

**Isotopengeochemische Untersuchungen zum Stoffhaushalt geogen
schwefelsaurer Bergbauresten des Lausitzer Braunkohlenreviers unter
besonderer Berücksichtigung geochemisch gesteuerter Sanierungsverfahren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der
Fakultät für Geowissenschaften
der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Andrea Fauville
aus Dortmund

2002

Zusammenfassung

Die Lausitz war in den vergangenen Jahrzehnten durch den Braunkohlentagebau gekennzeichnet. Nach Schließung der Tagebaue entstanden Bergbaurestseen, die häufig aufgrund der chemischen und mikrobiellen Oxidation von Eisendisulfid-Mineralen, Pyrit und Markasit (FeS_2), als Folge von Verwitterungsprozessen durch extrem saure pH-Werte (häufig $< \text{pH } 3$) und zudem hohe Sulfat- und Eisenkonzentrationen in der Wassersäule gekennzeichnet sind. Ein natürliches Neutralisierungspotential ist in den meisten Seen nicht vorhanden.

Der untersuchte Bergbaurestsee RL 111 war im Untersuchungszeitraum dimiktisch, in warmen Sommern und unter Eisbedeckung stellte sich eine stabile Temperaturschichtung ein. Das Epilimnion des Sees ist starker Verdunstung ausgesetzt und durch ständig nachströmendes Grundwasser aus der umgebenden Kippe werden hohe Sulfat- und Eisenmengen sowie Azidität in den See nachgeliefert. Die Analysen der chemischen und physikalischen Parameter der Wassersäule zeigten, dass sich bisher kein stabiles, anoxisches Hypolimnion im gesamten See ausbilden konnte. Hiervon ausgenommen war nur die tiefste Stelle im See, die jedoch aufgrund ihres geringen Anteils von 1 % am Gesamtvolumen keinen Einfluß auf den restlichen Teil des Sees hat. Hier war im Untersuchungszeitraum ein anoxisches Monimolimnion zu beobachten.

Kohlenstoffisotopenanalysen und Konzentrationsmessungen des TIC in der Wassersäule belegten, dass nur direkt über dem Sediment im Mittelbecken des Sees, in 10 m Wassertiefe, ein sehr geringer Umsatz von organischem Kohlenstoff zu CO_2 erfolgte. Analysen der C:N-Verhältnisse des sedimentären organischen Kohlenstoffs führten zu dem Schluß, dass es sich bei der verfügbaren sedimentären organischen Substanz nicht um seeintern gebildete, leicht für Mikroorganismen verfügbare limnische Biomasse handelt, sondern zum größten Teil um refraktären, organischen Kohlenstoff, möglicherweise aus der tertiären Braunkohle.

Isotopenanalysen der in den Seesedimenten und den Sedimenten aus der umgebenden Kippe extrahierten Schwefelverbindungen belegten, dass die hohen Sulfatmengen in der Wassersäule maßgeblich aus der Pyritoxidation in den Kippensedimenten stammte. Gleichzeitig führte die Oxidation von Pyriten und anderen Sulfidmineralen zur Versauerung des Seewassers mit sehr niedrigen pH-Werten zwischen 2,5 und 2,7.

Mikrobiell katalysierte Redoxprozesse, wie die bakterielle (dissimilatorische) Sulfat (BSR)- und Eisenreduktion, die an die Oxidation organischen Kohlenstoffs gekoppelt sind, spielten im überwiegenden Teil des RL 111 nur eine geringe Rolle. S-Isotopenuntersuchungen an sedimentären Schwefelverbindungen aus Sedimentkernen zeigten, dass BSR nur lokal sehr eng begrenzt an der tiefsten Stelle des RL 111 stattfand. Aufgrund einer ganzjährig stabilen Schichtung an dieser Stelle war es möglich, dass sich anaerobe Abbauprozesse etablieren konnten und so schlecht metabolisierbarer organischer Kohlenstoff für sulfat- und eisenreduzierende Bakterien verfügbar gemacht wurde.

Der zweite untersuchte Bergbaurestsee, RL 0622/3, wies dagegen eine stabile Schichtung mit einer ganzjährig anaeroben Tiefenzone auf. Das Epilimnion war im Untersuchungszeitraum gut durchmischt und wies pH-Werte um 3,2 auf. Eine Chemokline, deren Tiefenlage in der Wassersäule des Sees im Untersuchungszeitraum zwischen 1 und 2 m Wassertiefe variierte, trennte Epi- und Monimolimnion. Das Monimolimnion war ganzjährig anoxisch, annähernd pH-neutral und umfaßte, anders als im RL 111, einen erheblichen Teil der Wassersäule.

Die Isotopenzusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs aus der Wassersäule belegte den intensiven Umsatz organischer Substanz aus den Sedimenten des RL 0622/3 zu CO_2 . Für die im RL 0622/3 gegenüber dem RL 111 weitaus höhere Intensität des organischen Kohlenstoffumsatzes konnten verschiedene Gründe gefunden werden. Das stabile anoxische Monimolimnion schaffte optimale Bedingungen für die Etablierung und Konsolidierung anaerober Abbauprozesse. Zusätzlich lieferten die C:N-Verhältnisse des sedimentären Kohlenstoffs Hinweise darauf, dass seeintern Biomasse gebildet wurde, die sehr gut von Mikroorganismen metabolisiert werden kann.

Im RL 0622/3 wiesen die um mehr als 20 ‰ höheren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats darauf hin, dass hier BSR stattfand. Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch die parallel durchgeführten Analysen des Sulfatsauerstoffs, insbesondere aber durch Isotopenanalysen der verschiedenen sedimentären Schwefelverbindungen eines Sedimentkernes. Hohe Mengen an rezent gebildetem AVS und CRS gaben Aufschluß darüber, dass die Reduktion von Seewassersulfat und die anschließende Festlegung von Schwefel in Form sedimentärer Sulfide zum einen Sulfat aus

der Wassersäule entfernte, zum anderen eine Alkalitätssteigerung zur Folge hatte, was letztendlich zu neutralen pH-Werten im Monimolimnion des Sees führte.

Basierend auf den Ergebnissen der Freiwasseruntersuchungen konnte gefolgert werden, dass biogeochemische Prozesse, insbesondere die BSR und parallel dazu stattfindend die mikrobielle Eisenreduktion, als natürliche Neutralisierungsprozesse im RL 111 zwar abliefen, aber in deutlich geringerem Umfang als im RL 0622/3.

Da von drei potentiell limitierenden Faktoren der bakteriellen Sulfatreduktion zwei in den untersuchten Seen in ausreichenden Mengen verfügbar waren, nämlich Sulfat- und Eisen, konnte gefolgert werden, dass vor allem die Verfügbarkeit metabolisierbaren organischen Kohlenstoffs für mikrobiologisch katalysierte Prozesse im RL 111 limitierend war. Durch Zugabe organischer Kohlenstoffquellen als Energiequellen für Mikroorganismen sollten daher die mikrobiell katalysierten Prozesse im erforderlichen Ausmaß stimuliert werden können, so dass auch im RL 111 eine biologische Alkalitätssteigerung zur Neutralisierung der Wassersäule analog zum RL 0622/3 führen würde.

Es wurden Laborversuche konzipiert, in denen verschiedene Substrate als Kohlenstoffquellen für sulfatreduzierende Bakterien getestet wurden. Zunächst wurden 3 Serien von Flaschenversuchen durchgeführt, die Aussagen über die grundsätzliche Eignung verschiedener Kohlenstoffquellen bei der Stimulierung der BSR zuließen. Von den getesteten Substraten waren besonders Laktat, Pyruvat, Acetat, Ethanol, Carbokalk, Molke, Melasse, Granulat in Verbindung mit der Zugabe von Stroh zur Stimulierung der BSR geeignet. Die Sedimente in diesen Versuchsflaschen waren nach Abschluß der Versuche durch hohe Mengen an reduzierten Schwefelverbindungen gekennzeichnet. Die Analyse der Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen ließ den Schluß zu, dass hier Sulfid aus der bakteriellen Reduktion von gelöstem Sulfat aus der Wassersäule sedimentär fixiert worden ist. Gleichzeitig resultierte die Festlegung der sedimentären Sulfide in einer signifikanten pH-Wert – Erhöhung im Wasser. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass das Stroh nicht allein als Aufwuchsträger für Bakterien diente, sondern von diesen gleichfalls als organische Kohlenstoffquelle genutzt wurde.

In 10 Säulenversuchen wurde die Effektivität der Substrate Ethanol und Carbokalk in unterschiedlichen Versuchsansätzen verglichen. In den Versuchssäulen mit Zugabe einer Quelle organischen Kohlenstoffs und Stroh konnte eine deutliche Alkalitätssteigerung und verbunden damit die Erhöhung der pH- Werte in der Wassersäule über dem Sediment nachgewiesen werden. Die Isotopenzusammensetzung der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen wiesen eindeutig auf die Reduktion von gelöstem Sulfat aus der Wassersäule hin. Es gab deutliche Unterschiede in der umgesetzten und sedimentär fixierten Schwefelmenge zwischen den Versuchssäulen mit Strohzugabe und solchen Säulen ohne Stroh. Als effektivste Kohlenstoffquelle erwies sich in den Säulenversuchen die Kombination des Substrates Carbokalk mit der Zugabe von Stroh. In der sedimentnahen Wassersäule (bis 30 cm über Sediment, $\frac{1}{4}$ des Säulenvolumens) dieses Experiments konnten 75 % des gelösten anorganischen Sulfats aus der Wassersäule durch BSR entfernt und sedimentär in Form von AVS, S^0 und als pyritgebundener Schwefel festgelegt werden. Hieraus resultierten annähernd neutrale pH-Werte (pH ~ 6) in der gesamten Wassersäule.

Schließlich wurden die Substrate Ethanol und Carbokalk in Enclosureversuchen im RL 111 getestet. Anhand der Analysen der $\delta^{34}S$ -Werte und Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule war in keinem Enclosure bakterielle Sulfatreduktion festzustellen. Für einen Enclosure (E5) ergaben aber die $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte des Porenwassersulfats konkrete Hinweise auf bakterielle Sulfatreduktion. Aus den Sedimenten wurde AVS, pyritgebundener und elementarer Schwefel extrahiert, deren $\delta^{34}S$ -Werte diese Schwefelfractionen eindeutig als Produkte rezent stattfindender BSR auswiesen. Der Untersuchungszeitraum von einem Jahr für die Enclosureversuche war aber zu kurz, um einen deutlichen Neutralisationseffekt innerhalb der Wassersäule beobachten zu können.

Abstract

For several decades, the environmental conditions in Lusatia were strongly dominated by open pit lignite mining. After the mines were closed down, the pits became mining lakes often characterised by extremely low pH (mostly < 3) and high concentrations of sulfate and iron. This contamination is mainly a consequence of chemical and particularly microbial oxidation of iron-sulfide minerals (i.e. pyrite, marcasite) in the course of physical weathering.

Throughout the investigation period, lake RL 111 was dimictic, with establishment of a seasonal stable temperature stratification both, during warm summers as well as in the winter, when the surface was ice-covered. The epilimnion was affected by strong evaporation and sulfate, iron and acidity continuously increased due to recharge of groundwater originating from the surrounding dump. Chemical and physical parameters indicated that, with the exception of the deepest part of the lake, anoxic hypolimnetic conditions have not been established in the water column until now. However, as this deepest zone represents less than 1 % of the entire lake volume, the establishment of this local anoxic monimolimnion had no effect on the chemical composition of the lake?

Carbon isotopic composition and the concentration of TIC in the water column indicated that the oxidation of organic carbon to CO₂ was of minor importance and was only locally detected in the "middle basin" of the lake, in 10 m water depth. From the C:N ratios of the sedimentary organic matter (OM) can further be concluded that the OM was not composed of limnic biomass, which is easily degradable by micro-organisms, but was mostly composed of refractory OM, most probably originating from Tertiary lignite.

The isotopic composition of sulfur bearing compounds extracted from the lake sediments and sediments of the surrounding mining dumps indicates that the high sulfate content within the water column was mostly a result of pyrite oxidation within the sediments of the artificial mining dumps. Simultaneously, the oxidation of reduced sulfur minerals resulted in acidification of lake water, with pH values between 2.5 and 2.7.

For most parts of lake RL 111, microbial catalysed redox reactions, such as bacterial (dissimilatory) sulfate and iron reduction, both usually linked to the oxidation of OM, have been of subordinate importance. Sulfur isotope analyses of sedimentary sulfur components in sediment cores taken from the lake's ground, show that bacterial sulfate reduction occurred only locally, within a very narrow zone near the deepest part of RL 111. Here, the establishment of a non-seasonal stable stratification resulted in the establishment of anaerobic degradation processes

In contrast, the second mining lake investigated, RL 0622/3, was characterised by a stable stratification with a permanent anoxic hypolimnion. During the period of investigation the epilimnion was well mixed and the pH within this water body was 3.2. Epi- and monimolimnion were separated by a chemocline that fluctuated between 1 and 2 meter water depth. The monimolimnion was permanently anoxic, had a nearly neutral pH and, in contrast to RL 111, reflected a significant portion of the water column.

Isotopic studies of the dissolved inorganic carbon in the water column proved that the transformation of organic carbon to CO₂ was of major importance in RL 0622/3. The fact that this reaction occurred in RL 0622/3 to a much higher extent than in RL 111 may result from the combination of two different effects. The stable anoxic conditions within the monimolimnion may have favoured the establishment and consolidation of anaerobic degradation processes. Furthermore, it is evident from the C:N ratios of the sedimentary organic material that the bulk of the biomass was generated within the lake itself and therefore, was easily degradable by microorganisms.

The $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved inorganic sulfate that exceeded those in RL 111 by more than 20 ‰, were a clear indication that BSR had occurred in RL 0622/3. Further evidence for this reaction was provided by the oxygen isotope composition of the dissolved sulfates and particularly by the sulfur isotope composition of various sedimentary sulfur compounds. High contents were formed AVS (acid volatile sulfur, mainly monosulfides) and CRS (chromium reducible sulfur - mainly pyrite and elemental sulfur). This proved that the processes of bacterial sulfate reduction and fixing of sulfur as sedimentary sulfides were responsible for both, the removal of sulfate from the water column and increasing alkalinity, the later finally resulting in nearly neutral pH values within the monimolimnion.

From the analysis of lake water and sediments it was possible to conclude that biogeochemical processes, particularly BSR accompanied by microbial iron reduction, can play a significant role in the neutralisation of the acid lake water. However in RL 111 this natural process occurred to a much lesser extent than in RL 0622/3.

In theory, the process of bacterial (dissimilatory) sulfate reduction (BSR) is limited by three factors, the availability of iron, of sulfur, and of degradable OM. As the concentrations of the former two compounds were sufficiently high in both lakes, the availability of suitable organic material must have been the limiting factor for microbiologically catalysed reactions in RL 111. Therefore, it should be possible to stimulate such processes in RL 111 by supplying organic carbon as energy source for microorganisms to an extent, high enough for a biologically mediated increase in alkalinity and finally a neutralisation of the pH in the water column, as observed in RL 0622/3.

To test the latter hypothesis, laboratory experiments were performed in order to investigate how effective various organic carbon compounds may be utilised by microorganisms as source for BSR. In a first step, three runs of bottle experiments were performed to test the general usefulness of various organic compounds. These experiments showed that the following substrates stimulated BSR, particularly when straw was added: lactate, acetate, pyruvate, ethanol, carbonate slurry, whey, molasses and granulate. The sediments in the bottles were characterised by markedly elevated contents of reduced sulfur compounds at the end of the experiment. Isotope analyses of these sedimentary sulfur compounds proved the removal of dissolved sulfate from the water column via BSR and sedimentary fixation of sulfides. This process was accompanied by a significant increase of the pH of the bottle water. Furthermore, it could be demonstrated that the straw not only acted as nesting surface for the bacteria, but was also metabolised by the latter.

In a second suite of lab experiments, the effectiveness of the substrates ethanol and carbonate slurry was tested in 10 column experiments with different setups, over one year. For all columns that contained one of the two tested organic carbon sources **and** straw, a significant increase of water alkalinity as a result of the occurrence of intensive sulfate reducing processes was observed in the lower part of the water column, close to the sediment interface. Due to the isotope composition of the reduced sedimentary sulfur compounds it was unambiguous that these compounds resulted from the bacterial reduction of dissolved sulfates in the water column. The amount of transfer and sedimentary fixation of sulfur was significantly different between the straw bearing containers and the control group, lacking that substrate. The combination of carbonate slurry and straw was the most efficient setup, in terms of BSR stimulation. For this experiment, 75% of the dissolved sulfate was removed by BSR from the water column (i.e. the first 30 cm above the sediment surface, or 25 % of the water volume of the container). The reduced sulfur was fixed in the sediments as AVS, S^0 and pyrite. As a consequence of these reactions, the pH within the entire water column was nearly neutral, with a value of ~6.

Finally, the two substrates ethanol and carbonate slurry were tested in so called enclosure experiments in RL 111. The $\delta^{34}S$ values and the concentrations of dissolved inorganic sulfate within the water column gave no indication of bacterial sulfate reduction in any one of the enclosure experiments throughout one year. However, for one of these experiments (E5), $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ values of dissolved sulfates indicated that BSR occurred within the pore water of the sediments. From these sediments it was possible to extract AVS, pyrite S, and elemental sulfur that had a $\delta^{34}S$ signature typical for products of BSR that occurred recently. However, the one year investigation period for the enclosures was too short, to detect a significant neutralization within the water column.

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	1
1.1	Fragestellung	1
1.2	Stabile Isotope	2
2	<u>Einführung in die Problematik von Bergbaufolgelandschaften mit sauren Bergbaurestseen und Möglichkeiten der Sanierung dieser Seen</u>	7
2.1	Geomorphologie und Geologie des Niederlausitzer Braunkohlenreviers	7
2.2	Zur Problematik der Wasserbeschaffenheit in den Tagebaurestlöchern	11
2.3	Die untersuchten Bergbaurestseen RL 111 und RL 0622/3	14
2.4.	Möglichkeiten zur Neutralisierung saurer Bergbaurestseen	17
2.4.1.	Die wichtigsten Redoxprozesse in Bergbaurestseen	21
2.4.1.1.	Biologische Alkalinitätssteigerung	22
2.4.2.	Der Schwefelkreislauf – Prozesse und damit verknüpfte Isotopen-fractionierungen	25
2.4.2.1.	Die assimilatorische Sulfatreduktion	26
2.4.2.2.	Die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion	26
2.4.2.3.	Sulfidoxidation	34
2.4.3.	Der Kohlenstoffkreislauf in Bergbaurestseen – Prozesse und damit verknüpfte Isotopenfractionierungen	37
2.4.4.	Physikalische Verhältnisse in Seen	42
3	<u>Methodik</u>	43
3.1	Labor- und Freilandversuche zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion - Konzeption und Durchführung	43
3.1.1	Laborversuche - Flaschenversuche	43
3.1.2	Laborversuche - Säulenversuche	48
3.1.3	Freilandversuche - Enclosureversuche	50
3.1.4	Berechnung der eingesetzten TOC-Konzentrationen	51
3.2	Probengewinnung	53
3.3.	Probenpräparation	57
3.3.1.	Chemische Analysen	57
3.3.2.	Isotopengeochemische Analysen	58
3.3.2.1.	Wasserinhaltsstoffe	58
3.3.2.2.	Sedimente	61
3.3.2.3.	Anmerkungen zur Problematik der sequentiellen Extraktion sedimentärer Schwefelverbindungen in den untersuchten Sedimenten	67
3.3.2.	Massenspektrometrische Messung und Reproduzierbarkeit	68
4	<u>Abschätzung der Wasserbilanzen beider Seen anhand ihrer Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse</u>	69
4.1	Einführung	69
4.2	Die Isotopenzusammensetzung des Wassers in den untersuchten Restseen	70
5	<u>Charakterisierung der untersuchten Seen anhand ihrer physikalischen, chemischen und isotopenchemischen Parameter</u>	81
5.1	Physikalische und chemische Parameter	81

5.1.1	Physikalische und chemische Parameter in der Wasserphase _____	82
5.1.2	pH-Werte und Redoxpotentiale in den Seesedimenten _____	85
5.2	Der Kohlenstoffkreislauf in den untersuchten Seen _____	87
5.2.1	Die potentiellen Quellen und Senken des anorganischen Kohlenstoffs in der Wassersäule _____	87
5.2.2	TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule des RL 111 _____	93
5.2.3	Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Prozesse innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs auf die Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im RL 111 _____	95
5.2.4	TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule des RL 0622/3 _____	97
5.2.5	Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Prozesse innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs auf die Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im RL 0622/3 _____	98
5.3	Der Schwefelkreislauf in den untersuchten Seen _____	99
5.3.1	Potentielle Quellen des gelösten anorganischen Sulfats im Seewasser _____	99
5.3.1.1	Analysen von Sedimenten der umgebenden Kippe und des unverritzten Gesteins am RL 111 _____	99
5.3.1.2	Niederschlagssulfat _____	100
5.3.1.3	Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des gelösten anorganischen Sulfats im Seewasser _____	100
5.3.1.4	Die Herkunft des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule _____	103
5.3.2	Analysen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Porenwassersulfats _____	106
5.3.3	Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im RL 111 _____	107
5.3.3.1	Belege für den Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion im RL 111 _____	113
5.3.4	Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im RL 0622/3 _____	116
5.3.4.1	Belege für den Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion im RL 0622/3 _____	118
5.3.5	Sedimentäre organische Schwefelverbindungen beider Seen _____	120
5.3.5.1	Herkunft der organischen Schwefelverbindungen _____	121
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Freiwasseruntersuchungen _____	124
6	<u>Laborversuche - Flaschenversuche</u> _____	126
6.1	Versuchsaufbau der drei Versuchsserien _____	126
6.2	Physikalische Parameter in der Wasserphase _____	128
6.2.1	Hinweise auf mikrobiell katalysierte Redoxprozesse anhand der gemessenen pH- und Eh-Werte _____	128
6.3	Der Kohlenstoffkreislauf _____	130
6.3.1	Anorganischer Kohlenstoff (TIC) in der Wassersäule _____	130
6.3.2	Beurteilung des Umatzes der verschiedenen angebotenen Kohlenstoffquellen anhand der TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Wasser _____	133
6.4	Schwefelkreislauf _____	138
6.4.1	Gelöstes anorganisches Sulfat in der Wasserphase _____	138
6.4.2	Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen _____	141
6.4.2.1	Gehalte _____	141
6.4.2.2	Schwefelisotopenzusammensetzung _____	144
6.4.3	Hinweise auf bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion in den Versuchsflaschen _____	147
6.4.3.1	S-Isotopenfraktionierung während der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion _____	150
6.5	Folgerungen aus den Ergebnissen der Flaschenversuche _____	155
7	<u>Laborversuche - Säulenversuche</u> _____	157
7.1	pH- und Eh-Werte in der Wassersäule _____	157
7.1.1	Hinweise auf bakteriell katalysierte Redoxprozesse anhand der Eh- und pH-Werte in der Wassersäule _____	161

7.2	Kohlenstoffkreislauf _____	162
7.2.1	Anorganischer Kohlenstoff in der Wassersäule _____	162
7.2.2	Quantitative und qualitative Beurteilung des Umsatzes des verfügbaren organischen Kohlenstoffs _____	164
7.3	Schwefelkreislauf _____	170
7.3.1	Gelöstes anorganisches Sulfat _____	170
7.3.2	Gelöster Schwefelwasserstoff _____	173
7.3.3	Porenwassersulfat _____	173
7.3.4	Belege für die bakterielle Sulfatreduktion in der Wassersäule der zehn Versuchssäulen _____	174
7.3.4.1	S-Isotopenfraktionierung während der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion _____	179
7.3.5	Belege für die Festlegung des reduzierten Sulfats in Form reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen _____	180
3.3.2.1.	Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen _____	181
7.3.5.1.1.	Gehalte.....	181
7.3.5.1.2.	Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelfractionen	185
7.3.6	Sedimentäre organische Schwefelverbindungen _____	189
7.3.7	Bilanzierung des Schwefelumsatzes in den Säulenversuchen _____	190
7.3.7.1	Sulfatreduktionsraten _____	194
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen _____	195
8	<u>Enclosureversuche</u> _____	197
8.1	pH-Werte und Redoxpotentiale in der Wassersäule _____	197
8.2	Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des TIC-in der Wassersäule _____	198
8.3	Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule _____	206
8.4	Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Enclosure E5 _____	207
8.4.1	Porenwasseranalysen im E5 _____	207
8.4.2	Sedimentäre pH-Werte und Redoxpotentiale im E5 _____	208
8.4.3	Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im E5 _____	209
8.4.4	Hinweise auf bakterielle Sulfatreduktion in den Sedimenten des Enclosures E5 _____	210
8.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Enclosureversuchen _____	213
9	<u>Zusammenfassende Betrachtung und Ausblick</u> _____	214
10	<u>Literaturverzeichnis</u> _____	220

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2-1: Schematische Übersicht über die Lithologie der tertiären Schichtenfolge sowie der Zuordnung der hydrogeologischen Komplexe	9
Abb. 2-2: Die Lage der beiden untersuchten Bergbaurestseen (RL 111 und RL 0622/3) in der Lausitz	14
Abb. 2-3: Tiefenkarte des RL 111 auf Basis von DGPS-Messungen mit Probenahmepunkten sowie der von Knöller (1999) angegebenen GW-Fließrichtung	15
Abb. 2-4: Die prinzipiell mögliche Redoxsequenz unter Oxidation organischer Substanz (CH ₂ O), angegeben für neutrale pH-Bedingungen und ihre Redoxpotentialbereiche	21
Abb. 2-5: Die möglichen Teilreaktionen des Schwefelkreislaufs in Bergbaurestseen.	25
Abb. 2-6: Die Reaktionen des anaeroben Abbauprozesses, an denen sulfatreduzierende Bakterien (SRB) beteiligt sind	28
Abb. 2-7: Die im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion auftretenden Teilreaktionen und Isotopenfraktionierungen	29
Abb. 2-8: Berechnete Isotopenzusammensetzung des Edukts, unmittelbaren Produkts und des akkumulierten Produkts im Verlauf fortschreitender bakterieller Sulfatreduktion im geschlossenen System	31
Abb. 2-9: Isotopenfraktionierungen innerhalb verschiedener Teilreaktionen des Kohlenstoffkreislaufs	39
Abb. 2-10: Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung höherer Pflanzen, Algen und autotropher Prokaryoten	40
Abb. 3-1: Prinzipieller Aufbau der Flaschenversuche. In der dritten Versuchsserie wurden auch Versuche ohne Strohzugabe durchgeführt	44
Abb. 3-2: Experimenteller Aufbau der Säulenversuche am Beispiel der Säule 6	48
Abb. 3-3: Präparationsschema der sequentiellen Extraktion der sedimentären Schwefelfractionen	62
Abb. 3-4: Aufbau der Destillationsapparatur zur sequentiellen Extraktion der sedimentären Schwefelfractionen	63
Abb. 4-1: Isotopenzusammensetzung von Niederschlagswässern der Station Doberlug-Kirchhain (eigene Messungen) und der Station Leipzig (IAEA/WMO (1998))	71
Abb. 4-2: δD und $\delta^{18}O$ -Werte für Wässer aus dem RL 111 aus verschiedenen Wassertiefen im Vergleich zur LMWL Leipzig	72
Abb. 4-3: Jahreszeitliche Variationen der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzungen des Wassers im RL 111	73
Abb. 4-4: Tiefenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers im RL 111 im November 1996 sowie im April und August 1997	75
Abb. 4-5: δD und $\delta^{18}O$ -Werte für Wässer aus dem RL 0622/3	77
Abb. 4-6: Tiefenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers im RL 0622/3 im Mai und November 1996 sowie im Mai 1997	78
Abb. 5-1: Physikochemische Parameter in der Wassersäule des RL 111, aufgenommen zwischen November 1996 und April 1999	82

Abb. 5-2: Physikochemische Parameter in der Wassersäule des RL 0622/3, aufgenommen Mai und November 1996	84
Abb. 5-3: Sedimentäre Redoxpotentiale und pH-Werte der drei aus dem RL 111 entnommenen Sedimentkerne	85
Abb. 5-4: Sedimentäre Redoxpotentiale und pH-Werte des Sedimentkerns aus dem RL 0622/3	87
Abb. 5-5: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und Gehalte des sedimentären organischen Kohlenstoffs und C:N- Verhältnisse in den obersten 25 cm des Seesediments im RL 111	89
Abb. 5-6: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und Gehalte des sedimentären organischen Kohlenstoffs und C:N- Verhältnisse in den obersten 19 cm des Seesediments im RL 0622/3	91
Abb. 5-7: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 111 (Mittelbecken)	94
Abb. 5-8: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 111 (Nordbecken)	94
Abb. 5-9: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 0622/3	97
Abb. 5-10: Gehalte und Isotopenverhältnisse der verschiedenen Schwefelfractionen in dem aus GW-Messstellen gewonnenen Sedimentmaterial	100
Abb. 5-11: Isotopenzusammensetzung und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule im Mittelbecken des RL 111	101
Abb. 5-12: Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung im gelösten anorganischen Sulfat in der Wassersäule des RL 111, an beiden Probenahmestellen im NB und MB des Sees	101
Abb. 5-13: Isotopenzusammensetzung und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule des RL 0622/3	102
Abb. 5-14: Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung im gelösten anorganischen Sulfat in der Wassersäule des RL 0622/3	102
Abb. 5-15: Sulfatkonzentrationen, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}^-}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}^-}$ -Werte des extrahierten Porenwassers aus 7 m und 10 m Wassertiefe des RL 111 im Vergleich zu den Werten des Restseewassers	107
Abb. 5-16: Gehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern A des RL 111 im Tiefenprofil	108
Abb. 5-17: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern A extrahierten anorganischen Schwefelfractionen	109
Abb. 5-18: Gehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern B des RL 111 im Tiefenprofil	110
Abb. 5-19: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern B extrahierten anorganischen Schwefelfractionen	111
Abb. 5-20: Gehalte und Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern C im Tiefenprofil	112
Abb. 5-21: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern C extrahierten anorganischen Schwefelfractionen	113

Abb. 5-22: Gehalte und Isotopenzusammensetzungen der sedimentären Schwefelverbindungen aus einem Kern aus dem RL 0622/3	117
Abb. 5-23: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus einem Kern aus dem RL 0622/3 extrahierten anorganischen Schwefelfractionen	118
Abb. 5-24: Beziehung zwischen der Sauerstoff- und Schwefelisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule beider Seen	119
Abb. 5-25: Gegenüberstellung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte und der Gehalte organischen Schwefels in den Sedimenten des Kern B	121
Abb. 5-26: Zusammenfassende Betrachtung des Schwefelkreislaufs im RL 111. Dargestellt sind die untersuchten gelösten und sedimentären Schwefelverbindungen, sowie deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte	122
Abb. 5-27: Zusammenfassende Betrachtung des Schwefelkreislaufs im RL 0622/3. Dargestellt sind die untersuchten gelösten und sedimentären Schwefelverbindungen, sowie deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte	124
Abb. 6-1: Redoxpotentiale und pH-Werte in den Wässern nach Abschluß aller Flaschenversuche Beziehung zwischen den TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten in Wässern in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat im Flaschenversuch 1	129
Abb. 6-2: Beziehung zwischen den TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten in Wässern in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat im Flaschenversuch 1	131
Abb. 6-3: Isotopenzusammensetzung und Konzentrationen des TIC im Flaschenversuch 3	133
Abb. 6-4: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffisotopensignatur des eingesetzten Substrats und der Isotopenzusammensetzung des TIC in den nicht-autoklavierten Versuchsflaschen der ersten Serie der Flaschenversuche	134
Abb. 6-5: Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Flaschenversuch 3	136
Abb. 6-6: Beziehung zwischen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule der Versuchsflaschen	139
Abb. 6-7: $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in den Wässern der dritten Serie der Flaschenversuche	141
Abb. 6-8: Gehalte verschiedener Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Flaschenversuche 1	143
Abb. 6-9: Isotopenzusammensetzung der verschiedenen Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Flaschenversuche	145
Abb. 6-10: Darstellung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restsulfat der Flaschenversuche und in verschiedenen Schwefelverbindungen in den Sedimenten gegen den Anteil (f) des verbleibenden Restsulfats	152
Abb. 7-1: In den Säulenversuchen eingesetzte Zuschlagstoffe sowie die in den Säulen befindliche C_{org} -Menge	157
Abb. 7-2: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 1 und 6 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden	158

Abb. 7-3: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 4, 8 und 10 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden	159
Abb. 7-4: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 2, 7 und 9 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden	160
Abb. 7-5: $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und TIC-Konzentrationen über den Versuchszeitraum von einem Jahr für alle zehn Säulen (Probennahme über Sediment)	163
Abb. 7-6: In der Wassersäule der Säulen 1 und 6 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und unter Berücksichtigung der pH-Werte und der damit verbundenen C-Isotopenfraktionierungen für eine Temperatur von 10°C berechnete $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte für den Umsatz des jeweiligen Substrats	164
Abb. 7-7: In der Wassersäule der Säulen 2, 7 und 9 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Vergleich zu den modellierten Werten für den Umsatz eines Substrats mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -27 \text{ ‰}$	165
Abb. 7-8: In der Wassersäule der Säulen 3, 4, 5, 8 und 10 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Vergleich zu den modellierten Werten für den Umsatz des organischen Anteils im Carbokalk mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -29,2 \text{ ‰}$ und für die Lösung von Karbonat	166
Abb. 7-9: Die Entwicklung der Kalzium- und TIC-Konzentrationen in der Wassersäule der Säulen 3,4,5,8 und 10 über dem Sediment	167
Abb. 7-10: Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats im Wasser der zehn Säulen während des einjährigen Versuchszeitraums für die Probennahmen über Sediment	171
Abb. 7-11: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der oberen Wassersäule und über Sediment	172
Abb. 7-12: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule über Sediment der Säulen 1, 6, 7, 8, 9 und 10	173
Abb. 7-13: Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des Porenwassers, das im Rahmen der Abschlußbeprobung aus drei Tiefenstufen der Säulensedimente entnommen wurde	174
Abb. 7-14: Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der sedimentnahen Wassersäule der Säulen 1, 6, 7, 8, 9 und 10	175
Abb. 7-15: $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassersulfats, das bei der Abschlußbeprobung aus den Sedimenten der Säulen 1,6,7,8,9 und 10 aus drei Tiefenstufen extrahiert wurde	176
Abb. 7-16: Vergleich der Schwefelisotopenverhältnisse des gelösten anorganischen Sulfats im Säulenwasser während der Abschlußbeprobung im Januar 1999	177
Abb. 7-17: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von gelöstem anorganischen Sulfat und Schwefelwasserstoff in der Wassersäule der Säulen 6 - 10 bei der Abschlußbeprobung im Januar 1999	179
Abb. 7-18: Eh- und pH-Werte in den Sedimenten der Säulenversuche bei der Abschlussbeprobung	181
Abb. 7-19: Die sedimentären Schwefelfractionen (sedimentäres Sulfat, Pyrit, elementarer Schwefel und AVS) in den Sedimenten der Säulen 1 bis 5	182

Abb. 7-20: Die sedimentären Schwefelfraktionen (sedimentäres Sulfat, Pyrit, elementarer Schwefel und AVS) in den Sedimenten der Säulen 6 bis 10	183
Abb. 7-21: Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung in der Wassersäule und der Gehaltszunahme sedimentärer Sulfide im obersten Sedimentsegment	185
Abb. 7-22: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen (AVS, S° und Pyrit-S) in den 10 Versuchssäulen im Tiefenprofil	186
Abb. 7-23: Mittels der Rayleigh-Gleichung berechnete Isotopenzusammensetzungen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule und der sedimentären Schwefelfraktionen aller 10 Versuchssäulen (Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1.015$)	187
Abb. 7-24: Gehalte und Isotopenzusammensetzung der kohlenstoffgebundenen, organischen Schwefelfraktion in den Sedimenten der Säulen 3, 4 und 7	190
Abb. 8-1: Die Bestückung der 6 Enclosures	197
Abb. 8-2: pH- und Eh-Werte in der Wassersäule der Enclosure an drei Probenahmeterminen, gemessen jeweils in drei Tiefenstufen	198
Abb. 8-3: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) im Wasser der Enclosures in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat für alle Probenahmen und Tiefenstufen	199
Abb. 8-4: TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in drei Wassertiefen, die im Nordbecken (NB) des RL 111 in unmittelbarer Nähe zur Enclosure-Plattform während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden	200
Abb. 8-5: TIC-Konzentrationen, die in den sechs Enclosures (E 1 bis E 6) während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden	201
Abb. 8-6: $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte, die in den sechs Enclosures (E 1 bis E 6) während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden	203
Abb. 8-7: Isotopenzusammensetzung und Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in den Enclosures für alle Beprobungen	207
Abb. 8-8: Konzentrationen und Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Porenwassersulfats im Enclosure 5 im Vergleich zum RL 111 an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees und unmittelbar neben der Enclosure-Plattform	208
Abb. 8-9: Sedimentäre pH-Werte im Enclosure E5, gemessen im Sedimentkern, der im April 1999 entnommen wurde	208
Abb. 8-10: Gehalte der sedimentären Schwefelverbindungen in einem Kern aus dem Enclosure E5, entnommen im April 1999	209
Abb. 8-11: Isotopenzusammensetzung der reduzierten Schwefelverbindungen sowie des sedimentären und des PW-Sulfats aus einem Kern des E 5	210

Verzeichnis der Tabellen

Tab.1-1: Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen genutzten stabilen Isotopensysteme und die zur Normalisierung der Daten benutzten internationalen Standards	6
Tab. 2-1: Übersicht über die Möglichkeiten der Versauerungsbekämpfung an Tagebaurestseen	18
Tab. 3-1: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den ersten Flaschenversuch	45
Tab. 3-2: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den zweiten Flaschenversuch	46
Tab. 3-3: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den dritten Flaschenversuch	47
Tab. 3-4: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die berechneten TOC-Konzentrationen in den 10 Versuchssäulen	49
Tab. 3-5: Versuchsanordnung der Enclosure-Versuche	50
Tab. 3-6: Konzentrationen und Gehalte möglicher Elektronenakzeptoren in der Wassersäule, den Sedimenten, sowie dem Porenwasser im RL 111	51
Tab. 3-7: Auszug aus den Analysenattesten der eingesetzten komplexen Rohsubstanzen	52
Tab. 3-8: Notwendige Probenmengen (in Abhängigkeit von den jeweiligen Konzentrationen), Konservierung und Lagerung der entnommenen Wasserproben für die verschiedenen durchgeführten Isotopenanalysen	54
Tab. 3-9: Probenahmetermine für die Säulenversuche	56
Tab. 5-1: Die wichtigsten Unterschiede zwischen den untersuchten Bergbaurestseen aus den bisherigen Untersuchungen	84
Tab. 6-1: Zusammenfassung der wichtigsten Merkmale der drei verschiedenen Flaschenversuche	127
Tab. 6-2: Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der im ersten Flaschenversuch eingesetzten organischen Substrate	131
Tab. 6-3: Die Isotopenzusammensetzung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs der im dritten Flaschenversuch eingesetzten Substrate	132
Tab. 7-1: Die berechneten Schwefelvorräte und Wiedererhalte in den Säulen 1 bis 5	192
Tab. 7-2: Die berechneten Schwefelkonzentrationen und Wiedererhalte in den Säulen 6 bis 10	193
Tab. 7-3: Für jede Säule berechnete Abnahmen des Gesamtsulfatschwefelvorrats sowie der Sulfatreduktionsraten, berechnet für einen Reaktionsraum der bakteriellen Sulfatreduktion von 0 – 2,5 cm und 0 – 1,0 cm Sedimenttiefe	194

Verzeichnis der häufig verwendeten Abkürzungen und Symbole

α	Fraktionierungsfaktor
δ	Isotopenverhältnis in der δ -Notierung
$\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-H}_2\text{S}}$	Differenz zwischen dem Schwefelisotopenverhältnis des gelösten Sulfats und des gelösten H_2S
ε	Anreicherungsfaktor
Abb.	Abbildung
aq	im Wasser gelöst
AVS	acid volatile sulfide (säurelösliche Sulfide - Monosulfidschwefel)
BSR	bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion
C_{anorg}	anorganischer Kohlenstoff
C_{org}	organischer Kohlenstoff
Chl a	Chlorophyll a
CRS	chromium reducible sulfur (chromreduzierbarer Schwefel)
C-S	kohlenstoffgebundener Schwefel
d	Tag
DIC	dissolved inorganic carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff)
DOC	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
E1	Enclosure 1
Eh	Redoxpotential
FV	Flaschenversuch
Gl.	Gleichung
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
HK	Hydrologische Karte
i.d.R	in der Regel
Lab.	Laboratory
LGRB	Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg

Verzeichnis der Abkürzungen, die zur Kennzeichnung der Flaschenversuche eingesetzt wurden (vgl. Tab. 6-1):

St	Standardversuch (5 Tage)
Ktr	Kontrollversuch (4 bzw. 8 Wochen)
h	Versuchsvariante mit hellem Sediment
d	Versuchsvariante mit dunklem Sediment
S	Succinat
P	Pyruvat
G	Glucose
A	Acetat
L	Laktat
E	Ethanol
W	Molke
M	Melasse
Gr	Granulat
C	Carbokalk
+ Str	Versuchsvariante mit Stroh
a	autoklaviert

1 Einleitung

1.1 Fragestellung

Als Folge der fortschreitenden Einstellung der Braunkohlenförderung in den neuen Bundesländern während der vergangenen 10 Jahre entstanden in erheblichem Maße zusätzliche Umweltbelastungen. Insbesondere sei in diesem Zusammenhang die Gewässerversauerung als Folge der Pyritverwitterung genannt, die in den Braunkohletagebaulandschaften zur Ausbildung einer Vielzahl von Bergbaurestseen mit pH-Werten zwischen 2 und 3 in der Wassersäule geführt hat. Für die bereits entstandenen Seen werden Sanierungskonzepte und Strategien gesucht, um in naher Zukunft eine Nutzung auch zu Freizeit- und Erholungszwecken zu ermöglichen. Dies setzt jedoch eine nachhaltige Verbesserung der Wasserbeschaffenheit der Seen voraus.

Mit dem Ziel, ein Verfahren zu entwickeln, durch das die Wasserqualität insbesondere im Hinblick auf eine pH-Wert-Steigerung in versauerten Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviere verbessert werden kann, wurden vom UFZ Leipzig-Halle, Sektion Gewässerforschung in Magdeburg mehrere Forschungsprojekte durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Entwicklung eines Verfahrens, das eine Neutralisierung durch die seeinterne Produktion von Alkalinität als Folge biologischer Prozesse möglich machte. Im Mittelpunkt der verschiedenen limnologischen, chemischen, physikalischen und mikrobiologischen Untersuchungen stand aus diesem Grund die Frage, in welchem Maße die gezielte Nutzung der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion und die daraus resultierende Alkalinitätssteigerung für eine Sanierung dieser Seen eingesetzt werden kann. An dieser Stelle wird bereits die Komplexität eines solchen Vorhabens deutlich, in dessen Verlauf übergreifend verschiedene naturwissenschaftliche Disziplinen kooperieren.

In drei parallelen Dissertationen sollten die chemischen (Frömmichen, UFZ) und isotopengeochemischen Parameter der Wassersäule und der Sedimente aufgenommen werden und in einem Modell (Kellner, UFZ) zusammengeführt und ausgewertet werden. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch mikrobiologische Untersuchungen (UFZ). Zunächst setzte dieser Ansatz die exakte Aufnahme des limnologischen, chemischen, physikalischen und biologischen status quo in den untersuchten Seen voraus. Nur auf Basis einer genauen Kenntnis der ablaufenden Umsetzungsprozesse ließen sich Versuchsansätze für eine mögliche Sanierungsstrategie entwerfen und sinnvoll durchführen.

Ergänzend zu rein hydrochemischen Untersuchungen lassen sich mit den Methoden der Isotopengeochemie bakteriell katalysierte Redoxprozesse, wie die bakterielle Sulfatreduktion, genau identifizieren. Ihre Reaktionspfade werden weitgehend nachvollziehbar, sofern die Isotopensignaturen der Edukte und die Produkte analysiert wurden und bekannt sind. Des Weiteren ermöglichen Isotopenmethoden häufig die Zuordnung gelöster Wasserinhaltsstoffe zu möglichen vorhandenen Quellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insbesondere Isotopenuntersuchungen zum Schwefel- und Kohlenstoffkreislauf durchgeführt, da Schwefel- und Kohlenstoffumsetzungsprozesse im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion eng aneinander gekoppelt sind. Um die Reaktionspfade zu erschließen, wurden neben den im

Wasser gelösten Stoffen (i.d.R. Sulfat, H_2S und TIC) insbesondere auch die sedimentäre Festphase isotopengeochemisch analysiert. Einerseits ermöglicht ein solches Vorgehen die Identifikation der Quellen der gelösten Wasserinhaltsstoffe, andererseits kann der Verbleib der Reaktionsprodukte aus der bakteriellen Sulfatreduktion nachvollzogen und im günstigsten Fall bilanziert werden. Im einzelnen sollten mit den durchgeführten Untersuchungen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Welche geochemischen Prozesse lassen sich anhand der Isotopensignaturen der gelösten Wasserinhaltsstoffe und der sedimentären Festphase in den untersuchten Bergbaurestseen identifizieren und welche Bedeutung haben sie für die untersuchten Bergbaurestseen ?
- In welchem Maße kann die Zugabe einer geeigneten organischen Kohlenstoffquelle zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion beitragen ?
- Lassen sich in Laborversuchen mit Hilfe der Isotopenanalysen der gelösten Wasserinhaltsstoffe und der sedimentären Festphase Hinweise auf die Intensität der mikrobiell katalysierten Redoxprozesse, insbesondere der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion, ableiten und resultiert aus diesen Prozessen ein Alkalinitätsgewinn ?
- In welchem Umfang sind die Ergebnisse der Laborversuche auf den untersuchten See (RL 111) übertragbar ?

1.2 Stabile Isotope

Isotope eines Elements sind Atome, deren Kerne eine gleiche Anzahl an Protonen, aber eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen und dementsprechend eine unterschiedliche Massenzahl aufweisen. Da die Anzahl der Protonen und damit auch der Elektronen (sowie deren Konfiguration) der Isotope eines Elements übereinstimmen, verhalten sie sich chemisch nahezu gleich. Dennoch bestehen aufgrund der Massenunterschiede der Isotope geringe Unterschiede in den physikochemischen Eigenschaften (Diffusionskonstanten, Reaktionsgeschwindigkeit, Bindungsenergie) in natürlich auftretenden Verbindungen, an denen unterschiedliche Isotope eines Elements beteiligt sind. So sind beispielsweise die Bindungskräfte zwischen „leichten“ Isotopen (z.B. ^{32}S) eines Elementes etwas schwächer als zwischen den entsprechenden „schweren“ Isotopen (z.B. ^{34}S). Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente, die aus den Unterschieden der Atommassen resultieren, werden als **Isotopeneffekte** bezeichnet (Hoefs 1997). Die Aufteilung verschiedener Isotope zwischen zwei Substanzen oder in zwei Phasen derselben Substanz mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet (Hoefs 1997). Isotopenfraktionierungen können im Verlauf von Gleichgewichtseinstellungen oder von chemischen, physikalischen oder biologischen Reaktionen auftreten. Bei der kinetischen Isotopenfraktionierung werden während einer chemischen Reaktion in der Regel dementsprechend Moleküle, die „leichte“ Isotope enthalten, geringfügig schneller reagieren als Moleküle mit schweren Isotopen.

δ-Notierung

Die isotopische Zusammensetzung eines Stoffes kann durch die Verhältnisse R aller Isotopenkonzentrationen beschrieben werden. In der Regel wird sich aber auf die am häufigsten vorkommenden Varietäten beschränkt, so gilt beispielsweise für den Schwefel:

$$R = \frac{{}^{34}\text{S}_{Probe}}{{}^{32}\text{S}_{Probe}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Isotopenzusammensetzung eines Stoffes wird üblicherweise als relative Abweichung des Isotopenverhältnisses R_{Probe} von dem eines Standards (R_{Std}) als δ-Wert angegeben:

$$\delta_{Probe} [\text{‰}] = \frac{R_{Probe} - R_{Std}}{R_{Std}} \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 2})$$

daraus folgt für Schwefel:
$$\delta^{34}\text{S}_{Probe} [\text{‰}] = \left(\frac{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right)_{Probe} - \left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right)_{Std}}{\left(\frac{{}^{34}\text{S}}{{}^{32}\text{S}}\right)_{Std}} \right) \cdot 1000 \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Bezugsstandard ist dabei abhängig vom untersuchten Isotopensystem und von der Beschaffenheit der Probe (Tab. 1-1). Die resultierenden Zahlenwerte (δ-Werte) werden in Promill (‰) angegeben.

Isotopenfraktionierungen

Eine Isotopenfraktionierung tritt immer dann auf, wenn aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsraten im Verlauf von chemischen, biologischen oder physikalischen Reaktionen / Prozessen die verschiedenen Isotope eines Elementes in den beteiligten Phasen ungleichmäßig verteilt werden. Finden Isotopenfraktionierungen durch den Isotopenaustausch, genauer die „Isotopenneuverteilung“ eines Elementes zwischen chemischen Substanzen, verschiedenen Phasen oder Molekülen bei der Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes statt, so wird von thermodynamischer oder Gleichgewichtsfraktionierung gesprochen (Hoefs 1997). Unvollständig und unidirektional ablaufende Prozesse wie die Evaporation, Dissoziationsreaktionen, viele biologisch katalysierte Reaktionen sowie Diffusionsprozesse führen ebenfalls zu einer ungleichen Isotopenverteilung zwischen Edukt und Produkt aufgrund kinetischer Effekte (kinetische Isotopenfraktionierung). Häufig wird dabei das leichte Isotop, beispielsweise aufgrund seiner höheren Reaktivität oder der selektiven Aufnahme durch Mikroorganismen, im Produkt angereichert.

Die Isotopen-Differenz zwischen zwei chemischen Verbindungen A und B wird durch Δ dargestellt, mit:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (\text{Gl. 4})$$

Isotopenfraktionierungen werden durch den Fraktionierungsfaktor α quantifiziert, der das Verhältnis der Isotopenverteilung der Phase oder des Moleküls A relativ zu dem des Moleküls B (Produkt) beschreibt:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit:

R_A Verhältnis des schweren zum leichten Isotop in der Verbindung A

R_B Verhältnis des schweren zum leichten Isotop in der Verbindung B

In unidirektionalen Reaktionen, wie beispielsweise der bakteriellen Sulfatreduktion, ist A gleich dem Edukt.

Daraus folgt für den Schwefel:

$$\alpha_{\text{Edukt-Produkt}} = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{Edukt}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{Produkt}}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Nach der δ -Notierung ergibt sich:

$$\alpha_{A-B} = \frac{1 + \frac{\delta_A}{1000}}{1 + \frac{\delta_B}{1000}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Aus dem Fraktionierungsfaktor lässt sich ein Anreicherungsfaktor ε ableiten:

$$\varepsilon_{A-B} = \left(\frac{R_A}{R_B} - 1 \right) \cdot 10^3 = (\alpha - 1) \cdot 10^3 \quad (\text{Gl. 8})$$

Für die beiden Verbindungen A und B können die δ -Werte und der Fraktionierungsfaktor α über die folgenden Näherungen in Beziehung zueinander gesetzt werden (Clark & Fritz 1997, Hoefs 1997); Δ und ε werden ebenfalls in Promill angegeben:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx \varepsilon_{A-B} \quad (\text{Gl. 9})$$

Diese Näherungen sind für geringe Fraktionierungen zwischen A und B ($\Delta_{A-B} < 10 \text{ ‰}$) hinreichend, liefern bei höheren Fraktionierungen aber gleichzeitig auch höhere Fehler (Clark & Fritz 1997, Hoefs 1997). Es wird aber deutlich, daß ein Fraktionierungsfaktor $\alpha > 1$ in einem positiven Wert für ε resultiert und so mit einem normalen Isotopeneffekt verbunden ist, während $\alpha < 1$ zu negativen Werten für ε führt und mit einem inversen Isotopeneffekt verbunden ist.

Rayleigh Destillation

In einem geschlossenen System ist die verfügbare Menge des Edukts limitiert. Wenn das Produkt unmittelbar aus dem System entfernt wird, bzw. keine weiteren fraktionierenden Prozesse oder Rückreaktionen des Produkts auftreten, lässt sich diese Reaktion mit der Gleichung der „Rayleigh Destillation“ beschreiben. In diesem Fall weisen Edukt wie Produkt eine über die Reaktionslaufzeit konstante exponentielle Isotopenanreicherungen oder -abreicherungen auf.

Für die Bedingungen eines geschlossenen Systems kann die Entwicklung der Isotopenverhältnisse des Edukts (R) als Funktion seines Ausgangsisotopenverhältnisses

(R_0), seines verbleibenden Anteils (f) und dem (konstanten) Fraktionierungsfaktor α beschrieben werden.

Die Isotopenzusammensetzung des Edukts berechnet sich wie folgt (Hoefs 1997):

$$R_{\text{Edukt}} = f \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \cdot R_0 \quad (\text{Gl. 10})$$

Für das unmittelbar resultierende Reaktionsprodukt gilt:

$$R_{\text{Produkt}} = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \cdot f \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \cdot R_0 \quad (\text{Gl. 11})$$

und damit auch
$$R_{\text{Produkt}} = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \cdot R_{\text{Edukt}} \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Entwicklung der Isotopenverhältnisse bei konstantem Fraktionierungsfaktor α kann über die Berechnung der jeweils resultierenden Isotopenzusammensetzungen von Edukt und Produkt ermittelt werden.

Am Beispiel der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion werden in Abschnitt 2.4.2.2 die Isotopenzusammensetzungen des Eduktes (Sulfat) und Produktes (H_2S) berechnet. Die durchschnittliche Isotopenzusammensetzung des in diesem Fall separierten und fortwährend über die Fixierung als sedimentärer reduzierter Schwefel akkumulierten finalen Reaktionsproduktes lässt sich anhand der Gleichung 13 berechnen:

$$R_{\text{akkum. Produkt}} = \frac{1 - f^{\frac{1}{\alpha}}}{1 - f} \cdot R_0 \quad (\text{Gl. 13})$$

Die natürlich auftretenden stabilen Isotope der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel werden häufig als "Umweltisotope" bezeichnet. Sie werden beispielsweise eingesetzt, um (bio-) geochemische Kreisläufe und Reaktionspfade innerhalb der Kompartimente Wasser-Luft-Atmosphäre zu studieren oder Rückschlüsse auf mögliche Quellen von gelösten Substanzen in Wässern genauer zu charakterisieren (vgl. Clark & Fritz 1997).

Einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Isotopensysteme gibt Tab. 1-1.

Tab.1-1: Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen genutzten stabilen Isotopensysteme und die zur Normalisierung der Daten benutzten internationalen Standards (*nach Hayes 1983, Clark & Fritz 1997).

Element	Natürlich auftretende stabile Isotope	Relative Häufigkeit (%)	Bestimmte Isotopenverhältnisse	Entsprechende Kurzform (δ -Wert)	Referenz-Standard	Absolute Isotopenverhältnisse*	Gemessene δ -Werte
Wasserstoff	^1H D (^2H)	99,984 0,016	D/H	δD	VSMOW Vienna Standard Mean Ocean Water	$1,5575 \cdot 10^{-4}$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$
Kohlenstoff	^{12}C ^{13}C	98,89 1,11	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	PDB <i>Belemnitella americana</i> , Belemnit aus der Peedee-Formation (Kreide, South Carolina)	$1,1237 \cdot 10^{-2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ges}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$
Sauerstoff	^{16}O ^{17}O ^{18}O	99,763 0,0375 0,1995	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	VSMOW Vienna Standard Mean Ocean Water	$2,0672 \cdot 10^{-3}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$
Schwefel	^{32}S ^{33}S ^{34}S ^{36}S	95,02 0,75 4,21 0,02	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}$	CDT Troilit (FeS) aus dem Canyon Diablo Meteorit	$4,5005 \cdot 10^{-2}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Ges}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-Sed}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$

2 Einführung in die Problematik von Bergbaufolgelandschaften mit sauren Bergbaurestseen und Möglichkeiten der Sanierung dieser Seen

Das Lausitzer (Raum Cottbus) und das Mitteldeutsche Braunkohlenrevier (Raum Leipzig) waren die Hauptabbaugebiete von Braunkohle in der ehemaligen DDR. 1989 gab es in beiden Revieren noch 39 Tagebaue, von denen nach der Jahrtausendwende nur noch 7 weiter betrieben werden sollten (LMBV Porträt 1997, Schultze et al. 1999). Das Lausitzer Revier wurde aufgrund seiner Geologie in zwei unterschiedliche Lagerstättenbezirke unterteilt, den größeren und bedeutenderen Niederlausitzer und den wirtschaftlich untergeordneten Oberlausitzer Lagerstättenbezirk. Im Folgenden wird nur auf die Situation des Niederlausitzer Reviers eingegangen.

Das Niederlausitzer Braunkohlenrevier liegt im Süden des Bundeslandes Brandenburg, im Nordosten der Bundesrepublik Deutschland, und wird eingegrenzt von der Lausitzer Neiße im Osten, den Städten Hoyerswerda und Lauchhammer im Süden sowie Elsterwerda, Finsterwalde, Luckau im Westen. Die nördliche Grenze liegt auf der Linie Lübben, Cottbus, Guben (Nowel et al. 1994, vgl. Abb. 2-2).

Das Land Brandenburg gehört mit zur Zeit ungefähr 2,55 Millionen Einwohnern und einem Anteil von 3,1 % an der Bevölkerung der Bundesrepublik zu den bevölkerungsarmen Bundesländern. Für das Land ist die hohe Anzahl an kleinen Gemeinden im ländlich geprägten Raum charakteristisch (Landesumweltamt Brandenburg 1999a). Ein großer Teil der Landesfläche wird land- und forstwirtschaftlich genutzt. In der Landwirtschaft dominiert der Ackerbau. Durchschnittlich fallen 550-600 mm Niederschlag pro Jahr. An der Wetterstation in Doberlug-Kirchhain, in unmittelbarer Nähe zum Untersuchungsgebiet, wurde aus den Monatsmitteln für die Wasserwirtschaftsjahre 1961-1991 ein Jahresmittelwert von 561mm Niederschlag in dieser Region ermittelt (Knoll 1998). Zum Vergleich: In Nordrhein Westfalen wurden an der Station Rheindahlen in unmittelbarer Nähe zum Braunkohlentagebau Garzweiler für die Jahre 1983-1992 durchschnittlich 778 mm Niederschlag gemessen (Schulte 1999).

Die Lausitzer Landschaft ist durch den Braunkohlentagebau geprägt. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts wird im Lausitzer Revier industrieller Braunkohlenbergbau betrieben (Landesumweltamt Brandenburg 1995). Die entstandenen Bergbaufolgelandschaften sind zumeist innerhalb der Vielzahl von Landschafts-, Naturschutzgebieten und Naturparks integriert, die für mehr als ein Drittel der Landesfläche ausgewiesen sind (LG Brandenburg 1999). Auf diese Weise entstanden in stillgelegten Braunkohletagebauen nach dem Grundwasseranstieg in den vorher wasserarmen Gegenden Seen und Sumpflandschaften, die als Renaturierungsflächen für den Biotop- und Artenschutz dienen.

2.1 Geomorphologie und Geologie des Niederlausitzer Braunkohlenreviers

Die Geologie Brandenburgs, als Teil des norddeutschen Tieflandes, wird in der Oberflächengestaltung durch die südliche Randlage im nordeuropäischen Vereisungsgebiet im Pleistozän bestimmt. Das Gebiet wurde geprägt durch die damit verbundene Eisrand- und Gletscherdynamik sowie dem ebenfalls daran gebundenen intensiven Schmelzwasserabfluß. Daraus resultiert ein prinzipielles NW-SE-Streichen

der lithofaziellen Abfolgen pleistozäner warm- und kaltzeitlicher Sedimente (Stackebrandt 1998).

Das Prätertiär umfaßt in der Niederlausitz Gesteine aller Formationen vom Präkambrium bis zur Kreide. Dabei wird ein altes, präkambrisches bis altpaläozoisches Massiv, der Lausitzer Block, von jungpaläozoischen und mesozoischen Ablagerungen umrahmt (Nowel et al. 1994).

Die Abbaugelände des Niederlausitzer Braunkohlenreviers liegen in einer 150-200 m mächtigen tertiären Serie aus Feinsanden, Schluffen, Tonen und Braunkohleflözen. Es gibt insgesamt fünf (im Nordwesten und Westen der Niederlausitz bis zu sieben) tertiäre Braunkohleflözhorizonte, die, verbunden mit mehrfachen Transgressionen und Regressionen, durch marine, brackische oder auch terrigene Ablagerungen voneinander getrennt sind (Jordan & Weder 1995). Eine schematische Übersicht über die gesamte tertiäre Abfolge in der Niederlausitz gibt Abb. 2-1 (Nowel et al. 1994). Die tertiären Ablagerungen in der Niederlausitz werden durch NW-SE streichende Grabenstrukturen in ihrer Lagerung gestört. Die bruchtektonischen Strukturen fanden einerseits an reaktivierten, saxonisch angelegten Störungszonen des prätertiären Liegenden statt, sind aber wohl auch auf Senkungs- und Einsturztrichter infolge von Subrosion zurückzuführen (Bönisch & Grunert 1989).

Das 1. Lausitzer Flöz ist heute aufgrund seines Ausstrichs an der Geländeoberfläche weitgehend abgebaut. Das Hauptflöz der Niederlausitz, das zur Braunkohlegewinnung in den meisten Tagebauen abgebaut wird, ist das generell verbreitete miozäne 2. Lausitzer Flöz. Es unterteilt die marin-brackischen Sande und Schluffe der Briesker Folge in einen unteren und oberen Teil (Abb. 2-1). Dieser Flözhorizont ist geprägt durch die Ablagerungen mehrerer Meer-Moor Rhythmen. So entstand ein Flözkörper, der im Norden des Lausitzer Reviers durch zunehmend mächtigere Sand- und Schluffschichten in vier Flözbänke untergliedert wird, die sich im südlichen Revier aber häufig zu einem geschlossenen Flözkörper vereinigen. Der 2. Lausitzer Flözhorizont besitzt im zentralen Bereich (Klettwitz-Senftenberg-Welzow-Nochten) eine maximale Mächtigkeit zwischen 10 und 14 m. Es wird sowohl im Hangenden als auch im Liegenden von geringmächtigen Flözbänken, den Unter- bzw. Oberbegleitern begrenzt. Die darunterliegenden Flözhorizonte (3. und 4. Lausitzer Flöz, sowie die lokal vorkommenden Flöze Lübbenau und Calau) sind für eine wirtschaftliche Nutzung derzeit uninteressant (Jordan & Weder 1995, Landesumweltamt Brandenburg 1995).

In der tertiären Schichtenfolge sind unter anderem in den Sanden der Unteren und Oberen Briesker Folge mit GWL2 und GWL3 grundwasserleitende Horizonte zu finden (Abb. 2-1). Beide stehen im hydraulischen Kontakt zu einigen Bergbaurestseen im Untersuchungsgebiet. Die Flözschichten selbst wirken als Grundwasserstauer.

Im Quartär wurde das Niederlausitzer Braunkohlenrevier von insgesamt sechs Inlandeisvorstößen erreicht, wodurch die tertiäre Schichtenfolge in ihrer Lagerung erneut zum Teil erheblich gestört wurde. Die Gletschervorstöße der Elster- und Saalevereisung erreichten die gesamte Niederlausitz, während das Eis der Weichselvereisung nur den Nordteil erfaßte (Jordan & Weder 1995). So entstanden durch die erosive Einwirkung von Inlandeis und Schmelzwässern tiefe Rinnenstrukturen, durch die eine Zerteilung des zusammenhängenden Flözhorizontes in die heute vorhandenen Kohlefelder erfolgte. Neben Exarationen (Ausschürfungen durch

Inlandeisgletscher) sind in der Niederlausitz vor allem die glazigenen Lagerungsstörungen von Bedeutung.

System	Serie	Tertiäre Schichtenfolge	Lithologie	Grundwasserleiter-Nr. nach HK 50
TERTIÄR	MIOZÄN	Raunoer Folge	Terrigene Quarzsande und Kiese	GWL1
			Terrigene Tone	GWS1 ₂
		1. Lausitzer Flözhorizont	Braunkohle	
		Obere Briesker Folge	Marin-brackische helle Sande	GWL2
			Oberbegleiter des 2. Flözes	
			Marin-brackische Schluffe und Glimmersande	
		2. Lausitzer Flözhorizont	Braunkohle	H3
		Untere Briesker Folge	Quarzsande	GWL3
			Unterbegleiter des 2. Flözes	
			Marin-brackische Glimmerfeinsande	
			Marin-brackische dunkle kohlige Schluffe	L3
		3. Lausitzer Flözhorizont	Braunkohle: Mehrere dünne Bänke	
	Spremberger Folge	Marin-brackisch-terrigen tonig bis gröber sandig; lokal: Flöz Lübbenau	GWL4	
	4. Lausitzer Flözhorizont	Braunkohle: 2 bis 4 Bänke	L4	
	OLIGOZÄN	Obere und Untere Cottbuser Folge	Überwiegend marin-brackisch sandig	GWL5
		Rupel Folge	Marine Basissande und Tone; lokal: Flöz Calau	GWL6
EOZÄN	Obere und Untere Schönwalder Folge	Marine Sande und Schluffe	GWL7	
	Sernoer Schichten	Marin und brackisch; lokal: Flöz Schlieben		

Abb. 2-1: Schematische Übersicht über die Lithologie der tertiären Schichtenfolge sowie der Zuordnung der hydrogeologischen Komplexe (modifiziert nach Nowel et al. 1994, Jordan & Weder 1995 und Knoll 1998). Die Numerierung der GWL erfolgte nach HK 50.

Durch den Auflastdruck und die Schubwirkung des vorstoßenden Inlandeises kam es zur Stauchungen, Faltung, Überschiebung und Verschuppung der Liegenden Schichten, vor allem innerhalb von Endmoränenzügen (Nowel et al. 1994). Aufgrund dieser Lagerungsstörungen gelangten lokal Flöze an die Oberfläche und konnten deshalb schon sehr früh (präindustriell) abgebaut werden. Der **Muskauer Faltenbogen** nördlich von Weißwasser ist eine solche Großdeformation (vgl. Abschnitt 2.3). In seinem Gebiet liegt die miozäne Schichtenfolge vom 1. bis zum 4. Lausitzer Flözhorizont in einer Mächtigkeit von 200 bis 250 m vor, während sie im Normalprofil eine Mächtigkeit von 270 m aufweist (Kupetz 1996). Die quartäre Überdeckung ist hier nur sehr geringmächtig ausgebildet. Die glazitektonische Deformation erfolgte wahrscheinlich im Verlauf der Elster-Eiszeit durch überwiegend ruptuelle Deformation (Schuppen) und untergeordnet plastische Deformation durch den vorrückenden Gletscher. Die entstandene Stauchendmoräne verebnete nachträglich (Kupetz 1996). Der 2. Lausitzer Flözhorizont tritt aufgrund der glazitektonischen Verschuppung lokal bis unmittelbar an die Erdoberfläche heran.

Die Gesamtmächtigkeit der quartären Ablagerungen schwankt zwischen weniger als 10 m auf den tertiären Hochflächen und mehr als 150 m in den tiefen Rinnenstrukturen am nördlichen Rand des Niederlausitzer Reviers. Das quartäre Schichtpaket besteht aus Geschiebelehm, Schmelzwassersanden und daneben glazilimnischen Schluffen und Tonen als kaltzeitliche Ablagerungen sowie Flußsanden und Kiesen, limnischen Schluffen und Tonen, Kalk und Torf als warmzeitliche Ablagerungen (Jordan & Weder 1995).

Die sandig-kiesigen Quartärablagerungen sind als Grundwasserleiter von großer Bedeutung für die Wasserwirtschaft. Für das Quartär wird nach HK50 (1984) zwischen fünf Grundwasserleitern und dazugehörigen Grundwasserstauern unterschieden, die jedoch keine so deutliche Stockwerkstrennung aufweisen wie in der tertiären Schichtenfolge, oder nur lokal ausgebildet sind (Knoll et al. 1999).

Die Energiewirtschaft in der ehemaligen DDR war durch den extensiven Braunkohleabbau geprägt. Bedingt durch die politischen und wirtschaftlichen Veränderungen seit der Wiedervereinigung Deutschlands veränderte sich auch der Stellenwert der Braunkohle als Primärenergieträger (LUA Brandenburg 1999b). Während im Jahre 1989 noch 114 Mio. t Rohbraunkohle aus 10 Tagebauen im brandenburgischen Teil der Lausitz gefördert wurden, ging die Fördermenge 1998 auf 41 Mio. t zurück. Nur noch in 4 von 10 Tagebauen wurde Braunkohle abgebaut. Nur ein geringer Teil der von den Großtagebauen genutzten Flächen wurden nach der Stilllegung rekultiviert (Talent 1999). Hinzu kommt, daß ein Raubbau, der die Förderung in den Vordergrund stellte und die Wiedernutzbarmachung der Landschaft extrem vernachlässigte, schon während vergangener Jahre stattgefunden hatte. Mit der Zeit entstanden allein im brandenburgischen Teil der Lausitz 23000 ha Kippenflächen des stillgelegten Braunkohlenbergbaus, 130 km unbefestigte Böschungen und über 260 Altlastenverdachtsflächen (Talent 1999). Hinzu kommen die Flächen von mittelfristig auslaufenden Tagebauen, die zu sanieren und rekultivieren sind (LUA Brandenburg 1999b). Von der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft (LMBV) wurden in den vergangenen Jahren Sanierungspläne zum Ausgleich der bergbaulichen Folgeschäden erarbeitet. Diesbezüglich ist die Wiederherstellung möglichst ausgeglichener hydrologischer Verhältnisse im Sanierungsgebiet ein Schwerpunkt.

2.2 Zur Problematik der Wasserbeschaffenheit in den Tagebaurestlöchern

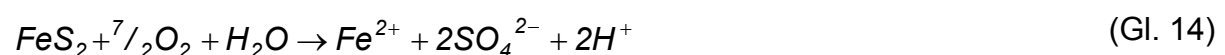
Der Abbau der Flöze, die von grundwasserleitenden Schichten begleitet werden, erforderte die weiträumige Grundwasserabsenkung. In einigen Gebieten des Niederlausitzer Braunkohlenreviers wurde das Grundwasser schon über einen Zeitraum von mehr als 100 Jahren abgepumpt, um den Braunkohlentagebau zu ermöglichen. Es entstand ein Absenktrichter, der im Jahre 1992 ein Gebiet von 2100 km², davon 1400 km² im Land Brandenburg, mit Absenkbeträgen bis auf 90 m unter Ursprungswasserstand (Tagebau Welzow-Süd) einschloß (Hermsdorf et al. 1999). Der gesamte Abfluß innerhalb des Absenktrichters wird durch die Tagebauentwässerung erfaßt und gemeinsam mit den statischen Vorräten in die Vorflut eingeleitet (Landesumweltamt Brandenburg 1995). Hieraus resultierte für die betroffene Region ein enormes Grundwasserdefizit von über 9 Mrd. m³ an Lagerstättenvorräten. Der berechnete Wasserbedarf zur Flutung der Restlöcher beträgt 4 Mrd. m³ allein für den Lausitzer Raum (Jordan & Weder 1995).

Nach Beendigung der Braunkohlenentnahme entstanden aufgrund des Volumendefizits als Relikte stillgelegter Tagebaue, zumeist an deren Rändern, Restlöcher (Hohlformen), die nur sehr selten nach Beendigung der Aktivität mit Fremdmaterial verfüllt wurden (Schultze et al. 1999). Die Abtragung und Verkipfung der hangenden Sedimente sowie der Abbau der grundwasserstauenden Flözschicht führten in der Niederlausitzer Revier zu einem weitreichenden Eingriff in die ehemalige Schichtstruktur, und hiermit verbunden auch zu Veränderungen im Grundwasserströmungssystem (Knoll 1998). Wurde nun das Abpumpen des Grundwassers eingestellt, kam es zur Flutung solcher Restlöcher, die im Bereich des natürlichen Grundwasserspiegels standen und es entstanden Bergbaurestseen in vielgestaltiger Ausbildung. Die Größe der Seen ist sehr variabel und hängt von der Tiefe der ehemaligen Restlöcher, ihrer Fläche und der Entwicklung des Wiederanstiegs des natürlichen Grundwasserspiegels ab.

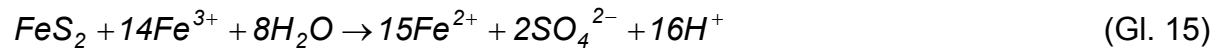
Im Verlauf der Tagebauaktivitäten erfolgte außerdem die Aufhaldung des Abraumes. Die entstandenen Abraumkippen setzen sich im Fall der Niederlausitz sehr heterogen aus verschiedenen Komponenten, den Resten der Braunkohle und ihrem Nebengestein sowie den überlagernden tertiären und quartären Ablagerungen im Hangenden der Kohle, zusammen. Im Braunkohlennebengestein sind Eisendisulfidminerale Pyrit und Markasit (FeS₂, Gehalte zwischen 0,02 und 0,15 Masse-%, LUA Brandenburg 1995) enthalten. Große Mengen an Nebengestein gelangten durch die Verkipfung in den Sickerwasserbereich, wo die unter reduzierenden Bedingungen entstandenen Minerale, die bisher unter Luftabschluß im geogenen Untergrund waren, Oxidationsreaktionen ausgesetzt wurden. Dies hatte zur Folge, daß sowohl rein anorganische chemische Oxidationsreaktionen, bedingt durch die Belüftung des Gesteinsverbandes und die Reaktion von Sulfiden mit Luftsauerstoff sowie mit sauerstoffhaltigen meteorischen Wässern, als auch mikrobiologisch katalysierte Oxidationsreaktionen einsetzen konnten.

Der Prozeß der Sulfidverwitterung umfaßt die Oxidationen des Schwefels (Gleichung 14 und 15) sowie des zweiwertigen Eisens (Gleichung 16):

- bei Kontakt mit molekularem Sauerstoff



- oder durch andere Elektronenakzeptoren, beispielsweise dreiwertiges Fe (nach Singer & Stumm 1970)



Beide Pfade der Schwefeloxidation produzieren neben Fe^{2+} und Sulfationen auch Protonen (H^+). Gleichung 15 beschreibt den **Hauptpfad** der Pyritoxidation durch dreiwertiges Eisen. Hierbei wird das dreiwertige Eisen durch den Pyritschwefel reduziert und dieser gleichzeitig oxidiert.

Während des Prozesses der Pyritoxidation können im Verlauf der Oxidation des Schwefels neben dem Produkt Sulfat auch intermediäre Produkte wie beispielsweise Sulfite (SO_3^{2-}) und Thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) entstehen (Moses et al. 1987), die aber wenig stabil sind und rasch weiter umgesetzt werden und aus diesem Grund innerhalb des Gesamtumsatzes vernachlässigbar sind (Wisotzky 1994).

Bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff folgt nun die Oxidation von zweiwertigem Eisen, in deren Verlauf ein Teil der entstandenen Protonen wieder gebunden werden (Gl. 16). Gleichzeitig liefert diese Reaktion dreiwertiges Eisen nach, das zur weiteren Oxidation von Pyrit (Gl. 15) zur Verfügung steht. Die Reaktion von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Sauerstoff erfolgt nur langsam und ist damit die Geschwindigkeit bestimmende Reaktion der gesamten Oxidationskette:

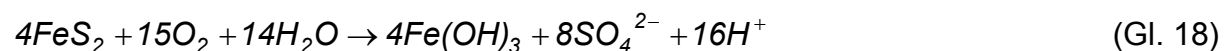


Die Reaktionsgeschwindigkeit der rein chemischen Oxidation von Eisen wird durch die Anwesenheit von Bakterien, die aus der Katalyse der Reaktion einen Energiegewinn erzielen, auf ein Vielfaches erhöht. Vor allem unterhalb von pH-Werten von 3,0 bis 3,5 überwiegt die mikrobielle Oxidation (Steinberg et al. 1999). Als beteiligte Mikroorganismen spielen unter diesen Milieubedingungen chemoautotrophe Bakterien (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) und acidophile Schwefeloxidierer (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus acidophilus*) eine entscheidende Rolle (Schultze et al. 1999).

Die Oxidation von Pyrit läuft nach den Gleichungen 14 bis 16 solange ab, wie noch Pyrit im Kippensubstrat vorhanden, und das Sauerstoffangebot ausreichend ist. Bei Kontakt zur Atmosphäre oder sauerstoffhaltigem Wasser kommt es zur Hydrolyse des oxidierten, dreiwertigen Eisens und zur möglichen Ausfällung von amorphem Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Hierdurch werden erneut Protonen freigesetzt (Schultze et al. 1999, Steinberg et al. 1999):

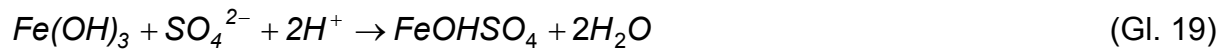


Insgesamt werden durch die Oxidation von Pyrit zu Sulfat und dreiwertigem Eisen mit anschließender Hydroxidbildung vier Mol Protonen je Mol Pyrit freigesetzt:



Zu den mineralogischen Bindungsformen des Sulfats und Eisens in den belüfteten Kippenböden gibt es bisher nur wenige Untersuchungen (z.B. Göttlicher 1999). Zu

den möglichen Mineralphasen des Sulfats zählt die Bildung von Eisen(III)-hydroxosulfaten (Jarosit):



Die Lösung von Jarosit erfolgt nach Gleichung 20:



Jarosit ist eine leichtlösliche amorphe Mineralbindung, die nur in einem engen pH-Bereich (pH 3 - 4) stabil ist (LUA Brandenburg 1995). Die in Gleichung 19 und 20 angegebene Stöchiometrie des Jarosit ist sehr vereinfacht. Die Eisen(III)-hydroxosulfate besitzen eine weitaus kompliziertere Stöchiometrie, die den mineralogischen (phasenanalytischen) und thermodynamischen (anhand von Sättigungsindizes) Nachweis dieser Verbindungen in der Praxis erschweren (LUA Brandenburg 1995).

Alkalisierungsprozesse, zu denen unter anderem die Karbonatverwitterung zählt, können dem hohen Säurepotential aus der Pyritverwitterung und den Folgereaktionen aufgrund der unbedeutenden Menge an Kalziumkarbonat in den tertiären Lausitzer Sedimenten nur wenig entgegenwirken (LUA Brandenburg 1995).

Bei ansteigendem Grundwasserspiegel und durch den Einfluß meteorischer Wässer können auf beschriebene Weise große Mengen an Schwefelsäure in die entstehenden oder bereits existierenden Bergbaurestseen mit dem Grundwasserzstrom nachgeliefert werden. In den heterogen zusammengesetzten Kippen kann es auch zur Abpufferung der entstandenen Schwefelsäure durch Reaktionen zwischen der Säure und Mineralen des durchströmten Untergrunds kommen. Als Beispiele können in diesem Zusammenhang Karbonatlösung, chemische Silikatverwitterung und Lösung von Eisen- und Manganoxiden genannt werden. Der erneute Kontakt des Wassers mit atmosphärischen Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Wasser führt aber über die Reaktion der Hydrolyse (Gl. 17) nach dem Austritt aus der Kippe in den See zu einem erneuten sehr starken Säureschub im Wasser (Schultze et al. 1999, Steinberg et al. 1999). Die Kippen sind also wesentliche Quellen der autochthonen und der allochthonen Tagebaurestseeversauerung (LUA Brandenburg 1995).

Dem hohen Versauerungspotential ist in vielen Seen nur ein sehr geringes oder kein natürliches **Neutralisierungspotential**, z.B. durch Karbonate im Untergrund oder **biologische Neutralisierungsprozesse** (vgl. Abschnitt 2.4), die im See selbst stattfinden, gegenübergestellt. Viele Bergbaurestseen sind im wiederhergestellten Grundwasserfeld Grundwasserblänken, die ohne einen wesentlichen oberirdischen Zu- oder Abfluß vom Grundwasser durchflossen werden (DVWK 1992 in Klapper 1995). Teilweise sind die Seen aber auch über Grabensysteme miteinander verbunden, über das sie entwässern (Peine 1998 und Knoll et al. 1999).

