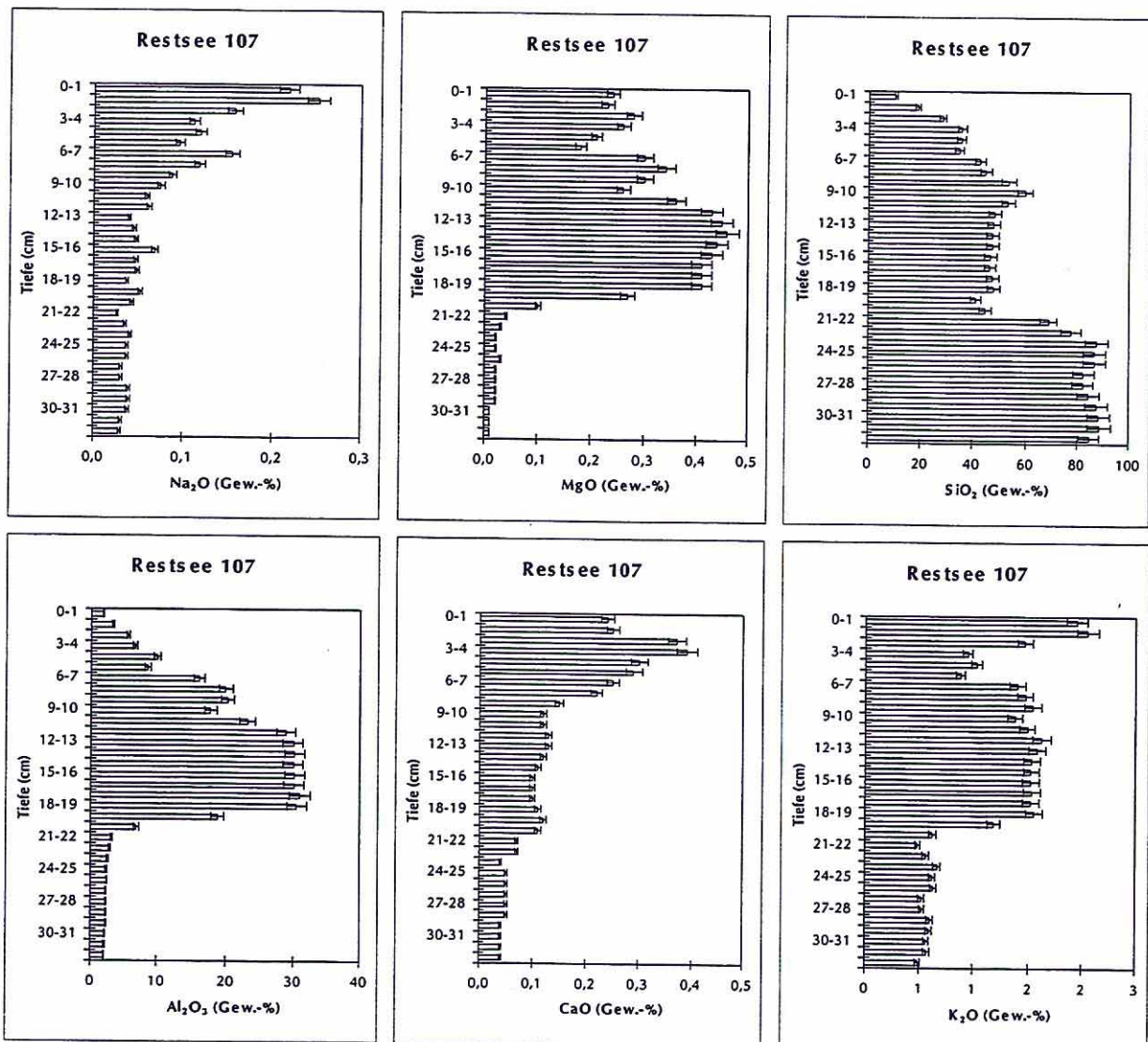
Von Restsee 107 wurden zwei Kerne mit Kernlängen von 33 bzw. 37 cm geochemisch und mineralogischgenauer untersucht. Da die Messungen nahezu identische Ergebnisse erbrachten, die Auflösung des etwas kürzeren Kerns aber sehr fein in cm-Schritten erfolgte, orientiert sich die weitere Darstellung anhand dieses Kerns (Abb. 4). Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte zeigen über das Tiefenprofil generell ein Zunahme mit der Tiefe. Dabei sind zwei Sprünge bei 2 und bei 21 cm zu verzeichnen. Während die Gehalte in den oberen 2 cm bei 10 und 18,6 Gew.-% liegen, variieren sie zwischen 2 und 21 cm zwischen 28 und 59 Gew.-%. Ab einer Tiefe von 21 cm steigen die Gehalte auf Werte um 87 Gew.-% an (ab 24 cm). Auch hier ist die Verteilung der meisten Elemente abhängig von der Mineralverteilung. Während in den



tieferen Sedimentschichten eine sandige Matrix mit hohen Quarzanteilen vorherrscht, befinden sich im mittleren Teil des Sedimentprofils tonreichere Lagen, wie an der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verteilung deutlich wird. Die oberen 2 cm des Profils sind dagegen durch eine Eisendominanz geprägt. Aluminium nimmt in den oberen 6 cm des Profils von 1,8 bis auf 8,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu (4-5 cm: 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Zwischen 6 und 20 cm Tiefe schwanken die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte zwischen 16 und 30 Gew.-%. Darunter nehmen sie innerhalb von 2 cm auf Werte  $< 3$  Gew.-% ab und erreichen an der Basis des Profils Werte von 2 Gew.-%. Die Eisengehalte der Sedimente verhalten sich gegenläufig zum  $\text{SiO}_2$ -Profil. Im ersten cm (0-1) wird der hohe Anteil von 41,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gemessen, der bis auf 10,7 Gew.-% in 3 cm Tiefe abnimmt. Zwischen 3 und 19 cm Tiefe schwanken die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte zwischen 1,6 und 4,4 Gew.-% mit Ausnahme der Lagen zwischen 4 und 6 cm, wo etwas höhere Gehalte bestimmt wurden (5,9 bzw. 7,2 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Diese Lagen sowie die Übergangsschichten von 19 bis 21 cm Sedimenttiefe prägen sich insbesondere bei einigen Schwermetallen durch. Von den Schwermetallen zeigen Co, Ni, Cu und Pb sowie As eine deutlich angereicherte Lage zwischen 4 und 6 cm. Bei Co, Ni und As verzehnfachen sich die Gehalte in dieser Schicht (85 ppm, 220 ppm, 315 ppm). Bei Kupfer verdoppelt sich der Gehalt bis auf 64 ppm und bei Blei ergibt sich eine Anreicherung um den Faktor 5 auf 100 ppm. Auch für Cr ist ab einer Tiefe von 4 cm eine Anreicherung um den Faktor 2 zu verzeichnen, die aber sogar bis 8 cm Tiefe reicht (max. 115 ppm). Unterhalb dieser angereicherten Lage (4-6 cm) nehmen die Gehalte der genannten Elemente wieder deutlich ab und sind mit denen im RS-111 bzw. RS-B vergleichbar. Unterhalb von 21 bzw. 22 cm (für Cr) gehen die Gehalte von Cr, Ni, Co, Cu und Pb sogar bis zur Nachweisgrenze zurück (Cr  $< 2$  ppm, Ni  $< 2$  bis 6 ppm, Co 2-4 ppm, Cu  $< 2$  ppm, Pb  $< 2$ -6 ppm). Für As und Pb ergibt sich in den Übergangsschichten 19-21 cm entgegen dem allgemeinen Trend nochmal eine Anreicherung um den Faktor 3 (von 26 ppm As in 18-19cm Tiefe auf 82 ppm As) bzw. den Faktor 2 (von 22 ppm Pb in 18-19cm Tiefe auf 41 ppm Pb). Mit zunehmender Sedimenttiefe nimmt der Gehalt von Arsen dann kontinuierlich bis 4 ppm ab. Dieses Verhalten zeigt auch Zn, das in dieser Tiefe (19-20 cm) eine Anreicherung auf 178 ppm aufweist (83 ppm in 18-19 cm Tiefe) und darunter bis auf 17 ppm mit der Tiefe abnimmt. Dagegen zeigt Zink nicht die ausgeprägte Anreicherung in der Schicht 4 bis 6 cm Tiefe. Lediglich ein Konzentrationssprung von 35 auf 55 ppm ist in 4 cm Tiefe festzustellen. Die Anreicherung von Zn, Pb und As in 19-21 cm Sedimenttiefe geht einher mit einer Zunahme des Anteils an organischem Material in dieser Tiefe (37-48 Gew.-%). Man muß daher von einer starken organischen Komplexierung der drei Elemente in dieser Sedimenttiefe ausgehen und/oder einen Reduktionshorizont annehmen, der zur Festlegung von Zink-, Blei



und Arsensulfiden geführt hat. Leider reichten die pH/Eh-Profile für RS-107 nur bis zur einer Tiefe von 20 cm, so daß hierüber derzeit noch keine abschließende Aussage möglich ist. Das Manganprofil weist mit Ausnahme der oberen 3 cm keine Anreicherungshorizonte auf. In 3 cm Tiefe erfolgt eine sprunghafte Abnahme von 116 ppm (Maximum in 0-1 cm Tiefe von 146 ppm) auf 78 ppm und danach eine mehr oder weniger kontinuierliche Abnahme bis auf 23 ppm in 32 cm Tiefe. Auch die Alkali- und Erdalkalielemente zeigen keine ausgeprägten Anreicherungs- oder Abreicherungs-horizonte. Außergewöhnlich und bisher nicht näher aufzuklären sind die hohen Glühverluste (LOI) in den Sedimenten von Restsee 107. In den oberen 6 cm macht der LOI einen Anteil von 43 bis 53 Gew.-% am Sediment aus und nimmt dann bis auf Werte um 17 Gew.-% in einem Bereich zwischen 10 und 19 cm Tiefe ab, um wie oben erwähnt im Bereich zwischen 19 und 21 cm Tiefe nochmals auf Werte von 36,8 und 48,2 Gew.-% anzusteigen.





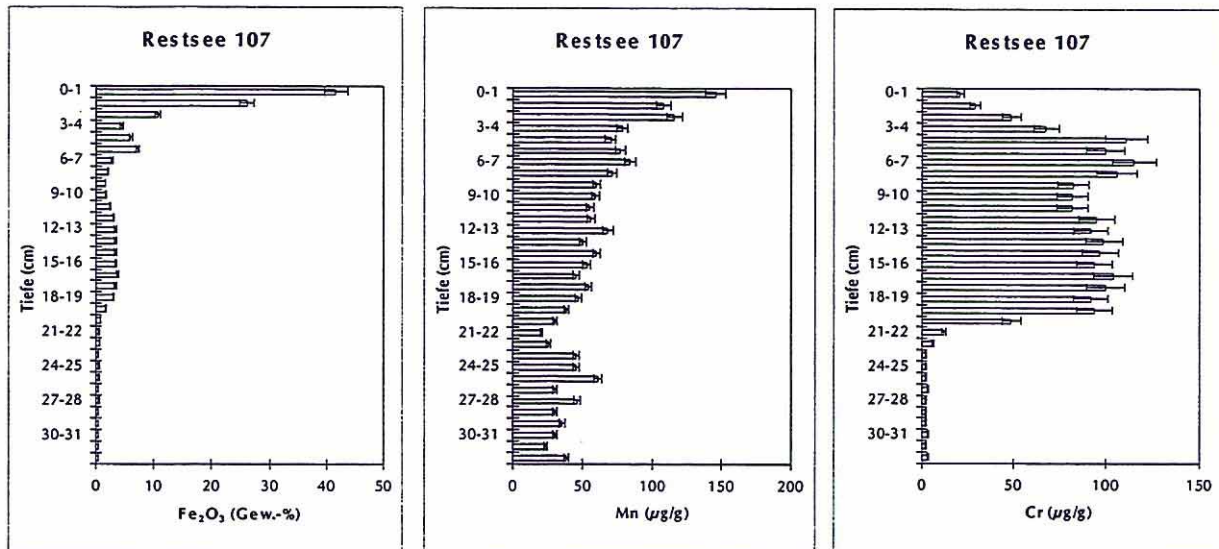
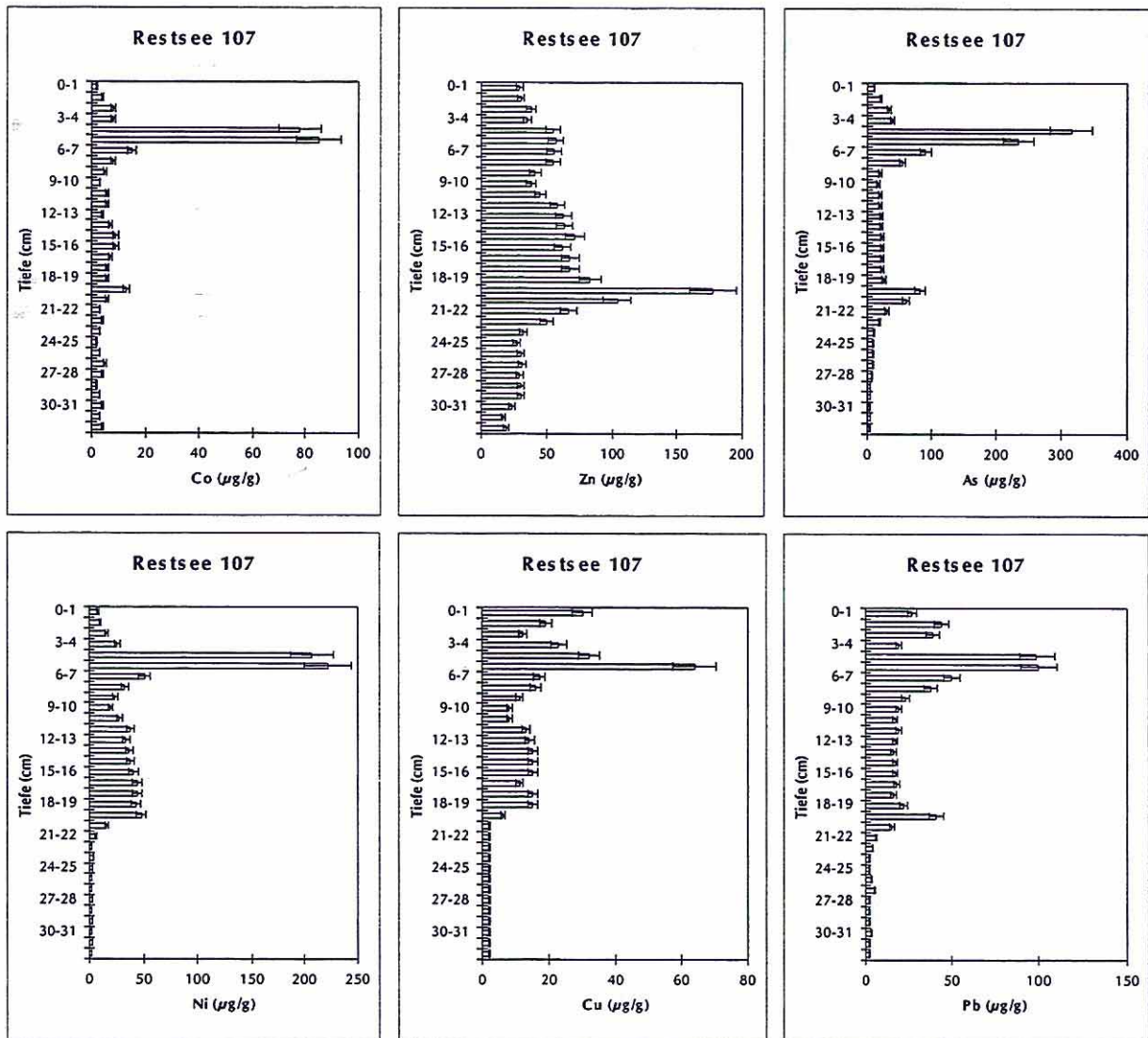


Abb. 4: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-107.



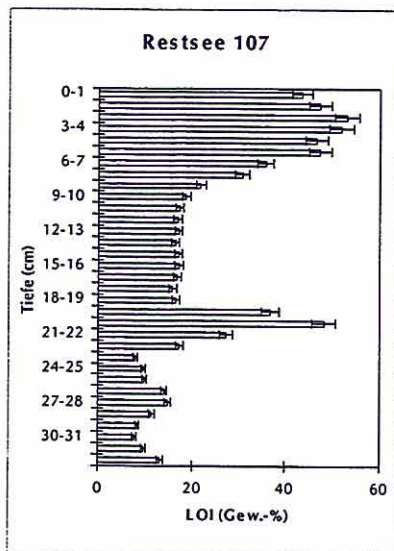


Abb. 4ff: Sediment-Tiefenprofile von Haupt-, Neben- und Spurenelementen sowie Glühverlust (LOI) in RS-107.

### Porenwasser

#### *Restloch B*

Für RS-B ließen sich nur für die Nährstoffe Silizium, Ammonium und Phosphor gewisse Tiefenabhängigkeiten im Porenwasser feststellen. Sowohl Si als Ammonium nahmen im Tiefenprofil um den Faktor 2 zu (Abb. 5). Phosphor zeigte dagegen eine leichte Abnahme mit zunehmender Sedimenttiefe. Die anderen Elemente zeigten keine deutlichen Tiefenabhängigkeiten der Porenwasserzusammensetzung. Lediglich für Ca und Mg ergaben sich ähnliche Verläufe in den oberen Schichten, die mit dem Vorhandensein karbonatischer Phasen erklärbar waren. Schwermetalle wie Cr, Co, Cu, Ni, Pb und Zn ließen sich nur selten bestimmen, da sie nur im unteren ppb-Bereich vorkamen. Auch Aluminium war im Porenwasser von RS-B nicht meßbar. Die Eisengehalte im Porenwasser von RS-B variierten bis 11 cm Tiefe ohne erkennbaren Trend zwischen 0,3 mg/l und 27,6 mg/l. Auch die Mn-Gehalte zeigten keinen eindeutigen Trend und schwankten zwischen 2,5 und 4,3 mg/l. Nur in der obersten Schicht (0-1 cm) war eine deutliche kleinere Konzentration feststellbar (0,9 mg/l).



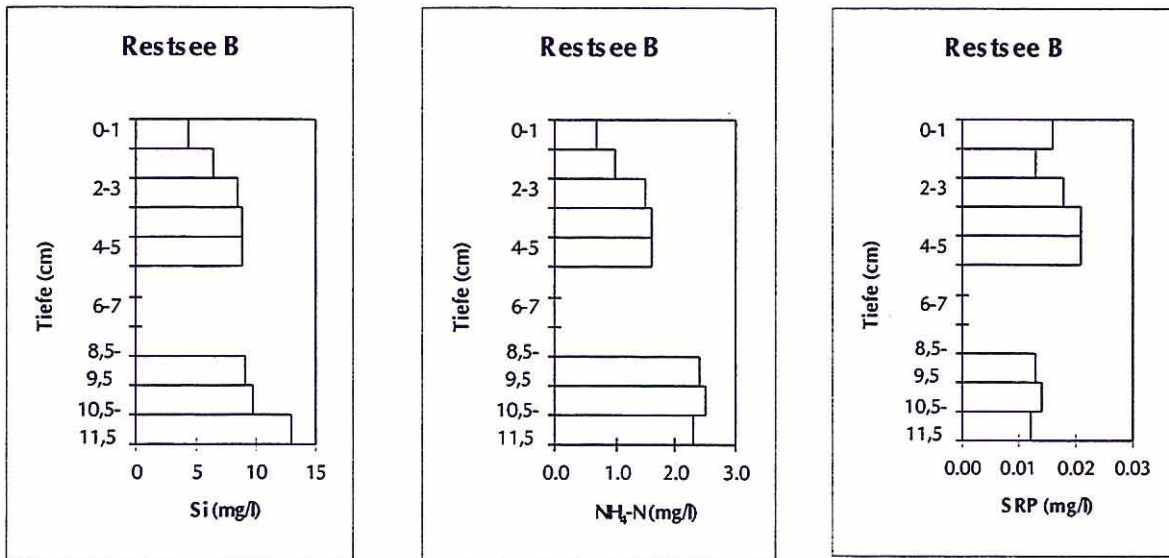


Abb. 5: Tiefenprofile der Nährstoffe Si, NH<sub>4</sub>-N und SRP im Porenwasser von RS-B

### Restloch 111

Deutlich verschieden stellte sich die Situation in RS-111 dar. Die Parameter Silizium und Ammonium nahmen zwar auch hier mit der Sedimenttiefe zu, aber die Phosphorgehalte zeigten einen deutlichen Konzentrationssprung unterhalb des Sedimentanreicherungshorizontes (Abb. 6). Dies könnte mit einer Freisetzung von adsorptiv gebundenen Phosphor unter reduzierten Bedingungen erklärbar sein. Die Eisengehalte nahmen entsprechend den abnehmenden Redoxpotentialen von Werten um 280 mg/l an der Oberfläche bis auf Gehalte um 1000 mg/l in 20 cm Tiefe zu. Messungen der Eisenspezies zeigten, daß im Porenwasser Eisen (II) die dominierende Phase war und dem Gesamtgehalt gleich gesetzt werden konnte. Umgekehrt verhielt sich Aluminium, dessen Konzentrationen im Porenwasser mit zunehmender Tiefe kontinuierlich abnahmen (ca. 47 mg/l an der Sedimentoberfläche und ca. 1 mg/l in 20 cm Tiefe). Mangan, Kobalt und Zink zeigten einen nur sehr schwachen Trend zur Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Tiefe (Mn :3,9 mg/l an der Sediementoberfläche, 3,3 mg/l in 20 cm Tiefe; Co: 0,16 mg/l an der Sedimentoberfläche, 0,1 mg/l in 20 cm Tiefe; Zn: 1,3 mg/l an der Sedimentoberfläche, 0,7 mg/l in 20 cm Tiefe). Für Nickel war kein Trend erkennbar. Die Gehalte schwankten zwischen 0,23 mg/l und 0,32 mg/l. Cr, Cu und Pb fanden sich im Porenwasser nur unterhalb oder nahe der Bestimmungsgrenzen (0,005 mg/l).

Die Elementgehalte der Porenwässer in RS-111 wurden überwiegend von den teufenabhängigen Eh- und pH-Verläufen kontrolliert. Besonders die hohen Eisen (II) - gehalte waren davon betroffen und ließen auf ein stark reduziertes Milieu in größeren Tiefen schließen.

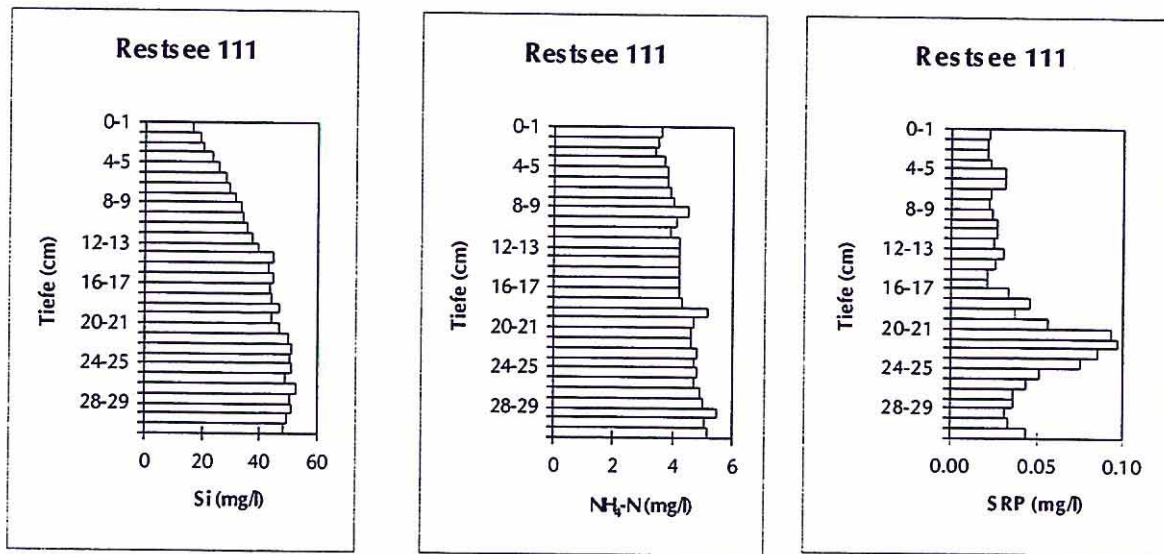


Abb. 6: Tiefenprofile der Nährstoffe Si, NH<sub>4</sub>-N und SRP im Porenwasser von RS-111.

### Zusammenfassung

Die in-situ gemessenen Milieuparameter pH und Eh in den Sedimenten der drei Restseen B, 111 und 107 sind eine direkte Folge der mikrobiellen Aktivität von Sulfatreduzierern/Sulfidoxidierern und Eisenreduzierern/Eisenoxidierern. Der Tiefenverlauf des Redoxpotentials in RS-B stand z.B. in guter Übereinstimmung mit den hohen Zellzahlen an Sulfatreduzieren und Eisenreduzieren (vgl. Wendt-Potthoff & Meier, dieser Band). Trotz jährlicher Durchmischung des Wasserkörpers baute sich im Sommer eine stabile Schichtung auf, die bis zu anoxischen Verhältnissen über dem Sediment und zur reduktiven Lösung von Mn führte (Friese et al, Kap. I.1.1.1 und Herzprung et al, Kap. I.1.1.4, dieser Band).. Vermutlich reichte die Oxidation und Durchlüftung des Wasserkörpers nur bis zur Oberfläche des Sedimentes, ohne weiter in sie einzudringen.

Elementaranalysen von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in den sauren Restseen 107 und 111 zeigten, daß diese Komponenten nur einen geringen Anteil am Glühverlust hatten. Da aufgrund des niedrigen pH-Wertes (bis 20 cm Tiefe) keine karbonatischen Phasen vorlagen, konnte der hohe Glühverlust in den obersten Schichten nicht durch CO<sub>2</sub>-Bildung erklärt werden. Aufgrund des hohen Eisenanteils wird vermutlich ein wesentlicher Bestandteil Restkristallwasser der Eisenverbindungen sein. Diese Erklärung konnte aber nicht auf den Anreicherungshorizont von RS-107 in 19-21 cm Tiefe angewandt werden (s.o.), da hier nur vergleichsweise geringe Gehalte an Eisen vorlagen. Die Elementgehalte der Sedimente und Porenwässer in RS-111 wurden überwiegend von den tiefenabhängigen Eh- und pH-



Verläufen kontrolliert. Besonders die hohen Eisen(II)-gehalte waren davon betroffen und ließen auf ein stark reduziertes Milieu in größeren Tiefen schließen. Neben reduzierenden Bakterien in diesen Sedimentschichten kann auch ein Zustrom reduzierten Grundwassers, der aus den aufoxidierten Sedimenten Eisen und Sulfat austrägt eine Erklärungsmöglichkeit sein. Die Eh-Messungen haben gezeigt, daß das Sediment den Jahreszyklus des Wasserkörpers (Frühjahr: oxidierend, Sommer: reduzierend) nicht unmittelbar mitvollzog. Soweit die Daten einen jahreszeitlichen Vergleich zuließen war ein gewisser zeitlicher Versatz in der Redoxentwicklung von Wasserkörper und Sediment zu vermuten. So wurden in den RS-111-Sedimenten im August 96 die höheren Eh-Werte gemessen als im Mai 96. Insbesondere Fe und S erreichten im RS-111 und RS-107 ungewöhnlich hohe Werte. Auch die Bindungsformen der Elemente wurden offenbar stark vom Redoxmilieu beeinflusst (vgl. Becker et al., Kap. I.2.1.5, dieser Band). In den Sedimenten von RS-111 stand einer Vormacht der oxidischen Bindungsform im August 95 ein verstärktes Auftreten der sulfidischen Bindungsform im Mai 96 gegenüber, wie sich am deutlichsten am Beispiel der Elemente Cr und Ni zeigen ließ. Im RS-B blieb das oxidierende Milieu vom August 95 dagegen auch im Mai 96 weitgehend intakt. Es waren nur geringe Verschiebungen von der oxidischen zur sulfidischen Bindungsform festzustellen (Becker et al., dieser Band).

Die beiden detaillierter untersuchten Restseen der Niederlausitz (RS-111 und RS-B) unterschieden sich deutlich sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Milieus (Fe-Konzentrationen, pH und Eh) als auch in der Korngrößenzusammensetzung ihrer Sedimente. Die Schwermetallbelastung der Seesedimente war insgesamt gering. Nur Eisen war durch die Pyrit- und Markasitverwitterung im Umfeld der Seen in den Seesedimenten stark angereichert. In beiden Seen war keine eindeutige Aussage über Elementkorrelationen zu den Korngrößenfraktionen Schluff und Ton möglich. Während sich in der Festphase des RS-111 Ca und Al gegenläufig zum Fe verhielten, waren im RS-B Ca und Fe positiv miteinander korreliert. Al wies hier signifikant positive Korrelationen mit typischen Tonmineralelementen und Schwermetallen auf, wobei die Tonminerale des RS-B überwiegend aus Illit und Montmorillonit bestanden (RS-111 vornehmlich aus Kaolinit). Während beim RS-111 zahlreiche und eindeutig interpretierbare Zusammenhänge der Porenwasserkonzentrationen festzustellen waren (Eh und pH), waren beim RS-B nur wenige Korrelationen signifikant. Ursache hierfür war der sehr uneinheitliche Sedimentaufbau in RS-B mit höheren Sandgehalten zur Tiefe, wodurch im Gegensatz zum RS-111 keine reguläre Abfolge der Steuergrößen Eh und pH gegeben war. Bei einer Einteilung des Profils in zwei getrennte Tiefenabschnitte ließen sich jedoch die beschriebenen Inter-elementbezüge erkennen.

## Literatur

- Becker A (1997). Elementverteilung und Bindungsformanalyse ausgewählter Elemente in Sedimenten von Bergbaurestseen im Braunkohlerevier der Niederlausitz, Brandenburg. Diplomarbeit, Inst. f. Geowis., TU Braunschweig, 121 S.
- Becker A, Friese K, Zachmann DW (2000). Metallgehalte und Metallbindungsformen in Sedimenten von Bergbaurestseen der Niederlausitz; dieser Band.
- Friese K, Herzprung P, Packroff G (2000). Chemische Zusammensetzung der Wasserkörper von Restloch 111 und anderer Restseen des Lausitzer Braunkohlenreviers; dieser Band.
- 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 Soil Poll.* 108, 231-247.
- Hakanson L, Jansson M. 1983. *Principles of Lake Sedimentology*. 316 pp., Springer-Verlag, Berlin.
- Herzprung P, Friese K (2000). Vertikale und jahreszeitliche Verteilung von Eisen(III) und Eisen(II) in pyritversauerten Tagebaurestseen; dieser Band.
- Lerman A, Imboden DM, Gat JR 1995. *Physics and chemistry of lakes*. 2<sup>nd</sup> ed., 334 p., Springer Verlag.
- Morgenstern P, Friese K, Wendt-Potthoff K (2000). Methodische Untersuchungen zur Sedimentanalytik von Bergbaurestseen mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF); dieser Band.
- Schaller T, Moor HC, Wehrli B 1997a. Reconstructing the iron cycle from the horizontal distribution of metals in the sediment of Baldeggersee. *Aquat. Sci.*, 59: 326-344.
- Schaller T, Moor HC, Wehrli B 1997b. Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee. *Aquat. Sci.*, 59: 345-361.
- Wendt-Potthoff K., Meier J. (2000). Mikrobiologie von Tagebaurestseen in der Lausitz; dieser Band.



### **I.1.2.5 Metallgehalte und Metallbindungsformen in Sedimenten von Bergbaurestseen der Niederlausitz**

Andreas Becker, Kurt Friese, Dieter W. Zachmann

#### **Einleitung**

Die Landschaften der Niederlausitz (Brandenburg) sind stark geprägt durch mehr als 50 Jahre industriellen Braunkohlebergbaus. Während dieser Zeit wurden in diesem Gebiet zahlreiche Tagebaue angelegt, ausgebeutet und schließlich wieder aufgegeben. Die DDR deckte ihren Energiebedarf zu 90 % aus den Förderungen des Lausitzer sowie des Mitteldeutschen Braunkohlereviers. Für umweltschonende Konzepte für den Abbau und die anschließende Rekultivierung der Tagebaue blieb dabei wenig Raum. Viele der ausgebeuteten Gruben blieben ganz oder teilweise unverfüllt. Die so entstandenen Relikte früherer Tagebaue werden als Restlöcher (RL) bezeichnet. Aus den meisten dieser Restlöcher bildeten sich nach Einstellung der bergbaulichen Wasserhaltung durch den Anstieg des Grundwassers Seen unterschiedlichster Größe und Form, sogenannten Bergbaurestseen (Schultze et al. 1999).

Die Braunkohlen sowie deren Nebengesteine enthalten diagenetisch entstandene Eisensulfide (Pyrit/Markasit). Beim Verkippen des Abraums werden diese Minerale z.T. dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Dies führt zur Oxidation und zur Verwitterung. Die Verwitterungsprodukte gelangen mit dem aufsteigenden Grundwasser bzw. mit meteorischen Wässern in Form von Schwefelsäure in die Restseen. Durch den Mangel an neutralisierendem Substrat (z.B. Karbonate) sowohl in den Kippen als auch in den Restseesedimenten bleibt dieser Säureeintrag weitgehend ungepuffert. Daher sind mehr als 100 Seen im Lausitzer Braunkohlerevier mehr oder weniger stark versauert (Pietsch 1979). In den meisten Gewässern werden pH-Werte unter 3 gemessen. Darüber hinaus zeichnen sich die Seewässer größtenteils durch sehr hohe Eisen- und Sulfatgehalte aus. Diese Umstände schließen eine sinnvolle Nutzung der Seen (Badeseen, Fischzucht, Wasserrückhaltung, etc.) weitestgehend aus. Verschiedene Forschungsarbeiten befassen sich zur Zeit mit der chemischen und ökologischen Charakterisierung der Restseen, mit dem Ziel, mittelfristig Sanierungskonzepte erarbeiten zu können (Klapper & Schultze 1995, 1996; Klapper et al. 1998; Schultze & Geller 1996; Friese et al. 1998 a, b; Geller et al. 1998 a,b, 1999; Herzprung et al. 1998). Im Rahmen des Projektes "Erarbeitung von Leitbildern und Handlungskonzepten für die verantwortliche Gestaltung und nachhaltige Entwicklung ihrer naturnahen Bereiche (LENAB), Teilprojekt 3: Limnologie und Gewässerchemie geogen-schwefelsaurer



Bergbaurestseen und Fließgewässer im Lausitzer Braunkohlerevier" untersuchte die Sektion Gewässerforschung des UFZ auch die chemische Zusammensetzung von Sedimenten aus Bergbaurestseen (s. Friese et al, dieser Band). In diesem Zusammenhang wurde die vorliegende Studie im Rahmen einer Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der TU Braunschweig durchgeführt.

Bei der Beurteilung eines Sees ist nicht nur der Chemismus des Wasserkörpers von Bedeutung. Auch die chemische Zusammensetzung der Seesedimente ist wichtig. Der Seeboden stellt eine wichtige Grenzfläche im Seesystem dar. Zwischen Wasserkörper und Sediment finden vielfältige Wechselwirkungen in Form von Lösungs- und Fällungsprozessen statt, wobei in beiden Richtungen ein ständiger Stoffumsatz erfolgt. Das Sediment kann sowohl Senke als auch Quelle für umweltrelevante Stoffe, wie z.B. die hier untersuchten Metalle, darstellen. Die Kenntnis über die Verteilungsmuster der im Sediment festgelegten Elemente ist daher von großer Bedeutung zur Erstellung von Prognosen bei der Änderung von Randeinflüssen. Die alleinige Betrachtung der Gesamtgehalte ist jedoch nur bedingt für eine ökotoxikologische Beurteilung des Gewässers geeignet. In diesem Zusammenhang ist es besonders hilfreich, zusätzlich Informationen über die Bindungsformen und -stärken bzw. über den Grad der Mobilität der zu untersuchenden Elemente zu gewinnen.

In der vorliegenden Studie wurde anhand von Sedimentkernen aus zwei Seen die vertikale Verteilung von Metallen sowie deren Bindungsformen in den Seesedimenten ermittelt. Die ermittelten Parameter wurden bezüglich der Unterschiede zwischen den beiden Seen sowie deren jahreszeitlicher Dynamik verglichen. Als Untersuchungsobjekte wurden ein durch Schwefelsäureeintrag versauerter See (RL-111) sowie ein pH-neutraler See (RL-B) ausgewählt (siehe Abb. 1). RL-111 befindet sich am nördlichen Rand des ehemaligen Tagebaus Plessa. Der See ist in einem ausgedehnten Waldareal (Birken, Kiefern) gelegen. Die Längsausdehnung des Sees beträgt ca. 900 m und erstreckt sich in NNE/SSW-Richtung. Er gliedert sich in drei Teilbecken, die durch Einschnürungen gegeneinander abgegrenzt werden. Die einzelnen Teilbecken sind jeweils 120 bis 140 m breit. Das südliche Teilbecken hat eine Länge von ca. 250 m, das mittlere Teilbecken von ca. 220 m und das nördliche Teilbecken von ca. 400 m. Der Punkt der maximalen Wassertiefe von 10,2 m befindet sich im mittleren Teilbecken. Im nördlichen und südlichen Teilbecken werden Tiefen von ca. 7 m erreicht (Büttner et al. 1998). Der pH-Wert in der Wassersäule liegt zwischen 2,4 und 3 (saisonal schwankend). Mit einem Sedimentlot wurde eine Seesedimentbedeckung von ca. 90 cm Mächtigkeit ermittelt. Das östliche Ufer des nördlichen Teilbeckens sowie das südliche und das westliche Ufer des südlichen Teilbeckens sind von unbefestigten, z.T.



setzungsfließgefährdeten Kippenböschungen gesäumt. In diesen Bereichen ist ein verstärkter detritischer Einfluß zu erwarten. Im Hang oberhalb des Ostufers des mittleren Teilbeckens sind zahlreiche Abrißmarken zu beobachten. Lediglich Nord- und Westufer des nördlichen Teilbeckens sind flach. Am Westufer des Südbeckens ist ein Sickerwasserzutritt festzustellen.

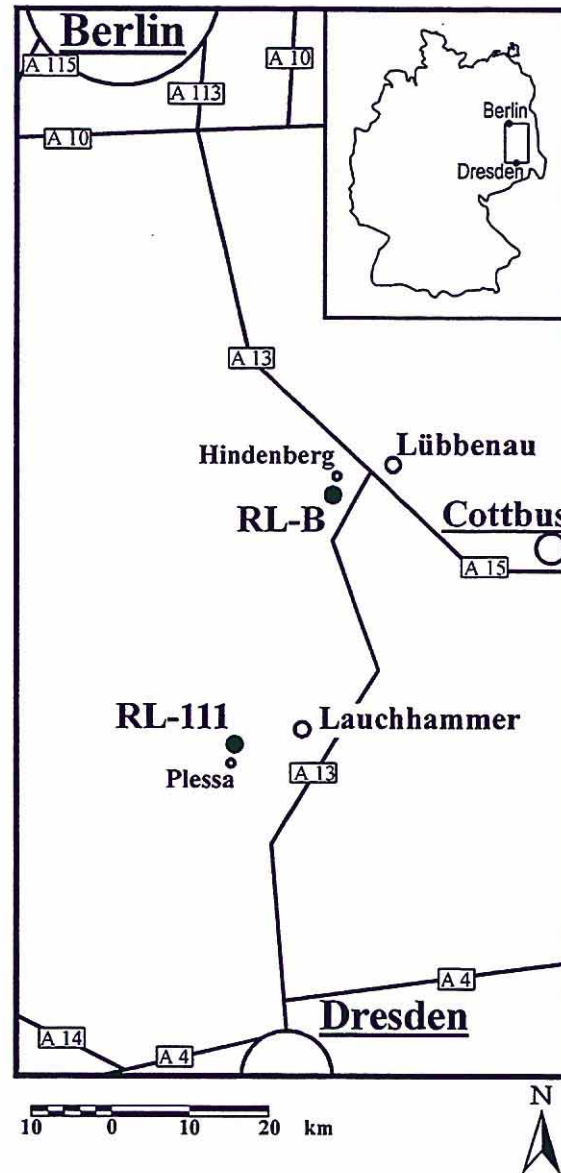


Abb. 1: Lage der untersuchten Seen im Lausitzer Braunkohlenrevier

RL-B, auch als Stöbritzer See bezeichnet, liegt am Nordostrand des ehemaligen Tagebaus Schlabendorf-Nord in einem weitgehend durch landwirtschaftliche Nutzung geprägten Gebiet. Direkt um den See herum befindet sich ein durch Gräser und Gebüsch geprägter Gürtel. Der See hat eine elliptische Form mit einer Ausdehnung von ca. 200 m in E/W-Richtung und ca. 100 m in N/S-Richtung. Die maximale Wassertiefe beträgt ca. 10,5 m. Der pH in der Wassersäule liegt bei Werten um 8. Mittels Sedimentlot wurde auch hier eine

Gesamtmächtigkeit des Seesedimentes von ca. 90 cm ermittelt. Ein Zu- oder Abfluß existiert nicht.

### **Material und Methoden**

Die Sedimente beider Seen wurden im Sommer 95 und im Frühjahr 96 beprobt. Dazu wurde jeweils am Ort der größten Wassertiefe mit einem Sediment-Corer ein Kern gezogen und anschließend horizontal in 0,5 bis 5 cm mächtige Segmente zerteilt. Die einzelnen Kerne werden wie folgt benannt:

- im August 95 im RL-111 gewonnener Kern (Kerlänge: 31 cm) : 8.95/111
- im Mai 96 im RL-111 gewonnener Kern (Kerlänge: 33 cm) : 5.96/111
- im August 95 im RL-B gewonnener Kern (Kerlänge: 11,5 cm) : 8.95/B
- im Mai 96 im RL-B gewonnener Kern (Kerlänge: 24 cm) : 5.96/B

Teilproben des Materials wurden gefrier- bzw. luftgetrocknet. Die Gehalte an Al, Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn wurden nach Königswasseraufschluß mittels ICP-OES ermittelt. Zur Erfassung der Speziation dieser Metalle wurde ein sechs-schrittiges sequentielles Extraktionsschema (modifiziert nach Tessier et al., 1979; Föstner & Calmano, 1982) angewendet:

#### Schritt I - adsorptive Phase / austauschbare Kationen:

1 g trockene Probe, bzw. die 1 g Trockenmasse entsprechende Menge feuchter Probe, wurde in Zentrifugengläser eingewogen, mit 20 ml 1 m Ammoniumacetatlösung (auf pH 7 eingestellt) versetzt und 2 h überkopf geschüttelt. Anschließend wurde 10 min bei ca. 3500 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und wenn nötig filtriert (0,45 µm Zellulose-Nitrat-Filter).

#### Schritt II - karbonatische Phase:

Zum Rückstand von Schritt I wurden 20 ml 1 m Natriumacetatlösung (auf pH 5 eingestellt) gegeben. Der Ansatz wurde 5 h überkopf geschüttelt. Danach wurde wie bei Schritt I zentrifugiert, dekantiert und gegebenenfalls filtriert.

#### Schritt III: leicht reduzierbare Phase (amorphe Mn-(Fe-, Al-)Oxide/Hydroxide):



Der Rückstand von Schritt II wurde mit 100 ml 0,1 m Hydroxylammoniumchlorid (auf pH 2 eingestellt) aufgenommen und 12 h überkopf geschüttelt. Danach wurde wiederum zentrifugiert, dekantiert und wenn nötig filtriert, wie bei Schritt I beschrieben.

Schritt IV - weniger leicht reduzierbare Phase (kristalline Fe-(Al-, Mn-)Oxide/Hydroxide):

Der Rückstand aus Schritt III wurde mit 100 ml einer (auf pH 3 eingestellten) 1+1-Mischung aus 0,2 m Ammoniumoxalat Monohydrat-Lösung und 0,2 m Oxalsäure Dihydrat-Lösung versetzt und 24 h überkopf geschüttelt. Wie bei Schritt I wurde wieder zentrifugiert, dekantiert und gegebenenfalls filtriert.

Schritt V - organische und sulfidische Phase (oxidierbare Phase):

Der Rückstand aus Schritt IV wurde mit ca. 30 ml Wasserstoffperoxid (30 %ig) aufgenommen und mehrere Stunden auf einer Heizplatte bei ca. 80 °C erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand mit 100 ml 1 m Ammoniumacetatlösung (pH 7) versetzt und 12 h überkopf geschüttelt. Danach wurde erneut wie bei Schritt I zentrifugiert, dekantiert und wenn nötig filtriert.

Schritt VI - residuale Phase:

Der Rückstand von Schritt V wurde mit Königswasser aufgeschlossen.

Die Gehalte in den einzelnen Eluaten sowie in den Aufschlüssen von Schritt VI wurden mittels ICP-OES bestimmt.

### **Ergebnisse**

Die Schwermetallgehalte sind insgesamt gering. Lediglich Fe und Al zeigen mit Werten bis in den %-Bereich höhere Gehalte. Da die Elementkonzentrationen stark mit der Tiefe variieren, ist ein Vergleich nur in dem Tiefenbereich sinnvoll, der von allen Kernen erfaßt wird. Tab. 1 zeigt daher Mittelwerte für die obersten 10 cm der einzelnen Kerne.

Allgemein bewegen sich die Gehalte in allen vier Kernen in ähnlichen Größenordnungen. Gravierende Unterschiede zwischen den beiden Seen weisen lediglich Mn, Co und Cu (in RL-B stärker vertreten) sowie Zn (in RL-111 stärker vertreten) auf. Die saisonalen Schwankungen in den Sedimenten von RL-B sind gering. Lediglich für Al, Cr und Pb (im Sommer 95 stärker vertreten als im Frühjahr 96) sowie Mn (im Frühjahr 96 stärker vertreten als im Sommer 95) sind nennenswerte Unterschiede zu verzeichnen. Für Al und Pb ist der gleiche Trend auch

beim RL-111 zu beobachten. Mn ist hier jedoch im Sommer 95 stärker vertreten als im Frühjahr 96).

Tab. 1: Gehalte in den oberen Kernbereichen [mg/kg]

	8.95/111	5.96/111	8.95/B	5.96/B
Al	23499	15393	27553	10563
Fe	38877	30027	38432	34685
Mn	105	39,4	389	466
Co	8,62	9,44	17,5	16,3
Cr	28,1	30,0	40,5	26,2
Cu	10,2	13,6	18,8	18,1
Ni	34,9	38,4	40,8	35,3
Pb	401	205	296	172
Zn	208	215	94,0	94,3

Eine Vergrößerung des Korns in Teufen um 20 cm verbunden mit einer verstärkten Präsenz von Quarz sorgt in den drei längeren Kernen für ein Absinken der Metallgehalte in diesem Teufenbereich. Im kürzeren Kern 8.95/B ist dieser Teufenbereich nicht repräsentiert. Ein genereller Rückgang der Gehalte zur Kernbasis hin sowie der Befund von Kern 5.96/B lassen jedoch einen ähnlichen Trend vermuten. Im einzelnen stellen sich die Zonen geringer Gehalte wie folgt dar:

- Kern 8.95/111 : 14 cm - Kernende; besonders 17 - 22 cm; Minimum um 20 cm
- Kern 5.96/111 : 9 - 22 cm; besonders 10 - 18 cm; Minimum bei 18 cm
- Kern 8.95/B : unbekannt, da Kern nur ca. 10 cm lang; jedoch: Abnahme der Gehalte nahe der Kernbasis
- Kern 5.96/B : 14 cm - Kernende; besonders 17 - 21 cm; Minimum um 20 cm

In den feinkörnigeren Bereichen unterhalb der Sandlage ist ein sehr differenziertes Bild der Elementverteilungen zu beobachten. Während beispielsweise die Cr-Gehalte in den unteren Kernbereichen in ähnlichen Größenordnungen angesiedelt sind wie in den oberen 10 cm ist bei Al, Ni und Zn lediglich ein geringer Anstieg der Werte unterhalb der Sandlage zu verzeichnen. Die übrigen Elemente zeigen je nach Lokation und Jahreszeit ein variierendes Bild.