Die auf oben beschriebene Weise entstandenen Tagebaurestseen sind meist sauerstoffgesättigt und weisen hohe Redoxpotentiale (Eh +500 mV bis +800 mV) auf. Außerdem sind neben niedrigen pH-Werten hohe Sulfat- und Eisenkonzentrationen aus der Oxidation großer Mengen von Eisendisulfiden charakteristisch. Die hohen Eisengehalte in den Seen führen sehr häufig zu einer Rotfärbung des Wassers. Weiterhin sind saure Bergbaurestseen durch Schwer-

metallgehalte in einer Größenordnung von mg/l (Schultze et al. 1999) und ein meist geringes Nährstoffangebot in Bezug auf Phosphor und Kohlenstoff (Steinberg et al. 1999) gekennzeichnet. In vielen Seen sind niedrige Primärproduktionsraten zu finden (Krumbeck et al. 1998). Nur wenige Seen, wie zum Beispiel der Senftenberger See, zeigen eine Besiedelung mit Fischarten, die sich dann meistens durch hohe Säure- und Metalltoleranz ausweisen (Steinberg et al. 1999). Die Gewässerchemie bestimmt in Tagebaurestseen als Hauptfaktor die Planktonzusammensetzung, während der trophische Status die Höhe der Phytoplanktonbiomasse steuert (Krumbeck 1998).

2.3 Die untersuchten Bergbaurestseen RL 111 und RL 0622/3

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bergbaurestseen, die Restlöcher 111 (RL 111) und 0622/3 (RL 0622/3), weisen geringe Unterschiede im Hinblick auf ihre Entstehungsgeschichte, ihre Morphologie und ihre hydrogeologische Situation auf:

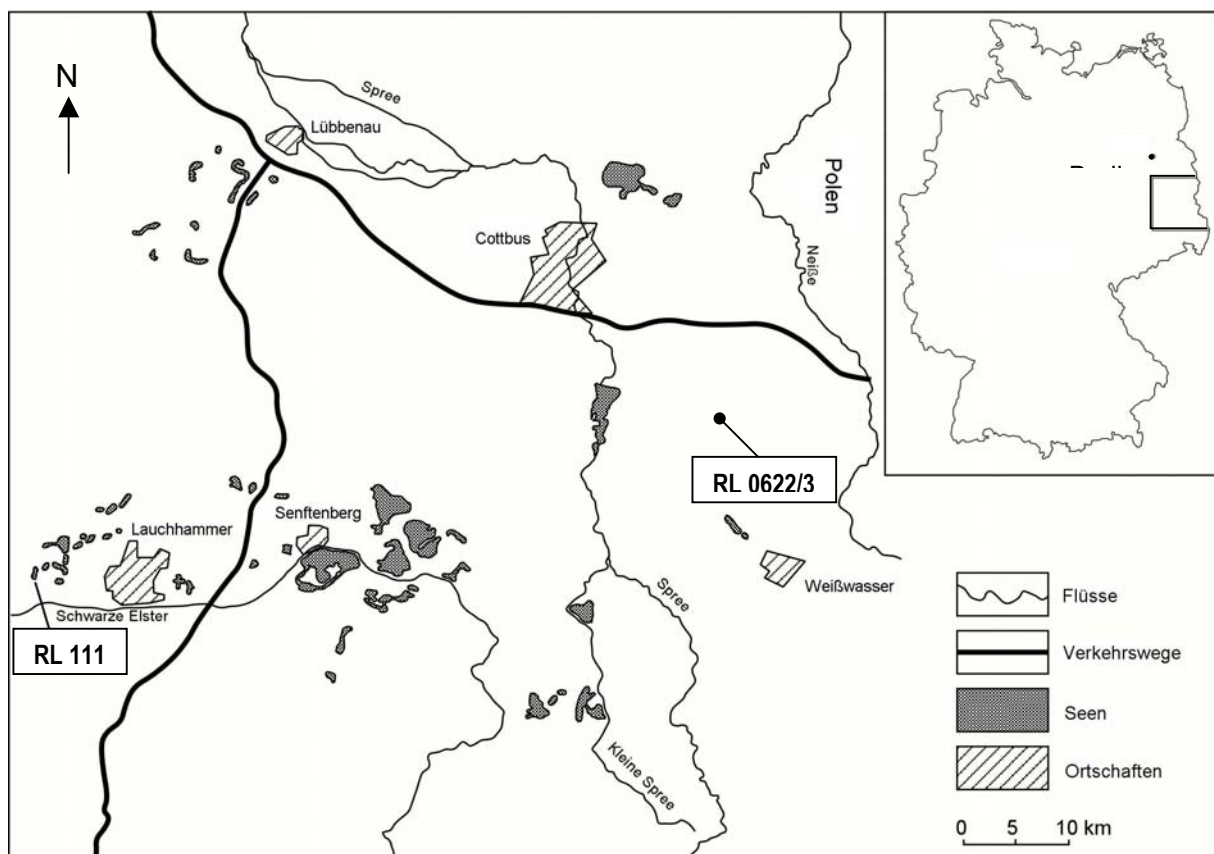


Abb. 2-2: Die Lage der beiden untersuchten Bergbaurestseen (RL 111 und RL 0622/3) in der Lausitz.

RL111

Das RL 111 am Nordrand des ehemaligen Tagebaus Plessa liegt ungefähr 10 km westlich der Stadt Lauchhammer (Abb. 2-2). Es ist Teil des Großschutzgebietes „Lausitzer Becken- und Heidelandschaft (LG Brandenburg 1999).

Im Tagebau Plessa wurde zwischen 1929 und 1956 Braunkohle des 2. Lausitzer Flözhorizont abgebaut. Das südliche bis nordöstliche Ufer des Sees besteht aus geschütteten Kippenbereichen, während im westlichen Uferbereich jungtertiäre und quartäre Schichten anstehen (Der Braunkohlenausschuß 1997). Das RL 111 erstreckt sich in NNE-SSW Richtung mit einer Längsausdehnung von 900 m und einer Breite von durchschnittlich 120 - 140 m (Büttner et al. 1998). Es wird durch flache Einschnürungen an zwei Stellen in ein Nordbecken (NB), ein Mittelbecken (MB) und ein Südbecken (SB) untergliedert (Abb. 2-3).

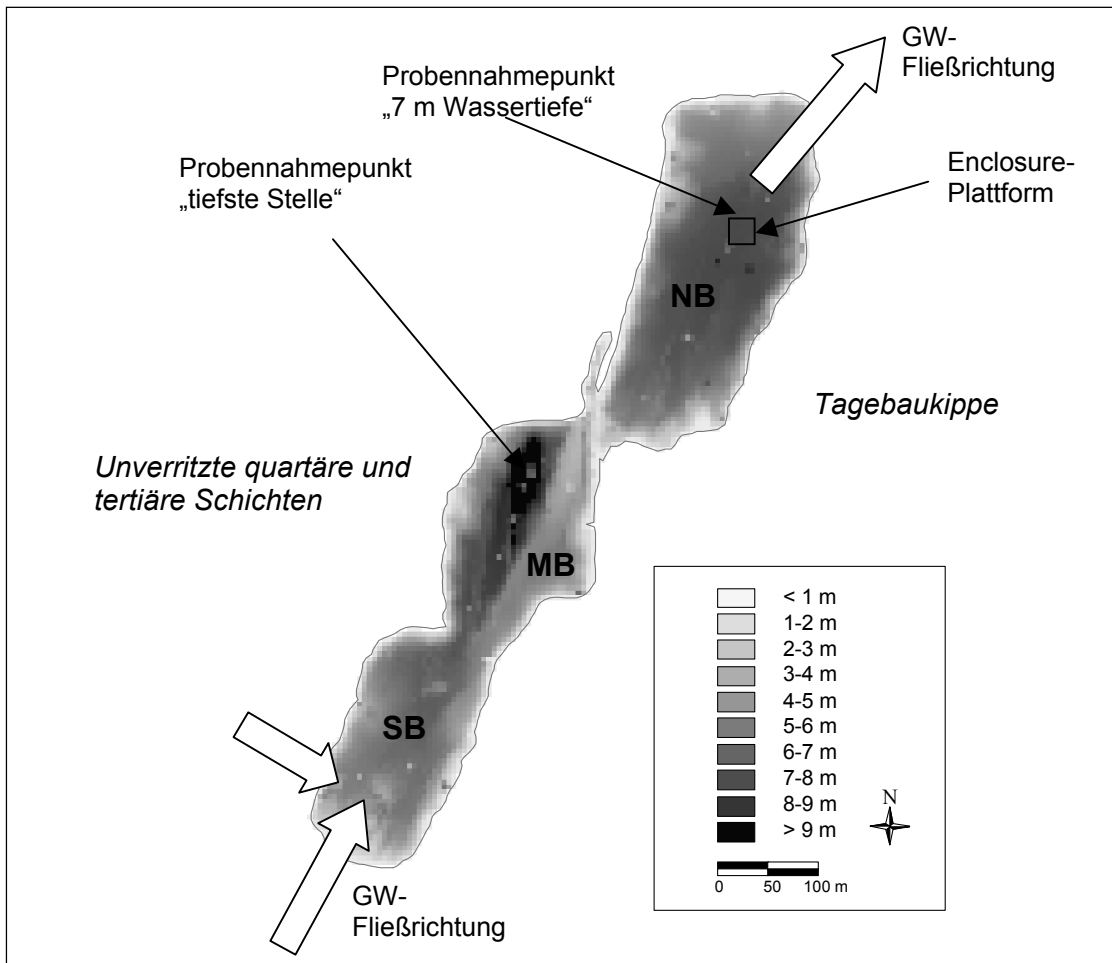


Abb. 2-3: Tiefenkarte des RL 111 auf Basis von DGPS-Messungen (UFZ Leipzig-Halle, Sektion Gewässerforschung Magdeburg). Die Abbildung zeigt die drei Teilbecken (SB = Südbecken, MB = Mittelbecken und NB = Nordbecken), die Probennahmepunkte sowie die von Knöller (2000) angegebene GW-Fließrichtung.

Insgesamt bedeckt das RL 111 eine Fläche von $10,7 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ und schließt ein Wasservolumen von $4,9 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ ein. Die maximale Tiefe von 10,2 m wird im nordwestlichen Teil des Mittelbeckens erreicht. An dieser Stelle weist die Morphologie des Seebodens eine Mulde auf, die jedoch nur maximal 1 % des gesamten Seevolumens (4 % der gesamten Seefläche) beinhaltet. Über dieser Mulde befindet sich der Probennahmepunkt „tiefste Stelle“ (vgl. Abb. 2-3). Die durchschnittliche Tiefe, gemittelt über alle drei Teilbecken, beträgt 4,6 m (Friese et al. 1998). Das Wasser im RL 111 weist durchschnittliche Konzentrationen von 1310 mg/l Sulfat und 156 mg/l

Gesamteisen auf (Friese et al. 1998). Der mittlere pH-Wert liegt bei 2,6. Die hohen Sulfatkonzentrationen und niedrigen pH-Werte resultieren im RL 111 vermutlich aus der Oxidation großer Mengen Pyrits /Markasits seit der Flutung des Sees Ende der 60er Jahre durch Auslaugung der Kippensubstrate durch die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Prozesse.

Über die hydrogeologische Situation im Untersuchungsgebiet ist bekannt, daß der Grundwasseranstieg abgeschlossen ist und sich ein stationärer Zustand eingestellt hat (Der Braunkohlenaussschuß 1997). Knöller (2000) hat die ein- und abströmenden Grundwassermengen anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des See- und Grundwassers bilanziert und eine jährlich zuströmende Wassermenge von 23000 m³ ermittelt, der 15000 m³ im Abstrom gegenüberstehen. Der Grundwasserzustrom in das RL 111 erfolgt überwiegend aus Kippenbereichen im S des Sees und quartären/tertiären Aquiferen im SW des Sees in Richtung NE. Im Norden des RL 111 scheint Seewasser in den umgebenden Aquifer zu infiltrieren (Knöller 2000). Knöller & Strauch (1998) konnten anhand von Isotopenuntersuchungen des gelösten Sulfats an Proben des Kippengrundwassers und des quartären Grundwasserleiters darauf schließen, daß das Seewasser eine Mischung aus Grundwasserzuflüssen beider Quellen darstellt.

RL 0622/3 (Waldsee bei Döbern)

Der zweite untersuchte See liegt ungefähr 30 km südöstlich von Cottbus, in einem Waldgebiet 1 km nordwestlich der Ortschaft Döbern. Die Bundesstraße B115 verläuft im Nordosten ca. 900 m vom Restloch entfernt. Das Gebiet befindet sich geomorphologisch am östlichen Rand des **Niederlausitzer Grenzwalles** und ist Teil des **Muskauer Faltenbogens**.

Der See gehört zum **Altbergbauggebiet** der ehemaligen Grube Conrad und dem daraus entstandenen Restlochkomplex 0622/1-7. Die eigentliche Grube Conrad besteht aus einer Vielzahl von Abbaumulden bzw. -anlagen. Hierzu zählt auch die Anlage Richard, aus der der Restlochkomplex 0622 entstand. Das untersuchte Restloch wird offiziell als **RL 0622/3** geführt. Die Bezeichnung „Waldsee“ bekam es aufgrund seiner Lage innerhalb eines ausgedehnten Waldgebiets. Die ehemaligen Abbaumulden der Grube Conrad zählen heute zum Landschaftsschutzgebiet „Wald- und Restseengebiet von Döbern“, das überwiegend forstwirtschaftlich genutzt wird (LGRB 1995a).

Die **hydrogeologische Situation** des Muskauer Faltenbogens ist aufgrund seines strukturellen Aufbaus sehr komplex. Die gestörte Schichtstruktur beinhaltet ein kompliziert zusammengesetztes Gefüge aus Grundwasserleitern und Grundwasserstauern (Kupetz 1995 in Kupetz 1996).

Aufgrund der leicht abbaubaren Braunkohle begann der Bergbau in diesem Gebiet bereits Mitte des 16. Jahrhunderts (Viete 1964). In der Grube Conrad wurde zwischen 1860 und 1959 Braunkohle des 2. Lausitzer Flözes abgebaut, zunächst im Tagebau, später auch im Tiefbau, auf bis zu 12 Sohlen (LGRB 1995b). Diese regionaltypische Form des Braunkohlenbergbaus kann überall dort stattfinden, wo sich die Braunkohlevorkommen, meist aufgrund glazitektonischer Großdeformation, nahe der Erdoberfläche befinden und nur eine geringmächtige quartäre Überdeckung aufweisen.

Durch den Bergbau wurde das Oberflächenwasserregime stark verändert. Aufgrund der regional typischen Form des Pfeilerbruchbaus entstanden im Tiefbau Abbaukammern, die nach Beendigung der bergbaulichen Aktivität einstürzten und sogenannte Bruchfelder hinterließen. So kam es in der Region sowohl zu großräumigen Absenkungen im Gelände durch den Einsturz einer Vielzahl solcher Kammern, aber auch zu lokalen Einbrüchen einzelner Kammern. Die unter dem Grundwasserspiegel liegenden Brüche ließen neue Wasserflächen entstehen, nachdem der Grundwasserspiegel wieder angestiegen war (LGRB, 1995,a, b).

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte See ist ein solcher Einsturzsee. Er ist durch den Braunkohlenabbau im Südteil der „Richard-Mulde“ entstanden. Zum Teil wird das Restloch auch der „Pflanzgartenmulde“ zugeordnet. Eine eindeutige Zuordnung ist heute nicht mehr möglich (LGRB, mdl. Mitt.). Die Erschließung des Abaufeldes begann 1941 im Südteil des heutigen RL 0622/3, zunächst mit der Kohlegewinnung der oberen Flözpartien im Tagebau. Der Abbau der Braunkohle erfolgte dann auf Tiefbaustrecken bis zur 9. Sohle und wurde im Jahr 1946 eingestellt (LGRB 1995a). Nach Beendigung des Abbaues beschränkten sich die Versatzarbeiten auf oberflächennahe Bereiche, die zum Teil mit Sand versetzt wurden. Die Grubenbaue im Bereich des heutigen Restlochs 0622/3 sind zum Teil zu Bruch gegangen oder geflutet worden (LGRB 1995a, b). Im Norden des heutigen Restlochs keilt das im Untergrund anstehende 2. Lausitzer Flöz an einer „Verdrückung“ aus.

Der entstandene Waldsee erstreckt sich heute über ca. 120 m in Nord-Süd- und 40-50 m in Ost-West- Ausdehnung. Seine Fläche beträgt $0,39 \cdot 10^5 \text{ m}^2$. Die maximale Tiefe des Sees beträgt heute 5,6 m, die durchschnittliche Tiefe beträgt 3 m. Insgesamt beinhaltet er ein Wasservolumen von $1,17 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ (LGRB, 1995a, b). Innerhalb der Wassersäule von RL 0622/3 treten Sulfatkonzentrationen von 300 – 400 mg/l und Eisenkonzentrationen bis 300 mg/l auf.

Die Böschungen sind im Uferbereich alle bewachsen. Gekippte Bereiche wurden nicht festgestellt. Aufgrund von Messungen der Wasserspiegelhöhen in den Jahren 1988 bis 1994 ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein weiterer Grundwasseranstieg, abgesehen von jahreszeitlichen Schwankungen, zu erwarten (LGRB 1995a). Das RL 0622/3 besitzt im Norden eine Grabenverbindung zum RL 0622/6 mit nordwestlicher Fließrichtung. Die Restlöcher westlich von Döbern gehören zum Einzugsgebiet der Spree (LGRB 1995a).

2.4. Möglichkeiten zur Neutralisierung saurer Bergbaurestseen

Eine nachhaltige und anhaltende Neutralisation des Wassers saurer Bergbaurestseen kann in der Regel nur durch eine Kombination verschiedener Methoden erreicht werden. Dabei muss die gesamte hydrologische und chemische Situation des Sees und seines Einzugsgebietes berücksichtigt werden. Das schließt auch die Berücksichtigung der aus den umgebenden Kippen nachgelieferten Azidität mit ein. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen existierenden Methoden und Ansätze zur Versauerungsbekämpfung an Tagebaurestseen gibt Tabelle 2-1 (Schultze et al. 1999).

Tab. 2-1: Übersicht über die Möglichkeiten der Versauerungsbekämpfung an Tagebaurestseen (aus Schultze et al. 1999)

Mechanismus	Maßnahmen
<ul style="list-style-type: none"> HEMMUNG DER PYRITOXIDATION 	
Sauerstofflimitierung makroskopischen Maßstab	im <ul style="list-style-type: none"> Kurze Exposition pyrithaltiger Materialien zur Atmosphäre Schneller Grundwasseranstieg Zufuhr sauerstoffzehrender Stoffe
Sauerstofflimitierung mikroskopischen Maßstab	im <ul style="list-style-type: none"> Mikroenkapselung der Pyritteilchen in Eisenphosphat- bzw. Eisenoxidkrusten durch Behandlung pyrithaltiger Materialien mit speziellen Chemikalien
Aufrechterhaltung eines neutralen bis alkalischen Milieus	<ul style="list-style-type: none"> Anreicherung der Kippen mit Alkalinität liefernden Stoffen wie Kalk oder Asche
Hemmung mikrobieller Prozesse	<ul style="list-style-type: none"> Ausbringung bakterizid wirkender Detergentien auf die pyrithaltigen Materialien
<ul style="list-style-type: none"> VERHINDERUNG DES SÄUREEINTRAGES IN DEN SEE 	
Erzeugung eines möglichst kleinen oder vom See weg gerichteten Gefälles der Grundwasseroberfläche	<ul style="list-style-type: none"> Schnelle Füllung des Restloches vor Auffüllung des Grundwasserraumes durch Wasser aus Flüssen oder aktiven Tagebauen Hoher Wasserstand im See durch entsprechende Regelung des oberirdischen Zu- und Abflusses Minimierung der Grundwasserneubildung im Azidität - liefernden Teil des unterirdischen Einzugsgebiets
<ul style="list-style-type: none"> NEUTRALISIERUNG SAURER SEEN 	
Alkalisierung des aciditätsbeladenen Wassers auf dem Weg zum See	<ul style="list-style-type: none"> Anreicherung von Kippen und Sickerwasser mit Alkalinität durch Einbringung von Kalk, Asche oder ähnlichem in die pyrithaltigen und abdeckenden Schichten
Verdünnung und Verdrängung des sauren Wassers	<ul style="list-style-type: none"> Einleitung von neutralem Wasser aus Flüssen oder aktiven Tagebauen
Neutralisation auf chemischem Wege	<ul style="list-style-type: none"> Einleitung von pufferndem Wasser aus Flüssen oder aktiven Tagebauen Ausbringung von Neutralisationsmitteln
Neutralisation durch seeinterne Alkalinität produzierende biologische Prozesse	<ul style="list-style-type: none"> Gezielte Eutrophierung durch Seedüngung Gezielte Einbringung organischer Stoffe

Vor der Sanierung saurer Bergbaurestseen sollte nach Möglichkeit zunächst festgestellt werden, an welcher Stelle die Versauerung des Wassers verhindert werden kann. Hierzu muss die Frage beantwortet werden, ob die Verhinderung der Pyritoxidation im Kippenkörper möglich ist, ob ein bereits versauerter See neutralisiert werden soll, oder ob ein Konzept gefunden werden muss, daß beide Ansätze kombiniert. Im Lausitzer Braunkohlenrevier existieren bereits etliche saure Bergbaurestseen, die durch die entsprechenden Maßnahmen saniert werden sollen. Ergänzend muss natürlich auch der Nachschub saurer Wässer aus den Kippenbereichen minimiert werden, bzw. der See muss in die Lage versetzt werden, diesen Säureeintrag intern abzupuffern. Auf der anderen Seite werden auch in Zukunft durch den noch aktiven Tagebau Restlöcher entstehen, für deren Flutung Konzepte ausgearbeitet werden müssen, mit denen einer Versauerung und den damit verbundenen Problemen vorgebeugt werden kann.

An erster Stelle der verschiedenen Möglichkeiten, einer Versauerung durch Pyritoxidation entgegenzuwirken, steht die möglichst kurze Exposition der pyrithaltigen Gesteine zur Atmosphäre. Dies bedingt überwiegend bergbautechnische Maßnahmen bereits während der Abbautätigkeit, die den Kontakt des schwefelreichen Abraums mit Wasser und Luftsauerstoff weitestgehend verhindern sollen. Zu diesen prophylaktischen Maßnahmen gehören unter anderem die Minimierung der Entwässerungsfläche und ein schneller Grundwasserwiederanstieg in den Tagebaugebieten (Klapper et al. 1998). Eine schnelle Auffüllung des Wasserdefizits ist auch für die Wiederherstellung stabiler Grund- und Oberflächenabflüsse zwingend notwendig. Um gleichzeitig auch günstige Bedingungen für eine positive Beeinflussung der Wasserbeschaffenheit in den entstehenden Tagebaurestseen zu schaffen, beinhalten die **regionalen Sanierungsstrategien** die Flutung mit Oberflächenwasser, unter optimaler Ausnutzung regionaler Wasserressourcen und Überleitung von Flußwasser (Landesumweltamt Brandenburg 1995).

Evangelou (1998) gibt einen Überblick über verschiedene Methoden, die bereits bei der Bildung saurer Wässer durch die Oxidation von Pyrit im sulfidreichen Abraum ansetzen. Die hier beschriebenen **Präventionstechnologien** basieren beispielsweise auf der Verkapselung der Pyritoberflächen im Sediment, die eine anschließende chemische Interaktion mit vorhandenen Oxidationsmitteln (Sauerstoff oder gelöstes dreiwertiges Eisen) bzw. die Besiedlung mit oxidierenden Mikroorganismen verhindern soll. Durch eine Anreicherung des Materials der Kippen mit Kalk, Dolomit oder Aschen kann der Versauerung ebenfalls entgegengewirkt und ein neutrales Milieu innerhalb des Kippenkörpers stabilisiert werden (Schultze et al. 1999).

Die Methoden, die zur **Behandlung** der bereits sauren Bergbaurestseen dienen, schließen die Zugabe alkalisch wirkender Stoffe oder die Pufferung des sauren Wassers über die Verdünnung oder Verdrängung durch neutrale Flußwässer ein. Eine Behandlung saurer Bergbaurestseen allein durch chemische Neutralisation über die Kalkung scheint keine geeignete Maßnahme zu sein. Evangelou (1998) weist darauf hin, daß es sich dabei zwar um eine kostengünstige aber wenig effektive Methode handelt, da sich der zugegebene Kalk im sauerstoffreichen, eisenhaltigen Seewasser leicht mit einer Eisenhydroxidschicht überzieht, die eine weitere Neutralisierung verhindert. Klapper (1995) weist darauf hin, daß die Gewässerversauerung in den Lausitzer Bergbaurestseen mit pH-Werten zwischen 2 und 3 neue Dimensionen aufweist, und daß diese Seen nicht mit den durch saure Niederschläge versauerten schwedischen Seen, die durch Kalkungen saniert werden konnten (Klapper 1995), vergleichbar sind.

Die Entwicklung von Technologien, die eine **seeinterne Neutralisierung** zum Ziel haben, bekam innerhalb der komplexen Problematik der Sanierung saurer Bergbaurestseen in der Vergangenheit immer mehr Bedeutung, da sie die Sanierung bereits existierender Seen ermöglicht. Das Ziel hierbei ist es, die Prozesse, die zur Versauerung der Seen führten umzukehren. Das Ergebnis soll die dauerhafte Festlegung des Schwefels und Eisens in den Seesedimenten sein.

Die **gezielte Eutrophierung** durch die Zufuhr von Nährstoffen in verschiedenster Form in den See soll die autochthone Bioproduktion im Gewässer, die in den stark versauerten Seen in der Regel sehr gering ist (Gyure et al. 1987, Kapfer et al. 1997, Liepelt 1997), erhöhen. Die Bildung von organischer Biomasse beinhaltet unter be-

stimmten Bedingungen bereits ein erhebliches Neutralisationspotential; sowohl die Nitratassimilation als auch die Phosphoraufnahme in Biomasse kann in einer erheblichen Entsäuerung resultieren (Steinberg et al. 1999). Die assimilatorische Reduktion von Sulfat (vgl. Abschnitt 2.4.2.1) ist in der Regel jedoch gegenüber der assimilatorischen Nitratreduktion quantitativ zu vernachlässigen (Steinberg et al. 1999). Die Eutrophierung von extrem sauren Seen ist als „Initialzündung“ für entsauernde Prozesse anzusehen, quasi als „Hilfe zur Selbsthilfe“ (Steinberg et al. 1999). Sehr viele der sauren Bergbaurestseen in der Lausitz sind extrem nährstoffarm. Es herrscht häufig ein Phosphormangel (Nixdorf et al. 1998), da Phosphor zum Teil mit den im See gebildeten Eisen-Oxid-Hydroxiden ausfällt. Stickstoff liegt in der Regel in Form von Ammonium in den Seen vor, da die Nitrifikation unter den herrschenden sauren Bedingungen stark gehemmt ist. Auch organischer Kohlenstoff ist in gelöster oder partikulärer Form nur in minimalen Konzentrationen vorhanden (Steinberg et al. 1999). Gelöster organischer Kohlenstoff wird außerdem leicht in Anwesenheit von dreiwertigem Eisen photochemisch zu CO₂ oxidiert und steht damit als organische Kohlenstoffquelle nicht mehr zur Verfügung (Herzprung et al. 1998). Eine mikrobielle Oxidation von organischem Kohlenstoff zu biologisch verfügbarem CO₂ erfolgt in vielen Seen kaum; ein erheblicher Teil des gelösten CO₂ entweicht aufgrund der meist niedrigen pH-Werte außerdem sehr schnell aus der Wassersäule und steht demzufolge nicht mehr für die Assimilation zur Verfügung (Nixdorf et al. 1998, Steinberg et al. 1999). Der Kreislauf zwischen Photosynthese und Mineralisation von organischem Material funktioniert meist nur im Litoralbereich der Seen oder wird nur von wenigen, sehr toleranten und der extremen Situation angepassten Primärproduzenten durchgeführt. Eine gezielte Eutrophierung soll dazu beitragen, die Seen in ein Ökosystem im biologischen Gleichgewicht, in dem die Neubildung organischer Substanz und Mineralisation ausgewogen sind, zu überführen (Steinberg et al. 1999).

Alkalinität kann in der Wassersäule der Seen außer durch die assimilatorische Reduktion von Sulfat ebenfalls aus der Aufnahme von Sulfat in die Biomasse und Bildung von Ester-Sulfat-Verbindungen resultieren, ohne daß das Sulfat dabei reduziert wird (Cook & Kelly 1992, vgl. Abschnitt 2.4.2). Eine nennenswerte Alkalinitätssteigerung durch Ester-Sulfat-Bildung wird in den untersuchten Bergbaurestseen jedoch aufgrund der geringen Biomasseproduktion (s.o.) nicht erfolgen.

Die eigentlichen Umkehrreaktionen zu den Prozessen, die zur Versauerung des Wassers in den Bergbaurestseen geführt haben, sind die **Reduktion von Eisen** und die **bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion**. Werden die Produkte beider Prozesse anschließend in Form reduzierter Schwefelverbindung wie Pyrit im Sediment wieder festgelegt, resultiert hieraus unter bestimmten Bedingungen ein sehr hohes Neutralisierungspotential, das zur Sanierung bereits existierender saurer Bergbaurestseen genutzt werden kann (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Ein grundlegendes Problem, das bei der Behandlung bereits existierender Seen berücksichtigt werden muss, sind die potentiellen Zutritte stark sulfat-, eisen und säurebelasteter Kippenwässer in die Seen (vgl. Abschnitt 2.2 und Gleichungen 14-18). Hydrologische Untersuchungen, mit denen die zu- und abströmenden Wassermengen bilanziert werden können, sind demnach eine wichtige Voraussetzung. Die weiteren Bedingungen, die zu einer erfolgreichen Neutralisierung durch die bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion führen, werden im Folgenden näher erläutert.

2.4.1. Die wichtigsten Redoxprozesse in Bergbaurestseen

Generell finden in Seen wie auch in anderen aquatischen Systemen eine Abfolge von mikrobiell katalysierten, exergonischen Redoxprozessen statt (Abb. 2-4). Chemotrophe und heterotrophe Bakterien katalysieren die Reduktion eines Substrates unter Oxidation organischer Substanz, und nutzen einen Teil der bei diesem Prozeß frei werdenden Reaktionsenthalpie für den eigenen Stoffwechsel (Sigg & Stumm 1996). In natürlichen Systemen wird dabei immer die Bakteriengruppe dominieren, die in der Lage ist, das verfügbare Substrat mit einer möglichst hohen Energieausbeute zu metabolisieren. Anhand von thermodynamischen Daten können die Redoxpotentialbereiche, in denen die verschiedenen Oxidations- und Reduktionsprozesse möglich sind, berechnet werden. Dementsprechend wird das ökologische Milieu und damit die Aktivität einer Bakteriengruppe über das Redoxpotential definiert (Sigg & Stumm 1996). Aufgrund dieser Selektion bildet sich eine Sequenz von Redoxprozessen aus, die zum Beispiel in eutrophen Seen an eine deutliche Redoxzonierung innerhalb der Wassersäule gekoppelt sein kann.

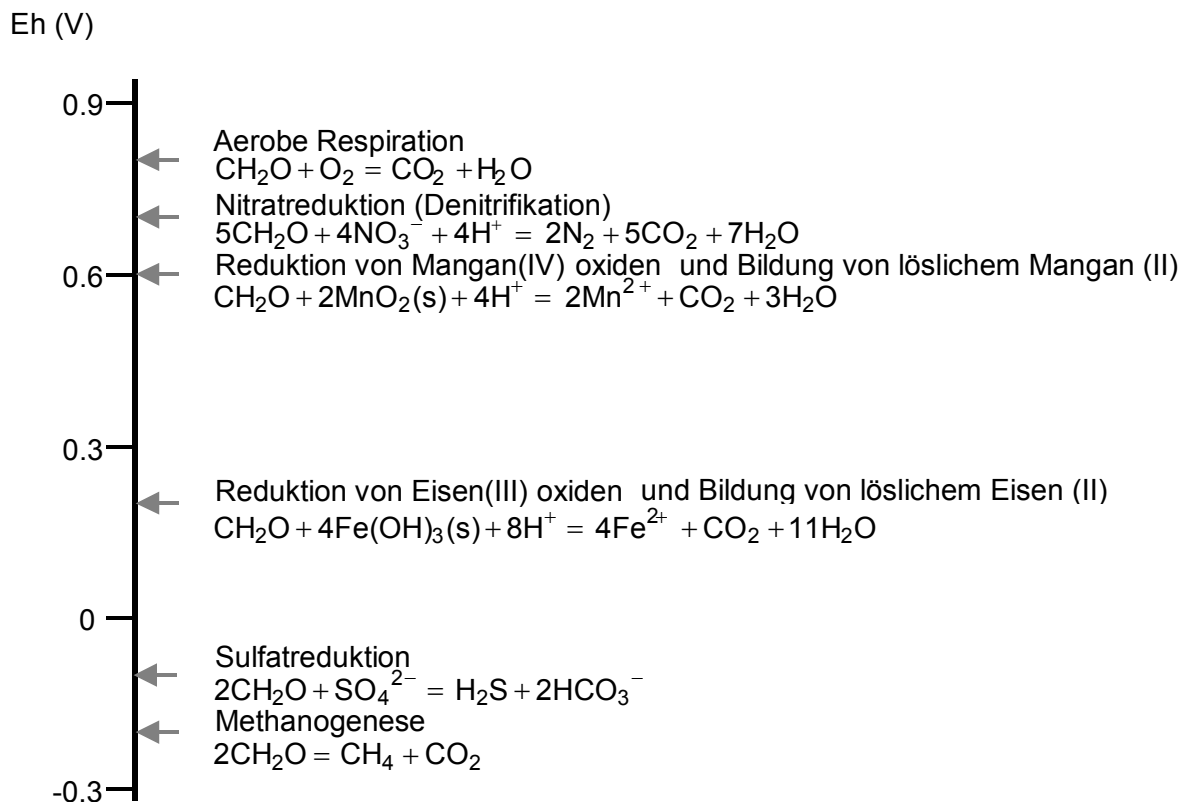


Abb. 2-4: Die prinzipiell mögliche Redoxsequenz unter Oxidation organischer Substanz (CH_2O), angegeben für neutrale pH-Bedingungen und ihre Redoxpotentialbereiche (V); modifiziert nach (Clark & Fritz 1997).

Während der Stagnationsperiode eines natürlichen Sees können diese Redoxprozesse dort stattfinden, wo organisches Material, beispielsweise in Form von Plankton, zur Verfügung steht. Bei der Oxidation der Biomasse werden nacheinander die verschiedenen vorhandenen Oxidantien verbraucht. Die in Abb. 2-4 aufgeführten

Redoxsequenzen können sich bei pH =7 (unter Standardbedingungen) und unter der Annahme von CH₂O als vereinfachte organische Modellsubstanz ausbilden.

Die mögliche Energieausbeute für die beteiligten Bakterien nimmt von der aeroben Respiration zur Methanogenese ab. Das bedeutet, daß beispielsweise die Reduktion von Sulfat meist erst stattfindet, wenn energetisch günstigere Oxidationsmittel wie Sauerstoff, Nitrat, dreiwertiges Eisen oder vierwertiges Mangan bereits verbraucht sind und nicht mehr zur Verfügung stehen. Durch die Sauerstoffzehrung bildet sich in den meisten Seen ein anaerobes Hypolimnion (vgl. Abschnitt 2.4.4) aus, wo dann, insbesondere an der Wasser-Sediment-Grenzschicht die mikrobiell katalysierten **anaeroben Abbauprozesse** stattfinden (Sigg & Stumm 1996).

2.4.1.1. Biologische Alkalinitätssteigerung

Alkalinität wird allgemein definiert als (Sigg & Stumm 1996):

$$[\text{Alkalinität}] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Gl. 21})$$

und alternativ bei Berücksichtigung der Ladungsbilanz einer wäßrigen Lösung als (Wendt-Potthoff & Neu 1998):

$$[\text{Alkalinität}] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] \\ - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - 3[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{org}^-] \quad (\text{Gl. 22})$$

Werden Protonen aus einem System entfernt, resultiert eine Alkalinitätssteigerung (Gl. 21). Jede Zunahme der Konzentration eines basisch reagierenden Kations (beispielsweise [Na⁺], [K⁺] oder [Ca²⁺]) erhöht ebenfalls die Alkalinität (Gl. 22). Gleichzeitig resultiert aus der Zugabe von Anionen einer starken Säure (SO₄²⁻ oder NO₃⁻) ein Aciditätsgewinn und folglich aus deren Abnahme wiederum eine Alkalinitätssteigerung. Sowohl die Nitrat- als auch die Sulfatreduktion sind demnach mit einem deutlichen Alkalinitätsgewinn verbunden.

Nitrat ist in den meisten Bergbaurestseen des Untersuchungsgebietes zumeist nur in äußerst geringen Konzentrationen von wenigen Milligramm pro Liter vorhanden, weshalb die Nitratreduktion in diesen Seen zu keiner nennenswerten Erhöhung der Alkalinität führen wird (Steinberg et al. 1999). Die Konzentrationen an alternativen Elektronenakzeptoren neben dem Nitrat (z.B. Sauerstoff, Mangan) ist auch in der Wasserphase des im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten RL 111 im Vergleich zum Eisen und Schwefel in der Wasser- und Sedimentfestphase vernachlässigbar gering (vgl. Tab. 3-6, Büttner et al. 1998).

Eisen ist in der Wassersäule der sauren Bergbaurestseen, aber auch in den Sedimenten in hohen Konzentrationen zu finden. Friese et al. (1998) ermittelten Konzentrationen von durchschnittlich 156 mg/l Gesamteisen in der Wassersäule und Gehalte des sedimentären Gesamteisens zwischen 20 und 80 mg/g. Dreiwertiges Eisen liegt in den untersuchten Bergbaurestseen häufig in Form schwer löslicher Fe(III)-Oxihydroxidverbindungen vor und ist demnach relativ immobil. Im Verlauf der dissimilatorischen Eisenreduktion dient dieses dreiwertige Eisen als Elektronenakzeptor bei der gleichzeitigen anaeroben Respiration organischer Substanz (Roden & Lovley 1993, vgl. Abb. 2-4). Die schwerlöslichen Oxihydroxide werden in lösliches zweiwertiges Eisen überführt. Dieses verbleibt, in Abhängigkeit von den vorhandenen Reaktionspartnern und den Milieubedingungen, entweder gelöst im Porenwasser oder

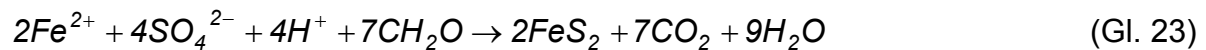
in der Wassersäule oder es kommt im Sediment zur Bildung Eisen(II)-reicher Tonminerale (z.B. Illit), Oxide (z.B. Magnetit, Ilmenit), oder Sulfide (z.B. Monosulfide, Pyrit). Im Verlauf der Reduktion von dreiwertigem Eisen werden Protonen verbraucht und es resultiert ein Alkalinitätsgewinn. Die dissimilatorische Eisenreduktion wird sowohl von fakultativ anaeroben Organismen der Gruppe *Schewanella* als auch obligat anaeroben¹ Organismen der Gruppe *Geobacter* (Nealson 1997) ausgeführt. Auch einige schwefelreduzierende Bakterien sind gleichsam in der Lage, Eisen zu reduzieren (Herlihy & Mills 1989, Coates et al. 1995). Bakterien, die dreiwertiges Eisen reduzieren können, sind häufig heterotroph acidophil und konnten sogar aus stark sauren Milieus, den sogenannten „acid streamers“ isoliert werden (Johnson et al. 1993). Untersuchungen von Hard & Babel (1995) sowie Johnson & McGinness (1991) an den aus „acid streamers“ isolierten Bakterien zeigten, daß sie zur Eisenreduktion sowohl unter mikroaerophilen, als auch anoxischen Bedingungen fähig sind. Die dissimilatorische Eisenreduktion kann also sowohl unter sauren Bedingungen, als auch in Gegenwart von Sauerstoff stattfinden. Durch fortschreitende Eisenreduktion und damit verbundener Neutralisation wird so der pH-Wert im Sediment erhöht bei paralleler fortschreitender Sauerstoffzehrung bis hin zur Ausbildung anoxischer Milieubedingungen. Gleichzeitig werden auf diese Weise Bedingungen geschaffen, die für den Prozeß der bakteriellen Sulfatreduktion Voraussetzung sind (Schultze et al. 1999). Die Eisen(III)-Reduktion findet aber auch abiologisch statt und ist beispielsweise durch Reaktion mit Sulfid (Peiffer 1994, Stumm & Morgan 1996, Peine 1998) oder durch photochemische Reduktion von kolloidalem Eisen (III) unter Beteiligung organischer Verbindungen möglich (Sigg & Stumm 1996).

Der Alkalinitätsgewinn durch die dissimilatorische Eisenreduktion ist nur dann dauerhaft, solange das entstandene zweiwertige Eisen nicht chemisch oder biologisch katalysiert rückoxidiert wird.

Zu den wichtigsten biologisch katalysierten Prozessen, die zu einer **seeinternen Alkalinitätssteigerung** führen können, gehört die bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion, der in der Regel die dissimilatorische Eisenreduktion vorangeht. Ein hohes Neutralisierungspotential kann über die Reduktion von Sulfat, das in Konzentrationen von beinahe 2000 mg/l in den untersuchten Seen zu finden ist, erzielt werden. Die Verfügbarkeit des Eduktes Sulfat ist also nahezu unbegrenzt (vgl. auch Friese et al. 1998, Wendt-Potthoff & Neu 1998, Schultze et al. 1999, Steinberg et al. 1999). Sulfat wird von Bakterien als Elektronenakzeptor genutzt und zu Schwefelwasserstoff reduziert bei gleichzeitiger Oxidation von organischen Substanzen oder Wasserstoff (Pfennig et al. 1981). Im Gegensatz zur assimilatorischen Sulfatreduktion wird der entstandene Schwefelwasserstoff nicht zum Einbau in zelleigene, schwefelhaltige organische Moleküle oder zur Biosynthese von Aminosäuren genutzt, sondern nach außen abgegeben (u.a. Postgate 1959, Gottschalk 1979, Cook & Kelly 1992). Der freigesetzte Schwefelwasserstoff ist sehr reaktiv und unter anoxischen Bedingungen kann über die Reaktion mit zweiwertigem Eisen oder anderen reduzierten Metallionen die Ausfällung von schwer löslichen Sulfiden im Sediment erfolgen. Bei fortschreitender Diagenese entsteht aus den Eisenmonosulfiden Pyrit (FeS_2), der unter anhaltend anoxischen Bedingungen

¹ Fakultativ anaerobe Bakterien sind in der Lage, den vorhandenen Sauerstoff zu nutzen und gleichfalls, wenn dieser aufgebraucht wurde, Fermentation, d.h. die Nutzung organischer Verbindungen als Elektronenakzeptor, zu betreiben. Mikroorganismen, die allein in Abwesenheit von Sauerstoff wachsen, nennt man obligat Anaerobe (Chapelle 1993).

langfristig im Sediment fixiert wird. Gleichung 23 zeigt die generalisierte Gesamtreaktion, die letztendlich zur Bildung von Pyrit führt.



Aus der Gesamtreaktion wird deutlich, daß aus der Reduktion von Sulfat bei vorausgegangener Eisenreduktion und anschließender Pyritbildung durch den Verbrauch von Protonen ein **Alkalinitätsgewinn** resultiert.

Voraussetzung für die bakterielle Sulfatreduktion ist nach Gleichung 23 die Verfügbarkeit von organischem, für die beteiligten Mikroorganismen metabolisierbarem Kohlenstoff. Da die Produktion von Biomasse in den Lausitzer Seen jedoch sehr gering ist (Kapfer et al. 1997), scheint die Verfügbarkeit von organischer Substanz der limitierende Faktor für die mikrobiell katalysierten, seeinternen Neutralisationsprozesse und hier insbesondere für die bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion zu sein (Friese et al. 1998, Schultze et al. 1999, Steinberg et al. 1999).

Erst durch die permanente Fixierung der gebildeten Sulfide und gleichzeitige Inhibierung der Rückoxidation derselben, kann ein nachhaltiger Alkalinitätsgewinn in sauren Bergbaurestseen erreicht werden. Die Rückoxidation von Sulfid und auch zweiwertigem Eisen ist mit dem Verlust der gebildeten Alkalinität verbunden, da bei beiden Oxidationsprozessen erneut Acidität gebildet würde (vgl. Gleichungen 14 – 18). Daß aber der nachhaltige Alkalinitätsgewinn über den Prozeß der bakteriellen Sulfatreduktion und anschließender Sulfid-Fixierung letztendlich zu einer effektiven Neutralisation saurer Bergbaurestseen führen kann, zeigten unter anderem Cook et al. (1986) und Schindler et al. (1986).

Die **Pyritbildung** ist ein sehr komplexer Vorgang ist, dessen kinetische Pfade noch nicht vollständig bekannt sind. Wilkin & Barnes (1996) geben eine gute Übersicht über verschiedene Möglichkeiten und Mechanismen der Pyritbildung, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Damit für die Sulfidfixierung zweiwertiges Eisen in ausreichender Menge zur Verfügung steht, muss die Sulfatreduktion an eine parallele Reduktion von Eisen gekoppelt sein. Das zweiwertige Eisen kann in sauren Seen zum einen aus der **photochemischen Reduktion** von kolloidalem dreiwertigem Eisen gebildet werden. Organische Liganden, welche an die Fe(III)(hydr)oxid - Kolloide adsorbiert sind, unterstützen den photochemischen Redox-Prozeß (Sigg & Stumm 1996). Während die photochemische Reduktion in den Bereichen des Sees stattfindet, die noch vom UV-Licht erreicht werden, findet die **mikrobiell katalysierte Eisenreduktion** im Hypolimnion (vgl. Abschnitt 2.4.4) bzw. in den Sedimenten saurer Bergbaurestseen statt (Herzprung et al. 1998). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Seen konnte die Reduktion von dreiwertigem Eisen in der anoxischen Zone über dem Sediment (RL 111; Herzprung et al. 1998) bzw. im anoxischen Hypolimnion (RL 0622/3; Packroff, mdl. Mitt.; Schimmele 1999) nachgewiesen werden.

Über die Stimulierung der Reduktion von Eisen und Sulfat kann folglich ein nachhaltiger Neutralisierungseffekt in den Seen erzielt werden. Obwohl beide Prozesse bei der Sanierung von sauren Bergbaurestseen eine ähnlich große Rolle spielen, liegt der Schwerpunkt im Rahmen dieser Arbeit auf der Untersuchung des Prozesses der bakteriellen dissimilatorischen Sulfatreduktion. Isotopenuntersuchungen an den beteiligten Schwefelverbindungen (gelöstes anorganisches Sulfat als Edukt, sowie

H₂S, sedimentäre Schwefelverbindungen als Produkte) bieten ein geeignetes und methodisch verfügbares Werkzeug, um den Prozeß der bakteriellen Sulfatreduktion genau studieren zu können. Methoden zur Analyse der Isotopenzusammensetzung verschiedener Eisenspezies, die genauere Einblicke in die mikrobiell katalysierte Eisenreduktion liefern könnten, sind dagegen bisher als problematisch einzustufen. Intensive Untersuchungen zur Bedeutung der Eisenreduktion bei der Neutralisation saurer Bergbaurestseen auf Basis chemischer Analysen wurden an den bearbeiteten Seen von Herzprung et al. (1998), und für die durchgeführten Versuche in einer parallelen Dissertation von Frömmichen (2001) durchgeführt.

2.4.2. Der Schwefelkreislauf – Prozesse und damit verknüpfte Isotopenfraktionierungen

Schwefel kann in der Natur in unterschiedlichen Oxidationsstufen zwischen +6 (gelöstes anorganisches Sulfat) und -2 (Schwefelwasserstoff, Sulfid) in einer Vielzahl anorganischer als auch organischer Bindungsformen auftreten. Der Schwefel eintrag in einen See erfolgt im allgemeinen über die atmosphärische Deposition in Form von SO₂ und SO₄²⁻, über terrestrische Zuflüsse des oberirdischen Abflusses, über das infiltrierende Grundwasser sowie über Interaktion von Seewasser und Seesediment (Cook & Kelly 1992). Der Schwefelkreislauf umfaßt eine Vielzahl von Reaktionen und daraus resultierenden Schwefelverbindungen. Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über Schwefelformen und deren Umsetzungsprozesse sowie über die auftretenden Isotopenfraktionierungen insbesondere innerhalb der biologisch gesteuerten Schwefelumsetzungen in Seen geben.

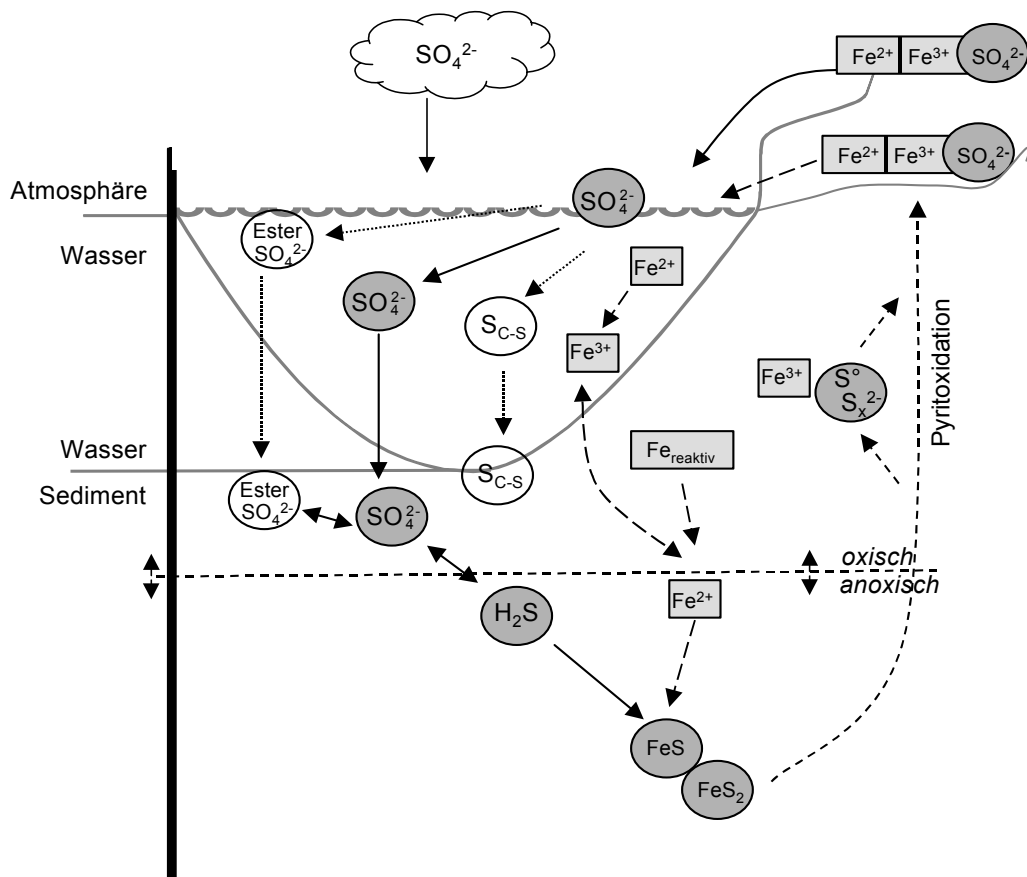


Abb. 2-5: Die möglichen Teilreaktionen des Schwefelkreislauf in Bergbaurestseen (modifiziert nach Cook & Kelly 1992).

Die in Bergbaurestseen überwiegend auftretende anorganische Verbindung des Schwefels ist das gelöste anorganische Sulfat. In dieser Form kann Schwefel beispielsweise durch Plankton (Zoo- Phyto- und Bakterioplankton) aufgenommen und in **Ester-Sulfat-Verbindungen** (C-OSO₃) konvertiert werden (Abb. 2-5; Schiff & Hodson 1973, David & Mitchell 1985). Die Bildung von Ester-Sulfat-Verbindungen findet außerdem in den Sedimenten statt, wo über die Hydrolyse bzw. Mineralisation ein Teil der organischen Ester-Sulfat-Verbindungen wieder in anorganisches Sulfat überführt wird (Cook & Kelly 1992).

Stark an ³⁴S abgereicherte $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in organischen Sulfaten entstehen, wenn isotopisch leichte Sulfide und/oder Polysulfide, die im Verlauf der bakteriellen dissimilatorischen Sulfatreduktion entstanden sind, mit organischem Material reagieren (Canfield et al. 1998).

2.4.2.1. Die assimilatorische Sulfatreduktion

Die Transformation von anorganischem Seewassersulfat in organische Schwefelverbindungen geschieht außerdem über die assimilatorische Sulfatreduktion, in deren Verlauf Sulfat zu Sulfid reduziert und zur Biosynthese schwefelhaltiger Zellkomponenten (kohlenstoffgebundener Schwefel C-S; z.B. Aminosäuren Cystein R-C-S-CH₃ und Methionin R-C-SH) genutzt wird (Abb. 2-5). Die assimilatorische Sulfatreduktion ist eng mit Faktoren wie Populationsgröße der Organismen und Zellwachstum verknüpft, welche die Menge an assimiliertem Schwefel bestimmen (Cook & Kelly 1992). Assimilatorische Organismen produzieren nur sehr selten signifikante Mengen an freiem Schwefelwasserstoff über die Reduktion von Sulfat (Thode 1991). Da die Organismenquantität sowie auch die Diversität in den sauren Wässern der untersuchten Seen doch sehr gering ist, spielt die assimilatorische Sulfatreduktion hier vermutlich kaum eine Rolle.

Die assimilatorische Sulfatreduktion findet sowohl in der Wassersäule als auch in den Sedimenten statt und ist nicht an ausschließlich anaerobe Bedingungen gebunden (Abb. 2-5; Cook & Kelly 1992, Chapelle 1993). Die assimilatorische Reduktion von Sulfat zu Sulfid durch pflanzliche und tierische Organismen ist in aquatischen Systemen mit einer geringen Isotopenfraktionierung verknüpft (Cook & Kelly 1992). Der gebildete organisch gebundene Schwefel ist gegenüber dem Ausgangssulfat um bis zu 4,4 ‰ an ³²S angereichert ($\epsilon = -0,5$ bis 4,4 ‰, Chambers & Trudinger 1979).

2.4.2.2. Die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion

Weitaus bedeutender für den Schwefelkreislauf in Seen ist die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion. Im Gegensatz zur assimilatorischen Reduktion wird Sulfat von Mikroorganismen aufgenommen, reduziert und in Form von Schwefelwasserstoff nach außen abgegeben (u.a. Postgate 1959, Gottschalk 1979, Cook & Kelly 1992, vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Das aufgenommene Sulfat dient den beteiligten Bakterien als Elektronenakzeptor bei der gleichzeitigen Oxidation von organischen Substanzen oder Wasserstoff. Unter anaeroben Bedingungen kann über die Reaktion mit reduziertem Eisen Metallsulfid gebildet werden (vgl. Abschnitt 2.4.1.1).

Die bakterielle Sulfatreduktion findet in der Regel am aktivsten im Sediment statt, kann aber auch in der Wassersäule auftreten (Abb. 2-5; Trudinger 1992). Innerhalb der Sedimente befindet sich die Zone der aktivsten Sulfatreduktion häufig an der Wasser-Sediment-Grenzschicht, da hier die benötigte organische Substanz durch

Biomasse, die auf den Grund absinkt, am leichtesten verfügbar ist (Jørgensen 1982). Auch Peine (1998) fand bei der Untersuchung von drei sauren Bergbaurestseen in der Lausitz in den obersten 10 cm der Seesedimente die höchsten Sulfatreduktionsraten.

Sulfatreduzierende Bakterien sind obligat anaerob (Nealson 1997). Trotzdem findet Sulfatreduktion auch in Seesedimenten statt, die mit sauerstoffreichem Wasser überschichtet sind (Schindler 1986, Sass et al. 1997). Dies deutet auf die Ausbildung von Mikromilieus hin, innerhalb derer optimale Lebensbedingungen für die sulfatreduzierenden Bakterien aufrechterhalten werden (Jørgensen 1977). Gattungen von Mikroorganismen, die Sulfatreduktion in Seesedimenten betreiben, sind *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium* oder *Desulfotomaculum* (Sass et al. 1997).

Abbildung 2-6 gibt einen Überblick über die anaeroben Abbauprozesse, an denen sulfatreduzierende Bakterien beteiligt sind (UFZ Endbericht 1999).

Alle chemotrophen Bakterien gewinnen ihre Energie aus Redoxprozessen. Die meisten der sulfatreduzierenden Bakterien sind heterotroph, benötigen also organische Verbindungen als Kohlenstoffquelle zum Aufbau ihrer Zellsubstanz. Chemolithotrophe Sulfatreduzierer sind in der Lage, elementaren Wasserstoff als Elektronendonator zu nutzen (Abb. 2-6).

Die heterotrophen Sulfatreduzierer sind von fermentativen Bakterien abhängig, die komplexe organische Verbindungen in einfache Moleküle spalten können, da von ihnen selbst nur einfache organische Verbindungen metabolisierbar sind (Widdel & Hansen 1992, Chapelle 1993). Hierzu zählen beispielsweise die Salze der Mono- (Propionat, Butyrat und andere Fettsäuren) und Dikarbonsäuren (Fumarat, Succinat), Hydroxykarbonsäuren (Laktat) sowie auch Pyruvat (Salz der Brenztraubensäure), einwertige Alkohole (Ethanol, Methanol), Glucose und sogar aromatische Verbindungen (Phenol). Erst die symbiotische Gemeinschaft zwischen fermentierenden Bakterien und Sulfatreduzierern stellt die einfachen organischen Verbindungen, also die Stoffwechselprodukte der Fermentierer, die immer noch nutzbare Energie enthalten, für die Sulfatreduzierer bereit.

Solche Substanzen, die sehr widerstandsfähig gegen den mikrobiellen Abbau sind, werden auch als refraktär bezeichnet. So ist beispielsweise die in den Seesedimenten teilweise vorhandene tertiäre Braunkohle als refraktär für sulfatreduzierende Bakterien anzusehen. Aus der Braunkohle lösen sich Huminstoffe, die der Gruppe der hochmolekularen Verbindungen zuzuordnen sind (Schwoerbel 1993). Wie in Abbildung 2-6 dargestellt unterliegen die hochmolekularen Verbindungen zunächst komplexen Abbaureaktionen unter Beteiligung verschiedener Bakteriengruppen, bevor sie in die für sulfatreduzierende Bakterien metabolisierbaren einfachen organischen Verbindungen aufgespaltet werden.

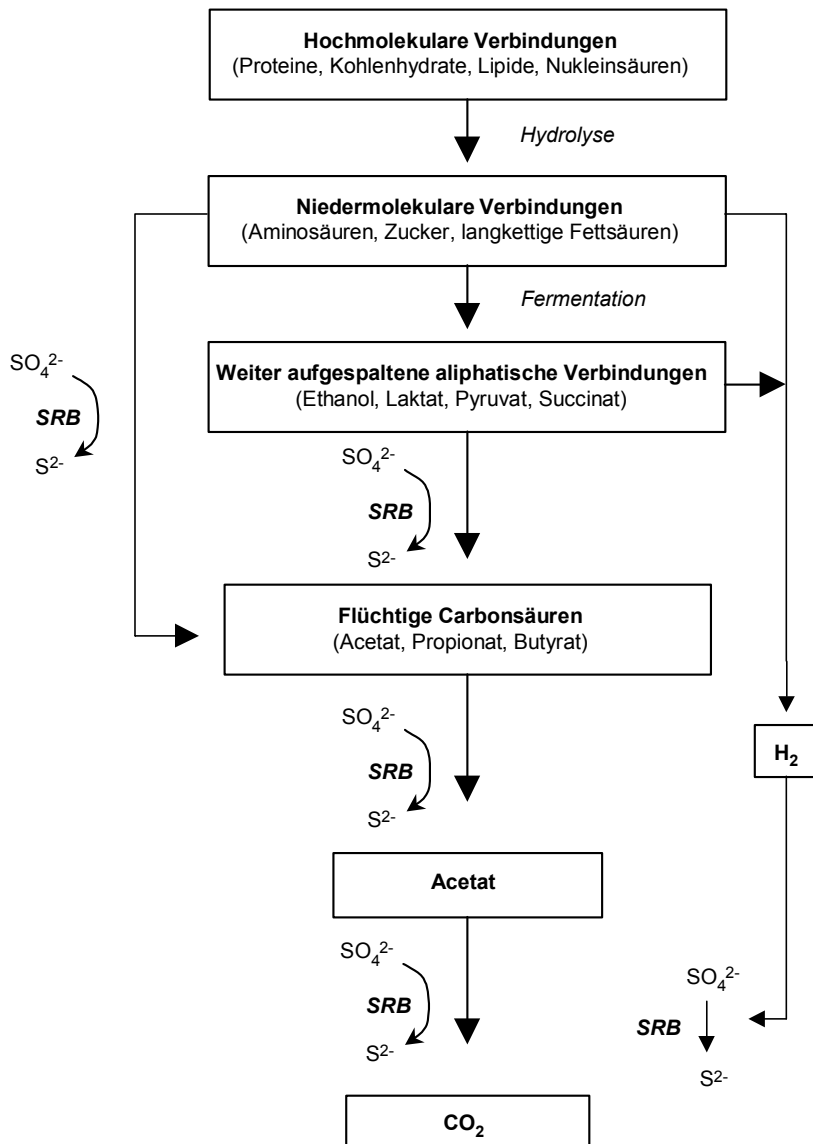


Abb. 2-6: Die Reaktionen des anaeroben Abbauprozesses, an denen sulfatreduzierende Bakterien (SRB) beteiligt sind (modifiziert nach UFZ Endbericht 1999).

Schwefelisotopeneffekte im Verlauf der bakteriellen dissimilatorischen Sulfat-reduktion

Der Prozeß der bakteriellen Sulfatreduktion beinhaltet sowohl einen kinetischen Isotopeneffekt des Schwefels als auch des Sauerstoffs im Restsulfat. Der gesamte Pfad der bakteriellen Sulfatreduktion besteht aus vier enzymatisch katalysierten Hauptschritten, von denen drei mit einer Isotopenfraktionierung verbunden sein können (Rees 1973, Thode 1991, Abb. 2-7). Die Schritte 1 bis 3 sind reversibel, und im Verlauf der Rückreaktionen treten keine Isotopenfraktionierungen auf (Abb. 2-7).

Prinzipiell wird von den meisten Autoren für die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion ein Isotopeneffekt zwischen -3‰ und 47‰ (Thode et al. 1951, Harrison & Thode 1958, Kaplan & Rittenberg 1964, Kemp & Thode 1968, Rees 1973, Chambers & Trudinger 1979, Thode 1991) angegeben. Zuerst erfolgt die Aufnahme von Sulfat durch das Bakterium (1). Dieser erste Schritt ist mit einem geringen, bei Sulfatkonzentrationen $< 0,01\text{ mM}$ bisweilen inversen Isotopeneffekt verbunden, der bisher nur indirekt, anhand von sulfatlimitierten Experimenten bestimmt werden konnte ($\epsilon =$

-3 ‰; Harrison & Thode 1958, Chambers & Trudinger 1979, Thode 1991). Aus der anschließenden Aktivierung des Sulfats durch die Reaktion mit ATP (Adenosin-triphosphat) zu APS (Adenosin-5'-Phosphosulfat; (2)) resultiert keine Isotopenfraktionierung (Abb. 2-7).

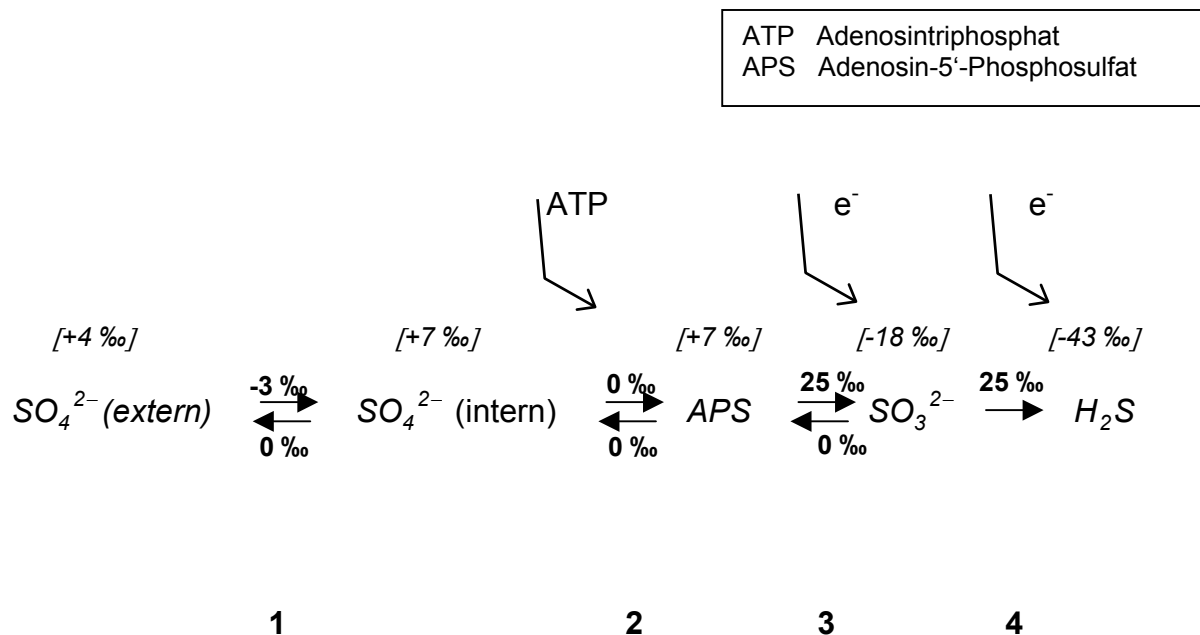


Abb. 2-7: Die im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion auftretenden Teilreaktionen und Isotopenfraktionierungen (modifiziert nach Rees 1973, Pierre 1989). Die Abbildung zeigt die 4 Hauptschritte (1 – 4) mit Hin- und Rückreaktionen sowie die Isotopenfraktionierung die im Verlauf der jeweiligen Schritte auftreten kann, dargestellt als Anreicherungsfaktor ϵ_{1-4} in ‰. In Klammern ist außerdem die Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte eines Sulfats mit einem initialen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von +4 ‰ im Verlauf der Reduktion zu H_2S dargestellt.

Die nächsten beiden Schritte, zunächst die Reduktion von APS zu Sulfid durch die APS Reduktase (3), dann die weitere Reduktion durch die Sulfidreduktase (4) führen zum Endprodukt H_2S ¹. Den letzten beiden Reaktionen werden jeweilige maximale Isotopenfraktionierungen von $\epsilon \sim 25$ ‰ zugeordnet, die im Zusammenhang mit der Spaltung der S-O-Bindung während der Reaktionen (3) und (4) auftreten (Rees 1973, Thode 1991, Habicht & Canfield 1997).

Generell gilt, daß die kinetische **Gesamtisotopenfraktionierung** zwischen Sulfat und Sulfid abhängig davon ist, welche der Einzelreaktionen (1) bis (4) (Abb. 2-7) die Gesamtreaktion limitiert, da die Gesamtfractionierung die Summe der spezifischen Einzelfractionierungsfaktoren bis zu diesem Schritt darstellt (Rees 1973).

¹ Schwefelwasserstoff kommt in Wässern in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur in 3 Existenzbereichen vor (alle Angaben bei 20°C nach Hütter 1994):

- Als gelöster Schwefelwasserstoff (H_2S) in sauren Wässern; bei pH = 7 liegen noch etwa 50% des Sulfidschwefels als H_2S vor, erst bei pH = 9 ist der Anteil an H_2S vernachlässigbar.
- Als Hydrogensulfid-Ionen (HS^-); die Konzentration an HS^- -Ionen nimmt ab pH = 5 rasch zu und beträgt bei pH = 7 etwa 50 %, bei pH = 9 annähernd 100 %.
- Als Sulfid Ionen (S^{2-}); deren Konzentration liegt erst bei pH = 13 bei etwa 50% des Sulfidschwefels

Bereits Harrison und Thode (1958) zeigten experimentell, daß die Bindung $^{32}\text{S-O}$ leichter zu spalten ist als die Bindung $^{34}\text{S-O}$. Die aus diesen rein chemischen Sulfat-reduktions-Versuchen abgeleitete Isotopenfraktionierung lag bei $\varepsilon = 22 \text{ ‰}$ und damit in der Mitte der von den Autoren theoretisch (für 25°C) berechneten Werten zwischen 10 und 35 ‰. Chambers & Trudinger (1979) lehnen allerdings die Projektion dieser Ergebnisse auf die mikrobiell katalysierte Sulfatreduktion ab.

Der Isotopeneffekt während der Spaltung der ersten S-O-Bindung (3) wird von Chambers & Trudinger (1979) nur mit $\varepsilon = 10$ bis 15 ‰ quantifiziert. Diese Angaben resultieren aus Untersuchungen, die unter nicht-sulfatlimitierten Bedingungen für die Sulfatreduktion durch *Desulfovibrio desulfuricans* von Kemp & Thode (1968) sowie Chambers et al. (1976), durchgeführt wurden. Für die Reduktion von Sulfit geben Chambers & Trudinger (1979) Isotopeneffekte zwischen $\varepsilon = 14 \text{ ‰}$ und 19 ‰ an, basierend auf Untersuchungen mit Wasserstoff als Elektronendonator.

Das Modell von Rees (1973) fand zwar allgemeine Akzeptanz, konnte aber bisher nicht endgültig bestätigt werden. Die meisten Fraktionierungsfaktoren wurden für die Teilreaktionen nur indirekt an Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans* und nur mit einer begrenzten Substratauswahl bestimmt. Die zugrunde liegenden Labor-untersuchungen zeigten zum Teil eine Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen und den eingesetzten Organismen. Die maximale Isotopenfraktionierung tritt nach diesem Modell auf, wenn alle beteiligten Phasen der reversiblen Schritte innerhalb des Gesamtprozesses der bakteriellen Sulfatreduktion (Abb. 2-6) im Austausch und damit im Gleichgewicht stehen (Kaplan & Rittenberg, 1964, Rees 1973).

Vollständiger Austausch und Gleichgewicht sind am besten gewährleistet, wenn der bakterielle Metabolismus langsam abläuft, das heißt, wenn die spezifischen Sulfat-reduktionsraten¹ der Bakterien niedrig sind (Canfield 2001). Bei verstärktem Metabolismus der Bakterien wird in der Zelle mehr Sulfat benötigt und folglich kommt es zur vermehrten Aufnahme externen Sulfats durch die Zellmembran. Übersteigt dann die Transportrate von Sulfat in die Zelle erheblich den Rücktransport aus der Zelle, liegt zwischen den beiden Sulfatpools (internes und externes Sulfat, vgl. Abb. 2-7) kein Austauschgleichgewicht mehr vor. Dasselbe gilt für die übrigen reversiblen Schritte, wenn aufgrund eines erhöhten Metabolismus, die Raten der Hinreaktionen diejenigen der Rückreaktionen übersteigen. Die Einstellung der Austauschgleichgewichte zwischen den entstehenden Verbindungen der Schritte 1 bis 3 werden somit durch die nicht hinreichend stattfindenden Rückreaktionen bei sehr hohen Metabolismusraten behindert. Dies führt dazu, daß die im Verlauf der einzelnen Teilreaktionen auftretenden Fraktionierungen unvollständig ausfallen (Canfield 2001). Der Autor verweist darauf, daß der grundsätzliche Parameter, der die Höhe der Fraktionierung im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion kontrolliert, die Balance zwischen dem Sulfatangebot (und –austausch, s.o.) und der Verfügbarkeit eines Elektronendonator (organischer Kohlenstoff oder H_2) für die Zelle ist.

Der Isotopeneffekt, der im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion auftritt, kann für die Bedingungen eines geschlossenen Systems mit der Rayleigh Destillation (vgl. Abschnitt 1.2) beschrieben werden. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Edukts (Sulfat), Produkts (H_2S , Sulfid), sowie des akkumulierten Produkts (sedimentärer reduzierter Schwefel)

¹ Absolute Sulfatreduktionsraten, die häufig in natürlichen Systemen ermittelt werden, werden in mol/ Volumen/Zeit angegeben im Gegensatz zu den spezifische Sulfatreduktionsraten, die in mol/ Zelle/Zeit angegeben werden (Habicht & Canfield 1997).

wurden mit Hilfe der Gleichungen 10 bis 13 für einen Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1.015$ und einen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Ausgangssulfats von 4 ‰ berechnet (Abb. 2-8).

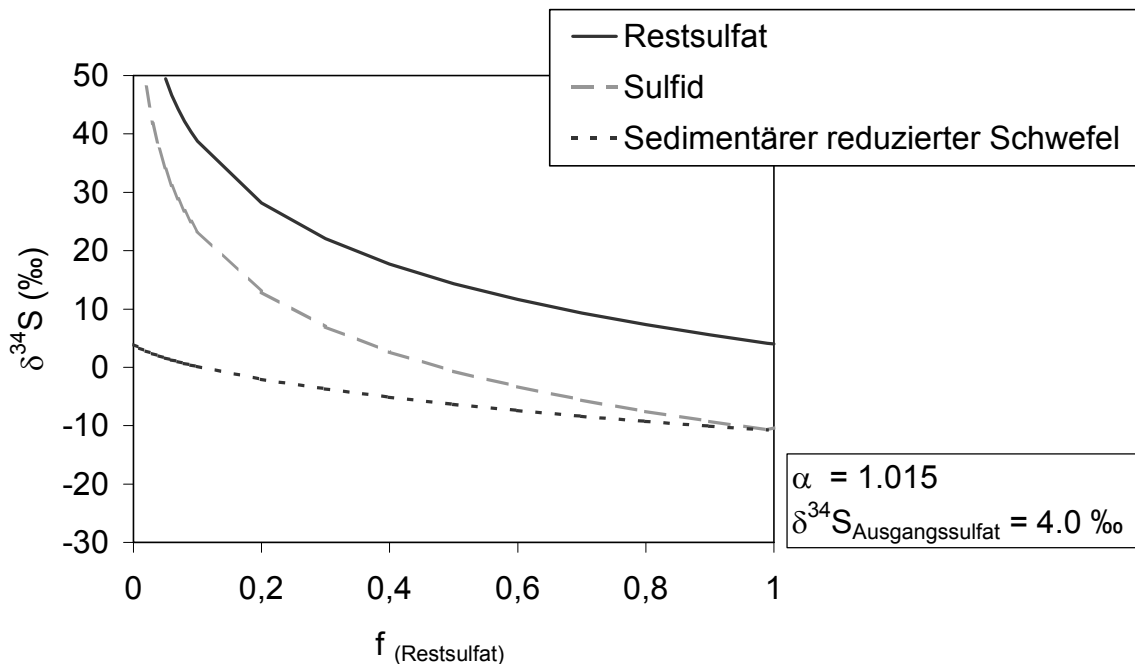


Abb. 2-8: Berechnete Isotopenzusammensetzung des Edukts, unmittelbaren Produkts und des akkumulierten Produkts im Verlauf fortschreitender bakterieller Sulfatreduktion im geschlossenen System.

Schwefelisotopenfraktionierung und Sulfatreduktionsraten

Habicht und Canfield (1997, nach Daten von Kaplan & Rittenberg 1964 und Chambers et al. 1975) konnten zeigen, daß niedrige absolute Sulfatreduktionsraten in natürlichen Populationen sulfatreduzierender Bakterien häufig mit hohen Isotopenfraktionierungen und großen Fraktionierungsfaktoren zwischen 1,030 und 1,040 korrelieren, und indirekt von Faktoren wie der Temperatur, dem Substrat (molekularer Wasserstoff oder organisches Substrat) und/oder dem Sulfatangebot beeinflusst werden. Ab einer absoluten Sulfatreduktionsrate von $> 10 \mu\text{mol/cm/d}$ trat eine annähernd konstante und von diesem Schwellenwert an ratenunabhängige Isotopenfraktionierung mit α zwischen 1,020 und 1,025 auf (Habicht & Canfield 1997). Für Reinkulturen sulfatreduzierender Bakterien fanden die Autoren einen ähnlichen Zusammenhang. Die höchsten Isotopenfraktionierungen waren bei Verwendung von Ethanol als organisches Substrat mit niedrigen Sulfatreduktionsraten verknüpft. Mit Wasserstoff als Elektronendonator traten meist kleinere Isotopenfraktionierungen auf, die nicht eindeutig mit den festgestellten Sulfatreduktionsraten korrelierten. Die ermittelten Fraktionierungsfaktoren unter Verwendung organischer Substrate waren in der Regel nicht kleiner als 1,010 und wiesen zwischen 1,015 und 1,030 eine maximale Häufigkeit auf (Habicht & Canfield 1997 nach Daten von Kaplan & Rittenberg 1964 und Chambers et al. 1975).

Eigene Untersuchungen von Habicht & Canfield (1997) an natürlichen Populationen sulfatreduzierender Bakterien aus marinen Sedimenten belegten weitgehend eine inverse Korrelation zwischen der Höhe der Isotopenfraktionierung und spezifischer

Sulfatreduktionsraten in natürlichen Bakterienpopulationen, wobei der beobachtete Effekt bei geringen Umsatzraten deutlicher existierte, als bei hohen. Ab einer spezifischen Sulfatreduktionsrate von $5 \cdot 10^{-15}$ mol/Zelle/Tag traten annähernd konstante Isotopenfraktionierungen mit α zwischen 1,020 und 1,030 auf. Habicht & Canfield (1997) folgerten deshalb aus den eigenen Untersuchungen, daß die festgestellten Isotopenfraktionierungen in natürlichen Populationen sulfatreduzierender Bakterien maßgeblich von der spezifischen Sulfatreduktionsrate kontrolliert werden.

Canfield (2001) fand für die bakterielle Sulfatreduktion natürlicher Populationen sulfatreduzierender Bakterien bei Verfügbarkeit natürlicher organischer Substrate bei Temperaturen zwischen 15 und 25 °C relativ hohe Fraktionierungen mit Fraktionierungsfaktoren α von 1,030 bis 1,040, die auf eine limitierte Substratverfügbarkeit aufgrund seiner Zusammensetzung zurückzuführen war. Die Höhe der dabei auftretenden Fraktionierung zeigte keine Abhängigkeit von den verschiedenen eingesetzten Sulfatkonzentrationen zwischen 2 und 28 mM. Nachdem das natürliche Substrat aufgebraucht war, wurde den sulfatreduzierenden Bakterien nacheinander Acetat, Ethanol und Laktat (s.o., vgl. Abb. 2-6) als Energiequelle für ihren Metabolismus zur Verfügung gestellt. Die auftretenden Fraktionierungen waren bei ausreichender Substratverfügbarkeit generell etwas geringer als beim natürlichen Substrat und variierten zwischen Fraktionierungsfaktoren von etwa 1,016 und 1,021 bei 25°C. Ähnlich hohe Fraktionierungen, wie bei Umsatz des natürlichen Substrats, wurden bei Zugabe von Laktat nur dann erreicht, als die zugegebene Konzentration die Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien offensichtlich limitierte, indiziert durch geringe spezifische Sulfatreduktionsraten. Zwischen den verschiedenen zugegebenen, einfach zusammengesetzten Substraten waren nur geringe Unterschiede in den auftretenden Fraktionierungen zu beobachten. Dabei zeigte sich aber für alle Substrate eine positive Korrelation zwischen der Temperatur, die mit Ausnahme des Laktat-Versuchs auch eine positive Korrelation mit der spezifischen Sulfatreduktionsrate aufwies, und der Höhe der Fraktionierung. Mit abnehmender Temperatur nahm ebenfalls die Höhe der Fraktionierung ab und umgekehrt. Offensichtlich sind die geringen Fraktionierungen auf die Versteifung der Zellmembran bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen, durch die der freie Sulfataustausch über die Membran eingeschränkt wird.

Schwefelisotopeneffekte bei der Bildung und sedimentären Festlegung der Fe-Sulfide

Die weitere Reaktion des entstandenen H_2S mit Metallionen, meist sogenanntes „reaktives“ Eisen, und die abschließende Pyritbildung sind offensichtlich mit keiner oder nur einer geringen Schwefelisotopenfraktionierung verbunden. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß Pyrit dieselbe Schwefelisotopenzusammensetzung aufwies wie das H_2S , aus dem er gebildet wurde (Price & Shieh 1986, Anderson & Pratt 1995). Diese Beobachtung lässt wiederum den Schluß zu, daß auch die intermediären Schwefelverbindungen, die zur Pyritisierung der Eisenmonosulfide benötigt werden, die Schwefelisotopenzusammensetzung des H_2S -Pools zur Zeit der Formation widerspiegelt. Die Isotopenzusammensetzung von Pyrit eines Sedimenthorizont ist häufig nicht homogen, und reflektiert so zeitliche und/oder räumliche Variationen des Ausgangs- H_2S während der Pyritbildung. Wilkin & Barnes (1996) bestätigten aus eigenen Experimenten zur Pyritbildung, daß die Schwefelisotopenzusammensetzung der monosulfidischen Vorstufe und die des Pyrits identisch ist.

Sauerstoffisotopenfraktionierung im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion

Im Verlauf der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion wird neben dem ^{34}S gleichzeitig auch ^{18}O im Restsulfat sukzessive angereichert, da beteiligte Bakterien bevorzugt $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$ metabolisieren. Anhand experimenteller Untersuchungen zeigten Mizutani & Rafter (1969), daß infolge einer bevorzugten Reduktion isotopisch leichteren APS und/oder SO_3^{2-} während des Reduktionsprozesses die Anreicherung von ^{18}O und ^{34}S des Restsulfates im Verhältnis von annähernd 1:4 erfolgte. Mit anderen Worten, der Anreicherungsfaktor $\varepsilon^{34}\text{S}$ ist ungefähr viermal so groß wie $\varepsilon^{18}\text{O}$. Pierre (1989) gibt ein Verhältnis zwischen den beiden Anreicherungsfaktoren ($\varepsilon^{18}\text{O} : \varepsilon^{34}\text{S}$) von 1 : 2,5 bis 4,0 an, die durch Laboruntersuchungen und Untersuchungen in natürlichen Systemen von Rafter & Mizutani (1967), Mizutani & Rafter (1969, 1973) und Zak et al. (1980) ermittelt wurden. Fritz et al. (1989) fanden in Batch-Experimenten heraus, daß das Verhältnis zwischen den Anreicherungsfaktoren mit fortschreitender Sulfatreduktion zum Ende des Versuches größer wurde und daß sich der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert des Restsulfats einem konstanten Wert annäherte. Die maximal mögliche ^{18}O - Anreicherung scheint dabei dem thermodynamischen Anreicherungsfaktor im System Sulfat - H_2O mit $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{Sulfat-Wasser}} \sim 30 \text{ ‰}$ ($T = 25^\circ\text{C}$) zu entsprechen. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte folgen aber weiterhin dem Trend der Rayleigh-Fraktionierung (Abb. 2-8). Diese gegenläufige Entwicklung führt zur Erhöhung der Differenz $\Delta\varepsilon^{34}\text{S} - \varepsilon^{18}\text{O}$ im Fall weit fortgeschrittener Sulfatreduktion (Clark & Fritz 1997). Fritz et al. (1989) schlossen deshalb auf einen zusätzlichen Einfluß des Sauerstoffmoleküls im umgebenden Wasser auf den $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert. Der direkte Sauerstoffaustausch zwischen Sulfat und Wassermolekül geht unter den geochemischen Bedingungen, die überwiegend in Oberflächengewässern oder in Aquiferen herrschen, nur sehr langsam vonstatten ($t_{1/2} = 10^5$ bis 10^9 Jahre, Van Stempvoort & Krouse 1994), und besitzt demnach keine Relevanz für diese Systeme. Die Austauschgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff aus dem Wasser und Sulfatsauerstoff nimmt mit steigender Temperatur oder abnehmenden pH-Werten zu. So beträgt die experimentell ermittelte Halbwertszeit für den Austausch bei pH=7 (in situ) und 300°C ungefähr zwei Wochen (Chiba & Sakai 1985). Für pH=0 bei Temperaturen von 25°C errechneten dieselben Autoren Halbwertszeiten von 1 bis 30 Jahren, die bei pH=3 auf Zeiträume von 10^3 bis 10^5 Jahren anstiegen. Der Sauerstoffaustausch zwischen Sulfit und Wasser geschieht dagegen deutlich schneller ($t^{1/2}$ bei pH 8,9 = 1,3 Minuten, Van Stempvoort & Krouse 1994).

Holt et al. (1981, 1983) fanden experimentell für die abiotische Sulfitoxidation heraus, daß die Isotopenzusammensetzung des resultierenden Sulfatsauerstoffs zu etwa 75% den $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert reflektierte, das vierte Sauerstoffatom stammte aus dem im Wasser gelösten Sauerstoff (vgl. Abschnitt 2.4.2.3). Dieses Ergebnis wurde als ein indirekter Beweis für die Equilibrierung zwischen Sauerstoff im Sulfit und Wasser gewertet. Ein Sauerstoffaustausch zwischen Sulfit und Wasser kann auf dem Sulfatreduktionspfad nach dem Modell von Rees (1973, Abb. 2-7) aufgrund von Interaktionen zwischen Sulfit und APS während der reversiblen Schritte 2 und 3 erfolgen.

Generell kommen verschiedene Mechanismen in Frage, deren Zusammenspiel Einfluß auf den $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert hat (Van Stempvoort & Krouse 1994):

- die bevorzugte Reduktion von isotopisch leichterem APS-Sulfat zu Sulfit und weiter zu Sulfid

- kinetische Isotopeneffekte während der Rückoxidation von Sulfit zu APS, wobei der Sulfat-Sauerstoff von der APS-Phosphat-Gruppe stammt
- der Austausch von Sauerstoff zwischen Sulfit und Wasser

2.4.2.3. Sulfidoxidation

Die Mechanismen der Oxidation sedimentärer Sulfide sind sehr komplex. Die Oxidation kann sowohl biologisch gesteuert (Roy & Trudinger 1970, Thode 1991) als auch rein chemisch (Chen & Morris 1972, Pankow & Morgan 1980) stattfinden und sogar die Verknüpfungen beider Wege ist möglich (Toran & Harris 1989). Allerdings verläuft die Oxidation häufig unvollständig, unter Bildung intermediärer Schwefelverbindungen verschiedener Oxidationsstufen wie S_x^{2-} , S^0 , $S_2O_3^-$, SO_3^{2-} , die wiederum einer weiteren Oxidation oder Reduktion unterliegen können. Wichtig ist dabei die Tatsache, daß Sulfidoxidationsprozesse an **Grenzflächen** stattfinden: an der **oxisch-anoxischen** Grenzfläche im Sediment oder in der Wassersäule bei chemischen oder chemotrophen Reaktionen und an der **euphotisch-aphotischen** Grenzschicht bei der phototrophen Oxidation (Cook & Kelly 1992).

Untersuchungen der rein abiotischen Oxidation von Pyrit haben gezeigt, daß $Fe^{3+}_{(aq)}$ gegenüber dem gelösten Sauerstoff bei der direkten Pyritoxidation das bedeutendere Oxidationsmittel ist, unabhängig von den vorliegenden pH-Bedingungen (Luther 1987, Moses & Herman 1991, vgl. auch Abschnitt 2.2). Durch die abiotische Oxidation von Sulfid in Anwesenheit von reaktiven Fe(III)-Hydroxiden kommt es, neben der Sulfatbildung, ebenfalls zur Bildung von elementarem Schwefel, Thiosulfat oder Polysulfiden (Moses et al. 1987, Chapelle 1993, Peiffer 1994, Biber et al. 1994).

Generell sind die Isotopenfraktionierungen, die im Verlauf der chemischen Oxidation reduzierten Sulfids auftreten relativ gering. Fry et al. (1988) bestimmte einen Anreicherungsfaktor $\epsilon = 5.2 \pm 1.4 \text{ ‰}$ für nicht biologisch katalysierte aerobe Sulfidoxidationsexperimente, wobei ^{34}S im Sulfid deutlich langsamer oxidiert wurde als ^{32}S . Keine Schwefelisotopenfraktionierung beobachteten Taylor et al. (1984) und Toran & Harris (1989) bei der experimentellen Oxidation von Sulfidmineralen.

Die biologische Sulfidoxidation erfolgt sowohl aerob als auch anaerob durch phototrophe, chemoautotrophe und heterotrophe Bakterien. Die biologisch gesteuerte Oxidation wird von verschiedenen Bakteriengruppen wie zum Beispiel den phototroph anaeroben Gruppen Chromatiaceae (Schwefelpurpurbakterien, z.B. *Chromatium* sp.), Chlorobiaceae (grüne Schwefelbakterien, z.B. *Chlorobium* sp.) oder chemolithotroph aeroben Sulfurikanten wie *Thiobacillus* (Thiobakterien), *Beggiatoa* oder *Thiotrix* (farblose Schwefelbakterien) zum Energiegewinn ausgeführt (Ehrlich 1981, Schwoerbel 1993). Die meisten mit der anaeroben Photosynthese verknüpften Isotopeneffekte sind nur gering und teilweise sogar invers. So führt die anaerobe Photosynthese durch Schwefelpurpurbakterien, die H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$ und SO_3^{2-} als Elektronendonatoren unter Bildung von S^0 oder SO_4^{2-} benutzen zu Isotopenfraktionierungen mit Anreicherungsfaktoren zwischen von $\epsilon = -5 \text{ ‰}$ und 5 ‰ (Thode 1991). Fry et al. (1988) beobachteten in Experimenten mit Reinkulturen anaerober Bakterien für die Oxidation von Sulfid zu elementarem Schwefel einen Anstieg der $\delta^{34}S$ -Werte im Produktschwefel von $2,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$. Auch die Oxidation von H_2S zu Thiosulfat und die Oxidation von Thiosulfat und Sulfit zu Sulfat ist nur mit geringen Isotopeneffekten verbunden (Fry et al. 1986, Habicht et al. 1998). Im Gegensatz hierzu treten bei der aeroben mikrobiell katalysierten Oxidation von H_2S deutlich

höhere Spannweiten zwischen $\epsilon = 0 \text{ ‰}$ und $\epsilon = 15 \text{ ‰}$ in den beobachteten Anreicherungs-faktoren auf (Toran & Harris 1989). Fry et al. (1986) stufen dagegen generell auch die bei der aeroben mikrobiellen Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen zu elementarem Schwefel oder Sulfat auftretenden Isotopeneffekte als gering ein.

In natürlichen Habitaten existieren die reduzierenden und oxidierenden Prozesse innerhalb des Schwefelkreislaufs häufig räumlich und/oder zeitlich parallel zueinander. Intermediäre und häufig instabile Oxidationsstufen des Schwefels werden im Verlauf einer nicht vollständig erfolgten Rückoxidation reduzierter Schwefelformen, beispielsweise bis zum Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sulfit SO_3^{2-} oder elementarer Schwefel S° , gebildet und können der mikrobiell gesteuerten Disproportionierung in Sulfat und Sulfid unterliegen (Bak & Pfennig 1987, Jørgensen 1990, Thamdrup et al. 1993, Canfield & Thamdrup 1994). Die Disproportionierung bedeutet den gleichzeitigen Übergang des Schwefels im Thiosulfat, S° oder Sulfit in eine Verbindung mit höherer (Sulfat) und tieferer Oxidationszahl (Sulfid). Die beiden Produkte existieren nebeneinander und können an weiteren Reaktionen beteiligt sein (Jørgensen 1990, Thamdrup et al. 1993, Canfield & Thamdrup 1994, Habicht & Canfield 1997). Im Verlauf der Disproportionierung des elementaren Schwefels treten deutliche Isotopeneffekte zwischen dem Edukt und den Produkten auf. Es trat ein Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $17 \pm 4 \text{ ‰}$ im Sulfat und parallel eine Abnahme der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im H_2S von $7 \pm 2 \text{ ‰}$ (Habicht et al. 1998) relativ zum elementaren Schwefel auf. Auch die Disproportionierung des Sulfits und Thiosulfats ist mit Isotopenfraktionierungen verbunden (Jørgensen 1990, Canfield & Thamdrup 1994, Habicht et al. 1998). Das wiederholte Durchlaufen der beschriebenen Prozesse mit den begleitenden Isotopeneffekten, angefangen mit der Oxidation von Sulfid zu S° oder anderen intermediären Schwefelformen und anschließender Disproportionierung, kann zur Bildung von Sulfiden führen, die deutlich stärker an ^{34}S angereichert sind als das allein durch den Prozeß der bakteriellen Sulfatreduktion möglich ist (Canfield & Thamdrup 1994). Auf diese Weise lassen sich auch Isotopenfraktionierungen zwischen dem Edukt Sulfat und sedimentären reduzierten Schwefelverbindungen erklären, die die von Rees (1973) postulierten 47 ‰ deutlich übersteigen.

Die Entwicklung der Isotopenzusammensetzung des Sulfatsauerstoffs im Verlauf der Sulfidoxidation ist äußerst komplex, da sie von mehreren Faktoren beeinflusst wird (zusammengefaßt in Van Stempvoort & Krouse 1994). Unter anderem spielen in diesem Zusammenhang die physikochemischen Umgebungsparameter (pH, T und P_{O_2}), sowie die Frage, ob die Reaktion biologisch (enzymatisch) katalysiert wird oder es sich um eine rein chemische Oxidation handelt, eine bedeutende Rolle. Generell wird die Isotopenzusammensetzung des Sulfatsauerstoffs von den verschiedenen Anteilen der zwei möglichen O_2 -Hauptquellen, dem Luftsauerstoff bzw. dem gelösten O_2 im Wasser und dem Sauerstoff im Wassermolekül, beeinflusst. Hinzu kommen Gleichgewichts- oder kinetische Isotopenfraktionierungen während des Einbaus des Sauerstoffs aus den zwei Quellen in das Sulfatmolekül oder die zunächst gebildete S-O-Verbindung (Zwischenprodukte).

Experimentell wurde der Anteil des H_2O -Sauerstoffs am Sulfatsauerstoff mit $45 - 75 \text{ ‰}$ für die biologisch katalysierte und $60 - 90 \text{ ‰}$ für die rein chemische Sulfidoxidation (Toran & Harris 1989) bestimmt. Reedy et al. (1991) bestimmten den Anteil des Sauerstoffs im Sulfat, der im Verlauf der abiotischen Sulfidoxidation aus dem Wassermolekül geliefert wird, sogar mit $90 - 100 \text{ ‰}$. Neuere Ergebnisse von Taylor & Wheeler (1994) bestätigen durch Untersuchungen an sauren Minen-

abwässern, daß unter sauren pH-Bedingungen (pH < 3) im Verlauf der mikrobiell katalysierten Sulfidoxidation (T. ferrooxidans) 50 – 80 % des Sulfatsauerstoffs aus Wassermolekülen stammen.

Experimentell bestimmte Anreicherungs-faktoren, die bei der Aufnahme von H₂O und O₂ in SO₄²⁻ auftreten, liegen für die chemische Oxidation bei ε_{Sulfat-H₂O} = 2,6 - 4,1 ‰ und ε_{Sulfat-O₂} = -4,3 - -8,7 ‰ und für die mikrobiell katalysierte Oxidation bei ε_{Sulfat-H₂O} = 2,6 – 3,5 und ε_{Sulfat-O₂} = -11,4 (Toran & Harris 1989, Van Stempvoort & Krouse 1994).

Für den Anteil des H₂O-Sauerstoffs am Sulfatsauerstoff können, sofern die Sulfidoxidation im Kontakt mit molekularem Sauerstoff Gleichung 14 (Abschnitt 2.2) oder durch andere Elektronenakzeptoren (z.B. Fe³⁺, Gleichung 15 (Abschnitt 2.2) abläuft, generell Werte zwischen 12,5 und 100 % angenommen werden. Die Isotopenzusammensetzung des Sulfatsauerstoff lässt sich dann, bei bekanntem δ¹⁸O_{H₂O} und δ¹⁸O_{O₂}, über das stöchiometrische Isotopenbilanz-Modell abschätzen (Van Everdingen & Krouse 1985, Taylor & Wheeler 1994):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}} = X \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{SO}_4^{2-} \text{H}_2\text{O}} \right) + (1-X) \left(0,875 \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{SO}_4^{2-} \text{O}_2} \right) + 0,125 \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{SO}_4^{2-} \text{H}_2\text{O}} \right) \right) \quad (\text{Gl. 24})$$

mit:

- X aus dem H₂O-Molekül stammender Anteil des Sulfatsauerstoffs nach Gleichung 14
- 1 - X aus dem O₂-Molekül stammender Anteil des Sulfatsauerstoffs nach Gleichung 15
- ε_{SO₄²⁻-H₂O} Anreicherungs-faktor beim Einbau von Sauerstoff aus dem H₂O-Molekül
- ε_{SO₄²⁻-O₂} Anreicherungs-faktor beim Einbau von Sauerstoff aus dem O₂-Molekül

Für die Bedingungen saurer Bergbauwässer werden von Taylor & Wheeler (1994)

ε_{SO₄²⁻-H₂O} = 0 ‰ , ε_{SO₄²⁻-O₂} = -11,4 ‰ sowie der atmosphärische Sauerstoff mit δ¹⁸O_{O₂} = 23,8 ‰ angenommen.

Aus den Berechnungen mit Hilfe des stöchiometrischen Isotopenbilanz-Modells (Gl. 24) resultiert lediglich ein Wertebereich für die Sulfatsauerstoffisotopenzusammensetzung, der von der Annahme definiert wird, daß 12,5 bis 100 % des Sulfatsauerstoffs aus dem Wassermolekül stammen. Des weiteren muss für die Berechnung angenommen werden, daß die auftretenden Isotopenfraktionierungen konstant sind und keine Gleichgewichtseinstellung mit dem umgebenden Wasser aufgrund langer Verweilzeiten oder extrem niedriger pH-Werte erfolgt (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Außerdem wird beim stöchiometrischen Isotopenbilanz-Modell die Oxidation durch molekularen Sauerstoff und nicht allein über den Elektronentransfer vorausgesetzt. Die mikrobiell

katalysierte Sulfidoxidation kann aber den molekularen Transfer von Sauerstoff und/oder den Elektronentransfer einbeziehen (Taylor & Wheeler 1994). Taylor & Wheeler (1994) modifizierten deshalb dieses stöchiometrische Modell für die Bedingungen saurer Bergbauabwässer (bei der Oxidation von Sulfidmineralen, biologisch katalysiert insbesondere durch *Thiobacillus ferrooxidans*, vgl. Abschnitt 2.2). Es ergibt sich das **allgemeine Isotopenbilanz-Modell**:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}} = X \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}}) + (1 - X)(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{SO}_4^{2-}-\text{O}_2}) \quad (\text{Gl. 25})$$

Nach Gleichung 25 lässt sich demnach der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert bei bekanntem $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert berechnen. Bei bekanntem $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert können die Anteile des aus dem Luftsauerstoff und dem Wassermolekül stammenden Sauerstoffs im Verlauf der Sulfidoxidation bestimmt werden.

2.4.3. Der Kohlenstoffkreislauf in Bergbaurestseen – Prozesse und damit verknüpfte Isotopenfraktionierungen

Der **Kohlenstoffkreislauf** ist eng mit dem Schwefelkreislauf sowie den Stoffkreisläufen des Stickstoffs und Phosphors gekoppelt. Kohlenstoff kann in Seen in gelöster Form als anorganisch gebundener (DIC) oder organisch gebundener Kohlenstoff (DOC) sowie als partikulärer anorganischer oder organischer Kohlenstoff (POC) vorkommen. In den Seesedimenten tritt er als anorganisch (C_{anorg}), beispielsweise als Karbonatmineral, oder organisch (C_{org}) gebundener Kohlenstoff auf. Die verschiedenen Kompartimente (Gewässer, Biomasse, Atmosphäre und Sedimente) sind über Wechselbeziehungen miteinander verknüpft (Sigg & Stumm 1996).

Kohlenstoff kommt in natürlichen Systemen in verschiedenen Oxidationsstufen zwischen -4 und $+4$ vor. Algen, alle höheren Pflanzen und einige Bakteriengruppen sind in der Lage DIC direkt als Kohlenstoffquelle zu nutzen und unter Absorbierung und Fixierung von Strahlungsenergie energiereiche organische Verbindungen aufzubauen (Autotrophe Assimilation, Photosynthese; Schwoerbel 1993).

Diese autotrophen Produzenten schaffen so die stoffliche und damit die energetische Grundlage für alle anderen Organismen im Ökosystem See. Im Verlauf dissimilatorischer Prozesse (vgl. Abschnitt 2.4.1), von der Respiration bis zur Methanogenese und unter Oxidation organischer Kohlenstoffverbindungen erfolgt die Freisetzung des Kohlendioxids unter Ausnutzung der gespeicherten Energie für den Metabolismus der beteiligten Mikroorganismen (Chapelle 1993, Schwoerbel 1993). Innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs in Gewässern ist der Aufbau von organischem Material durch die **Photosynthese** (Primärproduktion¹), in deren Verlauf neben organischem Kohlenstoff auch Phosphor, Stickstoff und Spurenelemente in die Bio-

¹ Ein Teil der gesamten neu gebildeten organischen Substanz (Bruttoprimärproduktion) wird von den autotrophen Organismen zur Aufrechterhaltung des eigenen Metabolismus energetisch verwertet; aus diesem Grund wird in der Regel der tatsächliche Zugewinn an Biomasse als Nettoprimärproduktion angegeben. Diese wird experimentell bestimmt (Schwoerbel 1993).

masse eingebaut werden, von zentraler Bedeutung. Diese Primärproduktion phototropher Biomasse beträgt in gemäßigten Seen einige Gramm organischen Materials am Tag ($50\text{-}1000 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Die Nettoproduktion in eutrophen Seen liegt um ein Vielfaches darüber (Schwoerbel 1993, Sigg & Stumm 1996).

Organisches Material kann im Wasser gelöst (DOC) in Form von Humin- und Fulvinsäuren, die Produkte von Abbaureaktionen und natürlichen Polymerisationsreaktionen sind, vorliegen. Zusammen mit dem im Wasser suspendierten partikulären, häufig unvollständig abgebauten, organischen Kohlenstoff (POC) bildet der DOC den Pool des gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) im Wasser (Schwoerbel 1993).

Durch Absinken und Sedimentation gelangt organisches Material in die Sedimente, wo es aerob oder anaerob durch dort angesiedelte Organismen weiter abgebaut oder eingelagert werden kann. Ein hoher Anteil des durch Photosynthese-Prozesse gebildeten organischen Kohlenstoffs wird nach dem Einlagern im Sediment und vollständigen Sauerstoffverbrauch entsprechend der Redoxreihe (vgl. Abb. 2-4, Abschnitt 2.4.1) zu CO_2 (**Mineralisation**) wiederaufbereitet. Ein mögliches Endprodukt dieser Redoxkette kann das Methan sein, das durch Diffusion in aerobe Bereiche und Oxidation wiederum zum CO_2 oxidiert wird (Schwoerbel 1993, Sigg & Stumm 1996).

Bei unvollständiger aerober und anaerober Oxidation akkumuliert organisches Material in den Sedimenten. In geologischen Zeitspannen können aus akkumuliertem organischen Kohlenstoff fossile Brennstoffe entstehen, beispielsweise Braunkohlen (Chapelle 1993).

Die Oxidation organischer Substanzen ist nicht die einzige Quelle des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) in der Wassersäule. Über die Luft sowie durch Niederschläge oder Zuflüsse kann allochthones CO_2 in ein Gewässer eingetragen werden. Eine weitere DIC-Quelle und gleichzeitig eine -Senke ist die Lösung oder Ausfällung von Karbonatmineralen. Ob Karbonat aus dem Wasser ausgefällt, oder darin gelöst wird, ebenso wie die Verteilung der Karbonatspezies¹ im Wasser, ist prinzipiell von mehreren Faktoren abhängig: Dem Vorhandensein entsprechender Kationen zur Karbonatbildung, der Temperatur und vor allem dem pH-Wert der Lösung (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht).

Die vertikale Verteilung des Kohlendioxids im See wird durch das Zusammenspiel der verschiedenen biogenen und abiogenen Faktoren bestimmt. Eine besondere Rolle spielt in diesem Zusammenhang häufig die Photosynthese. Sie reguliert die CO_2 -Verteilung in der euphotischen Zone. Während hier bei intensiver Photosynthese eine CO_2 -Verarmung auftreten kann, wird im Hypolimnion (vgl. Abschnitt 2.4.4) eines Sees in der Regel CO_2 angereichert. Die höchsten CO_2 -Konzentrationen treten

¹ Das gesamte gelöste CO_2 setzt sich aus der Summe der Karbonatspezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ (H_2CO_3), HCO_3^- und CO_3^{2-} zusammen. Unter chemischen Gleichgewichtsbedingungen kann die Verteilung der Karbonatspezies im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert mit den Dissoziationskonstanten ($K_{\text{CO}_2}, K_1, K_2$) über das Massenwirkungsgesetz berechnet werden (Clark & Fritz 1997, 25°C):

Bei niedrigen pH-Werten dominiert die Kohlensäure (H_2CO_3), die bei neutralen pH-Werten nur in geringen Anteilen durch die Dissoziation von gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$ im Wasser entsteht. Allerdings liegt nur ein Bruchteil des gelösten $\text{CO}_2(\text{aq})$ in Form von H_2CO_3 im Wasser vor. Häufig wird diese Dissoziationsstufe auch als „zusammengesetzte Kohlensäure“ H_2CO_3^* definiert, da sie die analytische Summe von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und der „wahren Kohlensäure“ H_2CO_3 ist (Stumm & Morgan 1981, Sigg & Stumm 1996). Im pH-Bereich zwischen 6.4 und 10.3 ist HCO_3^- die hauptsächlich auftretende Karbonatspezies, während bei sehr alkalischen pH-Werten CO_3^{2-} dominiert.

häufig über dem Sediment auf, als Folge des sedimentären Abbaus organischen Kohlenstoffs (Schwoerbel 1993).

Isotopeneffekte innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs

Signifikante Isotopenfraktionierungen treten im Kohlenstoffkreislauf im Zusammenhang mit den Isotopenaustauschprozessen bei der Gleichgewichtseinstellung im System $\text{CO}_{2(\text{g})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ - HCO_3^- - CO_3^{2-} - Karbonat_(s) auf und führen zu einer Anreicherung von ^{13}C in den Karbonatmineralen (Karbonat (s)). Zwischen den einzelnen Dissoziationsstufen der Karbonatspezies treten Anreicherungsfaktoren von $\epsilon = 0,4 \text{ ‰}$ bis $\epsilon = -10,7 \text{ ‰}$ auf, die in hohem Maße temperaturabhängig sind (Abb. 2-9). Einen detaillierten Überblick über die auftretenden Isotopenfraktionierungen zwischen den verschiedenen Karbonatspezies für ein breites Temperaturspektrum geben Clark & Fritz (1997, Anreicherungsfaktoren berechnet nach Vogel et al. 1970, Mook et al. 1974, Deines et al. 1974 und Bottinga 1968).

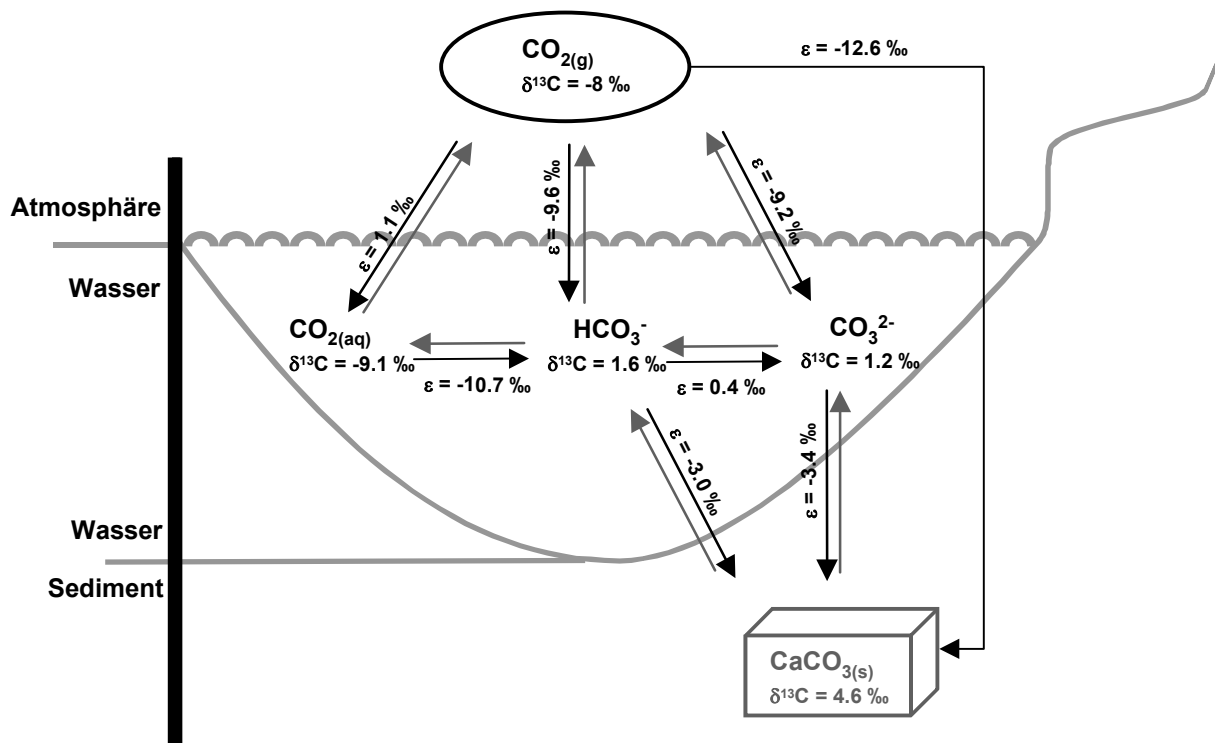


Abb. 2-9: Isotopenfraktionierungen innerhalb verschiedener Teilreaktionen des Kohlenstoffkreislaufs (modifiziert nach Clark & Fritz 1997 für eine Temperatur von 10°C). Die berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte setzen Gleichgewichtsbedingungen zwischen den verschiedenen Karbonatspezies voraus.

Die Photosynthese ist begleitet von einer Gesamtisotopenfraktionierung für Kohlenstoff zwischen 5 ‰ und 25 ‰ , resultierend aus kinetischen Isotopeneffekten mit sukzessiver Abreicherung von ^{13}C im Verlauf der biochemisch gesteuerten Umwandlung des aufgenommenen CO_2 in organische Moleküle (Clark & Fritz 1997). Dabei wird bereits $^{12}\text{CO}_2$ bevorzugt von der Pflanze aufgenommen. Auch bei der enzymatisch gesteuerten CO_2 -Fixierung in den Chloroplasten der Pflanze und anschließender Synthese (Carboxylierung) zu einer Vielzahl organischer Verbindungen wird $^{12}\text{CO}_2$ bevorzugt umgesetzt. Die Höhe der Gesamtisotopenfraktionierung ist abhängig vom

Photosynthesezyklus der Pflanze. Es kann prinzipiell zwischen zwei Pfaden unterschieden werden: Dem Calvin- oder C_3 -Zyklus und dem Hatch-Slack- oder C_4 -Zyklus. Nur 10 % aller Pflanzen sind in der Lage, beide Zyklen zu nutzen. Diese CAM (Crassulacean Acid Metabolism)-Pflanzen, zu denen viele Wüstenpflanzen und andere Sukkulenten gehören, wechseln im Tag- und Nachtrhythmus zwischen C_3 - und C_4 -Photosynthese (Cerling et al. 1993). 85 % aller Pflanzen mit einer weiten Verbreitung in vielen terrestrischen Ökosystemen, so auch im Untersuchungsgebiet, gehören zu den C_3 -Pflanzen und bauen das CO_2 im Calvin-Zyklus ein. Aus diesem biochemischen Zyklus resultiert eine Abreicherung an ^{13}C von ungefähr 22 ‰ relativ zum aufgenommenen CO_2 . Atmosphärisches CO_2 besitzt einen $\delta^{13}C$ -Wert von ungefähr -8 ‰ (O'Leary 1988) und so zeigen die meisten der C_3 -Pflanzen $\delta^{13}C$ -Werte zwischen -24 ‰ und -30 ‰, mit einem Mittelwert bei -27 ‰ (Vogel 1993; vgl. Abb. 2-10). Andere Autoren geben $\delta^{13}C$ -Werte bis -34 ‰ an (Hoefs 1997, Jackson & Pardue 1999).

Untersuchungen von Park & Epstein (1960) und Abelson & Hoering (1961) haben gezeigt, daß die $\delta^{13}C$ -Werte der einzelnen Bestandteile des organischen Pflanzenmaterials wie Kohlenhydrate, Proteine und Lipide unterschiedlich sein können: Lipide sind häufig an ^{13}C abgereichert relativ zu den anderen beiden Syntheseprodukten. Einen Überblick über die $\delta^{13}C$ -Werte verschiedener Pflanzen und Organismen gibt Abb. 2-10.

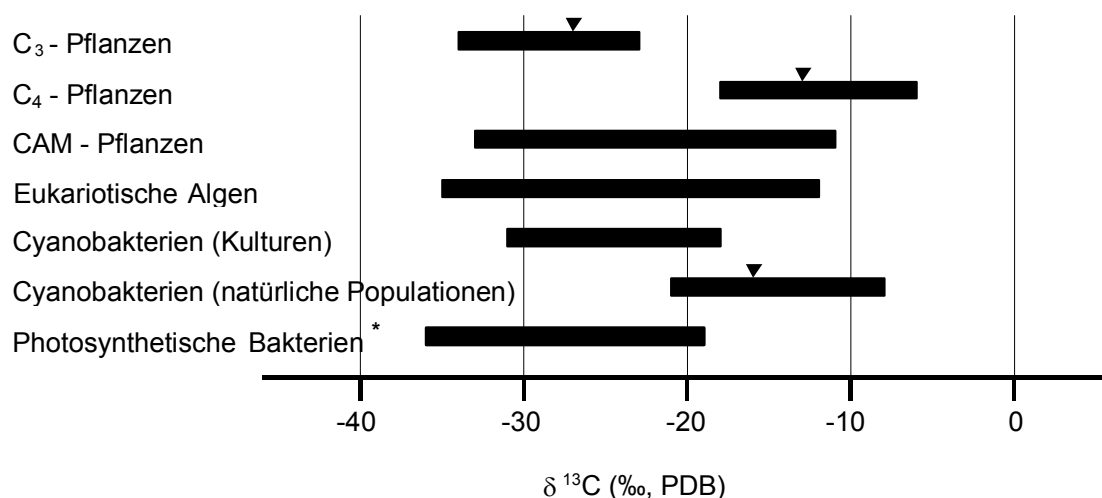


Abb. 2-10: Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung höherer Pflanzen, Algen und autotropher Prokaryoten (leicht modifiziert nach Schidlowski 1983 in Hoefs 1997). ▼ zeigt die Mittelwerte innerhalb der Gruppen an. *Es wird hier unterschieden zwischen der oxigenen und anoxigenen Photosynthese. Cyanobakterien sind phototroph aerob und betreiben die oxigene Photosynthese. Wie grüne Pflanzen verwenden sie Wasser als Wasserstoffdonator. Die eigentliche bakterielle Photosynthese verläuft anaerob und liefert keinen Sauerstoff (anoxigene Photosynthese). Die beteiligten Bakterien sind phototroph anaerob (Schwoerbel 1993).

Aquatische Pflanzen und Algen können keinem dieser Zyklen eindeutig zugeordnet werden. Die meisten Algenarten assimilieren gelöstes Kohlendioxid ($CO_{2(aq)}$), von einigen Grünalgen wird jedoch vorwiegend HCO_3^- aufgenommen (Schwoerbel 1993). Im Gegensatz zum atmosphärischen CO_2 besitzen die zur Verfügung stehenden

Karbonatspezies im Wasser unterschiedliche Isotopensignaturen (Abb. 2-9). HCO_3^- ist bei pH-Werten zwischen 6,4 und 10,3 die dominierende Fraktion, während den aquatischen Pflanzen und Algen nur wenig gelöstes CO_2 zur Verfügung steht (Clark & Fritz 1997). In Laborexperimenten wurde nachgewiesen, daß die Höhe der C-Isotopenfraktionierung bei aquatischen Pflanzen von der CO_2 -Verfügbarkeit abhängig ist, wobei geringe Isotopenfraktionierungen (bis 0 ‰) immer dann auftreten, wenn die CO_2 -Verfügbarkeit limitiert ist. Isotopenfraktionierungen von bis zu 20 ‰ konnten bei hohen CO_2 -Konzentrationen beobachtet werden (O'Leary 1988). Für aquatische Makrophyten und Plankton aus dem oligotrophen Stechlinsee wurden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $-12,9 \pm 2,7$ ‰ (Makrophyten) und $-25,7 \pm 0,3$ ‰ (Plankton) ermittelt (Hemmann et al. 1996). Von Katz et al. (1995) werden für Plankton in Seen durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -30 ‰ angegeben.

Das durch die seeinterne Produktion entstandene und/oder allochthon eingetragene organische Material gelangt in die Tiefe eines Sees, wo es entweder im Sediment gespeichert oder mikrobiell umgesetzt wird.

Bei der dissimilatorisch induzierten Mineralisation organischer Substanz wird CO_2 freigesetzt (s.o.). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des freigesetzten CO_2 zeigen häufig einen deutlichen Zusammenhang mit der Isotopensignatur der umgesetzten organischen Kohlenstoffquelle (Jackson & Pardue 1999). Generell resultiert aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs CO_2 mit deutlich negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, die meist nur um wenige Promill von denen der organischen Ausgangssubstanz abweichen. Allerdings können auch bei der Mineralisation von den beteiligten Mikroorganismen leichter metabolisierbare Kohlenstoffverbindungen bevorzugt umgesetzt werden. Mary et al. (1992) geben an, daß CO_2 aus der anaeroben Oxidation von Laktat durch *Clostridium* und *Desulfovibrio* gegenüber dem Laktat an ^{13}C angereichert war. Dieselben Autoren konnten bei der Mineralisation verschiedener Substrate wie Glukose, Wurzeln von Maispflanzen in Böden ebenfalls feststellen, daß das freigesetzte CO_2 relativ zum eingesetzten Substrat an ^{13}C angereichert war. Die Ergebnisse waren nicht auf heterogene ^{13}C -Verteilung in den eingesetzten Substraten zurückzuführen, sondern vielmehr auf eine mit der Mineralisation verknüpfte Isotopendiskriminierung. Aus dem selektiven Verlust einer bestimmten Fraktion im Verlauf der Diagenese, beispielsweise von an ^{13}C angereicherten Kohlenhydraten, resultiert eine entsprechende Verschiebung der Isotopensignatur im verbleibenden organischen Material (Meyers & Ishiwatari 1993).

Auch die Entgasung von TIC aus dem Wasser ist mit einer Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verbunden. Aus der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des $^{12}\text{CO}_2$ bei der Entgasung resultiert ein kinetischer Isotopeneffekt, der die Anreicherung von ^{13}C im verbleibenden CO_2 zur Folge hat (Clark & Fritz 1997).

Die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs wird in Seen demnach von den folgenden Faktoren kontrolliert:

- dem CO_2 -Austausch des Seewassers mit der Atmosphäre,
- dem Einfluß von Photosynthese und Respiration,
- dem Anteil an CO_2 aus der Oxidation organischer Substanzen und deren primärer Isotopensignatur,
- der C-Isotopenzusammensetzung des zuströmenden Grundwassers,

- durch Lösungs- und Fällungsprozesse von Karbonaten im Sediment,
- den Fraktionierungen im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

2.4.4. Physikalische Verhältnisse in Seen

Seen der gemäßigten Klimazonen weisen aufgrund ihrer Temperaturverteilung häufig eine (thermische) Schichtung auf (Schwoerbel 1993): Dabei wird das oberflächennahe, thermisch mehr oder weniger homogene **Epilimnion**, durch eine Sprungschicht (**Metalimnion**), die einen steilen Temperaturgradienten aufweist, vom meist temperaturkonstanten Tiefenwasserbereich, dem **Hypolimnion**, getrennt. Diese stabile thermische Schichtung ist besonders deutlich während der warmen Sommermonate ausgeprägt, während im Winter das eigentliche Epilimnion fehlen kann, so daß die vertikale Temperaturverteilung mit dem Metalimnion beginnt. Während der Zirkulationen im Frühjahr und Herbst wird diese thermische Schichtung zerstört und die gesamte Wassersäule durchmischt (**Holomixis**), so daß **Homothermie** resultiert. **Dimiktische** Seen zirkulieren zweimal pro Jahr im Frühjahr und Herbst, **monomiktische** dagegen nur einmal (warm monomiktisch: Bodensee). **Meromiktische** Seen hingegen werden, im Gegensatz zu holomiktischen, nicht bis zum Grund durchmischt. Das nicht durchmischte Tiefenwasser heißt **Monimolimnion**, der durchmischte, oberflächennahe Bereich **Mixolimnion**. Die Dynamik der Durchmischung der Wassersäule resultiert aus den thermischen Dichteunterschieden des Wassers. Die Abkühlung oder Erwärmung des Wassers führt zur Ausbildung vertikaler Konvektionsströmungen innerhalb der Wassersäule. Mixo- und Monimolimnion sind häufig durch eine chemische Sprungschicht, die **Chemokline** voneinander getrennt.

Langfristig stabile Schichtungsverhältnisse sind eine wichtige Voraussetzung, um eine nachhaltige Sanierung über die zuvor beschriebenen Neutralisationsprozesse zu erzielen. Insbesondere die Ausbildung einer anoxischen Tiefenzone im See ist ein wesentliches Ziel, da hierdurch die erneute Aziditätsbildung durch Rückoxidationen gebildeter Sulfide erschwert wird und ein nachhaltiger Alkalinitätsgewinn durch langfristige sedimentäre Festlegung von Monosulfiden und Pyrit möglich ist.

Bei der Vielzahl der vorgestellten Methoden und Maßnahmen zur Sanierung saurer Bergbaurestseen ist die biologische Alkalinitätssteigerung sicherlich als eine sehr vielversprechende Methode zu betrachten. Ob und unter welchen Bedingungen es gelingt, durch Stimulation natürlich vorkommender Redoxprozesse, insbesondere der dissimilatorischen Eisen- und Sulfatreduktion, das hieraus resultierende Neutralisierungspotential zur Sanierung saurer Bergbaurestseen zu nutzen, wurde in den im folgenden Abschnitt beschriebenen Labor- und Freilandversuchen getestet.

3. Methodik

3.1 Labor- und Freilandversuche zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion - Konzeption und Durchführung

Die Konzeption und Durchführung der Flaschen-, Säulen- und Enclosureversuche erfolgte im Rahmen des Projekts „Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-Situ-Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers“ am Umweltforschungszentrum Leipzig – Halle GmbH, Sektion Gewässerforschung in Magdeburg (Abschlußbericht September 1999). Als Datenbasis wurden im Rahmen dieses Projektes zunächst chemische, physikalische und mikrobiologische Untersuchungen zum status-quo des RL 111 durchgeführt. Die am UFZ durchgeführten Analysen sollten außerdem durch zahlreiche eigene (RUB) Isotopenanalysen zu den Stoffkreisläufen des Schwefels und Kohlenstoffs ergänzt werden. Anschließend wurde auf Basis der hieraus resultierenden Ergebnisse der Versuchsaufbau für die Labor- und Freilandversuche entwickelt. Auch bei der Durchführung dieser Versuche sollten Isotopenanalysen als Ergänzung zu den chemischen und physikalischen Untersuchungen der Arbeitsgruppe am UFZ eingesetzt werden, um möglichst genaue Kenntnis über die ablaufenden Prozesse innerhalb des Schwefel- und Kohlenstoffkreislaufs zu erhalten.

3.1.1 Laborversuche - Flaschenversuche

In den Flaschenversuchen (Abb. 3-1) sollten verschiedene Substrate, zunächst in Form von Reinchemikalien (1. Flaschenversuch), anschließend in Form komplexer zusammengesetzter, kostengünstiger Industrieprodukte (Flaschenversuch 2 und 3), als geeignete Kohlenstoffquellen zur Stimulierung der bakteriellen Sulfat- und Eisenreduktion getestet werden.

Die Flaschenversuche wurden jeweils mit Sedimenten und Wasser aus dem RL 111 durchgeführt. Die benutzten Sedimente stammten aus einer Tiefe von 10,2 m im Mittelbecken (MB) des RL111 (sulfidisch - dunkelgrau bis schwarz, deutlicher H₂S-Geruch) und 7 m in der Nähe der Enclosure-Plattform des Nordbeckens (NB, postoxisches, hellbraunes oder ockerfarbenes Sediment). Eine makroskopische Beschreibung der Sedimente befindet sich im Anhang B. Nach der Entnahme aus dem See mittels eines Sedimentgreifers (Birge-Ekman-Bodengreifer) wurden die Sedimente bis zur Befüllung der Flaschen kühl gelagert. Die Versuche wurden jeweils mit 255 ± 25 g Sediment sowie 2 l Oberflächenwasser aus dem RL 111 in einer 2 Liter Duran[®] Flasche (Firma Schott) durchgeführt. Zur Stimulation der bakteriellen Sulfatreduktion wurden verschiedene Substanzen als organische Kohlenstoffquellen eingesetzt. Die als Kohlenstoffquelle eingesetzten Substrate wurden in den 2 l Oberflächenwasser gelöst und in die Flaschen gegeben.

In der überwiegenden Zahl der Experimente wurde zudem (pestizidfreies) **Stroh** als Aufwuchsträger für Bakterien benutzt. Die Flaschen wurden gasdicht verschlossen und bei Dunkelheit unter einer konstanten Raumtemperatur von 21 ± 2°C über einen Zeitraum von 4 Wochen (1. Flaschenversuch), 12 Wochen (2. Flaschenversuch) und 8 Wochen (3. Flaschenversuch) gelagert.

Die Startparameter (pH-, Eh-Wert, die initialen Konzentrationen/Gehalte und Isotopenzusammensetzungen des gelösten anorganischen Sulfat und DIC sowie der sedimentären Schwefelverbindungen) des Systems in den Flaschenversuchen wurden anhand von Flaschen ermittelt, denen analog zu den Versuchsflaschen Seewasser und Sediment zugegeben worden war, die jedoch bereits nach 5 Tagen geöffnet wurden. Dieser Zeitraum wurde gewählt, um dem System Zeit zu geben, sich nach den Störungen durch Probennahme und Transport neu zu equilibrieren. Im Folgenden werden diese Versuche als **Standardversuche** bezeichnet.

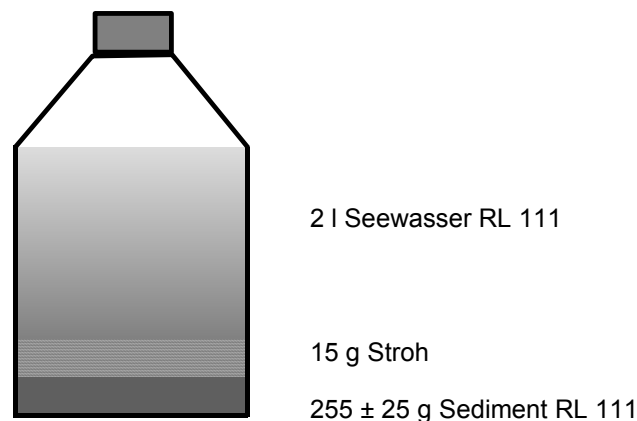


Abb. 3-1: Prinzipieller Aufbau der Flaschenversuche. In der dritten Versuchsserie wurden auch Versuche ohne Strohzugabe durchgeführt.

In **Kontrollversuchen** sollten zusätzlich die Veränderungen quantifiziert werden, die im Versuchszeitraum stattfanden, ohne daß eine organische Kohlenstoffquelle zugegeben wurde. Da bei den ersten beiden Versuchsreihen die Bedeutung des Strohs als mögliche organische Kohlenstoffquelle noch nicht bekannt war, wurden die Kontrollversuche der ersten zwei Versuchsserien mit Stroh durchgeführt. Im dritten Flaschenversuch wurden zudem Kontrollversuche ohne Stroh durchgeführt.

In den ersten beiden Serien der Flaschenversuche wurden zu jeder Standard-, Kontroll- und Versuchsflasche ein Parallelansatz durchgeführt, der autoklaviert wurde. Die **Autoklavierung** erfolgte über die Nassdampfsterilisation bei 121°C und sollte gewährleisten, dass jegliche biologische Aktivität in diesen Flaschen ausgeschlossen werden konnte. So ermöglichten die autoklavierten Versuchsansätze eine Abschätzung der Veränderungen der chemischen und physikalischen Parameter des Systems, die allein aus der Zufuhr der Zuschlagstoffe oder des Strohs resultierten.

Die einzelnen Versuchsserien unterscheiden sich neben der unterschiedlichen Laufzeit durch die Zusammensetzung der zugegebenen Substrate.

1. Flaschenversuch

Im ersten Flaschenversuch kam nur Sediment aus dem Mittelbecken des RL 111 aus 10,2 m Wassertiefe zum Einsatz. Allen Flaschen wurde Stroh als Aufwuchsträger zugegeben. Bei dieser ersten Versuchsreihe kamen nur einfache organische Verbindungen zum Einsatz, die direkt von sulfatreduzierenden Bakterien metabolisiert werden können (vgl. Abb. 2-6).

Tabelle 3-1 gibt eine Übersicht über den Versuchsaufbau der ersten Serie der Flaschenversuche, die eingesetzten Substrate und die zugegebenen TOC-Mengen. Angegeben ist die Gesamt-TOC-Menge in jeder Flasche, berechnet über die Anzahl der C-Atome je Formeleinheit (chemischen Summenformeln) und einer zugegebenen Ausgangsmenge von 30 mmol Substrat auf einen Liter Restseewasser. Aus der Zugabe von 30 mM Ethanol resultiert also eine TOC-Menge von 120 mmol in der Flasche mit 2 Litern Restseewasser.

Tab. 3-1: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den ersten Flaschenversuch.

Versuchsdauer	Sediment	Stroh-zugabe	Substrat	Chemische Summenformel	Eingesetzte TOC – Menge	Auto-klavierung
(Wochen)	Wassertiefe (m)	+ / -			(mmol)	+ / -
0,6 (5 Tage)	-	+	-	-	-	-
0,6 (5 Tage)	-	+	-	-	-	+
4	10,2	+	-	-	-	-
4	10,2	+	-	-	-	+
4	10,2	+	Natrium-pyruvat	$\text{NaC}_3\text{H}_3\text{O}_3$	180	-
4	10,2	+	Natrium-pyruvat	$\text{NaC}_3\text{H}_3\text{O}_3$	180	+
4	10,2	+	Glucose-D-Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	360	-
4	10,2	+	Glucose-D-Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	360	+
4	10,2	+	Succinat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	240	-
4	10,2	+	Succinat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	240	+
4	10,2	+	Natrium-DL-Lactat	$\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	180	-
4	10,2	+	Natrium-DL-Lactat	$\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	180	+
4	10,2	+	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	120	-
4	10,2	+	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	120	+
4	10,2	+	Natrium-acetat	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	120	-
4	10,2	+	Natrium-acetat	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	120	+

2. Flaschenversuch

Da ein Einsatz der Reinchemikalien für einen Feldeinsatz zu kostenintensiv gewesen wäre, wurden im zweiten Flaschenversuch statt der Reinchemikalien industrielle Rohprodukte eingesetzt (Tab. 3-2). Für alle vier unveredelten Rohprodukte wurden durch das UFZ Analysen durchgeführt, die Informationen über relevante Nährstoffe und den Gehalt an ausgewählten Kohlenhydraten und deren Fermentationsprodukte lieferten (Tabellen im Anhang A).

Tab. 3-2: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den zweiten Flaschenversuch.

Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	Eingesetzte TOC – Menge	Autoklavierung
(Wochen)	Wassertiefe (m)	+ / -		(mmol)	+ / -
12	10,2	+	Molke	164	+
12	10,2	+	Molke	164	-
12	10,2	+	Melasse	194	+
12	10,2	+	Melasse	194	-
12	10,2	+	Carbokalk	108	+
12	10,2	+	Carbokalk	108	-
12	10,2	+	Pfezi [®] -Granulat	936	+
12	10,2	+	Pfezi [®] -Granulat	936	-

Mit Ausnahme der verlängerten Versuchslaufzeit auf zwölf Wochen, womit eine möglicherweise gegenüber den Reinstchemikalien etwas schlechtere biochemische Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs in den komplex zusammengesetzten Industrieprodukten berücksichtigt werden sollte, wurden die Versuche der zweiten Serie analog zu denen der ersten durchgeführt. Die Substrate Carbokalk und Pfezi[®]-Granulat waren im Gegensatz zur Molke und Melasse nicht vollständig im Wasser löslich und wurden nach dem Befüllen der Flaschen eingestreut. Die Berechnung der eingesetzten TOC-Menge erfolgte über die in den durchgeführten Analysen angegebenen TOC-Konzentrationen (Tabellen im Anhang A).

3. Flaschenversuch

Bei der dritten Serie der Flaschenversuche wurde der Versuchsaufbau etwas verändert. In diesen Experimenten sollte die Wirksamkeit ausgesuchter Substrate in Form eines Vergleiches zwischen Sediment aus 10,2 m und 7,5 m Wassertiefe nachgewiesen werden. Alle Versuche wurden deshalb in doppelter Ausführung, mit hellem (RL 111 - 7,5 m NB) und dunklem (RL 111 - 10,2 m MB, vgl. Abb. 2-3) Sediment durchgeführt. Als weitere Variation wurden alle Experimente zusätzlich mit und ohne Strohzugabe durchgeführt, um die Bedeutung des Strohs als Aufwuchsträger, aber auch als mögliche Kohlenstoffquelle abschätzen zu können.

Als Substrate wurden Ethanol und Carbokalk eingesetzt (Tab. 3-3). Auf die Durchführung autoklavierter Kontrollexperimente wurde verzichtet.

Da das im Rahmen dieser Versuche benutzte Sediment aus 10,2 m Wassertiefe aus einer separaten Sedimentprobennahme stammte, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass seine chemische Zusammensetzung von dem in den ersten beiden Flaschenversuchen benutztem Sediment abwich, obwohl es von der gleichen Probennahmestelle im See stammte. Zur genauen chemischen Charakterisierung der eingesetzten Sedimente aus 7,5 m und 10,2 m Wassertiefe wurden die Standardversuche zur Aufnahme der Startbedingungen mit beiden Sedimenttypen wiederholt. Bei dieser Versuchsreihe sollten außerdem die Veränderungen durch die alleinige Zugabe von Stroh über die Versuchslaufzeit quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden auch Kontrollexperimente mit und ohne Stroh für beide Sedimenttypen durchgeführt.

Tab. 3-3: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die TOC-Konzentrationen in den Flaschen für den dritten Flaschenversuch.

Versuchsdauer	Sediment	Stroh-zugabe	Substrat	Eingesetzte TOC – Menge	Autoklavierung
(Wochen)	Wassertiefe (m)	+ / -		(mmol)	+ / -
0,6 (5 Tage)	7,5 hell	-	-	-	-
0,6 (5Tage)	10,2 dunkel	-	-	-	-
8	7,5 hell	+	-	-	-
8	10,2 dunkel	+	-	-	-
8	7,5 hell	-	-	-	-
8	10,2 dunkel	-	-	-	-
8	7,5 hell	+	Carbokalk	108	-
8	10,2 dunkel	+	Carbokalk	108	-
8	7,5 hell	-	Carbokalk	108	-
8	10,2 dunkel	-	Carbokalk	108	-
8	7,5 hell	+	Ethanol	120	-
8	10,2 dunkel	+	Ethanol	120	-
8	7,5 hell	-	Ethanol	120	-
8	10,2 dunkel	-	Ethanol	120	-

3.1.2 Laborversuche - Säulenversuche

In den Säulenversuchen (Abb. 3-2) sollten, aufbauend auf den Ergebnissen aus den Flaschenversuchen, möglichst naturnahe Bedingungen bei der Stimulation der bakteriellen Sulfatreduktion simuliert werden. Dazu gehörte als wichtiger ergänzender Versuchsparameter die Ausbildung einer stabilen (Temperatur-) Schichtung in den Säulen (vgl. Abschnitt 2.4.4). Hierdurch sollte die Ausbildung und Stabilisierung einer anoxischen Tiefenwasserzone unterstützt werden, basierend auf der Überlegung, dass in natürlichen Seen häufig die mikrobiellen, neutralisierenden Prozesse wie die bakterielle Sulfatreduktion, an der Wasser-Sediment-Grenzschicht stattfinden (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die Ausbildung einer stabilen anoxischen Tiefenzone ist Grundvoraussetzung für eine effektive Nutzung anaerober Reduktionsprozesse wie der Eisen- und Sulfatreduktion zur seeinternen Neutralisierung.

Die insgesamt 10 Versuchssäulen wurden aus Duran[®]-Borosilikatglas (Jenaer Glaswerke GmbH) hergestellt. Sie bestanden im unteren Teil aus einer „Schüssel“, einem 20 cm hohen Säulenabschnitt mit Boden, der mit dem oberen Teil über ein mit PTFE abgedichtetes Bundflanschsystem verbunden war. Die Gesamthöhe betrug 150 cm, die Nennweite war DN 300. In Höhen von 30 cm, 45 cm, 60 cm, 90 cm und 120 cm oberhalb der lösbaren Flanschverbindung wurden Probenahmestutzen angebracht, die mit Gummisepten abgedichtet waren. Hierdurch war die Entnahme kleiner Wassermengen zur Beprobung in den verschiedenen Höhen über das Durchstechen der Septen mit Injektionsnadeln möglich. Alle Säulen waren mit lose aufliegenden PVC-Deckeln verschlossen.

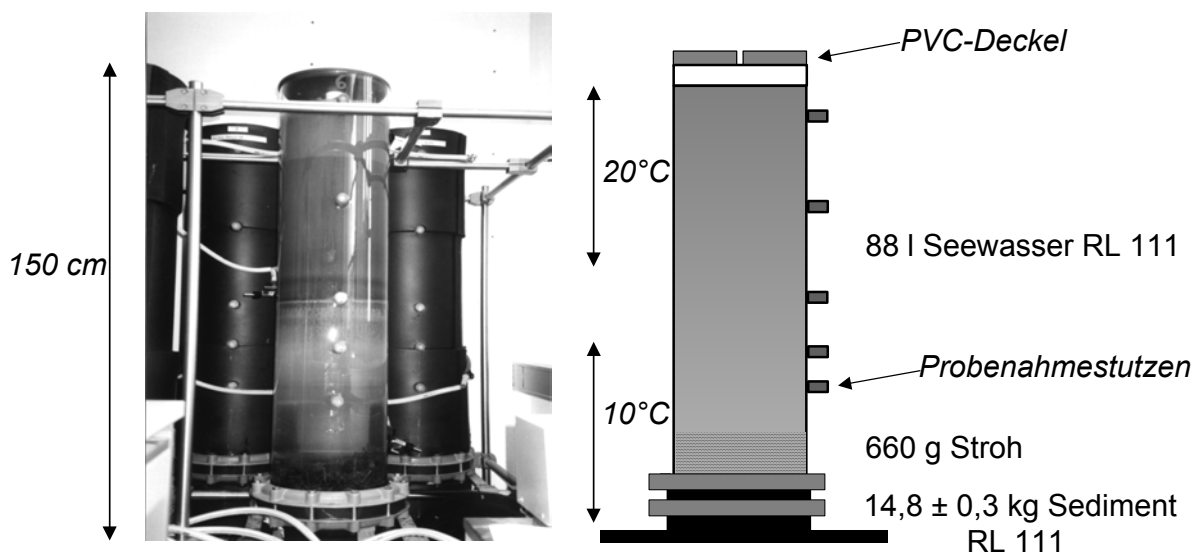


Abb. 3-2: Experimenteller Aufbau der Säulenversuche am Beispiel der Säule 6.

Die Säulen wurden mit Sedimenten und Seewasser aus dem Nordbecken des RL 111 befüllt. Pro Säule wurden $14,8 \pm 0,3$ kg homogenisiertes Frischsediment, das zuvor nahe der Enclosure-Plattform aus 7,5 m Wassertiefe mit einem Bodengreifer (Oberflächensediment) entnommen wurde, in die Glas- „Schüsseln“ gefüllt. Zusätzlich konnte für jede Säule ein Volumen von 88 l Restseewasser, das an der

gleichen Stelle aus 6 m Wassertiefe mit einer Schlauchpumpe gefördert worden war, zugegeben werden.

Nach dem Befüllen der Säulen wurde das gesamte System über an der Außenseite anliegende Wasserschläuche, die mit einem Thermostatsystem verbunden waren, auf eine Temperatur von $10 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, um möglichst gleiche Startbedingungen in allen Säulen zu schaffen. Gleichzeitig ermöglichte der Versuchsaufbau die Simulation einer naturnahen Temperaturschichtung in den Säulen. Bis zu einer Höhe von 50 cm über dem Säulenboden wurde eine Temperatur von $10 \pm 0,2^\circ\text{C}$ eingestellt und zwischen 110 cm und 140 cm eine Temperatur von $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Nach einem Equilibrierungszeitraum von drei Wochen wurde der Versuch mit der Zugabe der organischen Kohlenstoff enthaltenden Substrate gestartet.

Für die Säulenversuche wurden als organische Kohlenstoffquellen die Substrate Ethanol und Carbokalk in zwei unterschiedlichen Konzentrationen ausgesucht. In weiteren Flaschenversuchen, die am UFZ, Sektion Gewässerforschung in Magdeburg, mit allen bisher benutzten Substraten und hellem Sediment aus 7,5 m Wassertiefe durchgeführt wurden, hatten diese beiden Substrate die besten Ergebnisse gezeigt (UFZ Endbericht 1999). Auswahlkriterien waren neben dem pH-Wert der Pufferungsstatus des Systems, das entstandene Milieu für die Förderung der Eisen- und Sulfatreduktion, die Handhabung sowie der Preis.

Ethanol wurde im Restseewasser gelöst, der Carbokalk analog zu den Flaschenversuchen eingestreut. In fünf Säulen wurden zusätzlich 600 g Stroh als Aufwuchsträger zugegeben. Das Stroh war zu Kränzen gebunden und mit Glas beschwert, so dass es an der Grenze zwischen Sediment und Wasser positioniert werden konnte.

Tab. 3-4: Versuchsaufbau mit den eingesetzten Substraten sowie die berechneten TOC-Konzentrationen in den 10 Versuchssäulen.

Säule	Versuchsdauer (Wochen)	Sediment Wassertiefe (m)	Stroh- zugabe (g)	Substrat	Eingesetzte TOC - Menge (mmol)
1	55	7,5	-	-	-
2	55	7,5	-	Ethanol	528
3	55	7,5	-	Carbokalk	528
4	55	7,5	-	Carbokalk	528
5	55	7,5	-	Carbokalk	528
6	56	7,5	600	-	-
7	56	7,5	600	Ethanol	528
8	56	7,5	600	Carbokalk	528
9	56	7,5	600	Ethanol	52,8
10	56	7,5	600	Carbokalk	52,8

3.1.3 Freilandversuche - Enclosureversuche

Im Nordbecken des RL 111 wurde im November 1997 eine 7,5 * 11,0 m große Plattform als Basis für die Enclosures montiert. Die Plattform besteht aus schwimmenden Kunststoffwürfeln (Kantenlängen von 50 cm), die untereinander verbunden sind. Sie ist fest mit 8 Ankern im Sediment gegen ein Abdriften durch Wind oder Eiseinwirkung verankert.

In der Plattform sind insgesamt 6 Aussparungen von 2 * 2,5 m Fläche für die Enclosures (2,3 * 1,8 m) vorhanden, von denen die Enclosure-Beutel aus HDPE-Deponiefolie bis zum Sediment an dieser Stelle des Sees abgelassen wurden. Die benutzte HDPE-Deponiefolie (Fa. Frank Deponietechnik, Wölfersheim) verhindert den Austausch von Flüssigkeiten oder Gasen innerhalb der Enclosure-Schläuche mit dem See bzw. umgekehrt. Die Folie ist chemisch inert und nicht toxisch für Mikroorganismen. UV-Beständigkeit und Reißfestigkeit waren ebenso wichtige Kriterien, wobei gleichzeitig ein Hantieren mit den Enclosure-Schläuchen bei der Ausbringung möglich sein musste. Auf dem Sediment wurden die Enclosure-Schläuche mit Edelstahlrahmen beschwert, so dass jeder Enclosure eine abgeschlossene Wassersäule im See darstellte.

In den Enclosures wurde zunächst das in Kissen aus grobmaschigem Kunststoffgewebe verpackte Stroh (Tab. 3-5) versenkt und mit Steinen und Stahlketten auf dem Sediment fixiert. Die Zugabe von Carbokalk erfolgte nach Aufschlämmen mit Restseewasser über einen Kunststoffschlauch (Ø 4 cm) gleichmäßig verteilt in die sedimentnahe Wassersäule. Ethanol wurde in einen Limnoschöpfer gefüllt und ebenfalls an der Wasser-Sediment-Grenzschicht ausgebracht.

Tab. 3-5: Versuchsanordnung der Enclosure-Versuche. Das Volumen der einzelnen Enclosure wurde über die mittlere Wassertiefe und die maximale Fläche der Enclosure-Schläuche (2,3 * 1,8 m) berechnet und gibt deshalb nur einen Näherungswert an, der auch die Basis zur Berechnung der zuzugebenden TOC-Konzentrationen bildete.

	Mittlere Wassertiefe	Volumen	Strohzugabe	Substrat	Zugegebene Substratmenge
	(m)	(m ³)	kg		(kg)
E1	6,44	26,7	-	-	-
E2	6,40	26,5	35	Carbokalk	8,05 kg Carbokalk
E3	6,40	26,5	35	Carbokalk	80,50 kg Carbokalk
E4	5,20	21,5	35	Ethanol	417 ml Ethanol
E5	6,40	26,5	35	Carbokalk	8,05 kg Carbokalk
E6	6,44	26,7	35	-	-
111 NB	6,50	-	35	-	-

3.1.4 Berechnung der eingesetzten TOC-Konzentrationen

Flaschenversuche

In der ersten Serie der Flaschenversuche wurden nur Reinstchemikalien in Konzentrationen zwischen 120 mmol und 360 mmol gesamtem organischen Kohlenstoff (TOC) eingesetzt. Die eingesetzten Substratkonzentrationen resultieren aus den folgenden Überlegungen (Frömmichen, mdl. Mitt.):

Aus der vollständigen Oxidation von beispielsweise 1 Mol Ethanol werden 12 Elektronen abgegeben (vgl. Abb. 2-4). In den Flaschenversuchen wurden 30 mM Ethanol als Substrat eingesetzt. Insgesamt steht zur Reduktion demnach eine Äquivalentmasse 360 mmol(eq)/l des Elektronendonators Ethanol zur Verfügung:

$$\text{Äquivalentmasse [mol (eq)/l]} \equiv \frac{\text{Massenkonzentration [g/l]}}{\frac{\text{molare Masse [g/mol]}}{e^-}} \quad (\text{Gl. 26})$$

Die durchschnittliche Eisen- und Sulfatkonzentrationen im RL 111 lag bei 160 mg/l (2,9 mM) Eisen und 1300 mg/l (13,5 mM) Sulfat (Tab. 3-6). Insgesamt werden 9 Elektronen bei der vollständigen Reduktion von 1 Mol Sulfat (8e⁻) und 1 Mol Eisen (1e⁻) aufgenommen. Über die Konzentrationen kann mit Hilfe der Gleichung 26 eine Äquivalentmasse von 110,9 mmol(eq)/l für beide Elektronenakzeptoren berechnet werden. Ohne das Sediment als mögliche Eisen- und Sulfatquelle und das zugegebene Stroh oder den vorhandenen sedimentären organischen Kohlenstoff als Kohlenstoffquelle zu berücksichtigen, ergibt sich ein dreifacher Überschuss an Elektronendonator in der Wassersäule der Flaschen. Mit der Menge an zugegebenem Ethanol könnten demnach theoretisch die 3-fachen Mengen Sulfat und Eisen reduziert werden.

Tab. 3-6: Konzentrationen und Gehalte möglicher Elektronenakzeptoren in der Wassersäule, den Sedimenten, sowie dem Porenwasser im RL 111 (eigene Werte, ² Friese et al. 1998, ³ Becker 1997).

	O₂	NO₃⁻	Mn	Fe	SO₄²⁻
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Wassersäule (0 - 7m)	12	1,34	3	156	1300
Sediment (0 – 30 cm)	n.b.	n.b.	0-0,5 ³	20-80 ^{2,3}	<1 - > 30
Porenwasser (0 – 30 cm)	n.b.	n.b.	0,45-7,8 ³	710-1550	2100-3400

Außer bei der Eisen- und Sulfatreduktion konnte das zugegebene Substrat gleichfalls als Elektronendonator im Verlauf anderer Redoxprozesse genutzt werden. Die Konzentrationen an alternativen Elektronenakzeptoren (z.B. Sauerstoff, Nitrat, Mangan) waren allerdings in der Wasserphase des RL 111 im Vergleich zum Eisen und Schwefel in der Wasser- und Sedimentfestphase vernachlässigbar gering (Tab. 3-6, Büttner et al. 1998).

Die in der zweiten und dritten Serie der Flaschenversuche eingesetzten komplexen Industrieprodukte wurden von verschiedenen Industriebetrieben zur Verfügung gestellt. Für die einzelnen Substanzen sind am Institut für Technologie der Kohlenhydrate -Zuckerinstitut - e.V. in Braunschweig im Auftrag des UFZ Analysen durchgeführt worden (vgl. Tab. 3-7). Die Analyseenergebnisse befinden sich im Anhang A.

Die Berechnung der TOC-Konzentration in den Flaschen nach Zugabe der entsprechenden Substrate basiert auf den in der Tabelle 3-7 angegebenen Gehalten an organischem Gesamtkohlenstoff (lösliche und unlösliche Fraktion für die Substrate Carbokalk und Pfezi[®]-Granulat).

Tab. 3-7: Auszug aus den Analysenattesten der eingesetzten komplexen Rohsubstanzen – vollständige Analysenatteste im Anhang (nach Analysen des Instituts für Technologie der Kohlenhydrate – Zuckerinstitut – e.V., Braunschweig 1997).

	Bestimmungs- methode	Molke	Melasse	Carbokalk	Pfezi[®]- Granulat
Werte bezogen auf 100 g Trockensubstanz (%):					
Gesamtkohlenstoff	elementar- analytisch			12,2	19,77
- TOC	berechnet			3,2	19,18
- TOC	verbrennungs- analytisch	28,2	38,2		
- TIC	als CO ₂ bestimmt			9,0	0,59
- TIC	verbrennungs- analytisch	< 0,7	< 0,1		
- wasserlöslicher Anteil				0,9	6,8

Säulenversuche

In den Säulenversuchen kamen analog zum dritten Flaschenversuch Ethanol und Carbokalk als Kohlenstoffquellen zum Einsatz. Die eingesetzte TOC-Menge in den Flaschenversuchen basierte auf der Überlegung, über die zugegebenen Substanzen ausreichend TOC für die bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion zur Verfügung zu stellen. Eine dreifache „Überdosierung“ des TOC durch Konzentrationen, wie sie in den Flaschenversuchen eingesetzt wurden, sollte aber in den Säulen vermieden werden. Deshalb wurde zunächst ein „Downscaling“ der TOC-Konzentrationen um den Faktor 2,5 durchgeführt (Frömmichen, mdl. Mitt, vgl. UFZ Endbericht 1999):

Berechnet für Ethanol:

$$\frac{360 \text{ mmol(eq)/l}}{2,5} = 144 \text{ mmol(eq)/l} \quad (\text{Gl. 27})$$

dies entspricht einer Konzentration von 12 mM Ethanol oder 24 mM TOC.

Da für den organischen Kohlenstoff im komplex zusammengesetzten Carbokalk keine mittlere Oxidationszahl berechnet werden konnte, wurden die für das Ethanol berechneten Mengen an organischem Kohlenstoff übernommen (Frömmichen, mdl. Mitt.).

Weiterhin musste bedacht werden, dass offensichtlich von den Mikroorganismen auch das in einigen Flaschenversuchen eingesetzte Stroh als zusätzliche Kohlenstoffquelle genutzt wurde. Aus diesem Grund wurden für beide Substrate in jeweils einer Säule in Kombination mit Strohzugabe eine weitere Reduzierung der TOC-Konzentrationen um den Faktor 10 durchgeführt (Säulen 9 und 10, Tab. 3-4). Diese Versuche sind bei den zugegebenen TOC-Konzentrationen als alleinige Elektronendonatoren für die Eisen- und Sulfatreduktion deutlich unterdosiert (s.o.). Im Vergleich zu den Flaschenversuchen wurde die eingesetzte TOC-Konzentration in diesen zwei Säulen insgesamt um den Faktor 25 reduziert.

Die neutralisierenden Prozesse Eisen- und Sulfatreduktion sollten in der Säule nach Möglichkeit, wie im anoxischen Hypolimnion eines Sees, zunächst im unteren Teil des (sedimentnahen) Wasserkörpers etabliert werden. Die Menge des benötigten TOC wurde deshalb für ein Volumen von 22 Litern berechnet, das entspricht $\frac{1}{4}$ des Säulenvolumens. Für das Substrat Ethanol ergibt sich hieraus eine Menge von $(12 \text{ mmol/l} \times 22 \text{ l})$ 528 mmol TOC in der unteren Wassersäule, diese entsprechen 264 mmol Ethanol. Dementsprechend wurden 26,4 mmol Ethanol in den Säulen mit einem „Downscaling“ um den Faktor 10 benötigt. Es resultieren TOC-Konzentrationen für die unteren 22 l der Wassersäule von 24 mM $(528 \text{ mmol TOC} : 22 \text{ l})$ bzw. 2,4 mM in den unterdosierten Säulen (vgl. Abb. 7-1). Analog hierzu wurden auch die TOC-Konzentrationen in den Säulenversuchen mit Carbokalk eingesetzt (vgl. Tab. 3-4). Für die Konzentration von 24 mM TOC (Säulen 3, 4, 5 und 8) wurden annähernd 300 g Carbokalk eingesetzt, entsprechend ein Zehntel dieser Menge für die Säule 10 mit 2,4 mM TOC (vgl. Abb 7-1).

Enclosure-Versuche

Auch in den Enclosures im RL 111 kamen aufgrund der Ergebnisse aus den Flaschen- und Säulenversuchen Ethanol und Carbokalk als Kohlenstoffquellen zum Einsatz. Zunächst musste das Wasservolumen in den einzelnen Enclosure-Schläuchen ermittelt werden. Dazu wurde die mittlere Wassertiefe mit der Idronaut-Multiparametersonde (Drucksensor) in der Mitte jedes einzelnen Enclosures ermittelt und mit den Kantenlängen (2,3 m * 1,8 m) multipliziert. Die resultierenden Volumina sind in Tabelle 3-5 angegeben. Die Zuschlagmengen der Substrate wurden analog zu den Säulenversuchen für $\frac{1}{4}$ der Enclosure-Volumina und Konzentrationen von 2,4 mM bzw. 24 mM TOC berechnet.

3.2 Probengewinnung

Zu Beginn jeder Probennahme, in den Säulenversuchen in der Regel am Tag zuvor, wurden die Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential (Eh), Sauerstoffkonzentration (O_2) sowie in einigen Säulenversuchen auch die Schwefelwasserstoffkonzentration (H_2S) durch Sonden- bzw. Elektrodenmessungen ermittelt.

Für die Freiland-Beprobungen der Seen und Enclosures wurde hierzu eine IDRONAUT-Multiparametersonde (IDRONAUT S.r.l., Brugherio, Italien) benutzt, die Tiefenprofile der einzelnen genannten Parameter aufnahm (vgl. Abschnitt 3.1). Die Größe der Messsonde machte den Einsatz in den Laborversuchen unmöglich, so dass hier handelsübliche Elektroden benutzt wurden.

Restseen 111 und 0622/3 - Wassersäule

Die untersuchten Restseen wurden zur Beprobung mit Schlauchbooten befahren. Im Rahmen jeder Beprobung der Wassersäule in den Restseen wurden zunächst Vertikalprofile mit einer IDRONAUT- gemessen (s.o.). Mit einer Vertikalauflösung von 10 cm konnten die Parameter Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffsättigung, pH-Wert, Redoxpotential sowie die Chlorophyll-Fluoreszenz, ein Maß für die Verteilung der Phytoplankton-Biomasse, aufgenommen werden. Anschließend wurden an denselben Probennahmestellen der Seen Wasserproben für die chemischen und isotope geochemischen Analysen mit Hilfe eines Schöpfers (Friedinger-Wasserschöpfer, Limnos, Finnland) aus den ausgewählten Tiefenstufen entnommen. Das RL 111 wurde an zwei Probennahmepunkten an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees und im Nordbecken, in unmittelbarer Nähe zur Enclosure-Plattform (vgl. Abb. 2-3), in der Regel in 1 m-Schritten beprobt. Am Waldsee erfolgte die Wasserprobennahme unter Berücksichtigung der variierenden Tiefenlage der Grenzschicht zwischen Epi- und Hypolimnion zum Teil in kleineren Schritten an nur einem Probennahmepunkt im See. Die Wasserproben wurden in vorbereitete Gefäße überführt, welche gegebenenfalls die zur Konservierung und Stabilisierung nötigen Chemikalien enthielten (Tab. 3-8).

Tab. 3-8: Notwendige Probenmengen (in Abhängigkeit von den jeweiligen Konzentrationen), Konservierung und Lagerung der entnommenen Wasserproben für die verschiedenen durchgeführten Isotopenanalysen. Diese Angaben gelten ebenfalls für die Wasserproben der Labor- und Freilandversuche.

	H ₂ O	SO ₄ ²⁻	ΣH ₂ S	TIC	DOC	POC
Analysierte Isotope	δD / δ ¹⁸ O	δ ³⁴ S / δ ¹⁸ O	δ ³⁴ S	δ ¹³ C	δ ¹³ C	δ ¹³ C
Probenmenge	20-50 ml	50-1000 ml	100 – 500 ml	50-100 ml	2 – 3 l	2 – 3 l
Konservierung	T ~ 4°C	+ ZnAc, T ~ 4°C, filtrieren	+ KOH, pH > 9, T ~ 4°C	+HgCl ₂ -Lsg., T ~ 4°C	+ HCl, pH ~ 2, T ~ 4°C	+ HCl, pH ~ 2, T ~ 4°C
Lagerung	max. 12 Monate	max. 3 Monate	max. 1 Tag	max. 3 Tage	max. 3 Tage	max. 3 Tage

Restseen 111 und 0622/3 - Sediment

Die Sedimentbeprobung wurde an denselben Probennahmepunkten im See durchgeführt wie die Wasserbeprobung. Die Sedimentkerne wurden mit Hilfe eines Sedimentstechers (UWITEC, Mondsee) am RL 111 aus 10,2 m und 7,5 m Wassertiefe, am RL 0622/3 von der tiefsten Stelle in der Seemitte (5,5 m) entnommen. Unmittel-

bar nach der Entnahme konnten an einigen Kernen Tiefenprofile der Eh- und pH-Werte durch Elektrodenmessungen (pH: Micro™ Φ Smart™ ISFET Probe, Beckmann – UFZ; Eh: Platinelektrode, Selbstbau UFZ) aufgenommen werden. Anschließend wurden die Kerne in Segmente von einem bis mehreren Zentimetern geteilt und in dicht verschließbare Polypropylen-Gefäße (Nalgene™, 125 ml und 250 ml) überführt. Für Proben, die zur Bestimmung der Schwefelisotopendaten des Porenwassersulfats bestimmt waren, wurde das Sediment in vorbereitete Zentrifugengefäße (50 ml) mit 20 ml Zink-Acetat-Lösung gefüllt. Die Sedimente wurden in der Regel noch an den Restlöchern mit Argon begast und sofort in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Aufbewahrung erfolgte bei -15°C unter Stickstoffatmosphäre.

Flaschenversuche - Wasser

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden alle Flaschen anaerob unter einer Argon-Atmosphäre geöffnet. Die Aufnahme der physikochemischen Parameter (pH -Wert, Redoxpotential (Eh-Wert), Sauerstoffkonzentration (O_2), elektrische Leitfähigkeit) erfolgte unmittelbar nach dem Öffnen mit den entsprechenden Messelektroden. Für die Analysen der Wasserinhaltsstoffe und die isotopengeochemischen Untersuchungen wurden direkt im Anschluss die erforderlichen Wassermengen, ebenfalls unter anaeroben Bedingungen, entnommen und in vorbereitete Gefäße überführt, in denen gegebenenfalls die zur Konservierung notwendigen Chemikalien bereits vorgelegt waren.

Flaschenversuche - Sediment

Zur Sedimentprobennahme wurde das überstehende Wasser entfernt und die Flaschen zerschlagen. Sediment und gegebenenfalls Stroh wurden schnell in vorbereitete Polypropylengefäße (Nalgene) überführt, mit Argon begast und sofort in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Aufbewahrung erfolgte bei -15°C unter Stickstoffatmosphäre.