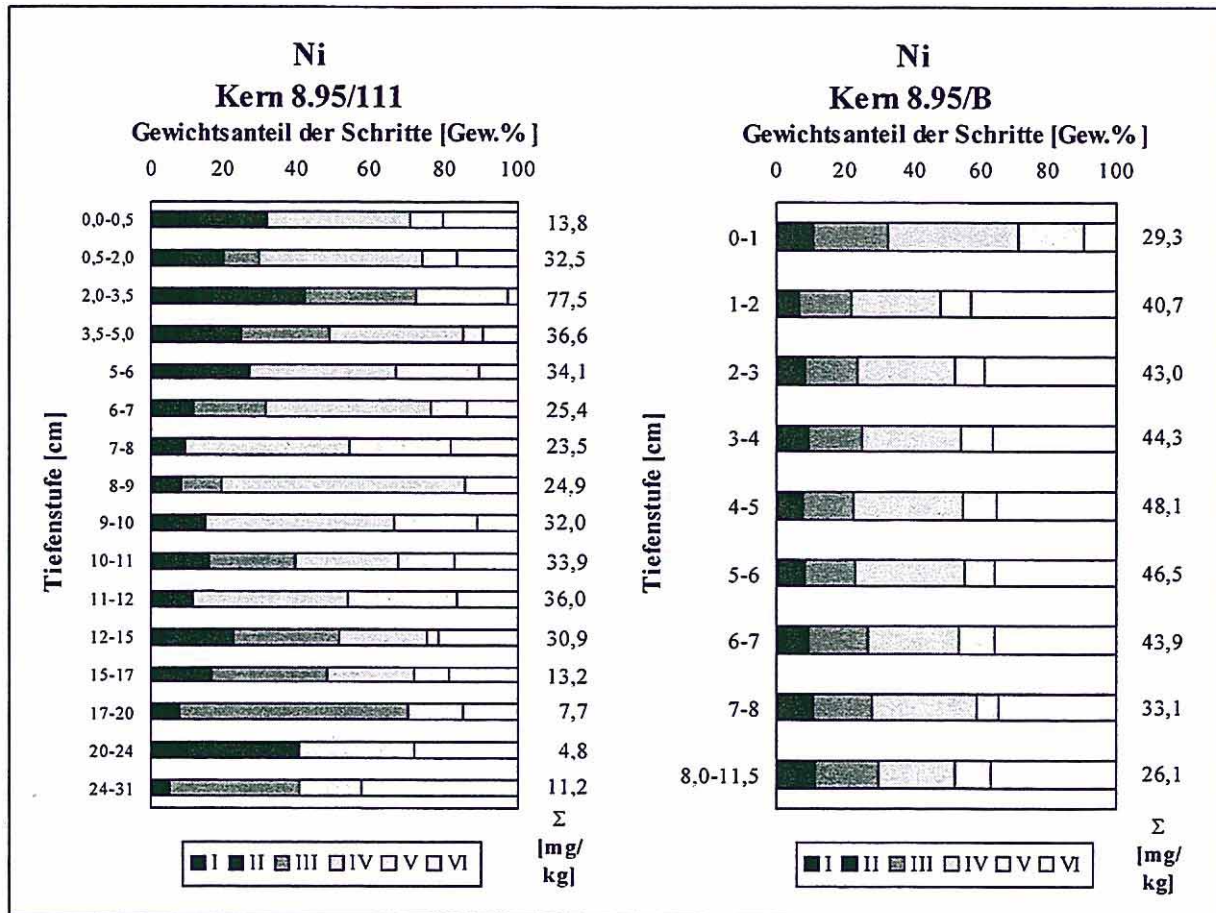


Abb. 2: Bindungsforminventar von Ni in Kern 8.95/111 und Kern 8.95/B  
 I: ádsorptiv, II: karbonatisch, III: leicht reduzierbar, IV: weniger leicht reduzierbar, V: sulfidisch/organisch, VI: residual

Ein Vergleich der Bindungsformen zeigt, daß deren Tiefenverlauf bei RL-111 stärker kleinräumigen Variationen unterworfen ist als bei RL-B (siehe Abb. 2). Während in den Sedimenten von RL-B das Bindungsforminventar oberhalb der Sandlage über die gesamte Kernlänge weitgehend konstant ist und nur in den Proportionen der einzelnen Bindungsformen leicht variiert, ist beim RL-111 häufig ein vereinzelt Auftreten oder auch ein vereinzelt Fehlen von Bindungsformen in einzelnen Tiefenstufen zu beobachten. Auch die Bindungsformen die ständig präsent sind schwanken in ihren Proportionen mit der Teufe stärker als beim RL-B. Diese Variationen sind insgesamt beim 8.95/111-Kern stärker ausgeprägt als beim 5.96/111-Kern. Dagegen weist der 5.96/B-Kern etwas stärkere Schwankungen auf als der 8.95/B-Kern. Als Ursache für das "chaotischere" Bild des Bindungsformspektrums in RL-111 werden Sedimentumlagerungen angenommen. Aufgrund der schmalen, langgestreckten Form von RL-111 und den steilen, z.T. instabilen Uferböschungen reagiert das System hier empfindlicher auf Sedimentschüttungen von den Ufern als bei RL-B.

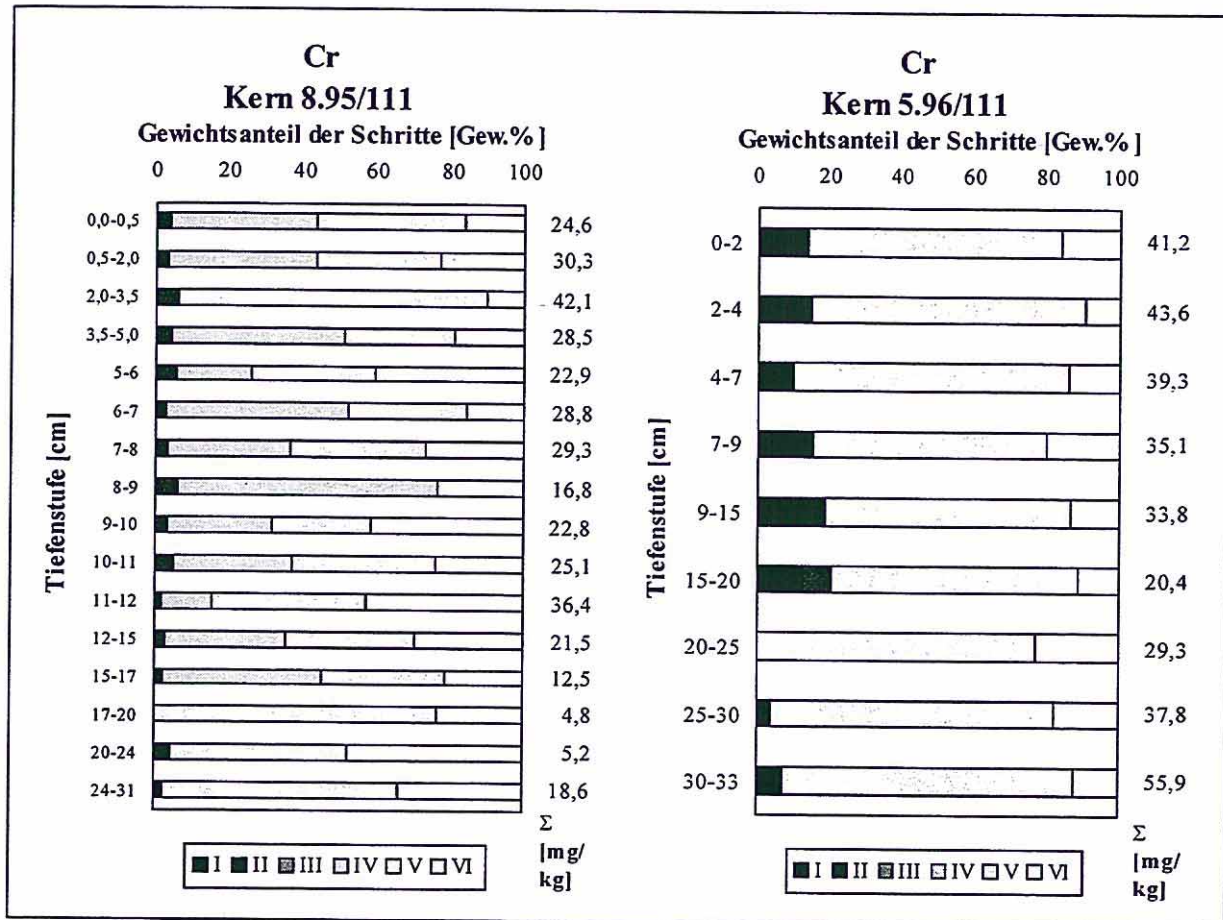


Abb. 3: Bindungsforminventar von Cr in Kern 8.95/111 und Kern 5.96/111  
 I: adsorptiv, II: karbonatisch, III: leicht reduzierbar, IV: weniger leicht reduzierbar, V: sulfidisch/organisch, VI: residual

Im Tiefenbereich des detritischen Horizontes ist für die meisten Elemente eine verstärkte Präsenz der residualen Phase zu beobachten. Bei einigen Elementen tritt auch die sulfidisch-organische Phase verstärkt in Erscheinung. Für einen Vergleich des Bindungsforminventars der verschiedenen Kerne werden wiederum Mittelwerte aus den obersten 10 cm betrachtet.

Tab. 2 zeigt eine Übersicht über die Proportionen der verschiedenen Bindungsformen in den einzelnen Kernen. Im August 95 sind Phase IV und Phase VI in beiden Seen vorherrschend wobei in RL-111 die Phase IV und in RL-B die Phase VI dominiert. Untergeordnet sind daneben bei RL-111 Phase V und bei RL-B Phase III von Bedeutung. Hier machen sich die höheren Mn-Gehalte in RL-B in Form von amorphen Mn-Oxiden/Hydroxiden als Schwermetallträger bemerkbar. Bei den Kernen vom Mai 96 sind dagegen signifikante Unterschiede im Bindungsforminventar der beiden Seen zu beobachten. Während das Bild in RL-B im wesentlichen dem im August 95 entspricht (lediglich eine geringe Schwächung von Phase IV zugunsten von III und VI ist zu beobachten), tritt in RL-111 bei den meisten Elementen eine Verschiebung der Bindungsformen von Phase IV nach Phase V auf (siehe



Abb. 3). Ein kleiner Teil der durch die Zersetzung der Oxide und Hydroxide (Phase IV) freiwerdender Schwermetallmengen wird adsorptiv gebunden und findet sich in Phase I wieder.

**Tab. 2: Bindungsforminventar in den oberen Kernbereichen**

Kern 8.95/111						Kern 8.95/B					
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Al		.	...		...				.		.....
Fe		.	.....		.			.	.....		.....
Mn	...	.		.	..	.	..	..	.		.
Co		.	.....	..	.		.	..	...		..
Cr			...	...	..				..	.	.....
Cu			.....	..	..				.....		..
Ni		.	...	.	.			.	..	.	...
Pb			.....		.				...		.....
Zn		.	..	..	.			.	..		.....

Kern 5.96/111						Kern 5.96/B					
I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
Al			.....		..				.		.....
Fe		.	.....		.			..	.....		..
Mn	..	.		.	...		...	..	.		.
Co	..			.....				...	.		.....
Cr	.			.....						...	.....
Cu	..			.....					.....		.....
Ni	.		..	...	.			.	..	..	...
Pb	.		...	...	.			.	..		.....
Zn	.	.	..	..	.			.	..		.....

" ": <10%, ".": 10-20%, ". .": 20-30%, ". . .": 30-40%, ". . . .": 40-50%, ". . . . .": >50%; I: adsorptiv, II: karbonatisch, III: leicht reduzierbar, IV: weniger leicht reduzierbar, V: sulfidisch/organisch, VI: residual

Das beobachtete Muster mit einer Vorherrschaft von Oxiden und Hydroxiden im Hochsommer und Sulfiden und organischen Phasen im Frühjahr überrascht, da der normale Jahreszyklus eines dimiktische Sees mit Zirkulation des Wasserkörpers und damit Belüftung des Seebodens sowie Stagnation im Hochsommer und damit Sauerstoffzehrung am Seeboden das Gegenteil erwarten läßt. Offenbar vollzieht das Sediment den Zyklus des Wasserkörpers nicht unmittelbar nach. Möglicherweise reagiert der Sedimentkörper träge auf die Änderungen im Redoxregime, so daß die Verschiebungen im Bindungsformspektrum dem Jahreszyklus des Wasserkörpers mit einer gewissen Verzögerung folgen. Al, Fe und Zn vollziehen den Wechsel von Phase IV nach V nicht mit. Es handelt es sich hier offenbar um sehr stabile Bindungsformen, die nur langsam auf Eh-Änderungen reagieren. Mn weist in allen Kernen ein völlig eigenständiges Bindungsformspektrum auf. Es ist im wesentlichen in den Phasen I bis III zu finden (z.T. auch in der residualen Phase). Während es in Phase III zu erwarten ist (amorphe Mn-Oxide/Hydroxide), ist die verstärkte Präsenz in den ersten beiden

Phasen unklar. Eventuell handelt es sich um Artefakte durch verfrühtes Anlösen der Mn-Hydroxide.

Angesichts der lateralen und horizontalen Inhomogenitäten der Sedimente und der saisonalen Änderungen, denen sie unterliegen sind weitere Untersuchungen dieser Art erforderlich um die räumlichen und zeitliche Variationen des Bindungsforminventars erfassen zu können.

### **Zusammenfassung**

An zwei Restlöchern im Braunkohlebergbaurevier Niederlausitz in Brandenburg wurden tiefenorientiert Seesedimentproben genommen und auf Gehalte sowie Bindungsformen von Al, Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn untersucht. Zur Bestimmung der Speziation wurde ein sequentielles Extraktionsschema angewendet. Einer der Seen (RL-111) ist durch Schwefelsäureeintrag aus der Pyritoxidation stark versauert, der andere ist pH-neutral. Es sind hohe Fe- und Al-Gehalte zu verzeichnen. Die übrigen Metallgehalte sind gering. Die Konzentrationen sind stark teufenabhängig. Überlagernd sind Korngößeneffekte zu beobachten. Neben dem Vergleich der Speziationen in den beiden geochemischen Milieus (sauer / neutral) wurde durch Probennahmen im Spätsommer 95 und im Frühjahr 96 auch versucht, eine jahreszeitliche Dynamik im Bindungsforminventar zu erfassen. Es zeigt sich, daß das Sediment den typischen Jahreszyklus des Wasserkörpers dimiktischer Seen nicht oder nur verzögert mitvollzieht. Während beim sauren RL-111 für einige Elemente eine Verlagerung der Bindungsformen von oxidisch-/hydroxidischen Phasen im Sommer hin zu reduzierten Phasen im Frühjahr zu beobachten ist, sind im neutralen RL-B die saisonalen Schwankungen gering. Sowohl im Sommer als auch im Frühjahr sind Oxide/Hydroxide und die residuale Phase vorherrschend.

### **Danksagung**

Die vorgestellten Ergebnisse wurden dank der finanziellen Unterstützung durch die LMBV und das BMBF ermöglicht (Fkz. 0339684).

### **Literatur**

- Becker, A. (1997): Elementverteilung und Bindungsformanalyse ausgewählter Elemente in Sedimenten von Bergbaurestseen im Braunkohlerevier der Niederlausitz, Brandenburg. Diplomarbeit, Inst. f. Geowis., TU Braunschweig, 121 S..
- Büttner O., Becker A., Kellner S., Kuehn B., Wendt-Potthoff K., Zachmann D.W. & Friese K. (1998) Geostatistical analysis of surface sediments in an acidic mining lake. Water, Air and Soil Pollution 108 (3-4) 231-247.



- Förstner, U. & Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlamm. - *Vom Wasser* 59: 83-92.
- Friese K., Hupfer M. & Schultze M. (1998 a) Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the lusatian lignite district. In: *Acid Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation* (eds. W. Geller, H. Klapper & W. Salomons) pp. 25-46. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Friese K., Wendt-Potthoff K., Zachmann D. W., Fauville A., Mayer B. & Veizer J. (1998) Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water Air Soil Poll.* 108, 231-247.
- Geller W., Friese K., Schimmele M., Schultze M., Wendt-Potthoff K. & Wölfl S. (1999) Geogene Versauerung der Tagebaurestgewässer. In: *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Band III: Aquatische Ökosysteme* (eds. R. Guderian & G. Gunkel) pp. 352-380. Springer Verlag, Berlin.
- Geller W., Klapper H. & Salomons W. (1998 a) *Acidic mining lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Geller W., Klapper H. & Schultze M. (1998 b). Natural and anthropogenic sulfuric acidification of lakes. In: *Acid Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation* (eds. W. Geller, H. Klapper & W. Salomons) pp. 3-14. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Herzsprung P., Friese K., Winkler M., Packroff G., Wendt-Potthoff K. & Schimmele M. (1998). Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, 253-262.
- Klapper H., Friese K., Scharf B., Schimmele M. & Schultze M. (1998) Ways of controlling acid by ecotechnology. In *Acid Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation* (eds. W. Geller, H. Klapper & W. Salomons) pp. 401–416. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Klapper H. & Schultze M. (1995) Geogenically acidified mining lakes - living conditions and possibilities of restoration. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* 80, 639-653.
- Klapper H. & Schultze M. (1996) Abatement of acidification in mining lakes in Germany. *Lake and Reservoir Management* 2, 7-16.
- Pietsch W (1979): Zur hydrochemischen Situation der Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlen-Reviers, *Arch. Naturschutz u. Landschaftsforsch.* 19, 97-115.
- Schultze M, Friese K, Frömmichen R, Geller W, Klapper H & Wendt-Potthoff K (1999): Bergbaurestseen – schon bei der Entstehung ein Sanierungsfall.- *GAIA* 1: 32-43.
- Schultze M. & Geller W. (1996) The Acid Lakes of Lignite Mining District of the former German Democratic Republic. In: *Geochemical Approaches to Environmental Engineering of Metals*. (ed. R. Reuther) pp. 89-105. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Tessier, A. & Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): Sequential Extraktion Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. - *Analytical Chemistry*, Vol. 51, No. 7: 844-851.



### I.1.2.6 Datierung der Sedimente von Tagebaurestlöchern mit $^{137}\text{Cs}$ und $^{210}\text{Pb}$

Hanns-Christian Treutler, Klaus Freyer, Kurt Friese

#### Einleitung

In den letzten zwei Jahrzehnten sind die Untersuchungen an rezenten Sedimenten enorm angewachsen. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Verständnis für gegenwärtige und zukünftige Umweltprobleme wesentlich von der Kenntnis ihrer Ursachen in der jüngsten Vergangenheit abhängt. (Oldfield et al., 1980; Kansanen & Jaakola, 1985; Walling & He, 1993). Folglich konzentriert sich die Forschung zunehmend auf Umweltzusammenhänge, die ein zeitlich gut aufgelöstes Protokoll der Umweltveränderungen darstellen. Sedimente sind - gleichgültig, ob Sedimentations- oder Erosionsraten, Oberflächenversauerung, Spurenmetall- oder Radioaktivitätskontaminationen im Mittelpunkt des Interesses stehen - eine chronologische Darstellung der Geschichte von Umwelteinflüssen und -abläufen. Untersuchungen an rezenten Sedimenten basieren im allgemeinen auf kurzlebigen natürlichen und künstlichen Radionuklid-Chronologien. Zunehmend wird für eine Datierung von Sedimenten im Zeitraum der letzten bis zu 100 Jahren die  $^{210}\text{Pb}$ -Methode eingesetzt.

Die Anwendung der radiometrischen Methoden für die Sediment-Geochronologie hat bedeutende Erfolge gebracht (Livingston & Cambray, 1978; Klös & Schoch, 1993; Appleby, et al., 1997; Schell et al., 1997). Edgington et al (1991) nutzten das anthropogene Radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  und das natürlich vorkommende  $^{210}\text{Pb}$  für die Abschätzung der Sedimentationsraten im Baikalsee. Dabei wurden auch Informationen zum Zeitablauf paleolimnologischer Ereignisse, zur Existenz verschiedener Ablagerungszonen im See und zur Entwicklung eines Massengleichgewichtsmodells für Sedimente und Kontaminanten gewonnen.

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit der Untersuchung von Sedimentationsprozessen in gefluteten Tagebaurestlöchern der Lausitz unter Nutzung der  $^{210}\text{Pb}$ -Datierungstechnik (Ivanovitch & Harmon, 1992). Daneben wurde auch das anthropogene Radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  für die Sedimentdatierung genutzt.  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivitäten auf der Erdoberfläche, in der Atmosphäre und in der Hydrosphäre wurden überwiegend von den Kernwaffentests und, in Regionen Europas und Asiens, von dem Kernreaktorunfall in Chernobyl im April 1986 verursacht.



## Material und Methoden

An verschiedenen Stellen in drei gefluteten Tagebaurestseen (Friese et al. 1998a) wurden mit einem modifizierten Kajak-Schwerkraftkernbohrer Sedimentkerne entnommen. Die oberen 15 bis 40 cm Sediment und ungefähr 10 bis 30 cm darüber stehendes Wasser wurden in Polykarbonatrohre (50 cm lang, 9 cm Durchmesser) überführt. Die Sedimentproben wurden in Abschnitte von im oberen Teil des Sedimentkerns 1 cm, im tieferen Teil 3 cm Dicke geteilt. Innerhalb von drei Tagen wurden diese Proben in Polyethylengefäßen ins Labor transportiert und bei 40°C getrocknet.

Dieses Probenmaterial wurde in zylindrische kalibrierte Meßgefäße mit einem Volumen von 32 cm<sup>3</sup> eingewogen. Die Aktivitäten von <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb und <sup>137</sup>Cs jeder Sedimentprobe wurden gammaspektrometrisch bestimmt. Dabei kam ein High-purity-Germaniumdetektor mit 0,5 mm Berylliumfenster, gekoppelt mit einem 4096-Kanal-Analysatorsystem zum Einsatz, der einen  $\gamma$ -Energiebereich von 20 bis 1600 keV registriert. Die Energieauflösung liegt bei 570 eV im Bereich von 122 keV. Die passive Abschirmung des Detektors besteht von außen nach innen aus 105 mm Blei, 2 mm Kupfer und 4 mm Plexiglas. Der Detektor und die Meßgeometrie wurden mit zertifiziertem Referenzmaterial RGU-1 der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) und einer Kalibrierlösung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig kalibriert. Für die Auswertung der Gammaskpektren wurde die Software GammaW (Dr. Westmeier Gesellschaft für Kernspektrometrie mbH) verwendet. Für die Berechnung der Aktivitäten wurden die folgenden Gammaenergien benutzt:

<sup>226</sup>Ra: bestimmt aus den Tochternukliden

<sup>214</sup> Pb:	351,9 keV	(37,1 %)
	295,2 keV	(19,2 %)
<sup>214</sup> Bi:	609,3 keV	(46,1 %)
	1120,6 keV	(15,0 %)
<sup>210</sup> Pb:	46,5 keV	(4,1 %)
<sup>137</sup> Cs:	661,6 keV	(85,1 %)

Die Meßzeit betrug etwa 24 Stunden, die Masse der Meßproben lag zwischen 5 und 30 g.

## Ergebnisse

Wegen der geringen Probenmasse sind die Meßergebnisse mit einem relativ hohen Meßfehler von bis zu 50 % behaftet. Unter Berücksichtigung dieses Meßfehlers wurden die Tiefenverteilungen in den verschiedenen Sedimentkernen im Falle des <sup>137</sup>Cs mit polynomischer Regression und beim <sup>210</sup>Pb (unsupp.) mit logarithmischer Regression

ausgewertet. Die Aktivität des  $^{210}\text{Pb}$  (unsupp.) ergibt sich aus der Differenz zwischen der  $^{226}\text{Ra}$ -Aktivität und der Gesamt- $^{210}\text{Pb}$ -Aktivität. Diese Differenz repräsentiert den Anteil an  $^{210}\text{Pb}$ , der nicht als Folge des  $^{226}\text{Ra}$ -Zerfalls im Sedimentmaterial selbst entstanden ist.

Die  $^{137}\text{Cs}$ -Tiefenverteilung in Seesedimenten zeigt meist zwei Maxima. Das tiefere Maximum korreliert mit dem Abbruch der oberirdischen Kernwaffentests im Jahre 1963 und der höhere mit dem Zeitpunkt des Kernreaktorunfalls in Chernobyl im April 1986.

In der Literatur werden drei verschiedene Modelle für die  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung von Sedimenten beschrieben:

- Constant flux and constant sedimentation rate (CFCS)
- Constant flux (CF) und
- Constant initial concentration (CIC) (Krishnaswami & Lal, 1978).

Keines dieser Modelle ist allgemein anwendbar. Vielmehr muß, abhängig von der realen Tiefenverteilung des  $^{210}\text{Pb}$ , jeweils das zutreffende Modell ausgewählt werden.

#### *$^{210}\text{Pb}$ -Tiefenprofile in Sedimentkernen*

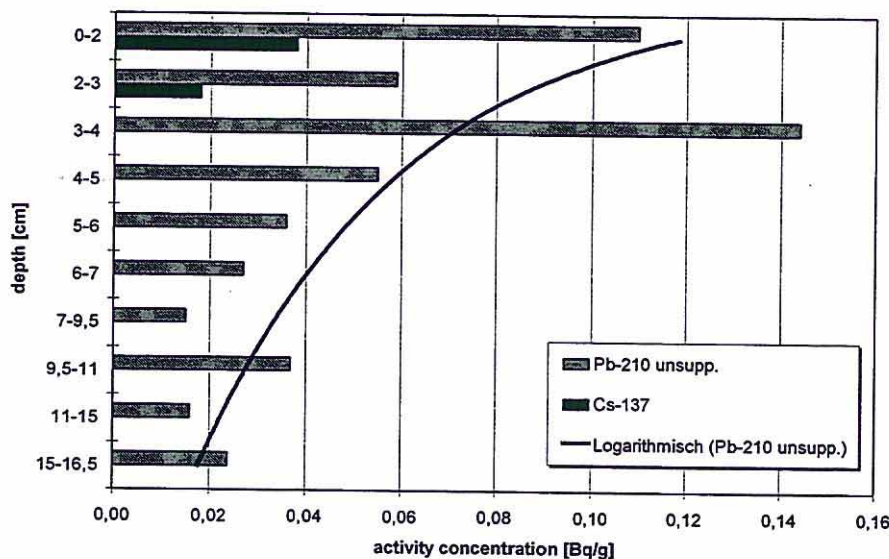


Abb. 1: Tiefenverteilung von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{210}\text{Pb}$  im Sedimentkern 4, RL B

Die  $^{210}\text{Pb}$ -Tiefenverteilung ist in allen untersuchten Sedimentkernen, außer Kern Nr. 4, praktisch homogen (Abbn. 2 bis 4). Im Sedimentkern Nr. 4 vom Tagebaurestsee RL-B (Abb. 1) zeigt die  $^{210}\text{Pb}$  (unsupp.)-Aktivitätskonzentration eine Abnahme in der Tiefe. In etwa 4 cm Tiefe ist sie, bezogen auf die Oberflächenaktivität, auf die Hälfte reduziert. Daraus folgt, daß die 4 cm tiefe Sedimentschicht ein Alter von ca. 22 Jahren hat (Halbwertszeit des  $^{210}\text{Pb}$ : 22,3 a). Daraus ergibt sich eine mittlere Sedimentationsrate von 0,2 cm/a. Unter



Berücksichtigung der geschätzten Dicke der Sedimentschicht in dem Restsee RL-B von 66 bis 68 cm wäre das Alter dieses Restsees 66 bis 68 Jahre. Das ist für diese Art von See offensichtlich zu hoch (vgl. Tab. 1). Die ermittelte Sedimentationsrate trifft nur auf die oberen etwa 5 cm zu, die nach Beendigung der Flutung des Restloches einer normalen Sedimentation mit chemischer und biologischer Ablagerung entsprechen. Das wird auch aus der mineralogischen Zusammensetzung dieses Sedimentes erkennbar. Es besteht in den oberen 5 cm aus reinem Sand (Becker 1997).

Tabelle 1: Morphometrische und allgemeine Daten der untersuchten Restseen. RL-W hat eine stabile Schichtung mit anoxischen Bedingungen und mikrobiellen Prozessen im Hypolimnion. Daraus resultiert ein nahezu neutraler pH-Wert im Hypolimnion und ein saurer pH-Wert im Epilimnion. Die morphometrischen Daten wurden bei Büttner et al. (1998) entnommen.  
nb: nicht bekannt

Restsee	RL-111	RL-B	RL-W
Ortslage	Koyne/Plessa	Schlabendorf-Nord	Döbern
Kern Nr.	11	3, 4	21
Flutung	ca. 1958	1963/64	nb
Wasserspiegel (mNN)	+94,1	+55,0	nb
Wasserfläche (ha)	10,7	ca. 10	ca. 3
Seevolumen (Mio m <sup>3</sup> )	0,5	nb	nb
Maximale Tiefe (m)	10,2	10	5
Mittlere Tiefe (m)	4,6	ca. 5-6	nb
<b>pH (median)</b>	<b>2,61</b>	<b>8,00</b>	<b>3,1 (epi)</b> <b>6,3 (hypo)</b>

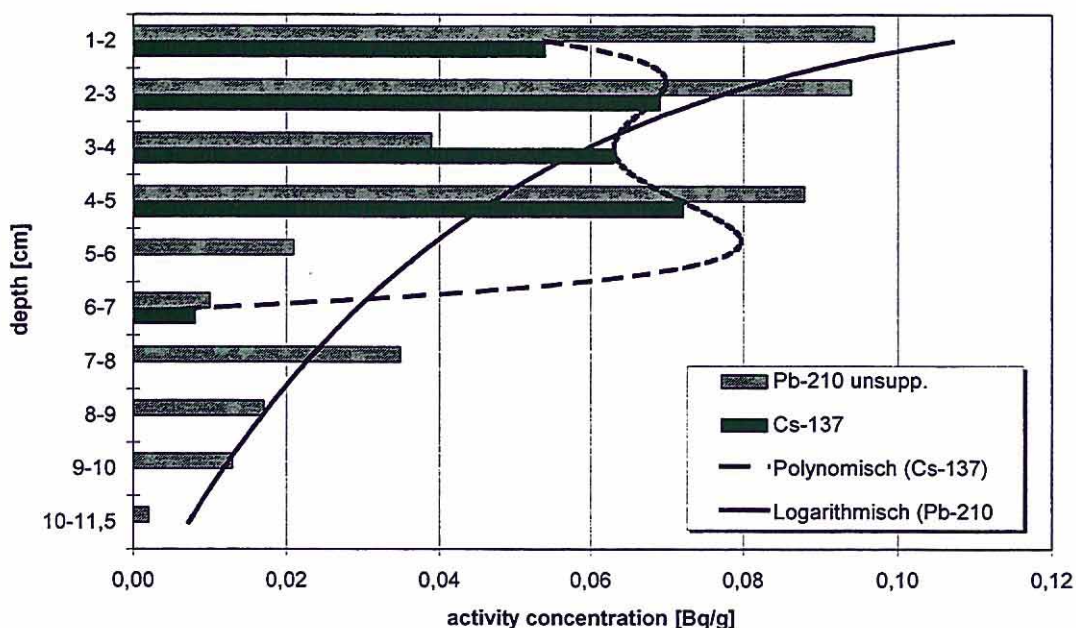


Abb. 2: Tiefenverteilung von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{210}\text{Pb}$  im Sedimentkern Nr. 5, RL B

#### $^{137}\text{Cs}$ -Tiefenprofile in Sedimentkernen

In den meisten der untersuchten Sedimentkerne ist  $^{137}\text{Cs}$  in den oberen Schichten homogen verteilt (vgl. Abbn. 3 und 4). Nur im Sedimentkern Nr. 5 aus dem Restsee RL-B (Abb. 2) ist ein Aktivitätsmaximum in einer Tiefe von etwa 3 cm zu erkennen. Legt man die mit der  $^{210}\text{Pb}$ -Methode ermittelte Sedimentationsrate von 0,2 cm/a für die obere Sedimentschicht zugrunde, so entspräche die Sedimentschicht in 3 cm Tiefe dem Jahr 1982. Das ist, wenn man das Aktivitätsmaximum dem Reaktorunfall in Chernobyl (1986) zuordnet, ein Unterschied von fünf bis sechs Jahren.

Eine Ursache dafür kann der recht unregelmäßige Sedimentationsprozeß in diesen jungen Seen sein. Während des Flutungsprozesses der Tagebaue wurde verschiedenes Bodenmaterial in die Seen transportiert und vermutlich auch mehrfach umgelagert. Es ist auch möglich, daß sich die chemischen und biologischen Bedingungen während der Entstehung dieser Seen mehrfach verändert haben, so daß die Radionuklide in obere Sedimentschichten migriert sind. Eine Sedimentationsrate von 0,2 cm/a konnte mit den  $^{210}\text{Pb}$ - und  $^{137}\text{Cs}$ -Datierungsmethoden nur für den Restsee RL-B abgeleitet werden. Das ist in derselben Größenordnung, wie von Bachmann (1998) mit Sedimentationsfallen bestimmt wurde (ca. 1,3 g Trockenmasse/m<sup>2</sup>d). Entsprechend dem neutralen Charakter dieses Restsees hat sich eine kleine biologische



Nährstoffschicht entwickelt, die nach der Flutung zu einer „normalen“ Sedimentation bestehend aus biologischem Material und chemischen Niederschlägen führte. Im Gegensatz

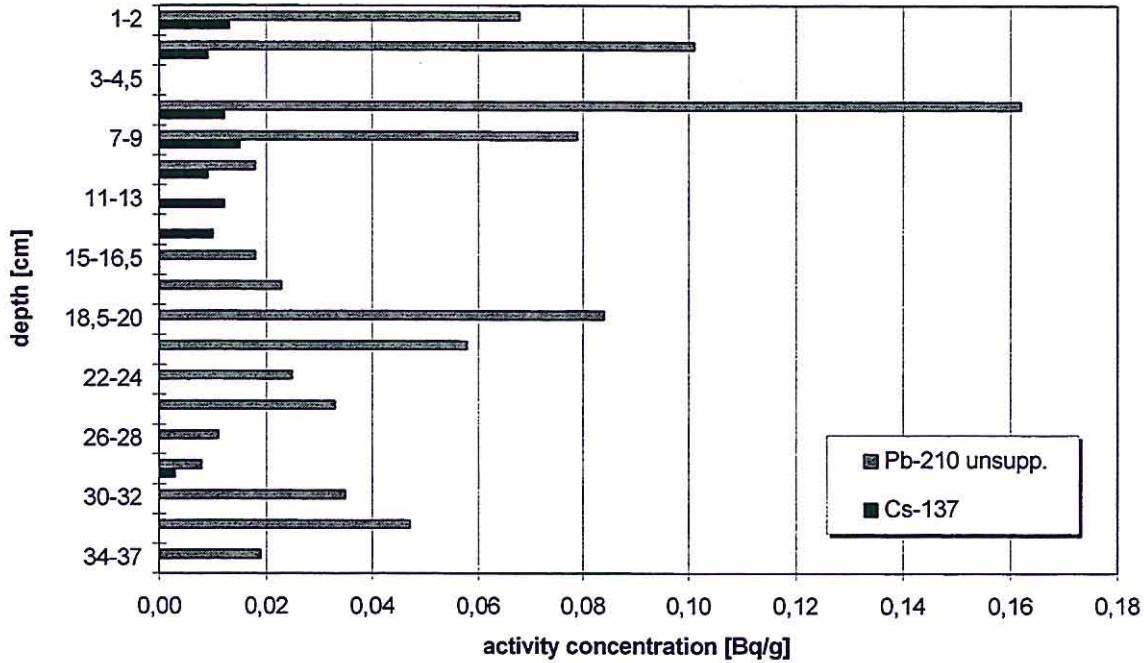


Abb. 3: Tiefenverteilung von <sup>137</sup>Cs und <sup>210</sup>Pb im Sedimentkern Nr. 15D, RL 107

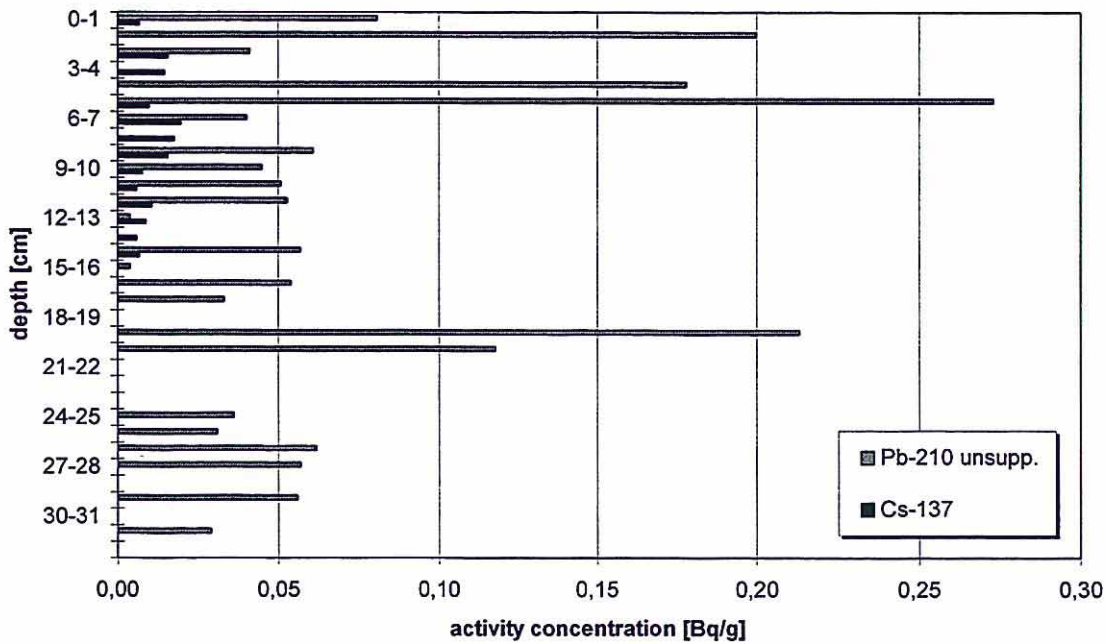


Abb. 4: Tiefenverteilung von <sup>137</sup>Cs und <sup>210</sup>Pb im Sedimentkern Nr. 18, RL 107

dazu zeigen die sauren Restseen eine stark reduzierte biologische Aktivität, vorwiegend Bakterien und eine geringe Menge Plankton (Nixdorf & Kapfer, 1998). Deshalb ist die Sedimentation in dem sauren Restsee RL-111 sehr gering und Probenintervalle von 1 cm sind zu grob für eine ausreichende Zeitauflösung. Im Restsee RL-W ist die Situation komplexer wegen der dauerhaften Schichtung, die im Hypolimnion zu mikrobiellen Reduktionsprozessen führt. Es ist wahrscheinlich, daß der Masseneintrag vom Ufer gar nicht den Boden des kleinen Sees erreicht. Organisches Material Auf Grund der Unterschiede der Wasserdichte zwischen Epi- und Hypolimnion kann organisches Material im Mixolimnion angereichert werden und ist damit eine Kohlenstoffquelle für die Bakterien. Mineralische Ablagerungen vom Ufer und chemische Niederschläge können sowohl Reduktionsprozessen wie Eisen- oder Manganreduktion unterworfen werden als auch Kalkniederschlägen infolge der CO<sub>2</sub>-Produktion durch biologische Reduktion. Alle diese Prozesse sind möglicherweise Teil biochemischer Zyklen, die eine radiometrische Datierung der Sedimente verhindern.

### **Zusammenfassung**

<sup>210</sup>Pb- und <sup>137</sup>Cs-Datierungen sind gut geeignete Techniken für die Bestimmung jüngerer Sediment-Akkumulationsraten. Die Nutzung von <sup>137</sup>Cs für die Datierung ist eingeschränkter als die <sup>210</sup>Pb-Methode und kann nur eingesetzt werden, wenn die Sedimentationsrate ausreichend hoch ist im Vergleich zur Proben-Tiefenauflösung. In den untersuchten Sedimentkernen wurden keine ungestörten Tiefenverteilungen der natürlichen und anthropogenen Radionuklide gefunden. Der Sedimentationsprozeß ist in diesen gefluteten Restlöchern durch viele, teilweise gegenseitig bedingte Ereignisse und chemische Prozesse beeinflusst.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen basieren auf der wegen des geringen Alters der Restseen, der geringen Sedimentation, der begrenzten Probenmasse und der daraus resultierenden hohen Meßfehler zu geringen Tiefenauflösung.

### **Danksagung**

Die Autoren danken T. Bachmann, M. Herzog, S. Kellner, B. Lohrmann, G. Packroff, B. Scharf und C. Scholz für ihre Hilfe bei den Feldarbeiten.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch das Ministerium für Bildung und Forschung der Bundesrepublik Deutschland (BMBF, Fkz. 0339684, Fkz. WB 9596/6)



**Literatur**

- Appleby, P.G., W. Schotyk, and A. Fankhauser, 1997. Lead-210 Age Dating of Three Peat Cores in the Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air, and Soil Pollution* 100: 223-231.
- Bachmann, T.M. 1998. Verteilung und Bindungsformen von Schwermetallen in einem stark versauerten und einem neutralen Restsee des Braunkohlentagebaus der Niederlausitz. Dipl.-Thesis, TU-Braunschweig, pp. 130.
- Becker, A. 1997. Elementverteilung und Bindungsformanalyse ausgewählter Elemente in Sedimenten von Bergbaurestseen im Braunkohlenrevier der Niederlausitz, Brandenburg. Dipl.-Thesis, TU-Braunschweig, p. 107.
- Edgington, D.N., Klump, J.V., Robbins, J.A., Kusner, Y.S., Pampura, V.D. and Sandimirov, I.V. (1991): Sedimentation rates, residence times and radionuclide inventories in Lake Baikal from  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in sediment cores, *Nature* 350, 601-604.
- Friese, K., M. Hupfer and M. Schultze. 1998a. Chemical characterization of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district, In: W. Geller, H. Klapper and W. Salomons (Eds.), *Acidic Mining Lakes - Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*, Springer, Berlin, pp. 25-45.
- Friese K., K. Wendt-Potthoff, D.W. Zachmann, A. Fauville, B. Mayer and J. Veizer 1998b. Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water Air Soil Poll.*, 108: 231-247.
- Herzprung, P., G. Packroff, M. Schimmele, K. Wendt-Potthoff, M. Winkler and K. Friese 1998. Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26: 253-262.
- Ivanovich, M and R.S. Harmon, 1992. Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Clarendon Press, Oxford.
- Kansanen, P.H. and T. Jaakola, 1985. Assessment of pollution history from recent sediments in Lake Vanajavesi, southern Finland, I. Selection of representative profiles, their dating and chemostratigraphy, *Annales Zoologici Fennici*, 22, 13-55.
- Klapper H. and M. Schultze 1995. Geogenically acidified mining lakes - living conditions and possibilities of restoration. *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, 80: 639-653.
- Klös, H., Schoch, C. (1993): Einfache Methoden zur Radiodatering limnischer Sedimente, *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 5(1), 2-6.
- Krishnaswami, S. and D. Lal, 1978. Radionuclide Limnochronology. In *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*, (ed. A. Lerman), pp. 153-173. Springer Verlag.
- Nixdorf, B. and M. Kapfer 1998: Stimulation of phototrophic pelagic and benthic metabolism close to sediments in acidic mining lakes.- *Water Air Soil Poll.*, 108: 317-330.
- Oldfield, F., P.G. Appleby, R. Thompson, 1980. Paleoecological studies of lakes in the Highlands of Papua New Guinea I. Chronology of sedimentation. *J. Ecol.* 68, 55-62.
- Schell, W.R., M.J. Tobin, M.J.V. Novak, R.K. Wieder and P.I. Mitchell, 1997. Deposition History of Trace Metals and Fallout Radionuclides in Wetland Ecosystems Using  $^{210}\text{Pb}$  Chronology. *Water, Air, and Soil Pollution* 100, 233-239.
- Schultze M. and W. Geller 1996. The acid lakes of lignite mining district of the former German Democratic Republic, In: R. Reuther (Ed), *Geochemical approaches to environmental engineering of metals*, Environ. Sci. Series, Springer, Heidelberg, pp 89-105.
- Walling, D.E. and Q. He, 1993. Towards Improved Interpretation of  $^{137}\text{Cs}$  Profiles in lake sediments, In: *Geomorphology and Sedimentology of Lakes and Reservoirs*, (ed. J. Mamanus and R.W. Duck), Chap. 4 pp. 31-52. Wiley.



### **I.1.2.7 Mikrobiologie von Tagebaurestseen in der Lausitz**

Katrin Wendt-Potthoff und Jutta Meier

#### **Einleitung**

Im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens LENAB, Teilprojekt 3: „Limnologie und Gewässerchemie geogen-schwefelsaurer Bergbaurestseen und Fließgewässer im Lausitzer Braunkohlerevier“ wurden die Wasserqualität und die Besiedlung verschieden alter und verschieden stark versauerter Tagebaurestseen in der Lausitz vergleichend untersucht. Ziel der mikrobiologischen Arbeiten war eine Aufklärung der Struktur und Funktion mikrobieller Lebensgemeinschaften. Die prinzipiellen mikrobiellen Schwefelumsetzungen an solchen Standorten, vor allem die zur Versauerung beitragenden Aktivitäten der Thiobacilli, waren bekannt (Pronk et al. 1990), nicht aber, welche Mikroorganismen in den geogen stark versauerten Seen vorkommen und welche mikrobiellen Prozesse von Bedeutung sind.

In früheren Untersuchungen an geogen versauerten Gewässern wurden die höchsten bakteriellen Aktivitäten an der Sediment-Wasser-Grenze bestimmt. Gerade für das Recycling von Kohlenstoff und Nährstoffen können hier bakterielle und chemische Prozesse eine bedeutende Rolle spielen (Gyure et al. 1987). Auch im Verlauf unserer mikrobiologischen Untersuchungen zeigte sich, daß die Sedimente gegenüber dem Wasserkörper für mikrobielle Prozesse von größerer Bedeutung sind. Dementsprechend wurden die Arbeiten am Sediment intensiviert.

Im Bereich Schlabendorf wurden der saure Restsee (RS) F (Lichtenauer See, pH ca. 2,8) und der neutrale Restsee B (Stöbritzer See) als Untersuchungsobjekte gewählt. Die Meßpunkte in Restsee 111 (pH ca. 2,6) und RS 107 (pH 2,3) wurden ab April bzw. Juli 1995 einbezogen. Der Meßpunkt im Nordteil des RS F konnte wegen umfangreicher Erdarbeiten ab August nicht mehr erreicht werden. Wegen des nicht vorhersehbaren und nicht quantifizierbaren Einflusses der Sanierungsarbeiten auf die Wasserbeschaffenheit wurde der Restsee F schließlich nicht weiter beprobt. Stattdessen wurde RS 117 (Grünewalder Lauch, pH ca. 3) in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.



### Material und Methoden

Mikrobiologische Untersuchungen wurden im Freiwasser der Restseen B und F im Schlabendorfer Revier und der Restseen 111 (Mittelbecken), 107 und 117 im Revier Koyne/Plessa durchgeführt. Untersuchungsschwerpunkte im Pelagial bildeten die Quantifizierung und Charakterisierung des Bakterioplanktons sowie die Bestimmung des Heterotrophen Potentials. Im Sediment, das von den Restseen B, 111 und 107 untersucht wurde, wurde die oxidative als auch die reduktive Seite des Schwefel- und Eisenkreislaufs in Hinblick auf vorhandenes Versauerungs- bzw. Neutralisierungspotential betrachtet. Die Wasseruntersuchungen fanden im Rahmen von monatlichen Routinebeprobungen statt, die Sedimente wurden hingegen zu ausgewählten Terminen während der Frühjahrszirkulation und Sommerstagnation beprobt.

Aerobe heterotrophe Bakterien aus RS F und RS B wurden auf Acidiphilium-Medium (DSM Nr. 269) und 1/10 CASO (Trypton-Soja-Agar) isoliert. Von den isolierten Reinkulturen wurden Lipidextraktionen durchgeführt, um die Organismen anhand der Fettsäurespektren zu identifizieren. Nachdem Versuche zur Isolation aerober Bakterien auf festen Medien geringe Koloniezahlen ergaben, wurden Mikrokoloniezüchtungen auf Membranfiltern durchgeführt, um den Anteil der teilungsfähigen Zellen zu bestimmen. Für die Mikrokoloniezahl wurden je 5 oder 10 ml Wasserprobe auf Polycarbonat-Membranfilter (0,2 µm) filtriert und auf mit sterilfiltriertem Standortwasser getränkten Glasfaserfiltern 48 h inkubiert. Danach wurden sie mit Formaldehyd fixiert und mit Acridinorange (AO) angefärbt. Unter dem Epifluoreszenzmikroskop wurden einzelne Zellen und 3 Größenklassen von Mikrokolonien ausgezählt. Ein sofort bei der Probenahme fixierter Filter diente zur Bestimmung des Ausgangswertes.

Zusätzlich wurde die Gesamtzellzahl der Bakterien nach Anfärbung mit DAPI unter dem Epifluoreszenzmikroskop bestimmt. Das Heterotrophe Potential wurde als die maximale Aufnahmerate von <sup>14</sup>C-Glucose ermittelt (Babenzien & Meier 1998).

Es wurden die Sedimente an der tiefsten Stelle von RS 111 (> 9 m), RS 107 und RS B beprobt. Im April 1997 wurde eine zweite Probenahmestelle in RS 111 bei einer Wassertiefe von 7 m hinzugenommen. Vom Sediment wurden jeweils die obersten 10 cm mit einer Auflösung von 1 cm untersucht. Zur allgemeinen Charakterisierung der Sedimente wurden pH und Redoxpotential aufgenommen und Dichte, Trockengewichts- und Glühverlustanteil bestimmt. Im Porenwasser wurden Sulfat und DOC bestimmt.



Der Phospholipid-Phosphatgehalt, ermittelt nach der von Neumann (1995) vorgeschlagenen Modifikation der Methode von Frostegard et al. (1991), diente als Schätzwert für die lebende mikrobielle Gesamtbioasse im Sediment.

Zur Beschreibung der Prozesse des mikrobiellen S- und Fe-Kreislaufs wurden die Aktivitäten und Zellzahlen der beteiligten Bakteriengruppen sowie die im Sediment vorliegenden S- und Fe-Verbindungen bestimmt. Über eine 2-stufige Rückflußdestillation wurden die säureflüchtigen (AVS acid volatile sulfur:  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$ ) und die chromreduzierbaren S-Verbindungen (CRS chromium reducible sulfur:  $\text{S}^0$  und  $\text{FeS}_2$ ) erfaßt. Zur Bestimmung der Sulfatreduktionsraten (SRR) wurden  $5 \times 8,4 \mu\text{l}$  einer  $^{35}\text{S}$ -Sulfat-Arbeitslösung ( $4 \text{ Mbq ml}^{-1}$ ) in Sediment-Unterkerne injiziert (Piker et al. 1998, Fossing & Jørgensen 1989). Die Unterkerne wurden anoxisch und bei in situ Temperatur inkubiert. Anschließend an die Destillation wurde die Radioaktivität der AVS- und der CRS-Fractionen bestimmt. Die Zellzahlen der Bakterien im Sediment wurden nach der Most Probable Number (MPN)-Methode ermittelt. Dazu wurden Verdünnungsreihen in Selektivmedien durchgeführt. Die Medien für die S- und Fe(II)-oxidierenden Bakterien wurden in Anlehnung an die Medien für *Thiobacillus thiooxidans* (DSM Nr. 36) bzw. *T. ferrooxidans* (DSM Nr. 70) hergestellt, wobei bei ersterem Thiosulfat als reduzierte Schwefelquelle eingesetzt wurde. Für die sulfatreduzierenden Bakterien (SRB) wurde das Medium nach Widdel und Bak (1992) mit 5 mM Acetat und 5 mM Lactat als Kohlenstoff- und Energiequelle hergestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Methoden zum Schwefelkreislauf sowie zur Isolierung von Bakterienstämmen findet sich bei Babenzien & Meier (1998).

Fe(II) und amorphes (hydroxylamin-extrahierbares, „mikrobiell reduzierbares“) Fe(III) wurden nach Lovley & Phillips (1987) bestimmt. Die MPN Fe(III)-reduzierender Bakterien wurde in Fe(III)-Citrat-Medium (Friese et al. 1998) ermittelt. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte für alle MPN mit Hilfe des Programms von Klee (1993).

Da keine geeigneten Radiotracermethoden für die in situ Messung von Eisenumsetzungen zur Verfügung stehen, wurden potentielle Aktivitäten mit Sedimentinkubationsversuchen ermittelt. Für die Abschätzung des Fe(II)-Oxidationspotentials wurden 20 ml sterilfiltriertes Standortwasser mit 20 ml 2fach konzentriertem Fe(II)sulfat-Medium (DSM Nr. 70, pH 1,4) versetzt, mit 1 ml Sediment beimpft und bei 20°C inkubiert. Die Fe(II)-Oxidation wurde als zeitliche Abnahme von Fe(II) gemessen. Das Fe(III)-Reduktionspotential wurde ermittelt, indem Sediment mit synthetischem amorphem Fe(III)hydroxid (Lovley & Phillips 1986) und/oder einer C-Quelle vermischt und unter Argon bei 20°C (pH ca. 6) inkubiert wurden. Meßgröße war die Zunahme von Fe(II). Um den Anteil einer chemischen Fe(III)-Reduktion



durch bei der Sulfatreduktion gebildete Schwefelwasserstoff zu bestimmen, wurden Parallelversuche mit 20 mmol/l Natriummolybdat, einem spezifischen Hemmstoff der Sulfatreduktion, versetzt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Freiwasser

Das Verhältnis der Koloniezahlen neutrophiler und acidophiler heterotropher Bakterien lag im RS F bei durchschnittlich 1:50, beim RS B bei 110: 1. Von diesen Kolonien wurden Stämme isoliert. In einem Fall konnte ein Isolat aus RS 111 anhand seines Fettsäurespektrums eindeutig als *Acidiphilium organovorum* angesprochen werden. Die Gesamtbakterienzahlen ermittelt nach AO- als auch DAPI-Anfärbung lagen in den sauren Seen bei  $10^5 \text{ ml}^{-1}$ , im RS B bei  $10^6 \text{ ml}^{-1}$ . Die Bakterienabundanz des RS B entspricht somit der eines mesotrophen Sees, die der sauren Seen verhält sich wie bei oligotrophen Seen (Kusnezow 1970). Ausgeprägte Extremwerte oder Saisonalitäten konnten weder bei der Gesamtzahl noch beim Mikrokoloniewachstum nachgewiesen werden, auch im geschichteten Zustand gab es keine systematischen Unterschiede zwischen Epi- und Hypolimnion. Auch eine anoxische Inkubation von Hypolimnionproben erbrachte keine signifikant veränderten Koloniezahlen. So wurden die Ergebnisse aller aerob inkubierten Proben gemittelt, um die Seen untereinander zu vergleichen (Tab. 1). Eine Reihung nach pH-Wert oder chemischen Inhaltsstoffen war nicht erkennbar, da für die vorhandenen Aggregate bzw. das Mikrokoloniewachstum Variationskoeffizienten von 12% bzw. 22% anzusetzen sind. Bei allen untersuchten Proben bildeten Mikrokolonien von 2-3 Zellen den größten Anteil. Dies bedeutet, daß die meisten Bakterien unter den gegebenen Bedingungen nur ein bis zwei Zellteilungen schafften. Für RS 107 war die Bestimmung mikrokoloniebildender Einheiten wegen des hohen Anteils filamentöser Bakterien nicht möglich.

Tab. 1: Anteil mikrokoloniebildender Zellen in Wasserproben

See	Aggregate in der sofort fixierten Probe in %	Anteil mikrokoloniebildender Zellen (ohne vorh. Aggregate) in %
RS F Mitte (n=9)	14	26
RS F Süd (n=14)	16	24
RS 117 (n=12)	15	22
RS 111 (n=25)	17	19
RS B (n=23)	14	22

Das Heterotrophe Potential war in den sauren Seen und insbesondere im RS 107 höher als im neutralen Referenzgewässer RS B. Hier entsprechen die Werte denen eines meso- bis eutrophen Hartwassersees. Im Sommer nahmen die Aktivitäten zu und erreichten in allen drei Seen ihr Maximum im Juni:  $0,12 \mu\text{g C l}^{-1} \text{h}^{-1}$  in RS B,  $0,13 \mu\text{g C l}^{-1} \text{h}^{-1}$  in RS 111 und  $0,67 \mu\text{g C l}^{-1} \text{h}^{-1}$  in RS 107 (Babenzien & Meier 1998).

### Sedimente

Bei Untersuchungen der Sedimente zeigte RS 111 an seiner tiefsten Stelle eine Besonderheit, die in den anderen Seen nicht zu beobachten war. Während bei einer Wassertiefe von 7 m und im neutralen RS B sowie im sauren RS 107 der pH-Wert im Sediment sich nicht von dem der Wassersäule unterschied, bildete sich dort ein Gradient aus (Abb. 1). Dieser reichte von pH 3,93 an der Oberfläche bis 6,33 in 10 cm Tiefe. Das Redoxpotential nahm in allen untersuchten Sedimenten mit der Tiefe ab, erreichte aber nur in RS B und RS 111 (9 m) negative Werte bis unter -100 mV.

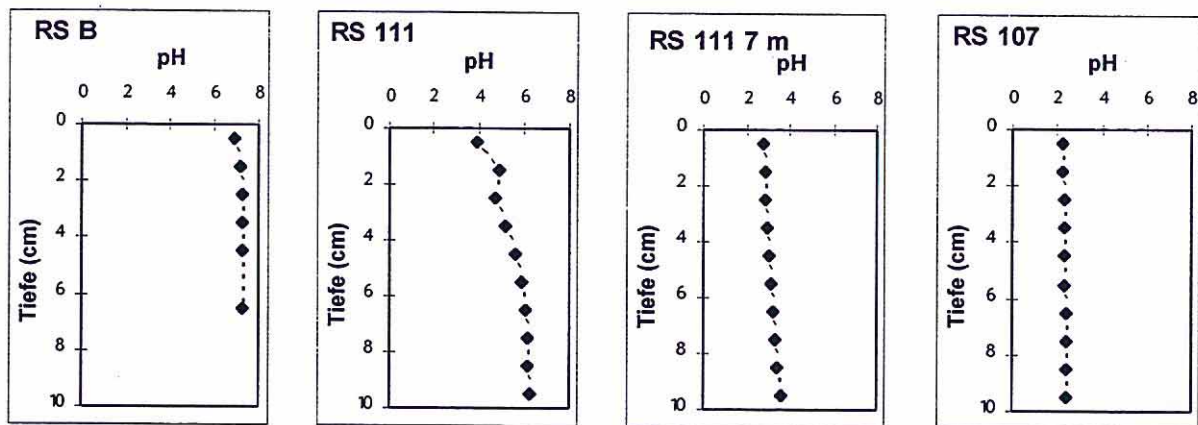


Abb. 1: Verlauf des pH-Wertes in den oberen 10 cm des Sedimentes (April 1997).

Von einigen Sedimentkernen wurden Profile des Lipidphosphatgehaltes bestimmt, um neben der Information über den S- und Fe-Kreislauf einen Schätzwert für die gesamte lebende mikrobielle Biomasse zu gewinnen (Abb. 2). Bis auf RS 107 zeigten alle Sedimente wie erwartet einen deutlichen Tiefengradienten mit maximalen Werten an der Oberfläche. RS B wies dabei wesentlich geringere Lipidphosphatgehalte auf als die sauren Seen. Bei RS 107 wurden an der Oberfläche geringe, bis in 5-6 cm ansteigende und dann wieder abfallende Werte festgestellt. Das Maximum fällt mit dem Maximum der Fe(III)-reduzierenden Bakterien zusammen (Abb. 6), offensichtlich besaß diese Schicht insgesamt eine erhöhte mikrobielle Besiedlung. Möglicherweise ist eine erhöhte Verfügbarkeit organischer Substanz (abgestorbene Algenschicht) dafür verantwortlich. Insgesamt liegen die gemessenen Gehalte



(53-260 nmol/g TS im obersten Zentimeter) in einem für Sedimente typischen Bereich, oberhalb der für sandige oder Tiefseesedimente gefundenen Werte (vgl. Dobbs and Findlay 1993).

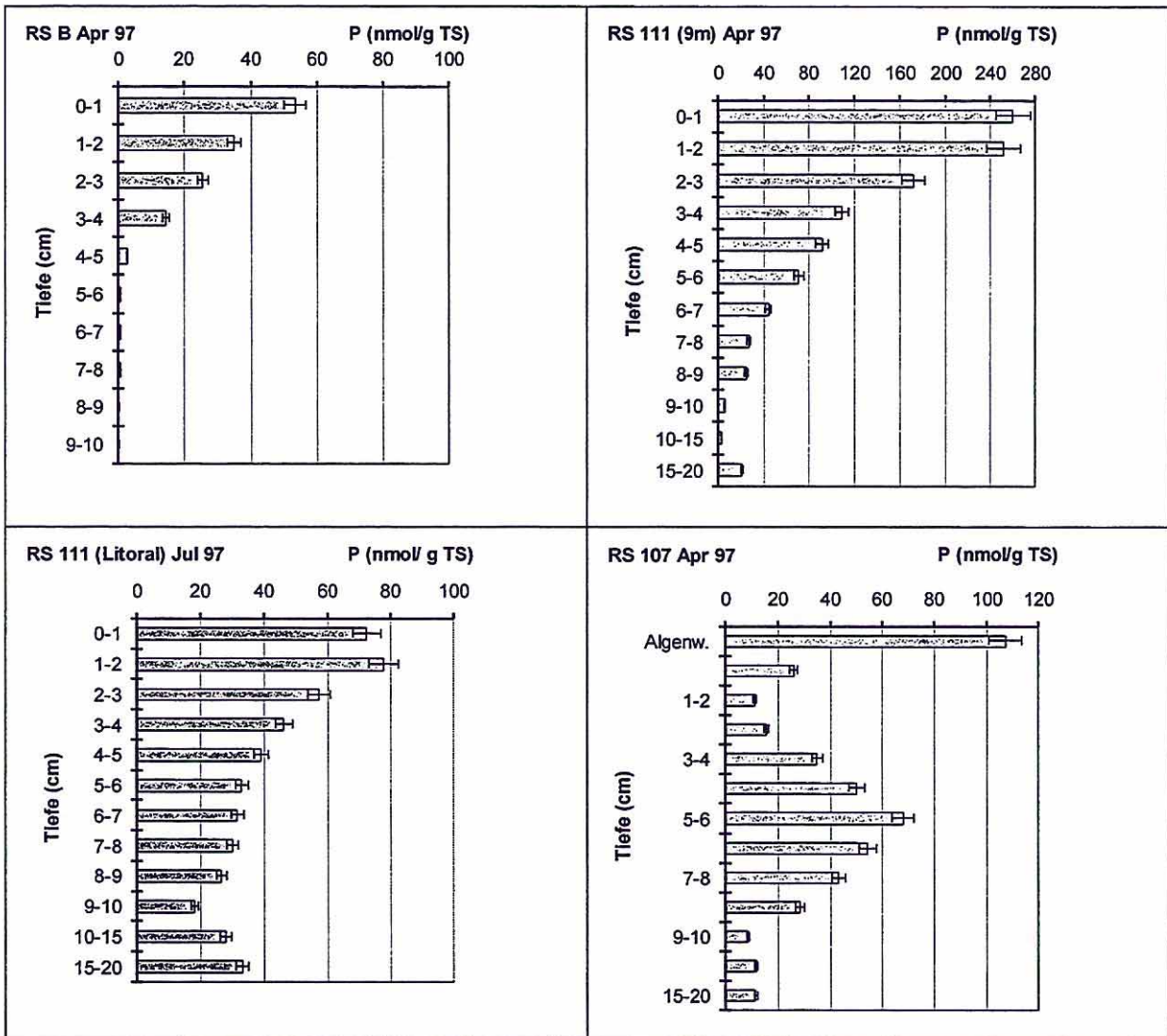


Abb. 2: Mikrobielle Biomasse (als Lipid-Phosphat) in Restseesedimenten. Dargestellt sind die Mittelwerte aus zwei Bestimmungen. Die Fehlerbalken zeigen den prozentualen Variationskoeffizient, bestimmt aus 12 Parallelproben einer Sedimentprobe. Algenw.= Algenwatte

Für die Bestimmung der MPN wurden zu Beginn Medien verschiedenen pH-Wertes getestet. Das Medium für schwefeloxidierende Bakterien wurde auf pH 7 und pH 4,5 eingestellt und MPN-Reihen für die Sedimente der drei Seen angesetzt. Dabei zeigte sich, daß die höchsten Zellzahlen im neutralen RS B bei pH 7 und in den sauren Seen bei pH 4,5 erreicht wurden. Daher kann man annehmen, daß es sich um verschiedene Populationen handelt. Bei folgenden Sedimentuntersuchungen wurde für die S-Oxidierer jeweils das Medium mit optimalem pH-Wert verwendet. Im neutralen Restsee RS B waren die Zellzahlen der Fe(II)-oxidierenden

Bakterien gering (Abb. 6). Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein saures Medium verwendet wurde. In den sauren Seen dagegen wurden insbesondere an der Sedimentoberfläche hohe Zellzahlen beobachtet. Die Anzahl und Verteilung der S- und Fe(II)-oxidierenden Bakterien stimmen in den sauren Sedimenten gut überein. Da am Standort RS 111 (7 m) kaum reduzierte S-Verbindungen vorlagen, ist zu vermuten, daß es sich vorwiegend um Fe(II)-oxidierende Bakterien handelt, welche in der Lage sind, auch reduzierte S-Verbindungen zu oxidieren. Für diese Standorte kommen hauptsächlich acidophile Vertreter der Gattung *Thiobacillus* in Frage (Harrison 1984, Johnson 1995, Berthelot et al. 1997), wobei für *T. ferrooxidans* gezeigt wurde, daß dieser elementaren S oxidiert und zudem unter anaeroben Bedingungen Fe(III) als Elektronenakzeptor nutzt (Pronk et al. 1992). *T. thiooxidans* dagegen ist nicht in der Lage, Fe(II) zu oxidieren. Die bislang untersuchten Isolate zeigten in ihrer Mehrzahl die Fähigkeit zur Eisenoxidation (Babenzien & Meier 1998).

Zur Bestimmung der MPN von SRB wurden ebenfalls Medien verschiedener pH-Werte getestet. Sowohl bei Anwendung eines phosphatgepufferten Mediums als auch eines ungepufferten Mediums wurden im neutralen Medium höhere Zellzahlen als bei pH 3 erzielt. Daher wurde für die folgenden Sedimentuntersuchungen ein neutrales Medium verwendet. Für die Fe(III)-Reduzierer wurde das Medium auf pH 6 eingestellt (gegenüber 6,8 im DSM-Rezept). Ein später durchgeführter Vergleich dieser beiden pH-Werte ergab auch hier höhere Zellzahlen bei pH 6,8 (S. Knappe, unveröffentlichter Praktikumsbericht).

Zu der folgenden Darstellung des mikrobiellen S- und Fe-Kreislaufs werden vorwiegend Daten der Probenahme im April 1997 herangezogen, welche eine gute Übereinstimmung mit anderen Terminen zeigen. Für diese Probenahme liegen jedoch umfangreichere Datensätze vor.

Bei Betrachtung der S-Verbindungen (Abb. 3) zeigten sich große Ähnlichkeiten in Sedimenten von RS B und RS 111 (9 m). In einer Tiefe von 2 bis 7 cm kam es zu einer Anreicherung von AVS ( $10\text{-}30 \mu\text{mol S cm}^{-3}$ ). In dieser Zone war in RS B eine hohe Sulfatreduktionsrate mit bis zu  $40 \text{ nmol SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$  zu verzeichnen (Abb. 4). In allen untersuchten Sedimenttiefen waren ebenfalls hohe Zellzahlen von SRB anzutreffen ( $10^6\text{-}10^7 \text{ cm}^{-3}$ ). In RS 111 (9 m) hingegen waren die Zellzahlen sehr gering und auch die Aktivitäten insgesamt schwächer ( $<10 \text{ nmol SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ).



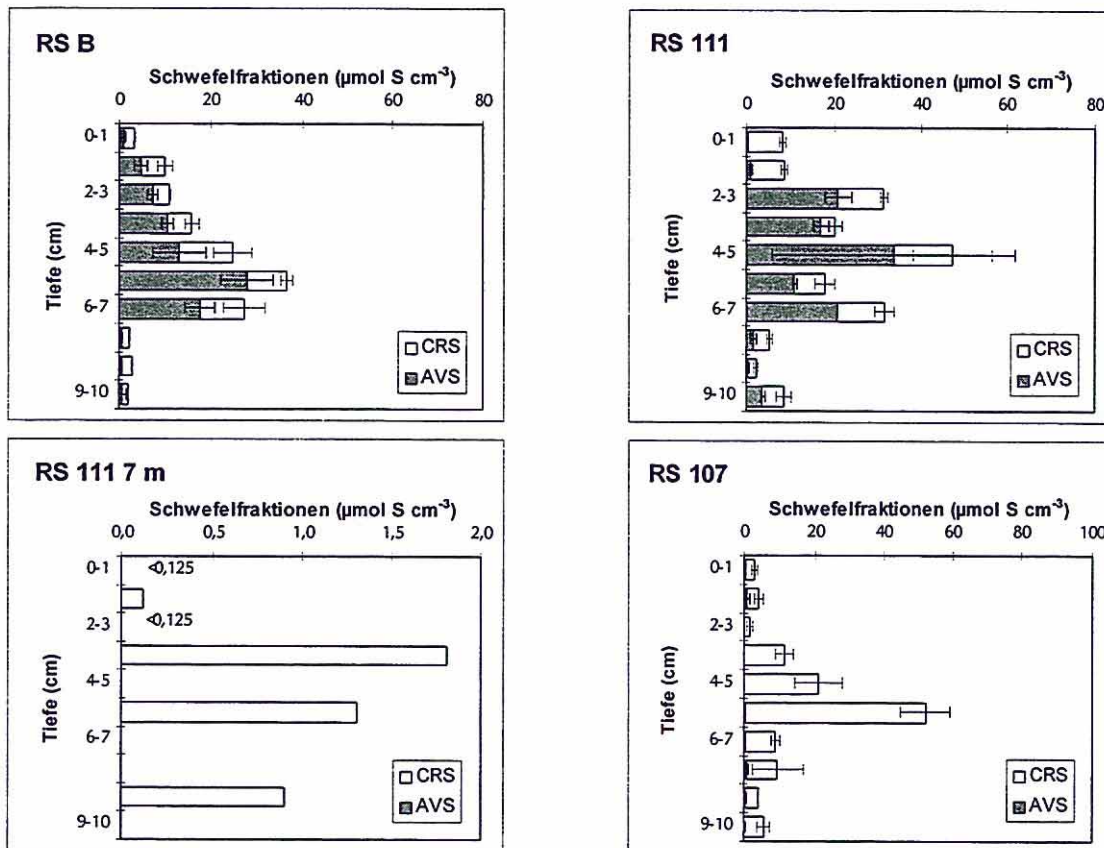


Abb. 3: Verteilung der Schwefelverbindungen (AVS: säureflüchtige und CRS: chromreduzierbare Anteile) in den Sedimenten (April 1997). Mittelwerte von zwei Parallelen, RS 111 (7m) Einfachbestimmung

Hier ist der Vergleich zu der Probenahmestelle bei einer Wassertiefe von 7 m interessant, wo auch geringe Zellzahlen vorlagen, jedoch keine sulfatreduzierenden Aktivitäten nachgewiesen wurden und die Konzentration der extrahierten S-Verbindungen unter  $2 \mu\text{mol cm}^{-3}$  lag. Unter der Annahme, daß das Ausgangsmaterial zur Bildung der Sedimentunterlage sowie des Sedimentes innerhalb des Beckens einheitlich ist, so muß eine Festlegung von S-Verbindungen an der 9 m-Stelle durch die im Sediment stattfindende Sulfatreduktion erfolgt sein. Dies wird durch die Isotopensignaturen der Sulfide (A. Fauville, pers. Mitt.) bestätigt. Die tiefste Stelle im Mittelbecken ist dadurch charakterisiert, daß sie lokal begrenzt ist und somit einen kleinen abgeschlossenen Bereich bildet, dessen Wasser von Durchmischungsereignissen selten und nur teilweise erfaßt wird. Bestätigt wird dies durch die ganzjährige Anoxie sowie durch eine erhöhte Leitfähigkeit über dem Sediment. Es ist nicht geklärt, ob der erhöhte pH-Wert ausschließlich als Folge der Sulfatreduktion zu werten ist oder teilweise auch durch mikrobielle Eisenreduktion oder einen Grundwasserstrom erzeugt wird. Die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser gaben wegen der sehr hohen und in der Tiefe wenig verschiedenen Werte keinen Aufschluß über Sulfatreduktion oder Zustrom sulfathaltigen Grundwassers. Sowohl im neutralen Sediment von RS B als auch im Sediment

von RS 111 (9 m) setzten sich die SRB gegen die S-oxidierenden Bakterien durch hinsichtlich der Retention reduzierter S-Verbindungen, obwohl die Abundanz der S-Oxidierer wesentlich höher war. Eine Limitierung der Reoxidation war wahrscheinlich durch den Mangel an Elektronenakzeptoren ( $O_2$ ,  $NO_3^-$  und Fe(III)) gegeben.

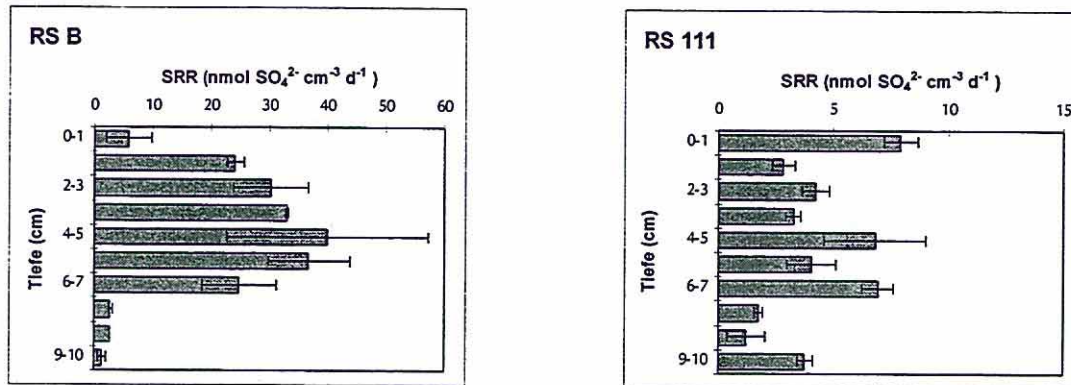


Abb. 3.3.2: Sulfatreduktionsraten in den Sedimenten von RS B und RS 111 (April 1997). Mittelwert aus zwei Parallelen

Sedimente des stark versauerten RS 107 wiesen ähnlich denen in RS 111 (7 m) geringe Abundanz von Sulfatreduzierern und keine nachweisbare sulfatreduzierende Aktivität auf. Dagegen fanden sich in den Sedimenten hohe Gehalte an CRS mit bis zu  $50 \mu\text{mol S cm}^{-3}$ . Untersuchungen über die Verteilung des stabilen Schwefelisotops <sup>34</sup>S deuten an, daß es sich um eine Mischung von „altem“ und im See biogen gebildeten Pyrit handeln könnte. Auch Spuren von AVS in Sediment von RS 111 (7 m) wurden dabei gefunden (Fauville, unveröffentlicht). Die geringere Wassertiefe und der somit größere Eintrag von Sauerstoff durch die Zirkulation führen zu einem für S-Oxidierer idealen Milieu. Die Zellzahlen waren jedoch im Vergleich zu den anoxischen Sedimenten in RS 111 (9 m) nicht erhöht.



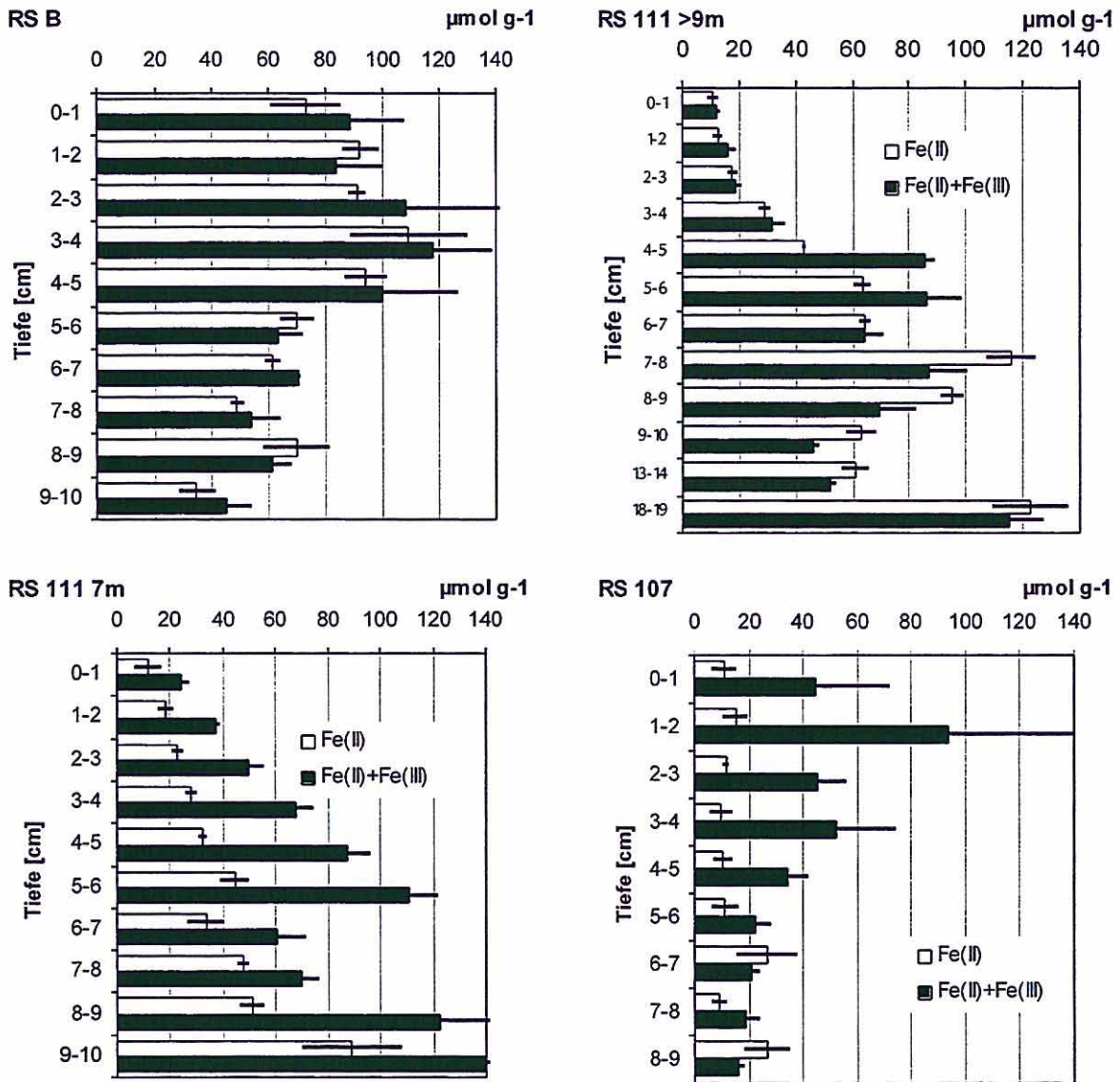


Abb. 5: HCl-lösliches Fe(II) und hydroxylamin-extrahierbares Eisen (Fe(II) + amorphes Fe(III)) im Sediment von RS 111, RS B und RS 107 (April 1997), bezogen auf Frischgewicht. Mittelwerte aus 3 Bestimmungen, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an

Der Vergleich der reaktiven Fe-Verbindungen (HCl-lösliches Fe(II) und amorphes Fe(III), Abb. 5) zeigte entsprechende Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Seen. So lagen die Fe-Konzentrationen von RS B in der gleichen Größenordnung wie bei den sauren Seen. Dabei lag im RS B und RS 111 (9 m) überwiegend Fe(II) vor, während in RS 107 und RS 111 (7 m) das amorphe Fe(III) dominierte. Entsprechend wurden in den Fe(II)-dominierten Sedimenten höhere Zahlen von Fe(III)-Reduzierern festgestellt. RS 107 sowie ein im Juli 1997 gewonnener Kern aus dem Litoral von RS 111 wiesen Extremwerte von Eisen (überwiegend Fe(III)) nahe der Oberfläche auf (teilweise  $>230 \mu\text{mol/g}$ , nicht abgebildet). Dies deutet auf verstärkte Fe-Ausfällungen in diesen gut belüfteten Flachwasserbereichen hin. RS 111 (9 m)

zeigte eine Zunahme des Fe-Gehaltes mit der Sedimenttiefe, hier haben verstärkte Ausfällungen von Eisen offensichtlich zu einem früheren Zeitpunkt stattgefunden.

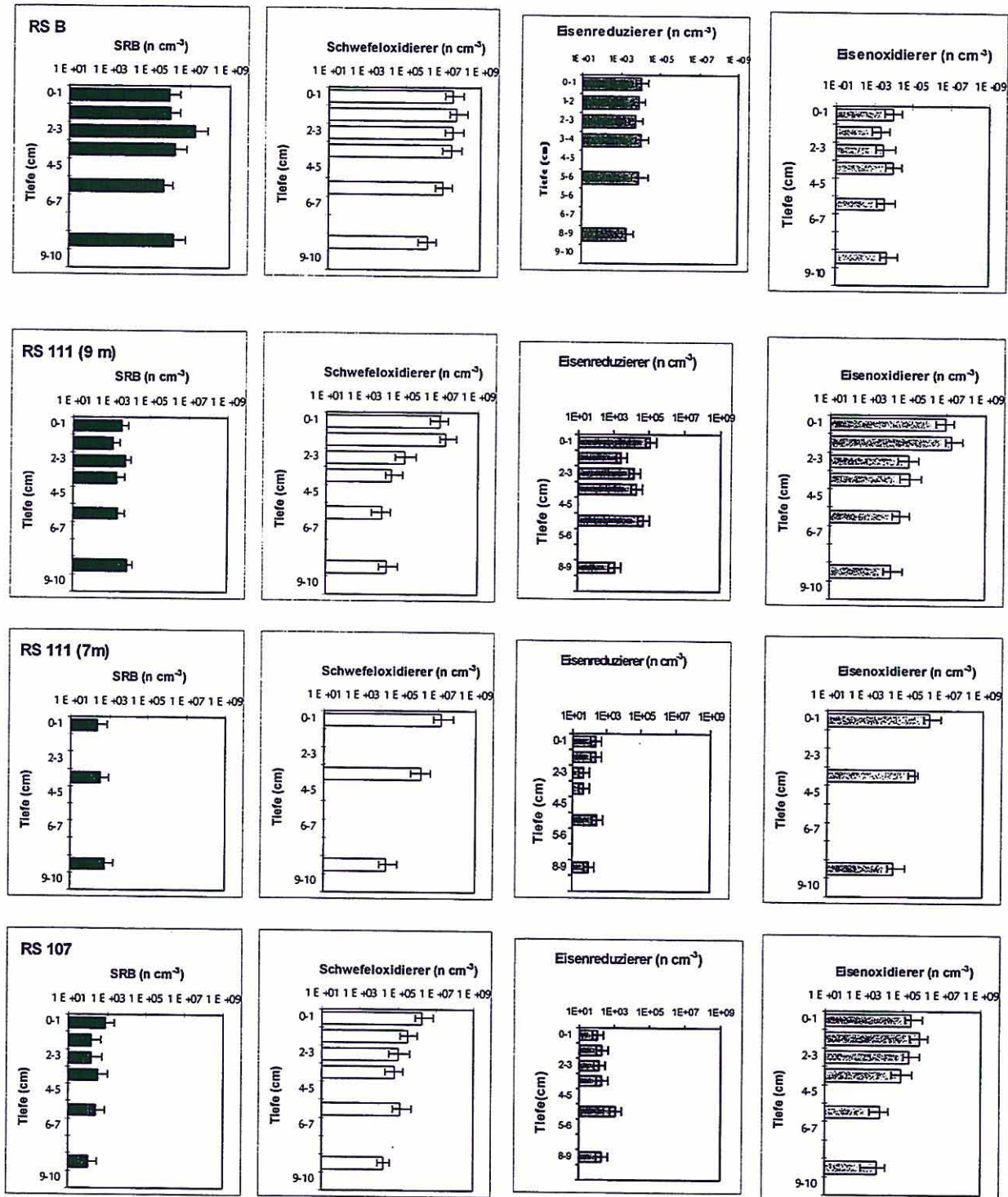


Abb. 6: MPN der sulfatreduzierenden, schwefeloxidierenden und eisenreduzierenden und -oxidierenden Bakterien in den Sedimenten von RS B, RS 111 und RS 107 (April 1997). Fehlerbalken: 95 %-Konfidenzintervall.

Die MPN Fe(III)-reduzierender Bakterien (Abb. 6) bestätigen die bei den Eisenformen gefundene Verteilung: die Standorte mit stark saurem pH im Sediment (RS 107 und RS 111



(7 m)) wiesen mit etwa  $10^2 \text{ cm}^{-3}$  geringe Zellzahlen auf, während in RS B und RS 111 (9 m) Werte bis über  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  gefunden wurden. Die Zellzahlen in verschiedenen Sedimenttiefen unterschieden sich zum Teil signifikant und waren auch anders verteilt als die der SRB. Bei RS 107 konnte ein Maximum bei 5-6 cm festgestellt werden. RS 111 (9 m) wurden ebenfalls von der Oberfläche bis 5-6 cm steigende und dann wieder abnehmende Werte gefunden, im April 1997 zusätzlich ein Maximum an der Sedimentoberfläche, das sonst nicht beobachtet wurde. RS B wies keine Gradienten in der Verteilung der Fe(III)-Reduzierer auf. Meist waren die Zahlen der Fe(III)-Reduzierer etwas geringer als die der SRB. Dies kann aber auch mit dem etwas saureren Medium zusammenhängen, da auch die Fe(III)-Reduzierer aus der Literatur als neutrophil bekannt sind. Inwieweit es sich bei den beiden Gruppen um dieselben Organismen handelt bzw. ob die Fe(III)-Reduzierer obligat oder fakultativ anaerobe Organismen sind, wird zur Zeit noch untersucht.

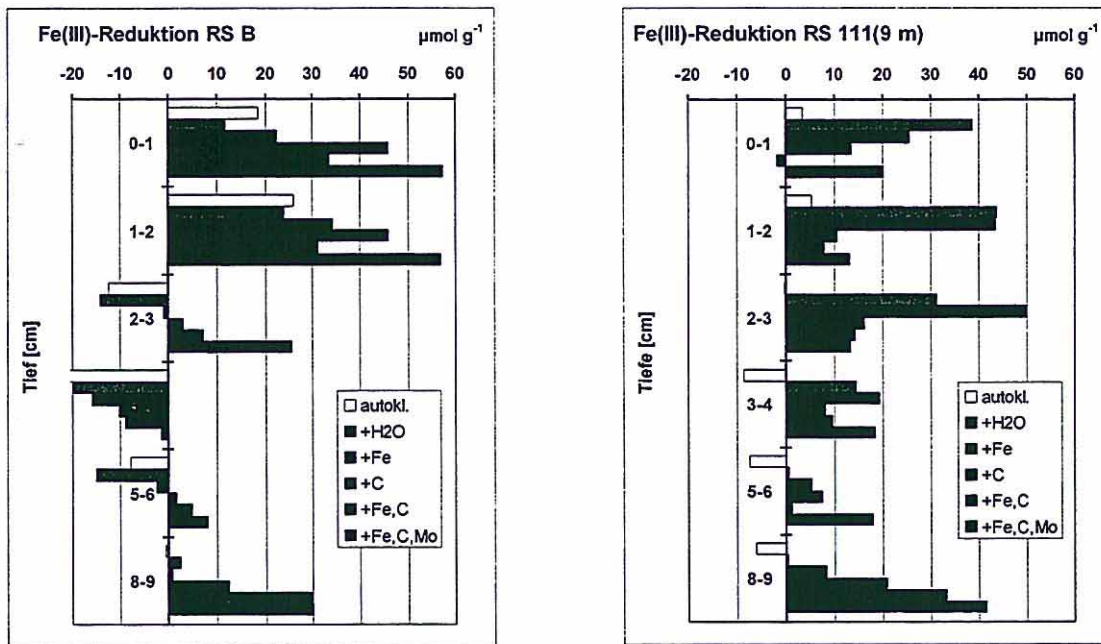


Abb. 7: Fe(III)-Reduktion (Juli 1996) als Endwerte der Fe(II)-Produktion nach drei Wochen (Differenz Ausgangswert-Endwert).

Im Juli 1996 wurde die potentielle Fe(III)-Reduktion in RS B und RS 111 (9 m) verglichen (Abb. 7), indem den Sedimentproben synthetisches amorphes Fe(III)-Hydroxid,  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  Acetat und  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  Ethanol, nur Wasser oder zusätzlich  $20 \text{ mmol l}^{-1}$  Natriummolybdat zugegeben wurde. Betrachtet man die nach 3 Wochen erreichten Endwerte, so wurden im RS B max.  $57 \text{ μmol g}^{-1}$ , im RS 111 max.  $50 \text{ μmol Fe(III) g}^{-1}$  reduziert. Trotz der unterschiedlichen pH-Werte lag die mögliche Fe(III)-Reduktionsaktivität also in der gleichen Größenordnung. Bei RS B trat für 2-3, 3-4 und 5-6 cm Sedimenttiefe zum Teil eine Abnahme von Fe(II) auf, deren Ursache noch nicht geklärt werden konnte. Eine Fe(II)-Oxidation durch



anoxygene bakterielle Photosynthese (Widdel et al. 1993) oder eine nitratabhängige anaerobe Fe(II)-Oxidation (Straub et al. 1996) können ausgeschlossen werden, da die Ansätze dunkel inkubiert wurden und kein Nitrat im Porenwasser nachgewiesen werden konnte. Bei RS B förderte die Zugabe von Acetat und Ethanol die Fe(III)-Reduktion in allen untersuchten Tiefen, bei RS 111 nur in den unteren Schichten (5-6 und 8-9 cm). Ein positiver Effekt von Fe(III) wurde in RS B in allen Tiefen außer 8-9 cm, in RS 111 außer bei 0-1 cm festgestellt. Letzteres läßt sich dadurch erklären, daß in RS 111 an der Sedimentoberfläche durch die Fe(II)-Oxidation ständig ausreichend Fe(III) zur Verfügung steht und durch Zugabe keine weitere Steigerung der Aktivität möglich ist. Hemmung durch Molybdat konnte in keinem der Ansätze festgestellt werden, die gemessene Produktion von Fe(II) ist also auf Fe(III)-Reduktion und nicht auf Sulfatreduktion zurückzuführen. Im August 1997 wurde ein weiterer Versuch zur potentiellen Fe(III)-Reduktion nur mit Zugabe von amorphem Fe(III)-Hydroxid durchgeführt (nicht abgebildet). Hier fiel ein Maximum in 5-6 cm Tiefe bei RS 107 auf. Dieses fiel mit dem Maximum der Fe(III)-Reduzierer und dem Maximum der in situ vorhandenen Fe(II)-Konzentration zusammen. Gleichzeitig fand sich im Porenwasser der höchste DOC-Gehalt in dieser Tiefe, was insgesamt ein als ein deutlicher Hinweis auf Fe(III)-Reduktion unter Abbau partikulärer organischer Substanz gesehen werden kann.

Im August 1997 wurde zusätzlich die potentielle Fe(II)-Oxidation in verschiedenen Tiefen des Sediments gemessen. RS B zeigte die geringsten Aktivitäten ( $\leq 20 \text{ mmol l}^{-1} \text{ g}^{-1}$  in einer Woche) und ein Maximum an der Sedimentoberfläche. Dies stimmt mit den geringen Abundanzen der Fe(II)-Oxidierer überein und ist wie die MPN-Bestimmung zum Teil mit der Verwendung eines sauren Mediums zu erklären. Allerdings hat die mikrobielle Fe(II)-Oxidation unter neutralen Bedingungen generell eine untergeordnete Bedeutung, da hier die chemische Oxidation durch Luftsauerstoff überwiegt. Im sauren Medium spielt diese keine Rolle, in sterilen Kontrollversuchen wurden selbst nach 3 Wochen nur etwa  $4 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Fe(II)}$ , ca. 4% des Gesamtgehaltes des verwendeten Mediums, oxidiert. Mit Sediment von RS 111 (9 m) wurden außer bei 8-9 cm zwischen  $80$  und  $100 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Fe(II)}$  je g Frischsediment in einer Woche oxidiert. In der weniger aktiven Schicht wurde auch die geringste Abundanz der Fe(II)-Oxidierer festgestellt. Überraschend an diesem Ergebnis ist, daß hohe Abundanzen und Aktivitäten dieser Bakterien in einem Sediment zu finden waren, das während des Untersuchungszeitraums fast durchgehend anoxisch war. RS 107 zeigte mit der Tiefe eine deutlich abnehmende Eisenoxidationsaktivität.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Lausitzer Tagebaurestseen keineswegs „biologisch tot“ sind, sondern hinsichtlich der Bakterienabundanz, -biomasse und Aktivität in



Wasser und Sediment zumindest mit oligotrophen Gewässern vergleichbar sind. Die starke Prägung durch Schwefel und Eisen bedingt entsprechende mikrobiologische Besiedlungs- und Aktivitätsmuster. Hervorzuheben ist die hohe Abundanz und potentielle Aktivität von Eisen- und Schwefeloxidierern auch bei in situ anoxischen Sedimentschichten, die auf ein beträchtliches Versauerungspotential im Falle einer Belüftung hindeuten. Dieses zunächst überraschende Ergebnis kann damit erklärt werden, daß Thiobacilli unter anoxischen Bedingungen eine schwefelabhängige Fe(III)-Reduktion durchführen können (Das & Mishra 1996). Die Stimulation der Fe(II)-Produktion durch Zugabe von organischen C-Quellen zeigt, daß in diesen Sedimenten auch eine heterotrophe Fe(III)-Reduktion möglich ist. Generell scheinen die anaeroben Bakterien durch das saure Milieu gehemmt zu sein, da selbst an den sauren Standorten mehr Eisen- und Sulfatreduzierer bei höheren pH-Werten zum Wachstum gebracht werden konnten. Bei den untersuchten Lausitzer Tagebaurestseen bestand auch ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert im Wasser und der Intensität anaerober, reduzierender mikrobiologischer Prozesse im Sediment. Auch wenn über Ursache und Wirkung zum Teil bisher nur spekuliert werden kann, wird dennoch die Bedeutung der Sedimente und ihrer biologischen Aktivitäten für die Wasserqualität der Seen erkennbar. So zielen verschiedene Studien auf eine mögliche (seeinterne) Neutralisation der sauren Minenwässer oder Seen durch mikrobielle Reduktionsprozesse, teils in Laborversuchen (Christensen et al. 1996, Hard et al. 1997, eigene Arbeiten im Rahmen eines BMBF-geförderten Projektes), in Enclosures im See (Brugam et al. 1995, Koschorreck et al., Kapitel I.2.7) oder über eine Abschätzung der im unbeeinflussten Seesediment möglichen Alkalinitätsbildung (Peine & Peiffer 1996, Hoffmann 1997).

### **Ausblick**

Die Tagebaurestseen stellen zumindest in den naturnahen Bereichen auch mikrobiologisch einen eigenständigen, außerhalb der Bergbaufolgelandschaft nicht existierenden Gewässertypus dar. Sie sind durch die geogen saure Wasserchemie geprägt mit ökologischen Folgen für die Besiedlung und Stoffumsätze. Eine mögliche Ähnlichkeit zu sauren Vulkanseen soll im Rahmen zukünftiger Projekte untersucht werden. Nach wie vor gibt es wenige mikrobiologische Untersuchungen an sauren Bergbaurestseen, es lassen sich aber vielfach die an sonstigen sauren Minenwässern (acid mine drainage) oder sog. mine tailings gewonnenen Erkenntnisse und die aus dem Bereich der Geochemie veröffentlichten Ansätze für Diskussion und weitere Studien nutzen. In den vergangenen Jahren wurden neue Erkenntnisse zum mikrobiellen Eisenkreislauf in sauren Minenwässern gewonnen: Clarke et



al. (1997) beschreiben die Bildung bestimmter Eisenminerale, die Arbeiten von Fortin et al. (1995, 1996, 1997) behandeln das Zusammenwirken von Thiobacilli und Sulfatreduzierern in mine tailings. Im Gegensatz zur dissimilatorischen Sulfatreduktion ist die mikrobielle Eisenreduktion, die offensichtlich in den sauren Bergbaurestseen eine Rolle spielt, noch nicht so lange bekannt. Die beteiligten Mikroorganismen und ihre Stoffumsätze sind Gegenstand aktueller Literatur (z.B. Coates et al. 1996, Roden & Zachara 1996, Küsel et al. 1999). Die Ergebnisse von Postma & Jakobsen (1996) zeigen neue Vorstellungen zur Zonierung von Redoxprozessen in Sedimenten unter verschiedenen Umweltbedingungen. Besonders die Tatsache, daß die Fe(III)-Reduktion im sauren Milieu energetisch günstiger als die Sulfatreduktion ist und daß beide Prozesse auch gleichzeitig am gleichen Ort stattfinden können, sollte bei der weiteren Interpretation biogeochemischer Daten von Bergbaustandorten berücksichtigt werden.

### Literatur

- Babenzien, H.-D. & Meier, J. 1998. Abschlußbericht zum Werksvertrag.
- Berthelot, D., Leduc, L.G. & Ferroni, G.D. (1997): Iron-oxidizing autotrophs and acidophilic heterotrophs from uranium mine environments. *Geomicrobiol. J.* 14: 317-324.
- Brugam, R.B., Gastineau, J. & Ratcliff, E. 1995. The neutralization of acidic coal mine lakes by additions of natural organic matter: a mesocosm test. *Hydrobiologia* 316:153-159.
- Christensen, B., Laake, M. & Lien, T. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Res.* 30: 1617-1624.
- Clarke, W.A., Konhauser, K.O., Thomas, J.C. & Bottrell, S.H. 1997. Ferric hydroxide and ferric hydroxysulfate precipitation by bacteria in an acid mine drainage lagoon. *FEMS Microbiology Reviews* 20: 351-361.
- Coates, J.D., Phillips, E.J.P., Lonergan, D.J., Jenter, H. & Lovley, D.R. 1996. Isolation of *Geobacter* species from diverse sedimentary environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 1531-1536.
- Das, A. & Mishra, A.K. 1996. Role of *Thiobacillus ferrooxidans* and sulfur (sulfide)-dependent ferric ion-reducing activity in the oxidation of sulfide minerals. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 45: 377-382.
- Dobbs, F.C. & Findlay, R.H. 1993. Analysis of microbial lipids to determine biomass and detect the response of sedimentary microorganisms to disturbance. In: *Handbook of Methods in Aquatic Microbial Ecology*, edited by P. F. Kemp, B. F. Sherr, E. B. Sherr, and J. C. Cole. Lewis Publishers: 347-358.
- Fortin, D. & Beveridge, T.J. 1997. Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailings: formation of diagenetic Fe sulfides. *Geomicrobiology Journal* 14: 1-21.
- Fortin, D., Davis, B. & Beveridge, T.J. 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, B., Soutam, G. & Beveridge, T.J. 1995. Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfidic mine tailings. *J.Ind.Microbiol.* 14: 178-185.
- Friese, K., K. Wendt-Potthoff, D. W. Zachmann, A. Fauville, B. Mayer, and J. Veizer. Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water, Air and Soil Pollut.* 108: 231-247, 1998.