Säulenversuche - Wasser

Die Wassersäule aller zehn Säulen wurde zunächst monatlich, später in 8- bis 12-wöchigem Abstand in zwei Tiefenstufen, oberflächennah (10 cm Wassertiefe) und direkt über dem Sediment beprobt (Tab. 3-9). Im Verlauf jeder Beprobung wurden neben der Aufnahme der physikochemischen Parametern (s.o.) mit entsprechenden Elektroden immer auch die Konzentrationen der gelösten Wasserinhaltsstoffe ermittelt. Die Probennahme der für die Isotopenanalysen nötigen Wassermengen erfolgte über einen Teflonschlauch, der in die jeweilige Tiefe der Säule abgelassen wurde. Das Probenwasser konnte auf diese Weise schnell und blasenfrei direkt in die präparierten Probengefäße eingefüllt werden. Die Analysen der Wasserinhaltsstoffe erfolgten durch das chemische Labor am UFZ in Magdeburg.

Im Rahmen der ersten acht Beprobungen wurde oberflächennah und über dem Sediment Wasser für die Analysen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats entnommen (Tab. 3-9). Die Wasserentnahme zur Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte erfolgte lediglich über dem Sediment. Hier wurde routinemäßig keine weitere Wasserprobe an der Oberfläche entnommen, da zum einen die aktive Zone des mikrobiellen Umsatzes an der Sediment-Wasser-Grenzfläche vermutet wurde, zum anderen sollte aus den Säulen generell möglichst geringe Wassermengen entnommen werden, um das System nur minimal zu stören. Zur Bestimmung der

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte wurden aufgrund niedriger TIC-Konzentrationen 100 ml Wasser benötigt (vgl. Tab. 3-8 und 3-9). Im Rahmen der Abschlussbeprobung im Januar 1999 wurde das Wasser für die Isotopenanalysen außerdem aus einer Wassertiefe von 60 cm, in der Mitte der Säule, entnommen. Neben der Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats und des anorganischen Kohlenstoffs, wurde zusätzlich auch der im Wasser gelöste Schwefelwasserstoff (H_2S) sowie der gelöste (DOC) und partikuläre organische Kohlenstoff (POC) aus den meisten Säulen bestimmt.

Tab. 3-9: Probennahmeterminen für die Säulenversuche unter Angabe der jeweils entnommenen Proben (0 cm = Wasseroberfläche, ü.S. = ca. 10 bis 30 cm über Sediment - *bei der Abschlussbeprobung wurde zusätzlich zu diesen Tiefenstufen die Mitte der Wassersäule (ca. 60 cm Wassertiefe) beprobt).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13.01.98	10.02.98	23.03.98	20.04.98	03.06.98	03.07.98	20.08.98	21.10.98	18.01.99 bis 03.02.99
TIC ü.S.	TIC ü.S.	TIC ü.S.	TIC ü.S.	TIC ü.S.	TIC ü.S.	-	TIC ü.S.	TIC in 3 Tiefen*
Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat 10 cm/ ü.S.	Sulfat in 3 Tiefen*
-	-	-	-	-	-	H_2S ü.S.	H_2S ü.S.	H_2S ü.S.
-	-	-	-	-	-	-	-	Sediment + Poren- wasser

Säulenversuche - Sediment

Im Anschluss an die Abschlussbeprobung der Wassersäule erfolgte die Entnahme der Sedimente aller 10 Säulen aus drei Sedimenttiefen (0 bis 2,5 cm, 2,5 bis 5,0 cm und 5,0 bis 7,5 cm). Die Säulensedimente wurden mit Hilfe eines kleinen Plexiglas-Corers ($\text{Ø} = 10 \text{ cm}$) als Kerne gestochen. Pro Säule konnten 3 Kerne aus dem mittleren Bereich der „Sedimentschüssel“ gewonnen werden. Die Zerteilung der Kerne in 2,5 cm dicke Segmente erfolgte unter anaeroben Bedingungen in einer permanent mit Argon begasten Glove-Box. Das gewonnene Sediment wurde unmittelbar nach der Probennahme in Behälter mit Flüssigstickstoff überführt und dort bis zur Analyse aufbewahrt. Von besonderem Interesse waren dabei die Gehalte und die Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen (AVS, S° , Pyrit-S, säurelösliches Sulfat, Gesamtschwefel, organisch gebundener Schwefel)

und des Porenwassersulfats. Außerdem wurden die Isotopensignaturen des sedimentären Kohlenstoffs ermittelt.

Enclosures - Wasser

Die 6 Enclosure-Versuche wurden im Juli 1998 mit der Zugabe der Substrate gestartet. Probennahmen zur Analyse der physikalischen und chemischen Parameter (s.o.) sowie der Wasserinhaltsstoffe wurden, analog zur Probennahme im Restsee, mit einer Multiparametersonde bzw. dem Wasserschöpfer, in drei Tiefenstufen (0 m, 4 m, Grund) in zeitlichen Abständen von vier Wochen durch die Sektion Gewässerforschung, UFZ – Magdeburg durchgeführt. Für die Analyse der Isotopensignaturen des gelösten anorganischen Sulfats und des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs wurden zwischen Juli 1998 und Juni 1999 vier Probennahmen durchgeführt. Das Seewasser in den Enclosures wurde im Juli 98, November 98, März 99 und Juni 1999 in drei Tiefenstufen (0 m, 4 m, Grund) beprobt.

Um einen Vergleich der chemischen und physikalischen Veränderungen innerhalb der Wassersäule in den Enclosures mit dem ungestörten See zu ermöglichen, wurde in unmittelbarer Nähe zu den Enclosures bei jeder Beprobung ergänzend ein Tiefenprofil der Seewassersäule beprobt.

Enclosures - Sediment

Im April 1999 wurde aus dem Enclosure 5 außerdem ein Sedimentkern zur Analyse der Gehalte und Isotopensignaturen des gelösten anorganischen Sulfats des Porenwassers und der sedimentären Schwefelverbindungen (AVS, S⁰, CRS und des säurelösliche Sulfats) entnommen.

3.3. Probenpräparation

3.3.1. Chemische Analysen

Konzentrationsbestimmungen des TIC, TOC, DOC

Die Bestimmungen der Konzentrationen des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) sowie des gesamten organischen (TOC) und gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) wurden am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Gewässerforschung in Magdeburg durchgeführt. Zur Konzentrationsbestimmung der Kohlenstoffparameter TIC, TOC und DOC (filtriert) wurde der gebundene Kohlenstoff in den unstabilierten Proben katalytisch zu CO₂ verbrannt. Die Bestimmung erfolgte über die infrarotspektrometrische Detektion nach externer Kalibrierung gegen wässrige Standards (C-Analyzer Dima-TOC, Fa. DIMATEC). Die Messungenauigkeit der Methode liegt bei ± 0,5 mg/l.

Konzentrationsbestimmungen des gelösten anorganischen Sulfats

Die Sulfatkonzentrationen wurden, ebenfalls am UFZ, an filtrierten Wasserproben mit der Ionenchromatographie nach externer Kalibrierung gegen wässrige Standards konduktometrisch bestimmt (ICA 5000, GAT-Analysentechnik). Der Bestimmungsfehler der Analysen lag bei ± 5%.

Gehaltsbestimmungen des sedimentären Gesamtkohlenstoffs und des sedimentären anorganisch gebundenen Kohlenstoffs

Der Gehalt an sedimentärem Gesamtkohlenstoff (C_{ges}) wurden am Lehrstuhl für Hydrogeologie der Ruhr-Universität coulometrisch durch Verbrennung bei 1250°C im Sauerstoffstrom und anschließender coulometrischer Titration des gebildeten CO_2 ermittelt. Die Bestimmung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (C_{anorg}) beinhaltete zunächst die quantitative Umsetzung mit warmer Perchlorsäure zu CO_2 , und anschließend eine coulometrische Titration. Der organisch gebundene Kohlenstoff (C_{org}) konnte aus der Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff und dem anorganisch gebundenen Kohlenstoff berechnet werden. Der Bestimmungsfehler der Methode liegt bei $\pm 0,001$ Gew.-% für C_{ges} und $\pm 0,002$ Gew.-% für C_{anorg} , die Nachweisgrenzen bei 0,005 Gew.-%.

Gehaltsbestimmungen des sedimentären Gesamtschwefels

Zum Vergleich mit den im Rahmen der isotopengeochemischen Analysen nass-chemisch bestimmten Gesamtschwefelgehalten (vgl. Abschnitt 3.2.2) wurde der sedimentäre Gesamtschwefel coulometrisch gemessen (Verbrennung bei 1400°C im Sauerstoffstrom und anschließender coulometrischer Titration; Lange & Brumsack 1977).

3.3.2. Isotopengeochemische Analysen

Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der meisten Wasserinhaltsstoffe erfolgte im Isotopengeochemischen Labor der Ruhr-Universität Bochum. Die Analysen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte an Proben mit geringen BaSO_4 - bzw. Ag_2S -Ausbeuten sowie die Analysen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte wurden am Isotope Science Laboratory an der University of Calgary, Canada durchgeführt.

3.3.2.1. Wasserinhaltsstoffe

Gelöstes anorganisches Sulfat der Wassersäule und des Porenwassers -

$(\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} / \delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}})$

Wasserproben, an denen die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats bestimmt werden sollte und in denen kein freier Schwefelwasserstoff (H_2S) zu erwarten war, wurden über 0,45 μm Zellulose-Nitrat-Membranfilter filtriert und das Sulfat anschließend durch Zugabe von 10%-iger BaCl_2 -Lösung im Überschuss gefällt. Um möglicherweise ebenfalls ausgefallenes BaCO_3 zu lösen wurden die Proben mit HCl_{konz} auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Die Filtration des BaSO_4 -Niederschlags erfolgte nach 12 bis 24 Stunden über gewogene 0,45 μm Zellulose-Nitrat-Membranfilter. An einigen Sulfaten sollten neben den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten auch die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs analysiert werden. Deshalb erfolgte das Ansäuern der Proben erst kurz vor dem Abfiltrieren des BaSO_4 , um den bei niedrigen pH-Werten beschleunigten Sauerstoffisotopenaustausch zwischen Sulfat- und Wasser auszuschließen (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Wasserproben, die H_2S enthielten, wurden sofort nach der Entnahme in Gefäße überführt, in denen 3%-ige Zn-Acetat-Lösung zur Fällung des Sulfids vorgelegt war. Diese Vorgehensweise verhinderte die schnelle Oxidation des Sulfids zu Sulfat durch Luftsauerstoff. Anschließend wurde die Probe ebenfalls filtriert, um das ZnS zu gewinnen. Anschließend erfolgte die Zugabe von BaCl_2 und das Sulfat wurde wie zuvor beschrieben gefällt.

Porenwassersulfat wurde durch Zentrifugieren bei 3800 U/min aus einem mit Zn-Acetat stabilisierten Aliquot einer Sedimentprobe gewonnen und ebenfalls als BaSO_4 gefällt. Beim Vergleich zwischen den gravimetrisch und den ionenchromatographisch bestimmten Sulfatkonzentrationen zeigten sich Abweichungen von maximal $\pm 5\%$.

Schwefelwasserstoff¹ - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$)

Für einige Probennahmeterminen im Verlauf der Säulenversuche konnte H_2S in ausreichenden Konzentrationen gewonnen werden, die eine Analyse der Schwefelisotopenzusammensetzung möglich machten. Die Wasserprobe wurde vorsichtig ohne Blasenbildung in eine Glasflasche (KOH-Vorlage, $\text{pH} > 9^8$) überführt und luftdicht mit einem Septum verschlossen, um die Oxidation von leichtflüchtigem, freiem H_2S und die Entgasung zu verhindern.

Zur Präparation wurde eine leicht modifizierte Destillationsanlage (vgl. Abschnitt 3.3.2.2. und Abb. 3.4) benutzt, die eine Bearbeitung kleiner Mengen vereinfachte. Durch Ansäuern der Wasserprobe und Absenken des pH-Wertes ($\text{pH} < 3$) unter Stickstoffatmosphäre wurde das Gleichgewicht der reduzierten Schwefelspezies wieder auf die Seite des H_2S verschoben. Die Wasserprobe wurde während der Reaktionszeit von 4 Stunden ständig über ein in den Reaktionskolben führendes Glasrohr mit einer Glasfritte am Ende mit kleinen Stickstoffblasen durchperlt, die das Entgasen beschleunigen sollten. Das gebildete freie H_2S wurde in einer Zn-Acetat-Vorlage (125 ml) aufgefangen und später durch AgNO_3 -Zugabe zu Ag_2S umgefällt.

Die über die Ag_2S -Ausbeute ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentrationen zeigten nur geringfügige Abweichungen ($< \pm 10\%$) von den Elektroden-Messungen, die am UFZ vorgenommen wurden. Die auftretenden Differenzen zwischen den Werten beruhen höchstwahrscheinlich auf natürlichen Schwankungen der H_2S -Konzentrationen in den Säulen, da die Sondenmessungen aus Zeitgründen meistens schon am Tag vor der Wasser-Probennahme durchgeführt wurden. Extrem hohe Unterschiede um 10 % in den ermittelten Konzentrationen werden auf H_2S -Blasen zurückgeführt, die in der Säule aufgestiegen sind. Solche Blasen wurden bei der Abschlussbeprobung nach Öffnung der Säulen an der Sediment-Wasser-Grenzschicht häufig beobachtet. Wichen die Konzentrationen mehr als 20 % voneinander ab, wurden die ermittelten $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -Werte nicht zur Interpretation benutzt, da eine Isotopenfraktionierung aufgrund einer zu erwartenden bevorzugten

¹ Strenggenommen handelt es sich um Schwefel der Oxidationsstufe -2 (Sulfidschwefel), der in Wässern in Abhängigkeit vom pH-Wert und Temperatur in 3 Existenzbereichen vorkommt (Hütter 1994): als gelöster Schwefelwasserstoff (H_2S) in sauren Wässern, als Hydrogensulfid-Ionen (HS^-), die zwischen pH 7 und pH 9 dominieren und als Sulfid-Ionen (S^{2-}), welche erst bei pH 13 etwa 50 % zum Sulfidschwefel beitragen. In den bearbeiteten Wässern lagen die pH-Werte häufig unter $\text{pH} = 7$, so daß der H_2S -Anteil dominierte. Im Folgenden wird deshalb nicht mehr ausdrücklich auf den Anteil von HS^- verwiesen, sondern nur noch von gelöstem Schwefelwasserstoff bzw. Sulfidschwefel gesprochen.

Ausgasung von H_2^{32}S im Verlauf der Probennahme nicht ausgeschlossen werden konnte. Schulte (1999) ermittelte bei einer Ausbeute von 80% beim H_2S -Stripping eine Abweichung von 0,3 ‰ vom gewichteten Mittelwert des eingesetzten Standards.

Präparation des gelösten anorganischen Kohlenstoffs - ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$)

Die Präparation erfolgte an einer Vakuumdestillationsanlage durch Reaktion der Wasserprobe mit H_3PO_4 in einem Reaktionskolben, der zuvor evakuiert wurde. 50 bis 100 ml der Wasserprobe wurden mit einer Spritze in den Reaktionskolben überführt. Das ausgetriebene CO_2 konnte anschließend über mehrfaches Ausfrieren des Wassers in der Probe durch unterschiedlich temperierte Kühlgemische (Aceton/Trockeneis, LN_2 (flüssiger Stickstoff), vgl. Anhang A) von H_2O und den nicht kondensierbaren Gasen getrennt werden. Der gesamte gelöste anorganische Kohlenstoff wurde bei dieser Präparation quantitativ in gasförmiges CO_2 überführt (Sacket & Moore 1966). Auf diese Weise wird der gesamte in der Probe enthaltene gelöste anorganische Kohlenstoff als Summe aufgeschlossen. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des extrahierten CO_2 entspricht folglich demjenigen der ΣCO_2 . Für die Präparation konnte eine Standardabweichung von $\pm 0,3$ ‰ ($n=7$) anhand von Messungen mehrfach präparierter Standards (Vittel-Mineralwasser) ermittelt werden.

Strenggenommen werden bei dieser Präparation sowohl der gelöste anorganische Kohlenstoff als auch in der Probe vorhandener partikulärer (kolloidaler) anorganischer Kohlenstoff als Summe aufgeschlossen. Die meisten der analysierten Wässer waren klar und makroskopisch frei von Schwebstoffen. Im Wasser aus den Restseen ist außerdem aufgrund der niedrigen pH-Werte nicht mit hohen Gehalten an partikulärem anorganischen Kohlenstoff zu rechnen. Die Proben wurden zwischen dem Transport und der Bearbeitung - mindestens über Nacht - stehend im Kühlschrank ($+4^\circ\text{C}$) aufbewahrt, so dass mögliche Partikel sedimentieren konnten. Ein Vergleich der Isotopenverhältnisse zwischen filtrierten (durch Cellulose-Nitrat-Spritzen-Vorfilter, $0,45\ \mu\text{m}$, vor dem Einspritzen in den Kolben) und unfiltrierten Proben ergab eine Abweichung zwischen ± 0 und maximal $\pm 1,1$ ‰ ($n=3$) für $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$. Es kann aus diesen Gründen davon ausgegangen werden, dass der gelöste anorganische Kohlenstoff in den meisten untersuchten Wässern mengenmäßig den kolloidalen deutlich überstieg.

Präparation partikulären organischen Kohlenstoffs - ($\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$)

Aus einigen Wasserproben aus der Abschlussbeprobung der Säulenversuche und den Enclosures wurde der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der partikulären Substanz analysiert. Aufgrund der oben angesprochenen geringen Gehalte an kolloidalen Wasserbestandteilen mussten zwischen zwei und drei Liter Wasser filtriert werden (Whatman Glasfaser-Filter, vorher gegläht). Das partikuläre Material auf den Filtern wurde getrocknet und zur Bestimmung der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung aufgrund der sehr geringen Mengen meist zusammen mit den Filtern für die massenspektrometrische Messung in Zn-Kapseln überführt. Massenspektrometrische Analysen des Filtermaterials ergaben, dass die zuvor geglähten Filter keine messbaren Kohlenstoffmengen enthielten.

Präparation des gelösten organischen Kohlenstoffs - ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$)

Nachdem der partikuläre Anteil entfernt war, wurde ein Teil des Filtrats (100 – 250 ml) gefriergetrocknet. Die Gefrier Trocknung führt in der Regel höchstens

zu einer geringfügigen Denaturierung der organischen Verbindungen (Abbt-Braun et al. 1991). Der getrocknete Rückstand wurde anschließend ebenfalls in Zn-Kapseln eingewogen.

Präparation zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Wassermoleküls -

$$\left(\delta D / \delta^2 H_{H_2O} \right)$$

Zur Bestimmung des D/H Verhältnisses wurde in den zu analysierenden Wässern durch quantitative Reduktion von H₂O mit Zink (biogeochem. Lab., Bloomington, Indiana) bei 500°C H₂-Gas erzeugt (Coleman et al. 1982, Hayes & Johnson 1988). Nach Abkühlung des produzierten H₂-Gases werden die D/H – Verhältnisse in der Probe möglichst innerhalb kürzester Zeit massenspektrometrisch bestimmt. Die Wasserstoffisotopenverhältnisse wurden nach interner H₃-Faktor Korrektur über mit den Proben aufbereitete Standards auf den internationalen Standard V-SMOW normalisiert (Coplen 1988).

$$\left(\delta^{18} O_{H_2O} \right)$$

Die Bestimmung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers erfolgte nach der Methode von Epstein & Mayeda (1953), basierend auf der vollständigen isotopischen Equilibrierung der Sauerstoffisotopen des Wassers mit CO₂. 10 ml einer Wasserprobe wurden mit CO₂ überschichtet und anschließend in einem geschlossenen Reaktionsgefäß im temperaturkonstanten Wasserbad bei 25°C über Nacht equilibriert. Im Reaktionsgefäß dominiert der Sauerstoff des Probenwasser quantitativ. Es kommt zu einem vollständigen Austausch zwischen der Sauerstoffisotopen des CO₂ und des Probenwassers. Nach vollständiger Equilibrierung wird das überstehende CO₂ in einer Vakuumdestillationsanlage kryogen gereinigt (Aceton/Trockeneis, LN₂) und der $\delta^{18}O$ – Wert massenspektrometrisch bestimmt. Der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Wert der Probe kann unter Berücksichtigung der Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen H₂O und CO₂ bei 25°C ($\alpha = 1.0412$, Friedmann & O'Neil 1977) aus dem $\delta^{18}O_{CO_2}$ -Wert berechnet werden.

3.3.2.2. Sedimente

Gesamtschwefel - ($\delta^{34}S_{\text{Gesamt}}$)

Der Gesamtschwefelaufschluss wurde mit dem gefriergetrockneten und analysenfein gemahlene Sediment über den ESCHKA-Aufschluss durchgeführt (ASTM 1993). Dabei wird der gesamte Schwefel in der Probe durch Reaktion mit **ESCHKA-Mischung** (2 Teile MgO + 1 Teil Na₂CO₃) im Verhältnis Probe zu ESCHKA gleich 1 : 4 im Muffelofen bei T = 800 ± 25°C zu Sulfat oxidiert. Das gebildete Sulfat war wasserlöslich und konnte mit heißem deionisiertem Wasser aus der Probe gelöst, und nach Membranfiltration mit BaCl₂-Lösung zu BaSO₄ gefällt werden. Obwohl diese Methode überwiegend für den Schwefelaufschluss in Kohle oder Koks entwickelt wurde, eignete sie sich auch gut für die hier aufbereiteten Seesedimente. Ein Vergleich zwischen coulometrisch bestimmten Gesamtschwefelgehalten (Verbrennung bei 1400°C im Sauerstoffstrom und anschließender coulometrischer Titration; Lange & Brumsack 1977) und der gravimetrisch ermittelten Schwefelausbeute durch den ESCHKA-Aufschluss zeigte, dass die Abweichungen

der verschiedenen Methoden für die meisten analysierten Proben bei $\pm 10\%$ lagen (Anhang A). Auch der Vergleich der über den ESCHKA-Aufschluss ermittelten Werte mit den am UFZ ermittelten Gesamtschwefelanalysen (TS) zeigte eine gute Übereinstimmung, ebenso wie mit den über die Summe der sedimentären Schwefelverbindungen ($S_{\text{Gesamt}} = \sum \text{AVS} + \text{S}^\circ + \text{Pyrit-S} + \text{sed. Sulfat-S} + \text{C-S}$) ermittelten Zahlen (vgl. Anhang A). Die festgestellten Abweichungen waren nicht systematisch, so dass ein unvollständiger Aufschluss des Schwefels im ESCHKA-Verfahren unwahrscheinlich war, weshalb die Unterschiede auf Inhomogenitäten zwischen den Parallelproben zurückgeführt wurden.

Alle übrigen Schwefelfractionen wurden **sequentiell** aus dem frisch aufgetauten, nassen Sediment extrahiert. Auf die Trocknung der Sedimente und Homogenisierung durch Mahlen wurde bewusst verzichtet, da ein großer Teil der bearbeiteten Sedimente hohe Monosulfidgehalte aufwies und die Gefahr einer partiellen Oxidation, beispielsweise zum elementaren Schwefel, durch Reaktion mit Luftsauerstoff als erheblich eingeschätzt wurde. Die Sedimente wurden nach den im Folgenden beschriebenen Methoden in Anlehnung an die von Chu et al. (1994), Rice et al. (1993) und Zaback & Pratt (1992) entworfenen Schemata, überwiegend basierend auf von Zhabina & Volkov (1978) beschriebenen Methoden, aufgeschlossen (Abb. 3-3).

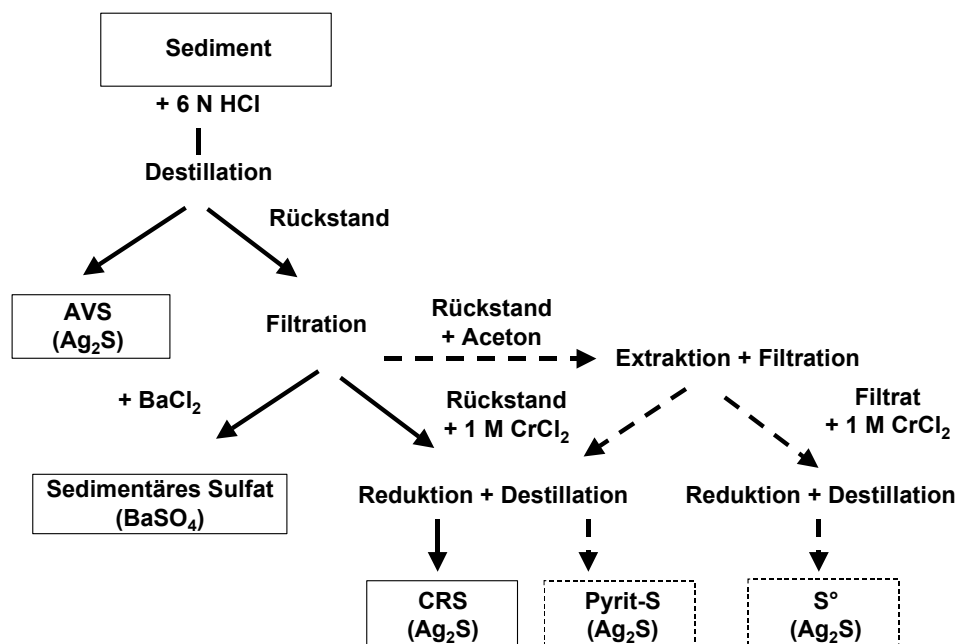


Abb. 3-3: Präparationschema der sequentiellen Extraktion der sedimentären Schwefelfractionen (AVS – HCl-löslicher, monosulfidisch gebundener Schwefel, CRS – chromreduzierbarer, pyritgebundener und/oder elementarer Schwefel). Die soliden Pfeile geben den Präparationspfad mit Aufschluss des pyritgebundenen und elementaren Schwefels als Summe (CRS) an, die gestrichelten Pfeile den Pfad bei separater Präparation der beiden Fraktionen.

Es handelt sich dabei meist um präparativ definierte Schwefelfractionen, die in der Literatur nicht generell als 100 %-ig spezifisch für die jeweils zu bestimmende Fraktion diskutiert werden (vgl. Abschnitt 3.3.2.3). In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sedimenten interessierten vor allem die folgenden Schwefelfractionen: Mo-

nosulfidschwefel, elementarer Schwefel, Pyritschwefel, organisch gebundener Schwefel und sedimentäres Sulfat.

Die im Folgenden näher beschriebenen Aufschlüsse der HCl-Destillation zum Aufschluss des Monosulfidschwefels (AVS) sowie die CrCl₂-Destillation (chromreduzierbarer, pyritgebinder und/oder elementarer Schwefel) fanden in einer nach Canfield et al. (1986) und Tuttle et al. (1986) modifizierten Destillationsapparatur unter Sauerstoffausschluss statt (Abb. 3-4). Zusätzlich ermöglichten Heizplatten und Magnetrührer bei diesem Versuchsaufbau die Temperierung und das Rühren der Sedimentproben während der Präparation, so dass ein möglichst vollständiger Kontakt der Probe mit den Reagenzien möglich war. Für die sequentielle Schwefelextraktion wurden zwischen 20 g und 100 g feuchtes Sediment in die Reaktionskolben eingewogen. Vor jedem Reaktionsschritt wurde das gesamte System aus Probenkolben, Gaswaschflaschen mit Reagenzien (dest. Wasser und Zn-Acetat-Vorlage) mindestens 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um möglichst anaerobe Bedingungen für die Reaktion zu schaffen.

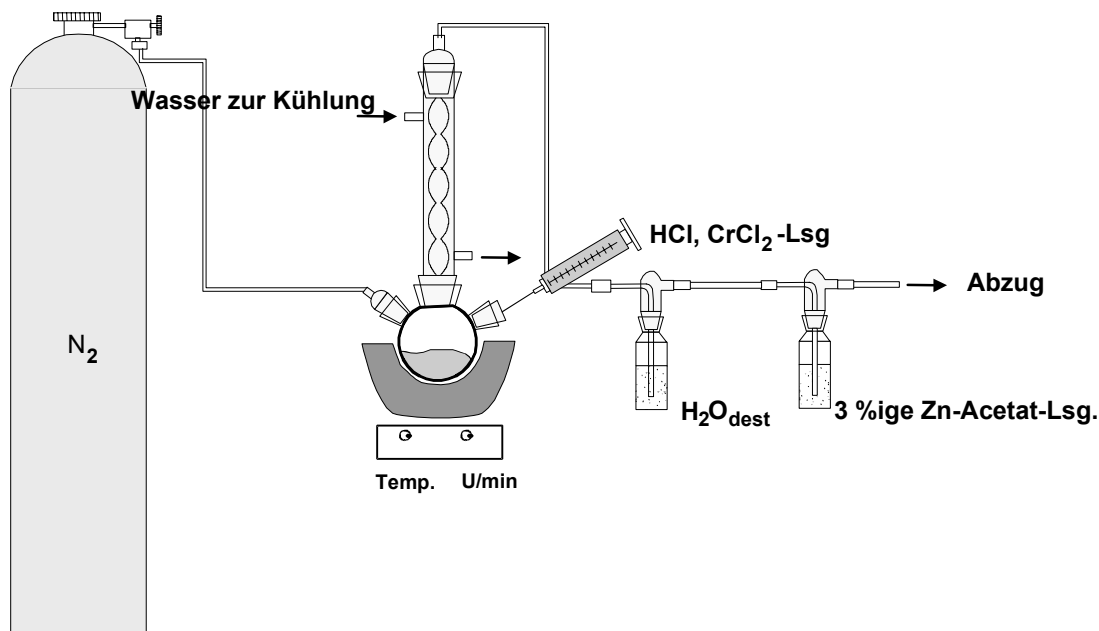


Abb. 3-4: Aufbau der Destillationsapparatur zur sequentiellen Extraktion der sedimentären Schwefelfractionen.

AVS - Monosulfidisch gebundener Schwefel / säurelösliche Sulfide - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$)

Aus dem Monosulfidschwefel der Probe wurde durch Zugabe von 40-80 ml 6n HCl im Reaktionskolben H₂S freigesetzt. Dieses wurde durch den Stickstoffstrom zunächst in einer Gaswaschflasche von möglicherweise enthaltenem Chlorid gereinigt, dann in eine zweite Gaswaschflasche mit 3 %-iger Zn-Acetat-Vorlage überführt, wo ZnS als Reaktionsprodukt ausfiel. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wurden die Proben für maximal 10 Minuten auf eine Temperatur von ca. 70°C erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Diese moderate Hitzezufuhr schloss einerseits den rezent gebildeten Monosulfidschwefel (amorphes FeS und

Mackinawit (FeS_{1-x}) vollständig und Greigit (Fe_3S_4) größtenteils auf, rezent gebildeter Pyrit wurde aber nicht beeinflusst (Cornwell & Morse 1987, Rice et al. 1993, Duan et al. 1997). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Gaswaschflasche vom Destillationsapparat getrennt und das ausgefallene ZnS durch Zugabe von 20 – 50 ml 0,1 M AgNO_3 -Lösung in Ag_2S überführt. Das Ag_2S -Präzipitat wurde über gewogene 45 μm Zellulose-Nitrat-Membranfilter filtriert und getrocknet. Über die Auswaage des getrockneten Ag_2S konnte der Gehalt an Monosulfidschwefel der Sedimente bestimmt werden. Die hierzu benötigten Wassergehalte der Sedimente wurden aus der Differenz der Gewichte eines frischen und eines gefriergetrockneten Aliquots der Probe bestimmt

Säure(HCl-) lösliches, sedimentäres Sulfat - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sedimentäres Sulfat}}$)

Das verbliebene Probenmaterial wurde mit heißem deionisiertem Wasser aus den Reaktionskolben gespült und ebenfalls filtriert (45 μm Zellulose-Nitrat-Membranfilter). Nach mehrmaligem Spülen wurde aus der Lösung durch Zugabe von 10 %-iger BaCl_2 -Lösung im Überschuss Sulfat als BaSO_4 gefällt. Das filtrierte und getrocknete BaSO_4 wurde zur Bestimmung des Schwefelgehaltes ebenfalls gewogen.

Durch die Reaktion mit heißer HCl wurde das gesamte säurelösliche Sulfat der Sedimentprobe gelöst. Hierzu zählte neben dem Porenwassersulfat auch adsorbiertes anorganisches Sulfat und insbesondere Sulfat aus Eisen-Sulfat-Mineralen, die unter den sauren pH-Bedingungen instabil sind (vgl. Abschnitt 2.2, LUA Brandenburg 1995). Organisches Sulfat aus Ester-Sulfat-Verbindungen wurde ebenfalls zumindest partiell im Verlauf der Destillation freigesetzt (King & Klug 1980, 1982, Nriagu & Soon 1985).

Elementarer Schwefel - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$)

Der sedimentäre Rückstand der AVS-Destillation wurde nach dem Filtrieren und Ausspülen der sulfathaltigen Salzsäure in Glasflaschen mit Teflonsepten überführt. Die Extraktion des elementaren Schwefels erfolgte mit 100 bis 200 ml Aceton p.A. durch Schütteln der Proben in einem Über-Kopf-Schüttler für 16 Stunden (Zhabina & Volkov 1978, Wieder et al. 1985). Zur Vermeidung der Pyritoxidation durch Luft-sauerstoff während der 16-stündigen Extraktion wurden die Glasflaschen blasenfrei befüllt und mit einem Teflon-beschichteten Septum luftdicht verschlossen. Am nächsten Tag wurde das Sediment-Aceton-Gemisch über Teflon-Membran-Filter filtriert und mit frischem Aceton gespült. Das Filtrat mit dem gelösten elementaren Schwefel wurde in der oben beschriebenen Destillationsapparatur durch Reaktion mit 40 – 60 ml 1 M CrCl_2 -Lösung über einen Zeitraum von 2 Stunden zunächst bei Raumtemperatur und anschließend durch langsames Erhitzen auf Temperaturen im Siedebereich des Acetons in H_2S überführt und als ZnS gefällt, das analog zur AVS-Extraktion weiter verarbeitet wurde. Zur Überprüfung der Methode und zur Einschätzung der benötigten Acetonmenge wurde ein Standard (elementarer Schwefel) in verschiedenen Mengen Aceton gelöst und der CrCl_2 -Destillation unterzogen. Die Wiedererhalte des eingesetzten Standards lagen bei $95,1 \pm 4,5 \%$ und die gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ -Werte variierten mit $16,5 \pm 0,1 \%$ nur wenig (vgl. Anhang A).

Pyritschwefel - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr}}$)

Der Anteil des pyritgebundenen Schwefels wurde aus dem sedimentären Filterrückstand der S° -Extraktion ermittelt (Canfield et al. 1986, Ferdeman et al. 1991).

Sofort nach dem Abfiltrieren des Aceton-Schwefel-Gemisches (45 µm PTFE-Filter) wurde das restliche Sediment ebenfalls in Glaskolben der Destillationsapparatur überführt und analog zur Präparation des elementaren Schwefels der CrCl_2 -Reduktion zu H_2S mit anschließender Fällung als ZnS unterzogen.

Chromreduzierbarer Schwefel - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$)

Für die Seesedimente des RL 0622/3 und des RL 111 (Kern 3 und 4) sowie Sedimente aus der ersten und zweiten Serie der Flaschenversuche wurde elementarer und pyritgebundener Schwefel nicht durch die Aceton-Extraktion des S° voneinander getrennt. Im Anschluss an die AVS-Extraktion wurden im Versuchsaufbau die Vorlagenflaschen mit Zn-Acetat-Lsg. erneuert und anschließend CrCl_2 -Lösung zu dem Sediment im Reaktionskolben eingespritzt, so dass auf diese Weise beide Fraktionen zusammen als chromreduzierbarer Schwefel aufgeschlossen wurden.

Neben dem elementaren und pyritisch gebundenen Schwefel sind auch verschiedene intermediäre Schwefelverbindungen wie anorganische und organische Polysulfide, Thiosulfat und Polythionate chromreduzierbar (Newton et al. 1995). Die Gehalte dieser zumeist metastabilen Verbindungen wurden in den bearbeiteten Sedimenten als vernachlässigbar gering im Vergleich zu den extrahierten anorganischen und organischen Schwefelverbindungen angenommen.

Organisch gebundener Schwefel - ($\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$)

Der Pool an organisch gebundenem Schwefel besteht in Seesedimenten im Wesentlichen aus zwei Gruppen: den organisch gebundenen Sulfaten (Ester-Sulfate) und dem im Verlauf der assimilatorischen Sulfatreduktion gebildeten kohlenstoffgebundenen Schwefel ($\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$).

Ester-Sulfat-Schwefel kann über die Reaktion der Sedimente mit kochender 6 N HCl unter Stickstoffatmosphäre über einen Zeitraum von 5 Stunden in einer Destillationsapparatur aufgeschlossen werden (Freney 1961). Nach dem Abkühlen der Kolben wurden die Inhalte membranfiltriert und das freigesetzte Sulfat konnte aus dem Filtrat mit BaCl_2 -Lösung gefällt werden. Diese Extraktion entspricht im Wesentlichen der oben beschriebenen Extraktion des säurelöslichen Sulfats. Es muss daher angenommen werden, dass sich die organische und anorganische Sulfat-Fractionen, sofern beide in den zu untersuchenden Sedimenten vorliegen, nicht trennen lassen (vgl. hierzu Abschnitt 3.3.2.3).

Proben, bei denen eine Analyse des kohlenstoffgebundenen Schwefels durchgeführt wurde, sind zur Entfernung des anorganischen und organischen Sulfats sowie des AVS zunächst der Säure-Destillation unterzogen worden. Mit der anschließenden CrCl_2 -Reduktion wurden S° und S_{Pyr} aus dem Sediment entfernt. Auf die separate S° -Extraktion mit Aceton wurde verzichtet. Das Restsediment wurde anschließend getrocknet und analog zum Gesamtschwefel mit dem ESCHKA-Aufschluss präpariert. Da die anorganischen Schwefelfractionen durch die entsprechenden Extraktionen entfernt wurde, ist davon auszugehen, dass in dieser Fraktion nur noch organischer, überwiegend kohlenstoffgebundener Schwefel vorhanden ist (vgl. hierzu Abschnitt 3.3.2.3).

Die Bestimmung der Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelfractionen erfolgte gravimetrisch über die Auswaage des gewonnenen Ag_2S bzw. BaSO_4 und die Einwaage unter Berücksichtigung des Wassergehalts der analysierten Sedimente (mg/g Trockensediment). Der analytische Fehler bei der gravimetrischen Schwefelbestimmung war für Standardsubstanzen in der Regel kleiner als $\pm 10\%$ (Anhang A).

Präparation der Messgase SO_2 und CO_2 zur massenspektrometrischen Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte

Die Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelfractionen säurelösliches Sulfid (AVS), elementarer (S°) und pyritgebundener Schwefel (S_{Pyr}), chromreduzierbarer Schwefel (CRS), säurelösliches Sulfat ($\text{SO}_4^{2-}_{\text{sed}}$) und kohlenstoffgebundener Schwefel ($\text{S}_{\text{C-S}}$) wurde über die Konvertierung des gewonnenen BaSO_4 oder Ag_2S in das Messgas und die anschließende massenspektrometrische Messung der Isotopenverhältnisse $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ bestimmt.

Das Messgas SO_2 entstand aus der thermischen Zersetzung des gewonnenen BaSO_4 (1200°C) oder Ag_2S (1100°C) nach Homogenisierung der Probe mit SiO_2 und V_2O_5 bzw. nur V_2O_5 für das Silbersulfid (Ricke 1964, Yanagisawa and Sakai 1983, Ueda & Krouse 1986). Bei der Verbrennung möglicherweise entstandenes SO_3 wurde durch die Reduktion an metallischem Kupfer zu SO_2 reduziert. Anschließend wurde das resultierende SO_2 -Gas von nicht kondensierbaren Gasen, sowie H_2O und CO_2 durch die kryogene Reinigung an einer Vakuumdestillationsanlage über verschieden temperierte Kühlgemische separiert (Temperaturen der Kühlgemische im Anhang A).

Für die Analysen der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats wurde das BaSO_4 mit Graphit vermischt und bei 1100°C zunächst in BaS und CO_2 bzw. CO zersetzt. Anschließend wurde gebildetes CO durch die Entladung von Hochspannung zwischen zwei Platinelektroden vollständig in C und CO_2 disproportioniert (Rees & Holt 1991). Analog zum SO_2 wurde anschließend auch das CO_2 vor der Messung gereinigt.

Sedimentärer organischer Kohlenstoff und organischer Kohlenstoff der eingesetzten Substrate - ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$)

Zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des sedimentären organischen Kohlenstoffs wurden die getrockneten, analysenfein gemahlene Sedimente mit HCl entkarbonatisiert und anschließend mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Die getrockneten Sedimente wurden anschließend für die massenspektrometrische Messung in Zn -Kapseln eingewogen.

Zur Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts der eingesetzten Substrate wurden die Reinstoffe (Ethanol, Acetat, Pyruvat, Glucose, Succinat und Laktat) direkt für die massenspektrometrische Messung in Zn -Kapseln eingewogen. Die im zweiten und dritten Flaschenversuch eingesetzten unveredelten industriellen Rohprodukte (Molke, Melasse, Carbokalk und Pfezi[®]-Granulat) wurden zur Entfernung möglicher Karbonatanteile ebenfalls mit HCl versetzt, nach mehrmaligem Spülen mit deionisiertem Wasser getrocknet und ebenfalls in Zn -Kapseln eingewogen.

3.3.2.3. Anmerkungen zur Problematik der sequentiellen Extraktion sedimentärer Schwefelverbindungen in den untersuchten Sedimenten

Die zur Extraktion der verschiedenen sedimentären Schwefelfractionen genutzten Verfahren sind nicht immer 100%-ig spezifisch in Bezug auf die zu extrahierende Schwefelverbindung (s.o.). So kann im Verlauf des Säureaufschlusses zur Monosulfid-Präparation ein nicht quantifizierbarer Anteil der säurelöslichen Ester-Sulfat-Verbindungen, Polysulfide, bei Verwendung heißer HCl auch Schwefel aus schwefelhaltigen Aminosäuren, aufgeschlossen werden (King & Klug 1980, Nriagu & Soon 1985). Andererseits werden durch ein Standardverfahren zum Aufschluss organisch gebundenen Sulfats, die Jodwasserstoffsäure (HJ)-Reduktion, nicht quantifizierbare Anteile aus den vorhandenen anorganischen Schwefelverbindungen freigesetzt (Wieder et al. 1985, Tack et al. 1997).

Der Vergleich der Gehalte des säurelöslichen Sulfats (insbesondere anorganisch gebundenes Sulfat aus Eisen-Sulfatmineralen, s.o.) mit den Ester-Sulfat-Gehalten führte zu gleichen Gehalten und Schwefelisotopenwerten für die Sedimente aus den verschiedenen Säulenversuchen. Die Ergebnisse gaben Grund zu der Annahme, dass die hohen Gehalte des anorganischen Sulfats in den analysierten Seesedimenten die dominierende Fraktion des sedimentären Sulfatpools bilden. Eine Unterscheidung zwischen anorganischen und organischen Sulfaten war in den untersuchten Sedimenten aufgrund der hohen Gehalte an säurelöslichem anorganischen Sulfat demzufolge nicht möglich.

Ein Vergleich der über die BaSO₄-Rückwaage gewonnenen sedimentären Sulfatgehalte des Kerns B aus dem RL 111 mit denen des Porenwassers aus demselben Kern ergab, dass nur ein geringer Anteil der säurelöslichen Sulfatfraktion tatsächlich aus dem Porenwasser stammt. Hohe Gehalte an säurelöslichem Sulfat in den Sedimenten könnten zudem aus der Auflösung von Eisen-Sulfat-Mineralen, beispielsweise Jarosit, der aus Sedimenten des RL 111 bekannt ist (Göttlicher 1999) und nur eine sehr begrenzte pH-Stabilität (pH 3-4) besitzt (vgl. Abschnitt 2.2), resultieren. Auch an Eisenhydroxide adsorbiertes Sulfat kann neben dem Porenwassersulfat eine zusätzliche Quelle sein (Herlihy & Mills 1989).

Die Präparation, die nicht standardmäßig im isotopengeochemischen Labor der RUB durchgeführt wurde, war die Extraktion des elementaren Schwefels mit Aceton. Die wiederholte Präparation von Standards (S°) führte zu guten Ergebnissen bezüglich der reproduzierten Gehalte (Wiedererhalte) sowie der Isotopenzusammensetzung (vgl. Anhang A).

Canfield et al. (1998) konnten im Rahmen ihrer Untersuchungen an Seesedimenten nicht ausschließen, dass organisch gebundene Polysulfide im Verlauf des Aceton-Extraktionsschrittes aus der Probe aufgeschlossen werden und in den S°-Pool übergehen. Auch bei der CrCl₂-Reduktion kann H₂S aus organischen Verbindungen, insbesondere organischen Polysulfiden aber auch sedimentären Huminstoffen, freigesetzt werden und wird bei der Bestimmung der Gehalte dem chromreduzierbaren Schwefelpool zugerechnet (Canfield et al. 1998). Kohlenstoffgebundener Schwefel aus Aminosäuren (Methionin, Cystein, Cystin) dagegen wird bei der CrCl₂-Reduktion nicht oder quantitativ vernachlässigbar in Form von H₂S freigesetzt (Canfield et al. 1986). Da bei den meisten der analysierten Sedimente der anorganische Schwefelpool mengenmäßig gegenüber dem organischen überwog, ist der Fehler in den Gehaltsbestimmungen sowie den Analysen der Isotopenzusammensetzung der

anorganischen Schwefelverbindungen durch Reste organischen Schwefels verhältnismäßig gering.

Der Aufschluss des kohlenstoffgebundenen Schwefels wird in der Regel aus dem Restsediment nach der AVS-Destillation und CrCl_2 -Reduktion mit einem Gesamtschwefelaufschluss, häufig dem ESCHKA-Aufschluss, durchgeführt (Westgate & Anderson 1982, Tuttle et al. 1986, Bates et al. 1993). Canfield et al. (1986) sowie Newton et al. (1995) ermittelten für die CrCl_2 -Reduktion nur Wiederfindungsraten von 95 %. Obwohl hierdurch der Isotopenwert des CRS nur wenig beeinflusst wurde, ist zu bedenken, dass möglicherweise durch unvollständige Extraktion vorhandene Rückstände der anorganischen Schwefelfractionen sowohl die Gehalte als auch die Isotopendaten des organischen (kohlenstoffgebundenen) Schwefels erheblich verfälschen können.

Die Bestimmung der Gehalte und der Isotopenzusammensetzung der Fraktion des kohlenstoffgebundenen Schwefels ist grundsätzlich rechnerisch aus der Differenz zwischen dem Gesamtschwefel und der Summe der Anteile der anorganischen Schwefelfractionen möglich ($S_{\text{org}} = S_{\text{ges}} - S_{\text{anorg}}$, z.B. Nriagu & Soon 1985, Rudd et al. 1986, Altschuler et al. 1983). Wieder et al. (1988) differenzieren noch zwischen den beiden organischen Schwefelverbindungen ($S_{\text{c-s}} = S_{\text{ges}} - S_{\text{anorg}} - S_{\text{Ester}}$). Der bei dieser Berechnung des organisch gebundenen Schwefelanteils auftretende Fehler addiert sich dabei aus den bei den Einzelanalysen auftretenden Fehlern und kann daher sehr groß sein.

Bei den anorganischen Schwefelfractionen (sedimentären Sulfats, AVS, pyritgebundener und elementarer Schwefel) handelt es sich um die wichtigsten sedimentären Schwefelverbindungen in den analysierten Sedimenten saurer Bergbaurestseen. Diese Fraktionen gaben Aufschluss über den reduzierten und oxidierten sedimentären anorganischen Schwefelpool und mögliche Veränderungen innerhalb dieser Pools aufgrund von Schwefelumsetzungsprozessen, insbesondere der bakteriellen dissimilatorischen Sulfatreduktion. Das im Abschnitt 3.3.2.2. vorgestellte Schema eignete sich daher trotz der oben diskutierten Problematik gut zur sequentiellen Extraktion der sedimentären Schwefelverbindungen in den Sedimenten saurer Bergbaurestseen.

3.3.2. Massenspektrometrische Messung und Reproduzierbarkeit

Die Isotopenzusammensetzung der Messgase CO_2 , H_2 und SO_2 aus den unterschiedlichen off-line Präparationsverfahren wurde an FINNIGAN Massenspektrometern (MAT 251 und delta S) gemessen. Die Messung der festen organischen Kohlenstoffproben $\delta^{13}\text{C}_{\text{Corg}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ erfolgte an einem FINNIGAN delta C, das mit einem Elementaranalysator (EA 1110, CE Instruments) gekoppelt ist.

Die Reproduzierbarkeit der δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung lag bei $\pm 1,5 \text{ ‰}$ und $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (Schulte 1998). Eigene Daten aus Doppelpräparationen der Proben sowie der Präparation und Messung von Laborstandards bestätigten diese Werte.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte kann aus der Doppelbestimmung des Vittel-Standards mit $\pm 0,3 \text{ ‰}$ angegeben werden. Viele der Proben aus den Restlöchern und Enclosures wiesen nur geringe TIC-Konzentrationen auf, die nach der Präparation in kleinen CO_2 -Gasmengen resultierten. Bei Mehrfachmessungen kleiner Proben (Signalhöhe MAT 251 $< 0,05 \text{ V}$, TIC-Konzentrationen

< 1mg/l) wurden höhere Standardabweichungen festgestellt, so dass sich die Reproduzierbarkeit der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Messungen für diese Proben auf $\pm 0,5 \text{ ‰}$ erhöhte. Die Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte des gelösten, partikulären und sedimentären organischen Kohlenstoffs erfolgte über Mehrfachmessungen und Mittelwertbildung der Messwerte. Dabei wurden nur Werte mit einer maximalen Standardabweichung von $\pm 1,0 \text{ ‰}$ bei der Interpretation berücksichtigt. Mehrfachmessungen des NBS 21-Standard über die Jahre 1997 bis 2000 ergaben eine Abweichung von $\pm 0,4 \text{ ‰}$ (n=27).

4 Abschätzung der Wasserbilanzen beider Seen anhand ihrer Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse

4.1 Einführung

Anhand seiner Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse lässt sich Wasser, das den meteorologischen Zyklus von Verdunstung, Kondensation und Niederschlag durchlaufen hat, eindeutig als „meteorisches“ Wasser identifizieren. Trotz der Komplexität des hydrologischen Kreislaufs resultiert eine lineare Beziehung zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ -Werten verschiedener Süßwasserreservoirs weltweit. Generell kann diese lineare Beziehung zwischen der Verteilung der Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen in meteorischen Wässern mit der „Global Meteoric Water Line (GMWL)“ beschrieben werden (Craig 1961, Clark & Fritz 1997):

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰} \quad (\text{Gl. 28})$$

Diese Beziehung besitzt für eine globale Anwendung Gültigkeit, und ist im Wesentlichen der globale Mittelwert einer Vielzahl lokal oder regional gültiger „Meteoric Water Lines“, die aufgrund unterschiedlicher lokaler oder regionaler klimatischer Phänomene deutlich von der GMWL abweichen können (Clark & Fritz 1997). Aus diesem Grund sollte bei Untersuchungen zur Identifikation meteorischer Wässer in einem bestimmten Gebiet die „Local Meteoric Water Line (LMWL)“ betrachtet werden.

Prozesse wie Evaporation und Kondensation sind mit Fraktionierungen sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserstoffisotopen verknüpft, die aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke der verschiedenen Wassermoleküle (H_2O , HDO , H_2^{16}O und H_2^{18}O) auftreten (Hoefs 1997). Während der Evaporation führen letztere zu einer unterschiedlichen Anreicherung der verschiedenen Wassermoleküle in der Wasserphase (Clark & Fritz 1997). So ist die unter Gleichgewichtsbedingungen bei der Evaporation von Wasser auftretende ^2H -Anreicherung in der Wasserphase, annähernd achtmal höher als die ^{18}O -Anreicherung. Diese Gleichgewichtsfraktionierung ist temperaturabhängig. Die Evaporationsrate hat einen zusätzlichen, limitierenden Effekt auf den Austausch zwischen Wasser/Wasserdampf und damit auf die Einstellung des Isotopengleichgewichts. Mit fortschreitender Evaporation tritt neben der Gleichgewichtsfraktionierung ein kinetischer Isotopeneffekt in der Wasserdampfphase auf, der von Faktoren wie der Oberflächentemperatur, Windgeschwindigkeit, Salinität und insbesondere der Luftfeuchtigkeit (humidity – h) beeinflusst wird (Clark & Fritz 1997). So resultiert die fast vollständige Verdunstung von Wasser eines Reservoirs in einem exponentiellen Anstieg der δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im verbleibenden Wasser. Dabei gilt, dass der Austausch zwischen Wasser und

Wasserdampf bei geringer Luftfeuchte minimiert ist und in diesem Fall die Evaporation in zunehmendem Maße ein durch den kinetischen Isotopieeffekt geprägter Prozess ist, der mit der Rayleigh-Gleichung (Gl. 10) beschrieben werden kann. Zunehmende Luftfeuchtigkeit wirkt infolge des ebenfalls zunehmenden Isotopenaustauschs mit der Dampfphase der exponentiellen Anreicherung der „schweren“ Isotope entgegen (Clark & Fritz 1997).

Die Verdunstung kann demnach als sekundärer Prozess die Isotopenzusammensetzung des meteorischen Wassers in einem See beeinflussen. Bei konstantem Volumen ermöglichen die Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenzusammensetzungen Aussagen zum Ausmaß der Verdunstung und zur Wasserbilanz eines Sees. Anhand der Isotopenzusammensetzung der Wassermoleküle innerhalb der Wassersäule können zusätzlich Informationen über Schichtungsverhalten und Zirkulation abgelesen werden.

4.2 Die Isotopenzusammensetzung des Wassers in den untersuchten Restseen

LMWL Leipzig

Im Untersuchungszeitraum wurden die Wasserstoff- und Sauerstoff-isotopenverhältnisse des Wassers aus dem RL 111 und RL 0622/3 wiederholt untersucht. Ergänzend hierzu konnten an der Wetterstation Doberlug-Kirchhain, die in unmittelbarer Nähe der Seen liegt, über den Zeitraum von 8 Monaten (März bis Oktober 1998) in wöchentlichen Abständen Niederschlagsproben gesammelt, und die δD und $\delta^{18}O$ -Werte bestimmt werden.

Die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte der beprobten Niederschläge variierten von $-3,3$ bis $-13,6$ ‰ für $\delta^{18}O$ und $-16,5$ bis $-106,3$ ‰ für δD . Sie fallen damit in einen Wertebereich, der durch die im Rahmen des IAEA-Global-Network for Isotopes in Precipitation (GNIP) über einen Zeitraum von Januar 1986 bis Dezember 1995 an der Station Leipzig monatlich analysierten Niederschläge vorgezeichnet wird (IAEA/WMO (1998) - URL: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain/htm>, Abb. 4-1).

Die aus den IAEA-GNIP Daten ermittelte und für den Raum Leipzig gültige lokale Meteoric Water Line wurde durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\delta D = 7,6 \cdot \delta^{18}O + 5,1 \text{ ‰} \quad (\text{Bestimmtheitsmaß } R^2 = 0,96, n = 119)$$

Die eigenen δD und $\delta^{18}O$ -Wert der Sommerniederschläge 1998 (Station Doberlug-Kirchhain) lagen auf der IAEA-GNIP Regressionsgeraden für die Station Leipzig (Abb. 4-1). Demzufolge war diese lokale MWL auch für die Umgebung der untersuchten Seen gültig.

Bei der Betrachtung der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers in den untersuchten Bergbaurestseen wurden Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Seen erkennbar (Abb. 4-1).

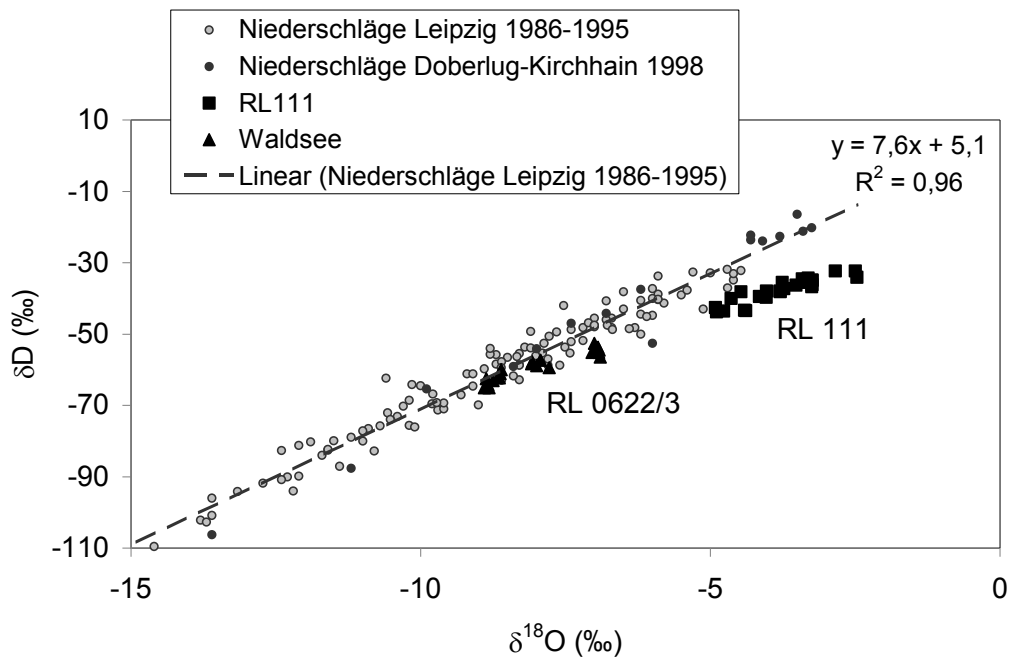


Abb. 4-1: Isotopenzusammensetzung von Niederschlagswässern der Station Doberlug-Kirchhain (eigene Messungen, wöchentliche Beprobung) und der Station Leipzig (monatliche Beprobung, IAEA/WMO 1998). Zudem ist die Isotopenzusammensetzung von Wässern aus dem RL 111 und dem RL 0622/3 dargestellt.

RL 111

Die in der Wassersäule des RL111 ermittelte Isotopenzusammensetzung des Wassers wies für die meisten Datenpunkte erheblich größere Abweichungen von der LMWL Leipzig auf, als die Datenpunkte des RL 0622/3 (Abb. 4-1). Die δD -Werte variierten im RL 111 generell von $-43,8$ bis $-33,1$ ‰ und die $\delta^{18}O$ -Werte von $-7,9$ bis $-2,5$ ‰ (Abb. 4-2). Die Messwerte für $\delta^{18}O$ - und δD lagen auf einer Geraden, die mit einer Steigung von 4,6 deutlich von der LMWL Leipzig abweicht (vgl. Abb 4-2) und die auf die von Knöller (2000) bestimmten Grundwassermesswerte trifft. Das RL 111 wurde ursprünglich von diesen meteorischen Grundwässern gespeist. Die deutliche Abweichung der Isotopenzusammensetzung der meisten Wasserproben aus dem RL 111 von der LMWL Leipzig ließ auf sekundäre Prozesse wie Verdunstung schließen, die in der Wassersäule des Sees offensichtlich einen bedeutenderen Einfluss haben, als im RL 0622/3.

Die genauere Betrachtung der Verteilung der Isotopenzusammensetzung des Wassers innerhalb der Wassersäule sollte den Einfluss der Verdunstung für beide Seen bilanzieren. Außerdem ließen sich Rückschlüsse auf mögliche Grundwasserzuflüsse in die Seen ableiten. Von Knöller (2000) wurden für das RL 111 Isotopenanalysen an Wässern aus GW-Messstellen in unmittelbarer Nähe zum RL 111 durchgeführt, die dem RL 111 zuströmen. Die $\delta^{18}O$ - und δD -Werte der zuströmenden Kippengrundwässer sowie der Grundwässer aus den gewachsenen tertiären und quartären Grundwasserleiter bewegten sich zwischen $-8,8$ und $-9,9$ ‰ bzw. $-62,8$ und $-68,0$ ‰. Alle Messwerte lagen im Wertebereich der LMWL Leipzig und reprä-

sentierten somit die aus dem lokalen Niederschlag resultierende Grundwasserneubildungskomponente (Knöller 2000, Abb. 4-2).

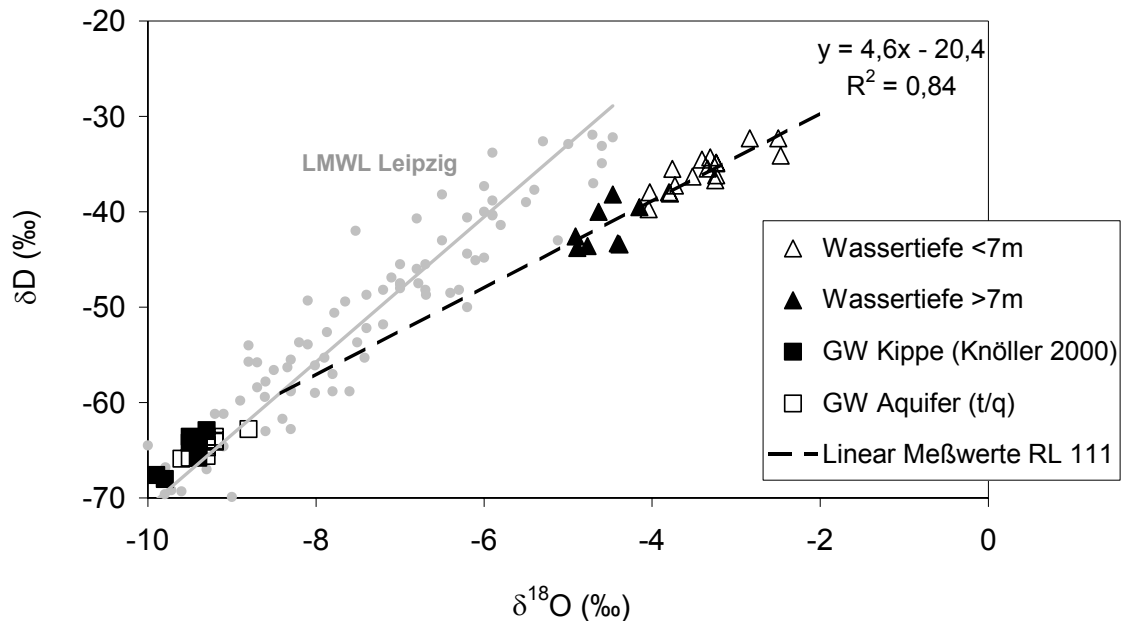


Abb. 4-2: δD und $\delta^{18}O$ -Werte für Wasser aus dem RL 111 aus verschiedenen Wassertiefen im Vergleich zur LMWL Leipzig. Die Probenahmen fanden im November 1996, April 1997 und August 1997 statt. Zusätzlich sind von Knöller (2000) ermittelte Isotopendaten für die GW-Zuflüsse aus der umgebenden Kippe und der gewachsenen GWL (t = tertiär / q = quartär) des RL 111 eingetragen.

Die $\delta^{18}O$ - und δD -Werte des Wassers aus dem RL 111 waren für Proben aus Wassertiefen von mehr als 7 m generell niedriger als für Proben aus Wassertiefen zwischen 0 und 7 m (Abb. 4-2). Hier wurde die fortschreitende Verdunstung des Seewassers, insbesondere an der Wasseroberfläche, erkennbar, die in einer Verschiebung der Isotopenzusammensetzung des Seewassers entlang der Eindunstungsgeraden resultierte. Gleichzeitig war aus der Entwicklung dieser Isotopenzusammensetzung des Seewassers erkennbar, dass die Wassersäule des RL 111 offensichtlich seit der Entstehung des Sees vollständig durchmischt wurde, und sich keine stabil geschichtete Tiefenzone entwickelte, in der die ursprüngliche Isotopensignatur des Grundwassers erhalten blieb oder durch ständigen Zustrom dominierte. In Wassertiefen von mehr als 7 m, die eine Mischung zwischen den stark von Verdunstung geprägten Oberflächenwässern und den von Knöller (2000) gemessenen Grundwässern darstellen, wird möglicherweise ein geringfügiger Einfluss von Grundwasser erkennbar.

Im RL 111 ließen sich zudem saisonale Effekte auf die Wasserstoff- und Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung erkennen (Abb. 4-3). Im August 1997 wies das Seewasser deutlich höhere δD - und $\delta^{18}O$ -Werte auf, als im November 1996 und April 1997. Die Anreicherung von Deuterium und ^{18}O im August 1997 sowie eine deutliche Verringerung der Steigung der in Abbildung 4-3 dargestellten Regressionsgeraden war ein Hinweis auf starke Verdunstung des Seewassers während der warmen Sommermonate.

Im November 1996 lassen sich, im Gegensatz zu den Probenahmen im April und August 97, die Wasserproben deutlich anhand ihrer Isotopenzusammensetzung in Tiefen- und des Oberflächenwassers unterscheiden, es treten keine „Mischwerte“ auf (Abb. 4-3). Die im November 96 gemessenen δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Tiefenwassers variierten nur wenig ($-43,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$ und $-4,7 \pm 0,2 \text{ ‰}$). Auch im isotopisch schwereren Oberflächenwasser waren die Variationen nur gering ($-35,3 \pm 0,9 \text{ ‰}$ und $-3,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$). Im Gegensatz zu den Probenahmen im April und August 97 sind die Isotopenwerte beider Wasserkörper im November 96 klar voneinander abgegrenzt (Abb. 4-3).

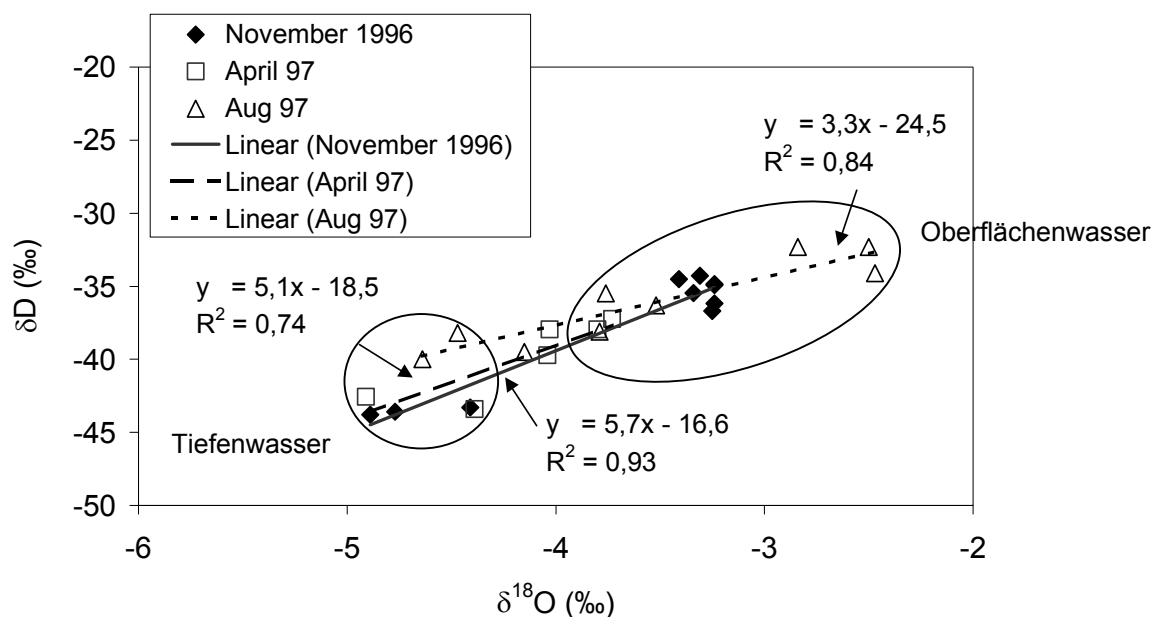


Abb. 4-3: Jahreszeitliche Variationen der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzungen des Wassers im RL 111

Aufgrund der Isotopenzusammensetzung des Wassers im November 96 konnte vermutet werden, dass sich zum Zeitpunkt der Probenahme eine Tiefenwasserzone (Wassertiefe > 7m) mit niedrigen δD - und $\delta^{18}O$ -Werten im See ausgebildet hat, die aufgrund ihrer Isotopenzusammensetzung gut vom Oberflächenwasser mit höheren δD - und $\delta^{18}O$ -Werten abgegrenzt werden konnte (Abb. 4-3). Wassertiefen von 8 m und mehr treten lediglich an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des RL 111 auf (vgl. Abb. 2-3). An dieser Stelle wies die Morphologie des Seebodens eine Senke mit Wassertiefen bis 10,2 m auf, die eine Durchmischung des Sees bis zum Grund erschwerte und dadurch die Ausbildung einer stabilen Schichtung des Tiefenwassers (Hypolimnion) offenbar begünstigt wurde. Da die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Oberflächenwassers ebenfalls nur sehr wenig variierten, war das Oberflächenwasser offensichtlich vor November 1996 gut durchmischt und es war ein Mixolimnion ausgebildet.

Die im April 1997 gemessenen δD - und $\delta^{18}O$ -Werten des Tiefenwassers ähnelten stark den im November 96 gemessenen Werten. Die Tiefenwasserzone war offen-

sichtlich immer noch stabil, da im Tiefenbereich bisher keine Mischung mit Oberflächenwasser nachweisbar war. Im Oberflächenwasser war im April 97 eine leichte Verschiebung zu niedrigeren δD - und $\delta^{18}O$ -Werten im Vergleich zu den Messwerten vom November 1996 erkennbar. Offensichtlich reflektieren die Messwerte einen geringfügig höheren Anteil an isotopisch leichtem meteorischen Wassers am Seewasser. Dieser kann sowohl aus dem Zustrom von Grundwasser in das Mixolimnion oder durch einen diffusiven Austausch mit dem hypolimnischen Wasser resultieren, und erklärt die im Vergleich zum November 1996 niedrigeren δD - und $\delta^{18}O$ -Werte in den im April 97 entnommenen Proben. Die Variationen der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Oberflächenwassers waren im April 1997 mit $-38,2 \pm 1,1 \text{ ‰}$ und $-3,9 \pm 0,2 \text{ ‰}$ relativ gering. Offensichtlich war das Seewasser auch zum Zeitpunkt dieser Probenahme bis zur Wassertiefe von 7 m gut durchmischt.

Die Tiefenabhängigkeit der jahreszeitlichen δD -/ $\delta^{18}O$ -Variationen (Abb. 4-4) zeigte, dass im RL 111 an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees im November 96 und im April 97 ein Mixolimnion bis zu einer Wassertiefe von ungefähr 7 m ausgebildet war. Das darunter liegende Monimolimnion war über den gesamten Beprobungszeitraum stabil ausgebildet. Ob zwischen den Zirkulationsphasen eine winterliche Stagnationsphase stattgefunden hat, konnte anhand der Isotopendaten nicht ausgesagt werden. Herzprung et al. (1998) wiesen jedoch eine winterliche Stagnation während der Eisbedeckung des Sees im Winter 1996/1997 nach. Der verstärkte Einfluss von isotopisch leichterem Wasser, der sich in den δD - und $\delta^{18}O$ -Werten des Seewassers im April 1997 nachweisen ließ, könnte das Resultat des diffusiven Austauschs zwischen Tiefen- und Oberflächenwasser, und/oder durch einströmendes Grundwasser verursacht worden sein. Durch beide Prozesse gelangte während der Stagnationsphase isotopisch „leichtes“ Wasser in das Oberflächenwasser. Aufgrund der Eisbedeckung erfolgte keine nennenswerte Verdunstung, die die Verschiebung der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte zu schwereren Werten zur Folge gehabt hätte. Nach der winterlichen Stagnationsphase kam es im Frühjahr zur Durchmischung des Oberflächenwassers und die resultierenden δD - und $\delta^{18}O$ -Werte waren niedriger als im vorangegangenen Herbst.

Im August 1997 wies das Tiefenwasser wiederum ähnliche δD - und $\delta^{18}O$ -Werte auf, wie bei den vorangegangenen Probenahmen (Abb. 4-3). Das Monimolimnion war offensichtlich immer noch stabil ausgebildet. Die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Oberflächenwassers zeigten dagegen deutlich höhere Variationen, als bei den vorangegangenen Probenahmen ($-35,1 \pm 2,8 \text{ ‰}$ und $-3,3 \pm 0,7 \text{ ‰}$). Die im Vergleich zu den anderen Beprobungen höhere Streuweite der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte ist ein Hinweis auf eine Schichtung des Oberflächenwassers, wobei hohe δD - und $\delta^{18}O$ -Werte an der Seewasseroberfläche auftraten. Der Vergleich der $\delta^{18}O$ -Werte in der Wassersäule für alle drei Beprobungen, verdeutlichte diese Beobachtung (Abb. 4-4). Bis zu einer Wassertiefe von 3 m traten im August 1997 die höchsten bisher gemessenen $\delta^{18}O$ -Werte auf. Die in den ersten 3 m der Wassersäule erhöhten $\delta^{18}O$ -Werte fielen mit sehr hohen Wassertemperaturen von bis zu 25 °C zusammen, die hier im August 1997 gemessen wurden (vgl. Abb. 5-1). In einer Wassertiefe von ungefähr 3 m hatte sich eine Sprungschicht ausgebildet, unterhalb der $\delta^{18}O$ -Werte sowie Wassertemperaturen gemessen wurden, die im Wertebereich der übrigen Probenahmen lagen. Es liegt demnach die Vermutung nahe, dass sich im August 1997 in der Wassersäule eine Temperaturschichtung während der sommerlichen Stagnationsphase ausgebildet hat.

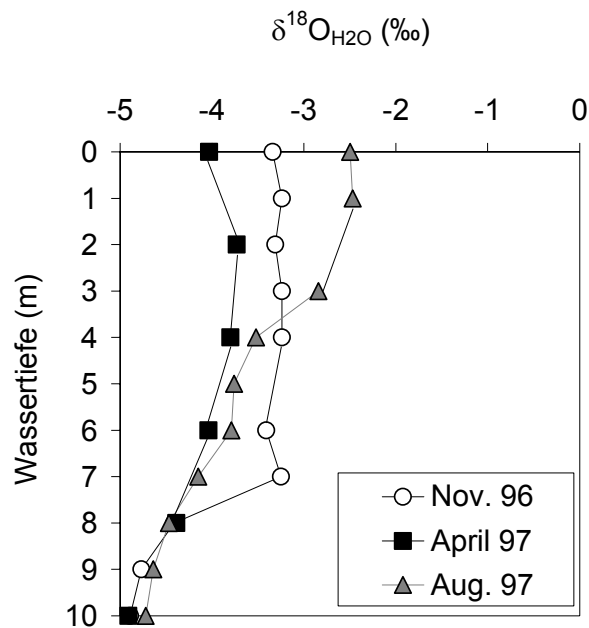


Abb. 4-4: Tiefenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers im RL 111 im November 1996 sowie im April und August 1997.

Das RL 111 unterlag folglich Zirkulationen im Herbst 1996 und Frühjahr 1997, die zu einer guten Durchmischung des überwiegenden Teils der Wassersäule, in Wassertiefen zwischen 0 und 7 m, an der beprobten Stelle im Mittelbecken des Sees, geführt haben. Die Abweichung der Isotopenzusammensetzung des Seewassers von der LMWL Leipzig resultierte aus Evaporation und Durchmischung des Seewassers. Das Monimolimnion des Sees, das jedoch aufgrund seines geringen Anteils am Seevolumen und seiner Morphologie eine Sonderstellung einnimmt, war dagegen im Beprobungszeitraum von den Zirkulationen nicht betroffen. Die im Vergleich zu den Grundwassermesswerten höheren δD - und $\delta^{18}O$ -Werte im Monimolimnion, die wie die Werte des Wassers aus 0 – 7 m Wassertiefe auf einer Eindunstungsgeraden lagen, führten zu der Annahme, dass auch dieser tiefste Teil der Wassersäule nicht seit Entstehung des Sees als Monimolimnion existierte, sondern ebenfalls an den Zirkulationen des Sees teilgenommen hat und von Evaporation beeinflusst wurde. Als Zeitpunkt der Entstehung des Monimolimnions wird von Herzsprung (1998) April 1995 angegeben.

RL 0622/3

Die δD und $\delta^{18}O$ -Werte für Wasser im RL 0622/3 variierten zwischen $-65,1$ und $-52,6$ ‰ für Wasserstoff und $-9,0$ und $-7,0$ ‰ für Sauerstoff (Abb. 4-5). Alle Werte lagen im Bereich der Niederschlagswerte der LMWL Leipzig (Abb. 4-1). Die δD und $\delta^{18}O$ -Werte des Wassers im RL 0622/3 lagen im Schnittbereich einer Eindunstungsgeraden mit der Steigung 4,7 ($y = 4,7 x - 21,8$, vgl. Abb. 4-5) und der LMWL Leipzig. Offensichtlich wurde die Isotopenzusammensetzung des Wassers im RL 0622/3 durch den Einfluss meteorischen Grundwassers dominiert und es fand keine signifikante Evaporation statt.

Diese Beobachtung führte zu der Annahme, dass der Prozess der Evaporation des Seewassers eine weitaus geringere Bedeutung besaß, als im RL 111. Der im RL 0622/3 weniger ausgeprägte Verdunstungseffekt war zum einen auf die windgeschützte, schattige Lage des Sees inmitten eines Waldes, aber auch auf ein günstigeres Verhältnis zwischen Seeoberfläche und Tiefe zurückzuführen (Fläche RL 0622/3 = 0,39 ha, durchschnittliche Tiefe = 3,0 m; Fläche RL 111 = 10,7 ha, durchschnittliche Tiefe = 4,6 m). Eine weitere Möglichkeit, die Lage der Datenpunkte auf der LMWL Leipzig zu erklären, war der ständige Zustrom von meteorischem Grundwasser in den See und kontinuierliche Durchmischung, wodurch die Isotopeneffekte der Evaporation ausgeglichen würden.

Bei der genaueren Betrachtung der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte innerhalb der Wassersäule des RL 0622/3 wurde eine Dreiteilung der Wassersäule erkennbar: Das Wasser im Epilimnion wies geringfügig höhere δD - und $\delta^{18}O$ -Werte auf im Vergleich zum Hypolimnion und der dazwischen liegenden Schicht (Abb. 4-5). Hier führte erhöhte Verdunstung offensichtlich zu einer Anreicherung von Deuterium und ^{18}O im Restwasser (δD - und $\delta^{18}O$ -Werte: $-54,4 \pm 1,2 \text{ ‰}$ und $-7,0 \pm 0,1 \text{ ‰}$). Das Hypolimnion des RL 0622/3 mit δD - und $\delta^{18}O$ -Werten von $-62,9 \pm 1,8 \text{ ‰}$ und $-8,8 \pm 0,1 \text{ ‰}$, war dagegen offensichtlich nicht von einer fortschreitenden Anreicherung an Deuterium oder ^{18}O betroffen, die, analog zum RL 111, aus der oberflächlichen Verdunstung und anschließenden vollständigen Durchmischung während der Zirkulationen resultieren würde (Abb. 4-5). Epi- und Hypolimnion wurden durch eine Sprungschicht voneinander getrennt, die intermediäre δD - und $\delta^{18}O$ -Werte ($-58,4 \pm 1,2 \text{ ‰}$ und $-8,0 \pm 0,1 \text{ ‰}$) aufwies (Abb. 4-5). Bei allen Beprobungen aufgetretene deutliche Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung des epi- und hypolimnischen Wassers waren ein Indiz dafür, dass bei allen Probenahmen im RL 0622/3 eine deutliche Schichtung der Wassersäule existierte. Die geringe Streubreite der epi- und hypolimnischen δD - und $\delta^{18}O$ -Werte waren zudem ein Hinweis darauf, dass das Epilimnion und das Hypolimnion der RL 0622/3 an allen Beprobungsterminen gut durchmischt waren. Die "Mischwerte" an der Sprungschicht sprechen dafür, dass ein Austausch zwischen epilimnischem und hypolimnischem Wasser nur an einer Grenzschicht stattfand, und es zu keiner vollständigen Zirkulation des Wasserkörpers

Vielmehr hatte sich offensichtlich im Laufe der Zeit ein stabiles Monimolimnion (ca. 2 m Wassertiefe bis Grund) ausgebildet, das durch die Sprungschicht vom Mixolimnion (0 bis ca. 1,7 m Wassertiefe) getrennt war. Demnach ist das RL 0622/3 meromiktisch. Die Wassertiefen der Sprungschicht mit intermediären δD - und $\delta^{18}O$ -Werten variierten bei den Probenahmen zwischen 1,3 und 2 m Wassertiefe. kam.