- Fossing, H. & Jørgensen, B.B. (1989): Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* 8: 205-222.
- Frostegard, A., A. Tunlid, and E. Baath. Microbial biomass measured as total lipid phosphate in soils of different organic content. *Journal of Microbiological Methods* 14: 151-163, 1991.
- Hard, B.C., Friedrich, S. & Babel, W. 1997. Bioremediation of acid mine water using facultatively methylotrophic metal-tolerant sulfate-reducing bacteria. *Microbiol.Res.* 152: 65-73.
- Harrison Jr, A. P. (1984): The acidophilic Thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat. *Ann. Rev. Microbiol.* 38: 265-292.
- Hoffmann, S. 1997. Abschätzung von Neutralisationsraten in Sedimenten saurer Restlochseen der ehemaligen Tagebaue Grünwalde und Plessa (Lausitz). Diplomarbeit universität Bayreuth.
- Johnson, D.B. (1995): Acidophilic microbial communities: candidates for bioremediation of acidic mine effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation* 33.
- Klee, A.J. 1993. A computer program for the determination of most probable number and its confidence limits. *Journal of Microbiological Methods* 18: 91-98.
- Küsel, K., Dorsch, T., Acker, G., Stackebrandt, E. 1999. Microbial reduction of Fe(III) in acidic sediments: Isolation of *Acidiphilium cryptum* JF-5 capable of coupling the reduction of Fe(III) to the oxidation of glucose. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 3633-3640.
- Kusnezow, S.I. (1970) Mikroflora der Seen und ihre geochemische Aktivität (Russisch). *Isdatelstwo nauka Leningradskoje otdelenie, Leningrad*, 440 S.
- Lovley, D. R. and E. J. P. Phillips. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 683-689, 1986.
- Lovley, D.R. & Phillips, E.J.P. 1987. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 1536-1540.
- Neumann, P. 1995. Untersuchungen zur Nahrungsqualität von benthischem feinputikulärem Detritus für Feinputikelsammler, unter dem Aspekt seiner biochemischen Zusammensetzung im Breitenbach. Dissertation Universität Marburg.
- Peine, A. & Peiffer, S. 1996. Neutralisation processes in acid mine lake sediments. *Arch.Hydrobiol.Spec.Issues Advanc.Limnol.* 48:261-267.
- Piker, L., Schmaljohann, R. & Imhoff, J.F. (1998): Dissimilatory sulfate reduction and methane production in Gotland Deep sediments (Baltic Sea) during a transition period from oxic to anoxic bottom water (1993-1996). *Aquatic Microbial Ecology* 14: 183-193.
- Postma, D. & Jakobsen, R. 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochim.Cosmochim.Acta* 60(17): 3169-3175.
- Pronk, J.T.; De Bruyn, J.C.; Bos, P.; Kuenen, J.G. 1992. Anaerobic growth of *Thiobacillus ferrooxidans* *Appl. Environ. Microbiol.* 58.
- Roden, E.E. & Zachara, J.M. 1996. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1618-1628.
- Straub, K.L., Benz, M., Schink, B. & Widdel, F. 1996. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 1458-1460.
- Widdel, F. & Bak, F. (1992): Gram-negative mesophilic sulfate-reducing bacteria. In: Balows, A., Trüper, H.G., Dworkin, M., Harder, W. & Schleifer, K.H. (Eds.): *The Prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification, applications.* 2nd Ed. Springer, New York, pp. 3352-3372.
- Widdel, F., Schnell, S., Heising, S., Ehrenreich, A., Assmus, B. & Schink, B. 1993. Ferrous



### **I.1.2.8 Entwicklung der Versauerung in einigen Braunkohletagebau-Restseen in der Niederlausitz**

Burkhard W. Scharf, Gabriele Hofmann, Gabriele Packroff, Gilberto Rodrigues, Hermann Wilhelmy

#### **Einleitung**

Die Versauerung der Restseen des Braunkohletagebaus in Ostdeutschland ist derzeit das größte Umweltproblem vieler dieser Gewässer (Klapper & Schultze 1995, Schultze & Geller 1996, Friese et al. 1998a, b). Wenn ein saures Gewässer neutralisiert werden soll, ist die Kenntnis der Versauerungsgeschichte bedeutsam. Es sind drei Fälle dabei zu unterscheiden:

1. Ein See befindet sich in der Phase einer natürlichen Neutralisation, d.h. die Nachlieferung der Säure ist bereits vermindert. Hier ist zu fragen, ob die natürliche Neutralisation schnell genug verläuft, so dass eine künstlich herbeigeführte Beschleunigung der Neutralisation entfallen kann.
2. Der Säuregrad des Sees hat sich in der Vergangenheit nicht geändert, d.h. der Eintrag der Säure entspricht dem Austrag bzw. der Deposition von entsprechenden Ionen im Sediment.
3. Der Säuregrad hat in den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten zugenommen. Insbesondere in diesem Fall erhebt sich die Frage, ob eine Neutralisation sinnvoll ist.

Wir haben einige Braunkohletagebau-Restseen (im folgenden als RS abgekürzt) ausgewählt, um an diesen die Versauerungsgeschichte aufzuzeigen. RS 107, RS 111 und RS 117 sind Vertreter des extrem sauren Gewässertypes. Der neutrale RS B dient als Vergleich. Verschiedene Bioindikatoren wurden eingesetzt, um die Entwicklung des Säuregrades zu rekonstruieren.

#### **Untersuchungsgebiet und Methode**

Die untersuchten Seen liegen im südöstlichen Teil von Ostdeutschland (Abb. 1) und sind Teil der Braunkohlereviere Schlabendorf (RS B) und Lauchhammer-Plessa (RS 107, RS 111 und RS 117). Der Zeitpunkt der Entstehung der Seen, die Größe, die maximale Tiefe, das Volumen und einige ausgewählte chemische Parameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.



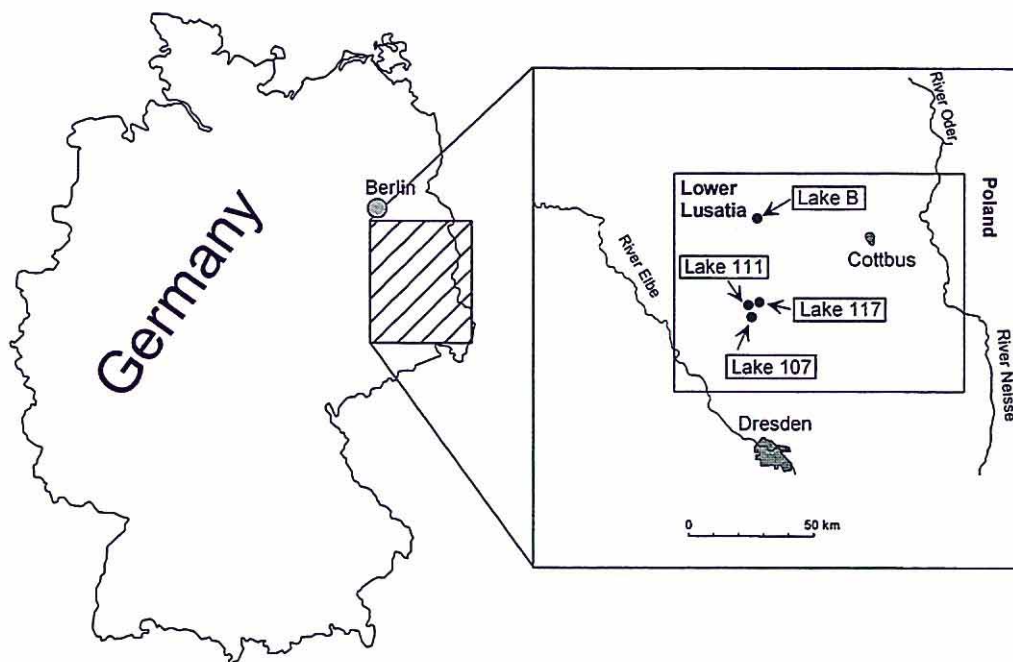


Abb. 1. Lagekarte der untersuchten Braunkohletagebau-Restseen in der Lausitz.

Die Sedimentkerne wurden 1996 mit Hilfe eines Gravitationscorers („Mondseecorer“, Durchmesser 6 cm, Fa. UWITEC, Österreich) genommen.

Kieselalgen können nach ihrer Toleranz und ihrer Präferenz in Bezug auf den Säuregrad in 6 Gruppen eingeordnet werden, die zuerst von Hustedt (1938/39) aufgestellt wurden (Tab. 2). Diese Einteilung läßt sich auch auf andere Pflanzen- und Tiergruppen übertragen.

Tab. 1: Zeitraum der Abgrabung von Braunkohle (das Ende ist der Beginn der Seebildung), einige morphologische, physikalische und chemische Charakteristika der untersuchten Restseen in der Lausitz (nach Herzprung et al. 1998, Packroff et al. in Druck)

		RS 107	RS 111	RS 117	RS B
Abgrabungszeit	Jahr	1897-1928	1929-1958	1956-1966	1963-1964
Oberfläche	10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup>	122	107	950	ca 100
mittlere Tiefe	m	1.9	4.6	11	ca 5-6
größte Tiefe	m	4.0	10.2	ca 14	ca 10
Volumen	10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	0.23	0.49	10.4	ca 0.6
pH		2.3	2.6	2.5-3	7-8
Azidität	mmol L <sup>-1</sup>	35-55	15-25	2.5-3	0.02-0.2
Na <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	10	10	< 10	10
K <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	< 2	3	4	4
Mg <sup>2+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	45	30	16	20
Ca <sup>2+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	350	230	105	160
Al	mg L <sup>-1</sup>	40	35	1.9	0.03
Mn	mg L <sup>-1</sup>	8	3	1	0.015
Fe	mg L <sup>-1</sup>	400	150	23	0.05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	2500	1200	430	440
Cl <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	7	12	13	20

## Ergebnisse und Diskussion

### Alter des Sedimentes

Die Altersbestimmung mittels <sup>210</sup>Pb und <sup>137</sup>Cs war nur im RS B möglich (Treutler, pers. Mitt.). Anhand der <sup>210</sup>Pb-Bestimmungen liegt das Sediment von 1996 in 4-5 cm Tiefe, das Aktivitätsmaximum von <sup>137</sup>Cs aus dem Tschernobyl-Unfall im Jahr 1996 jedoch in 3 cm. In den extrem sauren Seen ließ sich das Alter der Sedimente nicht mit Hilfe von Isotopen bestimmen.



Diatomeen

RS 107 wies mit nur 8 Arten die geringste Diversität der Diatomeen-Gesellschaft aller untersuchten Seen auf. Nur *Eunotia exigua*, *E. denticulata*, *Nitzschia paleaeformis* und *Pinnularia acidophila* kamen auf eine prozentuale Häufigkeit von über 1 %. Die genannten Arten sind acidophil bzw. acidobiont. Die konstante Dominanz der säuretoleranten Arten läßt auf durchgehend extrem saure Bedingungen schließen.

Tab. 2: Klassifikation der verschiedenen Taxa nach ihrer pH-Toleranz bzw. ihrem Optimum (nach Hustedt 1938/39, verändert durch Hofmann, unpubl.)

acidobionte Taxa	Vorkommen im pH-Bereich unter 7, optimale Verbreitung etwa bei pH 5.5 und tiefer
acidophile Taxa	Vorkommen um pH 7 mit vorwiegender Verbreitung bei pH unter 7
circumneutrale Taxa	Verbreitungsschwerpunkt um den Neutralpunkt
alkaliphile Taxa	Vorkommen um pH 7 mit vorwiegender Verbreitung bei pH über 7
alkalibionte Taxa	Vorkommen im pH-Bereich über 7
indifferente Taxa	Vorkommen ohne erkennbare Beziehung zum pH

Die dominanten Diatomeen-Arten von RS 111 waren denen von RS 107 sehr ähnlich, aber mit 28 gefundenen Arten war die Anzahl deutlich höher als in RS 107. Die Zusammensetzung der Diatomeen-Gesellschaft war bemerkenswert stabil über die Sedimenttiefe und weist auf einen durchgehend extrem sauren pH-Wert hin.

Im unteren Teil des Kernes vom RS 117 fehlten Reste von Diatomeen. Zwischen 12 und 9 cm wurden nur gelegentlich Kieselalgen gefunden. Im mittleren Bereich des Kernes (8-7 cm) dominierte die acidophile *Craticularia riparia*, die acidobionte *Eunotia exigua* war subdominant. In diesem Teil des Kernes wurden die meisten Arten gefunden, darunter eine Reihe von circumneutralen, acidophilen und indifferenten Arten, wenn auch in geringer Häufigkeit (Abb. 2). Die Diatomeen-Gesellschaft im jüngsten Teil (6-0 cm) indizierte einen permanent extrem sauren pH. Hier dominierten *Eunotia exigua* und *E. denticulata* wie im RS 107 und RS 111.

Die Diatomeenflora des RS B umfasst ausschließlich circumneutrale, alkaliphile und alkalibionte Arten. Indikatoren saurer Zustände wurden nicht gefunden.

### Ostracoden

Muschelkrebse wurden nur im RS B gefunden. Im ältesten Teil des Kernes ließen sich keine Ostracoden nachweisen. Die Besiedlung startete in der Tiefe von 10 cm mit einer geringen Dichte von *Candona candida* und *Ilyocypris bradyi*. In 5 cm Tiefe stieg die Arten- und Individuenzahl an.

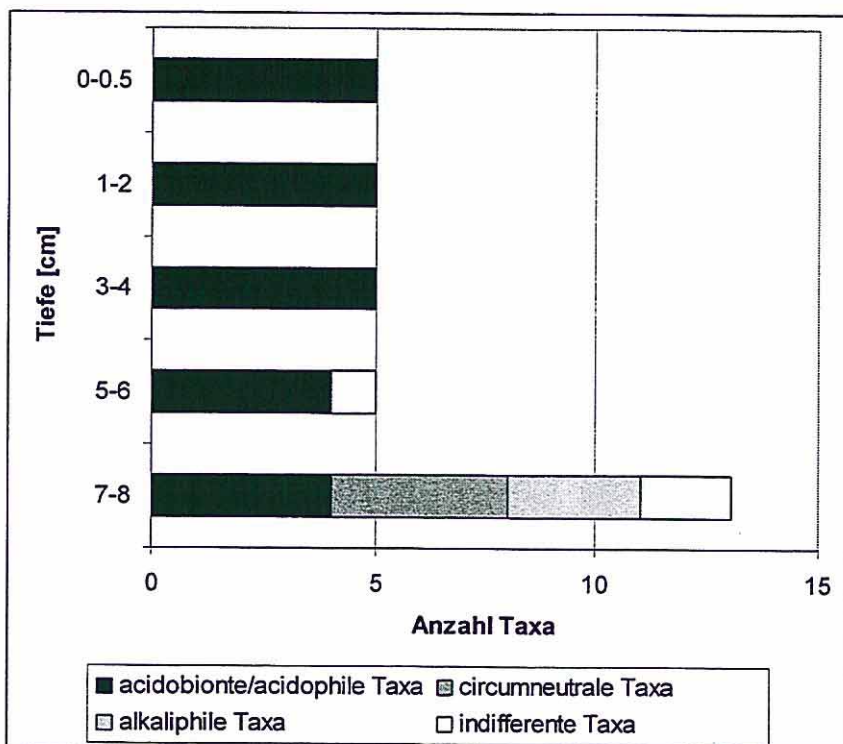


Abb. 2: Anzahl der acidobionten/acidophilen, circumneutralen, alkaliphilen und indifferenten Diatomeen-Taxa in einem Bohrkern aus dem Restsee 117, Lausitz.

### Chironomiden

Aus der Gruppe der Zuckmücken wurden nur die Kopfkapseln der Larven gefunden. In RS 107 dominierte die *Chironomus plumosus*-Gruppe. Von den 70 gefundenen Kopfkapseln im RS 111 gehören 2 zur Gattung *Limnophyes*, der Rest zur *Chironomus plumosus*-Gruppe. Im älteren Sediment von RS 117 ließen sich keine Chironomiden-Reste nachweisen. Im ältesten



von Chironomiden besiedelten Sediment des RS 117 konnten auch Kopfkapseln aus der *Chironomus anthracinus*-Gruppe und der Gattung *Tanytarsus* entdeckt werden (Abb. 3). Auch im RS B war das älteste Sediment nicht von Chironomiden besiedelt. 11 Chironomiden-Taxa konnten nachgewiesen werden. *Tanytarsus lugens* und *Chironomus anthracinus* dominierten.

## Diskussion

Als Bioindikatoren für die Azidität in Gewässern haben sich vor allem Diatomeen und Chrysophyceen unter den Algen (Arzet 1987, Dixit & Smol 1989, Birks et al. 1990, Jüttner et al. 1997) und Chironomiden und Cladoceren (Steinberg & Lenhart 1985, Steinberg et al. 1988, Scharf & Wilhelmy 1999) bewährt. Viele Tiergruppen geben indirekt einen Hinweis auf

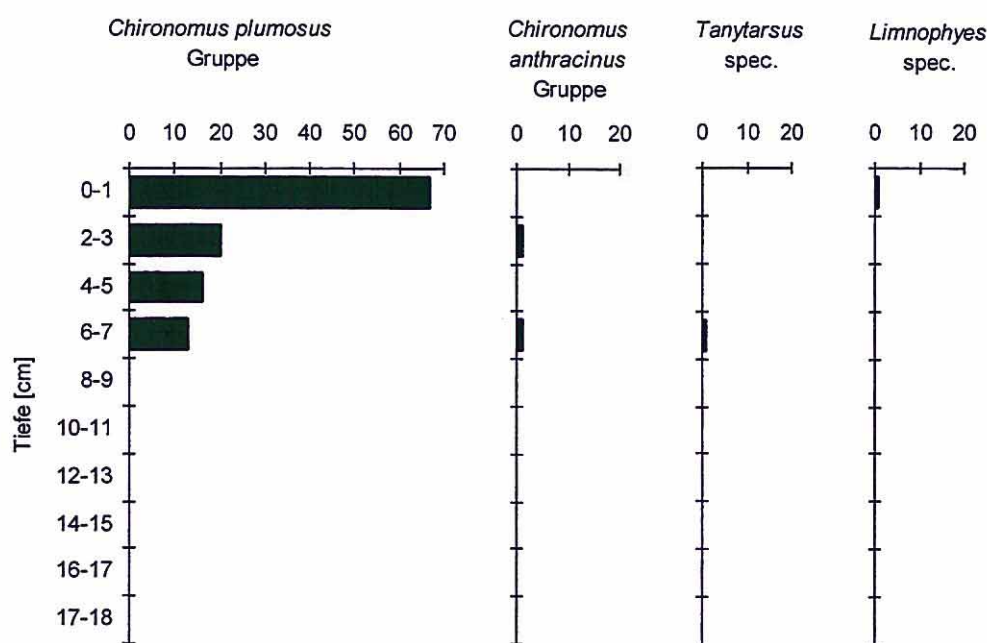


Abb. 3: Anzahl der Chironomiden-Kopfkapseln in 5 g Frischsediment eines Bohrkerns aus dem Restsee 117, Lausitz.

Versauerung, indem sie unterhalb eines bestimmten pH-Wertes nicht mehr vorkommen. So können nur bis zum pH von etwa 6 höhere Krebse, Schnecken, Muscheln und unter den niederen Krebsen die Muschelkrebse leben. Sie benötigen Karbonate im Wasser zum Aufbau ihrer Schalen und Panzer. In dem extrem sauren Bereich unter pH 3 sind vor allem Zuckmücken, Büschelmücken, Libellen und Wasserwanzen anzutreffen. Für paläolimnologische Untersuchungen sind insbesondere die Diatomeen, Chrysophyceen,

Cladoceren und Chironomiden geeignet, wobei die Cladoceren im extrem sauren Bereich auch ausfallen.

Bei den von uns durchgeführten paläolimnologischen Untersuchungen haben wir uns auf Diatomeen, Chironomiden und Ostracoden konzentriert. Tab. 3 gibt einen Überblick über die Anzahl der gefundenen Arten.

Unterhalb von pH 3 waren die Artenzahlen gering und die Ostracoden fehlten. Im neutralen bis leicht alkalischen RS B stieg die Artenzahl drastisch an. Unter den Diatomeen war das vollständige Fehlen der planktischen Centrales im sauren Bereich auffällig, nur Vertreter der Ordnung Pennales, die am Gewässergrund oder epiphytisch leben, kamen dort vor.

Tab. 3: Zusammenstellung des pH-Wertes (s. Tab. 1) und der Anzahl der in je einem Sedimentkern gefundenen Arten in den untersuchten Restseen des Lausitzer Braunkohlereviere

	pH	Anzahl der Arten		
		Diatomeae	Chironomidae	Ostracoda
RS 107	2.3	8	4	0
RS 111	2.6	28	2	0
RS 117	2.5 - 3	20	4	0
RS B	7-8	79	11	8

Die Entwicklung des Säuregrades in den untersuchten Restseen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- In RS 107 begann die Besiedlung bald nach der Entstehung des Sees. Das Gewässer war stets extrem sauer. In RS 107 betrug die Summe der acidobionten und acidophilen Kieselalgen immer über 99,4 %. In einer Tiefe von 10-8 cm ließ sich eine maximale Anzahl von Chironomiden nachweisen. Dies könnte die Folge einer kurzfristig verbesserten Ernährungssituation für die Kieselalgen und damit auch für die Chironomiden gewesen sein.
- Der derzeitige pH von RS 111 ist geringfügig höher als in RS 107. Die Anzahl der hier gefundenen Kieselalgen-Arten ist höher als in RS 107. Die Summe der acidobionten und



acidophilen Diatomeen schwankte zwischen 84,4 und 95,8 %. Der Rest waren circumneutrale (bis zu 2,3 %), alkaliphile (bis zu 1,1%) und indifferente Arten (bis zu 13,4 %). Die Besiedlung begann mit der Bildung des Sees. Trotz kleiner Schwankungen in der Besiedlung gab es keinen Trend in der Entwicklung. Der See war immer extrem sauer.

- Das älteste Sediment von RS 117 enthielt keine Diatomeen und Chironomiden (Abb. 3). Zahlreiche kleine Stückchen von Kohle konnten in diesem Bereich gefunden werden. In einer Sedimenttiefe von 7 cm wurde der See sehr schnell besiedelt. Hier ließen sich acidobionte, acidophile, circumneutrale, alkaliphile und indifferente Diatomeen-Taxa nachweisen (Abb. 2). Bereits in einer Tiefe von 6 cm wies die Artenzusammensetzung der Diatomeen auf eine starke Versauerung des Gewässers hin. Der gleiche Trend war auch bei den Chironomiden zu erkennen. Die Gattung *Tanytarsus* fehlte in den extrem sauren Seen. Die Gattung *Limnophyes* war auch im RS 107 relativ häufig. Der Anstieg der *Ch. plumosus*-Gruppe bestätigt ebenfalls die Versauerung. Wie auch bei den beiden anderen untersuchten sauren Seen konnten lebende Vertreter der *Chironomus plumosus*-Gruppe als *Chironomus crassimanus* bestimmt werden.
- Der RS B war anfangs schwach besiedelt. Die Arten-Zusammensetzung war typisch für ein neutrales bis schwach alkalisches Gewässer. Die älteren Sedimente enthielten einen hohen Sandanteil, später stieg der Gehalt an Ton an. Der trophische Zustand änderte sich im Laufe der Entwicklung des Sees. Die meisten oligotrophent Diatomeen befanden sich in der Tiefe von 11-6 cm, die meisten eutrophenten zwischen 5 und 2 cm (Hofmann, pers. Mitt.), d.h. der See eutrophierte. Die Eutrophierung wird durch die Chironomiden- und die Ostracoden-Funde bestätigt.

Als Ursache für die Versauerung von Tagebaurestseen sind zwei Gründe zu nennen: Die geogene Versauerung durch zufließendes Grundwasser, insbesondere aus Kippen, und die oberirdische Einleitung von saurem Wasser, was in der Regel mit einer Vergrößerung des Einzugsgebietes verbunden ist. Die geogene Versauerung durch die oxidative Verwitterung von Pyrit und Markasit ist ausführlich bei Wisotzky (1994) beschrieben. RS 107 und RS 111 werden im wesentlichen mit Grundwasser aus Kippen gespeist. Dieses erklärt die sofortige starke Versauerung dieser beiden Gewässer bei ihrer Entstehung.

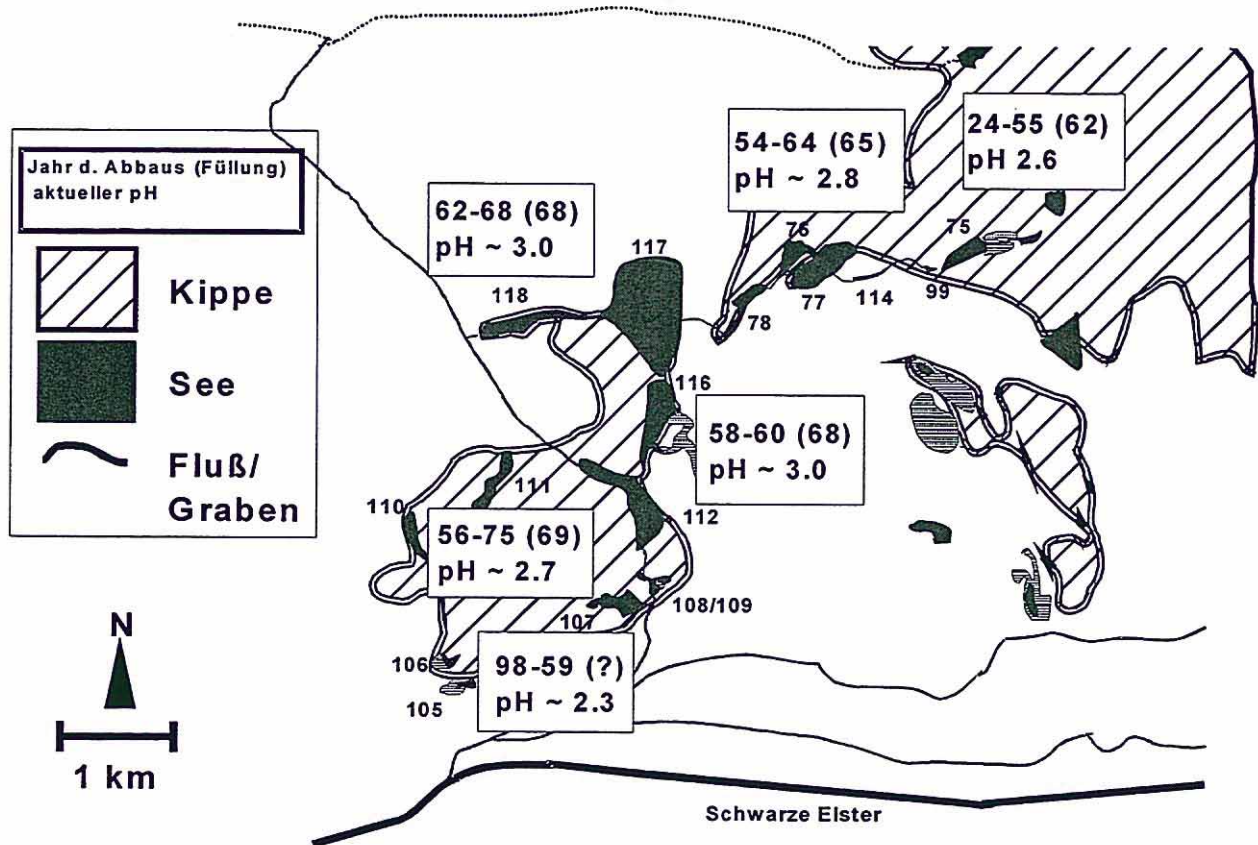


Abb. 4: Lage der Restlochkette und der Kippenbereiche bei Lauchhammer, Niederlausitz (aus Knoll et al. 1999)

Auf die künstliche Einleitung von sehr saurem Wasser in einen nur schwach sauren See soll am Beispiel des RS 117 eingegangen werden. RS 117 ist im Norden von unverritztem Nebengestein der Braunkohle umgeben, im Südwesten grenzt der See an eine Kippe an (Abb. 4). RS 117 wird im wesentlichen durch Grundwasser von Norden her gespeist (Knoll et al. 1999). Dieses zeigen die Grundwassergleichen (Abb. 5). Aus dem unverritzten Nebengestein der Braunkohle kommt während der Absenkung des Grundwasserspiegels allgemein wesentlich weniger Säure als aus Kippen (Wisotzky 1994). Damit erklärt sich der paläolimnologisch nachgewiesene, nur schwach saure Gewässerzustand zu Beginn der Flutung von RS 117. Das Grundwasser, das RS 77 und 78 speist, stammt im wesentlichen aus Kippengelände und ist extrem sauer. Nach der Flutung der RS 77 und 78 leitete man das ablaufende Wasser mit einem pH von ungefähr 2,8 (Knoll et al. 1999) aus den RS 78 durch einen künstlich geschaffenen Graben in den RS 117 ein. Dieses wäre eine Erklärung für die Versauerung des RS 117. Es ist wahrscheinlich, dass aus dem Kippengelände im Südwesten des RS 117 auch extrem saures Wasser in den See eingeflossen ist:



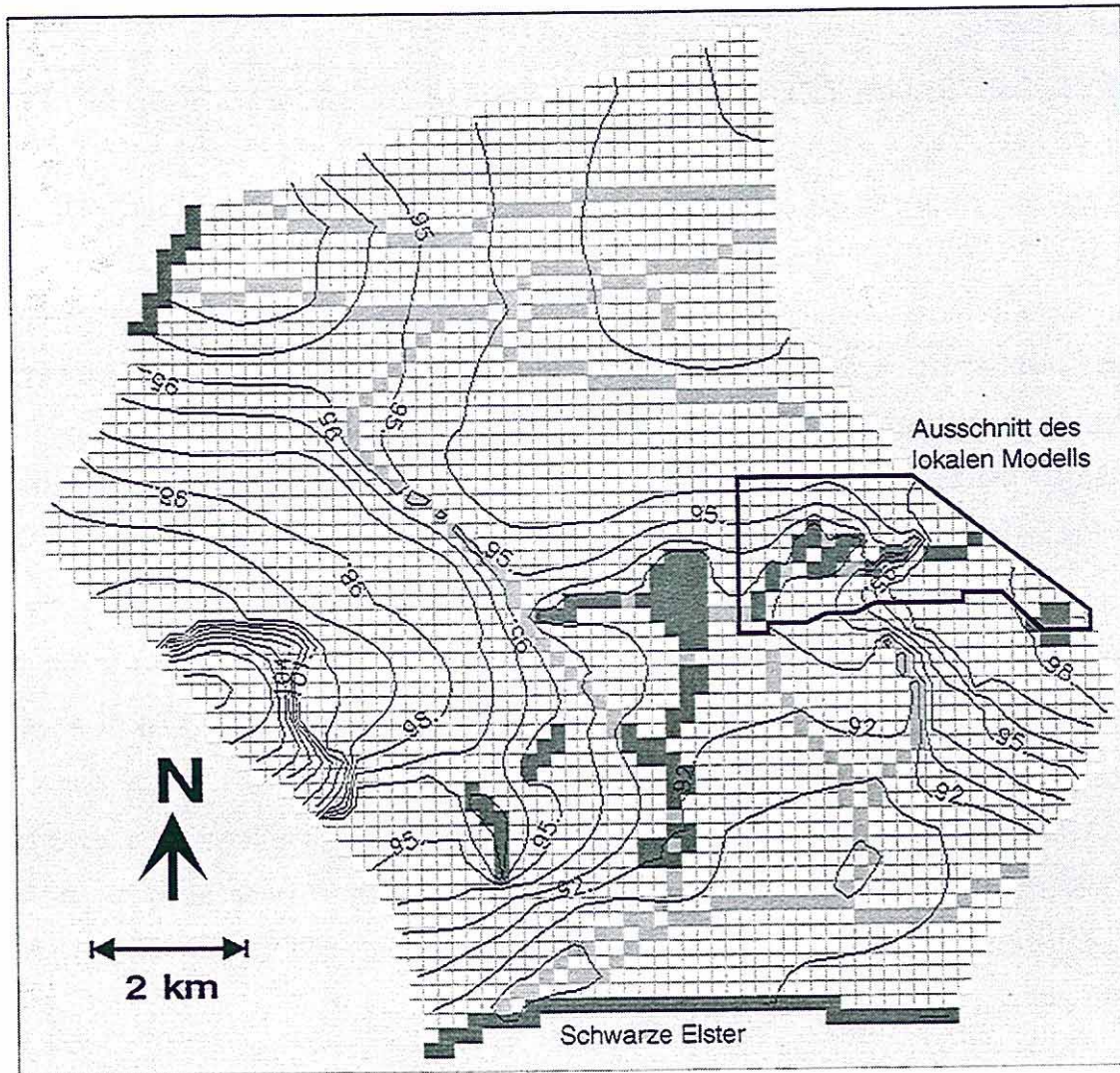


Abb. 5: Berechnete Grundwassergleichen im regionalen Modellgebiet; dunkel gezeichnet sind der Außenrand im Nord-Westen und die Zellen, die die Schwarze Elster repräsentieren sowie die Restseen; hellgraue Zellen kennzeichnen Abflussgraben, hinterlegt ist außerdem das Modellgitter (aus Knoll et al. 1999)

Dieser Zufluss kann aber nur unbedeutend gewesen sein, wie die paläolimnologischen Untersuchungen belegen. Das Kippengelände liegt größtenteils im Grundwasserabstrom des RS 117.

Am RS 117 liegen eine Badeanstalt und ein großer Campingplatz. Die Erholungssuchenden konnten wegen der Säure im See das Gewässer jedoch kaum nutzen. Deshalb lag es nahe, zur Anhebung des pH-Wertes im RS 117 den Graben zwischen RS 78 und RS 117 umzuleiten und aus dem Einzugsgebiet des RS 117 herauszunehmen. Diese Maßnahme wurde bereits 1999 bereits durchgeführt und hat sich nun aus paläolimnologischer Sicht bestätigen lassen. Das Wasser aus RS 78 fließt jetzt in RS 116 (J. Müller, LMBV in Brieske, pers. Mitt.).



### **Zusammenfassung**

Im Niederlausitzer Braunkohlerevier gibt es viele Restseen mit einem derzeitigen pH-Wert zwischen 2 und 3. Aus 4 Seen wurden Sedimentkerne entnommen und die Entwicklung der Versauerung mit Hilfe von Bioindikatoren (Diatomeen, Chironomiden und Ostracoden) zu rekonstruiert. Die Restseen 107 und 111 waren stets extrem sauer. Restsee 117 entwickelte sich von einem leicht sauren zu einem extrem sauren See. Restsee B diente als Vergleich und war immer neutral bis leicht alkalisch. Die Entwicklung der Versauerung kann zum Teil durch den Grundwasserzustrom und zum Teil durch oberirdische Einleitung von saurem Wasser erklärt werden. Am Beispiel des Restsees 117 werden Maßnahmen zur Neutralisation des Gewässers diskutiert.

### **Danksagung**

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Pietsch, TU Cottbus, und Herrn PD Dr. Peiffer, Uni Bayreuth, für Hinweise bei der Erklärung der Entwicklung des Säuregrades von RS 117. Bei Herrn J. Müller, LMBV, möchten wir uns für die Information über die hydrologischen Verhältnisse im Einzugsgebiet des RS 117 bedanken. Ein Teil der Untersuchungen wurde im Rahmen des Verbundvorhabens LENAB (BMBF-FKZ 0339648) durchgeführt und vom BMBF und der LMBV finanziert.

### **Literaturverzeichnis**

- Arzet, K., 1987. Diatomeen als pH-Indikatoren in subrezentem Sedimenten von Weichwasserseen. Diss. Abt. Limnol. Innsbruck 24: 1-266.
- Birks, H.J.B., J.M. Line, S. Juggins, A.C. Stevenson & C.J.F. Ter Braak, 1990. Diatoms and pH-reconstruction. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B 327: 263-278
- Dixit, S.S., & J. Smol, 1989. Algal assemblages in acid stressed lakes with particular emphasis on diatoms and chrysophytes. In Rao, S.S. (ed.), Acid stress and aquatic microbial interactions. CRC Press, Boca Raton, pp. 91-114
- Friese, K., M. Hupfer, & M. Schultze, 1998a. Chemical characteristics of water and sediment in acid mining lakes of the Lusatian lignite district. pp. 25-45 in Geller, W., H. Klapper, & W. Salomons, (eds.), 1998. Acid mining lakes - acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer, Berlin, 435 pp
- Friese, K., K. Wendt-Potthoff, D.W. Zachmann, A. Fauville, B. Mayer, & J. Veizer, 1998b. Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. Water, Air and Soil Pollution 108: 231-247.
- Herzprung, P., K. Friese, G. Packroff, M. Schimmele, K. Wendt-Potthoff & M. Winkler, 1998. Vertical and annual distribution of ferric and ferrous iron in acidic mining lakes. Acta hydrochim. hydrobiol. 26: 253-262.



- Hustedt, F., 1938/39. Systematische und ökologische Untersuchungen über die Diatomeenflora von Java, Bali und Sumatra. - Arch. Hydrobiol. Suppl. 15: 638-798 und Suppl. 16: 274-394
- Jüttner, I., J. Lintelmann, B. Michalke, R. Winkler, C. Steinberg & A. Kettrup, 1997. The acidification of the Herrenwieser See, Black Forest, Germany, before and during industrialisation. Wat. Res. 31: 1194-1206
- Klapper, H. & M. Schultze, 1995. Geogenically acidified mining lakes - living conditions and possibilities of restoration. Int. Revue ges. Hydrobiol. 80: 639-653
- Knoll, D., L. Weber, & W. Schäfer, 1999. Grundwasseranbindung von alten Tagebaurestseen im Niederlausitzer Braunkohlentagebauegebiet. Grundwasser. Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 2/99: 55-61.
- Packroff, G., W. Blaschke, P. Herzsprung, J. Meier, M. Schimmele & K. Wollmann, in Druck. Limnologie und Gewässerchemie von ausgewählten, geogen schwefelsauren Tagebauseen der Lausitz pp. 314-330 in G. Wiegleb, U. Bröring, J. Mrzljak & F. Schulz (Hrsg.): Naturschutz in Bergbaufolgelandschaften: Landschaftsanalyse und Leitbildentwicklung. Physica-Verlag Heidelberg.
- Scharf, B.W. & H. Wilhelmy, 1999. Säuregrad: Ostracoden und Chironomiden in Sedimenten saurer Seen. pp 305-309 in W. v. Tümpling & G. Friedrich: Methoden der Biologischen Wasseruntersuchung. Vol. 2: Biologische Gewässeruntersuchung. Jena, Fischer, 545 pp.
- Schultze, M., & W. Geller, 1996. The acid lakes of lignite mining district of the former German Democratic Republic. pp. 89-105 in Reuther, R. (ed.), Geochemical approaches to environmental engineering of metals. Springer, Heidelberg.
- Steinberg, C., B. Lenhart, 1985. Wenn Gewässer sauer werden: Ursachen, Verlauf, Ausmaß. München, Wien Zürich (BLV Verlagsgesellschaft), pp 127
- Steinberg, C., H. Hartmann, K. Arzet, & D. Krause-Dellin 1988. Paleoindication of acidification in Kleiner Arbersee (Federal Republik of Germany, Bavarian Forest) by chydorids, chrysophytes, and diatoms. J. Paleolimnol. 1: 149-157
- Wisotzky, F. 1994. Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitt. Dtsch. Gewässerkdl. Jahrb. 58. Essen

## I.2 Ökotechnologieentwicklung

### I.2.2 Chemische Messungen in den Enclosures

Peter Herzsprung, Kurt Friese, René Frömmichen, Silke Kellner

#### Einleitung

Chemische Untersuchungen des Wasserkörpers in den Enclosures sollen einen wesentlichen Beitrag liefern zur Bewertung des momentanen Sanierungsfortschritts bezüglich der beabsichtigten Entsäuerung. Die jahreszeitliche Dynamik von chemischen Parametern kann zu einer Prognose über die zukünftige Entwicklung der Wasserqualität mit herangezogen werden. Mit Hilfe der Säulenversuche konnte bereits demonstriert werden, dass der Entsäuerung durchgreifende chemische Veränderungen der Wasserphase vorausgehen (BMBF Abschlußbericht 02 WB 9592/6). Chemische Veränderungen der Wasserphase werden einerseits durch Bestandteile des zugesetzten Substrates hervorgerufen. Organisch gebundener Kohlenstoff und Phosphor können dabei in Lösung gehen und führen zu einer drastischen Veränderung der Nährstoffsituation. Andererseits können durch Redoxprozesse und Prozesse mit Protonenverbrauch gelöste Inhaltsstoffe in ihrer Spezies verändert werden oder aus dem Sediment zusätzlich in die wäßrige Phase übergehen oder aber umgekehrt durch Fällungsprozesse aus der Wasserphase entfernt werden.

Die analytisch ermittelten Konzentrationen von gelöstem zweiwertigen und dreiwertigem Eisen, von Aluminium, Calcium, Magnesium und Sulfat sind Basis für die thermodynamische Berechnung der Speziesverteilung der Hauptinhaltsstoffe bei gegebenem pH-Wert und Temperatur. Weiterhin sind die Konzentrationsdaten die Grundlage zur Berechnung von Sättigungsindizes und damit zur Beurteilung der Reaktivität von Mineralphasen. Diese Daten können dann für eine Modellierung von komplexen Redox- und Neutralisationsprozessen herangezogen werden.

Aus der nachfolgenden Darstellung der wichtigsten chemischen Meßergebnisse soll eine qualitative Beurteilung der vorliegenden sechs Enclosures bezüglich des Sanierungszieles erfolgen.

#### Methoden

Die Kohlenstoffparameter wurden mit einem TOC-Analysator IR-spektrometrisch ermittelt. Die Basenkapazität  $K_{b-8,2}$  wurde mit einem Titrationsautomaten bestimmt. Eisen II und Eisen III sowie die Nährstoffparameter reaktiver gelöster Phosphor (SRP), Nitrat, Nitrit und



Ammonium wurden mittels Segmented-flow-Anlage photometrisch analysiert. Die Bestimmung von Gesamtphosphor (TP) erfolgte nach Aufschluß ebenfalls photometrisch. Natrium, Kalium und Sulfat wurden mittels Ionenchromatographie quantifiziert. Die Analyse von Calcium, Magnesium, Aluminium, (Gesamt-) Eisen, Mangan und Zink erfolgte mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES). Die übrigen Schwermetalle Nickel, Cobalt und Kupfer wurden mittels Massenspektrometrie (ICP-MS) bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Von allen analytisch erfassten Daten werden für die Diskussion der Ergebnisse nur solche Parameter ausgewählt, die als Einzel- oder Summenparameter unmittelbar mit Redoxreaktionen oder Entsäuerungsreaktionen gekoppelt sind.

Die Konzentrationen des **anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC)** bewegten sich vor der Zugabe von Stroh am 5.5.98 auf einem für das pyritversauerte Wasser typisch niedrigen Niveau von  $< 0,2$  mmol/l. Bereits nach Einbringen von Stroh waren die TIC-Konzentrationen über dem Grund in allen Enclosures relativ zur Kontrolle E1 deutlich erhöht. Nach Substrateinbringung kam es zu einer weiteren Erhöhung der TIC-Gehalte über dem Grund (bis zu 3 mmol/l). Diese Konzentrationserhöhung war in den mit Carbokalk beaufschlagten Enclosures stärker ausgeprägt. Als in dem mit Ethanol beaufschlagten Enclosure. Nach Einsetzen der Zirkulation im Oktober 1998 fielen die Werte auf ein niedriges Niveau ( $< 0,4$  mmol/l) zurück. Steigende Konzentrationen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff sind ein Indikator für die Oxidation von organisch gebundenem Kohlenstoff und/oder für eine Neutralisierungsreaktion mit dem Carbonatanteil aus dem Carbokalk. Da die Enclosures an der Oberfläche im Stoffaustausch mit der Atmosphäre stehen, ist eine quantitative Bilanzierung von Redoxreaktionen anhand von TIC-Bestimmungen nicht möglich.

Erwartungsgemäß blieben die Gehalte an **gesamtem organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC)** im Kontrollenclosure durchwegs auf einem niedrigen Ausgangsniveau. Die Substrateinbringung mit Stroh, Ethanol bzw. Carbokalk spiegelte sich in entsprechend höheren TOC-Konzentrationen gegenüber dem Kontrollenclosure wieder. Die momentane TOC-Konzentration repräsentiert jeweils den Stady-State-Zustand aus der Freisetzung von partikulärem und gelöstem organischen Kohlenstoff aus dem Substrat in die Wasserphase und aus der oxidativen Umsetzung zu anorganisch gebundenen Kohlenstoff.

Die Konzentration des **reaktiven gelösten Phosphors SRP** ist in den Substratbeaufschlagten Enclosures relativ zum Kontrollenclosure E1 und relativ zum See stark angestiegen. Nach Substrateinbringung stiegen die Werte zunächst nur über dem Grund auf bis zu etwa 10

$\mu\text{mol/l}$  (Abb. 1). An der Oberfläche (Abb. 2) und in 4 m Tiefe stiegen die SRP-Konzentrationen erst mit Einsetzen der Zirkulation im Herbst, während die Konzentrationen über dem Grund entsprechend rückläufig waren. Nach Einsetzen der Zirkulation wurden keine signifikanten Konzentrationsunterschiede mehr für SRP zwischen den Enclosures beobachtet.

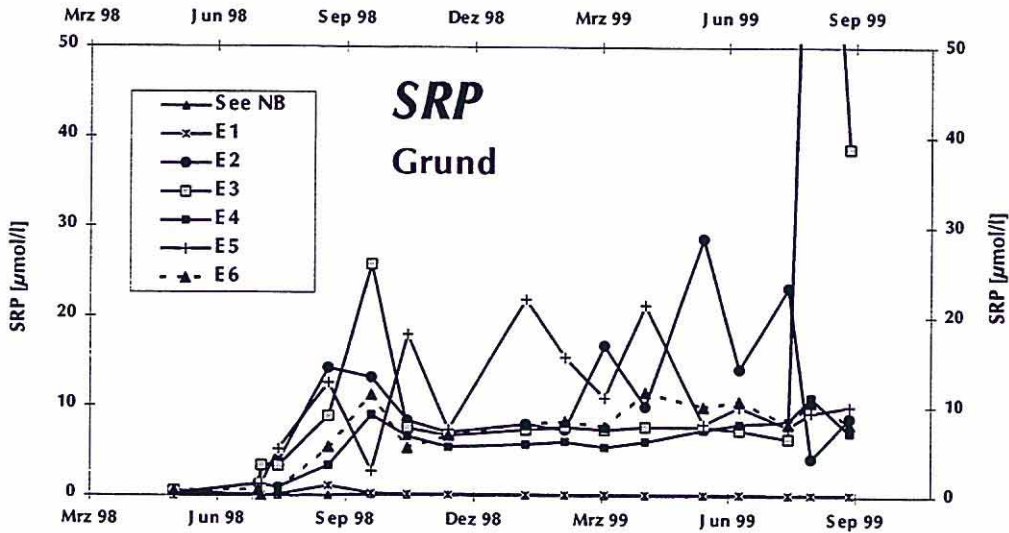


Abb. 1: SRP-Gehalte der Enclosures und des Sees (NB) über dem Seegrund

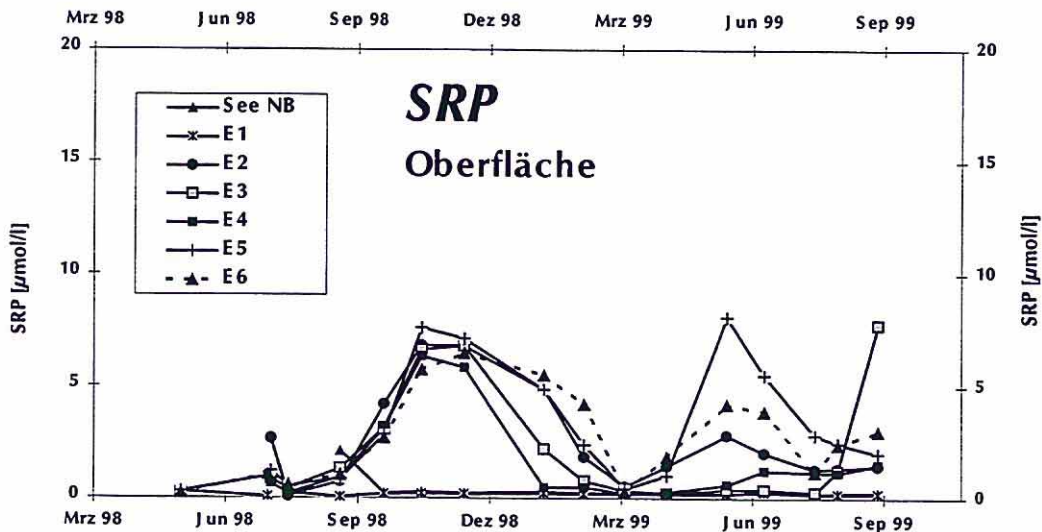


Abb. 2: SRP-Gehalte der Enclosures und des Sees (NB) an der Wasseroberfläche



Ein Vergleich des Verlaufs der SRP Konzentrationen der Enclosures E2, E3 (Abb. 3), E4 und E5 mit dem Enclosure E6 (Abb. 4) (nur Strohzugabe) zeigt qualitativ gleiche Konzentrationsentwicklungen. Hieraus kann geschlossen werden, daß SRP in großem Ausmaß aus dem Stroh in die gelöste wäßrige Phase in den Enclosures übergeht. Im Kontrollenclosure E1 blieben die SRP-Konzentrationen demgegenüber auf einem konstant niedrigen Ausgangsniveau. Der Konzentrationsverlauf im Jahre 1999 zeigt ab März den Rückgang der SRP-Konzentrationen an der Oberfläche für alle Substratbeaufschlagten Enclosure relativ zu den Tiefenstufen 4m und über dem Grund. Die Inbetriebnahme des Strohrefraktors im Juni 1999 führte in E3 zu einem drastischen Konzentrationsanstieg von SRP in allen Tiefenstufen (Abb. 3).

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

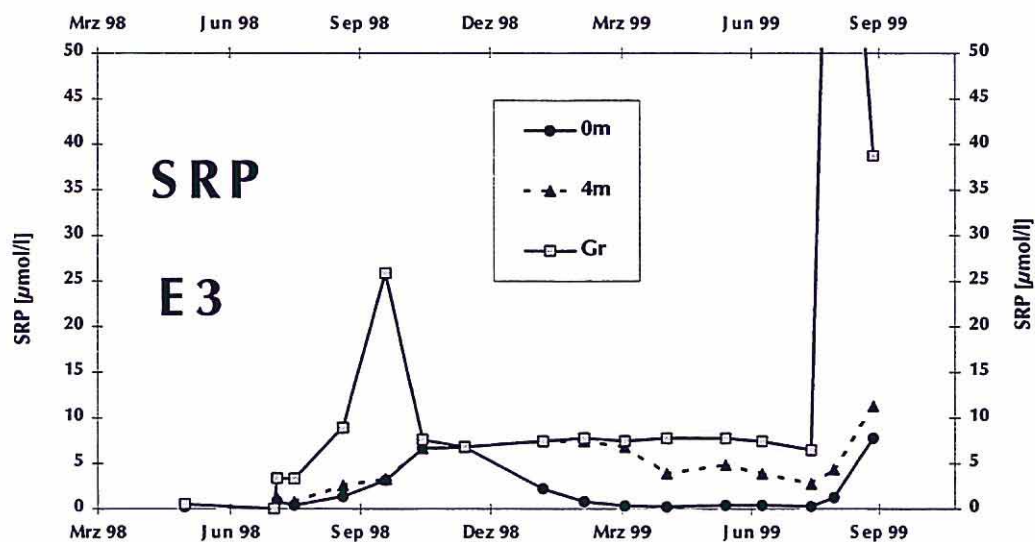


Abb. 3: SRP-Gehalte des Enclosures (E3) (Stroh+Carbokalk; 24 mM TOC) Probennahme: Seegrund, 4 m, 0 m

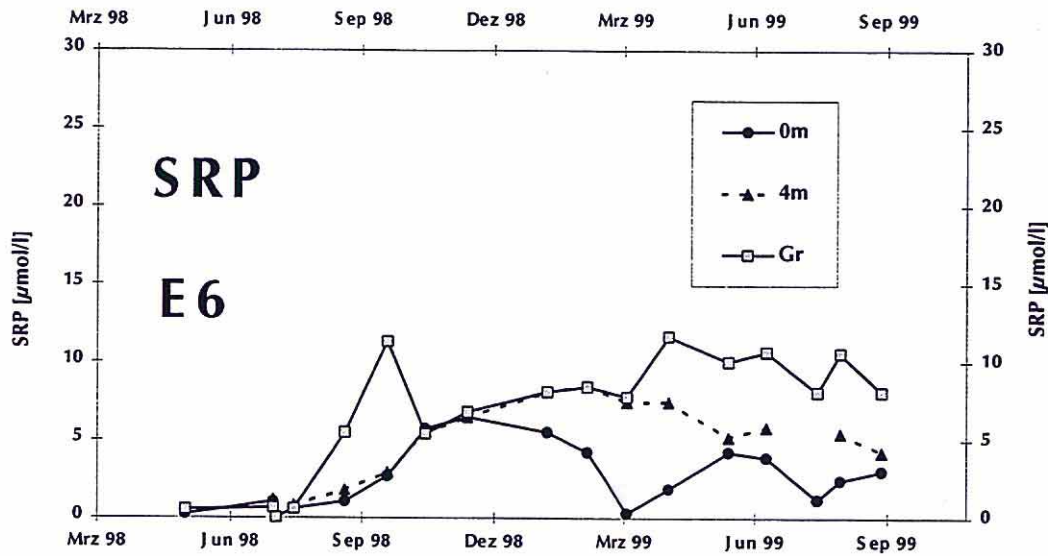


Abb. 4: SRP-Gehalte des Enclosures (E6) (Stroh) Probennahme: Seegrund, 4 m, 0 m

Die Konzentration von **Ammoniumstickstoff** ist im Tagebaurestsee RL111 mit etwa 200 µmol/l relativ zu neutralen nicht anthropogen beeinflussten Seen relativ hoch. Typischerweise liegt das molare Verhältnis von Ammoniumstickstoff zu Nitratstickstoff in pyritversauerten Tagebaurestseen in der Größenordnung von 10:1. Die relativen Ammoniumkonzentrationen sind hier so hoch, da offensichtlich die Nitrifikation unter den stark sauren pH-Bedingungen gehemmt ist. Die Analysen in den Enclosures zeigen bisher generell keine signifikanten Abweichungen von diesen Vorbedingungen. Auffällig ist lediglich, daß der Ammoniumgehalt in vergleichbarer Tiefe in den substratbeaufschlagten Enclosures allgemein etwas geringer ist als in den Kontrollproben E1 und NB. Hieraus könnte ein partieller Einbau von Ammonium als primäre Stickstoffquelle in Biomasse in den substratbeaufschlagten Enclosures abgeleitet werden. Sinkende Ammoniumkonzentrationen bei starkem Algenwachstum wurden bereits in einem anderen pyritversauerten Tagebaurestsee im mitteldeutschen Braunkohlerevier beobachtet.

Ungewöhnliche Konzentrationsverläufe bezüglich **Nitrat** waren in E3 (Stroh + viel Carbokalk) zu verzeichnen (Abb. 5). Die Nitratkonzentration war signifikant höher als in den anderen Enclosures bzw. Kontrollen E1 und NB. Während der Stratifikation war die Konzentration über dem Grund höher als an der Oberfläche im Unterschied zu allen anderen Enclosures und NB. Nachträglich ist noch zu klären, inwiefern der eingebrachte Carbonatationsschlamm als Quelle für Nitrat fungiert.



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

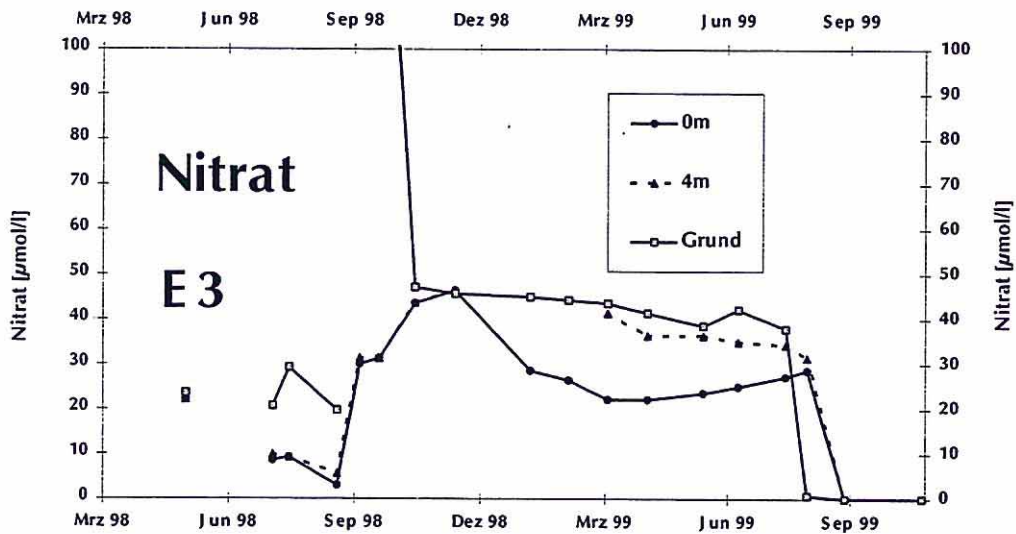


Abb. 5: Nitratgehalte des Enclosures E3

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

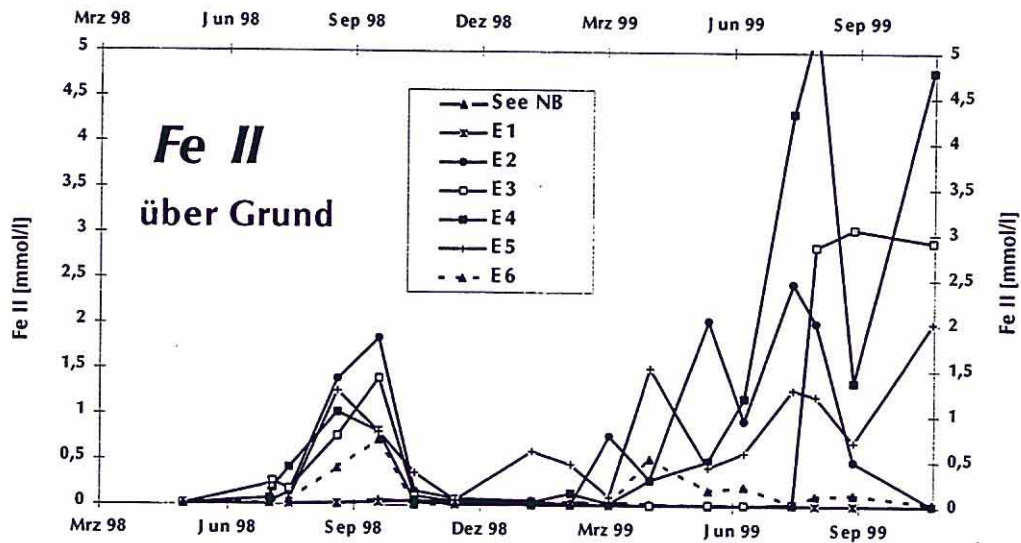


Abb. 6: Eisen(II)-Gehalte der Enclosures und des Sees (NB) über dem Seegrund

In allen substratbeaufschlagten Enclosures (auch in E6, nur mit Stroh beaufschlagt) konnten vorübergehend signifikant erhöhte Eisen II -Konzentrationen (über dem Grund) beobachtet werden (Abb. 6). Von Ende Juli bis zum Beginn der Stratifikation im Oktober 1998 war dies der Fall, während in den Kontrollen E1 und NB Eisen II auf einem relativ konstant niedrigen Niveau verblieb. Nach dem Beginn der Stratifikation im Frühjahr 1999 wurden in den oben genannten Enclosures E1,2,4,5,6 erneut steigende Eisen II Konzentrationen beobachtet. Signifikanterweise war in E3 (mit dem 10-fachen Substratansatz an Carbokalk gegenüber E2 und E5) im Frühjahr 1999 keine Entwicklung von Eisen II über dem Grund zu beobachten. Nach Einbau des Strohreaktors im Juni 1999 stieg die Konzentration von Eisen II zunächst über dem Grund, dann in der gesamten Wassersäule von E3. Nach dem Stand der letzten Messung in allen Tiefenstufen vom 1.9.1999 liegt das gelöste Eisen in E3 ausschließlich in zweiwertiger Form vor. Dieses Ergebnis steht in guter Korrelation dazu, dass in der Wassersäule kein Nitrat mehr nachweisbar war.

Eine Beprobung in der 43. Kalenderwoche aller Enclosures über dem Grund führte zu folgendem Ergebnis: In E1, E2 und E6 sind keine bedeutenden Konzentrationen von zweiwertigem Eisen vorhanden. In E3 und E4 liegt Eisen über (dem Grund) zu 100% in zweiwertiger Form vor. In E5 liegt Eisen zu etwa 70% in zweiwertiger Form vor. Hierin spiegeln sich die durchgeführten Maßnahmen wieder: Einbau eines Strohreaktors in E3, Abdeckung von E4 und E5, Begasung mit Stickstoff von E5.



Eine Abnahme der **Sulfat**konzentrationen in der Wassersäule gibt, bei einer deutlichen Verringerung des Redoxpotentials und Anhebung des pH-Wertes Hinweise auf Sulfatreduktion. In den Substratbeaufschlagten Enclosures gab es relativ zu den Kontrollproben zu keinem Zeitpunkt eine signifikante Veränderung der Sulfatkonzentrationen. Eine merklich quantifizierbare Sulfatreduktion war aufgrund der bei den Parametern Nitrat und Eisen(II) diskutierten Ergebnisse auch nicht zu erwarten.

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

### **Fazit und Ausblick**

Der Einfluß des Algenwachstums, das durch den Phosphateintrag aus dem Stroh hervorgerufen wird, auf die Zielstellung Entsäuerung ist bisher unklar. Unter autotrophen Wachstumsbedingungen würde eine Primärproduktion resultieren, also eine zusätzliche Freisetzung von Sauerstoff und Produktion von organisch gebundenem Kohlenstoff unter gleichzeitigem Verbrauch von anorganisch gebundenem Kohlenstoff. Die Produktion von Sauerstoff kann der Entstehung von anoxischen Bedingungen im Gesamtenclosure behindern. Auf der anderen Seite wird durch Photosynthese organisch gebundener Kohlenstoff erzeugt, der bei einer Sedimentation der Algen (nach dem Absterben) zum Grund als Reduktionsmittel für Eisen III und Sulfat zusätzlich zum eingebrachten Substrat zur Verfügung stehen könnte. Da endgültige Forschungsergebnisse über die Lebensweise von Algen in pyritversauerten Seen noch ausstehen, kann bisher nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Algenpopulationen überwiegend oder ausschließlich heterotroph leben. Unter dieser Annahme würden die Algen im Enclosure einen Teil des eingebrachten Substrates, das prinzipiell organisch gebundenen Kohlenstoff mit der Aufgabe der Eisen- und Sulfatreduktion darstellt, zur Energiegewinnung nutzen. Diese Energiegewinnung könnte dann insgesamt zu Lasten des Entsäuerungszieles gehen.

Die chemischen Untersuchungen der Wassersäule der Enclosures stehen mit den mikrobiellen Untersuchungen des Sediments im Einklang. Die erhöhten Eisen II Konzentrationen über dem Grund der substratbeaufschlagten Enclosures korrelieren mit der Stimulation der Eisenreduktion.

Die jahreszeitliche Konzentrationsentwicklung des zweiwertigen Eisens (Abb. 6) deutet auf ein prinzipielles Problem hinsichtlich des beabsichtigten Entsäuerungszieles hin. Am Beispiel des Enclosure E2 ist zu sehen, das zwar über dem Grund Redoxprozesse stattgefunden haben. Die im Frühjahr 1999 und Sommer 1998 und 1999 erhöhten Eisen II Konzentrationen über dem Grund sind bei einsetzender Zirkulation jeweils wieder verschwunden. Hier muß davon ausgegangen werden, das Eisen II, was durch Oxidation von eingebrachtem organischen Kohlenstoff gebildet worden ist, letztendlich durch im Wasser gelösten Sauerstoff wieder in die dreiwertige Form überführt worden ist. Dies würde ausgedrückt als summarischer Effekt bedeuten, das in die Enclosures eingebrachtes Substrat durch atmosphärischen Sauerstoff oxidiert wird über den katalytischen Umweg von gelösten Eisenverbindungen. Da der Enclosure E2 nicht abgedeckt ist, ist davon auszugehen, das nach Beendigung der Stratifikation Sauerstoff aus der Atmosphäre beliebig nachgeliefert werden kann. Grundsätzlich bedeutet diese Form der Rückoxidation den Verlust von eingebrachtem Substrat (Reduktionsmittel). Für Begleituntersuchungen von Entsäuerungsexperimenten sollte es daher dringend erforderlich sein, die Größenordnung des prozentualen Anteils (10%, 50% oder 90% ?) der Rückoxidation zu ermitteln. Die Rückoxidation ist ein wesentlicher Faktor für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit des angewandten Verfahrens.

Eine Abdeckung der Enclosure E4 und E5 deutet darauf hin, das die Rückoxidation relativ zu E2 unter diesen Bedingungen wesentlich langsamer sein muß.

Eine Grosse Bedeutung besitzt daher die Festlegung des in der Wasserphase gelösten Eisens in sulfidischer Form im Sediment. Erst in dieser Form sind sowohl das Eisen als auch der Schwefel einer Rückoxidation nicht mehr zugänglich. Erst dann wird eine einmal erzielte Entsäuerung permanenten Charakter haben.



### **I.2.3 Mikrobiologische Untersuchungen in Enclosures zur in-situ Neutralisierung eines sauren Bergbaurestsees (Restloch 111)**

Matthias Koschorreck, Katrin Wendt-Potthoff

#### **Einleitung**

Die mikrobielle Reduktion von Sulfat ist ein säureverbrauchender Prozeß und damit im Hinblick auf die Sanierung saurer Bergbaurestseen erwünscht. Aufgrund der niedrigen Gehalte an organischen Substanzen und dem niedrigen pH läuft der Prozeß in diesen Gewässern jedoch nur mit sehr geringer Rate ab. Im Rahmen des im März 1999 beendeten BMBF-Projektes "Untersuchung zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-Situ Sulfatreduktion von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviers" konnte in Laborexperimenten durch Zugabe von Stroh und Carbonationskalk eine Stimulation der Sulfatreduktion und damit eine Neutralisation von Wasser und Sedimenten eines sauren Bergbaurestsees erreicht werden. Um zu testen, ob dies auch unter Feldbedingungen möglich ist, waren im Sommer 1998 sechs Enclosures (2x2 m) im Restsee 111 (Lausitz) mit verschiedenen Kombinationen von Stroh und Carbonationskalk bzw. Ethanol beaufschlagt worden, mit dem Ziel, in-situ die mikrobielle Sulfatreduktion anzuregen und damit eine Neutralisierung des Wassers im Enclosure zu erreichen. Aufgrund der geringen Größe der Enclosures war nicht auszuschließen, daß die Entnahme von Sedimentproben die Chemie und Schichtungsverhältnisse in der Wassersäule beeinflussen würde. Deshalb konnten während der laufenden Versuche keine Untersuchungen am Sediment durchgeführt werden. Die Messungen in der Wassersäule deuteten jedoch darauf hin, daß die Substratzugabe Veränderungen insbesondere im bzw. direkt über dem Sediment hervorrufen. Um zumindest einen Eindruck über die Verhältnisse im Sediment zu erhalten, wurde deshalb am 7.4.1999 stichprobenhaft das Sediment in Enclosure 5 (Stroh und Carbokalk: 2,4 mM TOC) untersucht und mit dem ungestörtem Sediment aus dem See neben der Enclosureanlage (7 m-Stelle) verglichen.

## Material und Methoden

Am 7.4.1999 wurde aus dem Enclosure (E5) mit Stroh und Carbokalk (2,4 mM TOC) ein Sedimentkern entnommen. Zum Vergleich wurde neben der Plattform ein Kern aus dem See (RL111, 7 m) sowie von der tiefsten Stelle des Sees (RL111, 10,5 m) entnommen.

Direkt nach Entnahme der Sedimentkerne wurde jeweils sofort ein Tiefenprofil des pH-Wertes durch Einstechen einer kleinen pH Elektrode (Micro<sup>TM</sup>F Smart<sup>TM</sup>ISFET Probe, Beckman) gemessen. Gleichzeitig wurde ein Tiefenprofil des Redoxpotentials mit einer Platinelektrode (Selbstbau 0,05 mm Pt-Draht in eine Glaskapillare eingeschmolzen) gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode (Ingold) gemessen. Aus dem selben Kern wurden dann mit abgeschnittenen 5ml Spritzen Unterkern für die Laboranalysen entnommen, mit Parafilm luftdicht verschlossen und anoxisch gelagert (Merck Anaerocult A). Dann wurden Proben in cm-Abstand in sterile Töpfchen gefüllt. Alle Proben wurden auf Eis gelagert zum Labor transportiert. Im Labor wurden folgende Parameter ermittelt:

Most Probable Number (MPN) Zählungen von sulfatreduzierenden Bakterien wurden mit Standardmedium (Babenzien & Meier 1998) in tiefen Mikrotiterplatten mit jeweils 12 Verdünnungsstufen und 8 Parallelen angesetzt. Dem Medium wurden Lactat (2,5 mmol l<sup>-1</sup>) und Acetat (2,5 mmol l<sup>-1</sup>) als C-Quellen zugegeben (pH 5,5). Die Platten wurden anaerob (Merck Anaerocult A) bei 28°C im Dunkeln für 6 Wochen inkubiert. Positive Kulturen wurden anhand von Eisensulfidbildung identifiziert. Die Berechnung der MPN erfolgte mit dem von der USEPA zur Verfügung gestellten Programm nach Klee (1993). Die Gehalte an HCl-löslichem Fe(II) und Hydroxylamin-löslichem Fe(III) im Sediment wurde mit der Ferrozin-Methode (Lovley & Phillips 1987) ermittelt. Porenwasser zur Bestimmung der Sulfatkonzentration wurde durch Zentrifugation des Sedimentes und anschließende Filtration (0,45 µm) des Überstandes gewonnen. Lagerungsdichte und Porosität des Sedimentes wurden durch Trocknen und anschließendes Wiegen eines definierten Sedimentvolumens ermittelt.

Die Rate der Sulfatreduktion wurde in den Unterkernen aus dem Enclosure mit der <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Core-Injection Methode ermittelt (Jørgensen 1978). Radioaktives Sulfat (5x8,4 µl <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3,9 Mbq ml<sup>-1</sup>, Amersham Corp.) wurde mit einer 10µl Spritze in zwei Unterkern injiziert und die Kerne für 5,5 h bei in situ Temperatur inkubiert. Die Extraktion des reduzierten <sup>35</sup>S erfolgte dann mit der passiven Diffusionsmethode nach Ullrich et al. (1997). <sup>35</sup>S wurde mit einem Scintillationszähler (LSC 1600TR, Canberra Packard, Dreieich) gemessen. Diese Arbeiten wurden mit Unterstützung des IGB – Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei / Außenstelle Neuglobsow durchgeführt.



Ergebnisse und Diskussion

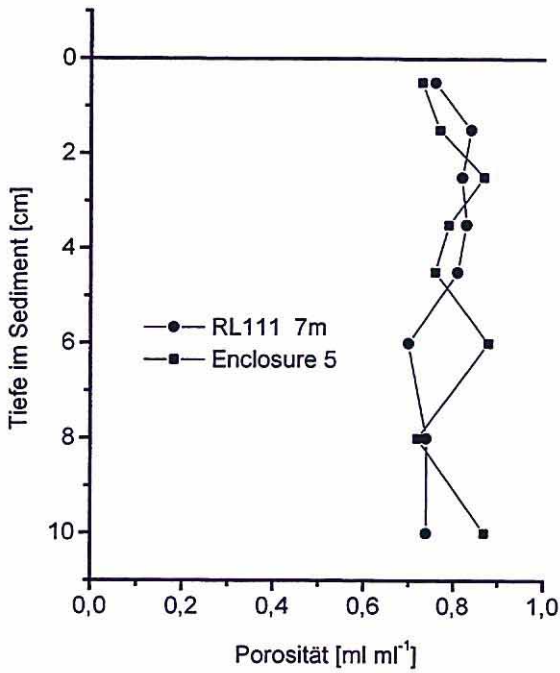


Abb. 5: Porosität; RL111 (7 m-Stelle)

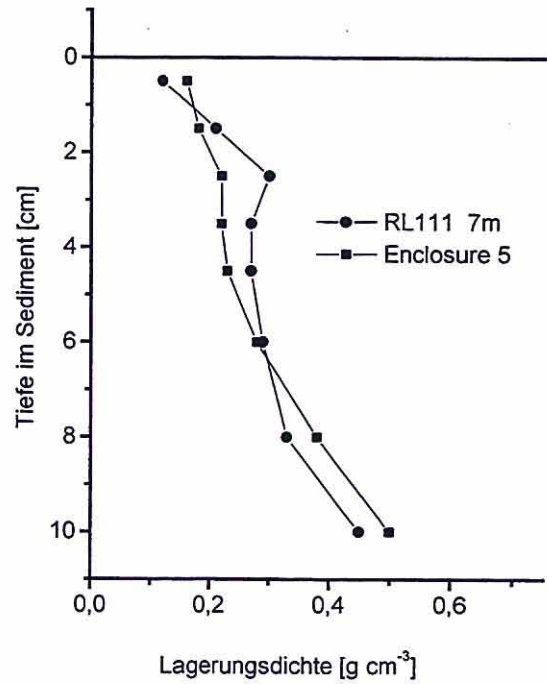


Abb. 6: Lagerungsdichte; RL111 (7 m-Stelle)

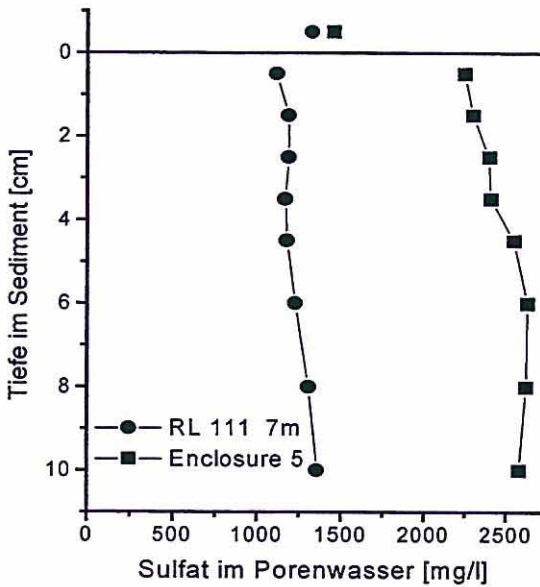


Abb. 7: Sulfatgehalte im Porenwasser

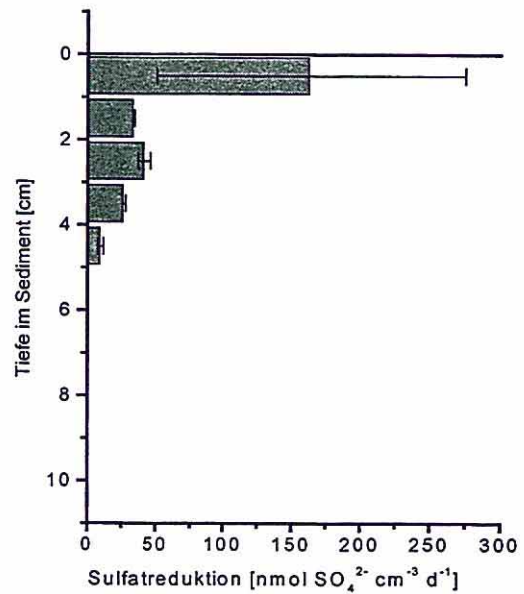


Abb. 8: Sulfatreduktionsraten; <sup>35</sup>S-Core injection.

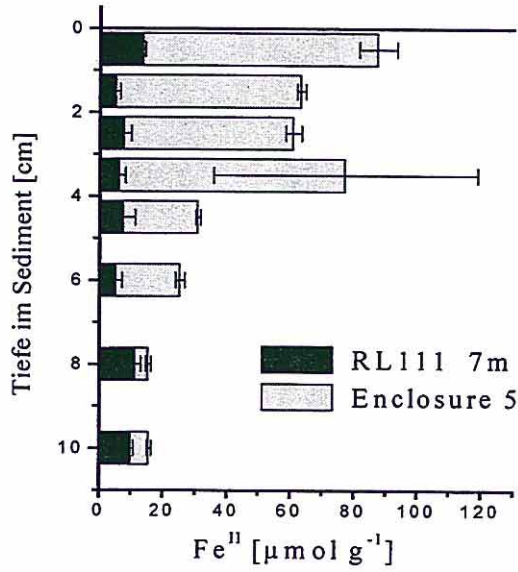


Abb. 9: Gehalte an HCl-löslichem Fe(II); RL111 (7m-Stelle)

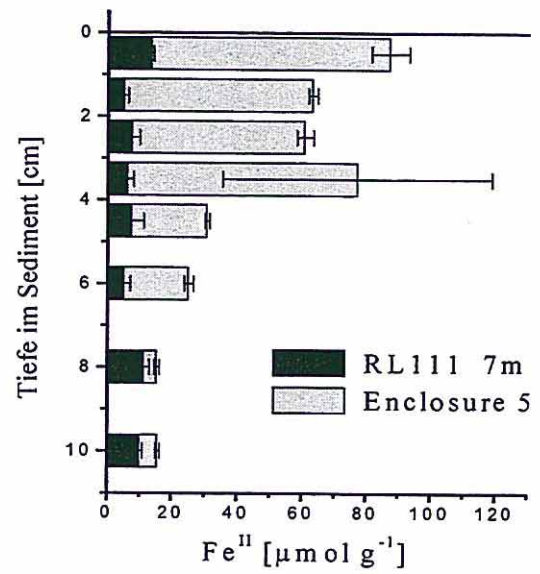


Abb. 10: Gehalte an Hydroxylamin-löslichem Eisen RL111 (7m-Stelle)

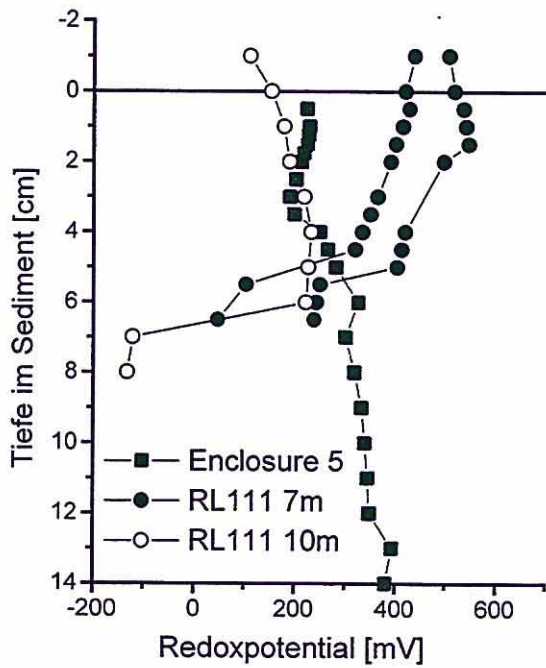


Abb. 11: in situ-Redoxpotentiale

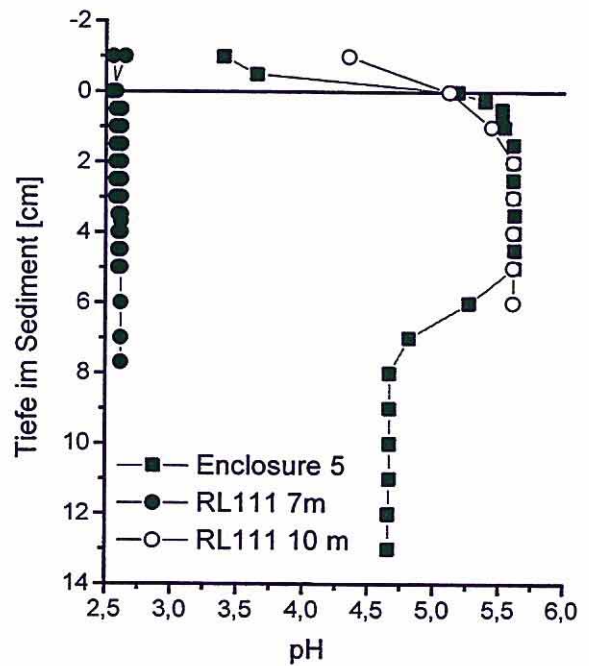


Abb. 12: in situ-pH-Wert; RL111 7 m: 2 Profile



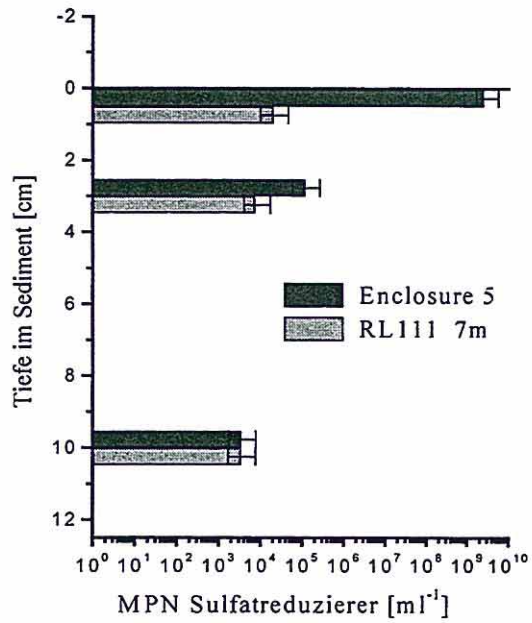


Abb. 13: Zellzahlen sulfatreduzierender Bakterien

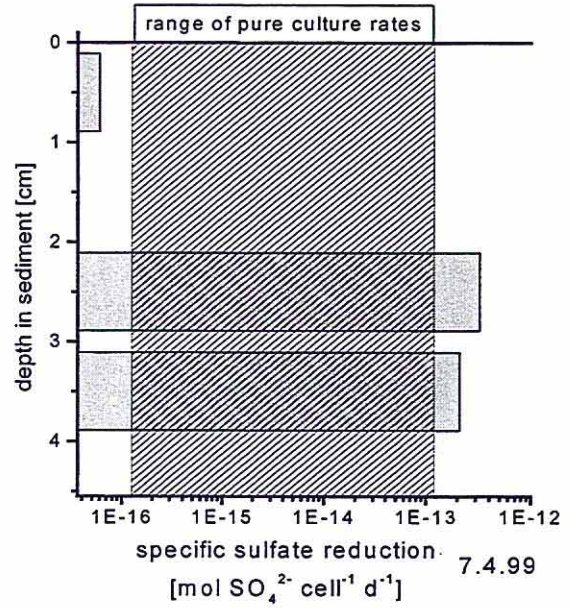


Abb. 14: Spezifische Sulfatreduktion berechnet aus Abb. 8 und Abb. 13.

Porosität (Abb. 5) und Lagerungsdichte (Abb. 6) waren in Enclosure und See identisch, die physikalische Konsistenz der Sedimente somit gleich. Entgegen dem optischen Eindruck war die Porosität über die obersten 10 cm konstant. Eine konstante Porosität ist zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten im Sediment sehr günstig. Das Porenwasser des Sedimentes im Enclosure enthielt etwa doppelt soviel Sulfat wie das Seesediment (Abb. 7). Sulfat nahm mit der Sedimenttiefe leicht zu. Anscheinend kam es durch die Zugabe von Stroh und Carbokalk zu einer Mobilisierung von im Sediment festgelegtem Sulfat.

Gegenüber dem See war im Enclosure der Gehalt an hydroxylamin-löslichem Eisen erhöht, d.h. es konnte hier ein Modifikationswechsel des Eisens im Sediment registriert werden (Abb. 10). Der Effekt war in den obersten 6 Zentimetern des Sedimentes am höchsten und wurde hauptsächlich durch eine deutliche Zunahme der HCl-löslichen Fe(II)-Fraktion verursacht (Abb. 9). Seit der Zugabe der Substrate waren netto  $75 \mu\text{mol Fe g}^{-1}$  TS reduziert worden.

Das Redoxpotential an der Sedimentoberfläche war im Enclosure (5) und an der 10,5 m-Stelle identisch und von der 7 m-Stelle verschieden (Abb. 11). In den oberen 5 cm war das Redoxpotential im Enclosure um ca. 200 mV niedriger als im See, unterhalb von 6 cm war das Redoxpotential im Enclosure höher als an beiden Stellen im See. Offensichtlich konzentriert sich der Effekt der Mineralisation des zugegebenen organischen Materials auf die obersten 5 cm des Sedimentes. Dies wird auch durch das pH-Profil (Abb. 12) belegt. In den obersten 6 cm lag der pH-Wert im Enclosure und an der 10,5 m-Stelle über 5,5, unterhalb von 8 cm im Enclosure konstant bei 4,7. Im See an der 7 m-Stelle war der pH-Wert konstant bei 2,6. Der Vergleich zeigt, daß es offensichtlich in dem Enclosure gelungen ist, die pH Verhältnisse der 10 m-Stelle zu simulieren. Die Messung von 2 Profilen an der 7 m-Stelle zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Messung. Wenn man den Protonengehalt des gesamten Porenwassers im Enclosure und im See berechnet, kann man unter der Annahme, daß der See an der 7 m-Stelle heute mit dem Zustand des Enclosures vor Ausbringen der Substrate am 7.7.98 identisch ist, eine Protonenabnahme berechnen. Diese beträgt  $134 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  für die obersten 5 cm bzw.  $434 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  für die obersten 13 cm des Sedimentes.

Die Sulfatreduktion wurde nur im Enclosure gemessen. Das Aktivitätsmaximum ist im obersten cm lokalisiert (Abb. 8). Darunter befindet sich eine 3-4 cm dicke Schicht hoher Aktivität. Die gemessenen Raten sind für das RL111 sehr hoch. An der 7 m-Stelle war Sulfatreduktion bisher kaum nachweisbar und an der 10,5 m-Stelle liegen typische Sulfatreduktionsraten zwischen  $5 \text{ und } 10 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$  (d.h. um einen Faktor  $>10$  niedriger als im Enclosure) (LENAB-Abschlußbericht). Unter der Annahme einer Stöchiometrie von 2



verbrauchten Protonen pro Molekül Sulfat läßt sich allein durch die Sulfatreduktion in den obersten 5 cm ein Protonenverbrauch von 2005 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> berechnen.

Gegenüber dem See sind die Zellzahlen der Sulfatreduzierer im Enclosure um mehrere Größenordnungen erhöht. Die höchsten Zellzahlen findet man im obersten Zentimeter mit mehr als 10<sup>9</sup> Zellen ml<sup>-1</sup> (Abb. 13). Dies ist eine sehr hohe Zahl. An der 7 m-Stelle fand man bisher maximal 10<sup>3</sup> Zellen ml<sup>-1</sup>; an der 10 m-Stelle weniger als 10<sup>4</sup> Zellen ml<sup>-1</sup> (LENAB-Abschlußbericht). Ein Vergleich von Zellzahlen und Aktivität liefert die spezifische Sulfatreduktionsrate pro Zelle (Abb. 14). Die ermittelten Werte liegen zwischen 10<sup>-13</sup> und 10<sup>-16</sup> mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Zelle<sup>-1</sup> Tag<sup>-1</sup> und passen damit größenordnungsmäßig zu Literaturdaten. Offensichtlich kam es im obersten Zentimeter eher zu einer Unterschätzung der Sulfatreduktionsrate und in den tieferen Schichten eher zu einer Unterschätzung der Zellzahlen.

### Fazit

Durch Zugabe von Stroh und Carbokalk ist es im Sediment des Enclosures gelungen, die gewünschten Effekte zu erzielen:

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

Als Ergebnis kam es zu einer Produktion von Alkalinität und damit zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes im Sediment.

Aufgrund einer einzigen Stichprobe läßt sich keine vernünftige Prognose für die weitere Alkalinitätsproduktion im Enclosure erstellen. Die folgenden Überlegungen sollen deshalb nur als grobe Abschätzung verstanden werden. Anhand der Sedimentdaten wurden auf verschiedene Arten von Protonenverbrauchsraten ermittelt (Tab. 1).

Tab. 1: Mit verschiedenen Methoden aus den Sedimentdaten berechneter Protonenverbrauch und der sich daraus ergebende Zeitraum bis zur vollständigen Neutralisation des Wasserkörpers in Enclosure Nr.5.

Methode	Rate [mmol m <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> ]	Zeit <sub>pH 7</sub> [a]
Flußberechnung aus Gradient	8590	1,87
Protonenbilanz (0-5 cm)	134	120
Sulfatreduktion (0-5 cm)	2005	8

Die 3 Raten und demzufolge auch die Neutralisierungsprognosen weichen um bis zu 2 Größenordnungen voneinander ab. Jede Methode hat ihre Fehlerquellen:

- Die Flußberechnung aus dem Gradienten ist sehr stark abhängig von der Dicke der diffusiven Grenzschicht über dem Sediment, die wiederum von den Strömungsverhältnissen über dem Sediment abhängt. Wir nehmen an, daß im Enclosure keine Wasserströmung über dem Sediment stattfindet. Somit sollten die Verhältnisse im Sedimentkern ähnlich sein wie im Enclosure. Aufgrund des erwarteten pH-Anstieges im Wasser wird der Protonengradient an der Sedimentoberfläche abflachen und damit der diffusive Fluß abnehmen.
- Die Protonenbilanz wurde wegen der Vergleichbarkeit nur für die obersten 5 cm erstellt und ist somit eine Unterschätzung der tatsächlichen Protonenverbrauchsrate. Für die obersten 13 cm beträgt die Rate  $434 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , für das gesamte Sediment ist sie entsprechend höher. Bei der Ermittlung der Protonenbilanz wird über den gesamten Zeitraum gemittelt. Es ist jedoch zu erwarten, daß zu Beginn des Experimentes die Neutralisierungsrate geringer war und erst im Laufe der Erhöhung von pH und Sulfatreduktionsrate im Sediment zunahm. Grundlage einer Prognose sollte aber die zum Zeitpunkt der Probennahme gemessene aktuelle Protonenzehrung sein. Aufgrund der bei neutralem pH niedrigen Protonenkonzentration im Sediment wird der Protonenverbrauch ab einem bestimmten Zeitpunkt durch den Nachtransport von Protonen aus dem Wasser limitiert sein. Das heißt, die Netto-Protonenabnahme im Sediment wird mit der Zeit abnehmen und eignet sich damit nicht mehr als Parameter zur Berechnung der Neutralisierungsgeschwindigkeit. Es wäre denkbar, daß dieser Fall schon eingetreten ist.
- Die Bilanzierung anhand der Sulfatreduktion berücksichtigt keine andere protonenzehrenden Prozesse wie z.B. Eisenreduktion. Der tatsächliche Protonenverbrauch wird somit unterschätzt. Andererseits wird bei der Bilanzierung über die Sulfatreduktion im Gegensatz zu den beiden anderen Verfahren keine netto-Rate ermittelt, d.h. gleichzeitig stattfindende protonenfreisetzende Prozesse fließen nicht mit ein, was eine Überschätzung der tatsächlichen Rate bedeutet. Für eine sinnvolle Bilanzierung müßten alle protonenumsetzenden Prozesse quantifiziert werden. Weil die ermittelte Rate niedriger ist, als der aus dem Gradienten berechnete Protonenfluß können wir rückschließen, daß protonenfreisetzende Prozesse wahrscheinlich keine wichtige Rolle spielen und daß es noch weitere protonenzehrende Prozesse gibt.



Die wahre Neutralisierungsrate liegt somit zwischen 134 und 8590 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Verglichen mit der natürlichen Neutralisationsrate im Murnsee (63 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, Peine & Peiffer 1996) sind dies relativ hohe Raten. Auch im Pelagial von Restloch 76 (149 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) und Restloch 116 (404 mmol m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) wurden niedrigere Neutralisationsraten ermittelt (Hoffmann 1997).

Zusammenfassend legen die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen nahe, daß es mit dem gewählten Ansatz, d.h. Zugabe von Stroh und Carbokalk, möglich sein sollte, in absehbarer Zeit eine Neutralisation des Wassers im Enclosure zu erreichen.

### Literatur

- Babenzien, H.D.; Meier, J.: Limnologie und Gewässerchemie geogen schwefelsaurer Bergbaurestseen im Lausitzer Braunkohlerevier. Abschlußbericht zum Werkvertrag., S. 1997
- Hoffmann, S.: Abschätzung von Neutralisationsraten in Sedimenten saurer Restlochseen der ehemaligen Tagebaue Grünwalde und Plessa (Lausitz). pHd thesis. Bayreuth:, 1997
- Jørgensen, B.B.: A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments III. Estimation from chemical and bacteriological field data. In: *Geomicrob.J.* 1 (1978), Nr. 1, S. 49-64
- Klee, A.J.: A computer program for the determination of most probable number and its confidence limits. In: *J.Microbiol.Meth.* 18 (1993), S. 91-98
- LENAB-Abschlußbericht. In: BMBF-Fkz.0339648: Verbundvorhaben Niederlausitzer Bergbaufolgelandschaften - Erarbeitung von Leitbildern und Handlungskonzepten für die verantwortliche Gestaltung und nachhaltige Entwicklung ihrer naturnahen Bereiche., 1998
- Lovley, D.R.; Phillips, E.J.P.: A rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. In: *Appl.Env.Microbiol.* 53 (1987), Nr. 7, S. 1536-1540
- Peine, A.; Peiffer, S.: Neutralisation processes in acid mine lake sediments. In: *Arch.Hydrobiol.* 48 (1996), S. 261-267
- Ullrich, G.A.; Krumholz, L.R.; Suflita, J.M.: A rapid and simple method for estimating sulfate reduction activity and quantifying inorganic sulfides. In: *Appl.Env.Microb.* 63 (1997), Nr. 4, S. 1627-1630

## II. Teilprojekt: Goitsche

Martin Schultze

Das Teilprojekt Goitsche hat die Aufklärung der Prozesse zum Ziel, die bei der Flußwasserflutung von Tagebaurestlöchern ablaufenden und die Wasserbeschaffenheit im entstehenden See sowie im Sicker- und Grundwasser in der Umgebung bestimmen. Auf diese Weise sollen das Verständnis derartiger Prozesse und die Instrumente für ihre Prognose spürbar verbessert werden. Der Tagebau Goitsche bei Bitterfeld dient dabei als Beispielsobjekt.

Entsprechend der Zielstellung besteht die Forschung aus limnologischen, hydrogeologischen, bodenkundlichen und mikrobiologischen Untersuchungen. Die multidisziplinäre Herangehensweise ermöglicht es, die durch die Flutung des Goitschesees eintretenden Veränderungen als Ergebnis komplexer Vorgänge im entstehenden See, im Grundwasserraum und im wasserungesättigten Bereich des Untergrundes sowie der Wechselwirkungen zwischen diesen Umweltkompartimenten zu erfassen und zu interpretieren. Die entscheidenden Wasserpfade werden erfaßt: Grundwasserneubildung aus dem Niederschlag und der anschließenden Versickerung, Grundwasseranstrom in der Umgebung des entstehenden Sees und Flutungswassereinleitung. Damit sind auch enge inhaltliche Bezüge zum VP 1.4 „Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit in bergbaulich gestörten Räumen“ gegeben. Die vor Flutungsbeginn sehr starke Versauerung im teilgefüllten Goitschesee - aus begrenztem Grundwasseraufgang resultierend - bringt die inhaltliche Verknüpfung zu den Forschungen im Teilprojekt „Schwefelsaure See/Lausitz“ mit sich.

Zur Zeit stellt der limnologische Aspekt der Forschungsarbeit im VP 2.2, Teilprojekt Goitsche den Schwerpunkt dar. Er erfuhr durch die Bewilligung von Fördermittel der LMBV (1999-2001) und des BMBF (1999-2002) eine entscheidende Unterstützung. Zwei komplementäre Forschungsvorhaben sind Gegenstand dieser Förderung:

- Wissenschaftliche limnologische Begleitung der Flutung der Restlöcher des Tagebaues Goitsche - Forschungsvertrag des UFZ mit der LMBV
- Entwicklung von Tagebaurestseen bei der Flußwasserflutung am Beispiel des Goitschesees bei Bitterfeld – Fördervorhaben des BMBF 02WB 9984/3.

Die limnologischen Forschungsarbeiten der UFZ-Sektion Gewässerforschung im Rahmen des VP 2.2, TP Goitsche ergänzen diese drittmittelgeförderten Vorhaben. Inhaltlich ist eine Trennung der Arbeiten nicht möglich, weil die gegenseitige Verzahnung und Abstimmung aufeinander zu eng ist.



Nach dem Abschluß der Flutung mit Flußwasser werden die auf die Vorgänge im Untergrund und auf die Wechselwirkung See-Untergrund einschließlich Grundwasser ausgerichteten Fragestellungen stärker in den Vordergrund rücken. Derzeit dominiert die Strömungsrichtung See→Grundwasser. Nach Ende der Flutung ist eine Strömungsumkehr erfolgt. D.h., der See wird zunehmend von der Umgebung beeinflusst und immer weniger durch die Flutung geprägt sein. Aus dieser Entwicklung resultiert eine Reihe wissenschaftlich interessanter und für die wasserwirtschaftliche Praxis wichtige Fragen, die Gegenstand zukünftiger Forschung werden können.

Die Ergebnisse der Forschung im Teilprojekt Goitsche des VP 2.2 sollen einerseits zu allgemeingültigen Ergebnissen führen, die die Übertragbarkeit auf andere Bergbauregionen erlaubt. Andererseits finden die Ergebnisse aber auch Eingang in die derzeitige Flutungssteuerung und in die Planungen für die zukünftige Nutzung des Goitschesees. Der enge Kontakt zur LMBV ist dafür eine gute Voraussetzung.

## II.1 Allgemeine Charakterisierung der Goitsche Restlöcher vor der Flutung

### II.1.1 Seewassergüte im Tagebau Goitsche

Martin Schultze

Im Tagebaukomplex Goitsche, der insgesamt ca. 60 km<sup>2</sup> umfaßt (gestrichelt eingefasste Fläche in Abb.1), entstehen unmittelbar südöstlich von Bitterfeld zur Zeit insgesamt 7 Seen: Goitschensee, Seelhäuser See, Neuhäuser See, Paupitzscher See, RL 1035, Holzweißiger Ost-See und Ludwigsee (Abb.1, Tab.1). Sie werden unterschiedlich groß sein, auf unterschiedliche Weise geflutet (Tab.1) und zusammen ca.  $\frac{1}{3}$  der Fläche des Tagebaukomplexes bedecken.

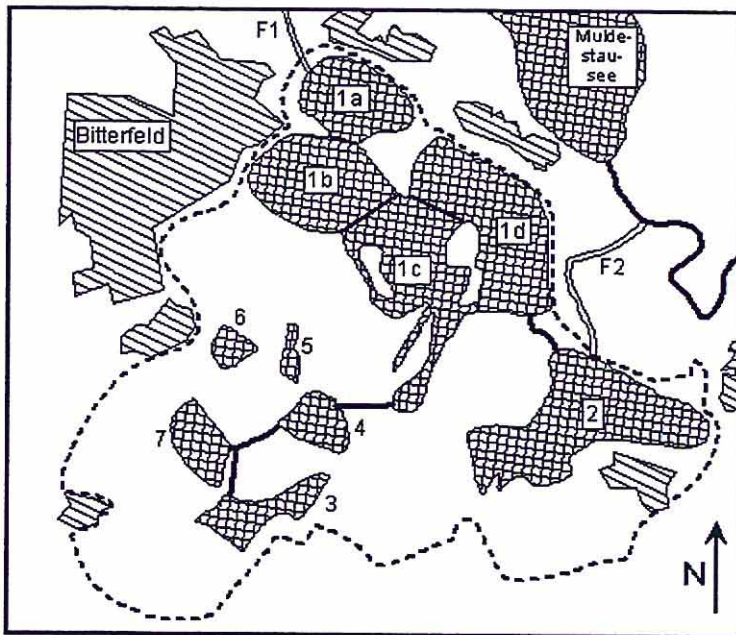


Abb. 1: Lageplan des Tagebaukomplexes Goitsche. F1 - Flutungsanlage Mühlbeck; F2 - Flutungsanlage Seelhäuser See (weitere Erläuterungen siehe Text sowie Tab. 1 und Tab.2)



Tab. 1: Im Tagebaukomplex Goitsche entstehende Seen (Nummern nach Abb. 1) mit den Volumina und Wasserflächen beim geplanten Zielwasserstand (Angaben nach LMBV)

	Flutungsart	Volumen (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Fläche (ha)
Goitschensee (1a-d)	Muldewassereinleitung	218,1	1360
Seelhäuser See (2)	Muldewassereinleitung	61,6	571
Neuhäuser See (3)	Grundwasseraufgang	23,6	157
Paupitzscher See (4)	Grundwasseraufgang	9,2	94
RL 1035 (5)	Grundwasseraufgang	0,6	10
Holzweißiger Ost-See (6)	Grundwasseraufgang	3,2	72
Ludwigsee (7)	Grundwasseraufgang	14,7	85

Wie auch bei anderen Restlochflutungen ist die Frage der Wassergüte von großer Wichtigkeit. Seit 1994 ist die UFZ-Sektion Gewässerforschung mit der Untersuchung und der Prognose der Wassergüte der Seen im Tagebaukomplex Goitsche befaßt. Im Vordergrund steht dabei der Goitschensee, der auch als Forschungsobjekt von großem Interesse ist. Im Weiteren wird nur noch auf ihn eingegangen. Beim Goitschensee kommen viele der für Bergbaurestseen und deren Flutung relevanten Wassergüteprobleme zusammen: Flutung mit Flußwasser, starke Versauerung durch bereits vor der Flußwasserflutung erfolgten teilweisen Grundwasseraufgang, Beeinflussung durch mit Chlororganika kontaminiertes Grundwasser aus dem Bereich Bitterfeld und eine komplizierte, den Wasseraustausch im See stark beeinflussende Gestalt des Seebeckens, das aus mehreren Teilrestlöchern (TRL) entsteht: TRL Mühlbeck, Niemeck, Bärenhof und Döbern.