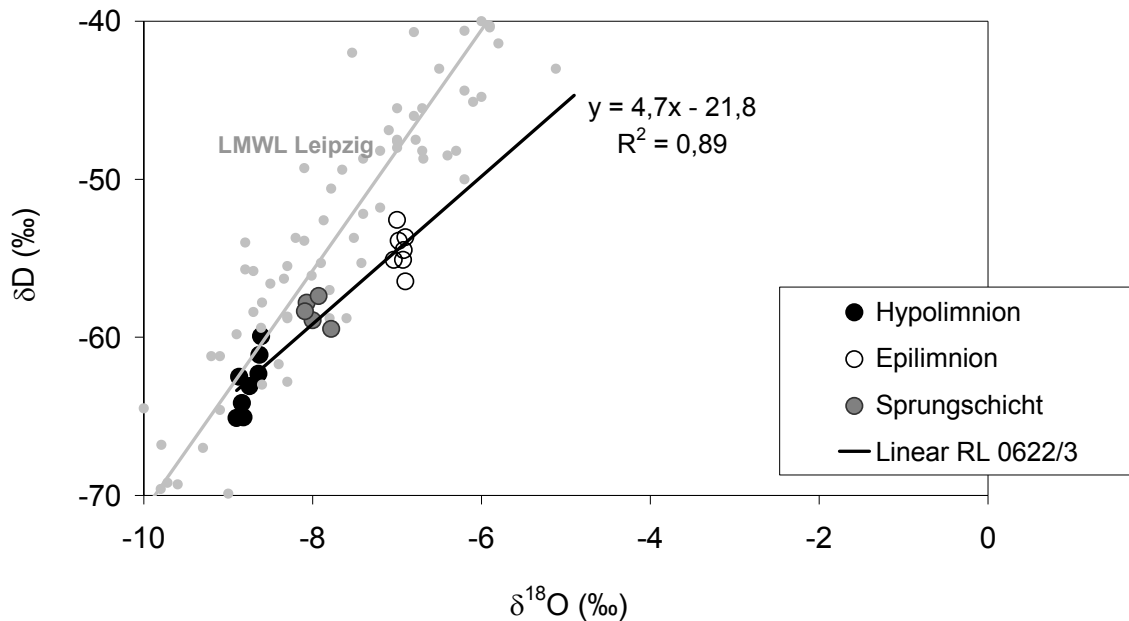


Abb. 4-5: δD und $\delta^{18}O$ -Werte für Wasser aus dem RL 0622/3. Die Probenahmen erfolgten im Mai 1996, November 1996 und Mai 1997.

Die genauere Betrachtung der $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte, veranschaulicht die Verlagerungen der Sprungschicht zwischen Epi- und Hypolimnion im RL 0622/3 zwischen den einzelnen Beprobungen (Abb. 4-6). Es zeigte sich, dass es an dieser Grenzschicht bei allen Probenahmen zu einer Mischung von Oberflächen- und Tiefenwasser kam. Als Folge traten an dieser Stelle $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Mischwerte zwischen $-9,0$ ‰ (monimolimnisch) und $-7,0$ ‰ (epilimnisch) auf. Diese Beobachtung ließ den Schluss zu, dass konvektive Mischung und Stofftransport im Bereich der Sprungschicht des Sees zwischen 1 m und 2 m Wassertiefe stattfanden. Die epilimnischen $\delta^{18}O$ -Werte ließen keine saisonalen Schwankungen erkennen, sondern waren bei allen Beprobungen konstant. Alle Probenahmen erfolgten offensichtlich zu Zeitpunkten, an denen das Epilimnion als Mixolimnion ausgebildet, das Wasser im Epilimnion über der Chemokline also gut durchmischt war. Die nur minimale Abweichung der monimolimnischen $\delta^{18}O$ - und δD -Werte von der LMWL resultiert offensichtlich aus Zuflüssen meteorischer Grundwässer in das Monimolimnion und/oder ein seit Jahren stabiles Monimolimnion, das von Evaporation und den daraus resultierenden Isotopeneffekten deshalb nicht beeinflusst wurde.

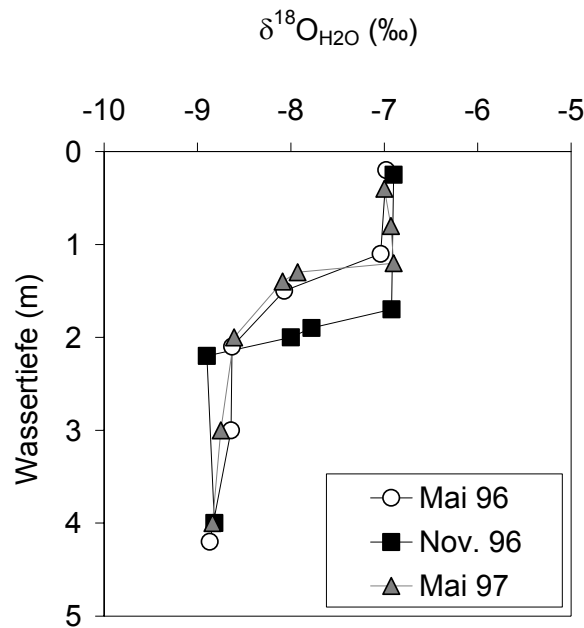


Abb. 4-6: Tiefenabhängigkeit der Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Wassers im RL 0622/3 im Mai und November 1996 sowie im Mai 1997.

Basierend auf der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung der See- wässer beider Restseen kann der Anteil an Wasser eines unveränderlichen Volumens, der durch Evaporation verloren ging, berechnet werden (Gonfiantini 1986):

$$x = \frac{(\delta_L - \delta_I) \cdot (1 - h + \Delta \epsilon)}{(\delta_L + 1) \cdot (\Delta \epsilon + \frac{\epsilon}{\alpha}) + h \cdot (\delta_A - \delta_L)} \quad (\text{Gl. 29})$$

mit:

δ_L Mittelwert der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung der Seen RL 111: $\delta^{18}\text{O} = -3,8 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -37,7 \text{ ‰}$; RL 0622/3: $\delta^{18}\text{O} = -7,9 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} = -58,7 \text{ ‰}$

δ_I Mittelwert der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des eingespeisten Wassers. Hier wurde die Annahme getroffen, dass diese durch die δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Schnittpunkts der LMWL Leipzig und der Eindampfungsgeraden des RL 111 repräsentiert werden, was für das RL 111 durch die Grundwasser-Daten der Zuflüsse (Knöller 2000) belegt ist (Abb. 4-2). Da für das RL 0622/3 keine separaten Grundwasser- oder Niederschlagsdaten zur Verfügung standen, wurde der für das RL 111 ermittelte δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auch als Mittelwert am RL 0622/3 angenommen:

$$\delta^{18}\text{O} = -8,4 \text{ ‰} \quad \text{und} \quad \delta\text{D} = -58,8 \text{ ‰}$$

h Mittlere relative Luftfeuchtigkeit der Lausitz, (nach Knoll 1998): $h = 0,7$

- α Gleichgewichtsfractionierungsfaktor zwischen Wasser (w) und Wasserdampf (v) für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und H/D bei einer Jahresdurchschnittstemperatur von 10°C (Clark & Fritz 1997): $10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{w-v} = 10,6 \text{ ‰}$ und $10^3 \ln \alpha_{D_{w-v}} = 93 \text{ ‰}$
- $\Delta\varepsilon$ kinetischer Anreicherungs faktor für Sauerstoff und Wasserstoff an der Grenzschicht (boundary layer (bl)) Wasser - Wasserdampf, nach Gionfantini (1986, zit. in Clark & Fritz 1997) durch folgende Beziehung beschrieben:
 $\Delta\varepsilon^{18}\text{O}_{bl-v} = 14,2 (1-h) \text{ ‰}$ und $\Delta\varepsilon_{D_{bl-v}} = 12,5 (1-h) \text{ ‰}$
- ε Anreicherungs faktor mit $\varepsilon \approx 10^3 \ln \alpha \approx \alpha - 1$ (vgl. Abschnitt 1.2 , Gl. 9)

Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass es sich bei den untersuchten Restseen nicht um vollständig geschlossene Systeme handelt, sondern ein ständiger Grundwasserzustrom in die Seen stattfindet. Aus der durchgeführten Berechnung konnte aus diesem Grund und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass zur Berechnung lediglich Mittelwerte der gemessenen δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eingesetzt wurden, nur ein Näherungswert für die Wasservolumina angegeben werden, die den Evaporationsverlust ausgleichen sollten. Ein Problem, das aus hohen zuströmenden Grundwassermengen resultiert, ist, dass das zuströmende Grundwasser aus der umgebenden Kippe stammen und dann hohe Konzentrationen an Eisen und Sulfat, und eine hohe Azidität aufweisen kann. Die unter Abschnitt 2.2 beschriebenen Prozesse bei Eintritt und ständiger Nachlieferung dieses Wassers in den See würden geplante Sanierungsmaßnahmen erschweren. Eine weitere Unsicherheit der berechneten Volumina lag in der Tatsache, dass für keinen der beiden Seen bekannt war, in welchen Zeiträumen die Flutung durch den Wiederanstieg des Grundwasserspiegels bis zum endgültigen, heutigen Wasserstand stattgefunden hat. Aus diesem Grund ließ sich der genaue Zeitpunkt, ab dem die Seen im Wesentlichen unveränderliche Volumina darstellten, nur schwer eruieren und musste abgeschätzt werden.

Ausgehend von einem Volumen von $4,9 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ ergab sich für das RL 111 ein Verlust von ungefähr 14 % seines Volumens durch Evaporation seit der Entstehung des Sees. Im RL 0622/3, mit einem Volumen von $0,117 \cdot 10^5 \text{ m}^3$, lag der Wert dagegen bei weniger als 2 %. Es muss bei der Beurteilung des Evaporationsverlusts im RL 0622/3 beachtet werden, dass die berechnete Wassermenge bei Zugrundelegen der monimolimnischen Isotopenzusammensetzung des Wassers einen negativen Wert ergab. Hier wird die Unsicherheit der Berechnung über die Mittelwerte der Isotopenzusammensetzung des Seewassers und des zuströmenden Grundwassers deutlich. Wurden dagegen die im Epilimnion bestimmten Isotopensignaturen ($\text{MW}\delta^{18}\text{O} = -7,0 \text{ ‰}$, $\text{MW}\delta\text{D} = -54,5 \text{ ‰}$) als Berechnungsgrundlage verwendet, ergab sich mit etwa 4 % ein Seewasserverlust über die Evaporation, der deutlich geringer war, als im RL 111.

Die durchschnittlichen Niederschläge (P) in der Lausitz betragen ca. 560 mm (30 jähriges Mittel 1961 – 1991 der Wetterstation Doberlug-Kirchhain) die mittlere Verdunstung eines offenen Gewässers (E) lag bei durchschnittlich 800 mm (LUA Brandenburg 1995). Die klimatische Wasserbilanz für das RL 111 fiel damit im Durchschnitt negativ aus. Das bedeutet, dass der jährliche Niederschlag die Verdunstung nicht ausgleichen konnte. Aus der klimatischen Wasserbilanz errechnete sich ein jährliches Defizit von 25680 m^3 Wasser, entsprechend ungefähr 5 % des Seevolumens. Ausgehend von der Gesamtmenge der Verdunstung von 14 % und dem Alter

des Sees, das auf 40 Jahre geschätzt wurde (Stilllegung Tagebau Agnes (Plessa) 1950-1960, LMBV, mdl. Mitteilung), konnte ein jährlicher Wasserverlust von 0,4 % des Seevolumens errechnet werden. Die entsprechende Wassermenge betrug 1760 m³. Das Defizit aus der klimatischen Wasserbilanz war deutlich höher als die über die Isotopenzusammensetzung des Wassermoleküls berechnete verdunstete Wassermenge. Die Differenz zwischen beiden Zahlen betrug 27440 m³. Das RL 111 muss demzufolge Zuflüsse aus anderen Quellen als dem Niederschlag haben. Die fehlenden 27440 m³ Wasser wurden vermutlich durch Zuflüsse von Grundwasser aus tertiären oder quartären Schichten und von Sickerwasserzuflüssen aus der umgebenden Kippe ausgeglichen. Die jährlich auszugleichende Menge lag bei etwa 6 % des Seevolumens und war damit relativ gering. Bei Zugrundelegung eines Anteils von 6 % des Seevolumens pro Jahr, würde in einem Zeitraum von weniger als 20 Jahren das gesamte Seewasser ausgetauscht. Da ein Grundwasserzustrom in das RL 111 offensichtlich überwiegend durch stark sulfat- eisen- und aziditätsbelastete Kippengrundwässer erfolgt (Knöller 2000), muss dieser zusätzliche Eintrag in den See bei langfristig angelegten Sanierungsmaßnahmen unbedingt berücksichtigt werden.

Unter der Annahme gleicher klimatischer Voraussetzungen wie am RL 111 (P = 560 mm, E = 800 mm) müssten dem RL 0622/3 (Seeoberfläche = 3900 m²) jährlich zum Ausgleich der klimatischen Wasserbilanz bei konstantem Seevolumen ungefähr 940 m³ Wasser, entsprechend 8 % des Seevolumens, zuströmen. Ausgehend von einer über die Isotopenzusammensetzung des Wassermoleküls errechneten (Gl. 29) Gesamtverdunstung von ungefähr 4 % und einem ebenfalls auf 40 Jahre (LGRB 1995a) geschätzten Alter des Sees sind jährlich etwa 0,1 % des Seevolumens verdunstet. Die Menge des zuströmenden Wassers, die zum Ausgleich der klimatischen Wasserbilanz benötigt wurde, war damit vielfach höher als der berechnete Wert aus der Isotopenbilanz. Beim RL 0622/3 war die über die Isotopenzusammensetzung des Wassermoleküls (Gl. 39) errechnete Bilanz für das Gewässer nahezu ausgeglichen. Dieses Ergebnis konnte einerseits ein Hinweis darauf sein, dass auch die klimatische Wasserbilanz für diesen See im langjährigen Mittel ausgeglichen war. Hierbei spielte offensichtlich die windgeschützte und schattigere Lage des Sees inmitten des Waldes und eine resultierende geringere lokale Evaporation (E ≈ P ≈ 600 mm) eine entscheidende Rolle. Die zweite Möglichkeit war der Evaporationsausgleich durch nachströmendes Grundwasser, wie auch beim RL 111, und der Transport isotopisch leichteren Grundwassers über die Wassersäule durch Mischung bzw. Austausch über die Chemokline oder Diffusion in das Epilimnion. Die endgültige Beurteilung der hydrologischen Situation am RL 0622/3 konnte anhand der vorliegenden Daten nicht erfolgen. Es schien aber durchaus realistisch, dass die Verdunstung geringer war als am RL 111. Hierauf deuteten die Isotopenzusammensetzungen des Oberflächenwassers hin. Im Hypolimnion des Sees erfolgte aber zusätzlich ständig ein Zustrom von meteorischem Grundwasser mit δD - und $\delta^{18}O$ -Werten, die im Bereich des Schnittpunktes der Regressionsgeraden durch die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des RL 0622/3 mit der LMWL Leipzig lagen (vgl. Abb. 4-1).

5 Charakterisierung der untersuchten Seen anhand ihrer physikalischen, chemischen und isotopenchemischen Parameter

5.1 Physikalische und chemische Parameter

Anmerkungen zur Interpretation der gemessenen Redoxpotentiale

Bei der Interpretation von Redoxpotentialen (Eh, mV), die in natürlichen Wässern gemessen wurden, müssen auch die möglichen Fehlerquellen beachtet werden (Hütter 1994, Sigg & Stumm 1996):

- Beeinflussung des Elektrodenpotentials durch die Reaktionsträgheit der beteiligten Redoxpartner bezüglich des Ionenaustausches mit der Elektrode, insbesondere beim O_2 , N_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH_4 .

Systeme, in denen diese Wasserinhaltsstoffe dominieren, sind nicht eindeutig über das Redoxpotential als alleiniger Milieuparameter charakterisierbar.

- Redoxprozesse können in natürlichen Wässern wie auch in Sediment-Wasser-Systemen räumlich und zeitlich durchaus nebeneinander auftreten, so dass die gemessenen Redoxpotentiale Mischpotentiale aus verschiedenen elektrodenaktiven Redoxpaaren darstellen.

Das gemessene Redoxpotential charakterisiert das gesamte System und repräsentiert nicht eindeutig den dominanten Redoxprozess.

- Aufgrund einer gehemmten Kinetik der Elektronen-Transfer-Prozesse stehen die Redoxpartner untereinander häufig nicht im Gleichgewicht.

Hieraus resultieren Eh-Werte, die nur schwer interpretierbar sind, da das Prinzip der Messung von Redoxspannungen auf einem mindestens metastabil vorhandenen Gleichgewicht der Redoxpartner basiert.

- Oberflächenaktive Substanzen können die Potentialmessung durch Adsorption an der Oberfläche der Elektrode stören und führen so zu messtechnischen Ungenauigkeiten.

Eine eindeutige Interpretation von Redoxpotentialmessungen ist demnach nur bei Kenntnis aller beteiligten wesentlichen Systeme bzw. Parameter und deren Konzentrationen möglich, vor allem für den Fall, dass mehrere Redoxsysteme nebeneinander auftreten (Hütter 1994). Eine abschätzende Erfassung des generell vorherrschenden Milieus in natürlichen Wässern wie auch in Sediment-Wasser-Systemen kann jedoch über die Interpretation der gemessenen Redoxpotentiale unter Berücksichtigung der oben angesprochenen Problematik erfolgen.

Besonders verlässliche Redoxpotential-Messungen sind im Redoxintensitätsbereich des Systems $Fe(OH)_3(s) - Fe^{2+}$ möglich, da dieses in der Regel gut gepuffert ist und sich relativ elektrodenaktiv verhält (Sigg & Stumm 1996).

5.1.1 Physikalische und chemische Parameter in der Wasserphase

RL 111

Die pH-Werte im RL 111 variierten generell nur wenig zwischen 2,2 und 3,2. Die Redoxpotentiale lagen zwischen 600 und 850 mV (Abb. 5-1). Unterhalb einer Wassertiefe von etwa 7 m waren deutliche vertikale Gradienten in der Sauerstoffkonzentration sowie in den pH-Werten und Redoxpotentialen zu beobachten. In den sedimentnahen Bereichen wurden die geringsten Sauerstoffkonzentrationen (minimal 0,1 mg/l) und Eh-Werte (600 – 650 mV), und gleichzeitig die höchsten pH-Werte (2,8 bis 3,2) gemessen (Abb. 5-1). Nur an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees, in 8 - 10 m Wassertiefe, trat lokal ein annähernd sauerstofffreier Tiefenbereich auf. Gleichzeitig wurden hier die höchsten pH-Werte innerhalb der Wassersäule gemessen. Abnehmende Redoxpotentiale und Sauerstoffkonzentrationen bei gleichzeitig ansteigenden pH-Werten könnten ein Hinweis auf vermutlich in den Sedimenten stattfindende mikrobiell katalysierte, alkalinitätssteigernde Redoxprozesse sein. Der Einfluss dieser Prozesse auf die gemessenen Parameter ist jedoch innerhalb der Wassersäule räumlich auf Wassertiefen bis maximal 6 m an der beprobten Stelle begrenzt.

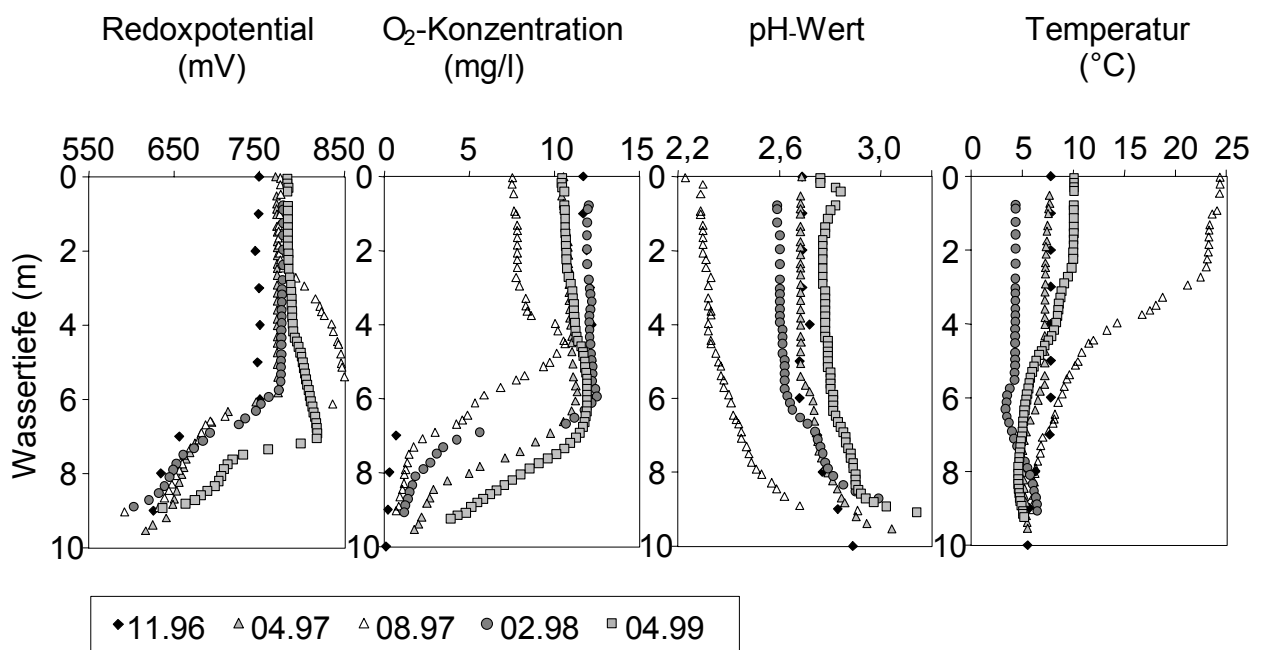


Abb. 5-1: Physikochemische Parameter in der Wassersäule des RL 111, aufgenommen zwischen November 1996 und April 1999.

Die gemessenen Wassertemperaturen variierten mit Ausnahme der Probenahme im August 1997 in Wassertiefen zwischen 0 und 7 m nur wenig zwischen 4 und 10 °C (Abb. 5-1). An der tiefsten Stelle im Mittelbecken des RL 111 traten unterhalb von 8 m bei allen Probenahmen annähernd konstante Wassertemperaturen um 6 °C auf. Die zwischen November 96 und April 99 gemessenen Temperaturprofile (Abb. 5-1) zeigten, dass die Wassersäule des RL 111 am Beprobungspunkt im Mittelbecken (10 m Wassertiefe) im Spätherbst 96 und im Frühjahr 97 bis zu einer Tiefe von ca. 7 m

gut durchmischt war, während im Sommer desselben Jahres eine deutliche Temperaturschichtung erkennbar wird. Im Februar 1998 traten dann gegenüber dem Hypolimnion niedrigere epilimnische Temperaturen auf, die auf eine Winterstagnation hindeuten. Das im April 1999 aufgenommene Temperaturprofil zeigte den erneuten Beginn einer sommerlichen Stagnationsphase an, mit epilimnisch wärmeren Wassertemperaturen. Das RL 111 war im Epilimnion demnach dimiktisch und es hatte sich ein ganzjährig stabil geschichteter Tiefenwasserbereich (> 7 m Wassertiefe) mit konstanten Temperaturen ausgebildet. Dieser monimolimnische tiefste Bereich des Sees nahm allerdings nur einen Anteil von ca. 1 % am Gesamtvolumen (4 % der Gesamtfläche) ein und hatte auf die chemischen und physikalischen Parameter in der restlichen Wassersäule vermutlich kaum Einfluss (Herzprung et al. 1998; vgl. Abb. 2.3). Epi- und Monimolimnion waren durch eine Sprungschicht in 6 – 7 m Wassertiefe voneinander abgrenzbar.

Eine Temperaturschichtung wurde von Herzprung et al. (1998) in der Wassersäule des RL 111 erstmals im April 1995 beobachtet. Sie trat seitdem in der Regel während der sommerlichen Stagnationsphasen und bei einer Eisbedeckung des Sees in extrem kalten Wintern auf. Die tiefste Stelle im See war mit Ausnahme der letzten Probenahme im April 1999 seit April 1995 durchgehend durch geringe Sauerstoffkonzentrationen, meist < 2 mg/l gekennzeichnet (Herzprung et al. 1998). Trotz ihres geringen Einflusses auf den restlichen Wasserkörper kann die genaue Kenntnis der Prozesse und ihrer Ursachen, die zur Sauerstoffzehrung bei gleichzeitiger pH-Erhöhung geführt haben, wertvolle Hinweise auf das Neutralisierungspotential des Seesediments und notwendige Maßnahmen zu seiner Erhöhung liefern. Aus diesem Grund wurde dieser Teil des Sees bei fast allen Beprobungen ebenfalls untersucht.

RL 0622/3

Für das RL 0622/3 wurden an zwei Probenahmeterminen Tiefenprofile der Wassertemperatur, des Sauerstoffgehalts im Wasser sowie der pH-Werte, aufgenommen (Abb. 5-2). Die bereits anhand der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Wassers erkennbare deutliche Zweiteilung der Wassersäule war auch mit Hilfe dieser Parameter nachvollziehbar. Im RL 0622/3 war an beiden Terminen ein durch jahreszeitlich bedingte Temperaturunterschiede gekennzeichnetes aerobes und saures Epilimnion sowie ein relativ temperaturkonstantes, anaerobes, annähernd neutrales Hypolimnion ausgebildet. Die dazwischenliegende Sprungschicht variierte im Beobachtungszeitraum geringfügig zwischen 1,50 m und 2,0 m Wassertiefe. Das anaerobe Tiefenwasser war durch pH-Werte über $pH = 6,0$ gekennzeichnet, während oberflächennah pH-Werte um 3,2 auftraten. Typische Redoxpotentiale lagen zwischen 700 mV an der Oberfläche des Sees und 250 mV in der Tiefenzone (Schimmele 1999).

Analysen der elektrischen Leitfähigkeit, die als ein Indikator für den in Lösung befindlichen Gesamtelektrolytgehalt gewertet werden können, sowie die genaue Beobachtung chemischer und biologischer Vorgänge innerhalb der Wassersäule über einen mehrjährigen Beobachtungszeitraum wiesen darauf hin, dass das RL 0622/3 seit mehreren Jahren meromiktisch ist (Packroff et al. 1999, Schimmele 1999). Die Meromixie im RL 0622/3 hat einerseits morphologische oder topographische Gründe, da der See eine geringe Oberfläche relativ zu seiner Tiefe aufweist und durch seine Lage inmitten des Waldes nur wenig windexponiert ist. Hinzu kommt eine ausgeprägte chemisch bedingte Meromixie.

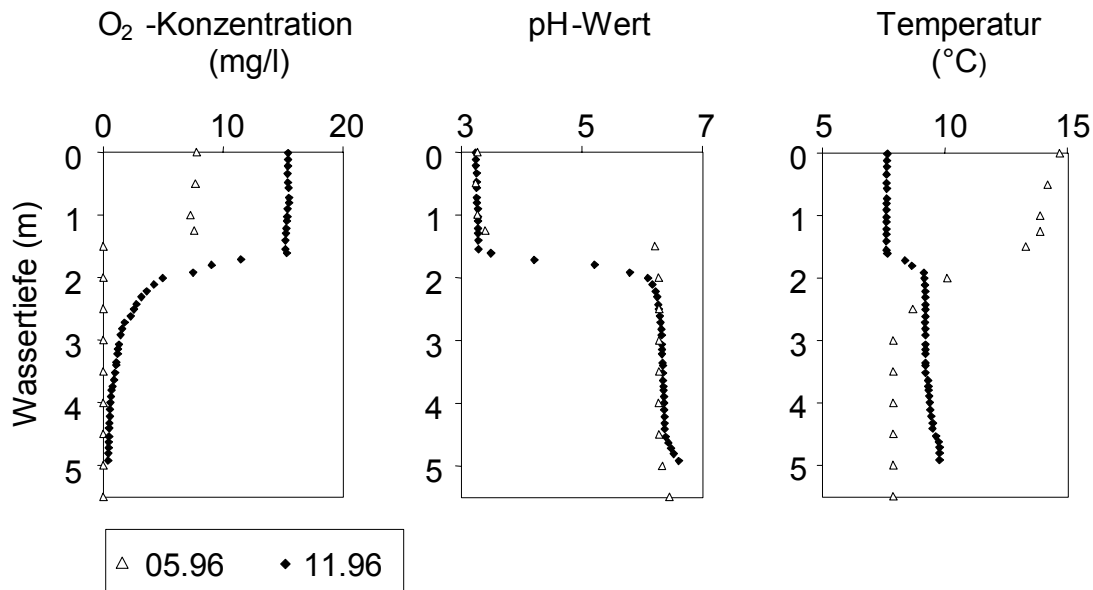


Abb. 5-2: Physikochemische Parameter in der Wassersäule des RL 0622/3, aufgenommen im Mai und November 1996.

Zusammenfassung der Unterschiede zwischen den Seen

Tabelle 5-1 fasst die Unterschiede zwischen den Seen zusammen, die aus den bisherigen Untersuchungen resultieren:

Tab. 5-1: Die wichtigsten Unterschiede zwischen den untersuchten Bergbaurestseen aus den bisherigen Untersuchungen.

RL 111	RL0622/3
Volumen: 492200 m ³ max. Tiefe: 10,2 m, Ø Tiefe: 4,6 m	Volumen: 11700 m ³ max. Tiefe: 5,6 m, Ø Tiefe: 3,0 m
pH = 2,2 – 3,2 Eh = 600 – 850 mV	pH = 3,2 - > 6 Eh = 250 – 700 mV
0 – ca. 7 m Wassertiefe : Saures, oxisches Epilimnion, dimiktisch	0 – max. 2 m Wassertiefe: Saures, oxisches Epilimnion, dimiktisch
Seit April 1995 stabil geschichteter anaerober Tiefenbereich (Monimolimnion) an der tiefsten Stelle – beginnende Meromixie?	Anoxisches Hypolimnion mit Ausbildung eines Monimolimnions ⇒ Meromixie
Sprungschicht in 6-7 m Wassertiefe	Chemokline in 1 – 2 m Wassertiefe

5.1.2 pH-Werte und Redoxpotentiale in den Seesedimenten

RL 111

Die an den drei Kernen, die aus dem Nordbecken des RL 111 aus 7m Wassertiefe nahe der Enclosure-Plattform (A) sowie aus dem Mittelbecken des Sees aus 10 m Wassertiefe im Mittelbecken (B,C) stammten, gemessenen Redoxpotentiale und pH-Werte zeigten deutliche Unterschiede (Abb. 5-3, vgl. Abb. 2-3). Kern A wies mit 670 mV an der Sedimentoberfläche die höchsten Redoxpotentiale auf, die mit der Tiefe allmählich auf einen Wert von 27 mV abnahmen. Die Redoxpotentiale in Kern B dagegen lagen an der Sedimentoberfläche bei 31 mV. Nach einer Zunahme auf mehr als 100 mV in 2 cm Tiefe, folgte eine rasche Abnahme auf den minimalen in diesem Kern gemessenen Eh-Wert von -46 mV. In Tiefen unterhalb von 6 cm, war generell ein Trend zu höheren Redoxpotentialen bis 133 mV in 22 cm Sedimenttiefe zu beobachten. Im dritten Kern aus dem RL 111 (Kern C) nahmen die Eh-Werte von 315 mV an der Sedimentoberfläche bis auf den minimalen Wert dieses Kerns von 52 mV in einer Tiefe von 4 cm kontinuierlich ab. In den darunterliegenden Sedimenten waren nur geringe Variationen um etwas höhere Redoxpotentiale von durchschnittlich 150 mV zu beobachten. Im untersten Kernabschnitt, in Sedimenttiefen von mehr als 13 cm, wurden Eh-Werte zwischen 55 und 100 mV gemessen. Während in den Kernen B und C eine rasche Zunahme der oberflächlich zwischen 4 und 5 variierenden pH-Werte auf annähernd neutrale Werte zu beobachten war, konnte in der Sedimentsäule des Kerns A erst in einer Sedimenttiefe von mehr als 16 cm eine deutliche Zunahme der pH-Werte beobachtet werden (Abb. 5-3).

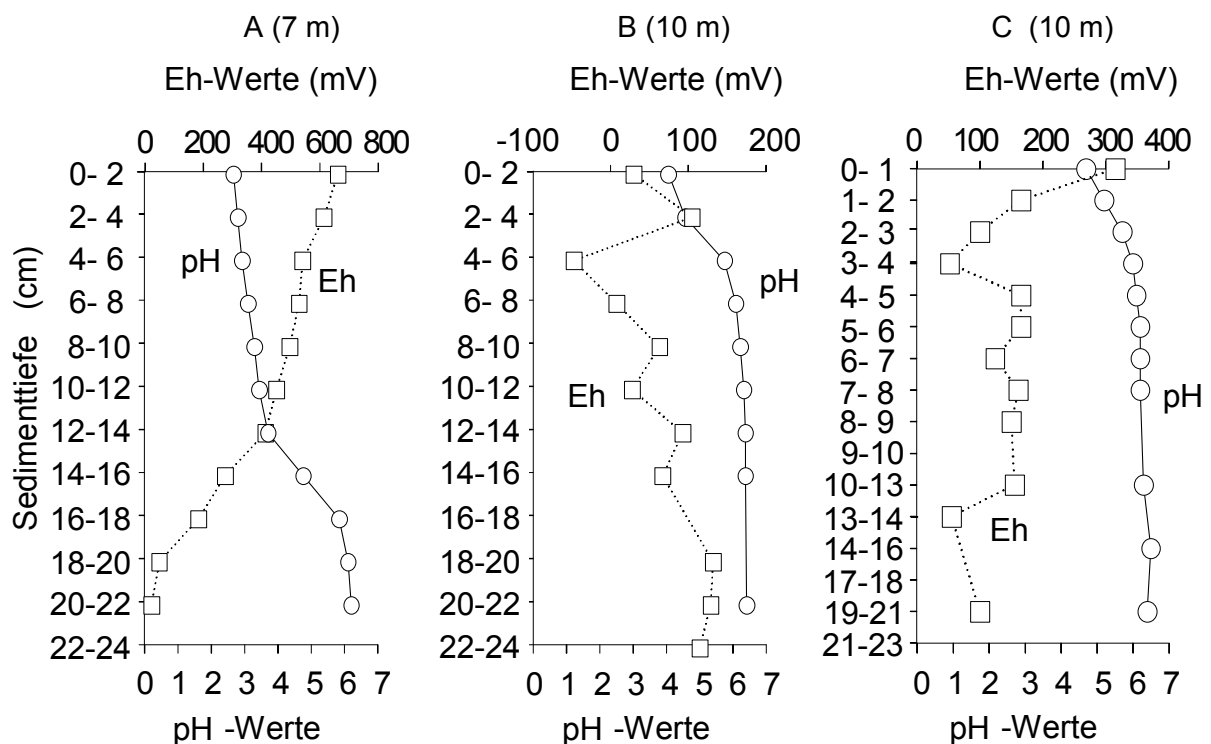


Abb. 5-3: Sedimentäre Redoxpotentiale und pH-Werte der drei aus dem RL 111 entnommenen Sedimentkerne.

Die in den Sedimenten der Kerne aus dem RL 111 gemessenen Redoxpotentiale gaben erste Hinweise auf das generell vorherrschende Redox-Milieu und damit auch die wichtigen Redoxprozesse (vgl. Abb. 2-4) in den Sedimenten, unter Berücksichtigung der oben angesprochenen Problematik. Die sedimentären pH-Werte lieferten ergänzend dazu Informationen, ob die vermuteten Redoxprozesse eine Alkalitätssteigerung zur Folge hatten.

Im oberen Teil des Sedimentkerns A deuteten mit der Tiefe wenig abnehmende Eh und parallel zunehmende pH-Werte darauf hin, dass sich anaerobe Abbauprozesse wie die bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion nicht oder nur in sehr geringem Maße einstellen konnten (vgl. Abschnitt 2.4.1 und Abb. 2-4). Erst ab einer Tiefe von 14 cm gaben die gemessenen Eh- und pH-Werte Hinweise auf einen vermehrten Einfluss anaerober Abbauprozesse, die in einer deutlichen Verringerung der Eh-Werte bei paralleler pH-Wert-Zunahme mit der Tiefe resultierten. Offensichtlich waren für die beteiligten eisen- und sulfatreduzierenden Bakterien erst in diesen Sedimenttiefen adäquate Lebensbedingungen und eine metabolisierbare organische Kohlenstoffquelle verfügbar.

Die Kerne B und C waren dagegen durch generell niedrigere Eh-Werte im Vergleich zum Kern A gekennzeichnet. Es war eine rasche Abnahme der Eh-Werte zwischen der Sedimentoberfläche und Sedimenttiefen von 6 (Kern B) bzw. 4 cm (Kern C) zu beobachten, die von pH-Wert-Zunahmen begleitet wurden (Abb. 5-3). In beiden Kernen konnten sich offensichtlich in den oberflächennahen Sedimenten anaerobe Abbauprozesse etablieren, bei denen es sich anhand der gemessenen Redoxpotentiale um bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion handeln könnte (vgl. Abb. 2-7). In den tieferen Schichten der Sedimente ließen die gemessenen Eh-Werte vermuten, dass dieselben Prozesse zwar weiterhin stattfanden, aber keine weitere Abnahme der Redoxpotentiale erfolgte. Offensichtlich fanden anaerobe Abbauprozesse in tieferen Sedimentschichten mit geringerer Intensität statt. Die Beobachtung, dass mikrobielle katalysierte Abbauprozesse an der Sedimentoberfläche mit höherer Intensität auftraten, hing wahrscheinlich mit der besseren Verfügbarkeit der benötigten Energiequelle, in diesem Fall organischem Kohlenstoff aus limnischen Biomasse, die aus der hypolimnischen Wassersäule in die Oberflächensedimente absinkt (vgl. Abschnitt 5.2.1), zusammen.

RL 0622/3

Direkt nach der Kernentnahme in situ gemessene Redoxpotentiale variierten in den Sedimenten des RL 0622/3 zwischen 90 mV und -40 mV (Abb. 5-4). Im Seewasser an der Sediment-Wasser-Grenzschicht wurden Eh-Werte von 260 mV und pH-Werte von 6.3 gemessen (vgl. Abschnitt 5.1.1). Diese Ergebnisse zeigten deutlich, dass in den Sedimenten dieses Sees reduzierende Bedingungen und annähernd neutrale pH-Werte vorlagen. In den Sedimenten trat häufig ein deutlicher H₂S-Geruch auf. Offensichtlich war die BSR ein bedeutender Prozess in den Sedimenten des Sees, was gut mit den gemessenen Redoxpotentialen übereinstimmt (vgl. Abb. 2-4).

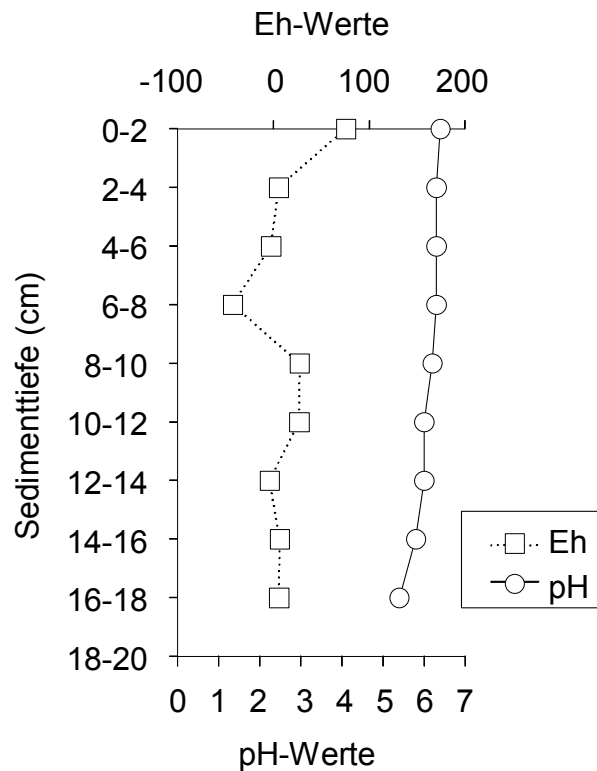


Abb. 5-4: Sedimentäre Redoxpotentiale und pH-Werte des Sedimentkerns aus dem RL 0622/3.

5.2 Der Kohlenstoffkreislauf in den untersuchten Seen

5.2.1 Die potentiellen Quellen und Senken des anorganischen Kohlenstoffs in der Wassersäule

Mit Hilfe der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs kann häufig auf dessen Herkunft geschlossen werden. Die Isotopenzusammensetzung sowie die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoffs in der Wassersäule von Oberflächengewässern kann grundsätzlich von vier potentiellen, als CO₂-Quellen oder Senken wirkenden Prozessen beeinflusst werden: den Austausch mit atmosphärischem CO₂, der Lösung von Karbonatmineralen im Seesediment, Photosynthese sowie aus dem aeroben und anaeroben Abbau organischer Substanz in den Sedimenten des Sees. Das Zusammenspiel der verschiedenen abiogenen und biogenen Faktoren bestimmt dabei die vertikale Verteilung des Kohlendioxid, bzw. DIC, in der Wassersäule eines Sees. Im Folgenden werden deshalb zunächst die möglichen Prozesse und die mit ihnen verbundenen C-Isotopenfraktionierungen erläutert. Sofern sie mit Kohlenstoffisotopenfraktionierungen verbunden und diese in den beiden Seen relevant und mit Hilfe der vorliegenden Informationen quantifizierbar sind, soll versucht werden, die Bedeutsamkeit der verschiedenen Prozesse am Kohlenstoffkreislauf der Seen anhand der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einzuschätzen.

Aufgrund der niedrigen pH-Werte in der gesamten Wassersäule des RL111 ist anzunehmen, dass kein partikulärer anorganischer Kohlenstoff im Wasser vorhanden war. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich TIC und gelöster anorganischer Kohlenstoff (DIC) entsprechen.

- Die Lösung von atmosphärischem CO₂

Atmosphärisches CO₂ besitzt einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $\sim -8 \text{ ‰}$ (O'Leary 1988, vgl. Abschnitt 2.4.3). Beim Lösen von atmosphärischem CO₂ in Wasser treten in Abhängigkeit von den pH-Werten des Wassers unterschiedliche Fraktionierungen auf (vgl. Abb. 2-9). Mook et al. (1974) geben für den vorliegenden pH-Wertbereich eine C-Isotopenfraktionierung von $\varepsilon = 1,2$ bis $1,1 \text{ ‰}$ vom CO_{2(g)} zum CO_{2(aq)}, für einen Temperaturbereich zwischen 5 °C und 25°C, an. Der für das gelöste CO₂ aus der Lösung von atmosphärischem CO₂ resultierende $\delta^{13}\text{C}$ -Wert läge bei $-9,1 \text{ ‰}$ (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Da im Epilimnion des RL 0622/3 ähnliche pH-Werte wie im RL 111 gemessen wurden, sind auch die bei der Lösung von atmosphärischem CO₂ auftretenden Kohlenstoffisotopenfraktionierungen identisch. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Wert, der aus der Lösung von atmosphärischem CO₂ im epilimnischen Seewasser resultiert, läge ebenfalls bei $-9,1 \text{ ‰}$.

- Karbonatlösung

RL 111

Die Lösung von Karbonatmineralen aus dem Seesediment scheidet für das RL 111 als DIC-Quelle aufgrund der geringen Mengen an Karbonatmineralen im tertiären Sediment aus. Möglicherweise vorhandene Reste von quartären karbonathaltigen Schichten wären zudem schon bei der Entstehung der Seen als Folge der Pyritoxidation zur Pufferung des sauren Wassers gelöst worden. Die in den entnommenen Kernen gemessenen Gehalte für den anorganischen Kohlenstoff lagen bei durchschnittlich 0,1 Gew.%. Die beobachteten mittleren Gesamtkohlenstoffgehalte in den Sedimenten zeigten Spannbreiten von 2,5 Gew. % bis zu 9,1 Gew. %. Der anorganische Kohlenstoff wies folglich nur einen Anteil von weniger als 2 % am Gesamtkohlenstoff auf. Auf eine Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des anorganischen Kohlenstoffs wurde auf Grund der geringen Gehalte verzichtet.

RL 0622/3

In den Sedimenten des RL 0622/3 wurden die Gehalte des Gesamtkohlenstoffs mit $8,9 \pm 1,1 \text{ Gew. \%}$ und die des anorganischen Kohlenstoffs mit $0,4 \pm 0,1 \text{ Gew. \%}$ bestimmt. Der anorganische Kohlenstoff besaß in diesen Sedimenten einen durchschnittlichen Anteil von 4 % am Gesamtkohlenstoff, der damit etwas höher lag als in den Sedimenten des RL 111. Auch für die Sedimente des RL 0622/3 wurden trotz höherer Gehalte keine Bestimmungen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des anorganischen Kohlenstoffs durchgeführt. Es wird daher lediglich vermutet, dass es sich beim anorganischen Kohlenstoff im RL 111 um sekundäre Bildungen von Karbonaten handelte, die wahrscheinlich durch Fällung aus dem hinsichtlich einer Karbonatphase übersättigten monimolimnischen Wasserkörper stammten. Zum einen spricht für diese Vermutung, dass sich der geologische Untergrund nur wenig von dem am RL 111

unterscheidet und hier ähnlich niedrige C_{anorg} -Gehalte zu erwarten wären. Zum anderen traten im Vergleich zum RL 111 erhöhte C_{anorg} -Gehalte bereits in den oberflächensedimenten auf, die, wie die Untersuchungen der sedimentären Schwefelverbindungen zeigen werden, seintern seit Entstehung des RL 0622/3 gebildet wurden. Mit den vorliegenden hydrochemischen und isotochemischen Ergebnissen konnte nicht eindeutig geklärt werden, worauf die geringfügig gegenüber den Sedimenten des RL 111 höheren anorganischen Kohlenstoffgehalte zurückzuführen waren. Da die Gehalte des anorganischen Kohlenstoffs in den Sedimenten des RL 0622/3 gegenüber denen des organischen Kohlenstoff jedoch gering waren, war anzunehmen, dass die Umsetzungsprozesse des organischen Kohlenstoffs im RL 0622/3 einen weitaus bedeutenderen Einfluss innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs besaßen.

- Oxidation sedimentären organischen Kohlenstoffs

RL 111

Die für den sedimentären organischen Kohlenstoff aus 2 Kernen bestimmten mittleren $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Werte betragen $-26,2\text{‰}$ (Kern B, 10 m – Abb. 5-5) und $-26,0\text{‰}$ (Kern A, 7 m – Abb. 5-5). Der $\delta^{13}C_{\text{org}}$ -Wert der im Untergrund des Sees anstehenden Braunkohle lag bei $-24,5 \pm 0,4\text{‰}$ ($n=3$). Die C:N-Verhältnisse variierten zwischen 15 und 101. Die geringsten C:N-Verhältnisse traten in beiden Kernen an der Sedimentoberfläche auf und nahmen mit der Sedimenttiefe zu (Abb.5-5).

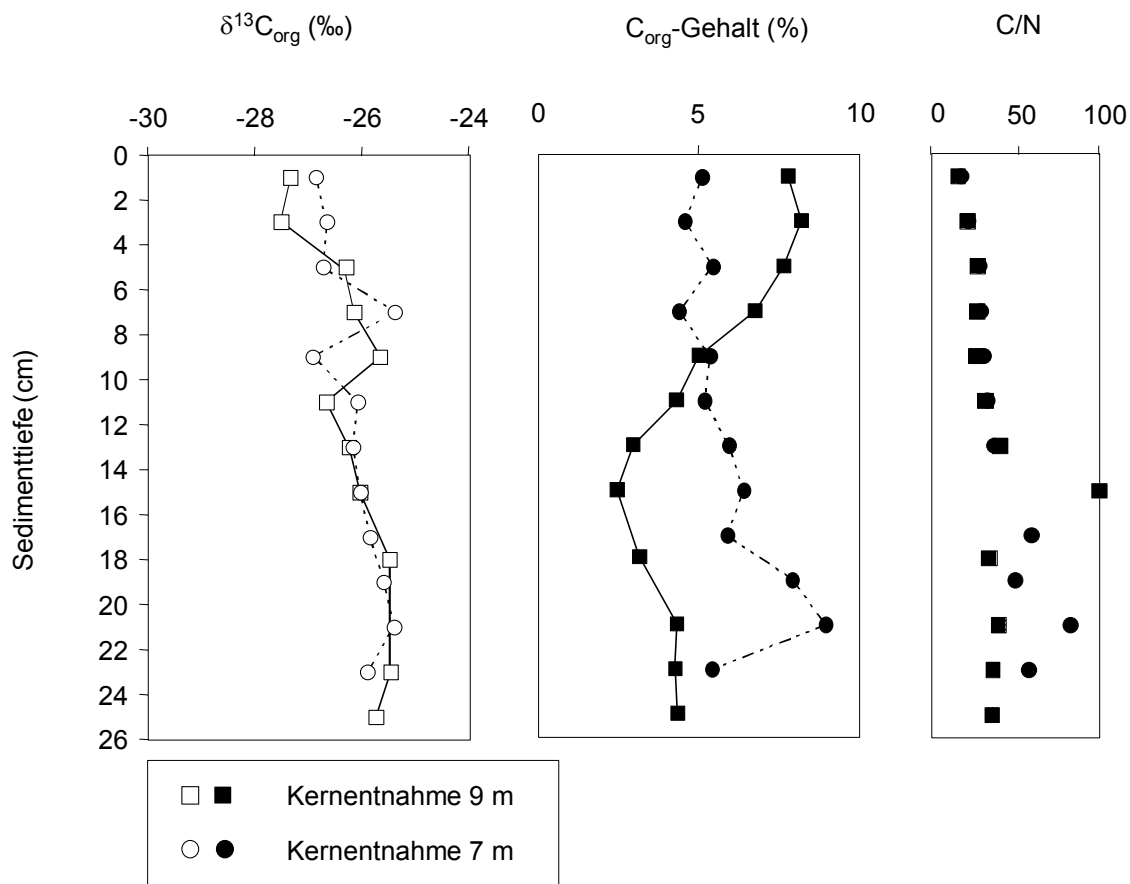


Abb. 5-5: $\delta^{13}C$ -Werte und Gehalte des sedimentären organischen Kohlenstoffs und C:N-Verhältnisse in den obersten 25 cm des Seesediments im RL 111.

Für limnische Biomasse, die in der Regel leicht metabolisierbar ist, werden von Scheffer & Schachtschabel (1992) C:N-Verhältnisse zwischen 5 und 12 angegeben. Die ermittelten C:N-Verhältnisse der Sedimente ließen darauf schließen, dass es sich bei der verfügbaren organischen Substanz nicht überwiegend um limnische Biomasse handelt. Eine Erhöhung der C:N-Verhältnisse kann auf den vermehrten Anteil terrestrischer Biomasse, die höhere C:N-Verhältnisse hat, hinweisen. Das C:N-Verhältnis von Birkenblättern geben Scheffer & Schachtschabel (1992) mit größer als 35 an, Kiefernadeln wiesen C:N-Verhältnisse von größer 46 auf. Sowohl Kiefern als auch Birken sind in der näheren Umgebung des RL 111 anzutreffen. Für Kohle gibt Peine (1998) C:N-Verhältnisse von 93, Scheffer & Schachtschabel (1992) sogar bis 105 an. Demnach stammte der sedimentäre Kohlenstoff im RL 111 überwiegend aus terrestrischer Biomasse. Die relativ niedrigen, an der Oberfläche der Sedimente gemessenen C:N-Verhältnisse von 15,1 und 17,4 könnten auf sehr geringe Mengen an organischem Kohlenstoff aus limnischer Biomasse hindeuten, die nach dem Absterben zu Boden sank, wo sie schnell abgebaut wurde. Der fortschreitende Abbau der organischen Substanz resultiert ebenfalls in einer allmählichen Verengung des C:N-Verhältnisses (Scheffer & Schachtschabel 1992). Die höchsten C:N-Verhältnisse in Sedimenttiefen unterhalb 14 cm wurden vermutlich durch die Reste von Kohle verursacht, die für Mikroorganismen nur schwer metabolisierbar ist (Schwoerberl 1993, vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Auch makroskopisch waren ab einer Tiefe von 14 cm Kohlestückchen im Sediment erkennbar (Sedimentbeschreibung im Anhang B).

Für den aus der Oxidation des verfügbaren organischen Kohlenstoffs resultierenden gelösten anorganischen Kohlenstoffs konnte ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Wert von durchschnittlich -26‰ angenommen werden, sofern keine C-Isotopenfraktionierung beim mikrobiellen Umsatz auftrat (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Die pH-Werte in der sedimentnahen Wassersäule variierten im Beprobungszeitraum nur geringfügig zwischen pH 3 und 4. Die dominierende Karbonatspezies war demnach $\text{CO}_2(\text{aq})$ (vgl. Abschnitt 2.4.3). Die hieraus resultierende Fraktionierung zwischen dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des TIC und dem CO_2 , mit dem er im Gleichgewicht steht, beträgt im relevanten Temperaturbereich (5-10 °C) etwa $-1,1\text{‰}$ ($\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g}) - \text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1-1,2\text{‰}$, vgl. Abb. 2-9 und Clark & Fritz 1997). Für den aus der Oxidation sedimentären organischen Kohlenstoffs entstandenen TIC kann folglich ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von $-27,1\text{‰}$ angenommen werden.

RL 0622/3

Die für den sedimentären organischen Kohlenstoff bestimmten $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte im RL 0622/3 variierten zwischen $-34,2\text{‰}$ an der Sedimentoberfläche und $-27,6\text{‰}$ in einer Sedimenttiefe von 19 cm. Dabei war ein kontinuierlicher Anstieg mit zunehmender Tiefe zu positiveren Werten zu verzeichnen. Die mittleren Gehalte des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten wiesen Spannbreiten von 6,4 Gew. % bis zu 10,5 Gew. % auf (Abb. 5-6) und lagen damit durchschnittlich etwas höher als im RL 111.

Die C:N-Verhältnisse variierten zwischen 7 und 17. Dieser höchste Wert wurde lediglich in der untersten beprobten Sedimentschicht festgestellt. Der Mittelwert für den übrigen Kern lag bei 11 (Abb. 5-6).

Für den organischen Kohlenstoff in den oberflächennahen Sedimenten des RL 0622/3 wurde eine Isotopenzusammensetzung von durchschnittlich $-34,0\text{‰}$ er-

mittelt. Werte zwischen -23‰ und -34‰ , entsprechend dem Wertebereich der C_3 -Pflanzen (Hoefs 1997, Jackson & Pardue 1999, vgl. Abschnitt 2.4.3) konnten für die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der allochthon eingetragenen organischen Substanz angenommen werden. Isotopenmessungen an einem der in Sedimenttiefen zwischen 6 und 16 cm häufig auftretenden Birkenblätter (vgl. makroskopische Beschreibung der Sedimentkerne im Anhang B) ergaben einen mittleren $\delta^{13}C$ -Wert von $-30,7\text{‰}$.

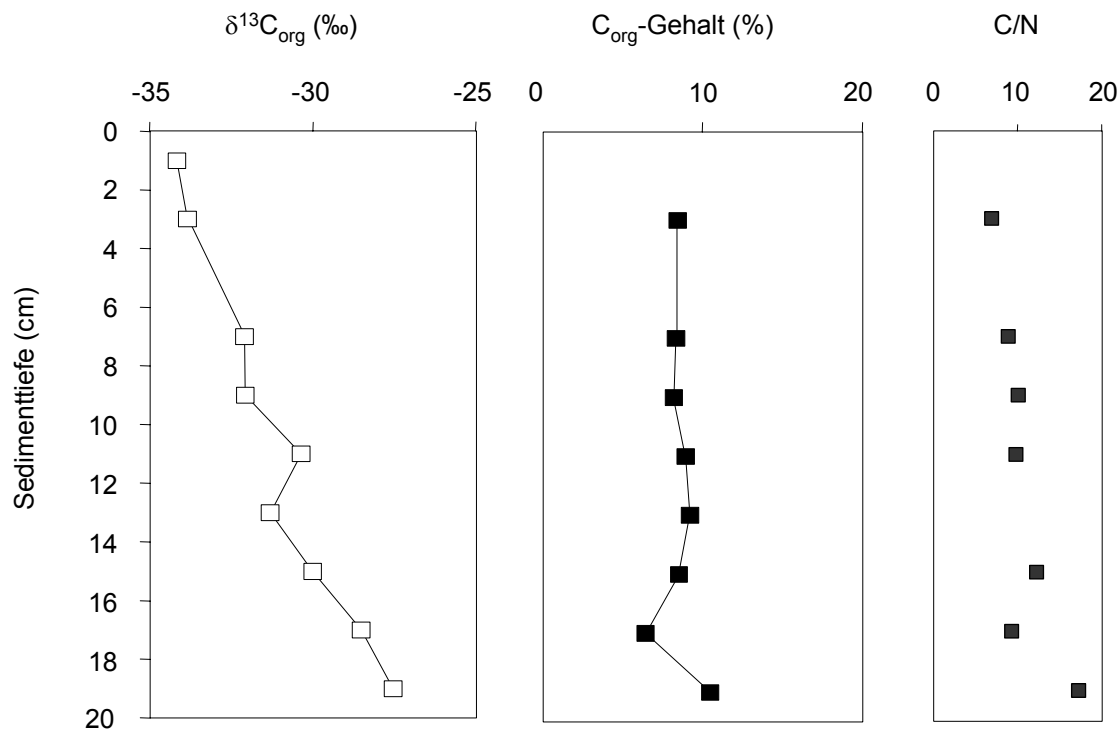


Abb. 5-6: $\delta^{13}C$ -Werte und Gehalte des sedimentären organischen Kohlenstoffs und C:N-Verhältnisse in den obersten 19 cm des Seesediments im RL 0622/3.

Für die seeintern produzierte Biomasse wurde, bei einer mittleren Kohlenstoffisotopenfraktionierung von $\approx 10\text{‰}$ bei Aufnahme durch die Pflanze (vgl. Abschnitt 2.4.3) und einer Spannweite des verfügbaren DIC in der epilimnischen Wassersäule und der Chemokline zwischen $-17,3\text{‰}$ bis $-22,5\text{‰}$ (vgl. Abschnitt 5.2.4), ein Wertebereich zwischen -27‰ und -33‰ angenommen. Aus dieser Wertespanne resultierte ein Mittelwert von etwa -30‰ , der dem von Katz et al. (1995) für Plankton in Seen angegebenen Wert entspricht (vgl. Abschnitt 2.4.3). Daraus folgt, dass der in den obersten Zentimetern der Sedimente gemessene organische Kohlenstoff wahrscheinlich aus limnischer Biomasse stammte. Die Organismen, mit $\delta^{13}C_{org}$ -Werten zwischen -27 und -33‰ , sanken nach dem Absterben an die Sedimentoberfläche. Die in den Sedimenten gemessenen $\delta^{13}C_{org}$ -Werte reflektierten folglich einen höheren Anteil an autochthon gebildeter, limnischer organischer Substanz, die möglicherweise während Algenblüten entstanden ist (s.u.). Die ermittelten C:N-Verhältnisse lagen ebenfalls im Wertebereich limnischer Biomasse und bestätigen damit, dass im See selbst intensiv Biomasse produziert wurde (s.o., vgl. Scheffer & Schachtschabel 1992).

Die in Sedimenttiefen zwischen 6 und 16 cm gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lieferten Hinweise darauf, dass mit zunehmender Tiefe der Anteil allochthon eingetragener Biomasse, beispielsweise von Birkenblättern oder Kiefernadeln, geringfügig zunahm, was zur beobachteten Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit der Tiefe führte. Gleichzeitig waren auch die C:N-Verhältnisse etwas höher als an der Sedimentoberfläche. Dennoch stammte der überwiegende Anteil des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten des RL 0622/3 mit C:N-Verhältnissen zwischen 7 und 12 offensichtlich aus limnischer Biomasse (vgl. Abb. 5-4). Mit einer bevorzugten Abbau von isotopisch schwerem ^{13}C aus dem verfügbaren Kohlenstoffpool lassen sich die sehr niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte an der Sedimentoberfläche erklären (vgl. Abb. 5-4): An der Wasser-Sediment-Grenzschicht fanden die mikrobiellen Abbauprozesse aufgrund ständiger Nachlieferung von organischem Kohlenstoff am aktivsten statt, und ein selektiver ^{13}C -Abbau resultierte hier in sehr leichten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des organischen Kohlenstoffs, der im Sediment verbleibt. Der selektive Verlust einer bestimmten Fraktion des organischen Kohlenstoffs, beispielsweise von an ^{13}C angereicherten Kohlenhydraten, im Verlauf des biologischen Abbaus in Seesedimenten wird unter anderem von Meyers & Ishiwatari (1993, vgl. Abschnitt 2.4.3) beschrieben.

Braunkohle aus dem tertiären Nebengestein wies einen $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert von $-24,5 \pm 0,4 \text{ ‰}$ ($n=3$) auf. Möglicherweise reflektierten die schwereren $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte des sedimentären organischen Kohlenstoffs, insbesondere in der tiefsten beprobten Sedimentschichten, auch einen zunehmenden Einfluss von Braunkohlepartikeln aus den kohleführenden Schichten im Untergrund des Sees (Abb. 5-4). Hierdurch erhöht sich auch das C:N-Verhältnis (s.o., vgl. Peine 1998). Der Sedimentkern aus dem RL 0622/3 war an der Oberfläche durch Wassergehalte bis zu 95% gekennzeichnet, zudem feinkörnig und pechschwarz. Mit zunehmender Kerntiefe nahmen die Wassergehalte ab. In der Tiefe von 18 cm wurden die Sedimente fester, mit sandigen Einschaltungen. Die makroskopische Beschreibung der Sedimente (Anhang B) macht deutlich, dass bis zu einer Kerntiefe von 19 cm ausschließlich Seesedimente beprobt wurden, während der tertiäre Untergrund des Sees mit sandigen, kohleführenden Schichten (vgl. Abb. 2-1) nicht erreicht wurde. Dies erklärt, warum offensichtlich nur geringe Anteile von Braunkohle in den Seesedimenten vorhanden waren, die, beispielsweise durch Schüttungen oder Einbrüche im Untergrund aufgewirbelt wurden und so zwischen die Seesedimente gelangt sein können.

Der sedimentäre organische Kohlenstoff setzte sich offensichtlich im RL 0622/3 viel komplexer zusammen als im RL 111. Die Wertespanne der als organische Kohlenstoffquellen in Frage kommenden Komponenten reichte von -33 ‰ aus seeinterner Biomasseproduktion über $-30,7 \text{ ‰}$ für allochthon eingetragene Substanzen (z.B. Birkenblätter, s.o.) bis hin zu $-24,5 \pm 0,4 \text{ ‰}$ für die Braunkohle. Die Oxidation organischen Kohlenstoffs konnte demnach, generell im Hypolimnion des RL 0622/3 in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werten im selben Wertebereich resultieren, je nachdem, welche C_{org} -Quelle bevorzugt umgesetzt wurde und unter der Voraussetzung, dass keine C-Isotopenfraktionierung durch selektiven mikrobiellen Umsatz isotopisch „leichten“ oder „schweren“ Kohlenstoffs erfolgte (vgl. Abschnitt 5.2.4). Da limnische Biomasse von Mikroorganismen leichter abgebaut werden kann, war anzunehmen, dass sie die wichtigere organische Kohlenstoffquelle darstellte. Für das aus dem Umsatz von limnische Biomasse resultierende DIC konnte, sofern keine Kohlenstoffisotopenfraktionierungen durch selektiven Umsatz isotopisch leichten oder schweren Kohlenstoffs auftreten, ein Wertebereich zwischen -27 und -33 ‰ angenommen werden.

Im relevanten pH-Bereich von 6,5 – 6,6 liegen die Kohlenstoffspezies $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ und HCO_3^- in etwa im Verhältnis 0,46 : 0,54 vor. Hieraus ließ sich mit Hilfe der Anreicherungsfaktoren $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1$ und $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-} = -9,6$ ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert für den TIC im Gleichgewicht mit $\text{CO}_{2(\text{g})}$ aus der Oxidation organischer Substanz von $-22,1$ bis $-28,1$ ‰ berechnen (vgl. Abschnitt 2.4.3 und Clark & Fritz 1997).

CO₂-Assimilation durch photoautotrophe Organismen

RL 111

Von aquatischen Pflanzen und Algen wird bevorzugt ^{12}C von der verfügbaren gelösten Karbonatspezies assimiliert. Die Wassersäule des RL 111 wies generell nur eine geringe photoautotrophe Biomasse auf mit epilimnischen Maxima im Spätherbst und Winter (max. 2 µg/l Chl a, Liepelt 1997). Im Hypolimnion wurde im Beobachtungszeitraum in den Sommern maximale Biomassen bis 7,5 µg/l Chl a beobachtet (Liepelt 1997). Aus erhöhter Bioaktivität kann generell eine Anreicherung an ^{13}C des verbleibenden gelösten anorganischen Kohlenstoffs und demzufolge eine Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte resultieren, die von der CO_2 -Verfügbarkeit und der Photosyntheseaktivität abhängig ist (vgl. Abschnitt 2.4.3).

RL 0622/3

Auch im RL 0622/3 sind die Isotopeneffekte aufgrund der bevorzugten $^{12}\text{CO}_2$ -Assimilation mit den zuvor für das RL 111 beschriebenen identisch. Die Biomasseproduktion im RL 0622/3 war im Durchschnitt deutlich höher als im RL 111 (Liepelt 1997). Im Winter wurden von Liepelt (1997) Spitzenwerte bis 85 µg/l Chl a gemessen, während im Sommer geringere Biomassen in Form von Algen (0,2 – 10 µg/l Chl a) auftraten. Für den Zeitraum der Probenahmen wurden durchschnittlich 40 µg/l Chl a (04.96 und 11.96) gemessen, die deutlich über den Werten im RL 111 lagen.

5.2.2 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule des RL 111

Die TIC-Konzentrationen in der Wassersäule des RL 111 zeigten für alle Probenahmen im November 1996, August 1997, Februar 1998 und April 1999, die im Mittelbecken des Sees (10 m Wassertiefe) durchgeführt wurden, die gleiche charakteristische Verteilung (Abb. 5-4).

Oberflächennah wurden mit 0,2 mg/l nur geringe TIC-Gehalte bestimmt, die ab einer Wassertiefe von ~7 m auf Werte > 25 mg/l zunahm (Abb. 5-7). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte an der Oberfläche des Sees betragen durchschnittlich -15 ‰. Bis zu einer Tiefe von 7 m traten nur geringfügige Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf. Unterhalb von 7 m wurden deutlich niedrigere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte beobachtet. Die niedrigsten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte wurden bei allen Probenahmen direkt über dem Sediment gemessen und lagen im Februar 1998 bei minimalen $-24,6$ ‰ (Abb. 5-7). Abb. 5-7 zeigt zudem, dass eine Zunahme in den TIC-Konzentrationen innerhalb der Wassersäule mit einer Abnahme der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte verbunden war.

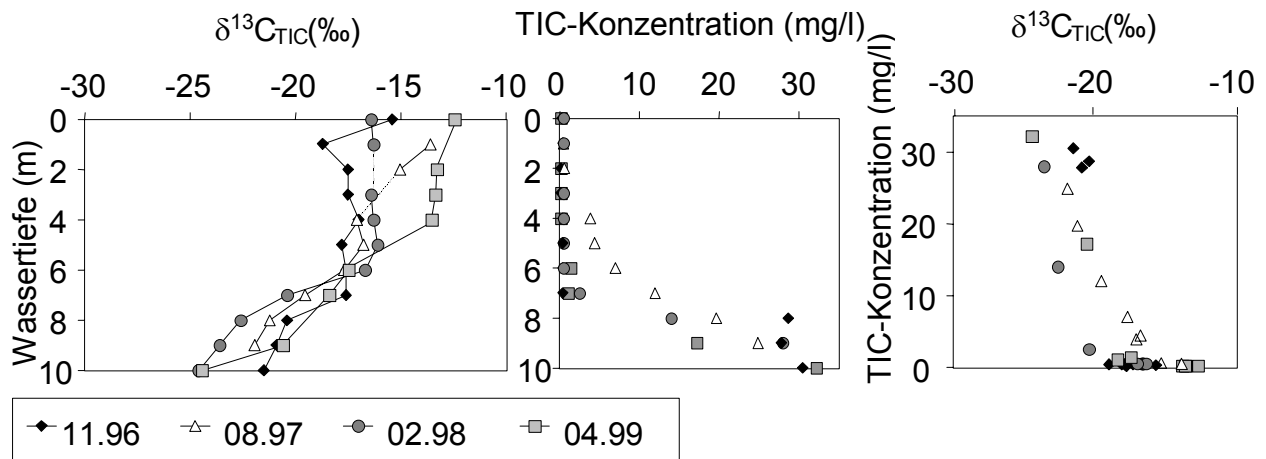


Abb. 5-7: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 111, im Mittelbecken des Sees (10 m Wassertiefe), aufgetragen gegen Wassertiefe (links, Mitte) und TIC-Gehalte (rechts).

Im Nordbecken des RL 111 (Abb. 5-8) waren im Seewasser dagegen zwischen Juli 1998 und Juni 1999 in 0 und 4 m Wassertiefe nur relativ geringe Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen -10 ‰ und -15 ‰ festzustellen. Über dem Sediment nahmen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte, geringfügig auf $-16,6$ (November 1998 und März 1999) und $-18,8$ ‰ (Juni 1999) ab. Generell entsprachen die an dieser Probenahmestelle im Nordbecken bis zur Wassertiefe von 7 m ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte nahezu denen an der Beprobungsstelle im Mittelbecken für Wassertiefen bis ungefähr 7 m (vgl. Abb.5-5). Die gemessenen TIC-Konzentrationen variierten im Nordbecken zwischen 0,1 und 0,7 mg/l und waren dementsprechend ähnlich gering wie im Mittelbecken. Über dem Sediment war trotz der leichten Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte hin zu negativeren Werten dagegen keine TIC-Konzentrationserhöhung analog zum Mittelbecken festzustellen (Abb. 5-7, 5-8).

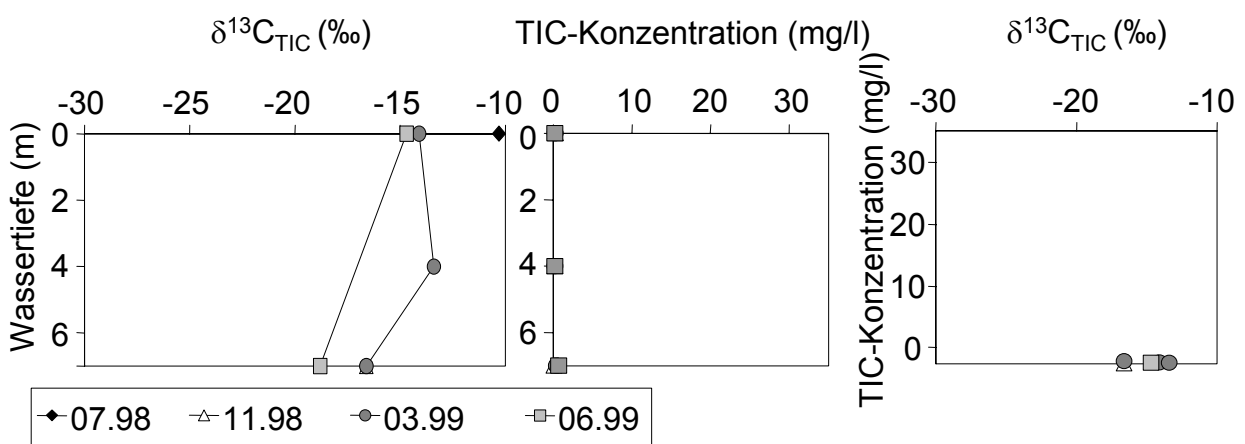


Abb. 5-8: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 111, im Nordbecken des Sees (7 m Wassertiefe) in der Nähe der Enclosure-Plattform, aufgetragen gegen Wassertiefe (links, Mitte) und TIC-Gehalte (rechts).

5.2.3 Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Prozesse innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs auf die Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im RL 111

Im RL 111 resultierte die Isotopenzusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs im Wasser primär aus der Mischung der zwei Quellen, atmosphärisches CO_2 ($\text{CO}_2(\text{aq}) \approx -9,1 \text{ ‰}$, siehe oben) und CO_2 aus der Oxidation organischer Substanz ($\approx -26 \text{ ‰}$). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule verschoben sich zwischen 7 m und 10 m Wassertiefe in Richtung der sedimentären $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte (Abb. 5-6). Die Erhöhung der TIC-Gehalte bei gleichzeitiger Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte unterhalb von 7 m Wassertiefe zu niedrigeren Werten deutet auf einen Umsatz von organischer Substanz aus den Sedimenten zu CO_2 hin. Das im Verlauf der Oxidation organischer Substanz freigesetzte CO_2 wich nur um maximal 2,5 ‰ von dem postulierten Wert von $-27,1 \text{ ‰}$ ab (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die ermittelten C:N-Verhältnisse der Sedimente ließen darauf schließen, dass es sich bei der verfügbaren organischen Substanz nur zu einem sehr geringen Anteil um limnische, leicht für Mikroorganismen abbaubare, Biomasse handelt. Der Hauptanteil des organischen Kohlenstoffs stammte aus terrestrischer Biomasse und Kohlerückständen aus tertiären Schichten im Untergrund des Sees. Die auch an der Sediment-Wasser-Grenzschicht eher geringen TIC-Konzentrationen sind daher auf die weitgehend schlechte mikrobielle Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten des RL 111 zurückzuführen.

Die geringe Abweichung des gemessenen vom postulierten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert sowie der allmähliche Anstieg der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte vom Sediment bis zu einer Wassertiefe von 6 – 7 m (Abb. 5-7) war auf die fortschreitende Entgasung von CO_2 , das an der Sediment-Wasser-Grenzschicht gebildet oder dorthin über das Porenwasser transportiert wurde, aufgrund der niedrigen pH-Werte in der überlagernden Wassersäule zurückzuführen. Bei pH-Werten zwischen 2 und 3 werden im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ca. 1 mg/l H_2CO_3^* gelöst (vgl. Abschnitt 2.4.3 sowie Sigg & Stumm 1996), die gemessenen TIC-Konzentrationen lagen deutlich darüber (vgl. Abb. 5-7). Aus der höheren Reaktionsgeschwindigkeit des $^{12}\text{CO}_2$ bei der Entgasung resultiert ein kinetischer Isotopeneffekt, der die Anreicherung von ^{13}C im verbleibenden CO_2 zur Folge hat (vgl. Abschnitt 2.4.3). Einen zusätzlichen Beitrag zur ^{13}C -Anreicherung des TIC in der Wassersäule kann die bevorzugte ^{12}C -Assimilation photoautotropher Organismen im Monimolimnion leisten (s.o.). Da die Biomasseproduktion im Monimolimnion des RL 111 generell höher lag als im Epilimnion, trat der resultierende Isotopeneffekt hier deutlicher auf, als im Epilimnion. Offensichtlich addieren sich im Monimolimnion die Isotopeneffekte aus der Entgasung und CO_2 -Assimilation. Die schnelle ^{13}C -Anreicherung des TIC mit abnehmender Wassertiefe in der monimolimnischen Wassersäule spiegelt somit auch die höhere Intensität der Phytoplanktonentwicklung wider.

Für die meisten Probenahmen waren im Epilimnion nur noch geringe Verschiebungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zu schwereren Werten mit abnehmender Wassertiefe zu beobachten (Abb. 5-7). Gleichzeitig niedrige TIC-Konzentrationen von in der Regel weniger als 1 mg/l ließen den Schluss zu, dass im Epilimnion die CO_2 -Entgasung und die damit verbundenen Isotopeneffekte (vgl. Abschnitt 2.4.3) keine bedeutende Rolle mehr spielten. Auch die CO_2 -Assimilation hatte aufgrund der äußerst geringen Primärproduktionsraten (vgl. Abschnitt 5.2.1), wohl nur wenig Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte. Die im Epilimnion auftretenden Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte sind folglich das Ergebnis des unterschiedlichen Einflusses des atmosphärischen CO_2 und des CO_2

aus der Oxidation organischer Substanz auf den TIC in der epilimnischen Wassersäule.

Bei der Probenahme zu Beginn der Winterstagnation des Sees im November 96 wurde der zunehmende Einfluss des atmosphärischen CO₂ auf die TIC-Isotopensignatur durch den an der Grenze Wasser/Atmosphäre stattfindenden Austausch durch einen sprunghaft ansteigenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werts besonders deutlich (Abb. 5-7). Die in der restlichen epilimnischen Wassersäule gemessenen, relativ niedrigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte deuten auf einen hohen Anteil von TIC aus der Oxidation organischer Substanz hin. Diese Beobachtung ließ sich gut mit den beobachteten sommerlichen monimolimnischen Primärproduktionsmaxima (vgl. Abschnitt 5.2.1) erklären, die zu hohen TIC-Konzentrationen im Monimolimnion geführt haben. Ein Teil des gebildeten TIC ist schnell entgast und es resultieren monimolimnische $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von durchschnittlich -20 ‰. Dieser TIC aus dem Monimolimnion gelangt während einer Stagnation durch diffusiven Transport in das Epilimnion. Da hier keine Zirkulation stattfindet, kommt es lediglich im Oberflächenwasser zum Austausch mit atmosphärischem CO₂ (s.o.). Eine sehr ähnliche Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte wie im November 1996 war für die Probenahme im Februar 1998 zu beobachten, die während einer Winterstagnation erfolgte (Abb. 5-7).

Im August 97 waren dagegen während der sommerlichen Stagnation nur in Wassertiefen zwischen 4 und 6 m ähnliche $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte wie während der Winterstagnationen erkennbar, die auf diffusiven Transport von monimolimnischem TIC ins Epilimnion hindeuteten. Ein zusätzliches Indiz für den diffusiven Transport von monimolimnischem TIC ins Epilimnion während der Stagnationen lieferten bei dieser Beprobung die mit abnehmender Wassertiefe allmählich ebenfalls abnehmenden TIC-Konzentrationen (Abb. 5-7). In der darüberliegenden Wassersäule erfolgte aufgrund einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit von ¹²C (vgl. Abschnitt 1.2) eine rasche Abreicherung an ¹²C im verbliebenen TIC im Seewasser, sowie die schnelle Abnahme der Konzentrationen. Die Temperaturprofile (vgl. Abb. 5-1) zeigten oberhalb von 4 m Wassertiefe hohe sommerliche Wassertemperaturen. Die festgestellten schwereren $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte oberhalb von 4 m Wassertiefe waren demnach auf eine aufgrund hoher Temperaturen stark herabgesetzte CO₂-Löslichkeit im Wasser zurückzuführen (Sigg & Stumm 1996), die die Entgasung von aufsteigendem CO₂ und die damit verbundenen Isotopeneffekte (vgl. Abschnitt 2.4.3.) zur Folge hatte.

Die Probenahme im April 99 erfolgte zu Beginn einer Sommerstagnation (vgl. Abschnitt 6.1). In der vorausgegangenen Zirkulationsphase war es offensichtlich zu einem intensiven Austausch mit isotopisch schwerem atmosphärischem CO₂ im Mixolimnion gekommen, der durch die an ¹³C angereicherten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der epilimnischen Wassersäule angezeigt wird (Abb. 5-7). Aus der guten Durchmischung der epilimnischen Wassersäule resultierten durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von -13 ‰. Die im April 1999 zu beobachtende Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zu höheren Werten kann durch die CO₂-Entgasung als Folge einer allmählichen Temperaturerhöhung, analog der Entwicklung im August 97, zusätzlich beschleunigt worden sein (vgl. Abb.5-7). Der an der Wasseroberfläche gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert resultierte aus dem intensiven Austausch zwischen atmosphärischem CO₂ (vgl. Abschnitt 5.2.1) und TIC an der Grenzschicht Wasser / Atmosphäre aufgrund der stabil geschichteten Wassersäule.

Die im Nordbecken des RL 111 über dem Sediment gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte sowie die über dem Sediment nur wenig erhöhten TIC-Konzentrationen zeigten, dass die Oxidation organischen Kohlenstoffs im Nordbecken des RL 111 nur mit äußerst geringer Intensität stattfand (Abb. 5-8). Der verfügbare sedimentäre organische Kohlenstoff unterschied sich weder in der Isotopensignatur, noch durch ein niedriges C:N-Verhältnis von dem in den Sedimenten des Mittelbeckens (Abb. 5-5). Dementsprechend bestand der verfügbare organische Kohlenstoff auch in den Sedimenten des Nordbeckens überwiegend aus terrestrischer Biomasse und Anteilen von Braunkohle, die beide mikrobiell relativ schwer abbaubar sind (Schwoerberl 1993, vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Zur Etablierung und Konsolidierung mikrobiell katalysierter Redoxprozesse fehlte auch im Nordbecken offensichtlich eine metabolisierbare organische Kohlenstoffquelle.