Tabelle 2 Morphometrische Daten für den zukünftigen Goitschensee mit seinen Teilbecken. Die Daten entsprechen dem digitalen Höhenmodell der LMBV (Nummerierung der TRL entsprechend Abb.1).

	Mühlbeck (1a)	Niemegk (1b)	Bärenhof (1c)	Döbern (1d)	Goitschensee (1a-d)
<b>Zustand Ende 1998</b>					
Füllhöhe in m NN	53,5	40,0	trocken	35,0	-
Volumen in 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	1,7	7,5	-	1,2	-
max. Tiefe in m	3,5	16	-	13	-
<b>Zustand nach Abschluß der Flutung</b>					
Füllhöhe in m NN	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Volumen in 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	32,9	75,2	11,9	98,1	218,1
Wasserfläche in km <sup>2</sup>	2,18	2,81	2,72	4,93	13,6
max. Tiefe in m	25,0	51,0 <sup>a</sup>	21,0	54,0 <sup>a</sup>	54,0
mittlere Tiefe in m	15,1	19,74	4,4	19,9	15,9
Zirkulationstiefe in m <sup>b</sup>	38	41	41	47	61
Epilimniontiefe in m <sup>c</sup>	-	-	-	-	8,2 (6,5-10,0)
<u>Vol. Hypolimnion</u>	-	-	-	-	1,6
<u>Vol. Epilimnion</u>	-	-	-	-	-
<u>mittlere Verweilzeit in a</u>	-	-	-	-	32

<sup>a</sup> 1997, eigene Echolotmessungen

<sup>b</sup> berechnet nach BERGER (1955)

<sup>c</sup> berechnet nach TGL 27 885/03, Bild 1. Die Werte in Klammern geben die Vertrauensintervalle an.

Tabelle 2 mit den morphometrischen Daten macht in Verbindung mit den in Abbildung 1 enthaltenen Abgrenzungen die Unterschiede zwischen den TRL und die Kompliziertheit des zukünftigen Seebeckens deutlich. Die Schwellen zwischen den TRL werden beim geplanten Endwasserstand von 75 mNN nur mit 0-5 m Wasser überstaut sein. Lediglich im Bereich der Flutungskanäle zwischen den TRL werden Wassertiefen bis maximal 18 m erreicht. Diese Kanäle machen aber nur ca. 5-10% der Seebreite im Bereich der Schwellen aus. Damit ist der Wasseraustausch zwischen den Hypolimnia der Teilbecken während der Stagnationsphasen des Sees nahezu ausgeschlossen.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Wasserbeschaffenheit in den TRL des Goitschesees vor Beginn der Flutung im Vergleich zur Wassergüte der Mulde. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen den TRL sichtbar (TRL Bärenhof ist noch trocken.).

Die wichtigsten Fragen bei der Prognose der Wassergüte waren die Versauerung und der zu erwartende Neutralisationsverlauf. Die Bilanzierung der mit der Wasserhaltung in den letzten Jahren aus den TRL Mühlbeck und Niemegk abgeführten Stoffe zeigte, daß in diesen TRL eine vom Umfang her stabile Freisetzung von Säure bis jetzt erfolgte. Verantwortlich dafür sind die an der Sohle dieser TRL freiliegenden Sedimente der Bitterfelder Bernsteinfolge, die sehr hohe Gehalte (1-4 Gew.%) an fein verteiltem Pyrit aufweisen. Diese großen Pyritgehalte



sind immer noch nicht vollständig oxidiert. Erst die Flutung und damit die Beendigung des direkten Kontaktes zum Sauerstoff der Atmosphäre bringt diese Oxidation zum Halten bzw. schränkt sie auf ein nicht mehr relevantes Maß ein.

Tabelle 3 Wasserbeschaffenheit in den heute existierenden Teilrestlöchern des Tagebaues Goitsche und in der Mulde (Meßwerte für die Teilrestlöcher basieren auf der Probenahme des UFZ vom 17.02.1998; Werte für die Mulde entsprechend Gewässergütebericht Sachsen-Anhalt, Meßstelle Ablauf Stausee, arithmetisches Mittel der Meßwerte für 1997)

	TRL Mühlbeck	TRL Niemegek	TRL Döbern	Mulde
pH	3,2	2,9	7,1	7,3
Lf in $\mu\text{S}/\text{cm}$	2140	3220	1700	522
Ks-4,3 in mmol/l	-	-	1,47	1,5
Kb-4,3 in mmol/l	2,53	7,27	-	-
Kb-8,3 in mmol/l	7,9	11,31	0,22	-
Cl <sup>-</sup> in mg/l	40,8	97,7	35	38,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in mg/l	1110	1850	691	111,8
K <sup>+</sup> in mg/l	8,6	15,1	7	6,2
Na <sup>+</sup> in mg/l	63,2	64,8	33,4	30,3
Ca <sup>2+</sup> in mg/l	269	396	294	46,6
Mg <sup>2+</sup> in mg/l	28,7	83,9	38,8	11,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/l	2,1	2,1	1,9	0,44
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/l	0,03	0,01	1,55	22,4
SRP in mg/l	0,007	0,04	<0,001	0,06
TP in mg/l	0,016	0,18	0,012	0,11
ZS 7 <sup>a</sup> in mg/l	-	-	-	3,4
I-Mn <sup>b</sup> in mg/l	-	-	-	3,4
CSB-ges in mg/l	-	-	-	13,1
TIC in mg/l	0,9	2,5	19,1	-
DOC in mg/l	3,9	4,3	3,2	4,3
TOC in mg/l	4,2	4,4	3,2	4,9
AOX in $\mu\text{g}/\text{l}$	20	71	23	22,4
Si in mg/l	16,3	19,5	8,6	-
Fe-ges. mg/l	127	148	0,017	0,18
Al gel. mg/l	12	18,5	<0,050	-
Mn ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	1710	4080	1170	120
Ni ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	53	66	<2	6,5
Zn ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	130	240	15	58,8
Cu ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	3	7,2	12	4,9
Cr ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	7,6	12,5	<2	<1
Pb ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	<2	<2	<2	<1
Cd ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	0,29	0,34	<0,2	0,36
Hg ges. $\mu\text{g}/\text{l}$	-	-	-	<0,1

<sup>a</sup> Sauerstoffzehrung in 7 Tagen

<sup>b</sup> Permanganatindex

Die Prognose der Neutralisation durch die Einleitung von Flutungswasser wurde nach folgender Strategie vorgenommen: Aus den prognostischen Modellierungen der Grundwasserströmung der Ingenieurbüro für Grundwasser GmbH, Leipzig standen Angaben zum Wasseraustausch zwischen dem See und dem Grundwasser für die einzelnen Grundwasserleiter und für die verschiedenen Zu- und Abstrombereiche zur Verfügung. Mit Hilfe der verfügbaren chemischen Wasseruntersuchungen für das Flutungswasser aus der Mulde, das Grundwasser und das schon vorhandene Wasser in den TRL sowie geochemischen Untersuchungsergebnisse für die in den TRL an der Sohle und an den Böschungen anstehenden Lockergesteine wurde dann eine Stoffbilanzmodellierung vorgenommen, deren Kern die Bilanzierung der Azidität bzw. Alkalität war. Durch die Nutzung des geochemischen Modells PHREEQC konnte dann auch eine Prognose des pH-Wertes und anderer Stoffkonzentrationen vorgenommen werden. Diese Vorgehensweise ist für derartige Fragestellungen üblich (Reichel & Uhlmann 1995, Miller et al. 1996).

Als besonders unsichere Komponente in der Stoffbilanz erwies sich der Eintrag sowohl versauernder als auch neutralisierender Stoffe durch Böschungserosion im Zuge der Flutung. Der Umfang der Erosion ist bisher nicht mit angemessener Präzision prognostizierbar. Dem wurde mit der Berechnung verschiedener Szenarien begegnet, um für die Flutungsgestaltung, die Festlegung evtl. erforderlicher Begleitmaßnahmen und die Planung der späteren Seennutzung wenigstens Grenzen abstecken zu können. Letztlich ergab sich, daß je nach Ausmaß der erosionsbedingten Stoffeinträge schon am Ende der Flutung mit Muldewasser, d.h. nach ca. 3 Jahren oder aber im ungünstigsten Falle erst nach über 10 Jahren mit der vollständigen Neutralisation gerechnet werden kann. Eine Wiederversauerung nach einmal erfolgter Neutralisation konnte ausgeschlossen werden (Kringel et al. 1997, 1998, 2000).

Mit dem Muldewasser gelangen in erheblichem Umfang Phosphate in den entstehenden See. Diese Phosphate sind eine potentielle Eutrophierungsursache und es ist davon auszugehen, daß zunächst tatsächlich ein eutropher See das Ergebnis der Flutung ist. Allerdings wird nicht alles importierte Phosphat im See eutrophierungswirksam. Für wenigstens die Hälfte ist eine Fällung im Zuge der Neutralisation durch das im sauren Wasser vorhandene Eisen und Aluminium zu erwarten. Ein weiterer Teil gelangt schon partikulär gebunden in den entstehenden See und wird durch Sedimentation dem Nährstoffkreislauf entzogen. Im See für die Primärproduktion genutzte Phosphate unterliegen nach Absterben der Wasserorganismen ebenfalls der Sedimentation. Insgesamt wird deshalb für den See eine positive Nettosedimentation (Differenz aus Gesamtsedimentation und Rücklösung) hinsichtlich des Phosphates erwartet, was mittelfristig zu einer Oligotrophierung des Sees durch natürliche, seeinterne Prozesse und



damit zu einer Verbesserung der Wassergüte führt (Schultze 1997, Kringel et al. 1997). Diese Annahmen basieren einerseits auf der Beobachtung, daß der Muldestausee seit Jahren stets als Senke für Phosphate wirkte (Abb. 2) und andererseits z.B. am Sempacher See eine Nettosedimentation von ca. 20% festgestellt wurde (Hupfer 1995). Dabei ist selbstverständlich das langfristige Verhalten der sedimentierten Phosphate von entscheidender Bedeutung.

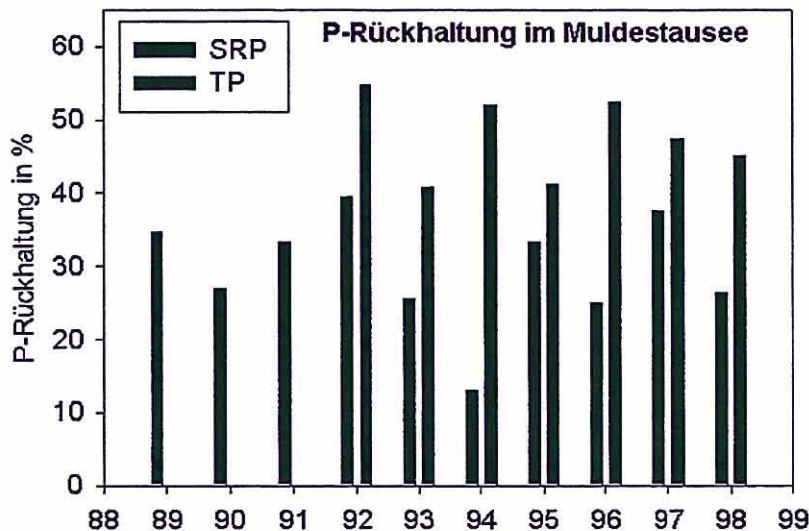


Abb. 2: Phosphorrückhaltung im Muldestausee in den Jahren 1989-98 (Vergleich der Mittelwerte der Phosphorkonzentrationen am Zu- und Ablauf; SRP-gelöster, molybdatreaktiver Phosphor, TP-Gesamtposphor). Für die einzelnen Jahre standen je 16-26 Werte zur Verfügung (Datenquelle: Gewässergüteberichte des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt).

Die hohen AOX-Konzentrationen im TRL Niemegk sind auf den Zustrom kontaminierten Grundwassers aus dem Raum Bitterfeld zurückzuführen. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß durch die Flutung und die damit verbundene Veränderung der geohydraulischen Bedingungen der Zustrom kontaminierten Grundwassers weitgehend eingeschränkt wird. Dies geht klar aus den prognostischen Modellierungen der Grundwasserströmung der Ingenieurbüro für Grundwasser GmbH, Leipzig hervor.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich eine Fülle von offenen bzw. nicht hinreichend sicher beantworteten Fragen, die z.T. an den entstehenden Goitschesees gebunden sind, z.T. aber auch darüber hinausweisen und generell für die optimale Flutung und Nutzung von Bergbaurestseen einer Aufklärung bedürfen. Dies ist der Grund, warum das Beispiel der Flutung des Goitschesees als Forschungsgegenstand für das UFZ ausgewählt wurde. Die Sektion Gewässerforschung, die sich auf Oberflächengewässer konzentriert, will dabei in mehreren

aufeinander abgestimmten Projekten, die aus UFZ-Mitteln, Fördermitteln des BMBF und Geldern der LMBV finanziert werden sollen, folgende Fragen bearbeiten:

- Neutralisationsverlauf: Es sollen durch detaillierte Untersuchungen des Neutralisationsverlaufes der Beitrag der Böschungserosion ermittelt und durch Verknüpfung der Eigenschaften der anstehenden Sedimente und der ermittelten Stoffeinträge auf andere Tagebaue übertragbare Kennziffern ermittelt werden. Damit soll das verfügbare Prognoseinstrumentarium deutlich verbessert werden.
- Eutrophierung: Durch die genaue Untersuchung des Sedimentationsverhaltens des Phosphates und der Bindungsformen im entstehenden autochtonen Seesediment soll das Langzeitbindungsverhalten für Phosphate im Sediment entstehender Bergbaurestseen besser und sicherer prognostizierbar werden. Dies ist sowohl für die Flutungsplanung als auch für die spätere Nutzung und Wassergütebewirtschaftung von Bergbaurestseen von Interesse.
- Eintrag von Schadstoffen: Sowohl die aus der Versauerung und dem Muldewasser stammenden Schwermetalle als auch die Chlororganika aus den Altlasten im Raum Bitterfeld, die mit dem Grundwasser in den See gelangen, sind in ihrem Langfristverhalten nicht befriedigend prognostizierbar. Daher sollen durch die Untersuchung ihres Verhaltens bei der Flutung und der Bindungsformen des sedimentierenden Anteils das langfristige Verhalten abgeleitet werden. Auch hier ist also eine Verbesserung der Prognosemöglichkeiten für die Planung der Flutung und der künftigen Wassergütebewirtschaftung von Bergbaurestseen das Ziel der Forschungsarbeiten.
- Schichtung und Wasseraustausch im See: Auf die komplizierte Beckenstruktur im zukünftigen Goitschensee und deren Konsequenzen wurde schon hingewiesen. Für die Ausbildung der Schichtung ist bei der Flutung ein weiterer wichtiger Aspekt zu berücksichtigen: Die Dichte des vorhandenen, stark sauren Wassers ist wegen der hohen Konzentration gelöster Stoffe deutlich höher als die des Muldewassers. Es ist daher zu erwarten, daß das Flutungswasser eine eigene Schicht an der Oberfläche des entstehenden Sees ausbildet. Die Vermischung und demzufolge auch die Neutralisation durch das Flutungswasser findet dann nur zum Teil statt. Die Frage nach der Stabilität dieser chemisch bedingten Schichtung ist zur Zeit nicht zu beantworten. Für wesentlich höhere, chemisch bedingte Differenzen der Dichte wurden am Beispiel des Tagebaues Merseburg-Ost schon Modellansätze entwickelt. Nun sollen sie in ihrer Anwendungsmöglichkeit erweitert und verifiziert werden, da durch die Schichtung und den seeinternen Wasseraustausch der gesamte Stoffhaushalt des Sees maßgeblich beeinflusst wird.



- Planktonbesiedlung: Das stark eingeschränkte Nahrungsnetz der Planktonbiozönose im ursprünglich sauren Wasser wird durch die Flutung auf zwei Wegen verändert: Die Neutralisation beseitigt die Hemmnisse für die Entwicklung vieler Arten, die im sauren Milieu nicht überleben können. Und das Flutungswasser bringt eine ganze Reihe von Planktonorganismen mit, die im sauren Wasser fehlen. Es soll geklärt werden, welche Wechsel in der Planktonbesiedlung erfolgen und welche Faktoren dies steuern. So wird bei zukünftigen Flutungen oder Sanierungsmaßnahmen die Entwicklung genauer vorhersehbar und kann besser beeinflusst werden, sofern dies zur Sicherung der geplanten Seenutzung nötig ist.

Insgesamt ist es das Ziel der Forschungsarbeit, das Verständnis der bei der Flutung mit Flußwasser ablaufenden Prozesse erheblich zu erweitern und auf dieser Grundlage neue Modelle für die Beschreibung, die Prognose und das Management der Seewassergüte zu entwickeln bzw. vorhandene Modelle weiter zu verbessern. Durch die Arbeit am Beispielsobjekt Goitschese wird neben den verallgemeinerbaren Ergebnissen auch ein ständiger Kenntnisgewinn für dieses Objekt erzielt, der durch die enge Zusammenarbeit mit der LMBV und den zuständigen Fachbehörden wie schon in den letzten Jahren unmittelbaren Eingang in die Flutungspraxis findet. Auf diesem Wege werden in sehr glücklicher Weise Forschung an Grundlagenfragen, angewandte Forschung und die tägliche Praxis der Tagebauflutung miteinander verknüpft.

### Literatur

- Berger, F. (1955): Die Dichte natürlicher Wässer und die Konzentrationsstabilität in Seen. Arch. Hydrobiol. Suppl. Bd. 22, 286-294
- Hupfer, M. (1995): Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. In: Steinberg, C., Bernhardt, H. & Klapper, H.: Handbuch der angewandten Limnologie; Kapitel IV-3.2. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg am Lech
- Kringel, R., Schultze, M., Wölfl, S., Büttner, O., Kellner, S. & Herzsprung, P. (1997): Limnologisches Gutachten für den Tagebaukomplex Goitsche – Teil 2. UFZ\_Sektion Gewässerforschung Magdeburg (unveröffentlichter Bericht für die LMBV)
- Kringel, R. & Büttner, O. (1999): Ergänzung zum Limnologischen Gutachten für den tagesbaukomplex Goitsche – Teil 2. UFZ\_Sektion Gewässerforschung Magdeburg (unveröffentlichter Bericht für die LMBV)
- Kringel, R., Nitsche, C. & Haferkorn, B. (2000): Limnology of sulfur-acidic lignite mining lakes III: approach and limitation in predicting chemical properties. Verh. Internat. Verein. Limnol. (in press)
- Miller, G. C., Lyons, W. B. & Davis, A. (1996): Understanding the water quality of pit lakes. Environ. Sci. Techn. 30, 118A-123A
- Reichel, F. & Uhlmann, W. (1995): Wasserbeschaffbarkeit in Tagebaurestseen. Studien und Tagungsberichte – Schriftenreihe des Landesumweltamtes Brandenburg, Bd. 6
- Schultze, M. (1997): Limnologisches Gutachten für den Tagebaukomplex Goitsche – Teil 1. UFZ\_Sektion Gewässerforschung Magdeburg (unveröffentlichter Bericht für die LMBV)



## II.1.2 Einfluss der Seeschichtung in den Teilbecken Niemeck und Mühlbeck bei der Fremdflutung des ehemaligen Tagebaus Goitsche

Bertram Boehrer, Burkhard Kuehn, Karsten Rahn, Siegfried Frimel und Olaf Büttner

### Einleitung

Mit der Stilllegung vieler Braunkohletagebaue in Mitteldeutschland und in der Lausitz stehen große landschaftliche Veränderungen an. Die meisten der ehemaligen Tagebaue wird man nicht auf Dauer trocken halten, und in den Restlöchern werden sich Seen bilden, die zum Teil eine beachtliche Größe erreichen werden (siehe Schultze et al., 1999). Zum einen geschieht das durch eindringendes Grundwasser, aber in vielen Fällen erwägt man aus Gründen der Böschungssicherung aber auch aus Hinsicht auf die künftige Wasserqualität die Flutung mit Fremdwasser, wenn ein Bach oder Fluss unweit des Tagebaues zur Verfügung steht.

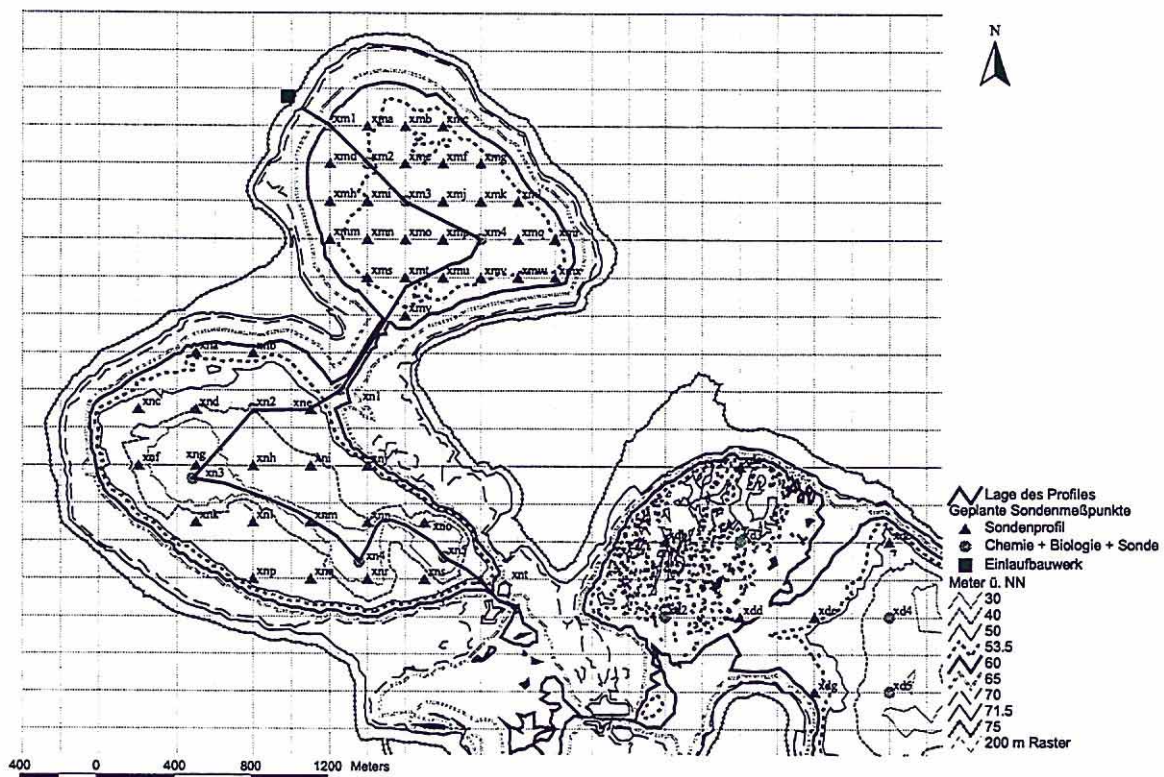


Abbildung 1: Konturenkarte der Teilrestlöcher Mühlbeck im Norden mit den Messstationen „xm“ und Niemeck im Westen mit den Messstationen „xn“. Messstationen, die mit Kreisen markiert sind dienen neben Messungen mit Multiparametersonden auch der biologisch-chemischen Probenahme. Nach Süden und Osten schließen sich die Teilbecken Bärenhof, Pouch und Döbern an. Das Quadrat im Nordosten zeigt die Zulaufstelle von der Mulde an. Die durchbrochene Linie markiert den Talweg durch die Probenahmestellen



Die Flutung des Tagebaukomplexes Goitsche (Abbildung 1) mit Fremdwasser hat am 7. Mai 1999 begonnen. Das wird mittels eines Zulaufs aus der Mulde in das Teilrestloch Mühlbeck bewerkstelligt, an welches die übrigen Teilrestlöcher in einer Kette mit Überlaufkanälen auf einer geografischen Höhe von etwa 60mNN verbunden sind. Oberhalb dieser Grenze wird eine weniger gegliederte einheitliche Wasserfläche entstehen. Sukzessive wird man die Teilbereiche Mühlbeck, Niemeck, Bärenhof, (Pouch) und Döbern bis zu einem Wasserstand von 60mNN füllen, und dann die gemeinsame Wasseroberfläche zum Endwasserstand anheben.

Der künftige Goitschensee verdient schon allein durch seine Größe besondere Beachtung. Außerdem wird der See als einer der ersten großen im Mitteldeutschen Bereich fremdgeflutet und erfährt dadurch besonderen Modellcharakter. Obendrein ist bei ihm eine Tendenz zur Versauerung gegeben. Die endgültigen Voraussagen über seinen zukünftigen pH-Wert sind schwierig, da es zu einigen wichtigen Prozessen, wie z. B. der Eluierung von Säure aus dem Untergrund während des Wasseranstiegs, bislang keine verlässliche Quantifizierung gibt (z.B. Kringel et al.1997). Zusätzlich wird eine pH-Prognose dadurch erschwert, dass man nur unzureichend die Schichtung des Sees voraussagen kann, insbesondere was die Bildung von Monimolimnien und deren Dicke angeht. Sowohl für die chemischen Vorgänge wie auch für die physikalischen Vorgänge erhofft man sich aus dem laufenden Goitscheprojekt neue Erkenntnisse.

In diesem Beitrag konzentrieren wir uns auf die Schichtungen in den Teilrestseen in der Zeit von Flutungsbeginn (7. Mai 1999) bis zum Einsetzen des Überlaufs aus dem zweiten Teilbecken (Niemeck) am Ende des Jahres 1999. In groben Bildern wird mit Messungen die zeitliche Entwicklung der Seeschichtung aufgezeigt und damit die Entwicklung des pH in den verschiedenen Wasserkörpern verdeutlicht. Schließlich wird durch Flussdiagramme der Transport von Azidität und Pufferkapazität verdeutlicht.

### **Messungen**

Zur Messung von Profilen wurde eine Multiparametersonde (OS316) der Firma Idronaut (Brugherio, Milano, Italien) verwendet. Die Genauigkeit der Temperaturmessung liegt nach Herstellerangaben im Bereich von 3mK, die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung bei 0.003mS/cm. Sauerstoffsättigung hat eine Genauigkeit von 1%, pH von 0.01. Das Redoxpotential wird mit einer Genauigkeit von ca. 1mV angegeben. Im Feldeinsatz sollte man von Angaben zur Genauigkeit, die etwa ein Faktor 10 höher liegen, ausgehen (Redoxpotential etwa 100mV). Außerdem war eine Eichung des Trübungssensors bisher nicht



durchführbar. Die dargestellten Messwerte für Trübe können also nur als Relativwerte angesehen werden. Die Messtiefe wird über den Druck auf ca. 30cm genau bestimmt.

Die Profildarstellungen zeigen die Originalmesswerte. Umrechnungen von elektrischer Leitfähigkeit in Salinitäten sind wegen der veränderlichen Salzzusammensetzung bisher nicht exakt möglich. Die Auftragung der Profile erfolgte gegen die Tiefe, entsprechend dem Wasserstand zur Zeit der Messung. Bei steigendem Wasserstand gibt das Ende der Profile einen Anhalt für den Seegrund als Fixpunkt mit der Einschränkung, daß die Profile räumlich gegeneinander leicht versetzt sein können (ca. 20m) und deshalb Unterschiede in der Wassertiefe denkbar sind. Außerdem haben auch Veränderungen der Bodenkontour während der Flutung stattgefunden, wie z.B. durch die Böschungsbrüche in der Nähe der Probenahmestelle XN5.

Wir konzentrieren uns hier auf den großskaligen Schichtungsaufbau in den Seen und beziehen uns nur auf die Profile an den jeweils tiefsten Stellen der Teilseen (XM3 in Mühlbeck, XN5 in Niemeck, XD4 in Döbern). Die Lage der Messstellen entnimmt man Abbildung 1. Nur ein Teil der gemessenen Daten kann hier aufgenommen werden (siehe Schultze et al 1999). Die horizontale Variabilität ist bei geschichteten Seen viel kleiner als die vertikale. Messungen, die das belegen sind durchgeführt worden; die horizontale Variabilität soll jedoch nicht Teil dieses Beitrags sein.

## **Ergebnisse und Diskussionen**

### Schichtungsverhalten im Restsee Mühlbeck

Abbildung 2 zeigt Messprofile an der Probenahmestelle XM3 für Probenahmeterminen, von Flutungsbeginn (7. Mai 1999) bis zum Beginn des Überlaufs nach Niemeck (29. Mai 1999) einschließlich eines Profils zuvor, um die Veränderung in Relation zum Ausgangszustand darzustellen. Die Wassertiefe in XM3 (tiefste Stelle) betrug vor Flutungsbeginn (22.04.1999) ca. 2.20 m. Der Wasserkörper war vertikal durchmischt, was sich an den gemessenen konstanten Werten der physikalischen Parameter, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit zeigt, die Dichtegradienten widerspiegeln könnten. Ebenso deuten die Messungen von gelöstem Sauerstoff, pH und Trübung auf eine chemische Homogenisierung hin. Eine Schichtung (z.B. 10. Mai) konnte sich nur zeitweilig ausbilden. Betrachtet man jedoch die Zeitabfolge, so erkennt man deutlich an der sinkenden elektrischen Leitfähigkeit des Wassers die fortschreitende Verdünnung des ehemaligen Tagebauseewassers durch das Muldewasser.



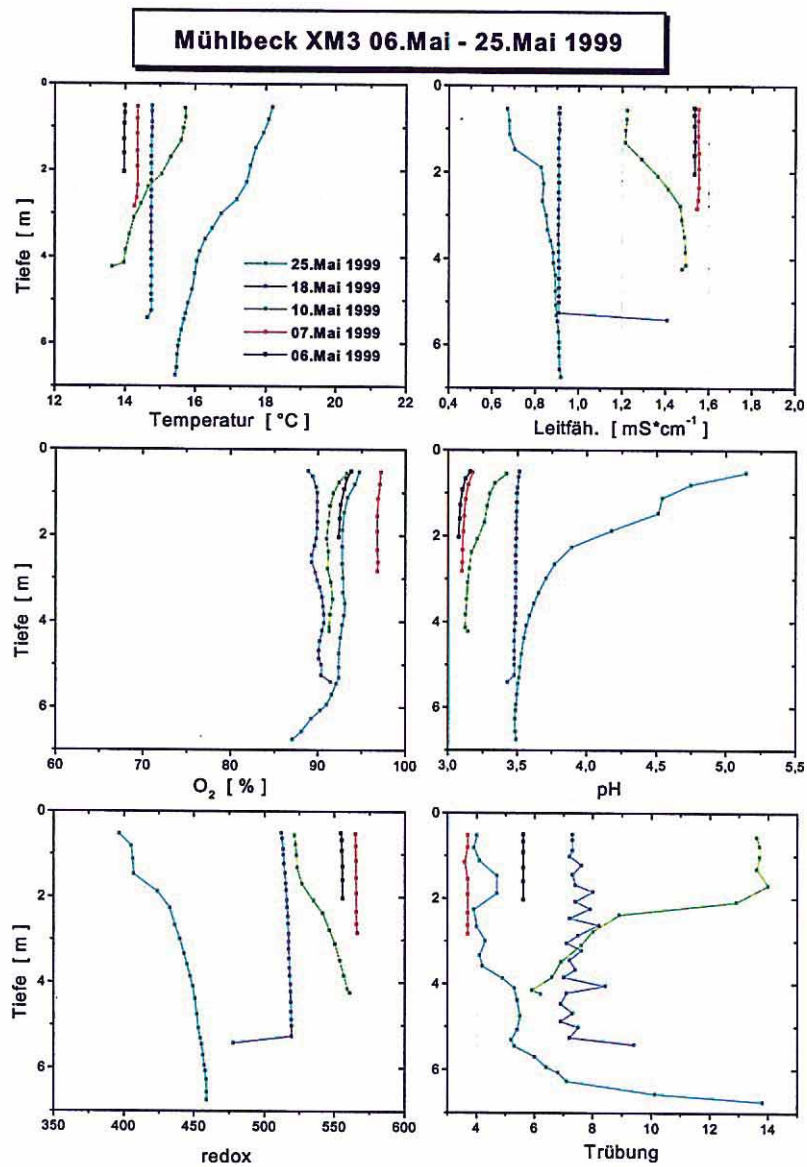


Abbildung 2: Profilmessungen im Restsee Mühlbeck an der Probenahmestelle XM3 für physikalische und physikalisch-chemische Messgrößen in der Zeit nach Flutungsbeginn 06.Mai – 26.Mai 1999

Erst unmittelbar vor Beginn des Überlaufs nach Niemegek (am 29.Mai 1999), findet man vertikale Gradienten in den gemessenen Profilen der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 2). Damit fängt mit Beginn des Überlaufs eine Schichtung an sich zu etablieren. Der pH-Wert des Mühlbeckwassers war über die gesamte Zeitdauer extrem niedrig und hat sich nur leicht erhöht (pH 3.1 auf 3.5). Erst kurz vor Einsetzen des Überlaufs nach Niemegek (Messung am 25.Mai1999) steigt – unterstützt durch die beginnende Schichtung – der pH-Wert in den obersten 1.5m der Wassersäule an.

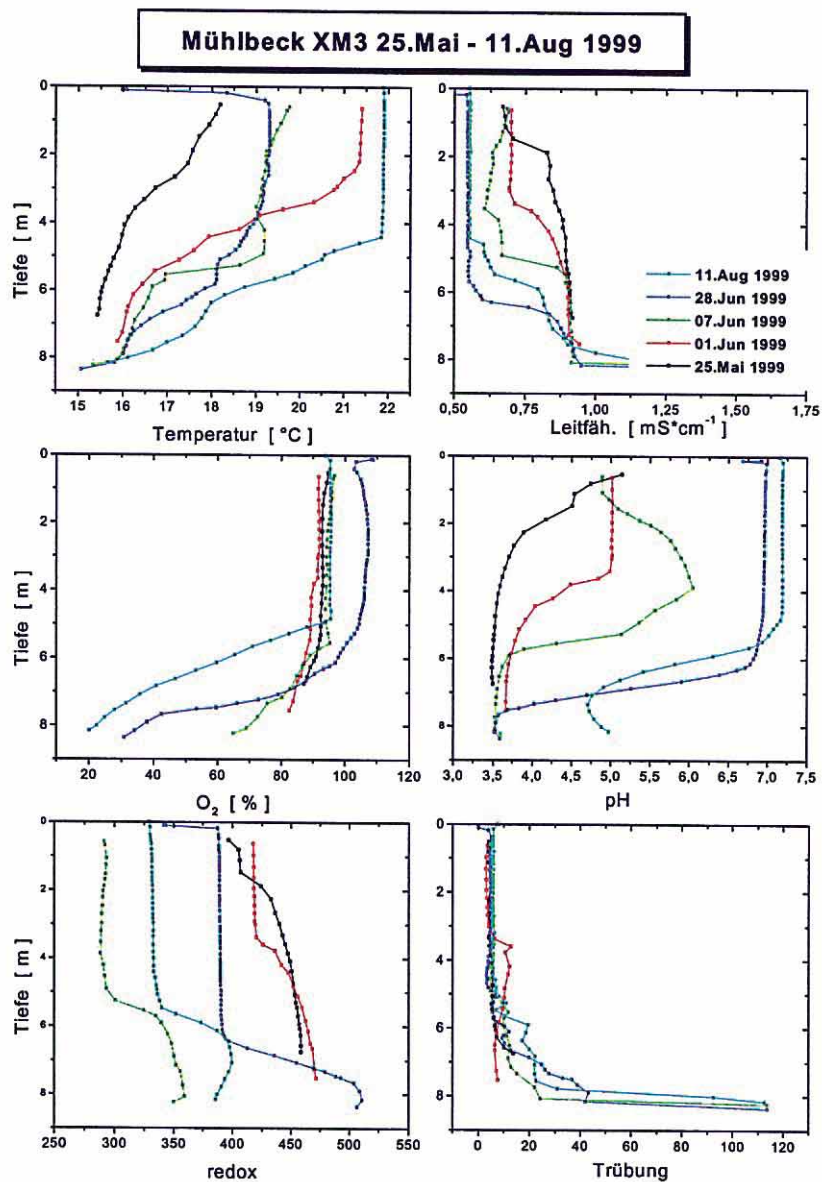


Abbildung 3: Profilmessungen in Restsee Mühlbeck an der Probenahmestelle XM3 für physikalische und physikalisch-chemische Messgrößen über die thermische Schichtungsphase in der Zeit vom 25.Mai 1999 bis zum 11.Aug 1999



Seit Wasser von Mühlbeck nach Niemegek überläuft ist der Restsee Mühlbeck geschichtet (Abbildung 3). Das ist deutlich an den Temperaturverläufen und den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen, und findet sich in den Messungen der Größen gelöster Sauerstoff, pH, Redoxpotential und Trübung wieder. Zu dieser Zeit besteht nur begrenzt ein Austausch zwischen Epilimnion und Hypolimnion.

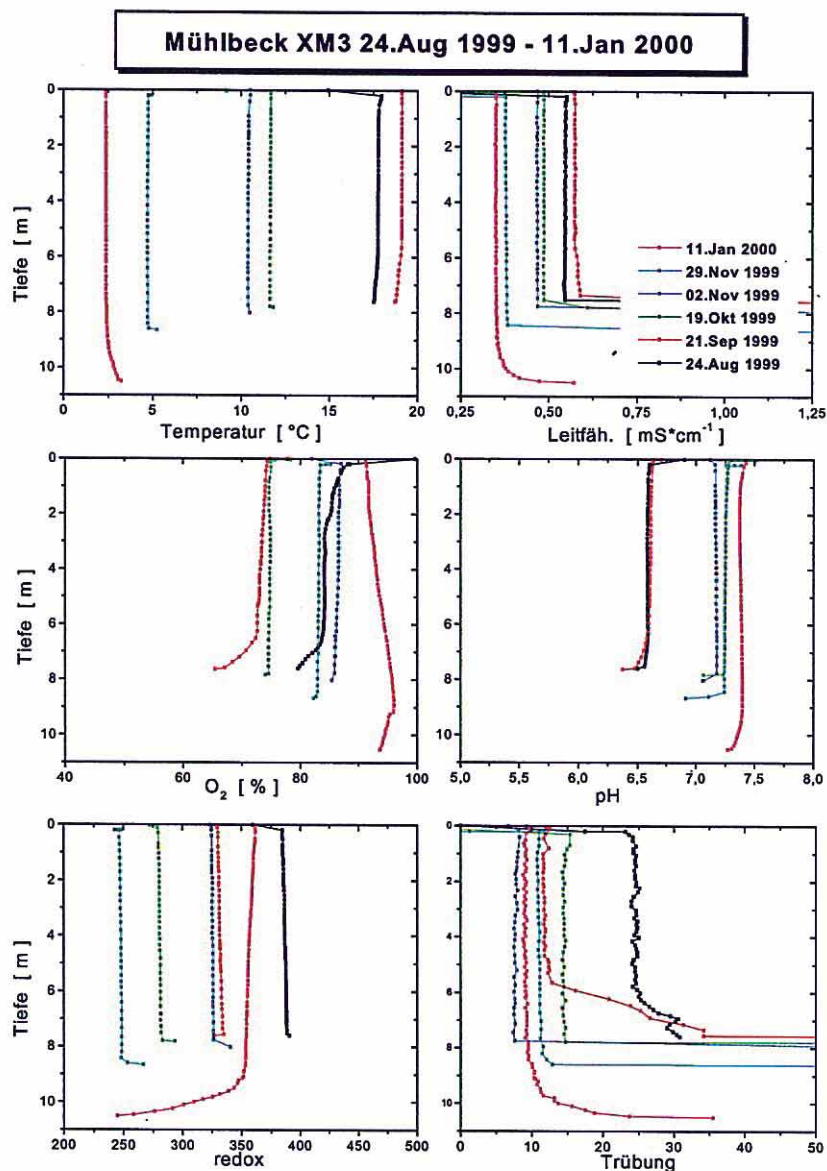


Abbildung 4: Profilmessungen in Restsee Mühlbeck an der Probenahmestelle XM3 für physikalische und physikalisch-chemische Messgrößen nach der thermischen Schichtungsphase in der Zeit vom 24.Aug 1999 bis 11.Jan 2000

Ende August begann durch die Kombination von Wind und Abkühlung der Seeoberfläche eine Tiefenzirkulation, die in den Profilen ab 24.August 1999 ihren Niederschlag findet (Abbildung 4). Die vertikalen Gradienten sind (fast) verschwunden, sowohl in den

schichtungsrelevanten Größen wie Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit als auch in den physikalisch-chemischen Parametern Sauerstoffgehalt, pH, Redoxpotential und Trübung. Die Tiefenzirkulation hat das Hypolimnionwasser in das Epilimnion gemischt. Dadurch kam auch die Azidität des Hypolimnions frei und senkte den pH im Epilimnion kurzzeitig auf niedrige Werte um 6,5 (24.Aug 1999). Bis zum 19.Okt 1999 hat sich der pH durch Spülen mit Muldewasser wieder bei Werten oberhalb 7 im Neutralen stabilisiert.

Schichtungsverhalten im Restsee Niemegk

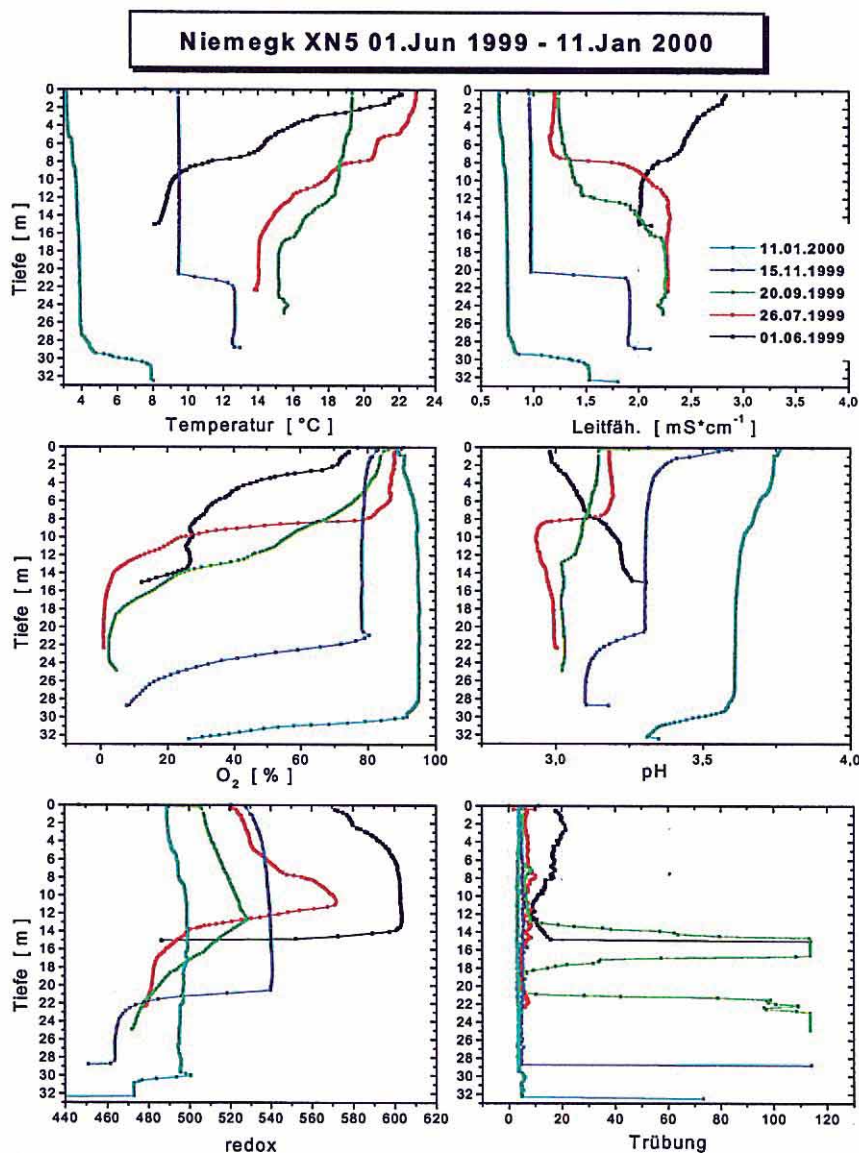


Abbildung 5: Profilmessungen im Restsee Niemegk an der Probenahmestelle XN5 für physikalische und physikalisch-chemische Messgrößen in der Zeit vom Einsetzen des Überlaufs von Mühlbeck nach Niemegk bis zum Einsetzen des Überlaufs von Niemegk nach Bärenhof



Im Restsee Niemegek war der See durch die Temperatur geschichtet, bevor Flutungswasser bzw. Mischwasser aus Mühlbeck überfloss (Abbildung 5). Der pH-Wert betrug über die gesamte Wassersäule knapp 3.0. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt ein relativ einheitliches Bild, der kleine Unterschied zwischen Epilimnion und Hypolimnion dürfte auf einem Temperatureffekt beruhen.

Das ab dem 29.05.1999 zufließende Wasser aus dem Restsee Mühlbeck schichtete sich wegen seiner geringeren Konzentration an gelösten Stoffen im Epilimnion ein und vermischte sich mit dem Epilimnionwasser. Im weiteren Verlauf des Jahres arbeitet sich die Vertikalzirkulation weiter in das Hypolimnion vor, und kann schließlich im Winter den Wasserkörper bis auf wenige Meter über dem Grund homogenisieren. Falls diese Schichten den Winter überdauern verdienen sie den Namen Monimolimnien. Niemegek wäre somit ein meromiktischer See geworden. Ein wesentliches Ansteigen des pH-Wertes kann man erst gegen das Ende des Jahres 1999 beobachten. Als der Überlauf von Flutungswasser von Niemegek Richtung Bärenhof einsetzte lag der pH-Wert um 3.6.

#### Schichtungsverhalten im Restsee Döbern

Döbern liegt am weitesten im Osten und befindet sich am Ende der Flutungskette. Das Teilbecken Döbern liegt sehr tief und wird den tiefsten Punkt im Goitschensee beherbergen. Ein Restsee hatte sich an der tiefsten Stelle ausgebildet, dessen Wasserspiegel durch eine Wasserhaltung tief gehalten wurde. Bisher ist noch kein Flutungswasser im Döbernbecken angekommen. Allerdings ist seit dem Rückbau der Wasserhaltung im Sommer 1999 ein deutlicher Wasseranstieg zu verzeichnen, was auch aus den Profildarstellungen hervorgeht. Abbildung 6 zeigt die Messprofile für die Probenahmestelle XD4. Gut sichtbar ist der Aufbau einer thermischen Schichtung und deren Auflösung Ende September mit beginnender herbstlicher Tiefenzirkulation. Ab September zeigt sich eine von der Wasseroberfläche in die Tiefe fortschreitende Homogenisierung der Messprofile für alle Größen.

Im Unterschied zu den Restseen Mühlbeck und Niemegek war der Restsee Döbern vor der Fremdflutung neutral. Das jedoch neuerlich zufließende Wasser bringt offensichtlich ein Versauerungspotential mit sich, so dass sich der pH von 7.5 im Frühjahr 1999 auf etwa 5.8 im Winter 1999/2000 erniedrigt hat.

### Schlussfolgerungen für den Flutungsvorgang

Seit 7. Mai 1999 wurde Flutungswasser von der Mulde nach Mühlbeck eingeleitet. Bis kurz vor Einsetzen des Überlaufs nach Niemeck hatte sich keine anhaltende Schichtung einstellen können. Das einströmende Muldewasser mischte sich mit dem vorhandenen Seewasser.

Kurz vor Einsetzen des Überlaufs nach Niemeck stellte sich in Mühlbeck eine stabile Schichtung ein (Abbildung 7). Das Flutungswasser aus der Mulde mischte sich wegen seines geringen Anteils an gelösten Stoffen, und daraus resultierender geringerer Dichte, in das Epilimnionwasser ein. Der Überlauf nach Niemeck stammt aus dem Epilimnion von Mühlbeck und mischt sich auf Grund seiner geringeren Salinität in das Epilimnion von Niemeck ein, das zu jener Zeit ebenfalls geschichtet war. Die Hypolimnien waren vom Flutungsprozess nicht direkt betroffen.

Ende August wurde die Schichtung in Mühlbeck aufgelöst, so dass sich eine Mischung von Muldewasser mit dem gesamten Wasserkörper von Mühlbeck ergab. In Niemeck blieb die Schichtung bislang (11. Januar 2000), also über das Einsetzen des Abflusses aus Niemeck Richtung Teilbecken Bärenholz erhalten, wenn auch nur dünne Wasserschichten, sog. Monimolimnien, von 3m Stärke in XN3 und XN4 bzw. 4m Stärke in XN5 nie vollständig aufgelöst wurden. Der Überlauf von Mühlbeck mischt sich also mit dem jetzt gemischten Wasserkörper (= Mixolimnion) aus Epilimnion und Hypolimnion.



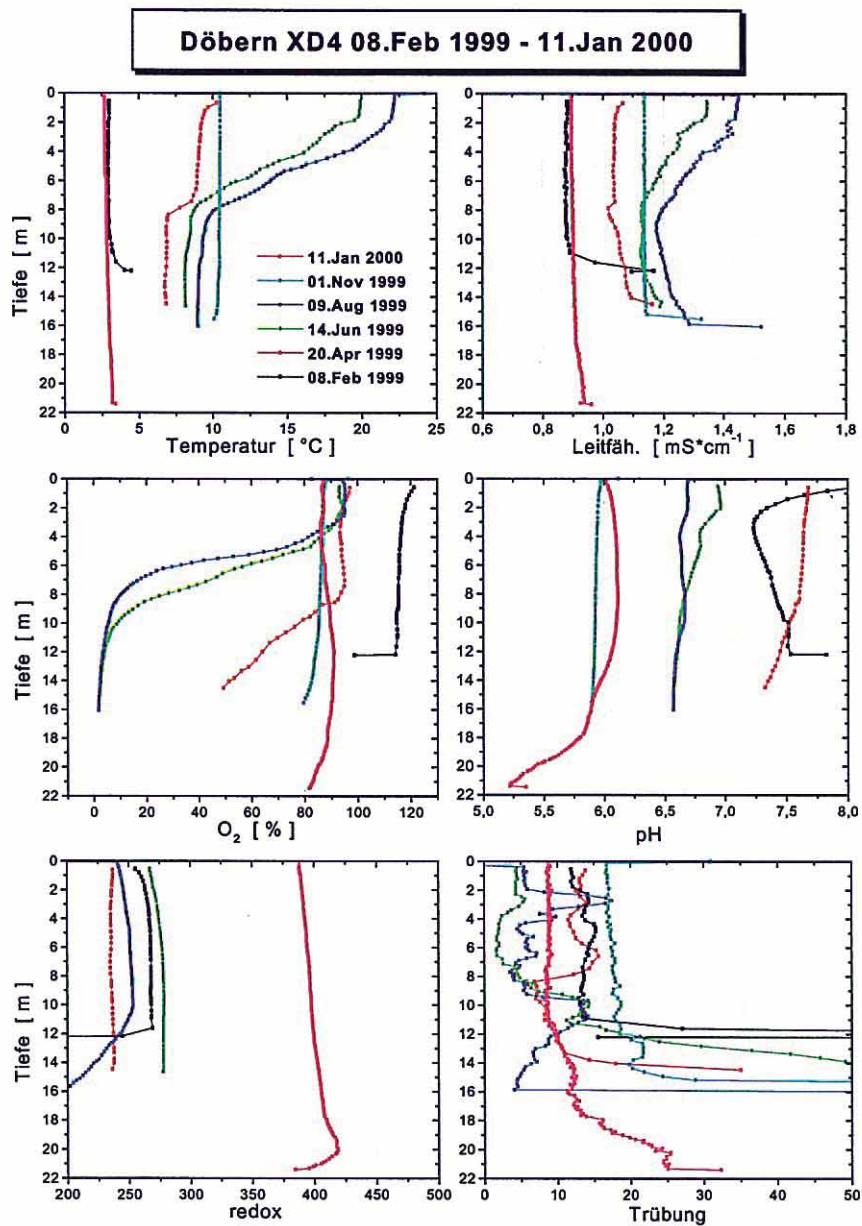


Abbildung 6: Profilmessungen im Restsee Döbern an der Probenahmestelle XD4 für physikalische und physikalisch-chemische Messgrößen in der Zeit vom 08.02.1999 bis zum 20.09.1999, vor Flutungsbeginn bis über den Zeitpunkt des Einsetzens des Überlaufs von Niemegek nach Bärenhof hinaus

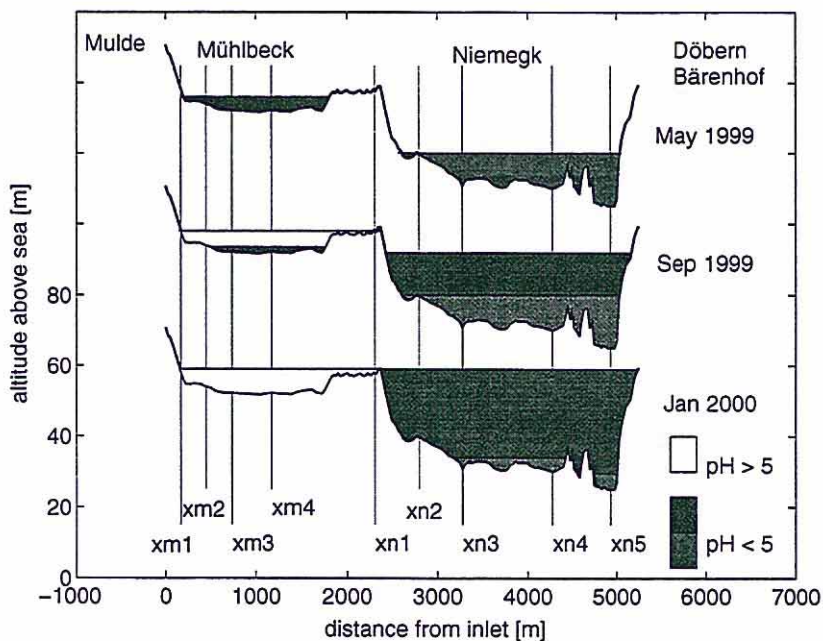


Abbildung 7: Skizzierte Schichtung in den Seen Mühlbeck und Niemegek. Auftragung der geographischen Höhe gegen Distanz vom Flutungszulauf entlang des Talwegs in Abbildung 1. Zwei verschieden schattierte Wasserkörper in einem Seebecken sind durch eine andauernde Schichtung voneinander getrennt und erfahren nur einen geringen Austausch untereinander. Die beiden oberen Graphiken sind gegen die mNN-Skala um 40m bzw. 80m verschoben.

### Danksagung

Das Projekt wird durch die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft GmbH (LMBV) und den Bundesminister für Bildung, Forschung Wissenschaft und Technologie (BMBF) finanziell unterstützt.

### Literatur

- Boehrer, B. (1998): Beständigkeit eines Monimolimnions; Modellierung am Beispiel des Tagebaurestsees Merseburg-Ost 1a, DGL-Tagung 1997, 22.-26. Sep 1997, Frankfurt a.M., Deutsche Gesellschaft für Limnology e.V., DGL-Eigenverlag, Krefeld, ISBN 3-9805678-8.
- Böhrer, B., Heidenreich, H., Schimmele, M., & Schultze, M. (1998): Numerical Prognosis for salinity profiles of future lakes in the opencast mine of Merseburg-Ost, Int. J. Salt Lake Res. 7: pp 235-260
- Geller, W., Klapper, H., & Salomons, W. (eds.) (1998): Acidic mining lakes. ISBN 3-540-63486-X Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Gräfe, H. (1999): Dichtemessung in Seen, Master's thesis, Fak. f. Physik, INF 366, Univ. Magdeburg, Germany.
- Heidenreich, H., Boehrer, B., Hennig, G., & Kater, R. (1999): Gekoppelte Modellierung geohydraulischer und limnophysikalischer Vorgänge in Tagebaurestseen und ihrer Umgebung. Grundwasser, 2/99, pp 49-54.



- 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 hydrochim. hydrobiol.* 26, 5, 253-262
- Kringel, R., Schultze, M., Wölfl, S., Büttner, O., Kellner, S. & Herzprung, P. (1997): Limnologisches Gutachten für den Tagebaukomplex Goitsche – Teil 2. UFZ-Gewässerforschung, Magdeburg
- Rohden, C. von (1998): Transportvorgänge in einem meromiktischen Tagebaurestsee (Merseburg-Ost 1a).  
Master's thesis, Inst f. Umweltphysik, INF 366, Univ. Heidelberg, D - 69120 Heidelberg, Germany.
- Schimmele, M., & Herzprung, P. (1999): Limnology of sulfur acidic lignite mining lakes I: Physical properties: influence of dissolved substances on el. conductivity and density structure. *Verh. Int. Verein Limnol.* 27, 1999, pp 1-5
- Schultze, M., Packroff, G. & Boehrer, B. (1999): Jahresbericht 1999 für den Tagebau Goitsche, UFZ-Gewässerforschung, Magdeburg
- Schultze, M., & Klapper, H. (1997): Möglichkeiten der Beeinflussung der Seewassergüte bei der Fremdfutung von Tagebaurestseen. in *Jahrbuch BergbauFolgeLandschaft 1997*, ed. Dachverband Bergbaufolgelandschaft e.V., ISBN 3-9805368-4-X.
- Stevens, C.L., & Lawrence, G.A.(1998): Stability and Meromixis in a Water-Filled Mine Pit. *Limnology and Oceanography*.

## **II.1.3 Einfluß der Flutung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönose der Goitsche und Eignung autochthoner Sulfatreduzierer zur Dekontamination von Tagebaurestlöchern**

Barbara C. Hard, Wolfgang Babel

### **Einleitung**

Die Wässer von Braunkohle-Tagebaurestlöchern und aus dem Uranbergbau sind durch niedrige pH Werte (zwischen 1 und 4), hohe Sulfatgehalte und hohe Metallkonzentrationen gekennzeichnet. Die Metalle, die dort eine dominierende Rolle spielen, sind Eisen, Aluminium, Mangan, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Cadmium und im Falle der Uranbergwerkssickerwässer Uran und andere Radionuklide. Um diese Bergwerkswässer in Flüsse einleiten zu können bzw. die Tagebaurestlöcher als Freizeitgewässer nutzen zu können, müssen sie gereinigt werden.

Sulfatreduzierender Bakterien sind für Dekontaminationsprozesse dieser Wässer geeignet (Hard et al. 1995). Sie sind tolerant gegenüber einer Reihe von verschiedenen Metallen und können sich demnach in Wässern mit hohen Metallgehalten vermehren und Sulfat reduzieren (Hard et al. 1997). Durch die Sulfatreduktion werden Protonen weggefangen und das Wasser wird neutralisiert, Metalle fallen aus und werden somit aus dem Wasser entfernt.

Die mikrobiologischen Untersuchungen sollen den Einfluß der Goitsche Flutung auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönosen und die Eignung autochthoner Sulfatreduzierer zur Metalleliminierung und Neutralisation dieses schwefelsauren, metallhaltigen Tagebaurestloches bestimmen.

### **Material und Methoden**

#### Probenahme und Kultivierung

Schlamm-/Wasserproben wurden aus den Restlöchern Niemeck und Mühlbeck entnommen. Für die Bestimmungen der Most Probable Number (MPN) wurde den Vorschriften von Alef (1991) gefolgt. Für die Anreicherung und Isolierung der Sulfatreduzierer wurde ein modifiziertes Postgate Medium verwendet (Hard und Babel, 1995). Als Kohlenstoff- und Energiequelle wurden Lactat (20 mM), Pyruvat (20 mM) und Methanol (10 mM) eingesetzt. Die Proben wurden bei pH 3,0 und pH 7,0 inkubiert.



### Bestimmung der Wachstumsraten

Die Wachstumskinetik wurde über Proteinmessungen verfolgt. Protein wurde nach einer modifizierten Methode von Bradford (1976) gemessen.

### Chemische Analysen

Sulfat wurde mit einem Sulfat-Fertigtest „Spectroquant“ von Merck, Darmstadt bestimmt. Lactat und Pyruvat wurden ebenfalls mit Fertigtests von Merck gemessen. Die Bestimmung von Methanol erfolgte mit Hilfe eines Gas-Chromatographen (Dani, Gera).

### **Ergebnisse und Diskussion**

Die Abundanz einzelner Bakteriengruppen der autochthonen Biozöosen von vier Probenahmestellen wurde mit der MPN Methode bestimmt. Tabelle 1 erläutert die Bezeichnung und Eigenschaften der Proben.

Tab. 1: Kurzübersicht der Probenahmestellen

<b>Probe</b>	<b>Restsee</b>	<b>Probeart</b>	<b>pH Wert</b>	<b>SO<sub>4</sub> (mM)</b>
GO1	Niemegk	Wasser	2,5-3,0	16,67
GO2	Niemegk	Schlamm	2.5-3.0	18,45
GO3	Mühlbeck	Wasser	2,5-3,0	8,84
GO4	Mühlbeck	Schlamm	2.5-3.0	18,25

Die Beprobung der einzelnen Stellen fand vor der Flutung statt. Die Verteilung der einzelnen Bakteriengruppen ist in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Von den oxidierenden Bakteriengruppen sind Ammonium-, Mangan- und Eisen-Oxidierer in allen Proben zu finden, Nitrit-Oxidierer nur in den Schlammproben zu finden. Schwefel-Oxidierer wurden in keiner der Proben nachgewiesen.

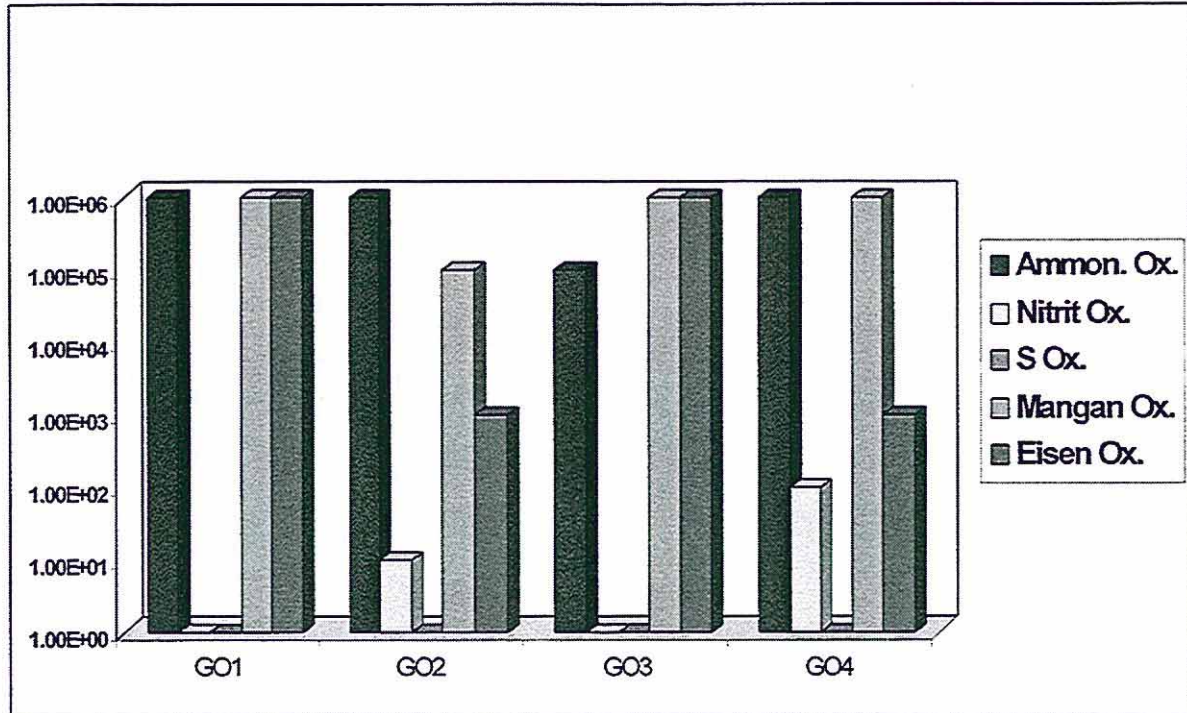


Abb. 1: Verteilung der oxidierenden Bakteriengruppen in den Proben GO1 bis GO4.

Bei der Untersuchung der Verteilung der reduzierenden Bakteriengruppen in den einzelnen Probenahmestellen wurden Eisenreduzierer und Denitrifizierer in allen Proben gefunden. Sulfat- und Manganreduzierer waren nur in den Schlammproben der beiden Restseen vorhanden.

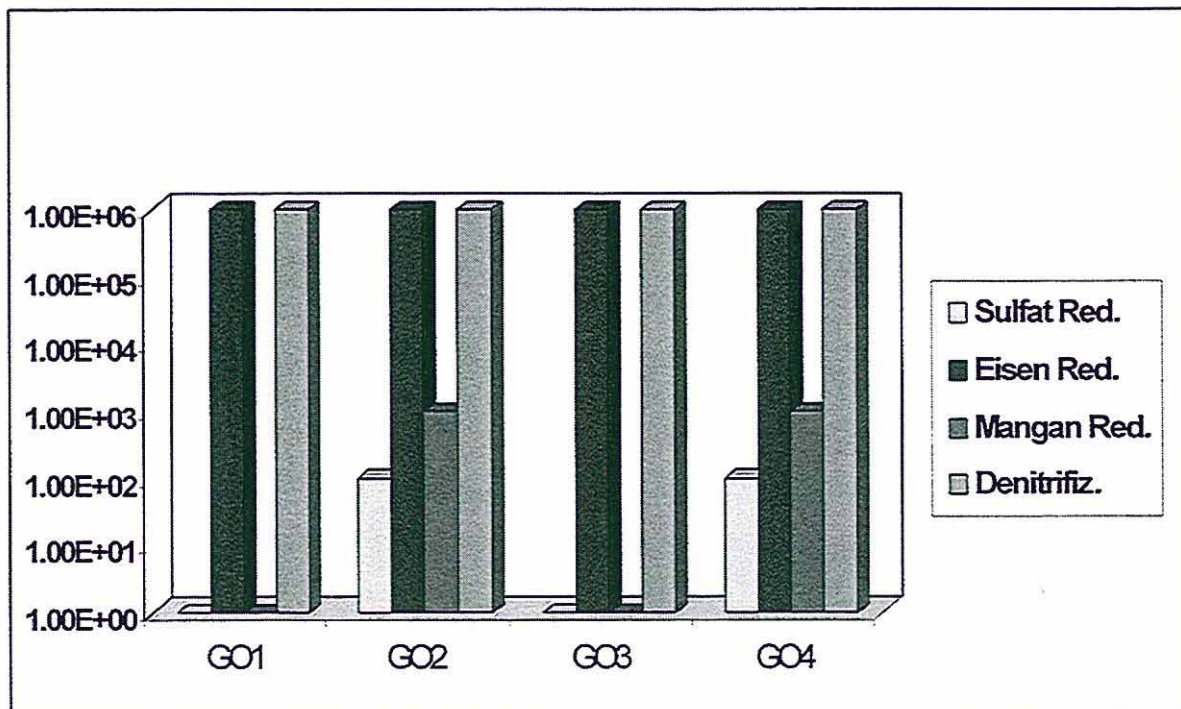


Abb. 2: Verteilung der reduzierenden Bakteriengruppen in den Proben GO1 bis GO4.



Eine Reihe von sulfatreduzierenden Bakterien wurden in Anreicherungskulturen bei pH 7 kultiviert. Als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle wurden Lactat, Pyruvat und Methanol mit und ohne Hefeextrakt zugegeben. Die Reduktion des Eisensulfates zu Eisensulfid und die Ausfällung der Flocken als schwarzer Schlamm war in den Kulturgefäßen sichtbar. Wachstum und Sulfatreduktion sind in Abbildungen 3a-d dargestellt.

Bei pH Werten von 3,0 fanden weder Wachstum noch Sulfatreduktion statt, Sporen wurden nicht beobachtet.

In den Anreicherungskulturen aus den Niemeck-Wasserproben fand signifikante Sulfatreduktion in den Kulturen mit Lactat ohne Zugabe von Hefe statt (Abb. 3a). Sulfat wird dabei innerhalb von 15 Tagen von 18,53 auf 8,21 mM reduziert. Zur gleichen Zeit findet eine starke Proteinzunahme statt. In den übrigen Kulturen, die Methanol mit und ohne Hefeextrakt und Lactat mit Hefeextrakt als Substrat haben, findet zwar Wachstum, aber keine Sulfatreduktion statt.

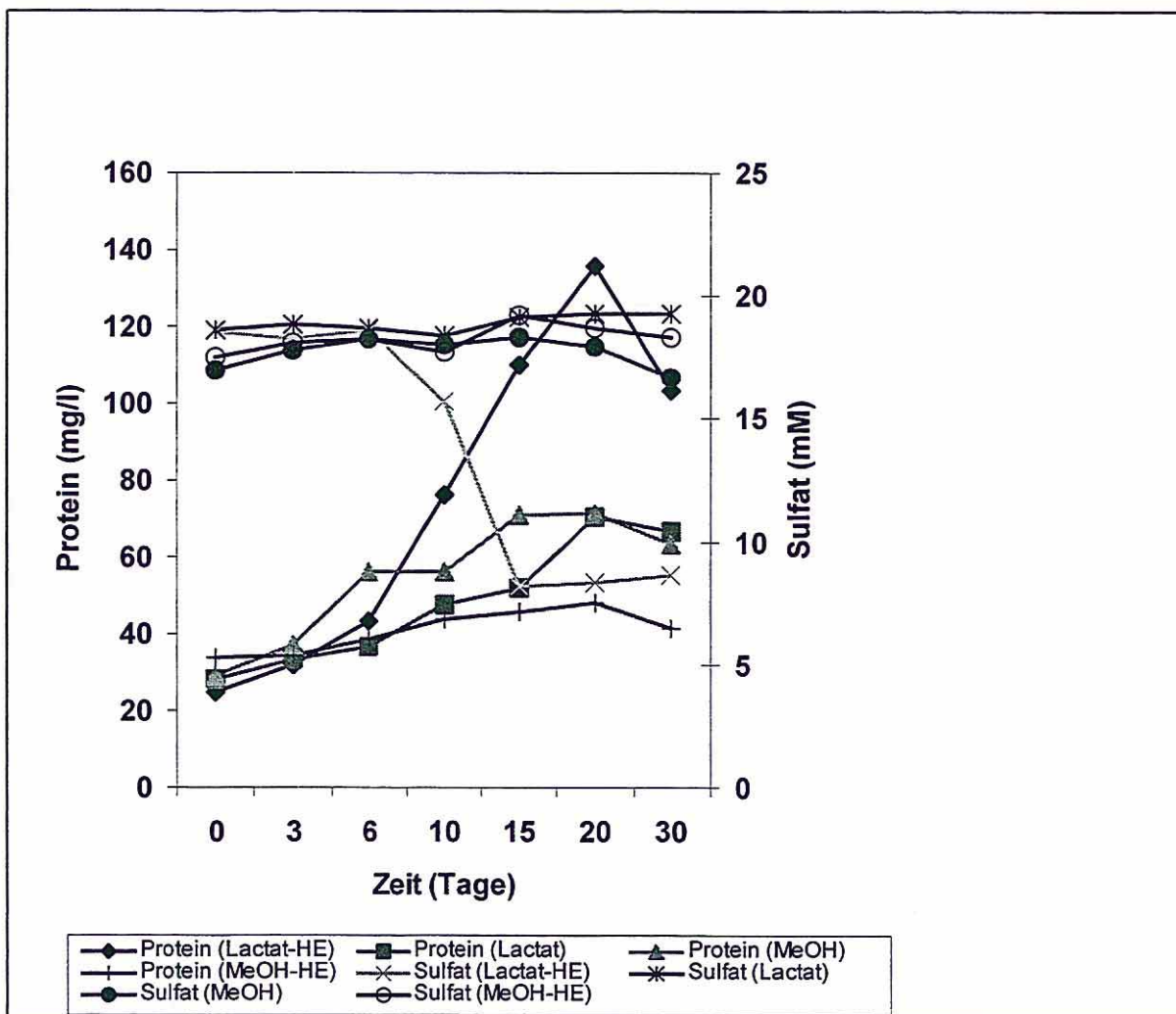


Abb. 3a. Wachstum und Sulfatreduktion der Anreicherungskultur GO1.

In den Kulturen mit Lactat und Hefe aus den Schlammproben von Restloch Niemeck fand Sulfatreduktion mit einer hohen Rate statt (Abb. 3b). Innerhalb von 5 Tagen wurden 11,76 mM reduziert. Kulturen, in denen Lactat ohne Hefe und Methanol mit Hefe als Substrat zugegeben wurden, zeigten wesentlich geringere Wachstums- und Sulfatreduktionsraten. Mit Methanol ohne Hefe als Substrat nahm Protein zu, aber eine Sulfatreduktion war nicht meßbar.

Die Protein-Ausgangswerte sämtlicher Kulturen aus diesem Standort sind relativ hoch im Vergleich zu den Anreicherungskulturen der anderen Probenahmestellen.

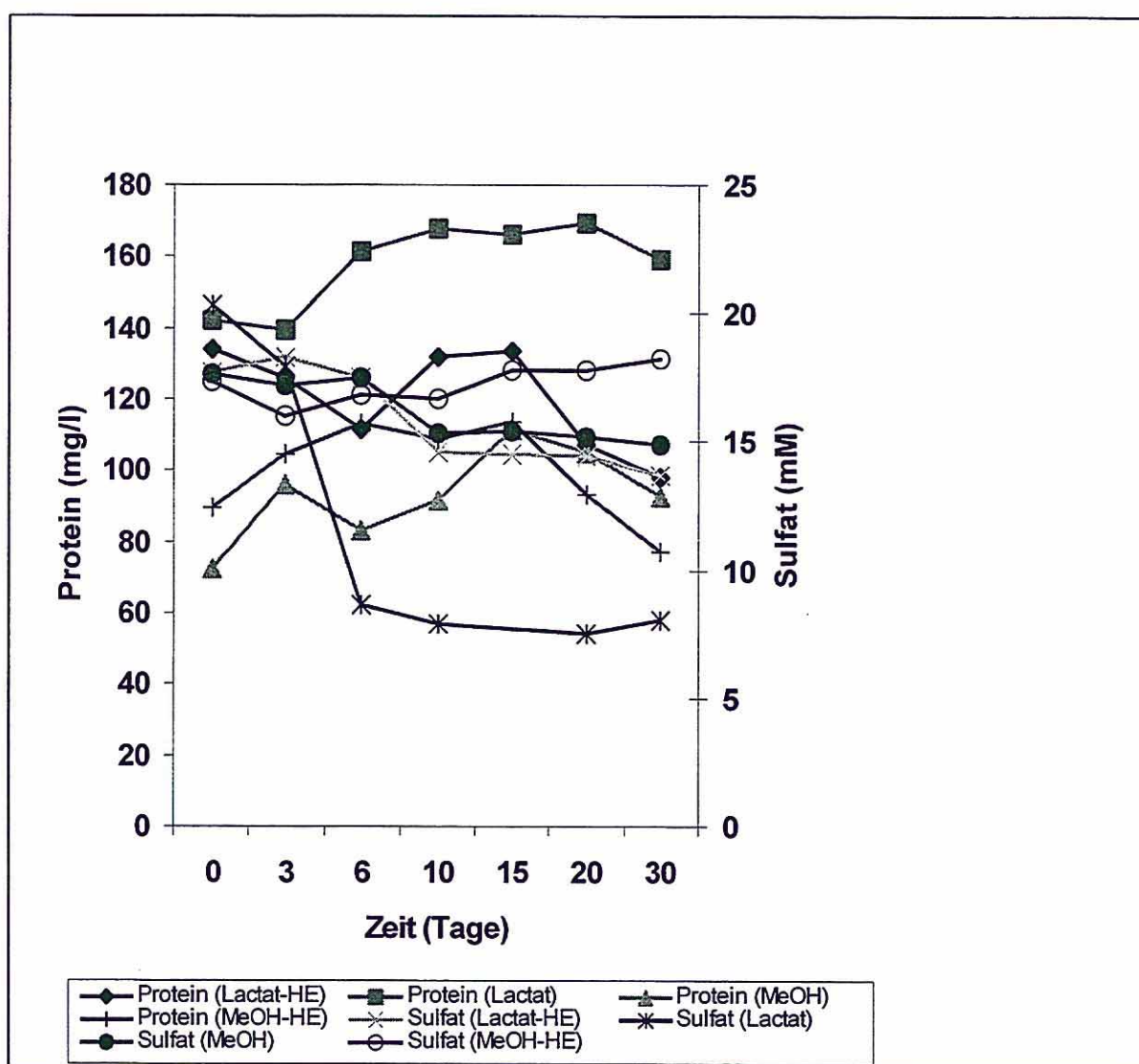


Abb. 3b. Wachstum und Sulfatreduktion der Anreicherungskultur GO2.



Abb. 3c. Wachstum und Sulfatreduktion der Anreicherungskultur GO3.

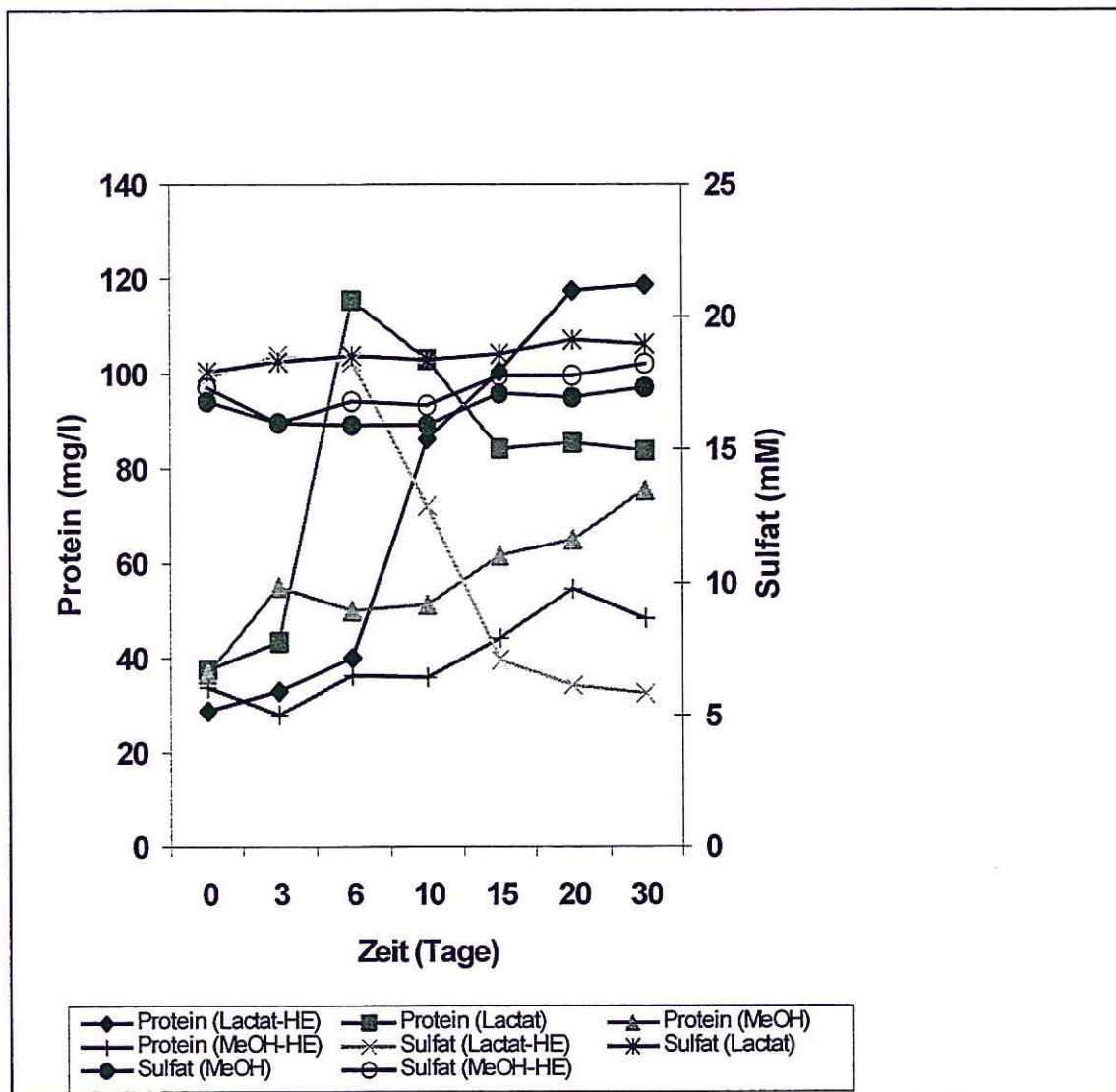


Abbildung 3c zeigt Wachstum und Sulfatreduktion von Anreicherungskulturen aus der Wasserprobe von Restloch Niemeck. Proteinzunahme ist bei allen Substratvarianten nachweisbar, jedoch keine Sulfatreduktion. Nur in den Kulturen mit Lactat als Kohlenstoff- und Energiequelle ohne Zugabe von Hefe war ein schnelles Wachstum gekoppelt mit einer hohen Sulfatreduktionsrate zu finden.

In den aus Mühlbeck Schlamm gewonnenen Anreicherungskulturen mit Methanol als einziger Kohlenstoff- und Energiequelle ohne Zugabe von Hefeextrakt findet über 30 Tage nur unbedeutende Proteinzunahme und keine Sulfatreduktion statt (Abb. 3d). In den Kulturen, in denen Methanol mit Hefe, Lactat mit und ohne Hefe als Substrat zugegeben werden, konnten signifikantes Wachstum und Sulfatreduktion gemessen werden.

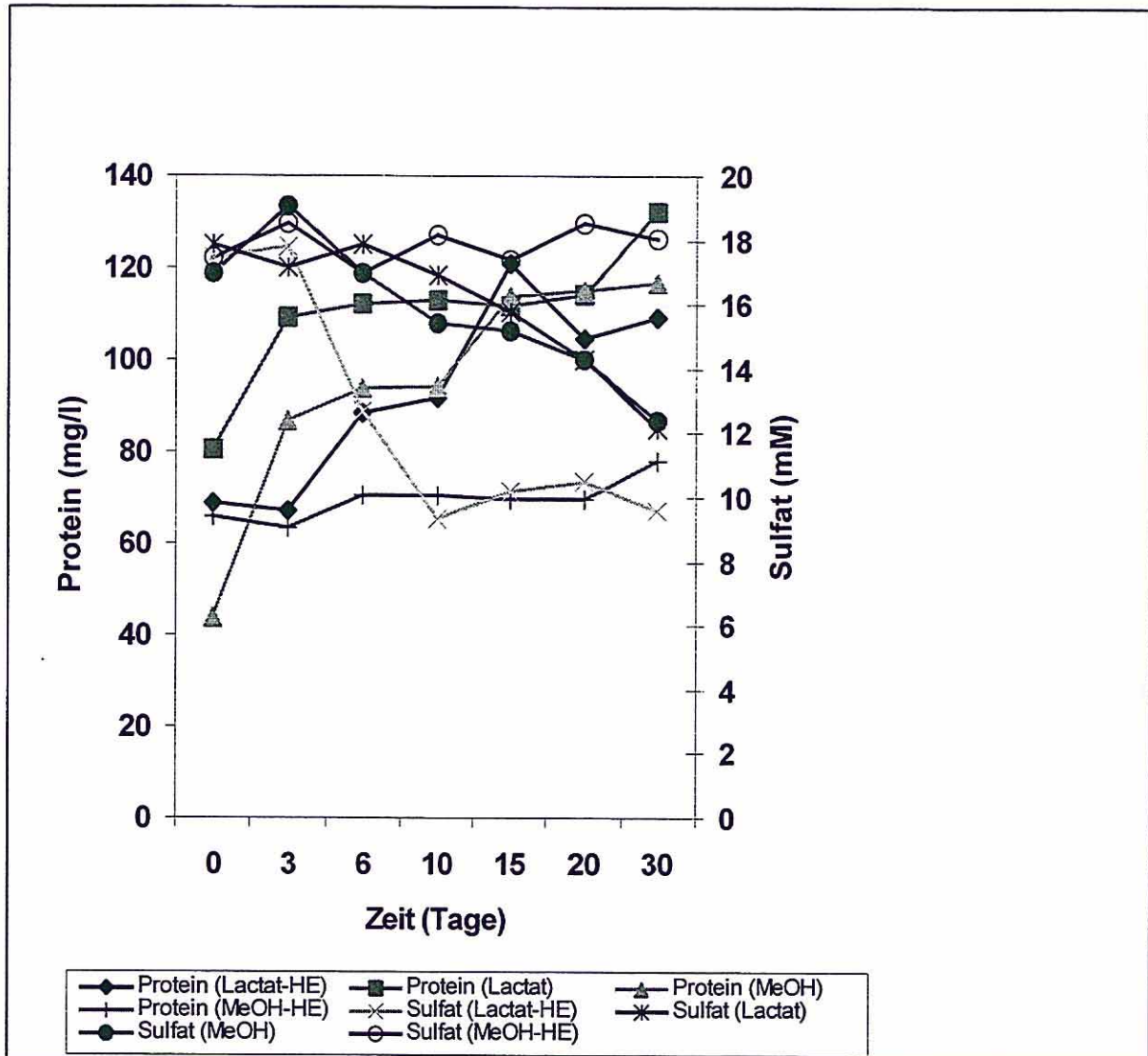


Abb. 3d. Wachstum und Sulfatreduktion der Anreicherungskultur GO4.

Die Verteilung der sulfatreduzierenden Bakterien spiegelt sich in den Anreicherungen wieder. In Wasserproben GO1 und GO3 wurden mit der MPN Methode keine Sulfatreduzierer erfaßt. In den Anreicherungskulturen aus diesen Proben mit Methanol mit und ohne die Zugabe von Hefeextrakt und Lactat mit Hefeextrakt fand bakterielles Wachstum statt, jedoch ohne daß Sulfat reduziert wird. Nur in Kulturen mit Lactat ohne Hefe als Kohlenstoff- und Energiequelle finden Wachstum und Sulfatreduktion in allen Anreicherungskulturen der verschiedenen Standorte statt. In den Schlammproben der beiden Restlöcher Niemeck und Mühlbeck sind erwartungsgemäß Sulfatreduzierer mittels der MPN Methode nachweisbar. In



den Anreicherungskulturen der Schlammproben wurde bei Zugabe von Methanol und Lactat mit/ohne Hefe eine Proteinzunahme gemessen. Sulfatreduktion konnte jedoch nur in den Anreicherungskulturen mit Lactat mit und ohne Hefeextrakt sowie in GO2 mit Methanol mit Hefe nachgewiesen werden.

Bei den Untersuchungen mit Methanol wurde auch der Methanolverbrauch gemessen (Daten nicht gezeigt). Dabei konnte festgestellt werden, daß in den Anreicherungen aus den Schlammproben mit Methanol und Hefeextrakt Methanol komplett innerhalb von 15 Tagen verwertet worden ist, in GO4 nicht jedoch von sulfatreduzierenden Bakterien, da die Sulfatkonzentration in diesem Zeitraum unverändert bleibt. Dies ist auch der Fall bei den Anreicherungskulturen mit Methanol ohne Hefeextrakt, allerdings trifft dies hier ebenfalls bei den Wasserproben zu.

Die Tatsache, daß die Sulfatreduzierer nicht bei dem Original pH-Wert von 3,0 des Standortes kultiviert werden konnten, deutet darauf hin, daß die Bakterien im Schlamm des Sees in Mikronischen vorkommen, in denen die pH-Werte wohl eher im neutralen Bereich liegen.

Prinzipiell sind die autochthonen Sulfatreduzierer zur Dekontamination, d.h. der Entfernung von Metallen und Reduktion des Sulfatgehaltes geeignet, sobald der pH-Wert durch die Flutung in einen weniger sauren Bereich verschoben wird. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine geeignete Kohlenstoff- und Energiequelle zu finden.

## Literatur

- Alef, K. (1991) Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie: Aktivitäten, Biomasse, Differenzierung. Ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.
- Bradford, M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* **72**, 248-254.
- Hard, B.C., Babel, W., Friedrich, S. (1995). Neue sulfatreduzierende Bakterienstämme und deren Verwendung zur Dekontamination von schwefelsauren, metall-beladenen und radioaktiv verseuchten Wässern. Deutsches Patent DE 195 29 021 C1, Südafrikanisches Patent 96/06373
- Hard, B.C., Babel, W., Friedrich, S. (1995). Characterization of a methanol-utilizing sulfate-reducing bacterium isolated from a wastewater pond. *J. Basic Microbiol.* **35**, 385-392.
- Hard, B.C., Babel, W., Friedrich, S. (1997). Bioremediation of acid mine drainage using metal-tolerant, sulfate-reducing bacteria. *Microbiol. Res.* **152**, 65-73

## **II.2 Untersuchungen im Umfeld**

### **II.2.1 Analytik von Bohrkernmaterialien aus dem Böschungsbereich des Restloches**

Rainer Wennrich , Jürgen Mattusch, Peter Morgenstern, Siegfried Knappe, Heiner Dohrmann

#### **Einleitung**

Zur Abschätzung der Entwicklung der Wasserqualität bei Flutung von Tagebaurestlöchern ist es erforderlich, die Zusammensetzung des zukünftigen Böschungsmaterials unter dem Aspekt einer potentiellen Freisetzung von Schwermetallionen und anionischen Spezies aus diesem zu analysieren. Besonders wichtig sind diese Daten, wenn der Böschungsbereich, wie es für das Tagebaurestloch Goitsche der Fall ist, nicht aus gewachsenem Boden besteht sondern aus Kippenmaterial gebildet wird. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen zum Langzeitmobilisierungsverhalten von Kippenmaterial, die gemeinsam von den Sektionen Bodenforschung und Analytik mittels Lysimeter und eines Sicker- und Grundwasser - Meßsystems (SGM) durchgeführt werden, wurden Bohrkernmaterialien vom Standort des SGM analysiert. Wesentlich für die oben genannte Zielstellung ist die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen sowie der mobilisierbaren Anteile der Hauptbestandteile und von ausgewählten umweltrelevanten Schwermetallen in Abhängigkeit von der Teufe. Basierend auf der Bodenansprache vor – Ort wurden aus einem für den Standort repräsentativen Bohrkern in 31 verschiedenen Teufen zwischen dem Oberflächenbereich und 24 m die Proben für die Analytik gewonnen, bergfeucht in PE-Beuteln verpackt und bei 4° C gelagert. Die Bodenansprache (Abb. 1) zeigte eine deutliche Struktur des Bohrkern, woraus geschlußfolgert wurde, daß stark variierende Konzentrationen der Schwermetalle und Hauptbestandteile in Abhängigkeit von der Teufe zu erwarten sind.

#### **Bestimmung der Elementgesamtkonzentrationen im Bohrkernmaterial**

Für die Analytik wurden die Proben bei 105° C getrocknet und anschließend mit einer Fliehkraftkugelmühle aufgemahlen. Es wurden vom Probenmaterial Teilproben für die Feststoff-analytik sowie für die Leaching-Prozeduren gewonnen. Zur optimalen Bestimmung der Elementtotalgehalte mittels WDRFA wurden sowohl Schmelzaufschlüsse (1g Proben + 7



g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) als auch Preßlinge (4g Probe + 1 g Wachs) präpariert. Für die Analytik der maximal säurelöslichen Anteile (nach DIN 38414, Teil S7) aus dem Feststoff wurden jeweils 9 g Probenmaterial ( 3 x 3 g; Dreifachbestimmung) und für die Bestimmung der mit Wasser eluierbaren Analyte (in einer modifizierten Art der DIN 38414, Teil S4) jeweils 20 g Probe eingesetzt.

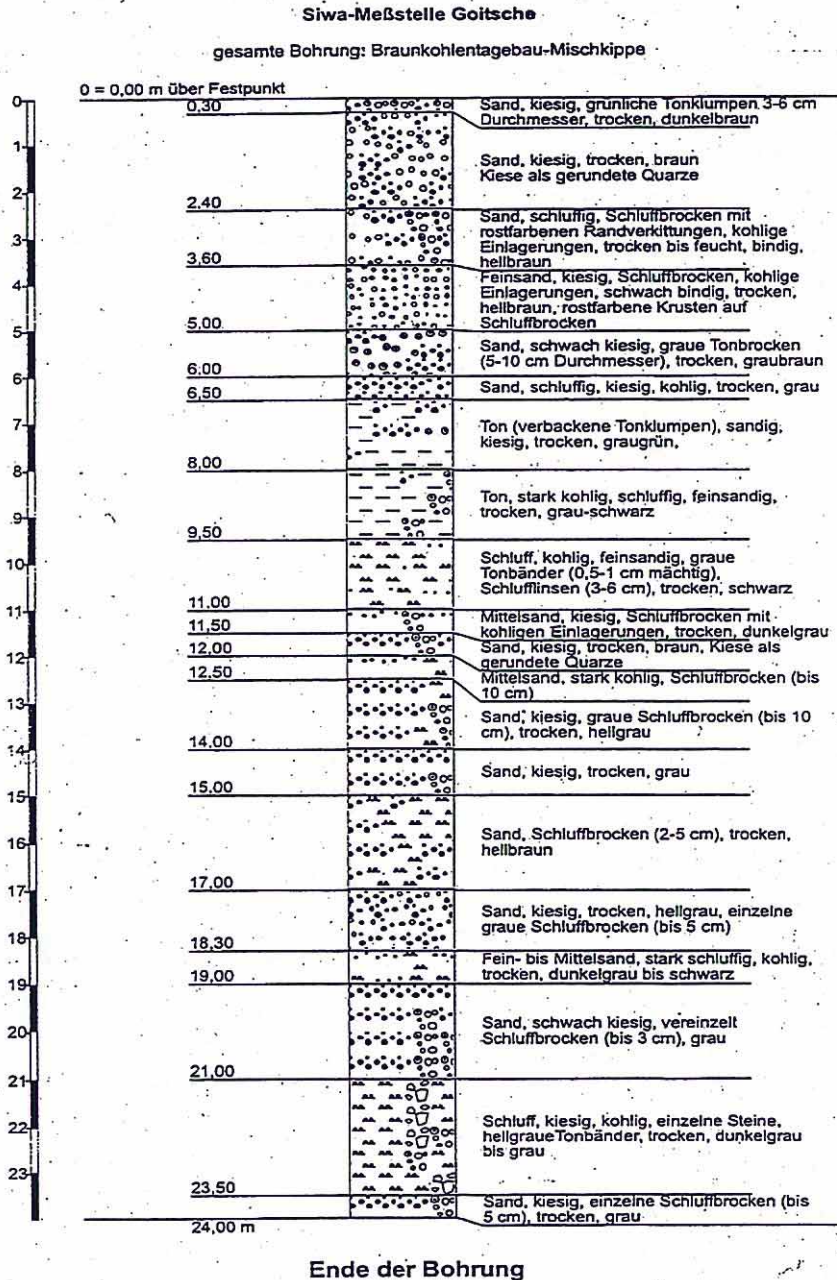


Abb. 1: 1Bodenansprache des Bohrprofils

**Feststoffanalytik mit WDRFA**

Basierend auf den unterschiedlichen Präparationstechniken wurden mittels wellenlängen-dispersiver RFA in den Schmelzproben ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) die Haupt- und Nebenbestandteile (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn und Fe) und in den Wachs-Pellets die Spurenelemente (Kernladungszahl > 23) sowie Schwefel bestimmt. Die Kalibrierung basiert auf Standardreferenzmaterialien (Sedimente und Böden).

Generell kann festgestellt werden, daß die RFA – Analytik für diesen Standort keine Anzeichen erhöhter Schwermetallbelastung erbrachte. Folgende Bereiche der Schwermetallkonzentration wurden ermittelt (Tab. 1)

Tabelle 1: RFA-Ergebnisse: Gesamtkonzentration ausgewählter Schwermetalle [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
8-103	20-67	45-180	<2-10	4-17	4-25	14-80	6-20

In den Bereichen 7 bis 12 m und 22 bis 23,5 m wurden die höchsten Werte für alle Schwermetalle ermittelt (Abb. 2).

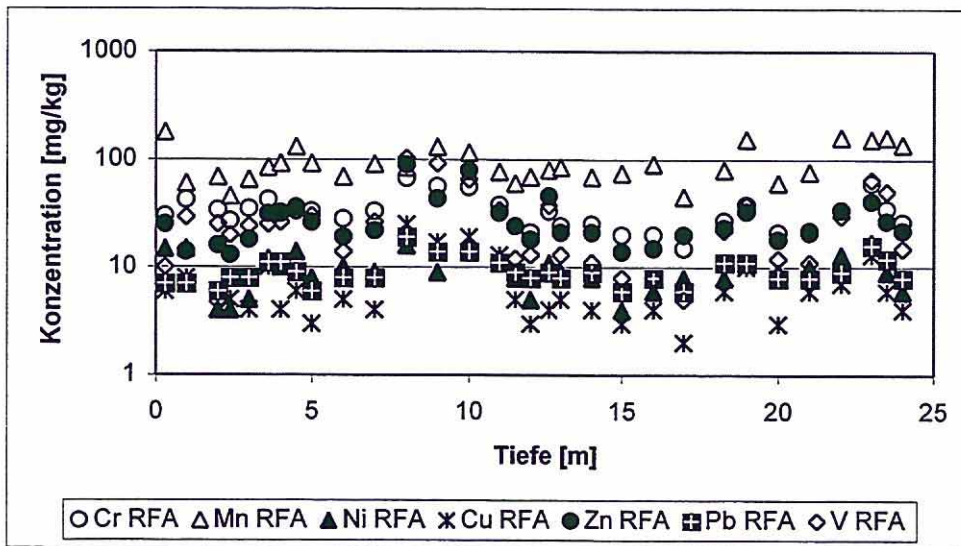


Abb. 2: teufenorientierte Verteilung der Schwermetallkonzentrationen (Totalgehalte [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]) (RFA – Ergebnisse)

Die Konzentrationen für Cd, Hg, Mo waren generell geringer als  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ , für As, Sb, Sn <  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ .



Für die Haupt- und Nebenbestandteile S, Al, Fe, Ca, Mg und P wurde mittels RFA die in Abb. 3 gezeigte teufenabhängige Verteilung ermittelt.

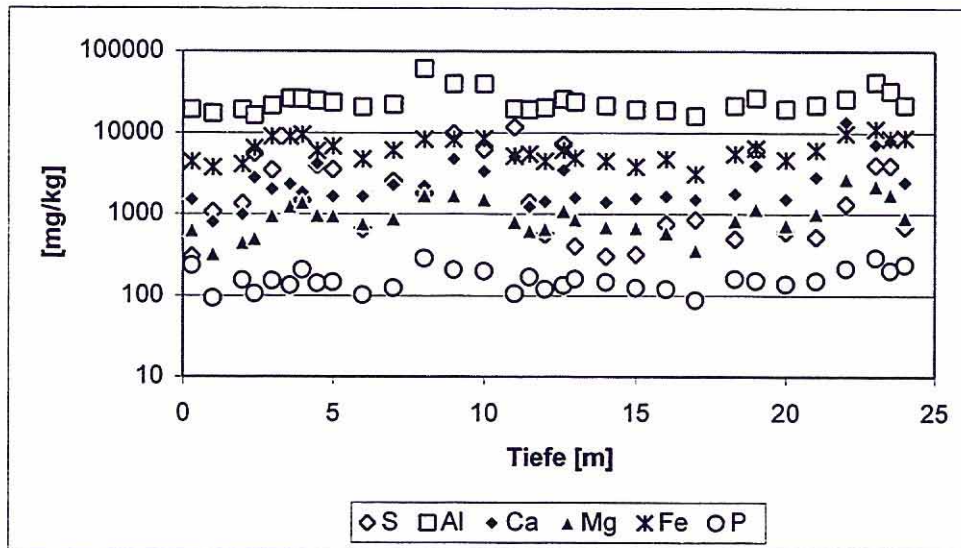


Abb. 3: Verteilung von ausgewählten Elementen (Gesamtkonzentrationen) im Bohrkern

Es ist eine heterogene Verteilung dieser Elemente feststellbar. Es wurden Totalkonzentrationen für Aluminium zwischen 16 und 61 g kg<sup>-1</sup> bestimmt. (Mittelwert 24,9 g kg<sup>-1</sup> aus n = 31). Für Schwefel variierten die Konzentrationen teufenabhängig zwischen 0,3 und 11,6 g kg<sup>-1</sup> (Mittelwert: 2,7 g kg<sup>-1</sup>), für Eisen zwischen 3,1 und 11,1 g kg<sup>-1</sup> (Mittelwert: 6,3 g kg<sup>-1</sup>).