Eine Zerteilung der Wassersäule in ein Epi- und Hypo- bzw. Monimolimnion war im Nordbecken anhand der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte oder TIC-Konzentrationen nicht erkennbar (Abb. 5-8). Der im Juli 1998 an der Wasseroberfläche gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von $-10,3\text{‰}$ reflektierte einen intensiven Austausch mit atmosphärischem CO_2 während der Sommerstagnationsphase, der zuvor schon für die Beprobungen im Mittelbecken, die während der Stagnationsphasen erfolgten, beschrieben wurde.

5.2.4 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule des RL 0622/3

Im RL 0622/3 traten deutliche Unterschiede zwischen der epi- und monimolimnischen Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des TIC auf. Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte oberflächennah zwischen $-17,3\text{‰}$ und $-22,5\text{‰}$ variierten, näherten sie sich innerhalb und unterhalb der Sprungschicht rasch deutlich niedrigeren Werten und zeigten in der Tiefe annähernd konstante Werte zwischen $-26,3\text{‰}$ und $-26,7\text{‰}$ (Abb. 5-9). Diese niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte waren zugleich mit erhöhten TIC-Konzentrationen ($> 80\text{ mg/l}$) verknüpft, während im Epilimnion die TIC-Konzentration 40 mg/l nicht überstieg (Abb. 5-9).

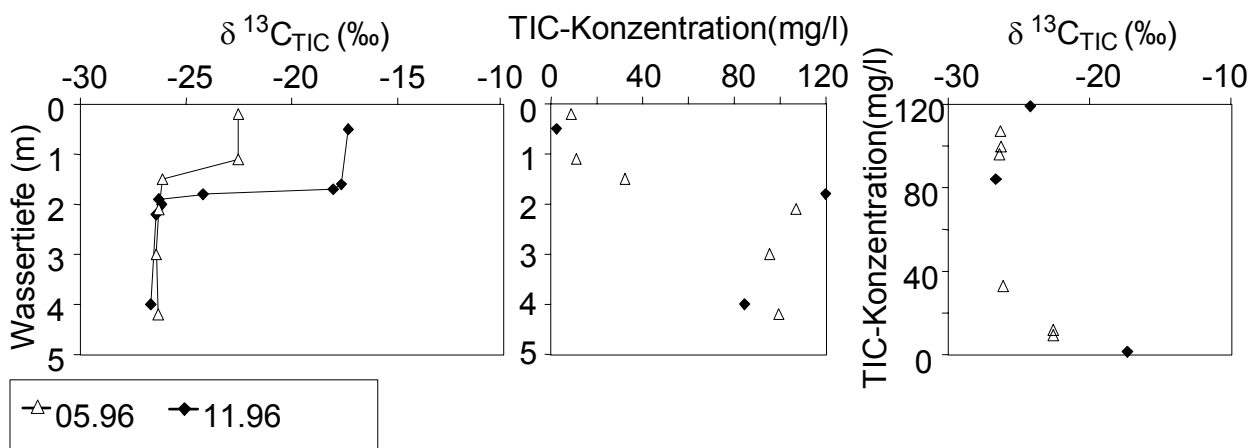


Abb. 5-9: Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule des RL 0622/3 aufgetragen gegen Wassertiefe (links, Mitte) und TIC-Gehalte (rechts).

5.2.5 Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Prozesse innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs auf die Variationen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im RL 0622/3

Wie zuvor für die Wassersäule des RL 111 diskutiert, wurde auch die Isotopenzusammensetzung sowie die Konzentration des TIC in der Wassersäule des RL 0622/3 generell von verschiedenen Prozessen beeinflusst. Die Lösung von Karbonaten aus dem tertiären Gestein im Untergrund des Sees schien jedoch auch im RL 0622/3 als CO_2 -Quelle nicht von Bedeutung zu sein (vgl. Abschnitt 5.2.1). Somit standen als CO_2 -Quellen die Lösung von atmosphärischem CO_2 und die anaerobe oder aerobe Oxidation organischer Substanz zur Verfügung, während die Photosynthese die wichtigste Senke für CO_2 darstellte.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des TIC im RL 0622/3 ließen vermuten, dass das im Monimolimnion freigesetzte CO_2 aus der Mineralisation organischer Kohlenstoffverbindungen im Verlauf dissimilatorischer Prozesse stammte. Die im Vergleich zum RL 111 um ein Vielfaches höheren TIC-Konzentrationen waren ein deutliches Indiz dafür, dass der sedimentäre organische Kohlenstoff im RL 0622/3 wesentlich besser mikrobiell verfügbar war und es sich dabei wohl in erster Linie um limnische Biomasse handelte. Der mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des TIC im Wasser von $-26,5$ ‰ wies auf den Umsatz von organischem Kohlenstoff mit einem $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert von etwa -31 bis -32 ‰ hin: $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ und HCO_3^- lagen in etwa im Verhältnis $0,46 : 0,54$ vor. Hieraus ließ sich mit Hilfe der Anreicherungsfaktoren $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_{2(\text{aq})}} = 1,1$ und $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-} = -9,6$ ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert für die umgesetzte organische Substanz von -31 bis -32 ‰ berechnen (vgl. Abschnitt 2.4.3 und Clark & Fritz 1997).

Dieser Wert wich nur um wenige Promill vom $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des oberflächlich verfügbaren sedimentären organischen Kohlenstoffs (-34 ‰, vgl. Abb. 6-4) und belegte den bevorzugten Umsatz limnischer Biomasse mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Die Isotopenzusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs im Epilimnion schien dagegen von mehr als einem Prozess beeinflusst zu sein. Hierbei spielen die Vorgänge die an der Chemokline stattfanden eine entscheidende Rolle. An der Chemokline wurde Tiefenwasser, das $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von durchschnittlich $-26,5$ ‰ und zudem hohe DIC-Konzentrationen aufwies, mit saurem Wasser durchmischt. Aufgrund des starken Abfalls des pH-Wertes im Verlauf der Mischung kommt es zur Entgasung von CO_2 . Dieser Prozess der Entgasung und die damit verknüpfte C-Isotopenfraktionierung (vgl. 2.4.3) erklärt zwar gut die Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Epilimnion zu isotopisch schwereren Werten, nicht aber die beobachteten Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten, die zwischen der beiden Probenahmen festgestellt wurden: Im November 1996 war die ^{13}C -Anreicherung deutlich höher als im Mai 1996, obwohl eine verstärkte ^{13}C -Anreicherung im TIC eher aufgrund höherer Wassertemperaturen in Verbindung mit verringerter CO_2 -Löslichkeit (Sigg & Stumm 1996) im Sommer zu erwarten gewesen wäre (vgl. Abb. 5-9 und Abschnitt 5-2-4). Zwei Mechanismen können die Ursachen für die Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Epilimnion sein. Zum einen kam es an der Wasseroberfläche zu einem Austausch mit dem atmosphärischen CO_2 , zum anderen spielte auch die CO_2 -Assimilation durch photoautotrophe Organismen im RL 0622/3 eine wichtige Rolle. In der Wassersäule des RL 0622/3 entwickelte sich im Beobachtungszeitraum im Winter eine beträchtliche Biomasse (Algen) (> 40 $\mu\text{g/l}$ Chl a im November 1996, Liepelt

1997, vgl. Abschnitt 5.2.1). Die höchsten Algenkonzentrationen wurden an der Grenze zum Monimolimnion beobachtet, wo eine gute Kohlenstoffversorgung der Algen aus dem nährstoffreichen Tiefenwasser gewährleistet ist (Liepelt 1997). Im Sommer wurde dagegen keine Algenblüte beobachtet, die Biomasseproduktion war sogar außerordentlich gering (0,2 µg/l Chl a im Juni 1996, Liepelt 1997). Da von photoautotrophen Organismen bevorzugt $^{12}\text{CO}_2$ assimiliert wird, resultiert die Photosynthese in einer Anreicherung von ^{13}C im restlichen TIC. Die unterschiedlich starke ^{13}C -Anreicherung des TIC im Epilimnion des RL 0622-3 im Mai und November 1996 spiegelte somit gleichzeitig die Dynamik der zeitlichen Phytoplanktonentwicklung wider.

Die Entgasung von ^{12}C im Kontakt zum sauren epilimnischen Wasser, die bevorzugte $^{12}\text{CO}_2$ -Assimilation durch Organismen in der Wassersäule sowie die Mischung von atmosphärischem CO_2 und CO_2 aus der Oxidation organischer Substanz im Epilimnion führte demnach zu $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von durchschnittlich -17 bzw. -22 ‰.

5.3 Der Schwefelkreislauf in den untersuchten Seen

Die möglichst genaue Kenntnis des Schwefelkreislaufs in dem untersuchten See ist die Grundlage für eine spätere Sanierung. Insbesondere die Erfassung der potentiellen Sulfatquellen, aber auch die Kenntnis möglicher Schwefelsenken stellten die wichtigsten Untersuchungsaspekte dar. Neben der Oxidation der sedimentären Schwefelverbindungen in der umgebenden Kippe oder im See selbst, die zur Aziditätserhöhung in der Wassersäule der Restseen führte und erhebliche Mengen an Eisen und Sulfat freisetzte, können auch eisen- und sulfatreduzierende Prozesse in den Sedimenten stattfinden, die eine sedimentäre Eisensulfidfestlegung, verbunden mit einer Alkalinitätssteigerung, zur Folge haben (vgl. Abschnitt 2.4.1).

5.3.1 Potentielle Quellen des gelösten anorganischen Sulfats im Seewasser

5.3.1.1 Analysen von Sedimenten der umgebenden Kippe und des unverritzten Gesteins am RL 111

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von elementarem und Pyrit-Schwefel in Sedimenten aus 4 verschiedenen GW-Messstellen im unverritzten Gestein (P1, s. Anhang B) und der Kippe rund um das RL 111 (P 2, 4, 5 s. Anhang B) variierten zwischen 2,9 ‰ und 9,1 ‰ (Abb. 5-10, $n_{\text{S}^\circ} = 3$, $n_{\text{Pyr}} = 4$). Die S° - und Pyrit-Gehalte in den analysierten Sedimenten schwankten zwischen $< 0,01$ mg/g und 0,06 mg/g für elementaren Schwefel bzw. 0,55 mg/g und 4,54 mg/g für den pyritgebundenen Schwefel (Mittelwert = 2,1). In keinem der untersuchten Sedimente wurde AVS nachgewiesen. Die ermittelten Pyritgehalte der Kippe am RL 111 lagen somit über den von März (1991) dokumentierten Eisensulfidgehalte für die Deckschichten des 2. Lausitzer Flözhorizontes im Kohlefeld Proschim (Mittelwerte 0,02 bis 0,15 mg/g FeS_2), ca. 10 km nordöstlich von Senftenberg (vg. Abb. 2-2). Für das sedimentäre Sulfat in den untersuchten GW-Messstellen wurden $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 1,5 ‰ und 7,7 ‰ mit einem Mittelwert von 4,9 ‰ ($n=4$) bestimmt. Die Sulfatgehalte in den Sedimenten der GW-Messstellen variierten zwischen 0,05 mg/g und 0,62 mg/g.

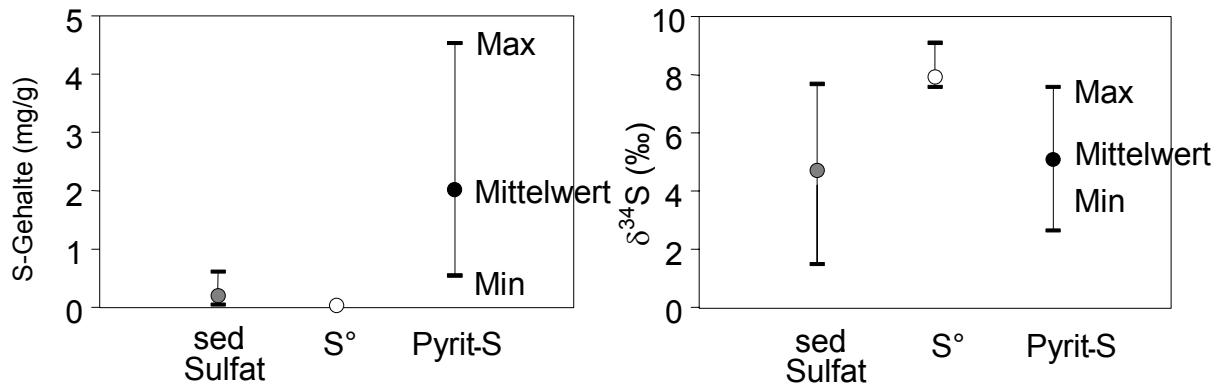


Abb. 5-10: Gehalte und Isotopenverhältnisse der verschiedenen Schwefelfractionen in dem aus GW-Messstellen gewonnenen Sedimentmaterial.

5.3.1.2 Niederschlagsulfat

Zwischen März und Oktober 1998 wurde an neun Niederschlagsproben, die jeweils über den Zeitraum von durchschnittlich vier Wochen gesammelt wurden, die Sulfatkonzentration, sowie die Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Sulfats analysiert. Es wurden Sulfatkonzentrationen von $3,5 \pm 1,4$ mg/l ermittelt. Die Schwefelisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats im Niederschlag variierte wenig um $4,9 \pm 0,9$ ‰, die Sauerstoffisotopenzusammensetzung wies dagegen mit $13,9 \pm 2,7$ ‰ höhere Schwankungen auf.

5.3.1.3 Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des gelösten anorganischen Sulfats im Seewasser

RL 111

Das RL 111 war durch hohe Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule zwischen 1180 mg/l und 2000 mg/l gekennzeichnet (Abb. 5-11). Die höchsten Sulfatkonzentrationen wurden an der Probenahmestelle im Mittelbecken des RL 111 (vgl. Abb. 2-3) über dem Sediment gemessen. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats lagen zwischen 2,9 ‰ und 5,4 ‰ (Abb. 5-11). Sie zeigten nur geringe Variationen innerhalb der Wassersäule bis zu einer Wassertiefe von 7 m. Unterhalb dieser Tiefe konnten für alle Probenahmen geringfügig höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte beobachtet werden als in der überlagernden Wassersäule. Eine negative Korrelation zwischen der Sulfatkonzentration und dem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert, als Indiz für bakterielle Sulfatreduktion wurde nicht beobachtet. Die für Wassertiefen von mehr als 7 m an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats waren zudem nicht für den gesamten See repräsentativ (vgl. Abschnitt 2.3). Im Rahmen der späteren Enclosurebeprobungen wurden ebenfalls Analysen der Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats im Nordbecken des RL 111 durchgeführt (vgl. Abschnitt 8.3.1). Für einen Zeitraum von Juli 1998 bis Juni 1999 wurden an dieser Stelle durchschnittliche Sulfatkonzentrationen von 1320 mg/l ermittelt. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte variierten zwischen 2,8 und 4,8 ‰ (vgl. Abb.5-12). Sowohl die Sulfatkonzentrationen als auch die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Nordbecken des Sees entsprachen in etwa den in Abbildung 5-11 dargestellten Werten bis zu einer Wassertiefe von 5 m und können demnach als repräsentativ für das gelöste

anorganische Sulfat im überwiegenden Teil der Wassersäule des RL 111 betrachtet werden.

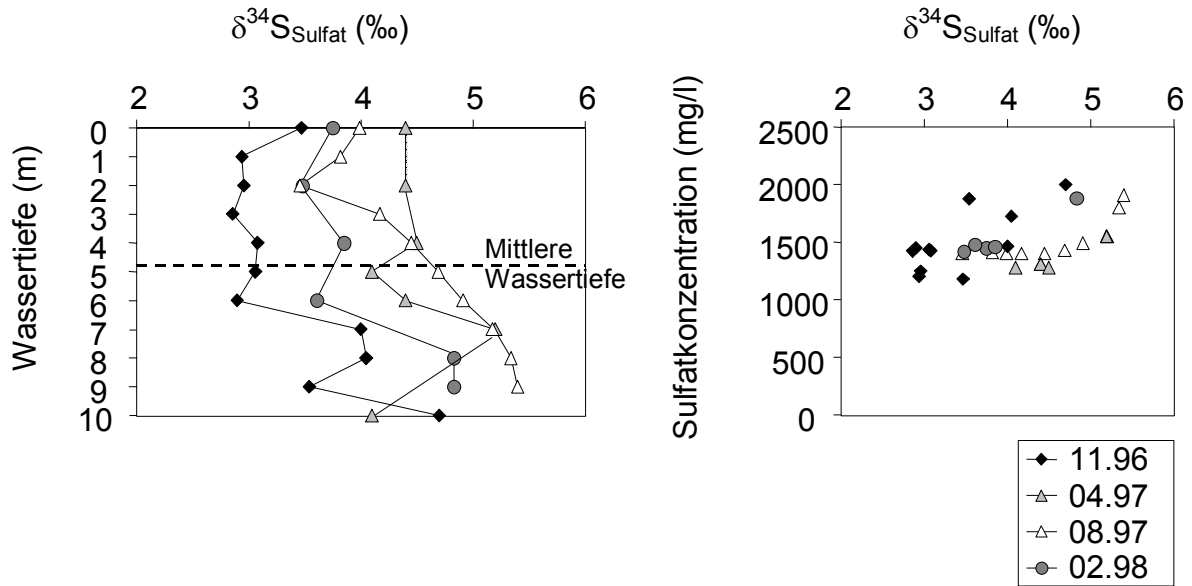


Abb. 5-11: Isotopenzusammensetzung und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule im Mittelbecken des RL 111.

Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte variierten im Mittelbecken des RL 111 bis 10 m Wassertiefe zwischen 1,0 ‰ und -2,1 ‰. Ähnliche Werte wurden im Nordbecken (7 m) in der Nähe der Enclosureplattform gemessen (Probenahmen im November 98 und Juni 99). Für keine Probenahmestelle war eine Abhängigkeit zwischen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung im gelösten anorganischen Sulfat zu erkennen (Abb. 5-12).

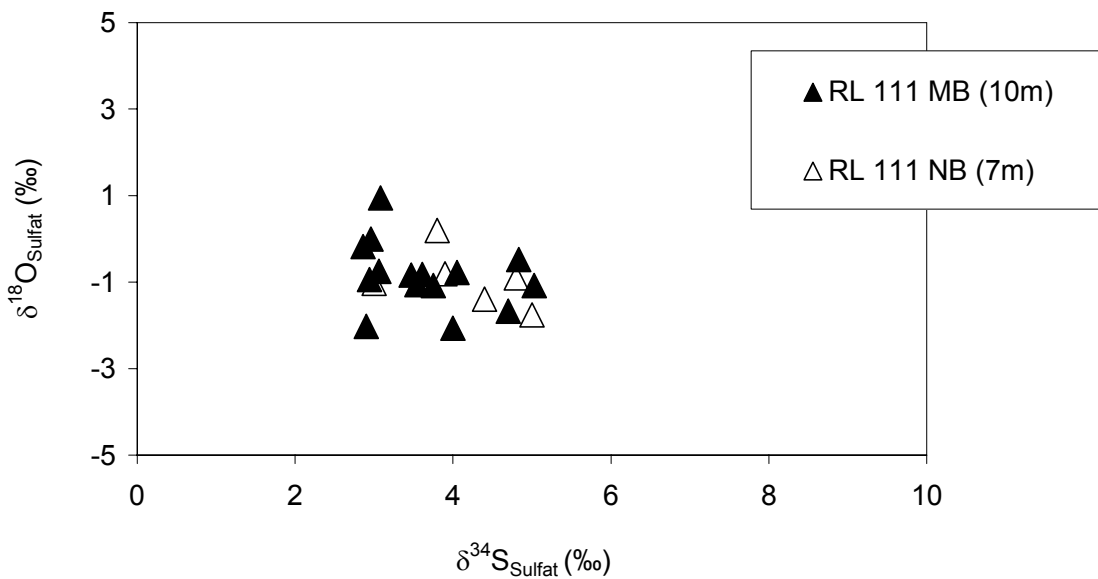


Abb. 5-12: Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung im gelösten anorganischen Sulfat in der Wassersäule des RL 111, an beiden Probenahmestellen im NB (7 m) und MB (10 m) des Sees.

RL 0622/3

Trotz annähernd konstanter Sulfatkonzentrationen zwischen 300 mg/l und 370 mg/l in der gesamten Wassersäule (Abb. 5-13), trat bei den $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten eine deutliche Zweiteilung auf, mit niedrigeren $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten zwischen 18,9 und 20,0 ‰ im Epilimnion und höheren Werten bis 26,6 ‰ im Monimolimnion. An der Chemokline wurden intermediäre Werte beobachtet (Abb. 5-13).

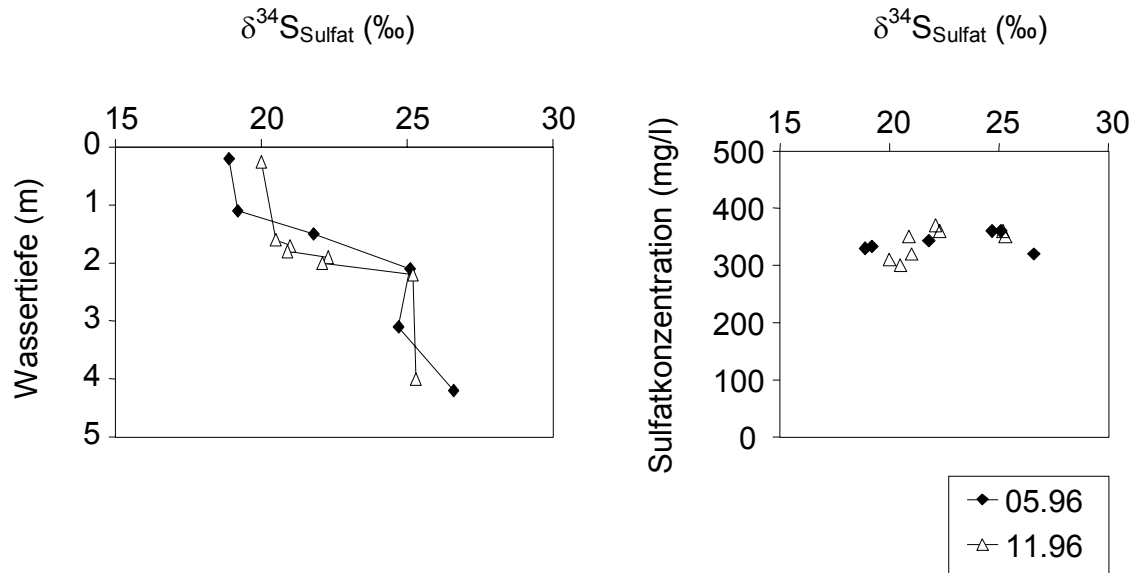


Abb. 5-13: Isotopenzusammensetzung und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule des RL 0622/3.

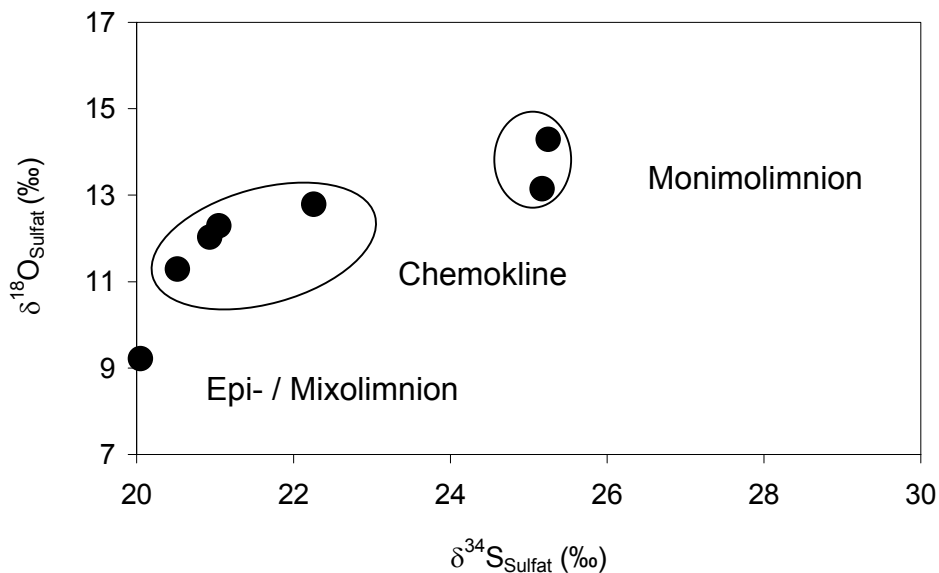


Abb. 5-14: Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung im gelösten anorganischen Sulfat in der Wassersäule des RL 0622/3.

Eine ähnliche Entwicklung wie die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule des RL 0622/3 zeigten auch die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte (Abb. 5-14, Probenahme November 1996). Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte variierten zwischen 9,2 ‰ oberflächennah und 14,3 ‰ im anaeroben Tiefenwasser. An der Sprungschicht konnten Werte zwischen 12,0 ‰ und 12,8 ‰ ermittelt werden. Es existierte eine positive Korrelation zwischen erhöhten $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des gelösten anorganischen Sulfats (Abb. 5-14).

5.3.1.4 Die Herkunft des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule

RL 111

Die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule des RL 111 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} = 2,9$ bis $5,4$ ‰) zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem $\delta^{34}\text{S}$ -Wertebereich der sedimentären Schwefelverbindungen aus der umgebenden Kippe und hier insbesondere des Pyrits (vgl. Abb.5-10).

Die Abwesenheit von AVS ließ den Schluss zu, dass BSR in den analysierten Kippensedimenten rezent nicht stattgefunden hat. Ein zusätzliches Indiz dafür, dass der analysierte reduzierte Schwefel (S° und Pyrit) der Sedimente aus den anstehenden tertiären Schichten sowie der Tagebaukippe (vgl. Abschnitt 5.1.2.1) nicht aus der rezent stattfindenden Reduktion von Poren-, Sicker- oder Grundwasserwassersulfat stammte, lieferten die gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit},\text{S}^\circ}$ -Werte zwischen 4,0 ‰ und 7,6 ‰. Für das sedimentäre Sulfat in den untersuchten GW-Messstellen wurden ebenfalls $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bestimmt, die nur geringfügig vom Wertebereich innerhalb der Wassersäule des RL 111 abwichen. Auch für Sulfat aus Grundwassermessstellen und Böschungszuflüssen am RL 111 konnte Knöller (2000) ein Häufigkeitsmaximum der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bei etwa 7 ‰ bestimmen. Die ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Niederschlagsulfats lagen nur um wenige Promill niedriger. Aus der bakteriellen Reduktion von Sulfat aus einer der genannten Quellen wäre unter Berücksichtigung einer durchschnittlichen Fraktionierung von 25 ‰ (Habicht & Canfield 1997, vgl. Abschnitt 2.4.2.2) mit deutlich niedrigeren $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit},\text{S}^\circ}$ -Werten zu rechnen gewesen. Somit schien es sich bei den in Kippensedimenten analysierten Schwefelverbindungen um Pyrite und ihre Umwandlungsprodukte aus dem tertiären Nebengestein der Braunkohle zu handeln. Da bei der Oxidation von Sulfidmineralen allenfalls geringe Fraktionierungen auftreten (vgl. Abschnitt 2.4.2.3), kann gefolgert werden, dass die Oxidation der tertiären Kippenpyrite zur Versauerung des Wassers führte und die hohen Sulfat- und Eisenkonzentrationen im RL 111 durch zuströmende Kippenwässer verursacht wurden. Knöller (2000) gibt eine durchschnittliche Sulfatfracht von 2200 mg/l für die dem RL 111 aus der Tagebaukippe im Osten und Südosten (vgl. Abschnitt 2.3 und Abb. 2-3) zuströmenden Grundwässer an. Als zweite Sulfatquelle fließt dem RL 111 Grundwasser aus tertiären/quartären Aquiferen im Westen des Sees zu, mit durchschnittlichen Sulfatkonzentrationen von 700 mg/l und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten von $-9,9$ ‰ (Knöller 2000). Die in der Wassersäule des RL 111 gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats waren folglich in erster Linie das Ergebnis intensiver Sulfidverwitterung in der Tagebaukippe und fortschreitenden Abtransport der Oxidationsprodukte über das aus der Kippe zuströmende Grund- und Sickerwasser in den See. Dass die im überwiegenden Teil der Wassersäule des RL 111 gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte geringfügig unter dem von Knöller (2000) für die aus der Kippe zufließenden Grundwässer ermittelte Häufigkeitsmaximum von 7 ‰ lagen

zeigt, dass das Seewasser generell eine Mischung aus beiden Grundwasserquellen darstellte.

Das Niederschlagssulfat stellte einen vergleichsweise unbedeutenden Pool als potentielle Sulfatquelle dar. In einem Jahr werden weniger als 1 mg Sulfat pro Liter Seewasser zusätzlich über den Niederschlag in den See eingetragen.

Die Analyse der Sauerstoffisotopenzusammensetzung bestätigte die Annahme, dass das gelöste anorganische Sulfat aus der Oxidation sedimentärer Sulfidminerale stammte. Bei bekanntem $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert können die Anteile des aus dem Luft-sauerstoff und dem Wassermolekül stammenden Sauerstoffs im Verlauf der Sulfid-oxidation mit dem allgemeinen Isotopenbilanz-Modell bestimmt werden (vgl. Abschnitt 2.4.2.3, Gl. 25). Für den Anteil des aus dem Wassermolekül stammenden Sulfatsauerstoffs in der Wassersäule des RL 111 wurde ein Mittelwert von $80 \pm 3 \%$ berechnet (Probenahme November 1996), was mit den Resultaten von Taylor & Wheeler (1994, vgl. Abschnitt 2.4.2.3) gut übereinstimmt. Diese hatten im Rahmen von Untersuchungen an sauren Minenwässern ($\text{pH} < 3$) für die mikrobiell katalysierte Sulfidoxidation den Anteil des Sauerstoffs im Sulfat, der aus dem Wassermolekül stammt, mit 50 – 80 % bestimmt.

Die im Mittelbecken des RL 111 für Wassertiefen von mehr als 6 m ermittelten geringfügig zunehmenden $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte waren weder mit einer Sulfatabnahme, noch mit einer gleichzeitigen Zunahme der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte verbunden. BSR war demnach offensichtlich nicht die Ursache für die erhöhten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte. Knöller (2000) vermutet aufgrund der von ihm durchgeführten Isotopenanalysen des Grundwasser-sulfats, welches aus der Tagebaukippe stammte und ein Häufigkeitsmaximum bei 7 ‰ aufwies (s.o.), dass an der tiefsten Stelle Kippengrundwasser mit hoher Sulfatfracht (2200 mg/l) in den See einströmt und die Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte verursacht.

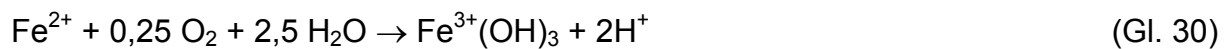
RL 0622/3

Im Untergrund des RL 0622/3 stehen dieselben tertiären Sedimentschichten wie auch am RL 111 an. Aus der Sulfidverwitterung in der umgebenden Kippe mit anschließendem Eintrag der Verwitterungsprodukte über das Grund- und Sickerwasser in den See und die Mischung mit Sulfat aus tertiären/quartären Aquiferen im unverritzten Gestein resultierte gelöstes anorganisches Sulfat in der Wassersäule mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten zwischen 3 und 5 ‰. Da am RL 0622/3 keine Analysen der Isotopenzusammensetzung von Sulfiden aus dem umgebenden Gestein durchgeführt werden konnten, wurden die am RL 111 ermittelten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte der Kippensedimente ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}} = 2,9$ bis $7,6 \%$) auch als repräsentativ für die Isotopenzusammensetzung der Pyrite im Gebiet des RL 0622/3 angenommen. Demnach kam für die initiale Isotopenzusammensetzung des aus der Oxidation tertiärer Pyrite im Untergrund des RL 0622/3 stammenden Sulfats ein Wertebereich zwischen 3 und 8 ‰ generell in Frage.

Die in der Wassersäule gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte variierten jedoch zwischen 18,9 und 26,6 ‰ (vgl. Abb. 5-13) und lagen somit deutlich über den vermuteten initialen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten aus der Pyritoxidation. Auch die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte waren im gelösten anorganischen Sulfat im RL 0622/3 deutlich höher als im RL 111, wo sie offensichtlich aus der Sulfidoxidation resultierten (s.o.). Da auch die Sulfatkonzentrationen im

Wasser gleichzeitig viel geringer waren als im RL 111, war anzunehmen, dass sowohl die Isotopenzusammensetzung als auch die Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats durch sekundäre Prozesse beeinflusst wurden, die zur Konzentrationsabnahme sowie zur Anreicherung von ^{34}S , sowie von ^{18}O (vgl. Abb. 5-14) im Restsulfat der Wassersäule geführt haben. Hier kam als Prozess insbesondere die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion in Frage: Im Verlauf der BSR wird bevorzugt ^{32}S sowie ^{16}O des Sulfats reduziert, so dass es mit fortschreitender BSR zu einer sukzessiven Anreicherung von ^{34}S und ^{18}O im Restsulfat kommt (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Ein aus der Reduktion von Sulfat im Monimolimnion und stabiler Schichtung resultierender vertikaler Konzentrationsgradient konnte in der Wassersäule des RL 0622/3 nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 5-13). Für die annähernd gleichen Sulfatkonzentrationen innerhalb der Wassersäule muss demnach ein Mechanismus gefunden werden. Schimmele (1999) fand heraus, dass die chemische Meromixie im RL 0622/3 offensichtlich eine gewisse Dynamik besitzt. Als Beispiel diene die Oxidation von Fe^{2+} an der Chemokline. Als Folge des konvektiven Transportes von Sauerstoff an die Grenzschicht zum anaeroben Monimolimnion wurde Eisenhydroxid gebildet:



Das gebildete Eisenhydroxid fiel aus und es bleibt zusätzliche Azidität zurück. Im Bereich der Chemokline entsteht demnach leichtes und saures Wasser, wodurch die Chemokline absinkt (Schimmele 1999). Wird die Sauerstoffdiffusion in den Grenzbereich gehemmt, beispielsweise während der Eisbedeckung des Sees im Winter, überwiegt die (mikrobielle) reduktive Eisenrücklösung im anaeroben Tiefenwasser und im Sediment und als Folge dessen stieg die Chemokline erneut auf. Der Autor beobachtete in den Jahren 1994 - 1996 Variationen in der Lage der Chemokline mit Tiefen zwischen 1,5 m und 2,5 m.

Denkbar war die Kopplung des Schwefelkreislaufs an den Eisenkreislauf mit einem Austausch zwischen monimolimnischem und epilimnischem Sulfat an der Chemokline. Sank diese auf Wassertiefen von 2,5 m ab, zählte der überwiegende Teil des Wasserkörpers zum Epi- bzw. Mixolimnion und nahm an der Zirkulation teil. Auf diese Weise erfolgte ein Konzentrationsausgleich zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser. Indikatoren für eine Mischung von Sulfat aus dem anaeroben Bereich des Sees mit Sulfat aus dem Oberflächenwasser waren die intermediären Schwefel- und Sauerstoffisotopendaten an der Chemokline (vgl. Abb. 5-14). Niedrige $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte an der Grenze zum Monimolimnion bestätigten außerdem, dass Sulfid, das im Monimolimnion durch BSR gebildet wurde, an der Chemokline oxidiert. Die Oxidation von an ^{32}S gegenüber dem Restsulfat angereichertem Sulfid, die in der Regel nur mit einer geringen Isotopenfraktionierung verbunden ist (vgl. Abschnitt 2.4.2.3), führte zu einer Verschiebung der Schwefelisotopenzusammensetzung des mixolimnischen gelösten anorganischen Sulfats zu niedrigeren $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten.

Erfolgt die Sulfidoxidation analog zur $\text{Fe}(\text{II})$ -Oxidation überwiegend chemisch durch gelösten molekularen Sauerstoff, der an die Chemokline transportiert wurde, lässt sich hieraus mit dem allgemeinen Isotopenbilanzmodell (Gl. 25, Abschnitt 2.4.2.3) unter der Annahme, dass 100 % (90 %, 50%) des Sulfatsauerstoffs aus dem gelösten molekularen Sauerstoff stammen, ein $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 12,4 ‰ (10,5 ‰, 2,7 ‰) berechnen. Es resultiert in jedem Fall die beobachtete Verschiebung der

$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von 13 – 15 ‰ im Monimolimnion zu niedrigeren Werten an der Chemokline (vgl. Abb. 5-14). Derselbe Effekt tritt zwar auch bei der Mischung epilimnischen Sulfats, mit einem $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 9,2 ‰, mit monimolimnischem Sulfat auf, ohne dass Sulfidoxidation stattfindet, allein durch Mischung lässt sich jedoch weniger gut die rasche Abnahme der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte an der Grenze zum Epilimnion erklären.

Welche Anteile die chemische und die biologisch katalysierte Sulfidoxidation (vgl. Abschnitt 2.4.2.3), in deren Verlauf der Sauerstoff aus dem Wassermolekül bevorzugt in das Sulfation eingebaut wird, an der Chemokline tatsächlich besitzen, konnte nicht endgültig geklärt werden.

5.3.2 Analysen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Porenwassersulfats

Analysen der Isotopenzusammensetzung des im Porenwasser gelösten Sulfats wurden nur für die Sedimente des RL 111 durchgeführt.

RL 111

Ergänzend zu den Sedimentanalysen (vgl. Abschnitt 5.3.3) wurde im April 1999 das Porenwasser aus zwei Kernen des RL 111 aus 7 m (NB) und 10 m Wassertiefe (MB) bezüglich der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats untersucht. Im Porenwasser ist gegenüber dem unbegrenzten Sulfat-Pool in der Wassersäule das für die Reduktion verfügbare Sulfat durch eingeschränkte Diffusion begrenzt, so dass eine mögliche Anreicherung von ^{34}S einen Hinweis auf BSR liefern könnte.

Das extrahierte Porenwasser aus 10 m und 7 m Wassertiefe wies mit Werten zwischen 1420 und 2290 mg/l Sulfat sehr unterschiedliche Sulfatkonzentrationen auf. Das Porenwassersulfat aus dem Sedimentkern aus 7 m Tiefe ließ gegenüber den $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werten und den Sulfatkonzentrationen der Wassersäule keine signifikanten Abweichungen erkennen (Abb. 5-15). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des Porenwassersulfats aus 10 m Wassertiefe variierten nur geringfügig zwischen 5,5 und 6,0 ‰, die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte zwischen 1,4 und 3,1 ‰. Sowohl die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte als auch die Sulfatkonzentrationen lagen über dem für das Restseewasser ermittelten Wertebereich (grauer Kasten, Abb. 5-15).

Das Porenwassersulfat an der tiefsten Stelle des RL 111 war demnach um bis zu 2 ‰ im Vergleich zum Porenwassersulfat aus 7 m Wassertiefe und dem Seewassersulfat an ^{34}S angereichert (Abb. 5-15). Auch die Isotopenzusammensetzung des Sulfatsauerstoffs wies für das Porenwasser aus 10 m Wassertiefe eine Anreicherung an ^{18}O auf. Beides waren bereits konkrete Hinweise auf den Prozess der bakteriellen Sulfatreduktion in den Sedimenten an der tiefsten Stelle des RL 111. Die Beobachtung, dass die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser der tiefsten Stelle im Vergleich zu dem aus 7 m Wassertiefe entnommenen Porenwasser höher waren, deutete darauf hin, dass auch die initialen Sulfatkonzentrationen im Porenwasser der tiefsten Stelle deutlich höher waren.

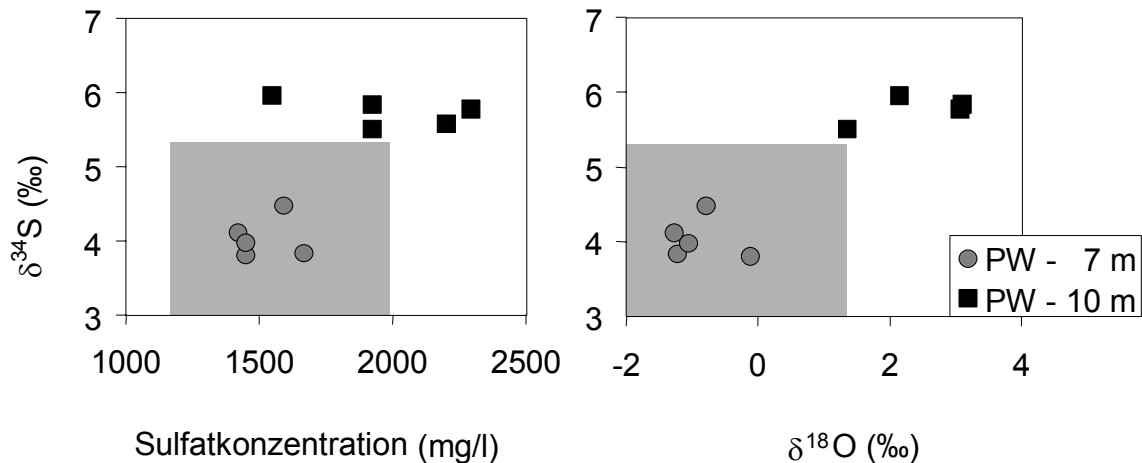


Abb. 5-15: Sulfatkonzentrationen, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des extrahierten Porenwassers aus 7 m und 10 m Wassertiefe des RL 111 im Vergleich zu den Werten des Restseewassers (grauer Kasten).

5.3.3 Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im RL 111

Um für beide Seen abschätzen zu können, welche Bedeutung der BSR innerhalb des Schwefelkreislaufs zukommt, wurden die Gehalte und die S-Isotopenzusammensetzung verschiedener sedimentärer Schwefelverbindungen untersucht. Neben dem gelösten anorganischen Sulfat als Edukt der bakteriellen Sulfatreduktion (s.o.) konnten so auch die potentiellen Produkte (sedimentäre Sulfide) isotopenchemisch charakterisiert werden. Auf diese Weise wurde die Unterscheidung zwischen Produkten des rezente und Relikten des tertiären Schwefelkreislaufs anhand unterschiedlicher Isotopensignaturen möglich (vgl. Abschnitt 5.3.1.1, 5.3.3.1). Eine möglichst weitreichende Kenntnis der BSR und potentiellen sedimentären Festlegung ihrer Produkte ist Voraussetzung, um den resultierenden Alkalinitätsgewinn für eine spätere Sanierung der Seen nutzen zu können (vgl. Abschnitt 2.4.1.1. ff)

Um zu überprüfen, ob sich die aus den Analysen der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werten im Porenwasser abgeleiteten Hinweise auf BSR an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des RL 111 auch in den Sedimenten widerspiegeln, wurden verschiedene sedimentäre Schwefelfractionen untersucht. Aus 7 m Wassertiefe wurde aus dem Nordbecken des Sees (vgl. Abb. 2-3) ebenfalls ein Sedimentkern entnommen, um einen Vergleich mit den zum überwiegenden Teil im Untergrund des Sees vorhandenen Sedimenten zu ermöglichen. Hauptsächlich sollte es sich hierbei um Sedimente der Tagebaukippe handeln, die bereits zuvor isotopenchemisch untersucht wurden (Abschnitt 5.2.1.1). Die Analysen der Kippensedimente hatten keinerlei Hinweise auf rezente BSR ergeben, da keine frisch gebildeten Sulfide nachgewiesen werden konnten.

Insbesondere der monosulfidisch gebundene Schwefel (AVS) dient als Hinweis auf rezente im Sediment stattfindende Sulfatreduktion (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Das zunächst gebildete H_2S bildet mit reaktivem (reduzierten) Eisen zunächst Monosulfide, die dann in Disulfide (Pyrit) umgewandelt werden. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der gebildeten Sulfide sollten aufgrund der im Verlauf der bakteriellen Sulfatreduktion

auftretenden S-Isotopenfraktionierung (15 - 30 ‰ (Habicht & Canfield 1997), vgl. Abschnitt 2.4.2.2), $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen -25 ‰ und -10 ‰ aufweisen.

Kern A (7 m Wassertiefe)

Die Sedimente des Kerns aus 7 m Wassertiefe (Nordbecken RL 111, vgl. Abb. 2-3) waren makroskopisch von hell- mittelbrauner Farbe, zum Teil rotbraun und wiesen Wassergehalte zwischen 95 und 65 % auf (Anhang B). Das Sediment war bis zu einer Tiefe von 10 cm sehr feinkörnig (tonig-siltig), darunter zunehmend grobkörniger mit Einschaltungen von Pflanzenresten und sandigen Schichten an der Kernbasis. Die Sedimente dieses Kerns konnten als überwiegend postoxisch angesprochen werden. Dieser Kern war repräsentativ für die in der Regel eher oxischen Bedingungen im größten Teil der Wassersäule des RL 111. Abbildung 5-16 zeigt die tiefenabhängigen Variationen in der Verteilung der Isotopenzusammensetzung sowie der Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelverbindungen.

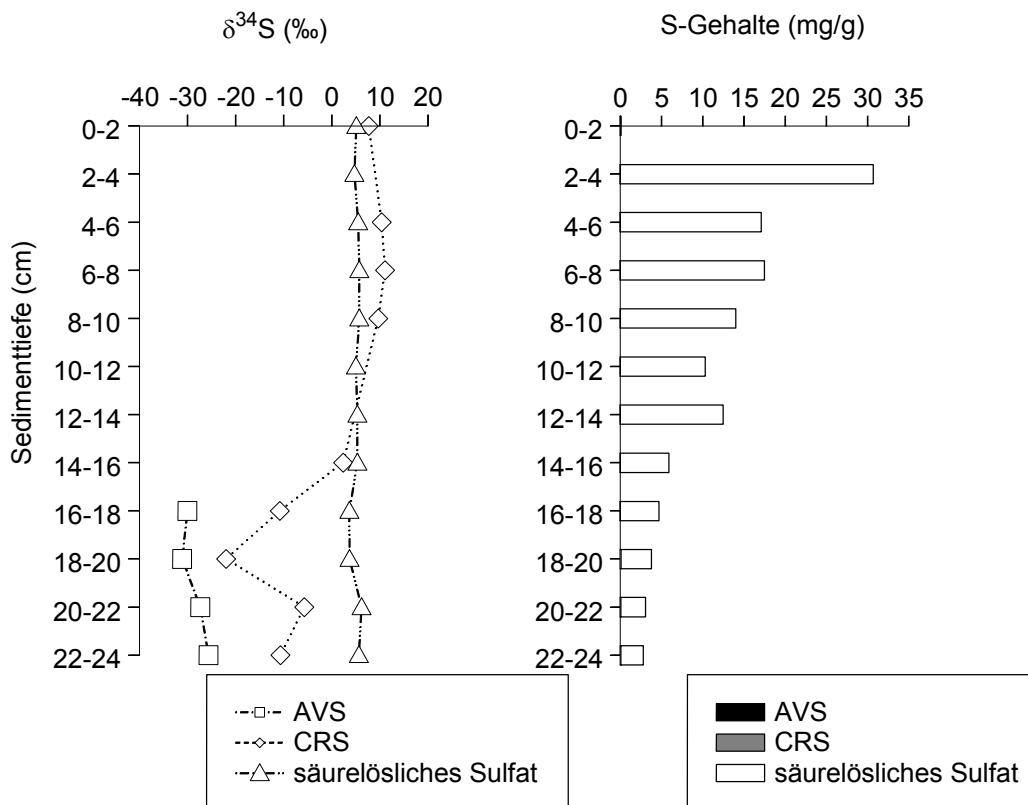


Abb. 5-16: Gehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern A des RL 111 im Tiefenprofil.

Die Menge des Gesamtschwefels in den Sedimenten dieses Kerns bestand zu beinahe 100 % aus anorganischem sedimentären Sulfat (Abb. 5-17). Für die weiteren analysierten Schwefelfraktionen (AVS und CRS) wurden Gehalte von

höchstens 0,24 mg/g (CRS) bestimmt¹. Die CRS-Gehalte waren folglich in den Seesedimenten deutlich niedriger als in den Sedimenten der umgebenden Kippe, die Mittelwerte von 1,9 mg S/g aufwiesen. Erst in Bereichen unterhalb 18 cm nahmen die CRS-Gehalte auf maximale Werte von 0,24 mg/g zu.

Die sehr hohen Sulfatgehalte im oberflächennahen Abschnitt dieses Kerns resultierten aus hohen Gehalten an Eisen-Sulfat-Mineralen wie beispielsweise Jarosit ((K,H₃O,Na)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆), der in den Sedimenten des RL 111 nachgewiesen werden konnte (Göttlicher (mündl. Mitt.), vgl. Abschnitt 2.2).

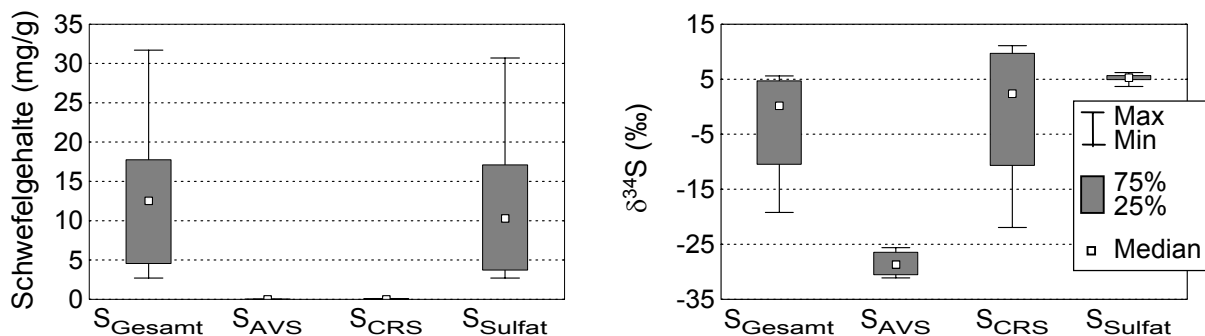


Abb. 5-17: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern A extrahierten anorganischen Schwefelfractionen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Fraktion des sedimentären (säurelöslichen) Sulfats lagen in einem sehr engen Wertebereich, der mit einem Mittelwert von 5,1 ‰ nur wenig über demjenigen des Porenwassersulfats aus 7 m Wassertiefe lag. AVS konnte in diesem Kern generell nur in Spuren nachgewiesen werden. Die ermittelten $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte unterhalb einer Sedimenttiefe von 15 cm variierten zwischen -25,6 und -31,1 ‰ und waren deshalb offensichtlich das Ergebnis rezenter Reduktion von Seewasser- oder Porenwassersulfat, die zur Bildung von Monosulfiden mit vergleichbaren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten führt (s.o.). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des nur in geringen Mengen vorhandenen CRS waren bis zu einer Sedimenttiefe von 16 cm positiv und betrugen maximal und 11,1 ‰ (Abb. 5-16). Die unterhalb von 16 cm zu beobachtenden deutlich niedrigeren $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte (-5,7 - -21,9 ‰) waren offensichtlich an das Auftreten von AVS gebunden und waren damit zumindest partiell ebenfalls der rezenter Sulfatreduktion zuzuordnen (Abb. 5-16).

Kern B (10 m Wassertiefe)

Ein weiterer Sedimentkern (Abb. 5-18) wurde aus dem Mittelbecken des Sees an der tiefsten Stelle entnommen. Das tonig-siltige Sediment wies am Top des Kerns eine dünne mittelbraune Lage auf, darunter war das Sediment dunkelbraun bis schwarz

¹ Die Gehalte aller extrahierten Schwefelverbindungen wurden in Milligramm Schwefel pro Gramm Trockensediment berechnet, um einen besseren Vergleich zwischen den unterschiedlichen Schwefelverbindungen der verschiedenen Oxidationsstufen zu gewährleisten. Im folgenden wird für die Angabe der Schwefelgehalte S-Gehalte nur noch die Einheit mg/g statt mgS/g benutzt.

und wies einen deutlichen H₂S-Geruch auf (Anhang B). Das Sediment war damit eindeutig sulfidisch. Die darunterliegenden Schichten waren dunkeloliv und schwarze Einschaltungen wurden seltener, bis sie an der Basis in 26 cm Tiefe nicht mehr auftraten. Es wurden Wassergehalte zwischen annähernd 90 % am Top und 60 % an der Basis festgestellt. Bei der Betrachtung der tiefenabhängigen Variationen der Isotopenzusammensetzung wie auch der Gehalte der meisten Schwefelfraktionen waren gegenüber dem Kern A deutliche Unterschiede erkennbar.

In den Sedimenten dieses Kerns wurden sowohl höhere AVS- als auch CRS-Gehalte ermittelt, als im zuvor beschriebenen Kern A (Abb. 5-18, Abb. 5-19). Dagegen lagen die Gehalte des säurelöslichen (sedimentären) Sulfats mit durchschnittlich 1,7 mg/g nur bei etwa 20 % der im Mittel in Kern A festgestellten Gehalte dieser S-Spezies (Abb. 5-19). Dennoch repräsentierte die Fraktion des säurelöslichen Sulfats auch in Kern B im Mittel den größten Anteil am sedimentären Schwefel.

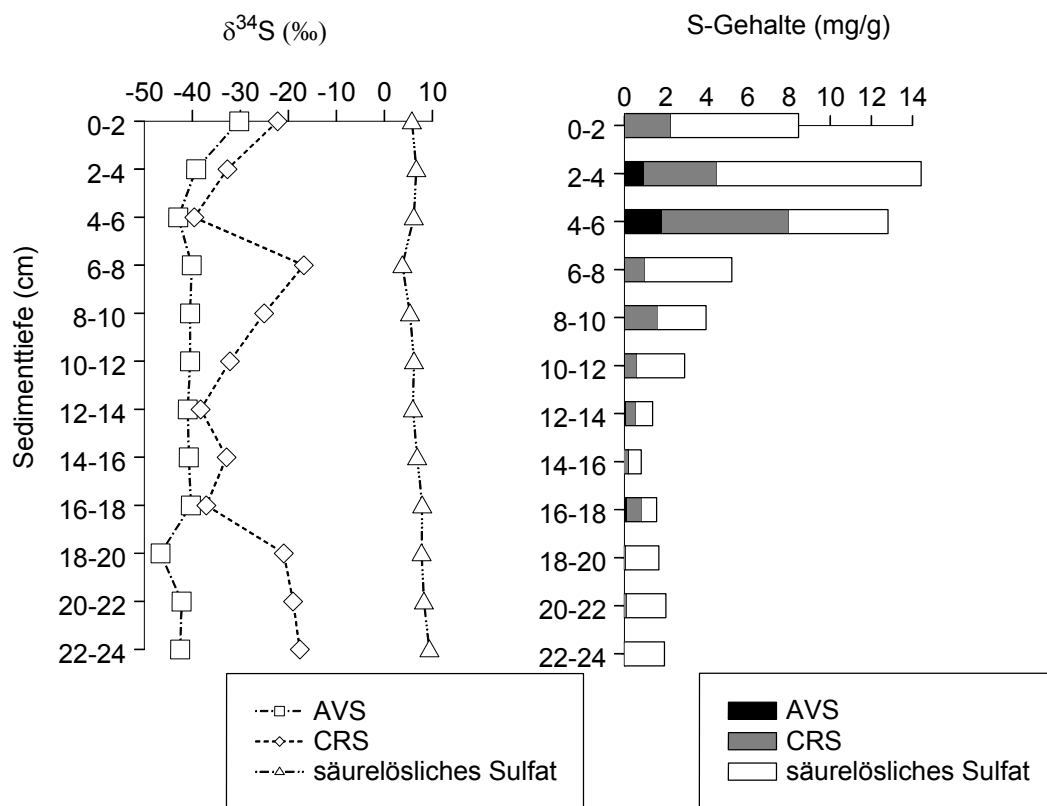


Abb. 5-18: Gehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern B des RL 111 im Tiefenprofil.

Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte wiesen oberflächennah maximale Werte von $-30,2$ ‰ auf und sanken anschließend, unterhalb einer Sedimenttiefe von 6 cm, schnell auf annähernd konstante Werte um -40 ‰ ab (Abb. 5-18). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte ($-12,5$ - $-38,3$ ‰) zeigten geringere Variationen im Tiefenprofil als in Kern A (vgl. Abb. 5-16, 5-17). Oberflächennah war ein Abfall der $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte parallel zu der Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte zu beobachten, während unterhalb einer Tiefe von 6 cm größere Variationen auftraten. Dabei war in den Tiefenprofilen beider Kerne des RL 111 auffällig, dass AVS generell gegenüber CRS an ^{34}S angereichert war.

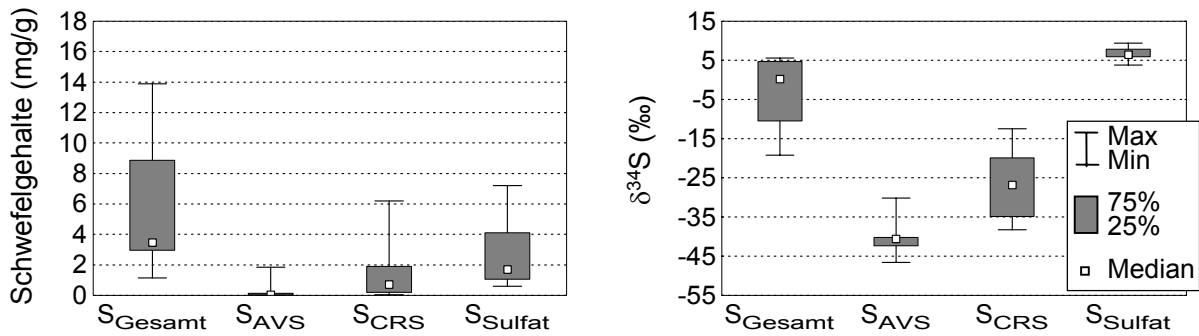


Abb. 5-19: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern B extrahierten anorganischen Schwefelfraktionen.

Das sedimentäre Sulfat zeigte mit $6,2 \pm 1,0 \text{ ‰}$ nur geringe Variationen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte über die betrachtete Tiefe, die sich zudem nur wenig von den für das Porenwassersulfat ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten unterschieden (vgl. Abschnitt 5.3.2).

Kern C (10 m Wassertiefe)

Um die in der CRS-Fraktion gemeinsam aufgeschlossenen Anteile des elementaren und pyritgebundenen Schwefels getrennt analysieren zu können, und Hinweise auf Rückoxidationen reduzierter Schwefelverbindungen zu erhalten, wurde ein weiterer Kern an der tiefsten Stelle im RL 111 (10 m) entnommen und chemisch und isotopisch analysiert. Makroskopisch waren bezüglich Korngrößen, Wassergehalten und Farbe nur geringe Unterschiede zu den Sedimenten des Kerns B erkennbar (Anhang B). Die Oberflächensedimente (0-5 cm) konnten bereits aufgrund des Wahrnehmbaren H_2S -Geruchs ebenfalls als sulfidisch eingestuft werden. In Sedimenttiefen zwischen 10 und 12 cm trat noch einmal H_2S -Geruch auf. In diesen Tiefen wurden zudem Kohlepartikel festgestellt.

Im Vergleich zu dem ebenfalls an dieser Stelle entnommenen Kern B ergaben sich nur geringe Variationen in den mittleren Gehalten der extrahierten Schwefelverbindungen (Abb. 5-20, 5-21). Lediglich die Sulfatschwefelfraktion wies in Kern C die annähernd doppelten Gehalte auf. Wie schon in Kern A und B war auch hier der Sulfatschwefel die dominierende S-Fraktion in den Sedimenten, während die reduzierten Schwefelverbindungen nur in relativ geringen Gehalten von weniger als 2 mg S/g Sediment bestimmt wurden. Die Gehalte des sedimentären Sulfats zeigten eine hohe Schwankungsbreite mit maximalen Sulfatkonzentrationen in einer Tiefe zwischen 4 und 6 cm sowie unterhalb von 13 bis 21 cm Sedimenttiefe (Abb. 5-20).

Die Verteilung der Schwefelfraktionen mit der Tiefe (Abb. 5-20) machte deutlich, dass auch in diesem Kern an der Sedimentoberfläche, zwischen 2 cm und 4 cm Sedimenttiefe, die maximalen AVS-Gehalte beobachtet wurden. Eine sehr ähnliche Entwicklung war bis zu einer Sedimenttiefe von 4 cm für die Gehalte des Pyrit- und elementaren Schwefels erkennbar. Elementarer Schwefel (S^0) wies hier einen Anteil von $\sim 50 \%$ an der CRS-Fraktion auf, der mit zunehmender Tiefe auf durchschnittlich 30% abnahm.

Die Isotopenzusammensetzung des AVS zeigte generell höhere Variationen als im zuvor beschriebenen Kern B aus 10 m Wassertiefe (Abb. 5-20, 5-21). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ –

Werten nahmen von $-7,0\text{‰}$ an der Sediment – Wasser – Grenzschicht mit der Tiefe schnell auf Werte nahe $-40,0\text{‰}$ ab (Abb. 5-20).

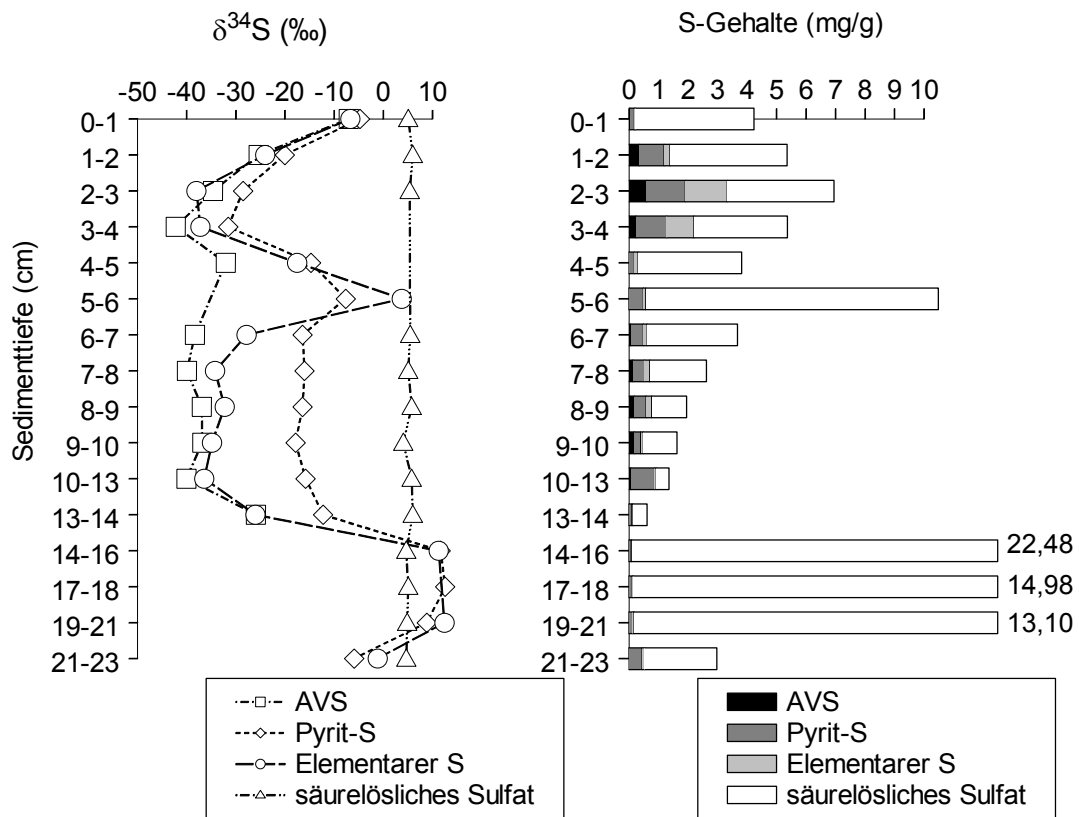


Abb. 5-20: Gehalte und Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen aus Kern C im Tiefenprofil.

Die Isotopenzusammensetzung des elementaren Schwefels lag zumeist in einem ähnlichen Wertebereich wie diejenige des AVS (Abb. 5-20, 5-21). In Tiefenstufen, in denen kein AVS vorhanden war, waren die $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ -Werte deutlich höher bis hin zu positiven Werten (Abb. 5-20). Auch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte waren in AVS-Abwesenheit (ab 14 cm Sedimenttiefe) zu positiven Werten verschoben, und zeichneten die Trends der $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ -Werte prinzipiell nach.

Im übrigen Sediment-Tiefenprofil korrelierten niedrige $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte mit erhöhten AVS-Gehalten $\geq 0,1\text{ mg/g}$. Die resultierende Differenz $\Delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}^\circ}$ hat einen maximalen Wert von $11,4\text{‰}$ in 5 – 6 cm Sedimenttiefe und ein Minimum von $-0,4\text{‰}$ in 14 – 16 cm (vgl. Abb. 5-20).

Die Isotopenzusammensetzung des säurelöslichen Sulfats wies mit $5,9 \pm 0,5\text{‰}$ nur geringe Variationen auf. Damit waren die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in tieferen Sedimentschichten zum Teil isotopisch leichter als die Schwefel-isotopenverhältnisse des Pyrit und S° .

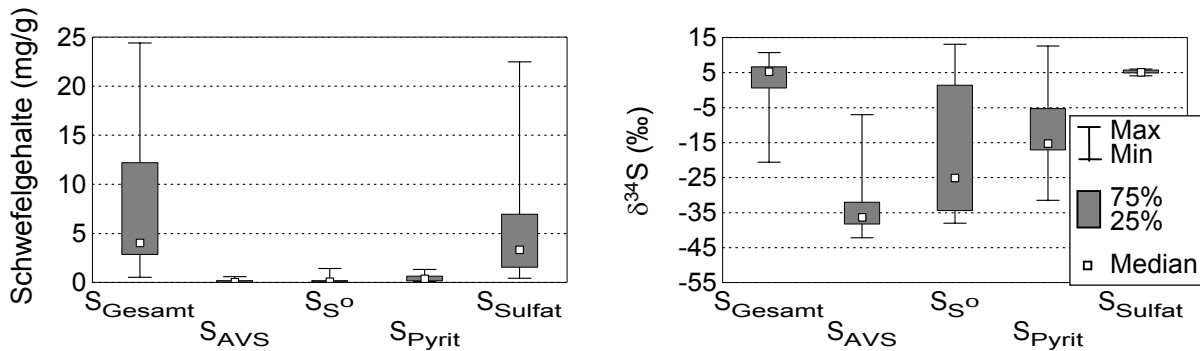


Abb. 5-21: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus Kern C extrahierten anorganischen Schwefelfractionen.

5.3.3.1 Belege für den Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion im RL 111

Die Analysen der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule des RL 111 sowie die der Sedimente aus der umgebenden Kippe ließen zunächst den Schluss zu, dass die Sulfidoxidation der dominierende Prozess innerhalb des Schwefelkreislaufs im RL 111 ist (vgl. Abschnitt 5.3.1.4).

In den drei Sedimentkernen aus dem RL 111 variierte der Anteil des sedimentären Sulfats am Gesamtschwefel generell stark zwischen 20 % und mehr als 90 % (Abb. 5-16, 5-18, 5-20). In der Regel war in den Kernen eine Abnahme der sedimentären Sulfatkonzentrationen mit der Tiefe erkennbar. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des sedimentären Sulfats zeigten Variationen zwischen 3,7 und 8,5 ‰. Es konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen abnehmenden sedimentären Sulfatgehalten und ansteigenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werten festgestellt werden, der bereits einen konkreten Hinweis auf BSR in den Sedimenten gegeben hätte. Bei dem generell großen sedimentären Sulfatvorrat musste jedoch bedacht werden, dass zunächst große Sulfatmengen reduziert werden müssen, um eine Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zu höheren Werten als Folge bakterieller Sulfatreduktion (vgl. Abschnitt 2.4.2.2) erkennen zu können.

Bei der separaten Analyse des Porenwassersulfat wurde dagegen eine Verschiebung sowohl der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}^-}$ als auch der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}^-}$ -Werte des Porenwassersulfats aus 10 m Wassertiefe im Vergleich zum Porenwassersulfat aus 7 m und dem Seewassersulfat erkennbar, die auf BSR zurückzuführen war (vgl. Abschnitt 5.3.2).

Die sedimentären Redoxpotentiale (vgl. Abschnitt 5.1.2 und Abb. 5-3) gaben in den Kernen B und C bereits Anhaltspunkte dafür, dass anaerobe Abbauprozesse, insbesondere die bakterielle Sulfat-, aber auch Eisenreduktion, in den obersten Zentimetern der Sedimentsäule stattfanden. Gleichzeitig führten diese Prozesse offensichtlich zur Alkalitätssteigerung in den Sedimenten, und es resultierten pH-Werte zwischen 6 und 7. Im Kern A fanden mikrobielle Sulfat- und Eisenreduktion entsprechend der sedimentären Redoxpotentiale offensichtlich erst in Sedimenttiefen unterhalb von 12 cm statt (vgl. Abschnitt 5.1.2 und Abb. 5-3). Ab dieser Tiefe waren sinkende Redoxpotentiale an eine rasche pH-Werterhöhung geknüpft.

Die Bestätigung, dass der Prozess der bakteriellen Sulfatreduktion mit den niedrigsten im jeweiligen Kern gemessenen Redoxpotentialen und einer gleichzeitigen pH-Werterhöhung korrelierte, sollten hohe Gehalte an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen liefern, die anhand ihrer niedrigen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte dem rezenten Schwefelkreislauf zugeordnet werden können (vgl. Abb. 5-18, 5-20).

Eindeutige Hinweise auf BSR lieferten die Analysen der Gehalte und Isotopenzusammensetzung der entstehenden Produkte, insbesondere des monosulfidisch gebundenen Schwefels (AVS), der als einzige Fraktion eindeutig dem rezenten Schwefelkreislauf zugeordnet werden kann. AVS konnte aus den Sedimenten aller drei Kerne extrahiert werden, im Kern aus 7 m Wassertiefe trat er jedoch erst in tiefen Sedimentschichten auf. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des AVS waren generell niedrig. Ist der AVS unmittelbar aus dem bei der bakteriellen Sulfatreduktion entstandenen H_2S und reaktivem Eisen entstanden, resultierten hieraus in den Sedimenten des RL 111 Differenzen in den Schwefelisotopenwerten zwischen Edukt (Seewassersulfat) und Produkt (AVS) der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion von ungefähr 10 bis 50 ‰. Insbesondere die hohen Differenzen zwischen Seewassersulfat und AVS ($\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ -Werte), die in den Kernen B und C in tieferen Sedimentschichten auftraten, lagen deutlich außerhalb des von Habicht und Canfield (1997) angegebenen Häufigkeitsmaximum zwischen 15 und 30 ‰ (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Mögliche Gründe für die Differenzen in den $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ -Werten werden nachfolgend noch diskutiert.

In der Regel treten im Verlauf der weiteren Reaktion des Monosulfidschwefels zu Pyrit oder bei Oxidation zu elementarem Schwefel keine oder allenfalls geringe Fraktionierungen auf (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die negativen $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte in den untersuchten Sedimentkernen sind somit ebenfalls Indizien für rezent gebildete reduzierte Schwefelverbindungen.

Im Sedimentkern A lieferten Isotopendaten des Seewasser- und des Porenwassersulfats keine Hinweise auf BSR. Die gegenüber den Kippensedimenten deutlich niedrigeren CRS-Gehalte ließen vermuten, dass auch während oder nach Entstehung des Sees Sulfidminerale, die in den Sedimenten noch enthalten waren, oxidiert ist. Sedimentärer Schwefel im Kern A wurde eindeutig von der Fraktion des sedimentären Sulfats dominiert. In den obersten Sedimentschichten des Kerns aus 7 m Wassertiefe konnten, aufgrund des Fehlens von AVS, keine Hinweise auf rezente BSR beobachtet werden. In diesen postoxischen Sedimenten wurden ausnahmslos positive $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte gemessen. Erst ab einer Sedimenttiefe von 16 cm trat AVS in Spuren auf, verbunden mit einer Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte in den negativen Bereich. Gleichzeitig lieferte dieses Ergebnis den Hinweis, dass die in Kern A gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des ebenfalls nur in äußerst geringen Mengen vorkommenden CRS (Pyrit + S^0) aus der Mischung zwischen Resten des „isotopisch schweren“ tertiären Pyrits und (infolge rezent stattfindender Sulfatreduktion) an ^{34}S angereicherterem „leichtem“ Pyrit resultieren. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des rezent gebildeten Pyrits lagen vermutlich im Wertebereich der gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte, da bei der Umwandlung von Mono- in Disulfid, bzw. bei der Oxidation von Monosulfid zu S^0 allenfalls eine geringfügige Fraktionierung auftritt (vgl. Abschnitt 2.4.2.3).

Aus den Sedimentanalysen der Kerne B und C ergaben sich, insbesondere durch die Anwesenheit von AVS und CRS mit negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten (vgl. Abschnitt 5.3.3), dagegen eindeutige Hinweise auf sulfatreduzierende Prozesse in den Sedimenten. Zusätzlich waren auch die deutlich erhöhten $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwasser-

sulfats, das aus Sedimenten der tiefsten Stelle des Sees extrahiert wurde, ein weiteres Anzeichen dafür dass bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion stattfand (Abschnitt 5.3.2).

Von den drei anorganischen sedimentären Schwefelverbindungen des Kerns B aus 10 m Wassertiefe machte das sedimentäre Sulfat wiederum den im Mittel höchsten Anteil am sedimentären Gesamtschwefel aus. Deutlich geringere sedimentäre Sulfatgehalte als in Kern A, aber höhere AVS- und CRS-Gehalte sowie niedrige $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS,CRS}}$ -Werte ließen deutliche Unterschiede in der Bedeutung der bakteriellen Sulfatreduktion in den Sedimenten der Kerne A und B erkennen (vgl. Abb. 5-17, 5-19). Im Gegensatz zum Kern A traten in Kern B die höchsten Gehalte an reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen in Sedimenttiefen zwischen 2 und 6 cm auf (vgl. Abb. 5-16, 5-18). Offensichtlich waren Sulfat- und Eisenreduktion hier am intensivsten und ihre Intensität nahm mit der Tiefe ab.

Im Gegensatz zu den Sedimentkernen A und B konnte an den Proben von Kern C die Fraktion des CRS in den elementaren und pyritgebundenen Schwefel untergliedert werden. Elementarer Schwefel entsteht sowohl als Oxidationsprodukt rezent gebildeten Schwefelwasserstoffs oder Monosulfids, kann aber auch aus der Oxidation von sedimentärem Pyrit gebildet werden (vgl. Abschnitt 2.4.2.3). Die Isotopenzusammensetzung des elementaren Schwefels ermöglicht die Zuordnung zu einer der beiden potentiellen Quellen, sofern sich diese isotopisch voneinander unterscheiden. Diese Voraussetzung war in den Sedimenten des RL 111 erfüllt. In den überwiegend sulfidischen Sedimenten des Kern C war zwischen 1 cm und 4 cm Sedimenttiefe eine deutliche Anreicherung reduzierter Schwefelverbindungen festzustellen, die gegenüber dem sedimentären und gelösten anorganischen Sulfat niedrige $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aufwies. Die hohen AVS-Gehalte waren ein Hinweis dafür, dass BSR im oberflächennahen Bereich des Sedimentkerns rezent stattfand. Auch die Pyritgehalte waren zwischen 2 cm und 4 cm Sedimenttiefe gegenüber dem restlichen Kern erhöht. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte unterschieden sich in den einzelnen Tiefenstufen nur wenig. Ein Teil der gebildeten Monosulfide (AVS) wurde demnach im Sediment zu Pyrit umgewandelt und langfristig festgelegt. Auch die Isotopenzusammensetzung des elementaren Schwefels lag in einem ähnlichen Wertebereich wie diejenige des AVS und deutete darauf hin, dass hier der elementare Schwefel aus der Oxidation zuvor reduzierter Sulfids stammte.

Diese Prozesse konnten allerdings nur in den obersten 4 cm des Kerns nachgewiesen werden. Unterhalb einer Sedimenttiefe von 4 cm muss aufgrund der geringen AVS-Gehalte eine stark verringerte Intensität der bakteriellen Sulfatreduktion angenommen werden, während unterhalb von 14 cm Sedimenttiefe die Oxidation sedimentärer (tertiärer, s.o.) Sulfide dominierte. In den Tiefenstufen, in denen kein AVS vorhanden war, war eine Verschiebung der S-Isotopenzusammensetzung des elementaren Schwefels zu deutlich höheren Werten zu beobachten. Auch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte waren in AVS-Abwesenheit zu positiven Werten verschoben, und zeichneten die Trends der $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^{\circ}}$ -Werte prinzipiell nach. Im übrigen Sediment-Tiefenprofil korrelierten niedrige $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte mit erhöhten AVS-Gehalten $\geq 0,1$ mg/g. Dieses Ergebnis bestätigte die Vermutung, dass es in diesem Kern zwei unterschiedliche Pyrit-Generationen gibt, und dass die S-Isotopenzusammensetzung des rezent vorhandenen Pyrits aus einer Mischung beider Fraktionen bestand. Den älteren, hauptsächlich tertiären Pyriten in 6 cm und > 13 cm Sedimenttiefe konnten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte zwischen $-7,6$ und $12,6$ ‰ zugeordnet werden. Dieser Wertebereich

ließ sich durch die durchweg positiven $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte der Sedimente aus der umgebenden Kippe weiter eingrenzen, so dass negative Pyrit-Isotopensignaturen auf Anteile aus der rezente Sulfidbildung schließen ließen. Elementarer Schwefel variierte in seinen S-Isotopenzusammensetzungen zwischen $-1,1 \text{ ‰}$ und $12,5 \text{ ‰}$ und lag damit im nahezu gleichen Wertebereich. Er konnte daher als Produkt aus der (mikrobiell katalysierten) Oxidation dieser Pyrite betrachtet werden. Die resultierende Differenz $\Delta^{34}\text{S}_{\text{Pyr-S}^\circ}$ hatte einen maximalen Wert von $11,4 \text{ ‰}$ in 5 - 6 cm Sedimenttiefe und ein Minimum von $-0,4 \text{ ‰}$ in 14 – 16 cm. Da nur für die letztgenannten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte eine Kontamination durch rezent gebildeten Pyrit sicher ausgeschlossen werden kann, bestätigten diese Ergebnisse, dass die Oxidation von Pyrit zu elementarem Schwefel nur mit einer geringen Fraktionierung verbunden war.

Geringere $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ -Werte traten in den oberen Zentimetern der Sedimentkerne B (36 ‰ , vgl. Abb. 5-18) und insbesondere C (12 ‰ , vgl. Abb. 5-20) auf, während die höchsten $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ -Werte (max. 54 ‰) für Sedimenttiefen von mehr als 20 cm des Kerns B berechnet wurden (s.o.). In den Sedimenten des RL 111 wurden generell niedrige SRR von maximal $10 \text{ nmol/cm}^3/\text{d}$ gemessen (LENAB Abschlussbericht 1998). Es wurde bereits auf den Zusammenhang zwischen der Höhe der S-Isotopenfraktionierung und der spezifischen Sulfatreduktionsrate hingewiesen (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Habicht und Canfield (1997) sowie Canfield (2001) konnten zeigen, dass niedrige absolute Sulfatreduktionsraten (SRR) in natürlichen Populationen sulfatreduzierender Bakterien häufig mit hohen Fraktionierungsfaktoren zwischen 1,030 und 1,040 korrelieren, und indirekt von Faktoren wie der Temperatur, der Substratverfügbarkeit und/oder dem Sulfatangebot beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Im Rahmen der Untersuchungen des Kohlenstoffkreislaufs des RL 111 wurde deutlich, dass an der Sedimentoberfläche die leicht für Mikroorganismen metabolisierbare limnische Biomasse in geringen Mengen verfügbar war, aber schnell abgebaut wurde (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die Verfügbarkeit einer leichter metabolisierbaren Kohlenstoffquelle an der Probenahmestelle hat möglicherweise zu einer Steigerung der ansonsten niedrigen SRR und damit verbunden zu einer geringeren S-Isotopenfraktionierung geführt. Mit zunehmender Sedimenttiefe war der leicht metabolisierbare Kohlenstoff bereits abgebaut, folglich ging die SRR zurück und das Ausmaß der S-Isotopenfraktionierung nahm zu. Die generell hohen auftretenden S-Isotopenfraktionierungen lassen daher auf eine schlechte Substratverfügbarkeit schließen, die sich in sehr niedrigen SRR äußert (vgl. Abschnitt 2.4.2.2, Canfield 2001).

5.3.4 Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im RL 0622/3

Die Sedimente des RL 0622/3 waren schwarz, feinkörnig und enthielten häufig Pflanzenreste. Die Oberflächensedimente konnten bereits aufgrund des deutlich wahrnehmbaren H_2S -Geruchs als sulfidisch eingestuft werden (Anhang B).