Die höchsten Konzentrationen von Al, Fe und Mg wurden bei 8 bis 9 m und bei 22 bis 23,5 m ermittelt.

### Bestimmung der mobilisierbaren Anteile ausgewählter Elemente

Ausgehend von den RFA-Daten wurden die maximal säurelöslichen Anteile nach Königswasser – Elution (S7) und die wasserlöslichen Anteile (S4) der von der Konzentration relevanten Analyte unter dem Aspekt einer möglichen Mobilisierung von ökologisch bzw. ökotoxikologisch relevanten Spezies (im aquatischen System) in den einzelnen Proben bestimmt. Für die Bestimmung der Gesamtgehalte der Elemente S, Al, Fe, Mg, P, Ca (als Haupt- bzw. Nebenbestandteile) und Mn, Zn, V wurde die ICP-AES mit pneumatischer Zerstäubung eingesetzt. Die simultane Bestimmung aller dieser Elemente erfolgte mittels externer Kalibrierung und Untergrundkorrektur unter Kompromißbedingungen. Es wurde

sowohl die Konzentration der Elemente im Wasserextrakt (S4) als auch im Königswasser-Auszug (S7) für alle 31 Proben bestimmt.

Es zeigt sich, wie vermutet, daß keine wesentliche Belastung hinsichtlich einer Schwermetallbelastung in den Eluaten gegeben ist. Wie erwartet, bestehen hohe Mobilisierungsraten für die Haupt- und Nebenbestandteile bei der Extraktion mit Königswasser. Dies wird am Beispiel für Al und Fe in Abb. 4 gezeigt. Es besteht eine gute Korrelation zwischen Gesamtgehalten und dem maximal säurelöslichem Anteil. (Auf eine Auflistung der entsprechenden Daten wurde hier verzichtet. Diese reflektieren nicht die Bedingungen, die vor-Ort bestehen.)

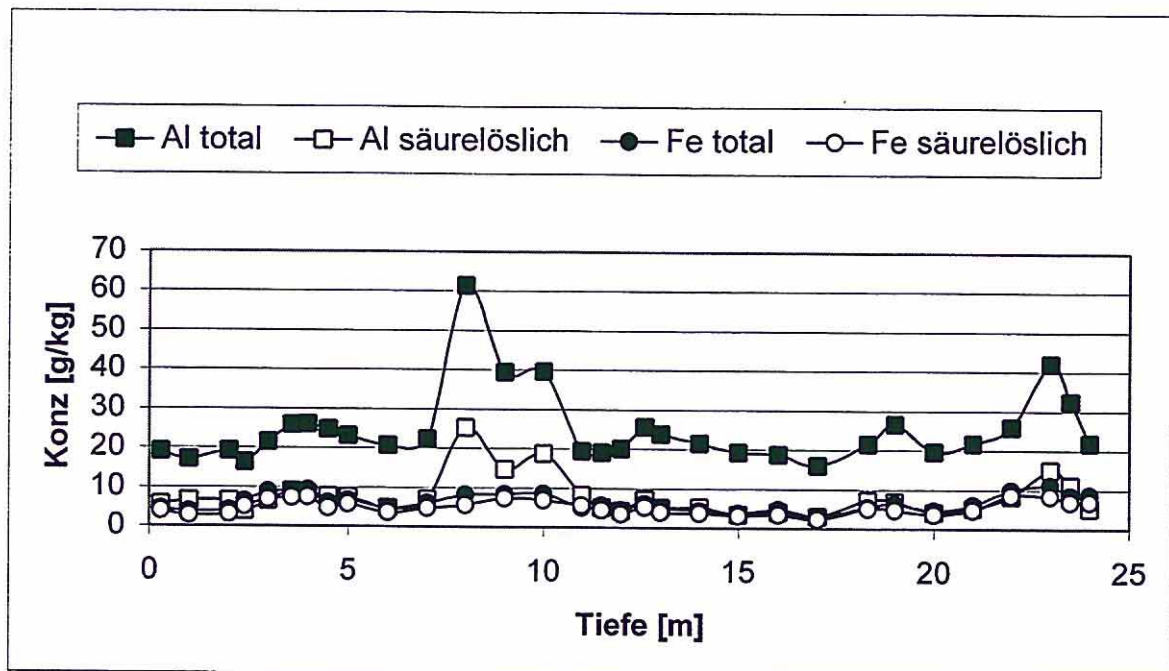


Abb. 4: Teufenabhängigkeit der Konzentrationen für Al und Fe;  
Vergleich: Totalgehalt (RFA – Daten) und maximal säurelöslicher Anteil

Von besonderem Interesse ist das Elutionsverhalten des Schwefel.

Abbildung 5 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für Schwefel. Die Ergebnisse der Wasserextraktion sind DIN – konform, d.h. sie basieren auf einmaliger Elution. (Es ist darauf zu verweisen, daß diese Resultate nicht die gesamte Menge, die durch Wasser eluierbar ist, repräsentieren.)

Es zeigte sich, daß bei einmaliger Elution mit Wasser bis zu  $1,5 \text{ g kg}^{-1}$  (bei 2-3 m) des Schwefels aus dem Feststoff eluiert wurden. Die resultierenden Schwefelkonzentrationen im



Eluat betragen  $450 \text{ mg l}^{-1}$ . Aus diesen Resultaten ist zu schlußfolgern, daß bei den geplanten Lysimeteruntersuchungen über einen langen Zeitraum mit hohen Konzentrationen von Schwefel (als Sulfat) in den Eluaten zu rechnen ist. Damit verbunden ist die Nutzung einer dieser Aufgabenstellung angepaßten Analytik für die Kationenbestimmung als auch besonders für die Bestimmung der Anionen.

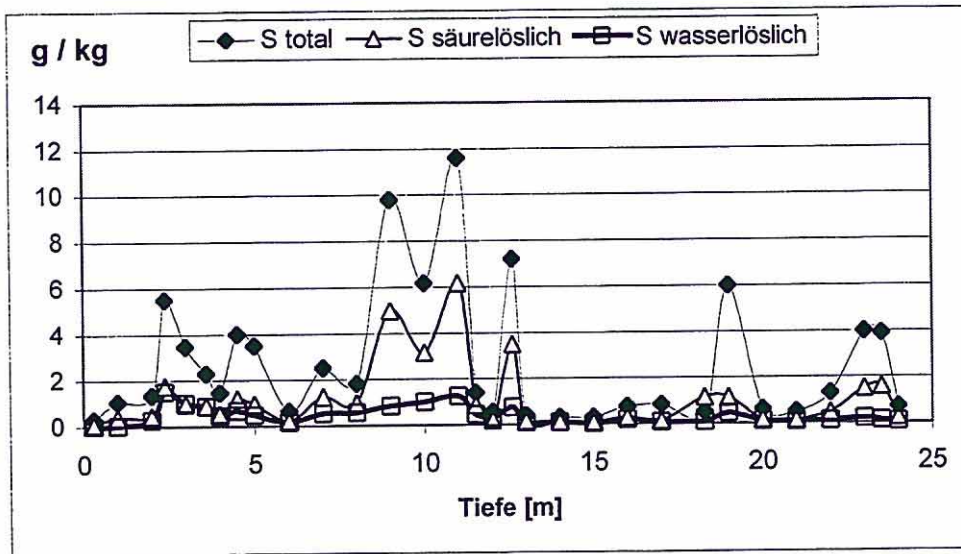


Abb. 5: Verteilung von Schwefel im Bohrkern (Bezug ist Gesamtgehalt [ $\text{g kg}^{-1}$ ])

Die Resultate der einmaligen Wasserelektion für die anderen relevanten Hauptkomponenten sind aus Abb. 6 zu entnehmen.

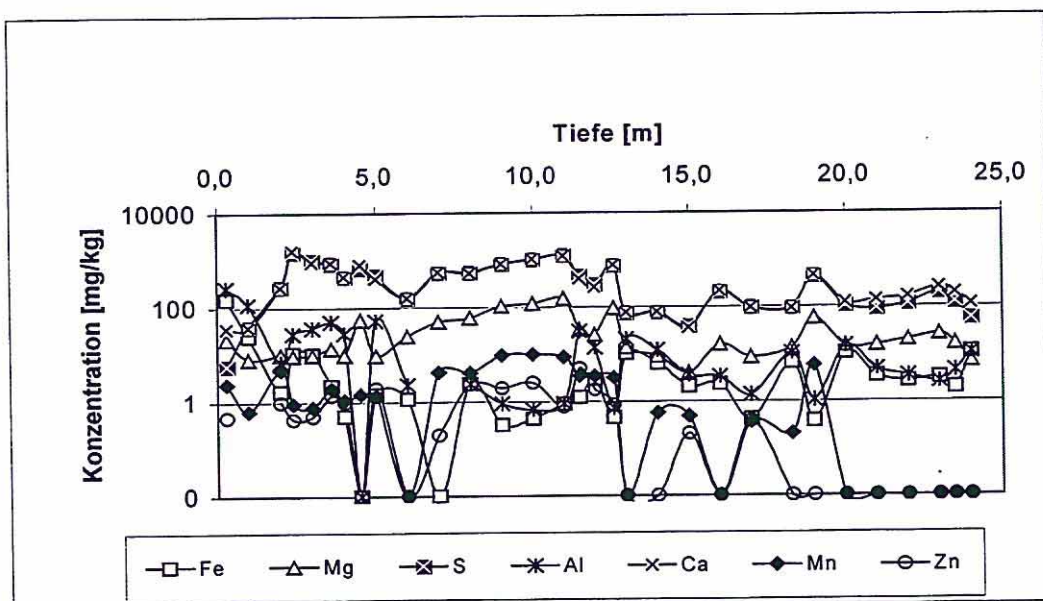


Abb. 6: Wasserlösliche Anteile [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] in Abhängigkeit vom Bohrkern - Profil

Daraus resultieren die in Abb. 7 dargestellten Analytkonzentrationen in den wäßrigen Eluaten.

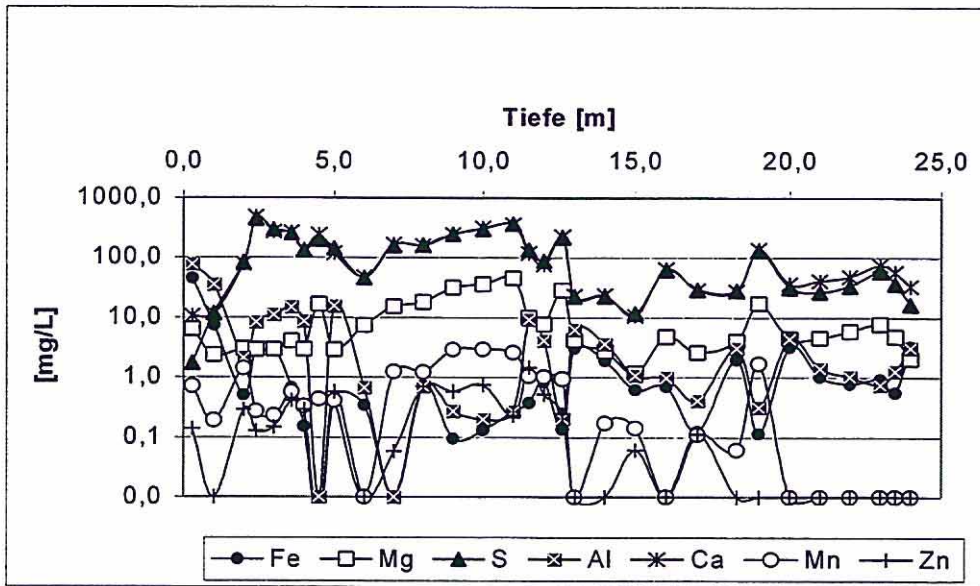


Abb. 7: Analytkonzentrationen [ $\text{mg l}^{-1}$ ] in wäßrigen Eluaten (Einmalelution; DIN 38414)

In den Eluaten aus oberflächennahen Proben wurden Konzentrationen  $77 \text{ mg l}^{-1}$  (0 bis 0,3 m) bzw.  $35 \text{ mg l}^{-1}$  (0,3 bis 1 m) für Aluminium ermittelt. Die Maximalwerte für Ca bzw. Mg lagen bei 480 bzw.  $45 \text{ mg l}^{-1}$ . Die Ergebnisse zeigen, daß bereits bei **einmaliger** Elution mit destilliertem Wasser ein z. T. sehr hoher prozentualer Anteil der Analyte aus dem Feststoff mobilisierbar ist (Abb. 8). Bei Schwefel liegen diese Werte zwischen 2 und 54 % (Mittelwert 18%).

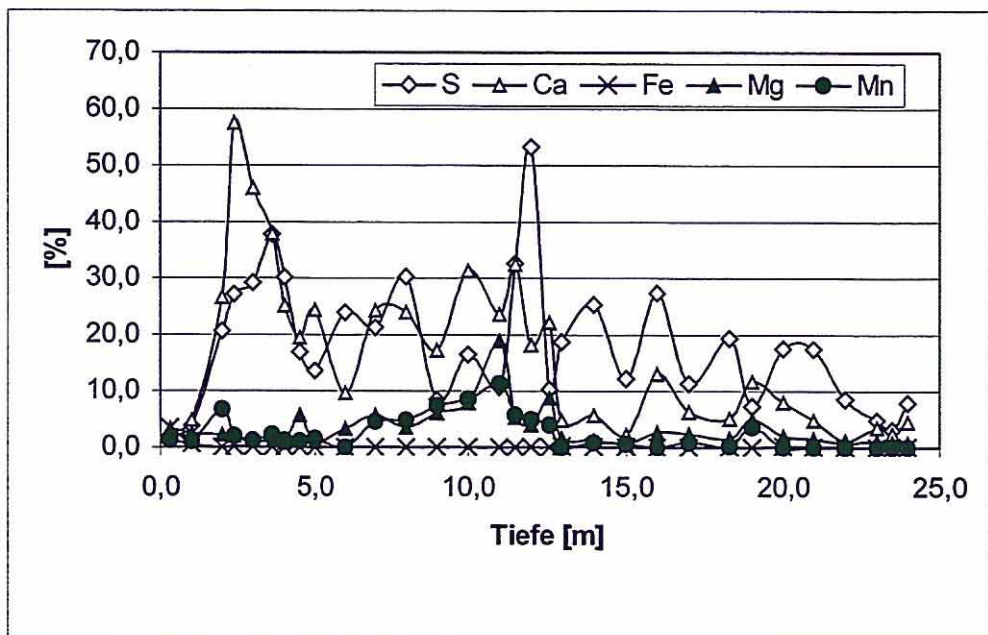


Abb. 8: Wasserlösliche Anteile [%] nach DIN 38 414, Teil S4 in Abhängigkeit von der Tiefe



Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Wasseranalyse aus dem Restloch Niemegek (Januar 1998) zeigt, daß für Al, S, Ca, Fe und Mg die Mittelwerte für die Konzentration der Analyte im Wassereluat geringer als im Seewasser sind (Tab. 3). Wie die Werte in dieser Tabelle weiter zeigen, ist die Konzentration im Eluat für Al im oberflächennahen Bereich sehr hoch. Ein Vergleich mit den in Abbildung 7 dokumentierten Daten ergab, daß für Fe, Mg und S die Mittelwerte der Analytkonzentrationen im Eluat mit destilliertem Wasser (nach DIN 38 414, Teil S4) nicht die Konzentrationen im Seewasser erreichen.

Tabelle 3: Vergleich der Konzentrationen [ $\text{mg l}^{-1}$ ] ausgewählter Analyte im Wassereluat und im Wasser des Restloches Niemegek

	Konzentration [ $\text{mg l}^{-1}$ ]		
	<u>Seewasser*</u>	<u>S4 – Eluat</u> (Mittelwert aus n = 31)	<u>S4 – Eluat</u> (0 bis 0,3 m)
Al	31	7	77
Fe	120	3	45
Ca	360	130	11
Mg	75	10	7
S <sub>ges.</sub>	649	125	2

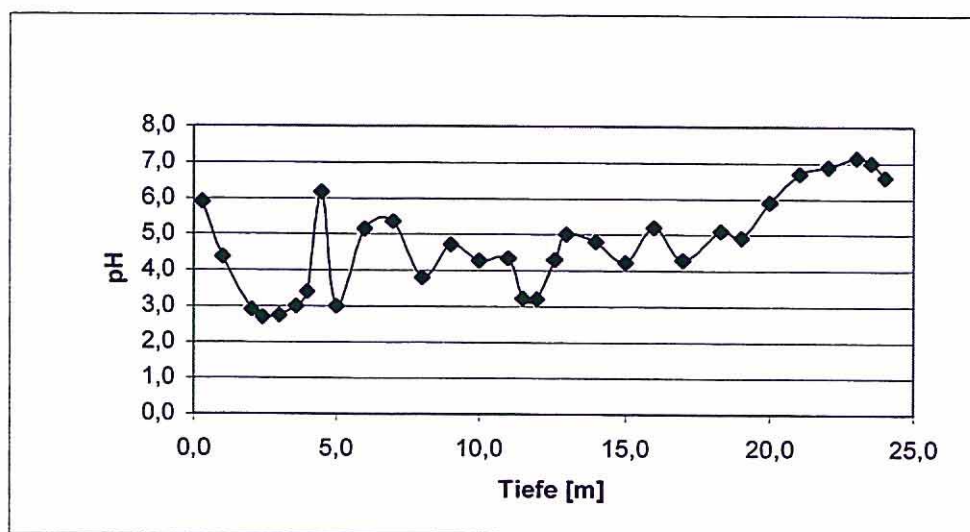


Abb. 9: pH - Wert in wäßrigen Eluaten in Abhängigkeit vom Bohrkern – Profil

Aus diesem Grund wurden ergänzend die pH – Werte der Wassereluatproben gemessen. Diese variieren, wie Abb. 9 zeigt, zwischen 2,7 und 7,1. Es wurde ein Maximalwert im sauren Bereich in den Proben, die einer Teufe von 2 bis 3 m entnommenen wurden, ermittelt. Generell deutet sich der Trend an, daß der Säuregrad der Eluate mit zunehmender Tiefe abnimmt. Nur im Teufenbereich 2 bis 3 m ist eine Übereinstimmung des pH - Werte im Eluat mit dem des Seewassers (pH = 2,7) gegeben.

### **Ausblick**

Die vorliegenden Ergebnissen hatten die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für die in Lysimeterversuchen geplanten Untersuchungen zum Ziel. Außerdem wurden analytische Daten über die Konzentrationen verschiedener relevanter Elemente am Standort für die SGM erhalten. Die Untersuchungen zur Mobilisierbarkeit ausgewählter Elemente stellen auch eine methodische Vorbereitung für die nachfolgenden Langzeituntersuchungen in wäßrigen Eluaten aus den Lysimetern und aus SGM – Proben dar.



## II.2.2 Sickerwassermeßstellen und Lysimeter

Siegfried Knappe, Holger Rupp

### **Einleitung**

Von der Sektion Bodenforschung werden in verschiedenen Maßstabebenen wissenschaftliche Arbeiten mit dem Ziel durchgeführt, den Wasser- und Stoffhaushalt von Kippböden des ehemaligen Tagebaus Goitsche unter besonderer Berücksichtigung steigender Grundwasserstände infolge Flutung des Tagebaurestloches zu untersuchen.

Den Arbeitsschwerpunkt stellt dementsprechend die ungesättigten Bodenzone mit den darin ablaufenden Stofftransport- und Transformationsvorgängen dar.

### **Material und Methoden**

Zur Erforschung kausaler Wirkungsketten des Wasser- und Stoffhaushalt von Kippböden werden in situ- Messungen an einem Sickerwasser Grundwasser Meßplatz (SGM), der mit einem bodenhydrologischen Meßplatz gekoppelt wurde, sowie an 4 geschütteten wägbaren Lysimetern durchgeführt.

### SGM und bodenhydrologischer Meßplatz

Nach entsprechenden Vorabsprachen mit der LMBV wurde am Südrand der Kippe des ehemaligen Tagebaues Goitsche ein Sickerwasser-Grundwasser-Meßsystems und ein bodenhydrologischer Meßplatz errichtet. Der Meßplatz wurde als Langzeitbeobachtungspunkt am künftigen Seeufer errichtet. Damit wurde das Ziel verfolgt, den gesamten Prozeß des Wiederanstieges des Grundwassers und die dabei am konkreten Punkt der Bohrung in Kippe und oberflächennahem Bodenbereich ablaufenden Prozesse zu erfassen.

Im einzelnen wurden an Meßtechnik aufgebaut und im ersten Quartal 99 in Betrieb genommen:

- Grundwasserpegel: 32m tief gebohrt, von 27-29m verfiltert und bei 28m externe Grundwasserbeprobungseinheit eingebaut. In 27m Tiefe ist darüber hinaus im Filterraum eine MSN-Einheit zur kontinuierlichen Messung von Grundwasserparametern (Sauerstoffgehalt, Redoxpotential, pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur) eingesetzt.

- Bohrung zur Untersuchung des ungesättigten Bereiches: In eine Bohrung bis zur Tiefe von 25m wurden auf den Tiefenstufen 3, 8, 13, 18 und 23m unter GOK jeweils Saugkerzen zur Bodenwassergewinnung, Temperaturfühler und FDR-Sonden zur Messung der Bodenfeuchte eingebaut.
- Bodenhydrologischer Meßplatz: Erfassung von Tension (Tensiometer), Bodenfeuchte (FDR-Sonden) und Gewinnung von Bodenwasser (Saugkerzen) in den Tiefen 25, 50, 100, 150 und 200cm

### Lysimeterexperiment

Im Bereich der Uferlinie des neu entstehenden Tagebaurestsees „Goitsche“ wurden im November 1998 nach vorheriger Standorterkundung und bodenkundlicher Profilansprache (Bestimmung der ungesättigten Leitfähigkeit  $k_u$ , der Trockenrohddichte und der Ausgangsfeuchte des entnommenen Bodenmaterials) Lysimeterfüllböden schichtenweise abgegraben, in „Big-Bags“ gefüllt und in die UFZ- Lysimeterstation Falkenberg transportiert. Hier wurde das Bodenprofil in 4 Lysimetergefäßen schichtenweise wieder aufgebaut. Das Bodenmaterial wurde beim Einbau manuell verdichtet, um die Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Trockenrohddichte wieder annähernd zu erreichen. Die derart befüllten Lysimetersäulen haben eine Tiefe von 2 m und einen Oberflächeninhalt von 1 m<sup>2</sup>. Sie wurden wägbar in einer Lysimereinheit aus Polyethylen (PE) aufgestellt, die hermetisch gegen den Eintritt von Grundwasser geschützt ist. Für die Lysimetersäulen wurde ebenfalls PE als Werkstoff verwendet.

Die 4 Lysimetergefäße wurden einheitlich mit Tensiometern, Saugsonden, Bodenluftplanzen, Temperatursensoren (in 30, 60 und 100 cm Tiefe) und Bodenfeuchtemeßsystemen (FDR-Sonden in 45, 80 und 120 cm Tiefe) instrumentiert. Jedes Lysimetergefäß verfügt ferner über eine Meßeinrichtung zur automatischen Registrierung des anfallenden Sickerwassers. Die kontinuierlich erfaßten bodenphysikalischen Meßwerte sowie die Gewichte der Lysimeter werden als Stundenwerte auf einem Datalogger registriert.

### **Ergebnisse**

Alle hier vorgestellten Ergebnisse tragen zur Zeit noch vorläufigen Charakter, da sie in der Einlaufphase gewonnen wurden, in der zahlreiche Komplikationen auftraten. So kam es im Lysimeterexperiment wiederholt zu Sackungen und Setzungen, die erst im Mai 1999 den Einbau der Meßsensoren erlaubten. Dementsprechend können an dieser Stelle noch keine Zeitreihen der gemessenen Parameter Tension, Bodentemperatur und Bodenfeuchte



präsentiert werden. Im Lysimeterexperiment ist davon auszugehen, daß erst am Ende einer etwa zweijährigen Einlaufphase konsistente Meßreihen erzeugt werden können.

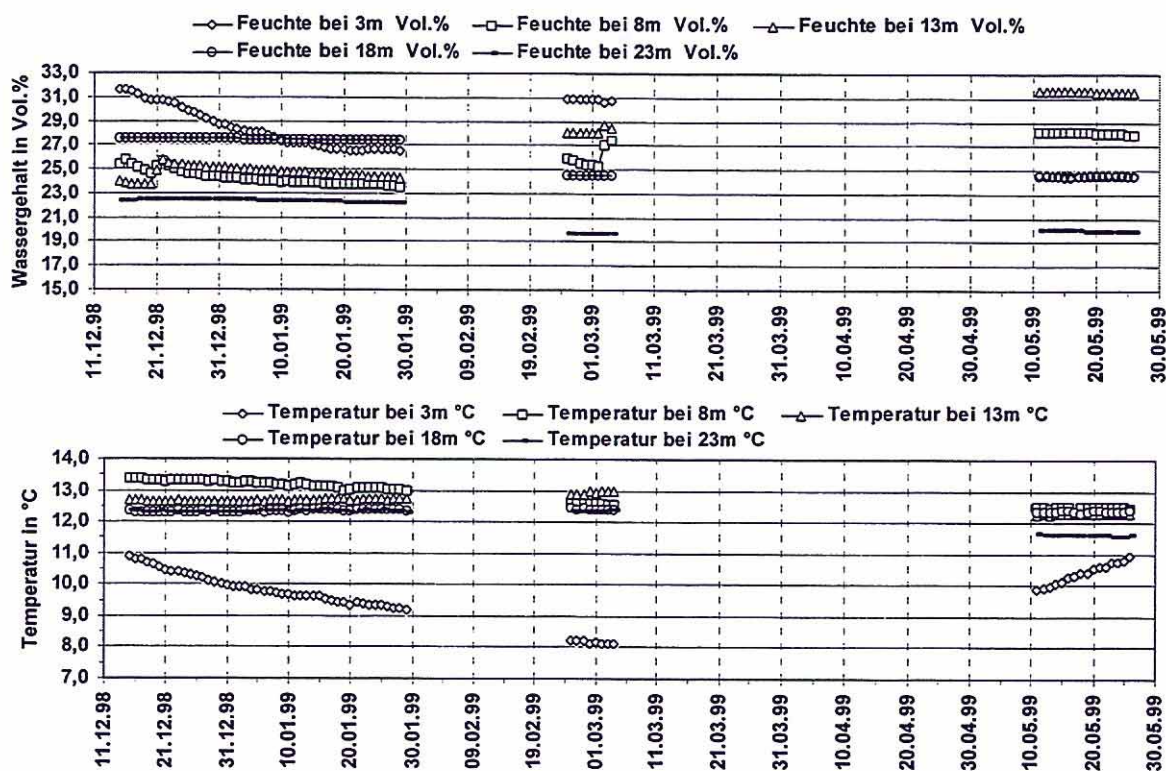
Analog gelten diese Aussagen auch für das SGM und den bodenhydrologischen Meßplatz

#### Sickerwasser-Grundwasser-Meßeinrichtung.

Alle Ergebnisse sind als vorläufige Ergebnisse der Einlaufphase zu betrachten. Es mußten zahlreiche Unterbrechungen durch Ausfall der Stromversorgung und durch Fehler bei Einbau und bei der Datenerfassung hingenommen werden. Der bodenhydrologische Meßplatz wurde erst im April diesen Jahres komplettiert. Die Meßergebnisse zu den Tensionen sind des weiteren durch Frosteinflüsse unterbrochen. Deshalb werden noch keine Ergebnisse zum bodenhydrologischen Meßplatz dargestellt.

Ausbau und Übergabe erfolgte verspätet, erst Mitte Dezember 98. Während der Bohrarbeiten wurde gelinert. Die dabei gewonnenen Säulen wurden im Rahmen des scaling up an Dr.Lazik, Sektion Hydrogeologie übergeben. Gleichzeitig fand eine Beprobung der Substrate für physikalische und chemische Parameter des Bohrsubstrates statt. Erste Untersuchungsergebnisse der Sektion Analytik lassen die grobe Aussage zu, daß die Kippe insgesamt nicht so sauer wie im Südraum Leipzig ist und kaum Belastungen mit Schwermetallen aufweist. Der Aufbau der Kippe am Bohrpunkt (Sickerwassermessstelle) liegt in einer entsprechenden Kippenprofilbeschreibung vor. Es handelt sich vorwiegend um kiesige Sande mit z.T schluffigen, karbonathaltigen Zusätzen, ansonsten Mischkippe mit Kohle, Ton u.a. Bestandteilen, keine Bernsteinsande.

Ergebnisse zur Sickerwassermessstelle: Nach anfänglichen Setzungserscheinungen in der Bohrung (schwierige, trockene Verfüllung mit Bohrmaterial), konnte in allen Ebenen Sicker(Boden-)wasser gewonnen werden. Die monatlichen Sammelproben werden z.Z in der Analytik untersucht (Ergebnisse liegen noch nicht vor).



Sickerwasser Grundwasser Meßeinrichtung (SGM) - Sickerwassermeßstelle Goitsche  
Entwicklung von Substratfeuchte und Temperatur in 5 Meßtiefen (Ungesättigte Zone)

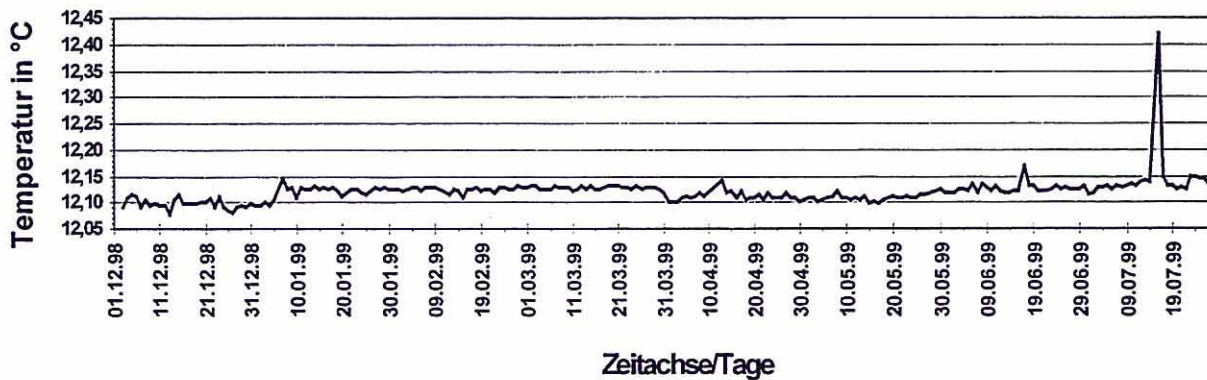
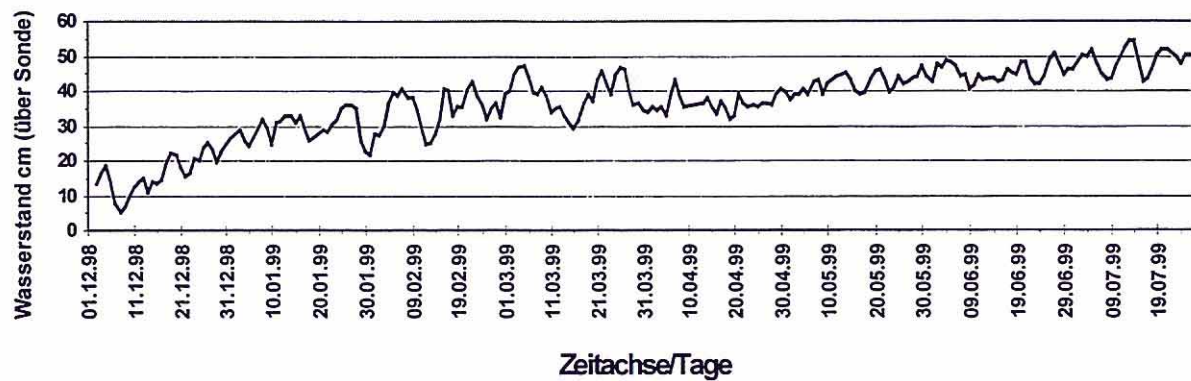
### Substratfeuchte und Temperaturen im SGM

Betrachtet man den Temperaturverlauf in den fünf Tiefen, so sind konstante Temperaturen von etwa 12,5 Grad für die Tiefen 13, 18 und 23m festzustellen. In 3m ist bei niedrigerem Niveau (8-11) der Witterungsgang ersichtlich. Anfänglich höhere Temperaturen in 8m gleichen sich später allen weiteren Werten an (Einfülleffekt? Luftzufuhr und verstärkte Umsetzungen nach der Bohrung?). Feuchtegehalte zeigen nach Schwankungen unmittelbar nach dem Einbau der Sensorik in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Rötha einen für jede Tiefe unterschiedlichen, zeitlich jedoch scheinbar konstanten Wert an. Einfluß von Sickerwasserbildung nur in 3m nachweisbar.

### Ergebnisse MSN (Multisensormeßsystem im Grundwasser):

Der Einbau erfolgte im verfilterten Bereich mit anfänglich nur ca. 20cm unter der Grundwasseroberfläche. Anfänglich sind dadurch Einflüsse durch die darüberliegend Luft nicht auszuschließen. Ziel ist es jedoch, den bei der Flutung im nahen Uferbereich erwarteten schnellen Grundwasseranstieg zu messen und frühzeitig mögliche Veränderungen im Chemismus des GW in diesen, dann mit immer höherer gesättigter Zone überlagerten Bereichen zu erfassen.





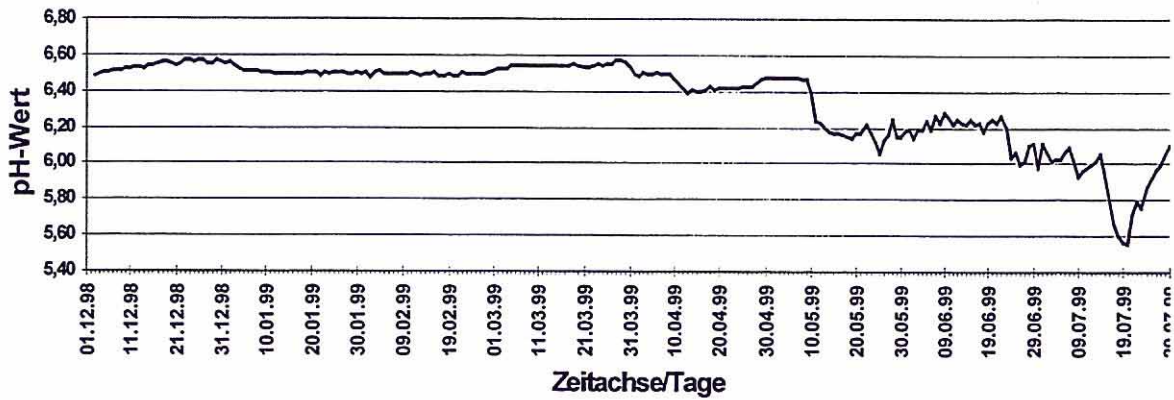
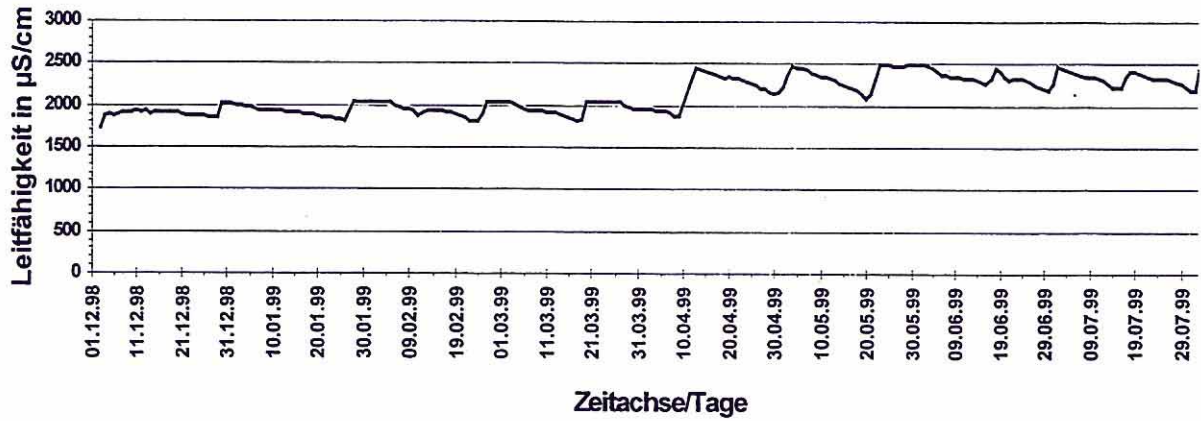
**Wasserstand in cm über dem Meßfühler (Meßfühler 27,1m unter GO)**  
**Temperatur des Grundwassers in dieser Tiefe**  
**Grundwassermeßstelle Goitsche des SGM Meßergebnisse des Multisensormeßsystems (MSN)**

Zu den bisherigen Ergebnissen:

**Wasserstand cm über Meßfühler:** Obwohl hier noch keine Flutungseinflüsse auftraten, stieg der GWS in fünf Monaten um ca. 40 cm an. Die tageweise aufgelösten Messungen zeigen dabei eine nicht erwartete Dynamik.

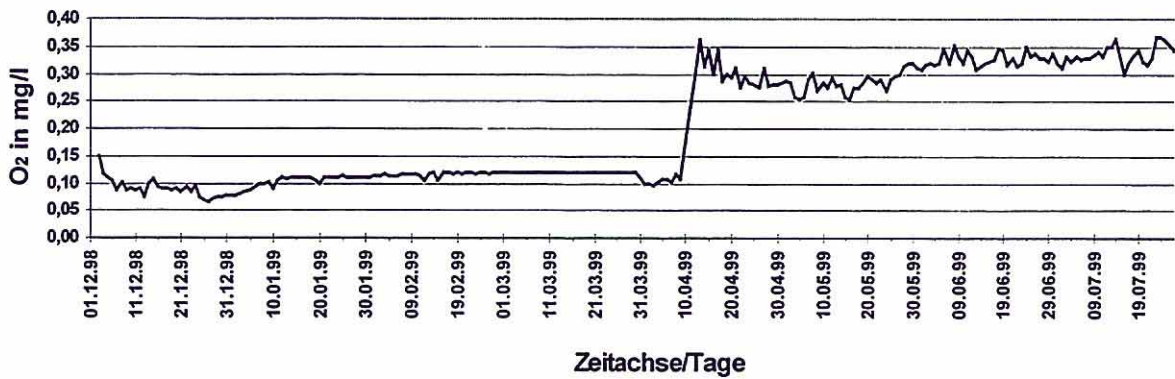
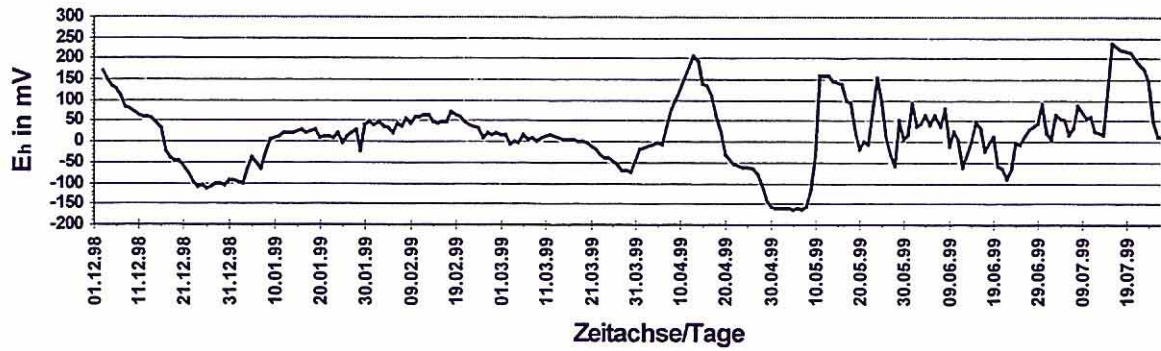
**Temperatur:** Schwankungsbreite mit 0,12 °C sehr gering. Tägliche Schwankung in diesem Rahmen sehr hoch. Zur weiteren Auswertung müssen noch Erfahrungen gesammelt werden.

**Leitfähigkeit:** von 2000 bis 2500 zunehmend und damit sehr hoch. Zunahme deutet auf Zustrom hochmineralisierten Wassers aus den Kippenbereichen hin.



Leitfähigkeit in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und pH-Werte im Grundwasser  
Grundwassermeßstelle Goitsche des SGM - Meßpunkttiefe 27,1m unter GO - ca. 0,5m unter WO  
Meßergebnisse des Multisensormeßsystems (MSN)



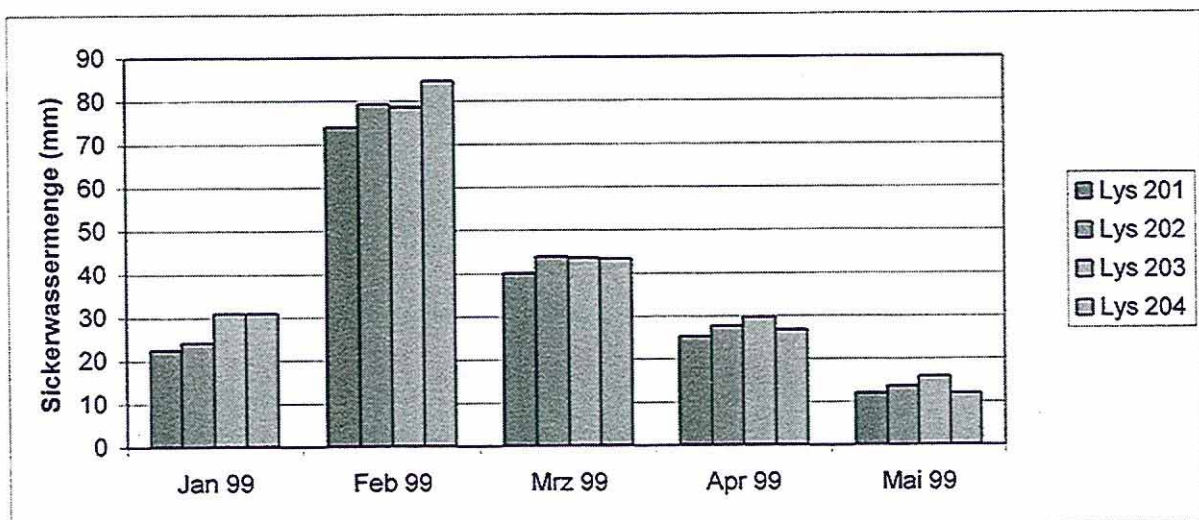


Redoxverhältnisse und Sauerstoffgehalt im Grundwasser  
 Grundwassermessstelle Goitsche des SGM - Meßpunkttiefe 27,1m unter GO - ca. 0,5m unter WO  
 Meßergebnisse des Multisensormeßsystems (MSN)

Lysimeterversuch

Sickerwassermengen

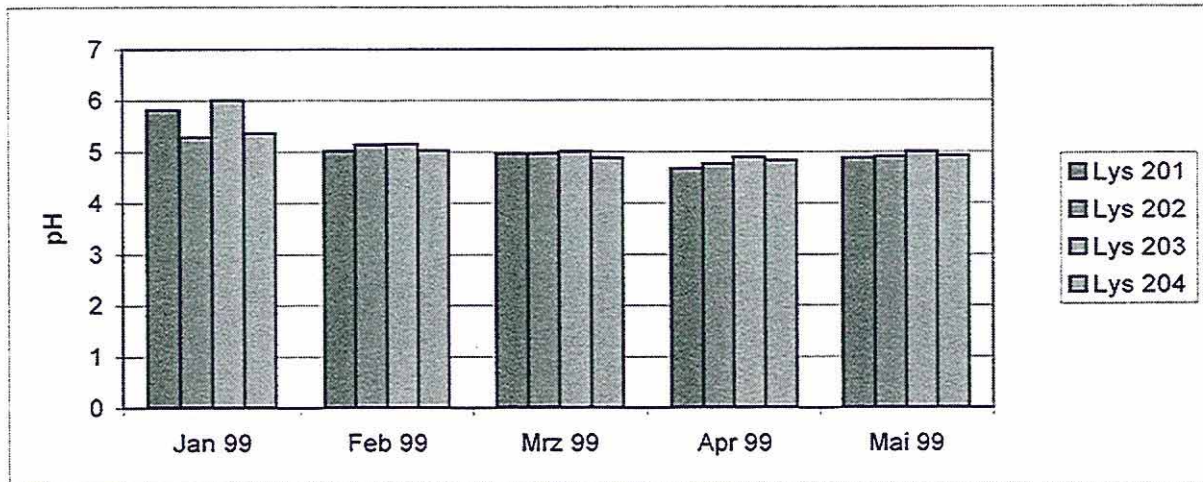
Die in Bild I dargestellten Sickerwassermengen der Lysimeter 201 – 204 weisen ein relativ einheitliches Niveau auf. Die Meßwerte machen deutlich, daß beim Einfüllen des Bodenmaterials in allen Meßgefäßen annähernd vergleichbare Bedingungen erreicht wurden.



Sickerwassermengen Lysimeter 201 – 204 (Goitsche)

pH- Werte

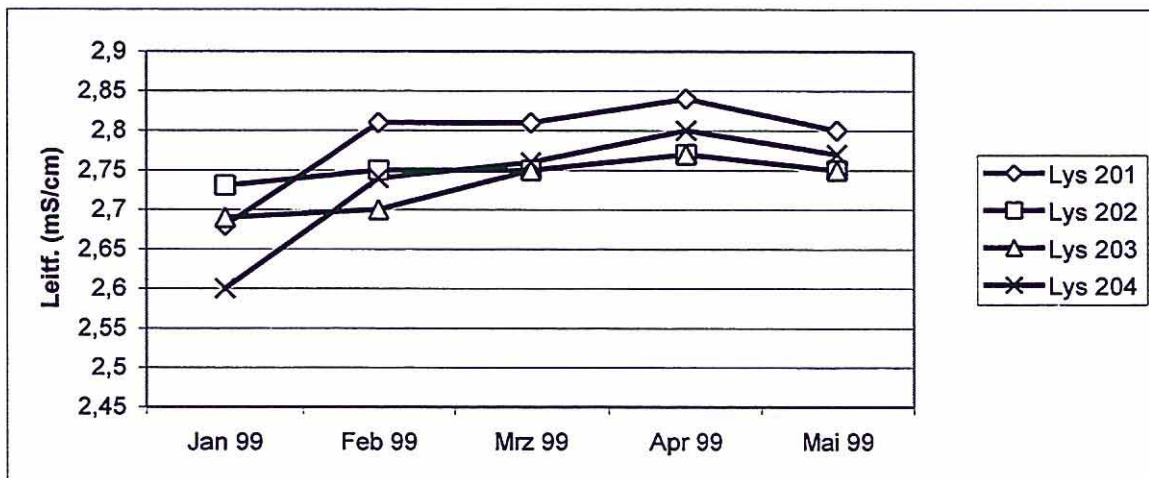
Die im Sickerwasser der Perkolate gemessenen pH- Werte weisen mit pH- Werten von 4,67 – 6,01 ein vergleichsweise hohes Niveau auf. Auch hier ist die Homogenität der Wiederholungen auffällig (Bild II). Insgesamt deutet sich ein abnehmender Trend hinsichtlich der pH- Werte an.



pH- Werte der Sickerwässer Lysimeter 201 – 204 (Goitsche)

Leitfähigkeit

Die in Bild III dargestellten Meßwerte der Leitfähigkeit weisen ein vergleichsweise hohes Niveau mit steigender Tendenz auf. Der deutliche Anstieg der Leitfähigkeit vom Januar zum Februar 1999 ist auf die mit der Befüllung der Lysimeter einhergehende Belüftung des Bodenmaterials zurückzuführen.

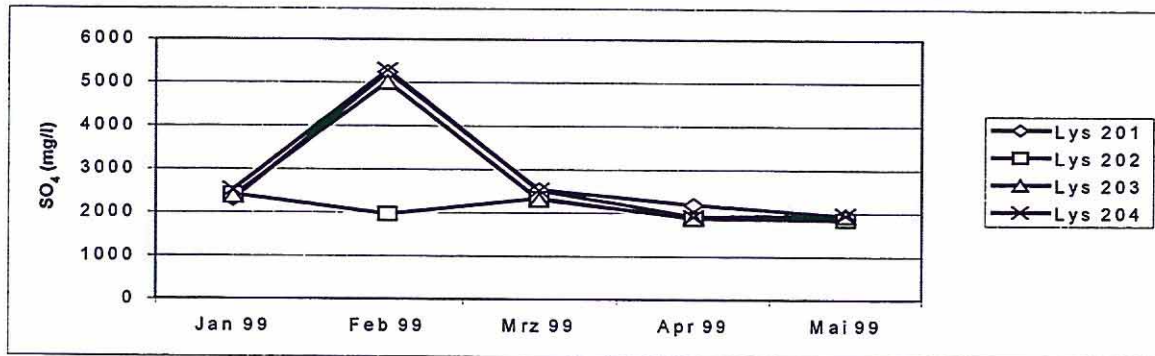


Leitfähigkeit der Sickerwässer Lysimeter 201 – 204 (Goitsche)



Sulfat

Die Sulfatkonzentrationen der Sickerwässer müssen ebenfalls als deutlich erhöht angesehen werden. Auch sind die im Februar 1999 mit bis zu 5279 mg/l gemessenen Konzentrationen besonders auffällig, die ebenfalls als Folge der Belüftung des Kippbodenmaterials beim Einbau angesehen werden



Sulfatkonzentration der Sickerwässer Lysimeter 201 – 204 (Goitsche)

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Gewässerforschung  
Brückstraße 3a  
D-39114 Magdeburg  
Telefon 0391/8109-101  
Telefax 0391/8109-111