Die sedimentären Schwefelverbindungen im RL 0622/3 bestanden zu über 90 % aus AVS (säurelöslichem Monosulfidschwefel) oder chromreduzierbarem Schwefel (CRS, überwiegend FeS_2 und S°), während sedimentäres Sulfat einen Anteil von höchstens 10 % am Gesamtschwefel besaß (vgl. Abb. 5-22). Generell variierten die AVS-Gehalte zwischen $53,3 \text{ mg S/g}$ Trockensediment und $135,9 \text{ mg/g}$, die CRS Gehalte lagen mit $29,9 \text{ mg/g}$ bis $114,5 \text{ mg/g}$ durchschnittlich etwas niedriger. Das säurelösliche Sulfat besaß mit $0,9 \text{ mg S/g}$ Trockensediment bis maximal $7,3 \text{ mg/g}$ gleichzeitig den geringsten Anteil am sedimentären Schwefel.

Bei genauer Betrachtung der Gehalte und der Isotopenverhältnisse der verschiedenen sedimentären Schwefelspezies in den Sedimenten des RL 0622/3 war deutlich erkennbar, dass die $\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$ -Werte grundsätzlich durch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte geprägt wurden. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte lagen im RL 0622/3 zwischen -17 und -27 ‰, während die $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte durchschnittlich 2-3 ‰ niedriger waren. Die niedrigsten $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte wurden in der Sedimenttiefe von 6-8 cm beobachtet (Abb. 5-22).

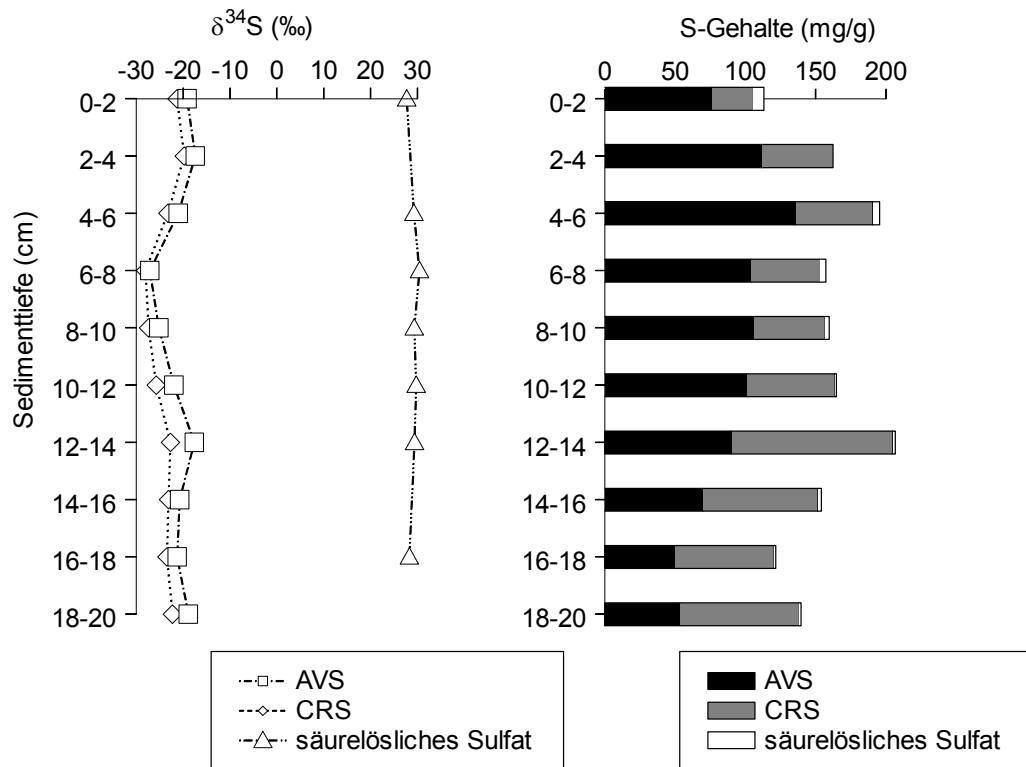


Abb. 5-22: Gehalte und Isotopenzusammensetzungen der sedimentären Schwefelverbindungen aus einem Kern aus dem RL 0622/3.

Für sedimentäres Sulfat konnten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 26,8 ‰ und 29,8 ‰ ermittelt werden, die somit geringfügig über den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule lagen (Abb. 5-22, 5-23, vgl. Abb. 5-13).

Im Tiefenprofil (Abb. 5-22) wird deutlich, dass bis zu einer Sedimenttiefe von 12 cm die AVS-Gehalte deutlich höher als die CRS-Gehalte waren. In tieferen Sedimentschichten aber kehrte sich das Verhältnis um, so dass hier der CRS-Gehalt überwog.

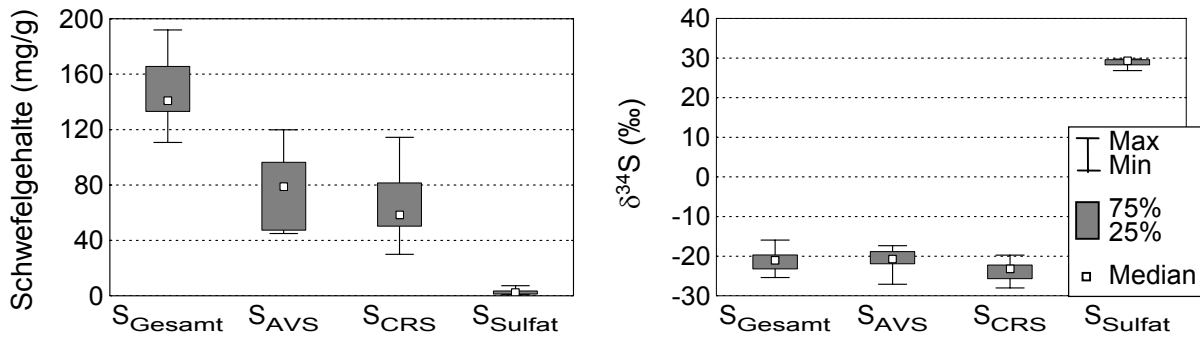


Abb. 5-23: Schwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der aus einem Kern aus dem RL 0622/3 extrahierten anorganischen Schwefelfractionen.

Die Differenzen zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Sulfat und sedimentären Sulfids (AVS = Monosulfide und CRS = S° + Pyrit) im RL 0622/3 lagen mit durchschnittlich 50 ‰ über den in der Literatur beschriebenen Werten maximaler Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Sie waren aber annähernd konstant über die betrachtete Sedimenttiefe von 0 bis 20 cm.

5.3.4.1 Belege für den Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion im RL 0622/3

Die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats (vgl. Abschnitt 5.1) lieferte bereits einen direkten Hinweis auf den Prozess der bakteriellen Sulfatreduktion im Monimolimnion des RL 0622/3, indiziert durch eine Anreicherung von ^{34}S sowie von ^{18}O im gelösten anorganischen Sulfat gegenüber dem Epilimnion.

Die epilimnischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte resultierten aus der Mischung von an ^{34}S und ^{18}O angereichertem Sulfat aus der monimolimnischen bakteriellen Sulfatreduktion und aus gegenüber diesem an ^{34}S und ^{18}O verarmten Sulfat aus der Sulfidoxidation (vgl. Abschnitt 5.3.1.4). Gleichzeitig unterstrichen sie die deutliche Unterteilung der Wassersäule in ein Epi- und Monimolimnion, wobei in beiden Teilen offensichtlich unterschiedliche bio- und geochemische Prozesse stattfanden. Die BSR im Monimolimnion des Sees dominierte dabei aber den Schwefelkreislauf in der Wassersäule des RL 0622/3 (Abschnitt 5.3.1.4).

Aus der linearen Beziehung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ($R^2 = 0,68$) des gelösten anorganischen Sulfats war ein relativ kleines Verhältnis der Anreicherungsfaktoren $\epsilon^{34}\text{S}$ und $\epsilon^{18}\text{O}$ von 1,67 ableitbar (Abb. 5-24, vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

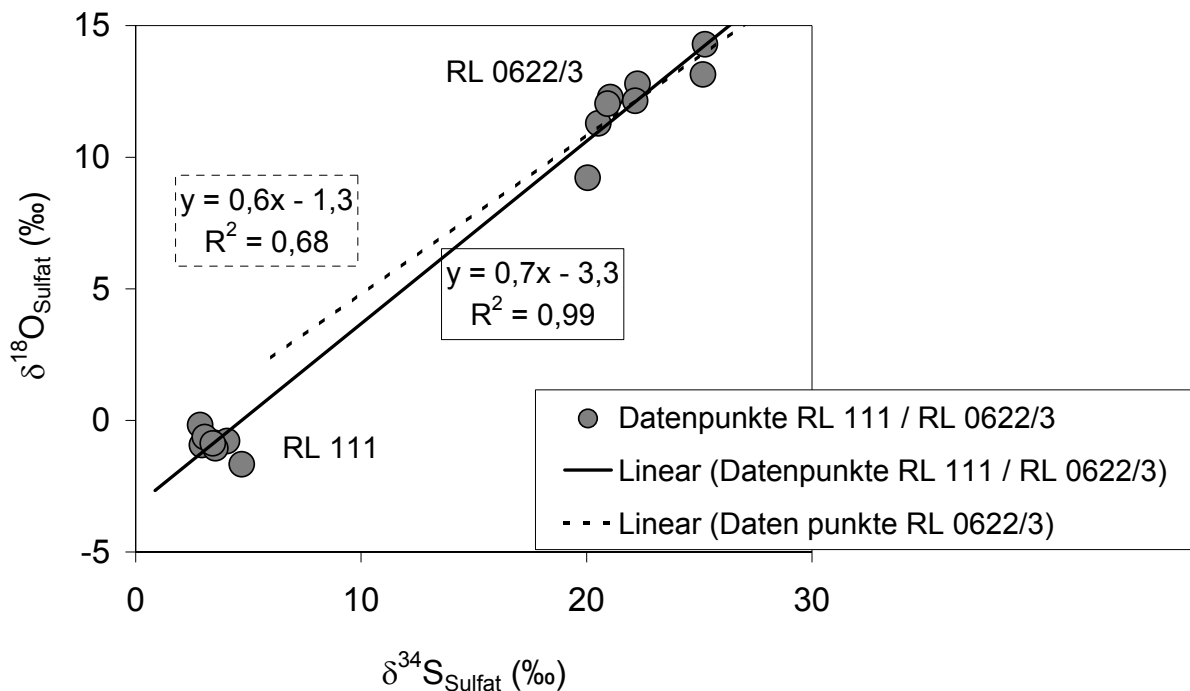


Abb. 5-24: Beziehung zwischen der Sauerstoff- und Schwefelisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule beider Seen (RL 111: November 1996, RL 0622/3: Mai 1996).

Die Gleichung der Korrelationsgeraden durch die Datenpunkte des RL 0622/3 ähnelte stark derjenigen durch die Datenpunkte beider Seen (Abb. 5-24). Dieses Ergebnis deutete darauf hin, dass die in der Wassersäule des RL 111 gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte den initialen Werten für die Wassersäule des Waldsees in etwa entsprachen. Die Tatsache, dass im Untergrund beider Seen dieselben tertiären Gesteine anstehen, unterstützt die Vermutung, dass das Ausgangssulfat für beide Seen identisch war.

Der H_2S -Geruch sowie die schwarze Farbe der Sedimente (vgl. Abschnitt 5.3.4) ergaben bereits Hinweise auf den Prozess der bakteriellen Sulfatreduktion. Offenkundig wird die Bedeutung dieses Prozesses bei der Betrachtung der Ergebnisse aus der Analyse der sedimentären Schwefelverbindungen. Der hohe Anteil von mehr als 90 % der reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen (AVS und CRS) am Gesamtschwefel bestätigten, dass in deutlich höherem Ausmaß, als im RL 111, Sulfat zu Sulfid reduziert wurde und mit reduziertem Eisen in Form von Mono-, Disulfiden und elementarem Schwefel sedimentär fixiert werden konnte. Schimmele (1998) fand Hinweise auf die (mikrobielle) Reduktion von Fe^{3+} in den Sedimenten mit anschließender Diffusion in das anaerobe Monimolimnion des Sees, wo das reduzierte Eisen als „reaktives Eisen“ für die Sulfidfällung zur Verfügung steht. Die Abwesenheit von Sauerstoff im Monimolimnion des Sees verhinderte die intensive Rückoxidation reduzierter Schwefelverbindungen durch molekularen Sauerstoff zu gelöstem anorganischen Sulfat, so dass große Mengen an Mono- und Disulfid sedimentär festgelegt werden konnten.

Mit zunehmender Tiefe wurde eine Umkehr der Anteile des AVS und CRS am sedimentären Gesamtschwefel festgestellt. Während im oberen Teil des Kerns AVS die größere Fraktion darstellte, wurde diese im unteren Teil des Kerns vom CRS gebildet. Offensichtlich kam es mit zunehmender Tiefe zu einer fortschreitenden Umwandlung von AVS in CRS. Die Differenz zwischen den $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werten blieb jedoch über die gesamte Kerntiefe konstant, so dass auch von einem konstanten, geringen Isotopeneffekt von 2-3 ‰ ausgegangen werden kann, der bei der Umwandlung von AVS in CRS auftrat.

Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des monimolimnischen gelösten anorganischen (vgl. Abb. 5-13, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} = 25,3$ ‰) und sedimentären Sulfats (vgl. Abb. 5-23, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} = 29,2 \pm 0,9$ ‰) ließen den Schluss zu, dass sedimentäres Sulfat bevorzugt reduziert wurde, da es die höheren $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte aufwies. Da die festgestellten Unterschiede zwischen den Pools dennoch relativ gering waren, existierte offensichtlich ein ständiger Austausch zwischen Sediment und Wassersäule, so dass mit der Zeit keine höheren Differenzen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats im Monimolimnion und Sediment auftraten.

Über die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule und des sedimentären Sulfats konnten die Sulfatumsatzraten abgeschätzt werden, vorausgesetzt, nennenswerte Rückoxidationen der gebildeten Sulfide bis zum Sulfat traten nicht auf. Ausgehend von initialen Bedingungen bezüglich Sulfatkonzentrationen die denen am RL 111 entsprachen (etwa 1400 mg/l Sulfat), wurden in der Wassersäule des RL 0622/3 (300 – 370 mg/l Sulfat) seit seiner Entstehung annähernd 70 % (d.h. $f_{\text{Restsulfat}} = 0,30$) des anorganischen Sulfats reduziert. Bei der Berechnung wurden mögliche Sulfateinträge in den See durch Grundwasserzustrom ins Hypolimnion nicht berücksichtigt, da zu wenig über die hydrologische Situation am RL 0622/3 bekannt war. Bei einem initialen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gelösten anorganischen Sulfats von 4 ‰ (vgl. Abschnitt 5.3.4.1, Abb. 5-24) und einem aktuellen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des sedimentären und gelösten anorganischen Sulfats von durchschnittlich 28 ‰ konnte mit der Rayleigh-Gleichung (vgl. Abschnitt 1.2, Gl. 10) mit $f = 0,3$ ein Fraktionierungsfaktor $\alpha \approx 1,020$ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt am unteren Ende des von Habicht & Canfield (1997) sowie (Canfield 2001) der BSR natürlicher Populationen zugeordneten Wertebereichs und könnte gleichzeitig ein Hinweis auf hohe Sulfatreduktionsraten sein (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Aus dieser Berechnung resultieren gleichzeitig $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für die gebildeten sedimentären Sulfide, die im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen Werten weniger stark an ^{34}S angereichert sein müssten. Direkte Messungen der Differenz $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-H}_2\text{S}}$ wurden nicht durchgeführt. So kann in diesem Zusammenhang nur vermutet werden, dass neben der Reduktion von Sulfat zu H_2S und anschließender Festlegung als Mono- und Disulfid weitere Prozesse vorkommen, die die Nettofraktionierung zwischen Sulfat und sedimentärem Sulfid erhöhen. In Frage kommt hier der Prozess der partiellen Reoxidation gebildeter Sulfide zu elementarem Schwefel oder Sulfid mit anschließender Disproportionierung der Produkte (vgl. Abschnitt 2.4.2.3).

5.3.5 Sedimentäre organische Schwefelverbindungen beider Seen

RL 111

Im RL 111 wurde nur im Kern B die Fraktion des kohlenstoffgebundenen Schwefels mit Gehalten zwischen 0,21 mg/g und 1,05 mg/g extrahiert (Abb. 5-25). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$

Werte variierten zwischen $-8,8$ und $8,5$ ‰ (Abb. 5-25). Hohe $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte zwischen $7,1$ und $8,5$ ‰ bei relativ hohen Gehalten des kohlenstoffgebundenen Schwefels wurden insbesondere in den untersten Schichten des Sedimentkerns festgestellt.

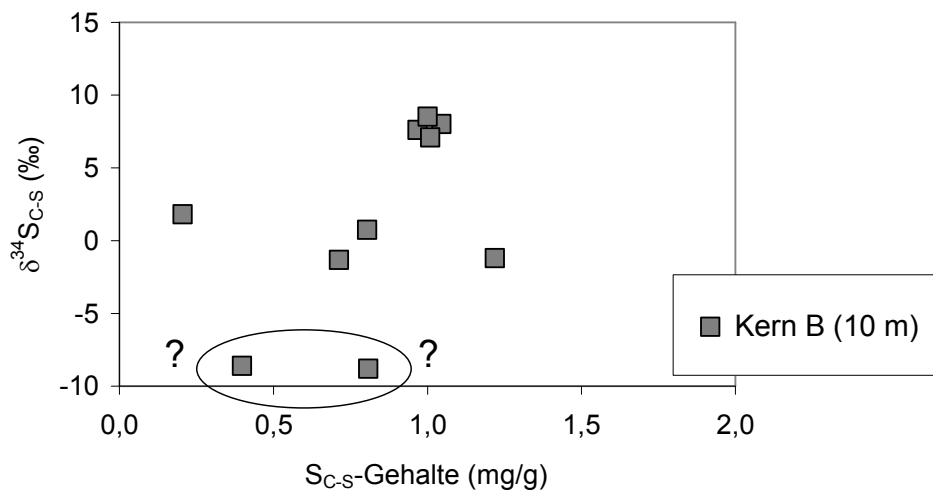


Abb. 5-25: Gegenüberstellung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte und der Gehalte organischen Schwefels in den Sedimenten des Kern B. Für die mit „?“ gekennzeichneten Werte konnte eine Verfälschung der gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte durch isotopisch „leichte“ Sulfide nicht ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.3.2.1).

RL 0622/3

In den Sedimenten des RL 0622/3 wurden ebenfalls Analysen des kohlenstoffgebundenen Schwefels durchgeführt. Die hier ermittelten Gehalte waren mit durchschnittlich $5,57 \pm 2,49$ mg/g deutlich höher als im RL 111. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte variierten zwischen $-2,8$ und $5,5$ ‰.

5.3.5.1 Herkunft der organischen Schwefelverbindungen

RL 111

Auf die Problematik der Präparation des organischen Schwefels durch Rückstände anorganischer Komponenten wurde bereits hingewiesen (vgl. Abschnitt 3.3.2.3). Obwohl für die Datenpunkte des Kern B aus dem RL 111 keine Korrelation zwischen hohen Pyritgehalten mit negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten und niedrigen $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten festgestellt wurde, kann für die in Abbildung 5-25 umkreisten Datenpunkte eine Verfälschung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte durch nicht vollständig entfernten Pyrit nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Zwischen den Isotopensignaturen der Proben außerhalb des umkreisten Bereichs und den in den Sedimenten an dieser Stelle beobachteten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werten bestand kein deutlicher Zusammenhang. In die Interpretation der Genese des organischen Schwefelpools in den Sedimenten des RL 111 flossen aus diesem Grund nur die Daten ein, die in Abbildung 5-25 außerhalb des gekennzeichneten Bereichs lagen. Aus diesen Überlegungen resultierte eine Spannweite für die $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte in den Sedimenten des RL 111 zwischen $-1,3$ und $8,5$ ‰, die sich in zwei Wertebereiche unterteilen ließ, der eine mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten von $0,0 \pm 1,5$ ‰

(n = 4, Abb. 5-25) und der andere mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten von $7,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$ (n = 4, Abb. 5-25). Für das Niederschlagsulfat (vgl. Abschnitt 5.1.1.2) wurden $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $4,9 \pm 0,9 \text{ ‰}$ ermittelt. Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion tritt ein Isotopeneffekt von maximal 4 ‰ (vgl. Abschnitt 2.4.2.1). Für kohlenstoffgebundenen Schwefel aus der Sulfat-Assimilation terrestrischer Pflanzen resultierte bei einem Ausgangs- $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 4,9 ‰ ein $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Wert um 1 ‰. Dies deutet darauf hin, dass der organische Schwefel in den Seesedimenten mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten von $0,0 \pm 1,5 \text{ ‰}$ (vgl. Abb. 5-25) aus dem terrestrischen Bereich eingetragen wurde. Bei den deutlich höheren $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten, die überwiegend in tieferen Sedimentschichten vorkamen, könnte es sich um Relikte tertiärer organischer Substanz aus der Kohle handeln. Pyrit und elementarer Schwefel der verschiedenen Schwefelfractionen in dem aus GW-Messstellen gewonnenen Sedimentmaterial wiesen ähnliche $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf (vgl. Abschnitt 5.3.1.1).

RL 0622/3

Im RL 0622/3 waren die Gehalte an kohlenstoffgebundenen Schwefel deutlich höher als im RL 111. Die ebenfalls höhere Biomasseproduktion im RL 0622/3 kann ein Hinweis darauf sein, dass vermehrt auch organische Schwefelverbindungen im Verlauf der assimilatorischen Sulfatreduktion gebildet wurden. Die biologisch aktivste Zone im RL 0622/3 war der Grenzbereich zwischen Monimo- und Epilimnion. Für Schwefel, der hier im Verlauf assimilatorischer Prozesse seeintern rezent eingebaut wurde, stand gelöstes anorganisches Sulfat mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zwischen 20,5 und 22,3 ‰ zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der bei der assimilatorischen Sulfatreduktion auftretenden Isotopenfraktionierung sollten auf diese Weise gebildete Schwefelspezies $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten von nicht weniger als 16 ‰ aufweisen. Die gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte variierten zwischen $-2,8$ und $5,5 \text{ ‰}$ und lagen damit weit außerhalb der postulierten Wertespanne. Der organische, kohlenstoffgebundene Schwefel im RL 0622/3 wurde demnach nicht rezent seeintern gebildet.

Im Verhältnis zu den reduzierten anorganischen Schwefelspezies war der Gehalt an organischem Schwefel jedoch relativ gering. Aus diesem Grund musste auch hier bei der Interpretation der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte berücksichtigt werden, dass der als $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Wert angenommene Wert tatsächlich ein durch anorganische Schwefelspezies kontaminiertes Mischsignal darstellte.

Obwohl die Spannweite der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte im RL 0622/3 größer war als im RL 111, lagen die Werte im Bereich derer des Niederschlagsulfats (vgl. Abschnitt 5.3.1.2) und es wurde auch hier der Eintrag von organischem Schwefel aus dem terrestrischen Bereich als Hauptquelle des kohlenstoffgebundenen Schwefels vermutet.

Für die Schwefelkreisläufe der beiden Seen lässt sich somit zusammenfassen (Abb. 5-26, 5-27):

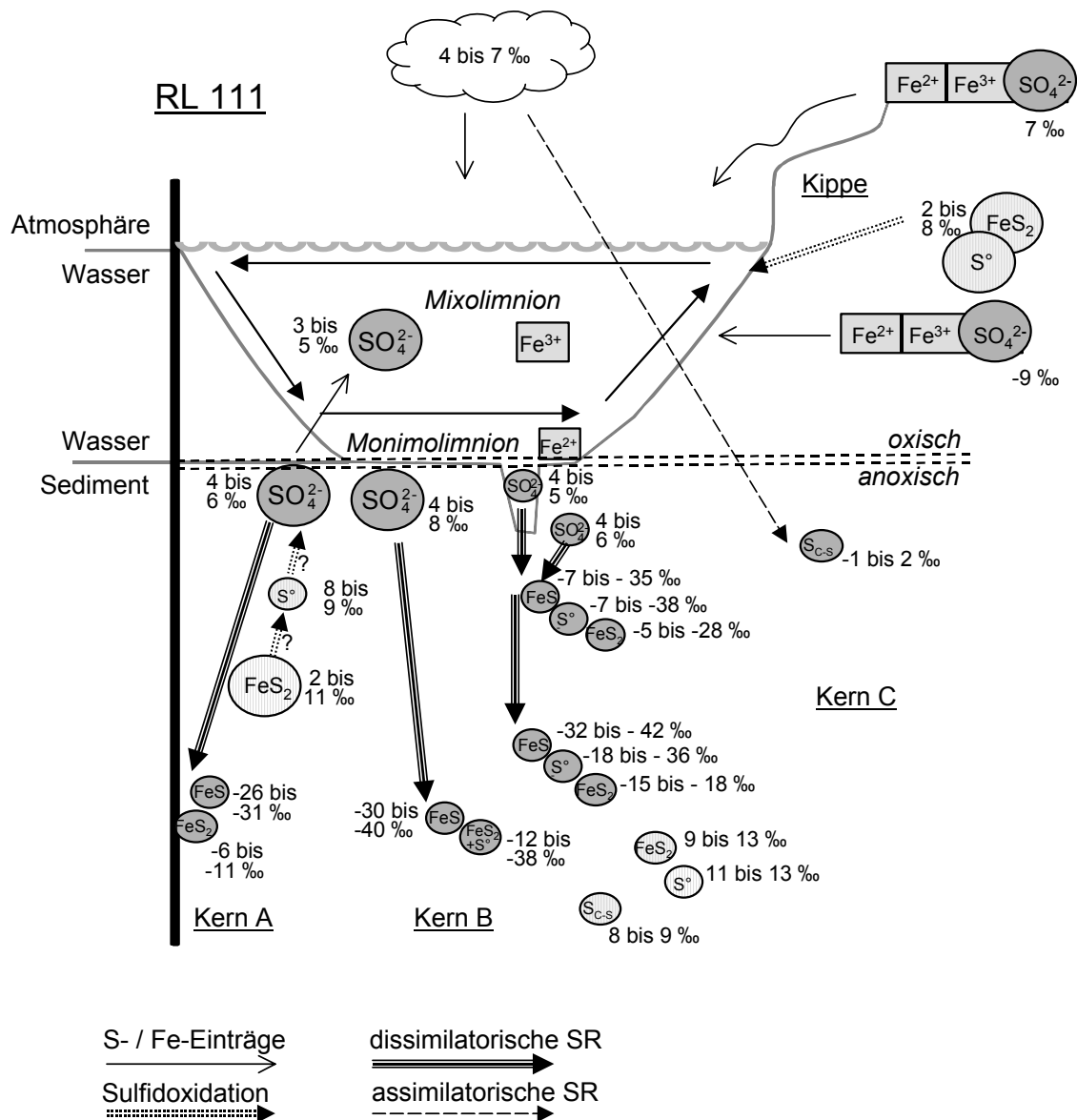


Abb. 5-26: Zusammenfassende Betrachtung des Schwefelkreislaufs im RL 111. Dargestellt sind die untersuchten gelösten und sedimentären Schwefelverbindungen, sowie deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Die wichtigsten Prozesse sind mit unterschiedlichen Pfeilsignaturen gekennzeichnet (SR = Sulfatreduktion).

Offensichtlich ist das rezente Auftreten der bakteriellen Sulfatreduktion in den Sedimenten des RL 111 **lokal begrenzt** auf die tiefste Stelle im See. Im Kern A trat BSR auch in tiefen Sedimentschichten auf, jedoch nur mit schwacher Intensität. Eine Alkalitätssteigerung durch BSR hat folglich keine Auswirkungen auf den Wasserkörper. Als Grund für die geringe Intensität der bakteriellen Sulfatreduktion ist die **limitierte Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs** anzunehmen. Zwar ist organischer Kohlenstoff in den Sedimenten vorhanden, jedoch handelt es sich dabei überwiegend um Braunkohle, die generell schlecht von Mikroorganismen metabolisierbar ist. Leicht metabolisierbare Kohlenstoffquellen, wie beispielsweise seeintern gebildete Biomasse, standen aufgrund niedriger Primärproduktionsraten im Seewasser nur in äußerst geringen Mengen zur Verfügung.

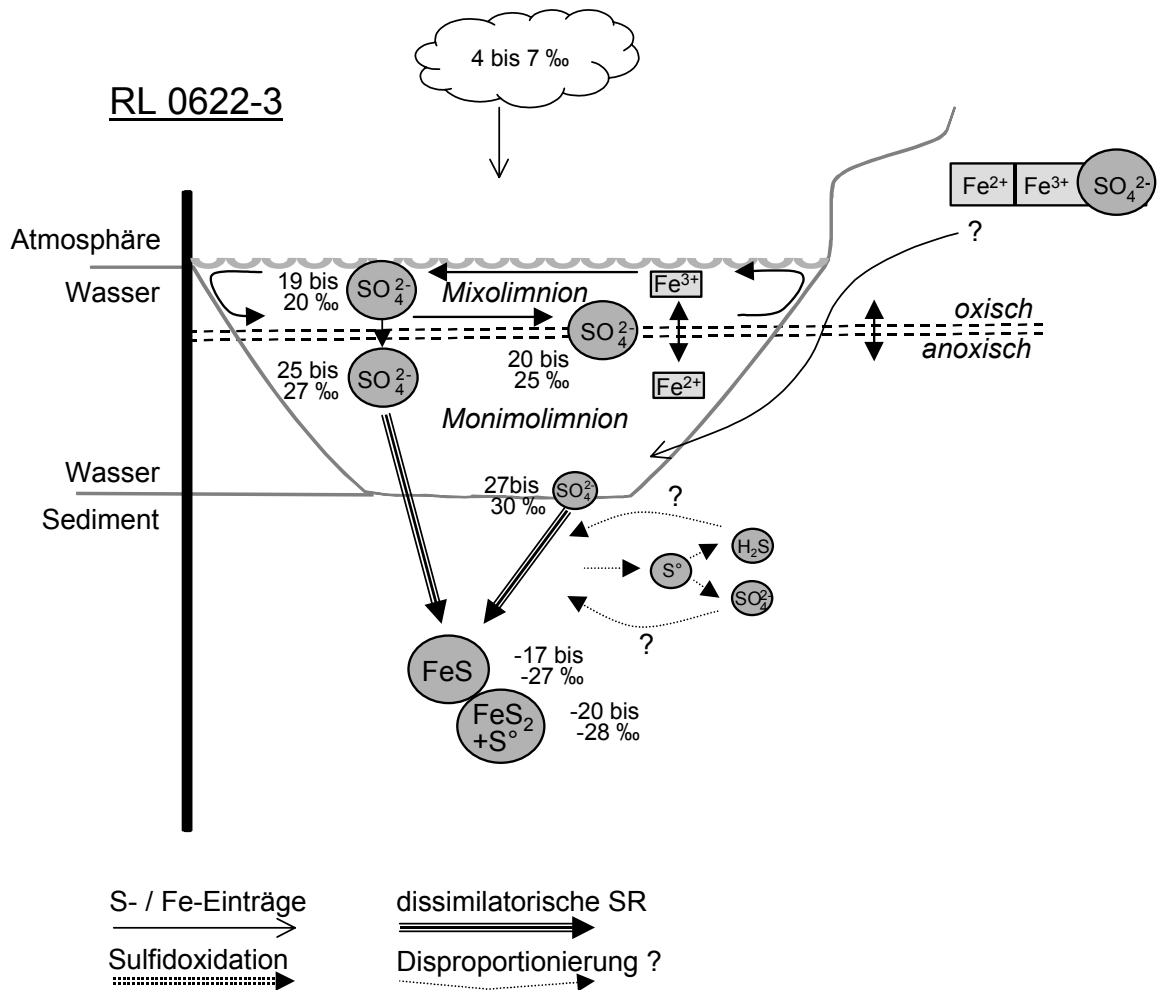


Abb. 5-27: Zusammenfassende Betrachtung des Schwefelkreislaufs im RL 0622/3. Dargestellt sind die untersuchten gelösten und sedimentären Schwefelverbindungen, sowie deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Die wichtigsten Prozesse sind mit unterschiedlichen Pfeilsignaturen gekennzeichnet (SR = Sulfat-reduktion).

Die durch mikrobielle Eisen- und Sulfatreduktion freigesetzte **Alkalinität** erklärt die annähernd **neutralen pH-Werte** unterhalb der Sprungschicht im RL 0622/3. Bemerkenswert ist, dass im RL 0622/3 im Gegensatz zum RL 111 die Alkalinitätssteigerung nicht auf die Sedimente begrenzt ist, sondern zur **Neutralisierung** des gesamten Monimolimnions geführt hat. Sulfatreduktion muss in den Sedimenten, genauer gesagt an der Wasser / Sediment-Grenzschicht des RL 0622-3, eine weitaus bedeutendere Rolle spielen. Dabei wird die enorme **Neutralisationskapazität** dieser natürlichen Reduktionsprozesse deutlich, sofern es gelingt die Produkte in Form reduzierter Eisen-Schwefelverbindungen sedimentär zu fixieren.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Freiwasseruntersuchungen

Die Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenzusammensetzungen beider Seen zeigten deutliche Unterschiede. Das Monimolimnion des RL 0622/3 wies eine seit längerer Zeit stabile Schichtung auf, was sich in der Isotopenzusammensetzung des Wassers

nahe der MWL widerspiegelt. Nur oberflächennah war der See der Verdunstung ausgesetzt.

Die Wassersäule des RL 111 war dagegen bis zu einer Wassertiefe von 7 m stark durch Verdunstungsprozesse beeinflusst. Die unterhalb dieser Wassertiefe beobachteten $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte ließen darauf schließen, dass die tiefste Stelle des Sees seit einiger Zeit nicht von den Zirkulationen in der Wassersäule beeinflusst wurde und sich lokal ein Monimolimnion ausgebildet hat.

Während das RL 111 einen erheblichen Grundwasserzstrom zum Ausgleich der negativen klimatischen Wasserbilanz haben muss, ist die Bilanz des RL 0622/3 aufgrund geringerer Verdunstung vermutlich ausgeglichen. Die Frage, ob und in welchem Maße dem See dennoch Grundwasser zuströmt, lässt sich bisher nicht eindeutig klären.

Auch die Untersuchungen zum Kohlenstoffkreislauf beider Seen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Aus der Oxidation der verfügbaren Kohlenstoffquellen resultierte CO_2 , dessen Isotopenzusammensetzung in beiden Seen nur geringfügig von derjenigen der umgesetzten Quelle abwich. Die Beobachtung, dass im RL 111 die Isotopenzusammensetzung des TIC nur in der Wassersäule direkt über dem Sediment überhaupt Hinweise auf den Umsatz organischer Substanz als dominierende CO_2 -Quelle lieferte, ließ den Schluss zu, dass organischer Kohlenstoff im RL 111 nur in deutlich geringerem Maße umgesetzt wurde als im RL 0622/3. Trotz ähnlicher Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Sedimenten, war der organische Kohlenstoff im RL 111 offensichtlich schlechter mikrobiell verfügbar. Die gemessenen C:N-Verhältnisse lieferten die Bestätigung, dass in den Sedimenten des RL 111 fast ausschließlich tertiäre Braunkohle als organische Kohlenstoffquelle zur Verfügung stand, die im Allgemeinen refraktär, d.h. für Mikroorganismen nur schwer zugänglich ist. Aufgrund von C:N-Analysen des sedimentären organischen Kohlenstoffs konnte im RL 0622/3 dagegen limnische, seeintern produzierte, und damit für Mikroorganismen gut metabolisierbare organische Substanz als Hauptbestandteil des sedimentären Kohlenstoffs identifiziert werden. Der Grund hierfür lag in der hohen Biomasseproduktion, die insbesondere an der Chemokline stattfindet.

Trotz hoher C_{org} -Gehalte in den Sedimenten liefen mikrobiell gesteuerte Prozesse im RL 111 offensichtlich nur in sehr geringem Umfang ab. Die Oxidation von organischer Substanz als dominierende CO_2 -Quelle wurde im RL 111 lediglich an der tiefsten Stelle nachgewiesen. Hier spiegelt sich die etwas erhöhte Biomasseproduktion im Hypolimnion des Sees > 7m Wassertiefe wider. Die gleichzeitig in der Wassersäule gemessenen erhöhten TIC-Konzentrationen mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten -25‰ deuteten auf den geringfügigen Umsatz sedimentären, leicht metabolisierbaren organischen Kohlenstoffs zu DIC hin. Bei der umgesetzten organischen Substanz handelte es sich lediglich um geringe Mengen an Phytoplankton aus der seeinternen Primärproduktion, das an der Sedimentoberfläche sehr schnell umgesetzt wurde und in tieferen Sedimentschichten als Kohlenstoffquelle nicht mehr verfügbar ist. Die beobachtete Stagnation der Wassersäule an der tiefsten Stelle des Sees schien hier die mikrobiellen Prozesse an zu unterstützen. Die Verfügbarkeit von metabolisierbarem organischem Kohlenstoff stellte somit im überwiegenden Teil des Sees vermutlich den limitierenden Faktor für viele mikrobiell katalysierte Prozesse, wie beispielsweise die BSR, und damit für eine seeinterne Neutralisation des Gewässers dar.

Anhand der Isotopenanalysen an den unterschiedlichen Schwefelspezies in den Sedimenten und am gelösten anorganischen Sulfat wurde BSR in den Sedimenten beider Seen nachgewiesen, wobei jedoch die Intensität und Effektivität in beiden Seen deutlich unterschiedlich war.

Es konnte gezeigt werden, dass im RL 0622/3 ein erheblicher Teil des sedimentären Sulfats und des Seewassersulfats zu Sulfid reduziert wurde, wobei die metabolisierbare organische Substanz als Elektronendonator fungierte. Gleichzeitige Reduktion von Eisen ermöglichte die sedimentäre Festlegung des gebildeten H₂S als Mono- oder Disulfid. Von der Wasser / Sediment-Grenzschicht bis in eine Sedimenttiefe von 20 cm waren reduzierte Eisensulfidminerale als Produkte aus der aktuellen Sulfat- und Eisenreduktion, die Hauptbestandteile des sedimentären Gesamtschwefels. Im RL 111 war dagegen die BSR und rezente Bildung von Eisensulfiden räumlich auf die tiefste Stelle im See bzw. auf tiefere Sedimentschichten, die wenig Einfluss auf die Prozesse in der Wassersäule haben, begrenzt. Außerdem erreichte sie nicht die Intensität wie im RL 0622/3.

Im RL 0622/3 führten die Prozesse der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfat- und Eisenreduktion, und die im Verlauf dieser Prozesse freigesetzte Alkalinität zu einer effektiven Neutralisierung des Wassers im Monimolimnion. Die Voraussetzung hierfür, eine stabil geschichtete anoxische Tiefenzone, war im Monimolimnion des RL 0622/3 gegeben, so dass das gebildete Sulfid im Sediment langfristig festgelegt werden konnte und der Alkalinitätsgewinn dauerhaft war.

Die Gehalte an organisch gebundenem Schwefel waren in den Sedimenten beider Seen relativ zur Menge der anorganischen Schwefelverbindungen unbedeutend. Der organische Schwefel trug somit nicht zur Alkalinitätssteigerung als Folge der Reduktion von Sulfat aus der Wassersäule und langfristiger Bindung in den Sedimenten in den untersuchten sauren Bergbaurestseen bei.

6 Laborversuche - Flaschenversuche

6.1 Versuchsaufbau der drei Versuchsserien

Die Ergebnisse der Freiwasseruntersuchungen haben gezeigt, dass im RL 0622/3 der Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion und die im Verlauf dieses Prozesses freigesetzte Alkalinität zu einer effektiven Neutralisierung saurer Bergbaurestseen genutzt werden kann, sofern das freigesetzte H₂S als Sulfid im Sediment langfristig festgelegt wird. Die Verfügbarkeit von metabolisierbarem organischen Kohlenstoff stellt offensichtlich den limitierenden Faktor für die bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion im RL 111 dar. In Flaschenversuchen sollte untersucht werden, inwieweit die BSR durch die Zugabe von organischem Kohlenstoff in Form verschiedener Zuschlagstoffe stimuliert werden kann.

Isotopengeochemische Untersuchungen an Wasser-, Substrat- und Sedimentproben aus 4-wöchigen Flaschenversuchen dienen dazu, Aussagen über die Art und Intensität der ablaufenden Schwefelumsetzungsprozesse, bzw. über die Eignung der eingesetzten Substrate zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion zu ermöglichen. Ergänzend zu diesen Voruntersuchungen wurden Flaschenversuche

mit einer Laufzeit von zwei bzw. drei Monaten unter Verwendung verschiedener industrieller Zuschlagstoffe und unterschiedlicher Sedimenttypen aus dem RL 111 durchgeführt. Wasser- und Sedimentproben wurden nach Abschluss der zwei- bzw. dreimonatigen Flaschenversuche isotopengeochemisch analysiert.

Tab. 6-1: Zusammenfassung der wichtigsten Merkmale (Laufzeit, eingesetzter Sedimenttyp, eingesetzte Substrate mit den in den Abbildungen verwendeten Kürzeln, sowie Angaben zur Strohzugabe, Autoklavierung und Gesamtanzahl der Versuchsflaschen) der drei verschiedenen Flaschenversuche.

	Flaschenversuch 1	Flaschenversuch 2	Flaschenversuch 3
Laufzeit <ul style="list-style-type: none"> • Standardflaschen • Kontrollflaschen • Versuchsflaschen 	5 Tage 4 Wochen 4 Wochen	s. FV 1 s. FV 1 12 Wochen	5 Tage 8 Wochen 8 Wochen
Sediment	dunkel	dunkel	hell + dunkel
Substrate (in den Abbildungen verwendete Kürzel)	Succinat, Pyruvat, Acetat, Laktat, Ethanol + Standardflaschen + Kontrollflaschen (Ktr)	Molke (W), Melasse, Granulat, Carbokalk	Ethanol + Carbokalk + Standardflaschen + Kontrollflaschen (Ktr)
Strohzugabe (in den Abbildungen verwendetes Kürzel)	alle Flaschen mit Stroh	alle Flaschen mit Stroh	Flaschen mit (+Str) und ohne Stroh
Autoklavierte Parallelversuche	von jeder Flasche incl. Standard und Kontrolle	von jeder Flasche incl. Standard und Kontrolle	-
Anzahl der Flaschen	16	8	14

Der Konzeption und Durchführung sowie die Berechnung der eingesetzten Substratkonzentrationen der drei Versuchsserien wurde bereits in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.4 ausführlich erläutert. In Tabelle 6-1 wurden daher die wichtigsten Merkmale der drei Serien der Flaschenversuche nur noch einmal kurz zusammengefasst.

Die Darstellung der Ergebnisse und Diskussion wird für die ersten beiden Versuchsserien gemeinsam durchgeführt, da es in diesen Versuchen ausschließlich darum ging, geeignete Substrate zur Stimulierung der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion zu testen. Für die benutzten dunklen Sedimente aus 10 m Wassertiefe des RL 111 wurde BSR in den Freiwasseruntersuchungen nachgewiesen (vgl. Abschnitt 5.3.3.1). Die dritte Versuchsserie, in der helles Sediment aus 7 m Wassertiefe verwendet wurde, welches als repräsentativer für die Sedimente des RL 111 anzusehen ist, wird separat betrachtet.

6.2 Physikalische Parameter in der Wasserphase

Eh- und pH-Werte

Flaschenversuch 1 und 2

Für das bei den Flaschenversuchen 1 und 2 eingesetzte Seewasser wurden im Wasser der Standardflaschen pH-Werte von 2,8 und Eh-Werte zwischen 550 mV (nicht-autoklavierte Versuche) und 700 mV (autoklavierte Versuche) bestimmt (Abb. 6-1).

Nach Versuchsende lagen die pH Werte in den Wässern der nicht-autoklavierten Flaschen unabhängig vom Substrat > 4 und die Redoxpotentiale (Eh-Werte) nahe 0 mV (Abb. 6-1a, b). Ein negatives Redoxpotential wies nur das Wasser der Versuche mit Laktat, Pyruvat, Glucose sowie mit Carbokalk auf. Es muss beachtet werden, dass allein durch Zugabe der Substrate Carbokalk und Granulat selbst in den autoklavierten Kontrollversuchen der pH-Wert auf > 6 anstieg.

Flaschenversuch 3

Im Wasser der Standardversuche des 3. Flaschenversuchs lagen die pH-Werte zwischen 2,5 (helles Sediment) und 2,9 (dunkles Sediment). Die Eh-Werte wurden mit 650 mV (dunkles Sediment) und 690 mV (helles Sediment) bestimmt (Abb. 6-1).

Im 8-wöchigen Versuch (Abb. 6-1c) erreichten alle Experimente mit Stroh, unabhängig vom eingesetzten Sedimenttyp, Eh-Werte zwischen 100 und -200 mV bei gleichzeitig erhöhten pH-Werten > 4 . Der Versuch mit hellem Sediment und Ethanol zeigte kaum Veränderungen der Eh- und pH-Werte im Vergleich zu den Kontrollen und Standardflaschen. Die übrigen Versuchsansätze ohne Stroh waren hingegen durch einen deutlichen Rückgang der Eh-Werte auf durchschnittlich 200 mV sowie pH-Wert-Zunahmen gekennzeichnet.

Bei den Carbokalkversuchen muss auch hier die generelle pH-Wert-Erhöhung durch die Karbonatlösung aus dem Carbokalk berücksichtigt werden.

6.2.1 Hinweise auf mikrobiell katalysierte Redoxprozesse anhand der gemessenen pH- und Eh-Werte

Die pH-Werte und Redoxpotentiale im Wasserkörper der Flaschen gaben erste Hinweise auf möglicherweise stattfindende reduktive, mikrobiell katalysierte Prozesse. Generell deuteten niedrige Redoxpotentiale um 0 mV oder geringer auf die Eisen- und Sulfatreduktion als dominierende Prozesse hin (vgl. Abb. 2-4, Abschnitt 2.4.1). Sofern durch den Prozess der bakteriellen Sulfatreduktion Sulfat zu Sulfid reduziert und anschließend mit reduziertem Eisen sedimentär als Eisensulfidmineral festgelegt wird, resultiert hieraus ein Alkalinitätsgewinn. Infolgedessen kommt es zu einer Erhöhung der pH-Werte, zunächst in den Sedimenten, anschließend auch in der Wassersäule (vgl. Abschnitt 2.4.1.1).

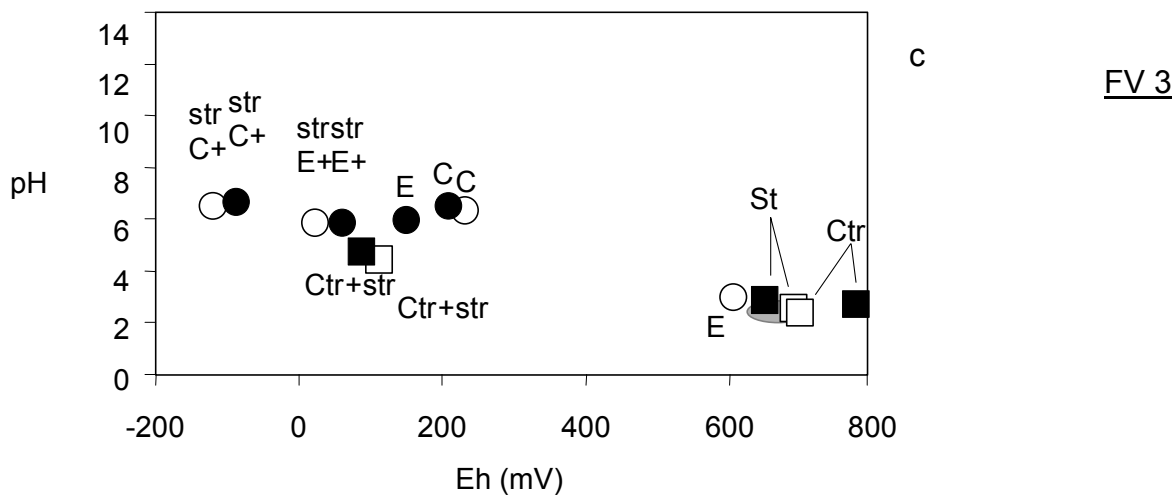
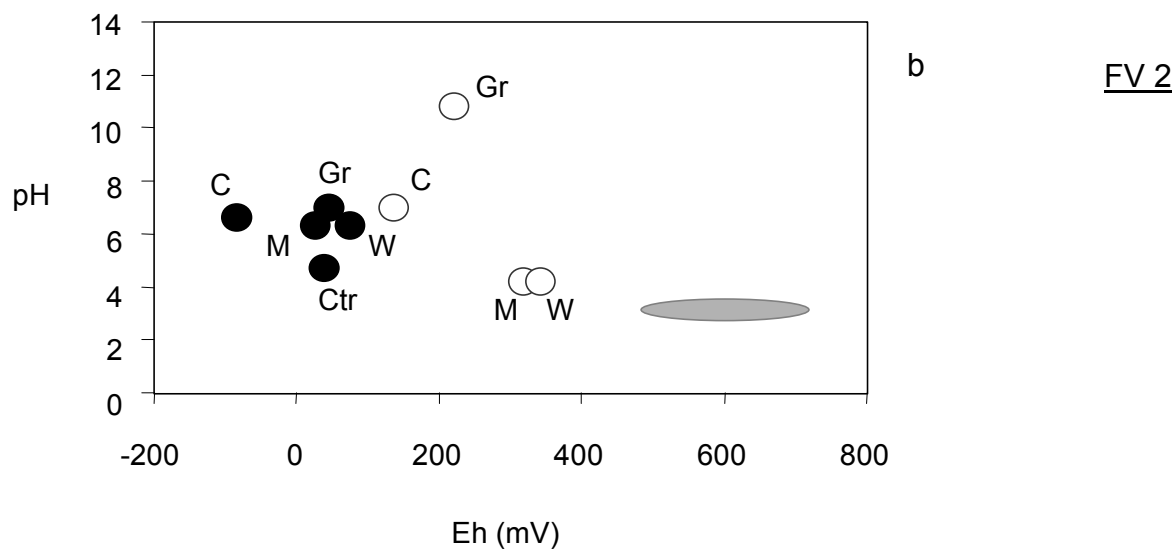
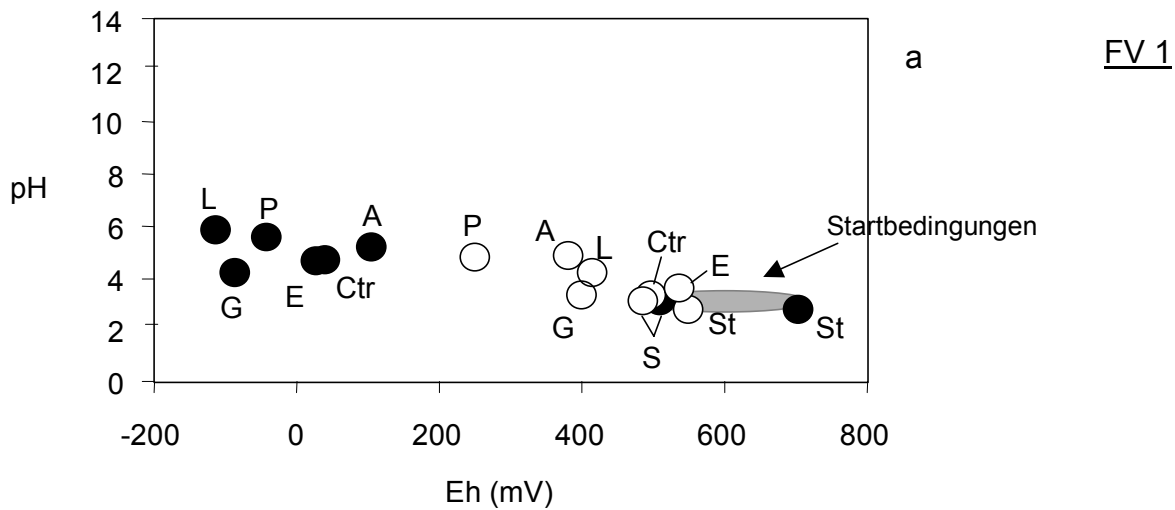


Abb. 6-1: Redoxpotentiale und pH-Werte in den Wässern nach Abschluss aller Flaschenversuche. Die gefüllten Punkte „●“ stellen in a (Flaschenversuch 1) und b (Flaschenversuch 2) die nicht-autoklavierten Versuchsvarianten dar. Autoklavierte Versuche sind mit „○“ gekennzeichnet. In Abbildung c (Flaschenversuch 3) stehen die Symbole stellvertretend für den dunklen „●“ und hellen „○“ Sedimenttyp. Die aus den Standardversuchen ermittelten Startbedingungen für die einzelnen Flaschenversuche sind als graue Ellipsen eingezeichnet. Die Kürzel der verschiedenen Versuche entsprechen denen in Tab. 6-1.

Die Kombination von im Vergleich zum Ausgangswasser niedrigen Eh- und erhöhten pH-Werten konnte somit bereits als erster Hinweis auf stattfindende mikrobiell katalysierte Redoxprozesse wie die bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion in den Flaschen mit Zugabe von Laktat, Pyruvat, Glucose, Ethanol und nur Stroh (1 Flaschenversuch), allen Versuchsflaschen des 2. Flaschenversuchs sowie allen Versuchen mit Strohzugabe des 3. Flaschenversuchs betrachtet werden (Abb. 6-1).

6.3 Der Kohlenstoffkreislauf

6.3.1 Anorganischer Kohlenstoff (TIC) in der Wassersäule

Die Auswahl der verschiedenen Substrate erfolgte unter dem Aspekt, für sulfat-reduzierende Bakterien möglichst leicht metabolisierbare organische Substanz zur Verfügung zu stellen. Da die Flaschenversuche geschlossenen Systeme mit einem vernachlässigbar geringen Anteil von atmosphärischem CO₂ sind, entfällt hier bereits eine mögliche TIC-Quelle. Auch Photosynthese kann in den Flaschenversuchen nicht stattfinden, da alle Flaschen über die gesamte Versuchslaufzeit dunkel gelagert wurden. Die meisten der eingesetzten Substanzen waren karbonatfrei, so dass mit Ausnahme des Carbokalks auch die Karbonatlösung als TIC-Quelle ausscheidet. Folglich ist Oxidation von organischem Kohlenstoff die potentiell bedeutendste TIC-Quelle für die meisten durchgeführten Versuche.

Anhand der Bestimmung der Isotopenwerte des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs einerseits und des organischen Kohlenstoffs im eingesetzten Substrat andererseits kann in den Flaschenversuchen der Umsatz dieser Substrate verfolgt werden. Dies gelingt insbesondere dann, wenn die Zuschlagstoffe eine vom natürlichen organischen Material abweichende Isotopensignatur aufweisen und die jeweiligen Isotopenfraktionierungen bei den relevanten Umsetzungsprozessen bekannt sind (Tabelle 6-2). Da es sich bei den Flaschen um geschlossene Systeme handelt, reflektiert die Isotopenzusammensetzung des TIC in der Wassersäule bei der angewandten Präparationsmethode (vgl. Abschnitt 3.3.2.1) die Isotopensignatur der Quelle unter Berücksichtigung der auftretenden Isotopenfraktionierungen (vgl. Abschnitt 2.4.3, Abb. 2-9). Eine C-Isotopenfraktionierung, die bei der CO₂-Diffusion durch Sediment oder Boden auftritt, muss in den Flaschenversuchen nicht berücksichtigt werden, da die Substrate entweder im Wasser gelöst oder direkt auf das Sediment ausgebracht wurden.

Flaschenversuch 1

Zunächst wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) der eingesetzten Substrate bestimmt:

Als Startbedingungen wurden in den Standardflaschen (vgl. Tab. 6-1; St, St_a, Abb. 6-2) geringe TIC-Konzentrationen von 0,4 (autoklavierter Versuch) und 4 mg/l sowie $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen -20,2 (autoklavierter Versuch) und -29,0 ‰ ermittelt (Abb. 6-2).

In den meisten autoklavierten Kontrollflaschen lagen die TIC-Konzentrationen nach vier Wochen deutlich unterhalb 10 mg/l. Lediglich im autoklavierten Versuch mit Pyruvat-Zugabe (P_a, Abb. 6-2) wurde mit 20 mg/l eine höhere TIC-Konzentration gemessen. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte aller autoklavierten Wässer variierten um $-24,3 \pm 4,0$ ‰.

Tab. 6-2: Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der im ersten Flaschenversuch eingesetzten organischen Substrate.

Substrat	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) \pm s
Pyruvat	-22,4 \pm 0,6 (n=5)
Glucose	-12,4 \pm 0,7 (n=5)
Succinat	-22,8 \pm 0,8 (n=5)
Laktat	-28,9 \pm 1,0 (n=3)
Ethanol	-26,6 \pm 0,4 (n=4)
Acetat	-30,4 \pm 0,4 (n=5)
Stroh	-27,1 \pm 1,4 (n=4)

Im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen der Standardflaschen (s.o.) nur geringfügig höhere TIC-Konzentrationen wiesen Versuchsflaschen mit Zugabe von Succinat (S), Acetat (A) und die Kontrollflasche nur mit Stroh (Ktr) auf (Abb. 6-2). Die höchsten Konzentrationszunahmen für TIC konnten in den Versuchen mit Ethanol (E), Laktat (L), Pyruvat (P) und Glucose (G) beobachtet werden (Abb. 6-2).

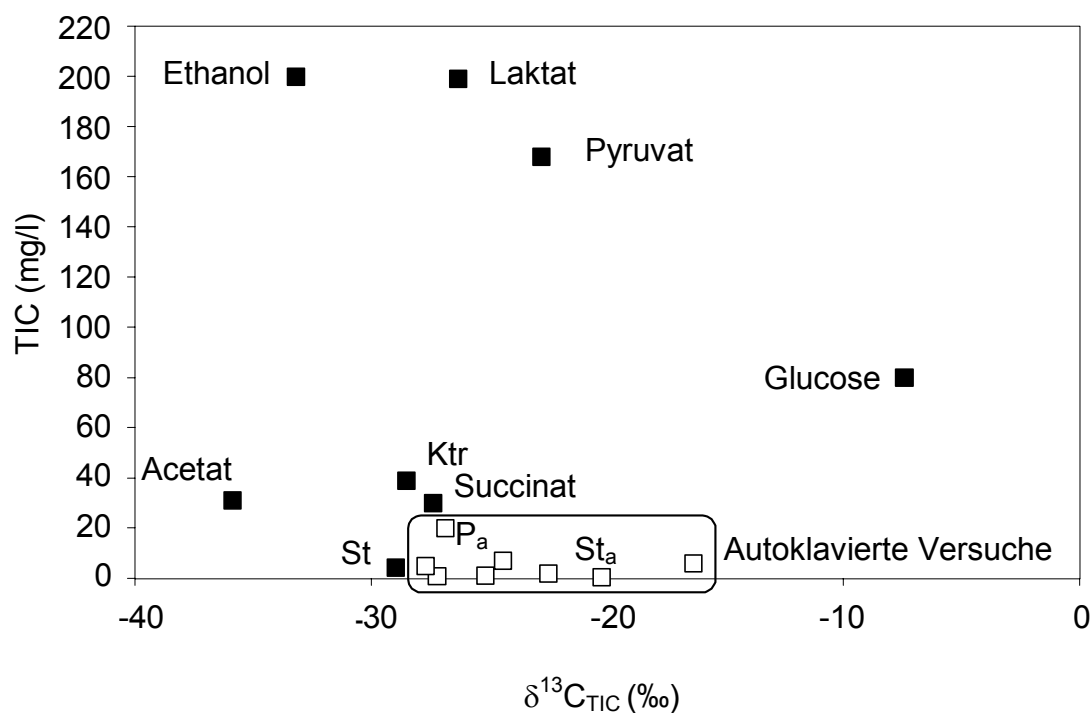


Abb. 6-2: Beziehung zwischen den TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten in Wässern in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat im Flaschenversuch 1. Schwarze Symbole repräsentieren Ergebnisse der nicht-autoklavierten Versuche, weiße Symbole die der autoklavierten (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Text und Tab. 6-1).

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte variierten für die Mehrzahl der Wässer zwischen -20 und -30 ‰. In den Versuchsflaschen mit Acetat- und Ethanolzugabe wurden niedrigere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen $-35,9$ und $-33,2$ ‰ erreicht, die Zugabe von Glucose resultierte dagegen in einer ^{13}C -Anreicherung im TIC im Vergleich zu den übrigen Flaschen.

Für die **zweite Flaschenversuchsserie** standen keine Kohlenstoffdaten zur Verfügung.

Flaschenversuch 3

Analog zu den 4-Wochen-Versuchen wurden auch für die Flaschenversuche mit 8 Wochen Laufzeit für beide eingesetzten Substrate ebenfalls zunächst die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) Substrats bestimmt. Beim Carbokalk wurde zusätzlich der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des anorganischen Kohlenstoffs ($\delta^{13}\text{C}_{\text{anorg}}$) ermittelt (Tab. 6-3). Über die Anteile des TIC (73,8 %, vgl. Tab. 3-7) und TOC (26,2 %, vgl. Tab. 3-7) konnte die Isotopenzusammensetzung des Gesamtkohlenstoffs des Carbokalks mit $-14,4$ ‰ berechnet werden.

Tab. 6-3: Die Isotopenzusammensetzung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs der im dritten Flaschenversuch eingesetzten Substrate.

Substrat	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Carbokalk gesamt (berechnet)	-14,4
Carbokalk, karb. Anteil	-9,7 (n=1)
Carbokalk, org. Anteil	-29,2 ± 0,9 (n=2)
Ethanol	-26,6 ± 0,4 (n=4)

Die TIC-Ausgangskonzentrationen, wiederum bestimmt mit Hilfe der Standardflaschen (vgl. Tab. 6-1), waren mit 0,1 (helles Sediment) und 0,3 mg/l (dunkles Sediment) äußerst gering. Die Isotopenzusammensetzung des initialen TIC variierte zwischen $-18,9$ ‰ in der Flasche mit hellem Sediment und $-23,2$ in der Flasche mit dunklem Sediment.

Die Kontrollversuche ohne Stroh waren am Versuchsende durch einen gegenüber den Ausgangswerten nur geringfügigen Anstieg der TIC-Konzentrationen auf 8,0 mg/l (dunkel) und 8,7 mg/l (hell) gekennzeichnet (Abb. 6-3). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte beider Versuche waren mit $-28,6$ ‰ (dunkles Sediment) und $-29,2$ ‰ (helles Sediment) deutlich niedriger als die der Standardflaschen. In den Kontrollversuchen mit Stroh und Sediment wurden in beiden Flaschen erhöhte TIC-Konzentrationen von durchschnittlich 72 mg/l und im Vergleich zu den Ausgangswerten niedrige $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen $-27,0$ ‰ (dunkel) und $-24,3$ ‰ (hell) festgestellt.

Mit Ausnahme des Versuchs mit hellem Sediment ohne Strohzugabe konnten in allen Ethanolversuchen starke Zunahmen der TIC-Gehalte auf maximal 282 mg/l

(Versuch mit hellem Sediment und Stroh, nicht abgebildet) beobachtet werden (Abb. 6-3). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte variierten zwischen $-34,5$ und $-26,4$ ‰.

Die Wässer der Carbokalkversuche wiesen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zwischen $-12,1$ und $-20,2$ ‰ und damit um bis zu 22 ‰ höhere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf, als Wässer aus den Ethanolversuchen. Zudem waren die TIC-Gehalte mit bis zu 435 mg/l deutlich gegenüber den Kontrollversuchen erhöht.

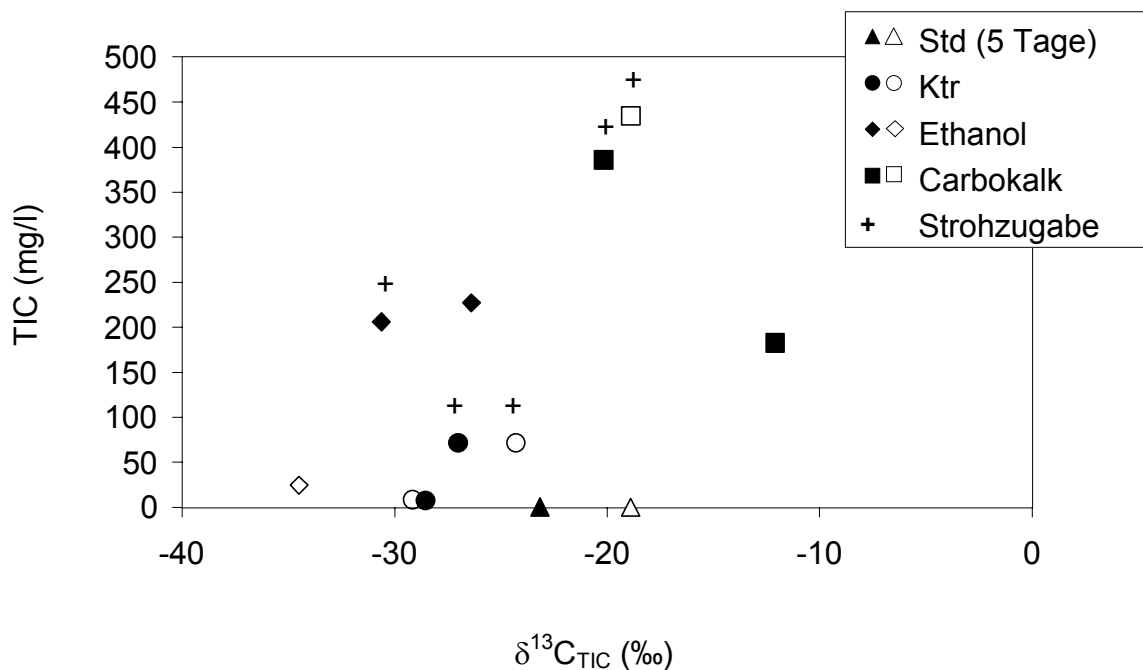


Abb. 6-3: Isotopenzusammensetzung und Konzentrationen des TIC im Flaschenversuch 3. Das „+“ –Symbol markiert die Versuche mit Strohzugabe.

6.3.2 Beurteilung des Umatzes der verschiedenen angebotenen Kohlenstoffquellen anhand der TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Wasser

Flaschenversuch 1

Mit Hilfe der autoklavierten Standardflasche wurde ein Ausgangswert für die TIC-Konzentrationen und -Isotopenzusammensetzung im Versuchswasser von 4 mg/l und $-20,2$ ‰ ermittelt. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert und die TIC-Konzentration entsprach erwartungsgemäß den in der Wassersäule des RL 111 gemessenen Werten, die aus einem geringen mikrobiellen Umsatz organischer Substanz und einem kleinen Anteil an gelöstem atmosphärischem CO_2 resultierte (vgl. Abschnitt 5.2.3).

Dagegen wurden in den übrigen autoklavierten Versuchsflaschen teilweise gegenüber der autoklavierten Standardflasche geringfügig erhöhte TIC-Konzentrationen beobachtet (Abb. 6-2). Da der TIC in diesen Flaschen außerdem niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufwies, wurde daraus geschlossen, dass trotz der Autoklavierung eine geringe mikrobielle Aktivität auch in diesen Versuchen stattfinden konnte. Von sporenbildenden sulfatreduzierenden Bakterien ist bekannt, dass sie extrem hitzeresistent sind und Temperaturen oberhalb 131°C für begrenzte Zeit tolerieren (Chapelle 1992). Sass et al. (1997) konnten Sporenbildner der Gattung *Desulfotomaculum* in den Sedimenten eines oligotrophen Sees nachweisen. Demnach ist es auch in den Sedimenten der Versuchsflaschen durchaus möglich, dass extrem resistente Organismen den Vorgang des Autoklavierens überstanden haben und während der Versuchslaufzeit biologisch aktiv werden konnten. Dennoch blieben die TIC-Konzentrationszunahmen mit Ausnahme des autoklavierten Pyruvat-Versuchs weit hinter den Umsätzen der nicht-autoklavierten Versuchsflaschen zurück.

Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der nicht-autoklavierten Kontrollflasche ohne Substrat ließ vermuten, dass auch in dieser Flasche geringe Mengen organischer Substanz, sehr wahrscheinlich aus dem zugegebenen Stroh, umgesetzt wurden (Abb. 6-4). Neben dem jeweils eingesetzten Substrat stand demnach in allen Versuchen das Stroh als zusätzliche Kohlenstoffquelle zur Verfügung.

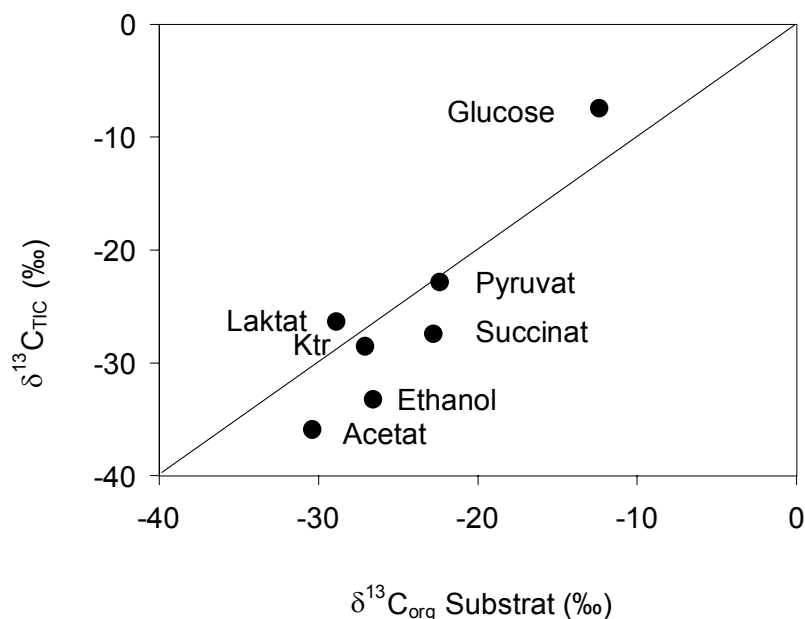


Abb. 6-4: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffisotopensignatur des eingesetzten Substrats und der Isotopenzusammensetzung des TIC in den nicht-autoklavierten Versuchsflaschen der ersten Serie der Flaschenversuche.

Für die Flaschenversuche unter Zugabe der Substrate Pyruvat und Laktat war ein deutlicher Zusammenhang zwischen den gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und den

$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten der eingesetzten Substrate erkennbar. In Verbindung mit den erhöhten TIC-Konzentrationen (Abb. 6-2) war dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass in diesen Versuchen die Substrate Pyruvat und Laktat und nicht nur Stroh im Verlauf der 4-wöchigen Flaschenversuche intensiv umgesetzt wurden.

Die Versuche mit Acetat- und Succinatzugabe waren nur durch geringe Umsätze organischen Kohlenstoffs zu TIC gekennzeichnet, die sogar unter dem Umsatz des Kontrollversuchs lagen (Abb. 6-2). Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert im Succinat-Versuch war niedriger als der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert des Succinats (Abb. 6-4), wies aber nahezu dieselbe Isotopenzusammensetzung wie der TIC im Kontrollversuch auf (Abb. 6-2, Abb. 6-4). Diese Beobachtung führte zu dem Schluss, dass im Succinat-Versuch ebenfalls Stroh als Haupt-Kohlenstoffquelle anstelle des zugegebenen Substrats genutzt wurde. Beim Acetat-Versuch war der TIC gegenüber allen verfügbaren Kohlenstoffquellen an ^{13}C angereichert (Abb. 6-4). Dies deutete auf den selektiven Umsatz von isotopisch leichtem ^{12}C aus dem Substrat Acetat hin.

Auch beim Ethanol-Versuch war der freigesetzte TIC relativ zum Ethanol an ^{13}C angereichert. Offensichtlich wurde hier analog zum Acetat-Versuch von den beteiligten Mikroorganismen bevorzugt ^{12}C umgesetzt. Die vorrangige Nutzung isotopisch leichten Kohlenstoffs im Verlauf der anaeroben Oxidation wurde für verschiedene Substrate in der Literatur bereits beschrieben (vgl. Abschnitt 2.4.3). Für das Ethanol ließen sich die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte aus diesem ersten Flaschenversuch in den folgenden Laborversuchen zum Teil bestätigen (vgl. Flaschenversuch 3). Der Umsatz von Ethanol schien daher mit einer C-Isotopendiskriminierung verbunden zu sein.

Die Zugabe von Glucose resultierte offensichtlich in einer deutlich höheren TIC-Isotopensignatur im Vergleich zum $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert dieses Substrats (Abb. 6-4). Aus der gegenüber dem Standardexperiment erhöhten TIC-Konzentration und dem gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert wurde deutlich, dass hier Glucose zu TIC umgesetzt wurde. Eine Möglichkeit, die hohen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zu erklären, wäre die bevorzugte Umsetzung von ^{13}C der Glucose. Aber auch für die Mineralisation von Glucose wurde von Mary et al. (1992) eine Anreicherung von ^{12}C im TIC beobachtet, was gegen diese Interpretationsmöglichkeit spricht. Für die ^{13}C -Anreicherung des TIC im Glucose-Versuch gab es daher keine hinreichende Erklärung.

Generell lässt sich zusammenfassen, dass die meisten Substrate zusammen mit der Gabe von Stroh zu einer Stimulierung mikrobiell katalysierter Redoxprozesse in den dunklen sulfidischen Sedimenten aus dem RL 111 geführt haben. Insbesondere die Substrate Ethanol, Laktat, Pyruvat und Glucose wurden intensiv zu TIC umgesetzt. Neben der deutlichen Verringerung der Redoxpotentiale, die als Hinweis auf mikrobielle Redoxprozesse gewertet wurden, kam es durch die Zugabe der meisten Substrate zu einer pH-Wert-Erhöhung in den Versuchsflaschen, wobei anähernd neutrale Werte in den Versuchen mit Zugabe von Laktat, Pyruvat, Carbokalk, Granulat, Molke und Melasse erreicht wurden. Die beteiligten Redoxprozesse waren folglich mit einer deutlichen Alkalitätssteigerung verbunden.

Flaschenversuch 3

Gegenüber den Ausgangsbedingungen (Standardversuche mit 5 Tagen Laufzeit, Abb. 6-5) niedrigere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in den Kontrollflaschen ohne Strohzugabe zeigten an, dass die geringen Mengen an neu gebildetem TIC aus der Oxidation organischen

Materials stammen, das offensichtlich in den Sedimenten vorhanden war. Im Unterschied hierzu waren die TIC-Konzentrationen in den Kontrollflaschen mit Strohzugabe erheblich höher bei nur geringfügig abweichenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten. Es konnte daher angenommen werden, dass in beiden Flaschen mit Strohzugabe auch das Stroh als zusätzliche Kohlenstoffquelle neben dem primären sedimentären organischen Kohlenstoff benutzt und umgesetzt wurde (Abb. 6-5).

Mit Ausnahme des Ethanol-Versuchs mit hellem Sediment und ohne Stroh sind die in allen anderen Ethanol-Versuchen hohen TIC-Konzentrationen über 200 mg/l bei gleichzeitig niedrigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten ein eindeutiges Indiz für einen gesteigerten mikrobiellen Umsatz von organischem Kohlenstoff aus dem Ethanol zu TIC (Abb. 6-3). Die Wässer in den Ethanolversuchen wiesen auch in den meisten Versuchsflaschen des dritten Flaschenversuchs, analog zum ersten Flaschenversuch, im Vergleich zum $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert des Ethanols an ^{13}C abgereicherte $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf. Die niedrigsten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte traten dabei in der Flasche mit der geringsten TIC-Konzentration auf und mit zunehmender TIC-Konzentration verringerte sich die Differenz zwischen dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des TIC und dem des Ethanols (Abb. 6-3, 6-5). So zeigte der Versuch mit dunklem Sediment ohne Stroh die höchsten TIC-Konzentrationen und eine gute Übereinstimmung mit dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert des Ethanols. Diese Ergebnisse bestätigten die Beobachtung aus der ersten Flaschenversuchsserie und ließen vermuten, dass beim mikrobiellen Ethanol-Umsatz zunächst bevorzugt ^{12}C metabolisiert wurde. Bei gesteigertem Umsatz wurde die auftretende Fraktionierung geringer, da das Substrat dann von den beteiligten Mikroorganismen offensichtlich vollständig umgesetzt worden ist.

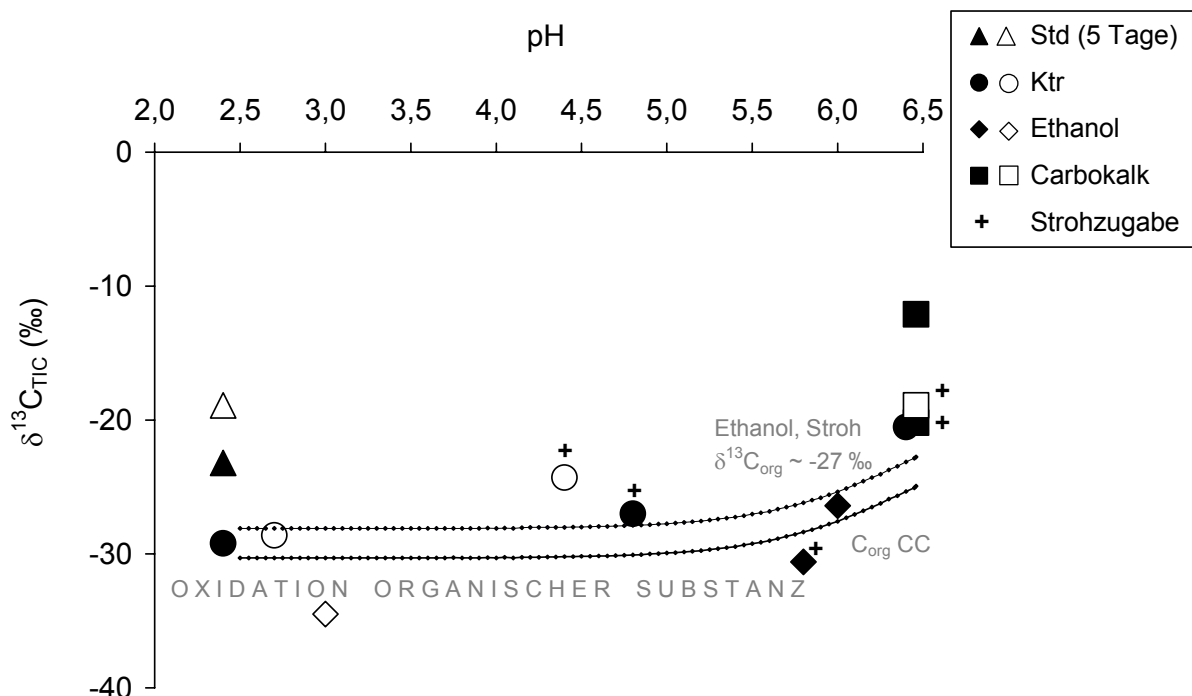


Abb. 6-5: Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Flaschenversuch 3. Zum Vergleich sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller zur Verfügung stehenden Kohlenstoffquellen eingezeichnet (vgl. Tab. 6-2 und 6-3). Da sich die $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte des Ethanols und Strohs nur unwesentlich unterschieden, wurde die Berechnung mit einem Mittelwert von -27‰ durchgeführt. Die Versuchsflaschen mit hellen Sedimenten sind durch offene Symbole, Flaschen mit dunklen Sedimenten mit schwarzen Symbolen gekennzeichnet.

Die hohen TIC-Konzentrationen und gegenüber den Ethanolversuchen um bis zu 22 ‰ höhere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in den Versuchsflaschen mit Carbokalkzugabe ließen sich gut durch einen signifikanten Umsatz des Zuschlagstoffs Carbokalk erklären. Zu Beginn des Versuchs sollte sich bei Zugabe des Carbokalks aufgrund der niedrigen pH-Werte des Restseewassers dessen karbonatischer Anteil lösen. Daraus resultierte eine pH-Wert-Erhöhung sowie ein Anstieg der TIC-Gehalte im Wasser. Aus der Lösung des karbonatischen Anteils des Carbokalks im geschlossenen System der Flaschenversuche resultierten höhere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte durch die sukzessive Lösung isotopisch „schweren“ Karbonats bei sauren pH-Werten. Der TIC mit dem initialen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert wird durch TIC aus der Karbonatlösung „verdünnt“ (Clark und Fritz 1997). Im Fall des eingesetzten Restseewassers mit niedrigen initialen TIC-Konzentrationen dominiert der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert aus der Karbonatlösung den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des gesamten TIC in der Flasche. Erfolgt mikrobieller Umsatz des im Carbokalk enthaltenen organischen Kohlenstoffs zu CO_2 , sollte dies an einer Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten zu niedrigeren Werten erkennbar sein. Der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert, der bei Karbonatsättigung im geschlossenen System erreicht wird, reflektiert ein ungefähres Verhältnis von 50:50 zwischen dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert des CO_2 aus biologischer Oxidation (-29,2 ‰) und dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert des gelösten Karbonats (-9,7 ‰, Clark und Fritz 1997). Hieraus resultierte ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von etwa -19,5 ‰ für die Flaschenversuche bei Karbonatsättigung.

In den Carbokalk-Versuchen mit Stroh wurden am Versuchsende entsprechende Werte gemessen, der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert ohne Stroh wich dagegen erheblich vom theoretischen Wert ab. Offensichtlich waren die Anteile des TIC aus der Karbonatlösung und biologischen Oxidation unterschiedlich. Anhand der Ergebnisse aus den Standardversuchen konnte angenommen werden, dass auch in den Carbokalk-Versuchen ohne Stroh der Ausgangsgehalt an mikrobiellem CO_2 vernachlässigbar war. Der nach 8-wöchiger Laufzeit im Wasser des Carbokalkversuchs ohne Stroh gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von -12,1 ‰ war niedriger als der Wert, der für TIC aus der Lösung des Karbonatanteils im Carbokalk bestimmt wurde (vgl. Abb. 6-5). Hieraus folgt, dass zusätzlich zur Karbonatlösung auch organischer Kohlenstoff mikrobiell zu TIC umgesetzt wurde. Gleichzeitig zeigten die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte jedoch deutlich, dass die TIC-Isotopenzusammensetzung des Wassers des Versuchs ohne Stroh stärker durch die Karbonatlösung beeinflusst wurde als in den Versuchen mit Stroh (Abb. 6-5). In den Carbokalkversuchen mit Stroh wurden nach 8 Wochen die höchsten TIC-Gehalte von 386 (dunkles Sediment) und 435 mg/l (helles Sediment) sowie niedrige $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von -20,2 (dunkel) und -18,9 ‰ (hell) beobachtet, die durch einen vermehrten Umsatz von organischem Kohlenstoff aus dem Carbokalk oder dem Stroh in diesen Versuchsvarianten gegenüber den Versuchen ohne Stroh erklärbar sind.

Aus den Ergebnissen der Carbokalkversuche wurde deutlich, dass das Substrat durch seinen Karbonatanteil bereits eine Neutralisationskapazität besitzt, die auch in den Flaschen ohne Stroh nach 8-wöchiger Laufzeit zu einer Erhöhung der pH-Werte geführt hat (vgl. Abschnitt 6.2.1). Dennoch waren auch mikrobielle Prozesse, die an den Umsatz organischen Kohlenstoffs gekoppelt sind, insbesondere in den Versuchsflaschen mit Strohzugabe an der Alkalitätssteigerung beteiligt. Diese zeigten zum einen niedrige Redoxpotentiale (vgl. Abb.6-1), zum anderen hohe TIC-Konzentrationen (vgl. Abb. 6-3), die an niedrige $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte gekoppelt waren. Letztere waren ein sicherer Indikator dafür, dass CO_2 aus mikrobiologischer Oxidation organischen Kohlenstoffs einen gewissen Anteil am TIC hatte. Durchschnittlich 50 % des TIC, entsprechend in etwa 200 mg/l, stammten in beiden Versuchen mit

Carbokalk und Strohzugabe aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs (s.o.). Der Umsatz organischen Kohlenstoffs zu TIC war demnach in den Carbokalkversuchen mit Stroh ähnlich hoch wie in den Ethanolversuchen mit dunklem Sediment. Im Ethanolversuch mit hellem Sediment und Strohzugabe lag der TIC-Gehalt sogar deutlich über dem der Carbokalkversuche. Dennoch eignen sich offensichtlich beide Substrate generell gut zur Stimulierung mikrobieller Umsetzungsprozesse, die an die gute Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs gebunden sind. In Verbindung mit Strohzugabe konnte der Umsatz organischen Kohlenstoffs mit beiden Substraten auch für die hellen, postoxischen Sedimente aus dem RL 111 intensiv gesteigert werden.

Beim Vergleich der Effektivität der beiden Substrate muss bedacht werden, dass Ethanol eine einfache organische Verbindung ist und folglich für Mikroorganismen wesentlich leichter zugänglich ist als der organische Kohlenstoff im Carbokalk (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die natürliche Neutralisationskapazität des Carbokalks gleicht offensichtlich aber die geringfügig schlechtere Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs des Substrates wieder aus.

Die folgende Betrachtung des Schwefelkreislaufs in den Flaschenversuchen ermöglicht Aussagen über die Bedeutung der bakteriellen Sulfat- und Eisenreduktion bei den mikrobiell katalysierten Prozessen in den Versuchsflaschen.

6.4 Schwefelkreislauf

6.4.1 Gelöstes anorganisches Sulfat in der Wasserphase

Flaschenversuche 1 und 2

Anhand des autoklavierten Standardversuchs (vgl. Tab. 3-1) wurden Ausgangsbedingungen in der Wasserphase von 1300 mg/l Sulfat und ein $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 4 ‰ ermittelt (Abb. 6-6a).

Die autoklavierten Versuchsflaschen wiesen mit 1460 ± 110 mg/l durchschnittlich etwas höhere Sulfatkonzentrationen auf, als die nicht-autoklavierte Standardflasche. In den meisten autoklavierten Versuchen waren keine Unterschiede zum initialen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert der Standardflasche zu beobachten.

Ausgehend von den Startkonzentrationen (1300 mg/l Sulfat / $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} = 4$ ‰) wurden am Ende der Versuchslaufzeit Abnahmen der Sulfatkonzentrationen in Wasserproben der nicht-autoklavierten Versuchsansätze mit Laktat von 72 %, mit Ethanol von 23 % und im mit Pyruvat versetzten Versuch von 10 % beobachtet. In den nicht-autoklavierten Flaschen mit Granulat- und Molkezugabe konnte Sulfat komplett aus der Wassersäule entfernt werden. Im mit Melasse versetzten Versuch wurde eine Sulfatabnahme um 95 %, mit Carbokalk um 72 % erzielt. Alle diese Versuche waren außerdem durch einen Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restsulfat gekennzeichnet (Abb. 6-6a, b). Für die nicht-autoklavierten Versuche mit Molke, Melasse und Granulatzugabe konnten aufgrund der geringen Sulfatkonzentrationen keine $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte ermittelt werden. Den höchsten $\delta^{34}\text{S}$ -Wert wies mit 48,8 ‰ das Sulfat des Carbokalkversuchs (Abb. 6-6b) auf. Das Sulfat des Laktat- und Pyruvatversuchs (Abb. 6-6a) besaß um 14,7 und 2,9 ‰ höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte als das Ausgangssulfat. Die übrigen nicht-autoklavierten Versuche waren dagegen nur durch geringe An-

stiege der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte gekennzeichnet. Der im Succinatversuch gemessene $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}^-}$ Wert war sogar niedriger als der des Ausgangssulfats.

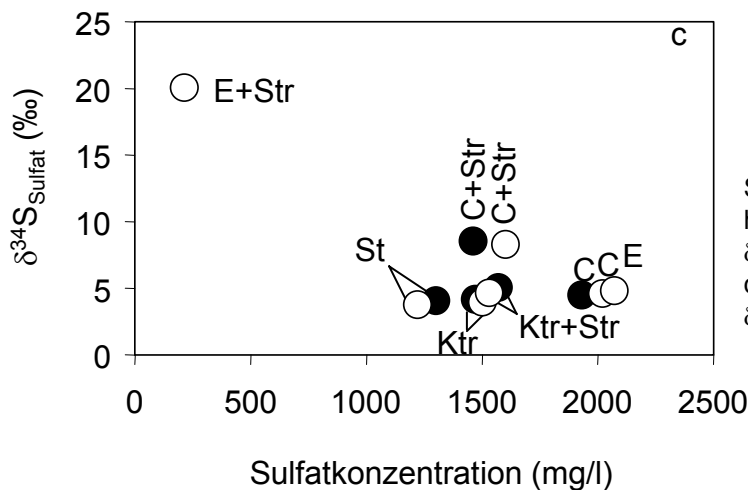
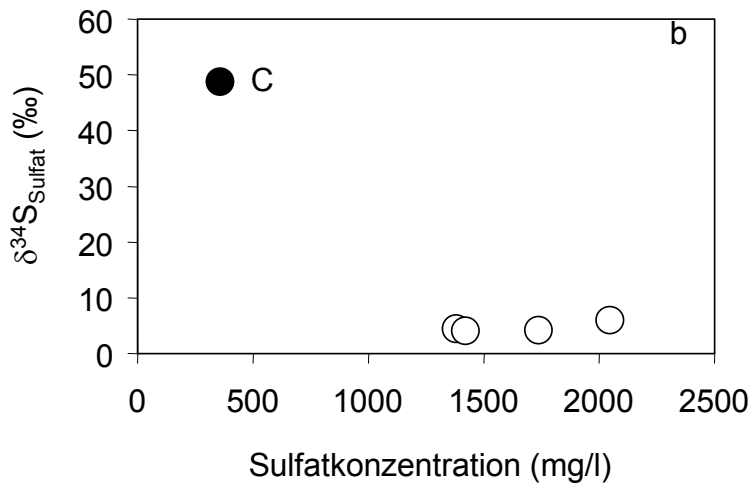
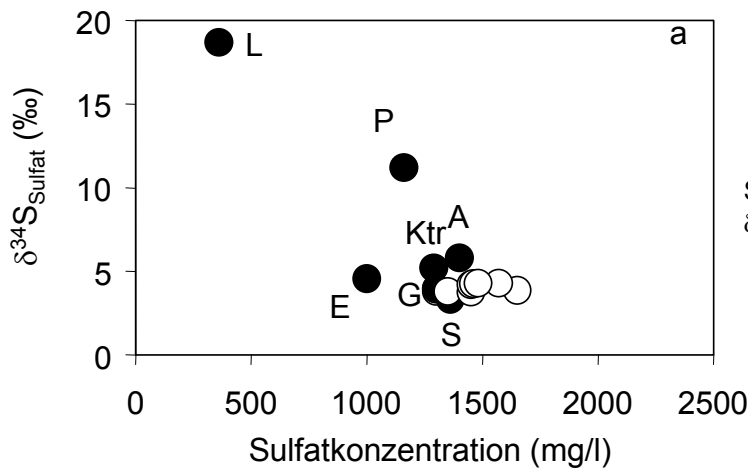


Abb. 6-6: Beziehung zwischen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert und Konzentration des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Tab. 6-1). Die gefüllten Punkte „●“ stellen in a (FV 1) und b (FV 2) die nicht-autoklavierten Versuchsvarianten dar. Autoklavierte Versuche sind mit „○“ gekennzeichnet. In Abbildung c (FV 3) stehen die Symbole stellvertretend für den dunklen „●“ und hellen „○“ Sedimenttyp.

Flaschenversuch 3

Die initialen Bedingungen bezüglich der Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte wurden im 3. Flaschenversuch für die zwei unterschiedlichen Sedimenttypen wiederum mit Hilfe der Standardflaschen bestimmt (Abb. 6-6). In der Flasche mit dunklem Sediment lag die Ausgangskonzentration bei 1300 mg/l, in der Flasche mit hellem Sediment bei 1220 mg/l. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte variierten nur wenig und lagen zwischen 4,1 ‰ (dunkles Sediment) und 3,8 ‰ (helles Sediment).

Die gemessenen Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats im Wasserkörper der dritten Serie der Flaschenversuche nahmen nur für die beiden Ethanolversuche mit Stroh, sowie für den Ethanolversuch mit dunklem Sediment ohne Stroh signifikant ab (Abb. 6-6c). Während im Versuch mit dunklem Sediment und Stroh nahezu das gesamte Sulfat aus der Wassersäule entfernt wurde, waren in der Flasche mit hellem Sediment und Stroh nach 8 Wochen noch 213 mg/l Sulfat und in der Flasche mit dunklem Sediment ohne Stroh noch 107 mg/l messbar. Im Experiment mit hellem Sediment ohne Stroh wurde dagegen nach 8 Wochen eine Erhöhung der Sulfatkonzentration auf über 2000 mg/l festgestellt. Gleichzeitig waren die Experimente mit hellem Sediment durch eine Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restsulfat um 16,2 ‰ in der Flasche mit Stroh, aber nur 0,9 ‰ in der ohne Stroh gekennzeichnet. In den Flaschen mit dunklen Sedimenten konnten keine $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte bestimmt werden.

Durch Zugabe von Carbokalk wurde in allen Versuchen eine Erhöhung der Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule festgestellt. Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte waren nach Abschluss der Versuche im Vergleich zu den Standards um durchschnittlich 4,5 ‰ höher, während die Zugabe von Carbokalk ohne zusätzliches Stroh nur in einer Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte um maximal 0,8 ‰ resultierte (Abb. 6-6c).

In allen Kontrolleexperimenten war nach achtwöchiger Versuchsdauer eine Zunahme der Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule um maximal 310 mg/l (helles Sediment und Stroh) zu beobachten. Während in den Kontrollversuchen ohne Stroh keine Veränderungen der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte auftraten, wies das Sulfat in den Versuchsflaschen mit Stroh um bis zu 1 ‰ höhere $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte auf.

In der dritten Serie der Flaschenversuche wurden ergänzend zu den $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten auch die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte analysiert (Abb. 6-7). Die initialen $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte, ermittelt aus dem gelösten anorganischen Sulfat der fünftägigen Kontrollversuche, lagen bei 0,0 ‰ (dunkles Sediment) und 1,1 ‰ (helles Sediment).

Am Ende der Versuchslaufzeit wurden für die Kontrolleexperimente ohne Stroh für beide Sedimenttypen mit $-0,1$ ‰ (dunkles Sediment) und $-0,4$ ‰ (helles Sediment) $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte gemessen, die im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Ausgangswerten übereinstimmten (Abb. 6-7). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in den Kontrollflaschen mit Stroh dagegen waren mit 3,3 ‰ (dunkles Sediment) und 1,4 ‰ (helles Sediment) gegenüber den Ausgangswerten geringfügig erhöht. In den Flaschenversuchen mit Carbokalkzugabe und Stroh konnten nach 8 Wochen $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von 3,6 ‰ im dunklen und 2,9 ‰ im hellen Sediment beobachtet werden, während in den analogen Versuchen ohne Stroh kaum Veränderungen gegenüber den Ausgangswerten auftraten. In den Versuchen mit Ethanol und

Stroh wurden am Ende der Versuchslaufzeit $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von 6,1 ‰ ermittelt (helles Sediment). Im entsprechenden Parallelversuch mit dunklem Sediment wurde das gelöste anorganische Sulfat innerhalb von 8 Wochen komplett aus der Wassersäule entfernt, so dass hier kein $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert gemessen werden konnte. In den Ethanolversuchen ohne Stroh wurden keine Veränderungen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte beobachtet.

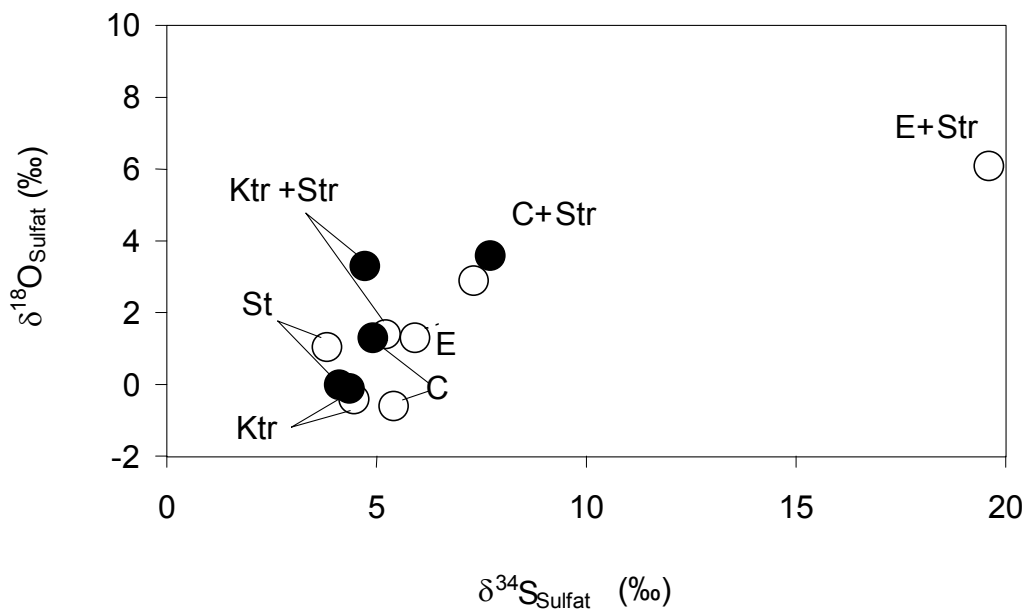


Abb. 6-7: $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in den Wässern der dritten Serie der Flaschenversuche (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Tab. 6-1).

6.4.2 Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen

6.4.2.1 Gehalte

Die Gehalte der verschiedenen Schwefelverbindungen AVS (säurelösliches Sulfid, in der Regel Monosulfide), CRS (chromreduzierbarer Schwefel, S^0 und Pyrit-S), sowie Pyrit-S und elementarer Schwefel (S^0 , nur bei der dritten Serie separat extrahiert) und zusätzlich die Gehalte des säurelöslichen, sedimentären Sulfats in den Sedimenten aller Versuchsvarianten sind in Abb. 6-8a – c dargestellt.

Die Ausgangsgehalte für AVS und CRS in den dunklen Sedimenten der ersten Versuchsserie wurden anhand von Sedimentmaterial aus dem autoklavierten Kontroll-experiment mit einer Laufzeit von 4 Wochen ermittelt (Abb. 6-8 a, vgl. Abschnitt 3.1.1). Die AVS-Gehalte waren geringer als 0,1 mg/g, die CRS Gehalte lagen bei 1,1 mg/g, die sedimentären Sulfatgehalte betragen 3,9 mg/g. Die in den Sedimenten der autoklavierten Kontrollflasche ermittelten Gehalte des sedimentären Sulfats, AVS und CRS waren geringer als die Gehalte, die in den Sedimenten des Kerns B (10 m)

in den obersten 2 – 6 cm ermittelt wurden, obwohl sie von derselben Stelle im See entnommen wurden (vgl. Abb. 5-18).

Für die zweite Versuchsserie, in der dieselben Sedimente eingesetzt wurden, erfolgte keine neue Bestimmung der Ausgangsgehalte, sondern es wurden die Gehalte der autoklavierten Kontrollflasche des ersten Flaschenversuchs zu Grunde gelegt (Abb. 6-8, vgl. Abschnitt 3.1.1). Zum besseren Vergleich wurden diese Gehalte in Abbildung 6-8 b übernommen.

Bei der dritten Flaschenversuchsserie wurden die initialen Gehalte an sedimentären Schwefelverbindungen durch Analyse von Sedimentmaterial der Kontrollexperimente mit einer Laufzeit von 5 Tagen ermittelt (vgl. Abschnitt 3.1.1). Die Sulfatgehalte waren mit 16,6 mg/g in den hellen Sedimenten und 10,2 mg/g in den dunklen Sedimenten signifikant höher als in den Sedimenten, die für die ersten beiden Versuchsserien benutzt wurden. Weniger als 0,2 mg/g elementarer Schwefel und Pyrit-S und kein AVS wurde in beiden Sedimenttypen beobachtet.

Aus dem Sulfatvorrat in der Wassersäule und den Gehalten der sedimentären Schwefelverbindungen können in den Flaschen der ersten beiden Flaschenversuche in den Sedimenten bei vollständiger Reduktion durchschnittliche Sulfidgehalte von ~ 15 mg/g erreicht werden. Für die dritte Serie liegen die erreichbaren durchschnittlichen Sulfidgehalte bei ~ 20 mg/g für das dunkle und ~25 mg/g für das helle Sediment und damit etwas höher.

Flaschenversuch 1

Am Ende der ersten Serie wurden in den autoklavierten Kontrollsedimenten keine signifikanten AVS-Mengen gefunden, die CRS-Gehalte waren mit $1,5 \pm 0,4$ mg/g ähnlich denen des Ausgangssediments. Das sedimentäre Sulfat nahm in den meisten Flaschen gegenüber dem Ausgangswert ab (Abb. 6-8).

In den nicht-autoklavierten Versuchsflaschen mit Succinat und Glucose waren die AVS- und CRS-Gehalte nach achtwöchiger Versuchslaufzeit ähnlich denen der Ausgangssedimente (Abb. 6-8a). Die Zugabe von Acetat, Ethanol, Pyruvat und Laktat dagegen resultierte in signifikant veränderten Gehalten der sedimentären Schwefelfractionen der nicht-autoklavierten Experimente am Ende der Versuchslaufzeit. Generell stiegen die AVS- und CRS-Gehalte an, während beim sedimentären Sulfat eine Abnahme zu beobachten war. Die höchsten Zunahmen an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen wiesen am Versuchsende die Sedimente des Pyruvat- und Laktatversuchs auf. Es ist erwähnenswert, dass auch der sedimentäre Gesamtschwefelgehalt in den Sedimenten dieser beiden Versuche deutlich erhöht wurde, und gleichzeitig abnehmende Konzentrationen für das gelöste anorganische Sulfat in der Wasserphase festgestellt wurden (vgl. Abb. 6-6a). In den anderen nicht-autoklavierten Varianten hat sich der sedimentäre Gesamtschwefelgehalt nicht signifikant gegenüber dem Ausgangswert verändert (Abb. 6-8a).

Flaschenversuch 2

Am Ende der zweiten Versuchsserie wurden ebenfalls nur geringe Mengen an AVS ($\leq 0,2$ mg/g) und CRS (1,0 mg/g) in den Sedimenten der autoklavierten Versuche ermittelt (Abb. 6-8b). Die Gehalte an sedimentärem Sulfat verringerten sich vom Ausgangswert auf durchschnittlich $2,9 \pm 0,8$ mg/g am Ende der Experimente. Bei

allen autoklavierten Versuchen stiegen die Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wasserphase deutlich an (vgl. Abb. 6-6b). Eine Zunahme der reduzierten Schwefelverbindungen in den Sedimenten wurde dagegen nicht beobachtet.

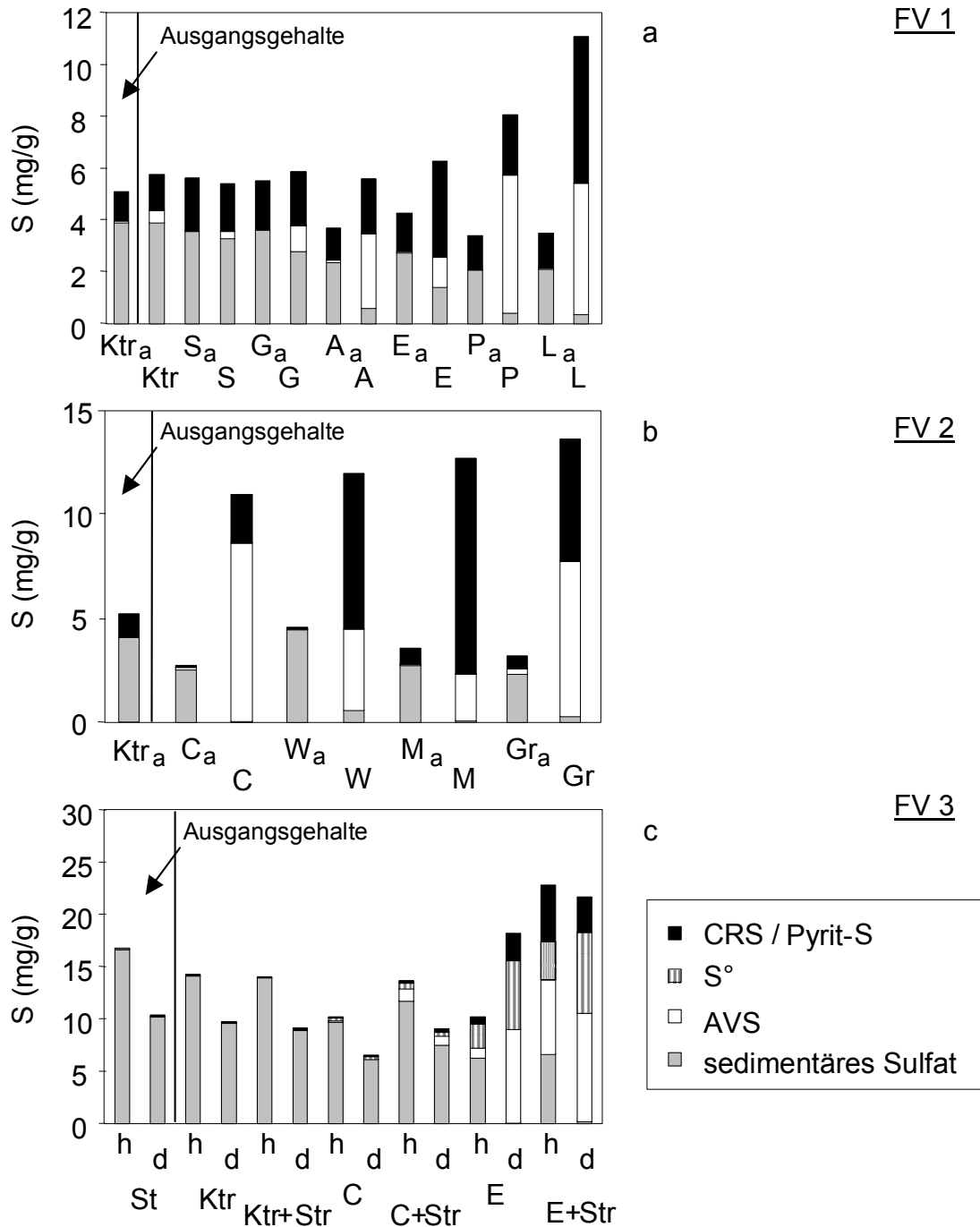


Abb. 6-8: Gehalte verschiedener Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Flaschenversuche 1 (a) und 2 (b) mit autoklavierten „a“ und nicht-autoklavierten Varianten und dem Flaschenversuch 3 (c) mit hellen „h“ und dunklen „d“ Sedimenten (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Tab. 6-1).

In den vier nicht-autoklavierten Experimenten wurde dagegen ein deutlicher Anstieg an reduzierte anorganischen Schwefelverbindungen festgestellt. Die Werte variierten zwischen 11,4 (Carbokalk) und 13,8 mg/g (Granulat) am Ende der 12-wöchigen Laufzeit (Abb. 6-8b). In den Varianten mit Carbokalk und Granulat war der AVS die dominierende reduzierte Schwefelform. Ein höherer Anteil an CRS wurde in den Experimenten mit Molke- und Melassezugabe beobachtet. Alle vier Varianten der zweiten Serie waren außerdem durch geringe (<0,6 mg/g) Gehalte an sedimentärem Sulfat gekennzeichnet. Die Gesamtschwefelgehalte in den Sedimenten stiegen in allen vier Experimenten deutlich an.

Flaschenversuch 3

Am Ende der dritten Serie der Flaschenversuche waren die Gehalte des pyritgebundenen und elementaren Schwefels in den Kontrolleexperimenten (8 Wochen) kaum gegenüber den Ausgangsgehalten der Standardversuche (5 Tage) verändert (Abb. 6-8c).

Die Versuche, denen Carbokalk zugegeben wurde, aber kein Stroh, waren durch geringfügig erhöhte Gehalte an reduziertem anorganischen Schwefel gekennzeichnet. Gleichzeitig traten hier im Vergleich zu den Standardversuchen deutlich geringere sedimentäre Sulfatgehalte auf. Für Versuchsvarianten, denen Carbokalk und Stroh zugegeben wurden, konnte für beide Sedimenttypen eine Zunahme der Gehalte an reduzierten anorganischen Schwefelverbindungen ermittelt werden. AVS war am Ende beider Versuche die dominierende reduzierte Schwefelfraktion in den Sedimenten.

Die Zugabe von Ethanol führte in allen Versuchsvarianten zu signifikant höheren Gehalten an sedimentären reduzierten Schwefelverbindungen. Diese wurden durch Strohzugabe nochmals gesteigert. Durchschnittlich 40 % des reduzierten anorganischen Schwefels lag in diesen Versuchen in Form von AVS, 45 % als elementarer Schwefel und 15 % als Pyrit-Schwefel vor.

6.4.2.2 Schwefelisotopenzusammensetzung

Flaschenversuch 1 und 2

Die Schwefelisotopenzusammensetzung des Ausgangssediments der ersten beiden Flaschenversuche wurde an den Sedimenten der autoklavierten Versuchsflasche mit $-38,6$ ‰ für AVS und $-35,3$ ‰ für CRS bestimmt (Abb. 6-9a, b). Diese Werte entsprachen in etwa den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten, die in den Sedimenten des Kerns B (10 m) in den obersten 2 – 6 cm ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 5.3.3).

Die Schwefelisotopenwerte des AVS und CRS in den autoklavierten Versuchsflaschen des ersten und zweiten Versuchs waren in der Regel nach Ablauf der Versuchszeit sehr ähnlich. In den Sedimenten der meisten Flaschen waren die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte um wenige Promill niedriger als die $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte (Abb. 6-9 a, b).

In den meisten autoklavierten Versuchsflaschen der ersten zwei Versuchsserien wichen die Isotopensignaturen der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen sowie die des sedimentären Sulfats nur um wenige Promill von denen der Kontrollflasche ab.

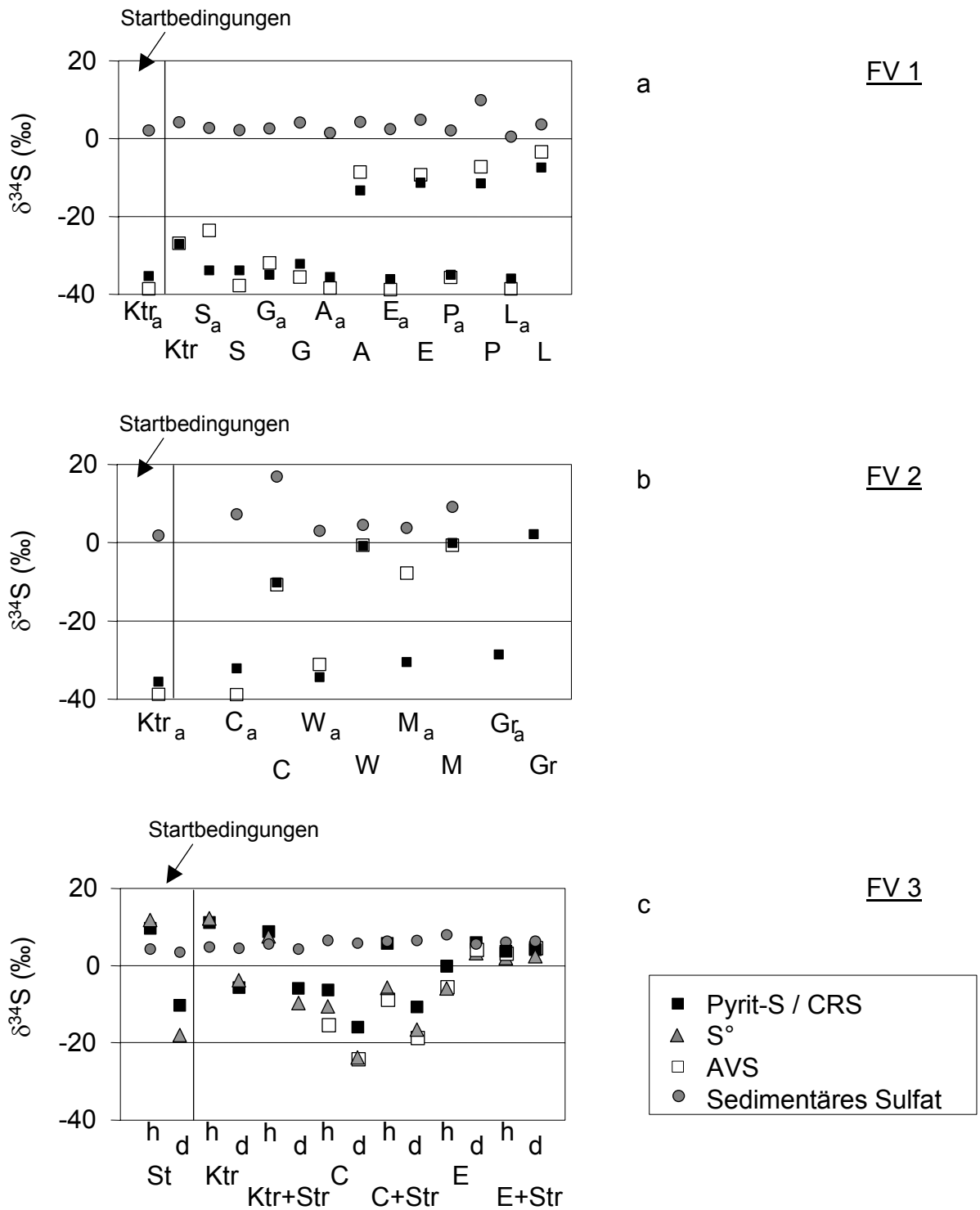


Abb. 6-9: Isotopenzusammensetzung der verschiedenen Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Flaschenversuche 1 (a) und 2 (b) mit autoklavierten „a“ und nicht-autoklavierten Varianten und dem Flaschenversuch 3 (b) mit hellen „h“ und dunklen „d“ Sedimenten (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Tab. 6-1).

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Sulfide in nicht-autoklavierten Sedimenten des ersten Flaschenversuches variierten dagegen in einem deutlich höheren Wertebereich. Die Versuche mit Succinat und Glucose wiesen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf, die sowohl für AVS als auch für CRS im Bereich der Ausgangsbedingungen lagen. In den Versuchen mit Acetat, Ethanol, Pyruvat und Laktat (1. Flaschenversuch) sowie mit Carbokalk (2. Flaschenversuch) wurden für AVS und CRS deutlich höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen $-13,3$ und $-3,4$ ‰ erreicht. Die höchsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte wurden im zweiten Flaschenversuch bestimmt. Sie betragen für die Versuche mit Molke und Melasse um 0 ‰ und reichten bis hin zu positiven $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werten im Granulat-Versuch. Sie erreichten damit annähernd die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Ausgangssulfats (4 ‰, vgl. Abschnitt 6.4.1).

Flaschenversuch 3

Die Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen in den Standardflaschen des dritten Flaschenversuchs zeigten unterschiedliche $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für den elementaren und den Pyrit-Schwefel, mit positiven Werten im hellen und negativen Werten im dunklen Sediment (Abb. 6-9c). Die ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte entsprachen der Isotopenzusammensetzung der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen, die aus den Sedimentkernen aus 7 m (helles Sediment) und 9 m (dunkles Sediment) des RL 111 für oberflächennahes Sediment festgestellt wurden (vgl. Abschnitt 5.3.3).

Nach einer Versuchslaufzeit von 8 Wochen variierte die Isotopenzusammensetzung der reduzierten Schwefelverbindungen in den Versuchsflaschen mit hellem Sediment generell zwischen $-15,2$ ‰ und $12,2$ ‰, in Flaschen mit dunklen Sedimenten zwischen $-24,0$ ‰ und $6,0$ ‰ (Abb. 6-9c).

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelfractionen der Kontrollexperimente wichen in den beiden Flaschen mit hellem Sediment nur wenig von den Ausgangswerten ab (Abb. 6-9 c). Die Isotopensignaturen des pyritgebundenen und insbesondere des elementaren Schwefels wiesen aber in den dunklen Sedimenten der Kontrollversuche um bis zu $14,2$ ‰ höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte als in den Standardflaschen auf. Das Fehlen von AVS zeigte, dass in beiden Flaschen keine BSR stattgefunden hat. Die festgestellten Unterschiede der Schwefelisotopenzusammensetzung des Pyrit und S° wurden demnach auf Inhomogenitäten in den verwendeten Sedimenten zurückgeführt, oder auf geringe Isotopenfraktionierungen, die mit der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen verbunden waren.

In den Flaschenversuchen mit Carbokalkzugabe, aber ohne Stroh, variierten die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen zwischen $-6,3$ und $-15,2$ ‰ in den hellen und $-24,0$ und $-15,9$ ‰ in den dunklen Sedimenten. Die Zugabe von Stroh resultierte in den Flaschen mit hellem Sediment in einer deutlichen Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen zu niedrigen Werten, während die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im dunklen Sediment denen der Standardflaschen in etwa entsprachen. In allen Versuchsflaschen mit Carbokalkzugabe variierten die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des sedimentären Sulfats nur wenig zwischen $5,8$ und $6,6$ ‰.

In den Flaschenversuchen mit Ethanolzugabe wiesen nur die reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen des Versuchs mit hellem Sediment ohne Stroh negative

$\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf. In allen anderen Flaschen mit Ethanolzugabe waren die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen positiv und variierten zwischen 1,9 und 6,0 ‰. Damit wichen sie nur geringfügig vom $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gelösten anorganischen Ausgangssulfats (3,8 ‰ und 4,1 ‰, vgl. Abschnitt 6.4.1) ab. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des sedimentären Sulfats wiesen für alle vier Ethanol-Versuchsflaschen Variationen zwischen 5,6 und 8,0 ‰ auf.

6.4.3 Hinweise auf bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion in den Versuchsflaschen

Flaschenversuch 1 und 2

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des AVS und CRS in den Sedimenten der autoklavierten Kontrollflasche entsprachen in etwa den Werten der Seesedimente an der Entnahmestelle (vgl. Abschnitt 5.3.3). Lediglich das sedimentäre Sulfat wies gegenüber dem Originalsediment etwas niedrigere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf, was als Hinweis auf die Oxidation sehr geringer Mengen reduzierten Schwefels zu Sulfat gewertet wurde. Offensichtlich hatte die Probenahme, die Befüllung der Flaschen und die anschließende Autoklavierung nur geringfügige Auswirkungen auf die Isotopenzusammensetzung der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen.

Die gleichzeitige Abnahme der Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats, in Verbindung mit einer Anreicherung von ^{34}S im Restsulfat in den nicht-autoklavierten Versuchsflaschen mit Laktat-, Pyruvat-, Ethanol- und Carbokalkzugabe, wurde als erstes Anzeichen auf intensive BSR in diesen Flaschen gewertet (vgl. Abb. 6-6, Abschnitt 6.4.1). Ein Teil des gelösten anorganischen Sulfats ist offensichtlich dauerhaft aus der Wassersäule entfernt worden. In denselben Versuchen nahmen die Gehalte des sedimentären Sulfats ab und die Gehalte der anorganischen reduzierten Schwefelverbindungen stiegen an. Insbesondere die Bildung von AVS in den Sedimenten deutete auf BSR während der Versuchslaufzeit hin. Die höchsten Anstiege der AVS- und CRS-Gehalte wurden in den Sedimenten der nicht-autoklavierten Versuche mit Pyruvat, Laktat, Carbokalk, Molke, Melasse und Granulat festgestellt (vgl. Abb.6-8, Abschnitt 6.4.2.1). Durch Zugabe dieser Substrate wurde offensichtlich die Reduktion von Sulfat aus der Wassersäule und Konvertierung in sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen am effektivsten stimuliert. Der hohe Sulfatumsatz der Versuche mit Laktat-, Carbokalk-, Molke-, Melasse- und Granulatzugabe führte fast zum maximal möglichen Gesamtgehalt reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen in den Sedimenten von $\sim 15 \text{ mg/g}$ (vgl. Abschnitt 6.4.2.1). Demzufolge wurde das Sulfat aus der Wassersäule fast vollständig reduziert und anschließend zu einem großen Teil in Form reduzierter Schwefelverbindungen im Sediment festgelegt. Die stark variierenden Anteile der zwei Fraktionen AVS und CRS lassen vermuten, dass die weitere Reaktion von AVS, entweder zu elementarem Schwefel oder zu Pyrit, in Abhängigkeit vom Substrat variierte.

In den Sedimenten der meisten autoklavierten Kontrollexperimente nahmen nach vier Wochen dagegen die Gehalte des sedimentären Sulfats gegenüber dem Ausgangswert ab (Abb. 6-8), ohne dass ein paralleler Anstieg der Konzentration reduzierter Schwefelverbindungen in den Sedimenten festgestellt werden konnten. Gleichzeitig waren die Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule in den meisten autoklavierten Flaschen am Ende der Experimente höher als zu Beginn. Demnach wurde sedimentäres Sulfat zu gelöstem Sulfat

mobilisiert. Bei dem mobilisierten Sulfat konnte es sich um Porenwassersulfat handeln, das bedingt durch des Umlagern des Sediments bei der Befüllung der Flaschen mobilisiert wurde. Eine weitere Sulfatquelle konnten sulfathaltige Minerale im Ausgangssediment aus dem RL 111 sein, die infolge von pH-Wertveränderungen mobilisiert wurden (vgl. Abschnitt 2.2 und 3.3.2.3). Hinweise auf sulfatreduzierende Prozesse wurden, aufgrund erhöhter AVS-Gehalte (vgl. Abb. 6-8), lediglich im autoklavierten Granulatversuch festgestellt.

Nur geringe Veränderungen in der Summe der anorganischen Schwefelverbindungen ließen die Sedimente der nicht-autoklavierten Versuche mit Succinat, Glucose, Acetat, sowie des Kontrollversuchs erkennen (vgl. Abb. 6.4.2.1). Alle vier Versuche waren außerdem durch gegenüber den Ausgangsbedingungen unveränderte oder geringfügig höhere Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule gekennzeichnet (vgl. Abb. 6-6), die auf Sulfatmobilisierung aus dem Sediment zurückzuführen waren. Die Verhältnisse reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen zum sedimentären Sulfat waren dagegen sehr unterschiedlich. Die Anwesenheit von AVS war bereits ein Indiz für das Auftreten BSR innerhalb des Versuchszeitraums. In allen vier Flaschen hatte demnach die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff mit anschließender Festlegung des Sulfids mit reduziertem Eisen in Form von Monosulfid stattgefunden. Im Versuch mit Acetat-Zugabe wurde im Vergleich die höchste Menge an reduzierten Schwefelverbindungen, insbesondere AVS, gebildet und sedimentär festgelegt (vgl. Abb. 6-8). Offensichtlich war von den drei Substraten das Acetat am besten zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion geeignet.

Geochemische Analysen an Sedimenten aus den Flaschenversuchen 1 und 2 ließen generell erkennen, dass hohe Sulfat-Umsätze bei Versuchen mit Lactat, Pyruvat, Ethanol und Acetat der ersten Versuchsserie, sowie mit Carbokalk, Molke, Melasse und Granulat der zweiten Serie, mit hohen Gehalten an im Sediment festgelegten Sulfid korrelierten (vgl. Abb. 6-6 und 6-8 a,b). In diesen Untersuchungsvarianten traten gleichzeitig die höchsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für CRS und AVS auf (Abb. 6-9 a,b). Bei vollständigem Sulfatumsatz und sedimentärer Festlegung der Produkte der BSR, sollte der sedimentäre reduzierte Schwefel den initialen Wert des gelösten anorganischen Sulfats ($\approx 4 \text{ ‰}$) erreichen (vgl. Abb. 2.8, Abschnitt 2.4.2.2). Annähernd dieser Wert wurde für den AVS und CRS in den Sedimenten der Versuche mit Molke, Melasse und Granulatzugabe erreicht (Abb. 6-9 b). Dies wird als Nachweis für die fast vollständige Festlegung des reduzierten Sulfats aus der Wassersäule gewertet. Die nur geringen Unterschiede der $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte zeigten außerdem an, dass bereits während der Versuchslaufzeit ein Teil des AVS in CRS (S° und Pyrit) umgewandelt wurde.

In den Flaschenversuchen mit autoklavierten Sedimenten und für Substrate mit geringeren Sulfatumsätzen wurden dagegen sehr niedrige $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für CRS und AVS beobachtet. Dieses Ergebnis deutete auf eine hohe Fraktionierung zwischen Sulfat und Sulfid, möglicherweise als Folge niedriger Sulfatreduktionsraten, in diesen Sedimenten hin (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Auch hier kam es neben der Bildung von AVS in allen Versuchen zur Umwandlung in CRS, angezeigt wiederum durch nur wenig voneinander abweichende $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ - und $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte (vgl. Abb. 6-9)

Flaschenversuch 3

Im Verlauf der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion wird neben dem leichten Schwefel- auch das „leichte“ Sauerstoffisotop bevorzugt umgesetzt. Es resultiert folglich neben der ^{34}S - auch eine ^{18}O -Anreicherung im Restsulfat (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die Anreicherung von $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-}$ in den Versuchen mit Ethanol und Stroh (dunkles Sediment), sowie Carbokalk und Stroh (beide Sedimenttypen) war bereits ein Hinweis auf das Auftreten bakterieller dissimilatorischer Sulfatreduktion (vgl. Abb. 6-7). ^{34}S wurde dabei im Restsulfat 2,8fach (Ethanol und Stroh) bzw. 1,3fach (Carbokalk und Stroh) stärker angereichert als ^{18}O . Die Ergebnisse aus den Flaschenversuchen mit Ethanol- und Strohzugabe zeigten demnach eine gute Übereinstimmung mit dem von Pierre (1989) angegebenen Verhältnis zwischen den beiden Anreicherungsfaktoren ($\varepsilon^{18}\text{O} : \varepsilon^{34}\text{S}$) von 1 : 2,5 bis 4,0 (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in den Sedimenten der Kontrollflaschen gaben keine Hinweise auf die rezente Bildung von reduzierten Schwefelverbindungen (vgl. Abb. 6-8c, 6-9c). Erhöhte Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule in Verbindung mit einer Verringerung der sedimentären Sulfatgehalte in allen Kontrollflaschen ließen auf Sulfatmobilisierung aus dem Sediment in die Wassersäule schließen. Die Ursache hierfür war in den hellen Sedimenten aus 7 m Wassertiefe des RL 111 die Auflösung von Eisen-Sulfatmineralen wie beispielsweise Jarosit, die als Folge veränderter pH-Werte stattfand (vgl. Abschnitt 2.2, 5.3.3). Die im Vergleich zu den ersten zwei Flaschenversuchsserien hohen Sulfatgehalte der im dritten Versuch eingesetzten dunklen Sedimente ließen ebenfalls auf die Anwesenheit solcher sulfathaltigen Mineralphasen in den Sedimenten schließen, deren Auflösung zur Mobilisierung von Sulfat aus dem sedimentären Sulfatpool führte.

Die unterschiedliche Isotopenzusammensetzung der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen in den Standardflaschen des dritten Flaschenversuchs (Abb. 6-9c) mit positiven Werten im hellen und negativen Werten im dunklen Sediment reflektierten die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der in den Sedimenten des RL 111 festgestellten zwei Pyritgenerationen (vgl. Abschnitt 5.3.3.1). In den hellen Sedimenten domierte der tertiäre Pyrit mit höheren $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werten, während es in den dunklen Sedimenten rezent zur Bildung von Sulfiden mit niedrigen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten kam.

Die Zugabe von Carbokalk führte für die zwei eingesetzten Sedimenttypen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Gegenüber den Standardflaschen erniedrigte Gehalte an sedimentärem Sulfat, bei gleichzeitig erhöhten Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule zeigen an, dass auch in den Versuchsflaschen mit Carbokalkzugabe in erheblichem Maße sedimentäres Sulfat gelöst wurde (vgl. Abb. 6-8). Reduzierte sedimentäre Schwefelverbindungen konnten in den Carbokalk-Versuchsflaschen ohne Strohzugabe nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden (vgl. Abb. 6-8). Die Reduktion von Sulfat zu Sulfid und die anschließende Festlegung sedimentärer Sulfide wurde durch die Strohzugabe offenbar stimuliert. In beiden Flaschen mit Carbokalk und Stroh traten gegenüber dem Ausgangssediment erhöhte AVS-Gehalte auf und belegten, dass hier die Reduktion von Sulfat zu Sulfid und anschließende Bildung sedimentärer Sulfide stattfinden konnte (vgl. Abb. 6-8c). Die negativen $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte (vgl. Abb. 6-9c), die für alle Carbokalkversuche gemessen wurden, waren ein zusätzlicher Nachweis dafür, dass der AVS aus der bakteriellen dissimilatorischen Reduktion des Seewassersulfats während der Versuchslaufzeit

stammte. Erhöhte Pyritgehalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte, die in allen vier Flaschen niedriger als die Ausgangswerte waren, ließen ebenfalls den Schluss zu, dass ein Teil der so gebildeten Monosulfide bereits in Pyrit umgewandelt wurden (vgl. Abb. 6-8 c, 6-9 c). Bei der Umwandlung von Mono- in Disulfide tritt in der Regel keine, oder nur eine geringfügige S-Isotopenfraktionierung auf, so dass die $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS-}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte häufig nahezu identisch sind (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Der positive $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Wert des Carbokalkversuchs mit hellem Sediment und Stroh zeigte deutlich, dass die Fraktion sedimentärer Pyrite nach wie vor von dem isotopisch „schweren“ tertiären Pyrit dominiert wurde (vgl. Abb. 6-9 c). Gleichzeitig waren die $\delta^{34}\text{S}_{\text{S-}}$ -Werte ein deutlicher Hinweis darauf, dass ein Teil des gebildeten AVS oder gelösten Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel oxidiert wurde. Dies kann zu einem frühen Zeitpunkt des Versuchszeitraums geschehen sein, als noch gelöster Sauerstoff oder dreiwertiges Eisen in der Wassersäule vorhanden waren. Nach 8 Wochen waren die Versuche mit Carbokalk und Stroh als einzige sauerstofffrei.

Analog zu den ersten beiden Flaschenversuchen korrelierten bei der dritten Versuchsserie in den Versuchen mit Ethanolzugabe hohe Umsätze von Sulfat in der Wassersäule generell mit hohen Gehalten sedimentärer Sulfide (vgl. Abb. 6-6, 6-8). Während in den hellen Sedimenten noch ein Drittel der ursprünglichen Sulfatgehalte vorhanden war, konnten nur noch weniger als 0,2 mg/g ($\approx 2\%$) sedimentäres Sulfat aus den Versuchsvarianten mit dunklem Sediment extrahiert werden (vgl. Abb. 6-8). Mit Ausnahme des Ethanolversuchs ohne Stroh und hellem Sediment wurden die maximal möglichen sedimentären Sulfidgehalte in den übrigen drei Flaschen fast erreicht (vgl. Abschnitt 6.4.2.1, Abb. 6-8). Gleichzeitig waren die in den Sedimenten der Ethanolversuche gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten Schwefelverbindungen, abgesehen von dem Versuch mit hellem Sediment ohne Stroh, positiv (vgl. Abb. 6-9). Bereits die äußerst geringen Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule (vgl. Abb. 6-6) und den Sedimenten (vgl. Abb. 6-8) und die hohen Gehalte an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen waren ein Hinweis auf eine annähernd vollständig erfolgte Sulfatreduktion und sedimentäre Festlegung der entstandenen Sulfide, analog zu den Versuchen des zweiten Flaschenversuchs. Die positiven Isotopensignaturen der analysierten sedimentären Schwefelfractionen, die die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Ausgangssulfats widerspiegeln, bestätigten ebenfalls diesen nahezu vollständigen Redoxumsatz (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Bei den beiden Ethanol-Versuchsflaschen mit hellem Sediment waren deutliche Unterschiede der Intensität der Sulfatreduktion in Abhängigkeit von einer Strohzugabe erkennbar (vgl. Abb. 6-8). Die Versuchsflasche mit Stroh war durch höhere Gehalte an reduzierten Schwefelverbindungen gekennzeichnet. In der Variante ohne Stroh fanden sulfatreduzierende Prozesse zwar ebenfalls statt, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Durch die Zugabe von Stroh erfolgte offenbar auch in den Ethanolversuchen eine weitere Stimulation sulfatreduzierender Prozesse.

6.4.3.1 S-Isotopenfraktionierung während der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion

In geschlossenen Systemen lässt sich die Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Edukts Sulfat, des Produkts H_2S sowie auch des akkumulierten reduzierten sedimentären Schwefels im Verlauf der BSR mit Hilfe der Rayleigh-Gleichung modellieren (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Mit fortschreitender Sulfatreduktion nähern sich die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelfractionen asymptotisch den initialen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-}}$

Werten an. Bei der Modellierung wird vorausgesetzt, dass keine weiteren mit Schwefelisotopenfraktionierungen verknüpften Prozesse auftreten. Der gesamte reduzierte Schwefel in den Sedimenten setzt sich aus der Summe der sedimentären Sulfide zusammen, die bis zum betrachteten Sulfatumsatz f akkumuliert sind. Die Fraktion des AVS, die das Produkt H_2S als direkten Vorläufer hatte, kann dabei von den Isotopenzusammensetzungen des elementaren Schwefels und des Pyrits in ihrem $\delta^{34}S$ -Wert abweichen. Hier spielt die zeitliche Komponente eine Rolle, da zur Pyritbildung reduzierter Schwefel aus einer weiteren Quelle benötigt wird, die nicht zwingend zum gleichen Zeitpunkt der Sulfatreduktion gebildet worden sein muss, folglich eine geringfügig abweichende Isotopensignatur aufweisen kann. Eine möglicherweise inhomogene Isotopenzusammensetzung von Pyrit eines Sedimenthorizonts kann so zeitliche und/oder räumliche Variationen des Ausgangs- H_2S während der Pyritbildung reflektieren (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Der Sulfatumsatz lässt sich generell über die $\delta^{34}S$ -Werte des Restsulfats abschätzen. Ein wichtiger Mechanismus, der unabhängig von mikrobiellen Prozessen einen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats in den Flaschen haben kann, ist die Mobilisierung von sedimentärem Sulfat. Demgegenüber steht die eingeschränkte Diffusion, durch die der Austausch zwischen dem sedimentären Sulfatpool und dem Sulfat der Wassersäule begrenzt ist. Sulfatmobilisierung, die in einigen Experimenten beobachtet wurde, führte zur Erhöhung der Sulfatkonzentration in der Wassersäule, und hat bei alleiniger Betrachtung der Konzentrationen und Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats eine Unterschätzung des Sulfatumsatzes zur Folge. Die Beobachtung der Flaschen während der Versuchslaufzeit zeigte, dass die BSR, indiziert durch eine deutliche Schwarzfärbung der Oberflächensedimente, in den meisten Flaschen an der Wasser-Sediment-Grenzschicht begann (vgl. makroskopische Sedimentbeschreibung im Anhang B). Eine bevorzugte Nutzung des sedimentären oder des Porenwasser-Sulfats durch die beteiligten Bakterien resultiert bei eingeschränkter Diffusion in einer schnelleren Anreicherung von $^{34}SO_4^{2-}$ in den Sedimenten relativ zur Wassersäule. In einigen Versuchsflaschen konnten deutliche Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung der Sulfatpools beobachtet werden, die auf unvollständige Equilibrierung zwischen den verschiedenen Pools hinwiesen (vgl. Abb. 6-6, 6-8). Es war insbesondere bei den vorliegenden hohen Sulfatgehalten in den Sedimenten erforderlich, dass zur Bestimmung der $\delta^{34}S_{\text{Restsulfat}}$ -Werte nicht allein die Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats, sondern ebenfalls die des sedimentären Sulfats herangezogen wurde. Da sowohl die Sulfatkonzentration in der Wassersäule, als auch die sedimentären Sulfatgehalte und ebenfalls die $\delta^{34}S$ -Werte beider Sulfatpools bekannt waren und es sich bei den Flaschen um geschlossene Systeme handelte, konnten die $\delta^{34}S_{\text{Restsulfat}}$ -Werte berechnet werden.

$$\delta^{34}S_{\text{Restsulfat}} = x \cdot \delta^{34}S_{\text{Sedimentäres Sulfat}} + (1 - x) \cdot \delta^{34}S_{\text{gel. anorg. Sulfat}}$$

mit

- x Anteil des sedimentären Sulfats am Gesamtsulfat in der Flasche, berechnet über die ermittelten Gehalte in mg/g, ausgehend von 250 g Frischsediment mit einem durchschnittlichen Wassergehalt von 60 % (= 100 g Trockensediment) für alle Flaschen.

(x-1) Anteil des gelösten anorganischen Sulfats am Gesamtsulfat, berechnet über die Sulfatkonzentrationen in mg/l für eine Wassermenge von 2 l pro Flasche.

Die berechneten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat}}$ -Werte konnten in den meisten Experimenten zur Abschätzung der Sulfatumsatzraten herangezogen werden. In solchen Fällen, in denen keine ausreichende Menge Sulfat zur Bestimmung der Isotopensignaturen zur Verfügung stand, wurden die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der akkumulierten reduzierten Schwefelverbindungen für eine Abschätzung benutzt.

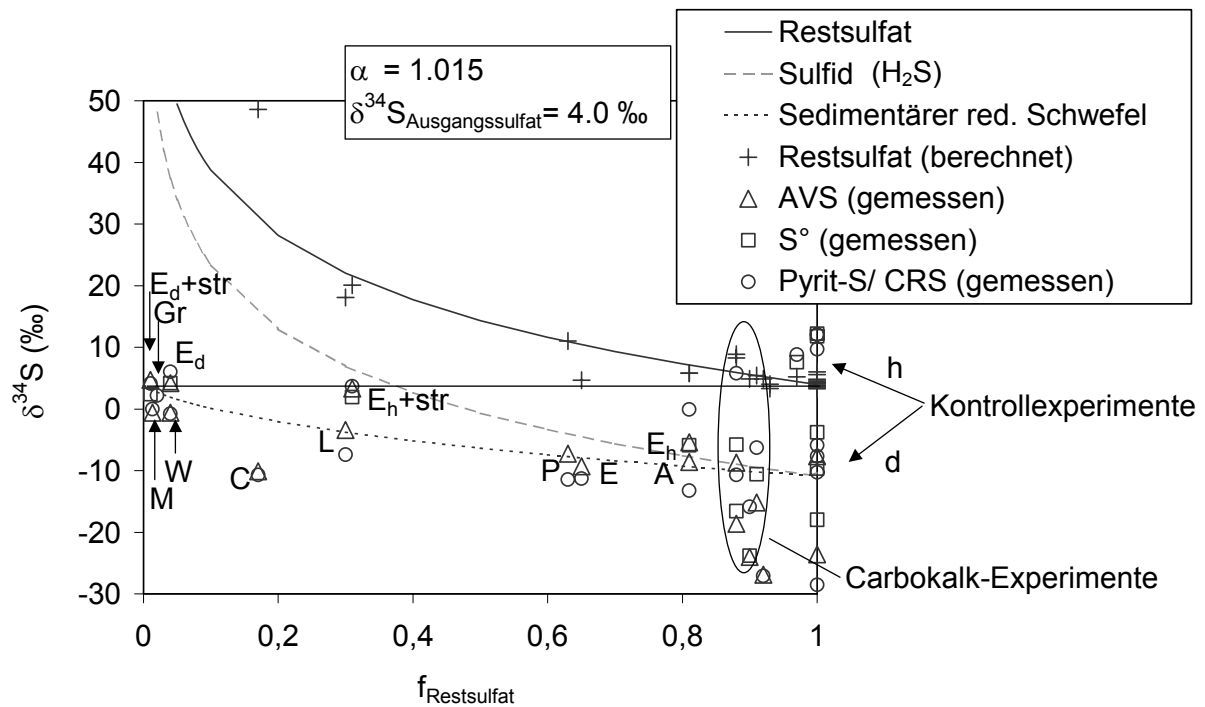


Abb. 6-10: Darstellung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restsulfat der Flaschenversuche und in verschiedenen Schwefelverbindungen in den Sedimenten gegen den Anteil (f) des verbleibenden Restsulfats (Kürzel der verschiedenen Versuche siehe Tab. 6-1). Die Berechnung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Restsulfats, des Sulfids und des resultierenden sedimentären reduzierten Schwefels erfolgte mit der Rayleigh-Gleichung (vgl. Abschnitt 1.2, Gl. 10 bis 13 sowie Abschnitt 2.4.2.2).

Die berechneten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat}}$ -Werte stimmten in den meisten Experimenten gut mit den modellierten Werten überein (Abb. 6-10). In den Versuchen mit den höchsten Sulfatumsätzen aller drei Versuchsserien konnte mittels der gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte die fast vollständige Konvertierung des Sulfats und Festlegung in Form reduzierter sedimentärer Schwefelfraktionen bestätigt werden (s.o.). Aus Abbildung 6-10 ist deutlich erkennbar, dass in den Versuchen mit Molke, Melasse, Granulat (FV 2) sowie Ethanol mit dunklem Sediment mit und ohne Stroh (FV 3) für die verschiedenen sedimentären reduzierten Schwefelverbindungen der initiale Wert des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule von durchschnittlich 4 ‰ annähernd erreicht wurde.

In der Mehrzahl der Flaschenversuche, die durch einen deutlichen Sulfatumsatz ($f_{\text{Restsulfat}} < 0,75$) gekennzeichnet waren, konnte für die BSR eine S-Isotopenfraktionierung mit $\alpha_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$ von 1,015, und ein initialer $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von +4 ‰ angenom-

men werden (Abb. 6-10). Die gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Restsulfats und des reduzierten Schwefels in den Sedimenten lagen im Bereich der jeweils modellierten Fraktionierungskurven. Nur in wenigen Ausnahmen wurden Abweichungen von den modellierten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten festgestellt. So waren die Experimente mit Carbokalk der zweiten und dritten Versuchsserie sowie die autoklavierten und die Kontroll-experimente durch eine signifikant höhere Fraktionierung mit $\alpha \gg 1,030$ gekennzeichnet. Dagegen wiesen die meisten Experimente mit Ethanolzugabe des dritten Flaschenversuchs geringere Schwefelfraktionierungsfaktoren ($\alpha \sim 1,010$) auf.

Canfield (2001) gibt für die S-Isotopenfraktionierung natürlicher Populationen sulfat-reduzierender Bakterien bei alleiniger Verfügbarkeit natürlicher Substrate Werte für α zwischen 1,030 und 1,040 an. Diese relativ hohen Fraktionierungsfaktoren führte der Autor auf die relativ schlechte Verfügbarkeit dieser natürlich in den Sedimenten vorkommenden Kohlenstoffquellen zurück (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die Höhe der Fraktionierungsfaktoren bei der bakteriellen Sulfatreduktion hängt von der spezifischen Sulfatreduktionsrate (nmol/Zelle/Zeit) ab, wobei ein hoher Fraktionierungsfaktor bei geringen Sulfatreduktionsraten (SRR) auftritt und umgekehrt (Canfield 2001, Habicht & Canfield 1997, vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Niedrige absolute SRR von maximal 100 nmol/cm³/d, die in den Sedimenten des RL 111 gemessen wurden (LENAB Abschlussbericht 1998), standen in Einklang mit einer hohen Isotopendifferenz (vgl. Abschnitt 1.2), die in den Freilandversuchen (Kern A - $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{sed. Sulfat-AVS}}$ durchschnittlich 33 ‰, Kern B - $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{sed. Sulfat-AVS}}$ durchschnittlich 47 ‰, Kern C - $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{sed. Sulfat-AVS}}$ durchschnittlich 37 ‰), aber auch im Kontrollexperiment des Flaschenversuchs 1 ($\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat-AVS}} = 32$ ‰ im nicht-autoklavierten und $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat-AVS}} 42$ ‰ im autoklavierten Versuch) beobachtet wurde. Die hohen Isotopendifferenzen ließen auch auf eine hohe Isotopenfraktionierung mit $\alpha \approx 1,030$ bis 1,040 schließen. In allen Fällen resultierten die niedrigen Sulfatreduktionsraten offensichtlich daraus, dass Kohlenstoffs nur limitiert als Energiequelle für die sulfatreduzierenden Bakterien nutzbar war.

Übertragen auf die übrigen Flaschenversuche wäre demnach eine niedrige Fraktionierung als Hinweis auf höhere spezifische SRR zu betrachten. Es wurde gefolgert, dass bei Experimenten mit hohen Sulfatumsätzen auch hohe spezifische SRR für die niedrigere gemessene Fraktionierung verantwortlich waren. Gleichzeitig zeigten diese Ergebnisse, dass sich niedrige SRR durch die Zugabe entsprechender Kohlenstoffquellen deutlich steigern ließen. Für die meisten Ethanolversuche konnte eine durchschnittliche S-Isotopenfraktionierung mit $\alpha = 1,015$ ermittelt werden (s.o.). Diese Werte entsprachen dem von Canfield (2001) publizierten Fraktionierungsmuster, welches er für nicht-substratlimitierte Versuche ermittelt hat, bei denen natürlichen Populationen sulfatreduzierender Bakterien Ethanol als Kohlenstoffquelle des Metabolismus zur Verfügung gestellt wurde. Generell ermittelte Canfield (2001) in mit Laktat, Acetat und Ethanol durchgeführten Experimenten bei ausreichendem Substrat- und Sulfatangebot sowie Temperaturen von 25 °C Fraktionierungsfaktoren zwischen 1,016 und 1,021, die annähernd denen der Flaschenversuche 1 und 2 entsprachen.

Die $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{sed. Sulfat-AVS}}$ -Werte der Carbokalkversuche der dritten Serie waren generell mit Werten zwischen 16 und 29 ‰ etwas höher als in den übrigen Versuchen. Offensichtlich spielte hier die etwas schlechtere Verfügbarkeit des Carbokalks die entscheidende Rolle. Gegenüber dem Ethanol als einfache organische Verbindung, musste der komplex gebundene organische Kohlenstoff im Carbokalk (vgl. Analysen-

attest im Anhang A) zunächst von fermentierenden Bakterien in einfache Moleküle gespalten werden (vgl. Abschnitt 2.4.2.2, Abb. 2-6). Aus der schlechteren Substratverfügbarkeit resultierten niedrigere SRR, verbunden mit einer höheren S-Isotopenfraktionierung. Anhand der Höhe der S-Isotopenfraktionierung war der Carbokalk bezüglich seiner Verfügbarkeit zwischen dem natürlichen, in den Seesedimenten des RL 111 vorhandenen, aber quantitativ und qualitativ limitierten Substrat (vgl. Abschnitt 5.2.3) und den sehr gut metabolisierbaren und in ausreichender Menge vorhandenen organischen Zuschlagstoffen einzuordnen.

Die außerordentlich hohe Fraktionierung von mehr als 40 ‰ zwischen Restsulfat und AVS, die beim Carbokalkexperiment des zweiten Flaschenversuchs auftrat, ist schwer in dieses Schema einzuordnen. So kann die hohe Fraktionierung ein Hinweis auf Substratlimitierung in der Flasche sein. Da die Substrate in allen Flaschenversuchen jedoch überdosiert waren und zudem noch das Stroh als organische Kohlenstoffquelle verfügbar war, ist diese Möglichkeit recht unwahrscheinlich. Deshalb wurde vermutet, dass in diesem Experiment Prozesse wie die Disproportionierung intermediärer Schwefelverbindungen, insbesondere des elementaren Schwefels, von Bedeutung waren, die in der Regel mit einer Erhöhung der Nettofraktionierung einhergehen (vgl. Abschnitt 2.4.2.3).

Für die Flaschenversuche mit intensiver Sulfatreduktion wurden absolute SRR ($\text{nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$) über die Menge des gesamten umgesetzten Sulfats, die Versuchslaufzeit und das Sedimentvolumen berechnet. Die absoluten SRR der vierwöchigen Flaschenversuche können geringfügig unterschätzt sein, da einige Tage erforderlich gewesen sein könnten, bis sich das gestörte System in den Flaschen re-equilibriert hat und mikrobiell gesteuerte Prozesse einsetzen konnten. Bei den langen Versuchslaufzeiten ist nicht auszuschließen, dass die Reaktionen in den Flaschen bereits vor Ende der Versuchsdauer abgeschlossen waren, so dass auch in diesen Fällen eine Unterschätzung der absoluten SRR die Folge wäre. Aus diesem Grund werden die berechneten Raten als minimale absolute SRR betrachtet. Die spezifischen SRR konnten aufgrund fehlender Daten zu den Zelldichten sulfatreduzierender Bakterien für die Flaschenversuche nicht berechnet werden.

Die höchsten absoluten SRR wurden bei den Experimenten mit Zugabe von Ethanol und Stroh der dritten Serie ($3900 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$) und mit Laktat der ersten Serie ($3600 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$) beobachtet. Für die meisten Versuche mit messbaren Sulfatumsätzen wurden SRR zwischen 200 und $1000 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ berechnet. In der Literatur zitierte SRR in natürlichen Systemen decken bereits einen großen Wertebereich ab. Für einen oligotrophen See haben Sass et al. (1997) SRR von $< 5 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ bestimmt, SRR zwischen 5 und $1600 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ wurden für einen monomiktischen See in Israel angegeben (Hadas & Pinkas 1995). Experimentell bestimmte SRR, unter Verwendung von Pilzkompost in anaeroben Reaktoren zur Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion (Dvorak et al. 1992), variierten zwischen 214 und $333 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$. Demnach konnte auch aus der Betrachtung der absoluten SRR für einige Flaschenversuche eine deutliche Stimulierung der BSR durch Zugabe einer geeigneten Kohlenstoffquelle abgeleitet werden. Die Zugabe einer organischen Kohlenstoffquelle zu den Sedimenten des RL 111 mit maximalen natürlichen SRR von $10 \text{ nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ (vgl. Abschnitt 5.3.3.1) führte in einigen Flaschenversuchen zur Erhöhung der SRR um einen Faktor > 100 .

6.5 Folgerungen aus den Ergebnissen der Flaschenversuche

Anhand der Ergebnisse der Flaschenversuche 1 und 2 konnte gezeigt werden, dass es in Versuchen mit sulfidischen Sedimenten von der tiefsten Stelle des RL 111 möglich war, den Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion durch Zugabe geeigneter Quellen von organischem Kohlenstoff zu stimulieren. Hierzu eigneten sich nicht nur teure Reinchemikalien wie beispielsweise Laktat, Pyruvat oder Ethanol, sondern auch Carbokalk, ein günstiges Abfallprodukt aus der Zuckerindustrie, Molke, Melasse und das Pfezi[®]-Granulat, in allen Fällen in Verbindung mit Strohzugabe. Die Substrate wurden intensiv von sulfatreduzierenden Bakterien als Energiequelle genutzt und zu TIC umgesetzt (vgl. Abschnitt 6.4.2). Für die genannten Substrate waren am Versuchsende niedrige Konzentrationen des gelösten anorganischen und/oder sedimentären Sulfats in Verbindung mit erhöhten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten ein eindeutiges Zeichen für BSR (vgl. Abb. 6-6, 6-8, 6-9). Anhand der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären reduzierten Schwefelverbindungen, insbesondere des AVS, konnte gezeigt werden, dass das reduzierte Sulfat aus der Wassersäule innerhalb des Versuchszeitraums in Form von AVS und CRS sedimentär fixiert wurde (vgl. Abschnitt 6.4.3). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ -Werte wichen in der Regel nur um wenige Promill von den $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werten ab, so dass gefolgert werden konnte, dass in den Sedimenten die Umwandlung von AVS in CRS, und damit offensichtlich zum Teil auch in Pyrit, erfolgt war. Pyrit ist unter anoxischen Bedingungen stabil, so dass in diesen Versuchen nicht nur die BSR stimuliert werden konnte, sondern die hieraus resultierenden Produkte langfristig sedimentär festgelegt wurden. Der entsprechende Alkalinitätsgewinn war in den Versuchen mit Laktat, Pyruvat, Ethanol, Carbokalk, Molke, Melasse und Pfezi[®]-Granulat in deutlichen pH-Wert-Anstiegen in der Wasserphase ablesbar. Mit Hilfe der $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ -Werte war es möglich zu folgern, dass eine Steigerung der spezifischen Sulfatreduktionsraten erfolgt war (vgl. Abschnitt 6.4.3.1).

Obwohl es sich bei den Substraten Glucose und Succinat ebenfalls um einfache organische Verbindungen handelte (vgl. Abb. 2-6), waren diese als organische Kohlenstoffquellen für sulfatreduzierende Bakterien offensichtlich weniger gut geeignet, als die zuvor genannten Substrate. In der Versuchsflasche mit Zugabe von Glucose konnte zwar mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Umsatz des Substrats zu CO_2 belegt werden (vgl. Abschnitt 6.4.2), und offensichtlich fanden auch mikrobiell katalysierte Redoxprozesse statt, die zu einer Senkung der Redoxpotentiale in der Wassersäule führten (vgl. Abschnitt 6.2.1). Aber im Vergleich zu den Flaschen mit Laktat, Ethanol, Pyruvat und Acetat und denen mit Zugabe der Industrieprodukte wurde deutlich weniger reduzierter Schwefel sedimentär festgelegt (vgl. Abb. 6-8). In der Flasche mit Succinatzugabe entsprachen die Ergebnisse bezüglich des Substratumsatzes zu TIC und der Reduktion von Sulfat zu Sulfid mit anschließender sedimentärer Fixierung annähernd denen der Kontrollflasche nur mit Strohzugabe. Es war daher nicht auszuschließen, dass statt dem Succinat das zugegebene Stroh in erheblichem Maße als organische Kohlenstoffquelle genutzt wurde. Möglicherweise war eine Überdosierung der Substrate der Grund für den geringen Erfolg (vgl. Tab. 3-1). In beiden Versuchen (Glucose, Succinat) war dennoch eine Erhöhung der pH-Werte am Versuchsende erkennbar, die jedoch geringer ausfiel als in den Versuchen mit Zugabe von Laktat, Ethanol, Acetat, Pyruvat und sogar als im Kontrollexperiment, sowie den Versuchen des zweiten Flaschenversuchs (vgl. Abb 6-1).

Wie bei der Untersuchung der Sedimente des RL 111 schon deutlich wurde, war das dunkle Sediment aus 10 m Wassertiefe nicht als repräsentativ für den See anzusehen (vgl. Abschnitt 5.3.3). Am UFZ wurden Parallelversuche mit allen Substraten, hellem Sediment und Stroh durchgeführt. Diese führten lediglich noch für das Ethanol, Pruvat, Granulat und Carbokalk zu guten Ergebnissen hinsichtlich einer Stimulierung der Sulfat- und Eisenreduktion in der Wasserphase und der daraus resultierenden Alkalinitätssteigerung (vgl. UFZ Endbericht 1999). Weitere Kriterien, die letztendlich zur Auswahl der Substrate Ethanol und Carbokalk für weiterführende Versuche geführt haben, waren außerdem die einfache Handhabung und der günstige Preis der Substrate.

Auch im dritten Flaschenversuch, in dem zusätzlich zu dem Sediment von der tiefsten Stelle des RL 111 auch Sediment aus 7 m Wassertiefe eingesetzt wurde, fand in allen Versuchsflaschen mit Ethanol- oder Carbokalkzugabe BSR statt. Die Analysen der $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule bestätigten, dass ein erheblicher Teil des gelösten anorganischen Sulfats im dritten Flaschenversuch insbesondere durch zusätzliche Gabe von Stroh für beide Sedimenttypen durch BSR aus der Wassersäule entfernt wurde. Mit Hilfe der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte verschiedener reduzierter Schwefelverbindungen konnte belegt werden, dass während der achtwöchigen Versuchslaufzeit ein großer Teil des Sulfats in Form reduzierter Schwefelverbindungen im Sediment festgelegt wurde. Es konnte anhand der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ und $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte gezeigt werden, dass neben AVS in den meisten Versuchen bereits auch Pyrit gebildet wurde. Der hieraus resultierende Alkalinitätsgewinn hatte einen Anstieg der pH-Werte in der Wasserphase auf annähernd neutrale Werte zur Folge (vgl. Abb. 6-1c).

Mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wasserphase und der $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{anorg}}$ -Werte der beiden eingesetzten Substrate ließ sich der Umsatz der Substrate belegen (vgl. Abschnitt 6.3.2). Im Fall der Carbokalkversuche mit Strohzugabe konnte gezeigt werden, dass ein erheblicher Teil des TIC in der Wassersäule aus der Oxidation des organischen Kohlenstoff des Substrats und nicht aus der Karbonatlösung stammte. Demzufolge konnte auch die Erhöhung der pH-Werte in der Wassersäule (vgl. Abb. 6-1c) zumindest zu einem Teil auf eine Alkalinitätssteigerung aufgrund bakterieller Sulfatreduktion zurückgeführt werden und nicht allein auf die Neutralisierung durch Karbonatlösung.

Das schnellere Einsetzen stabiler reduzierender Bedingungen in den Ethanolversuchen war sehr wahrscheinlich auf die bessere Verfügbarkeit dieses Substrates zurückzuführen. Ethanol stand als einfache organische Verbindung den sulfatreduzierenden Bakterien direkt zur Verfügung und muss nicht wie der komplexe Carbokalk zunächst von fermentierenden Bakterien aufbereitet werden.

Anhand der Ergebnisse des dritten Flaschenversuchs war außerdem klar erkennbar, dass die Zugabe von Stroh eine zusätzlich Stimulierung der sulfatreduzierenden Prozesse bedeutete. Das Stroh war offensichtlich nicht nur Aufwuchsträger für Bakterien und entscheidend für die Ausbildung von optimalen Bedingungen an der Sediment-Wasser-Grenzschicht für sulfatreduzierende Bakterien, sondern wurde sogar als organische Kohlenstoffquelle genutzt. Dies konnte mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte der Kontrollversuche mit Stroh in allen drei Versuchsserien gezeigt werden, die den Umsatz von organischen Kohlenstoff aus dem Stroh zu TIC belegten (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Ob die in den Flaschenversuchen erzielte Alkalitätssteigerung über die Stimulierung der BSR mit einer geeigneten organischen Kohlenstoffquelle auch in einem größeren Maßstab und unter naturnahen Bedingungen (Temperaturschichtung) möglich ist, wurde in Säulenversuchen mit den Substraten Ethanol und Carbokalk getestet.

7 Laborversuche - Säulenversuche

Einen Überblick über die eingesetzten Substrate in den 10 Versuchssäulen gibt Abbildung 7.1:

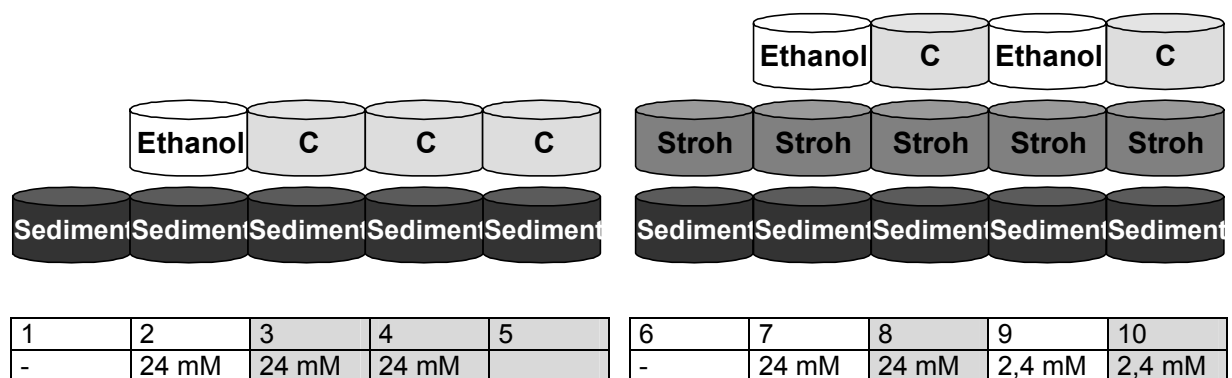


Abb. 7-1: In den Säulenversuchen eingesetzte Zuschlagstoffe (C – Carbokalk und Ethanol) sowie die in den Säulen befindliche C_{org} -Menge. Die C-Konzentrationen wurden berechnet für ein sedimentnahes Wasservolumen von 22 l, das entspricht einem Viertel des Gesamtvolumens (vgl. Abschnitt 3.1.2 und 3.1.4).

7.1 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Die Entwicklung der Redoxpotentiale und der pH-Werte war innerhalb der einzelnen Säulen in Abhängigkeit vom zugegebenen Substrat sehr unterschiedlich. Während die Kontrollsäule 1 am Ende der Versuchslaufzeit für beide Parameter kaum Veränderungen aufwies, war in der Kontrollsäule mit Stroh (S6) schon nach wenigen Wochen eine deutliche Abnahme der Redoxpotentiale in der unteren Wassersäule erkennbar. In der zweiten Hälfte der Versuchslaufzeit nahmen zudem die pH-Werte in der sedimentnahen Wassersäule der Säule 6 zu (Abb. 7-2).

In den Versuchssäulen, denen Ethanol und Carbokalk als Kohlenstoffquelle zur Verfügung standen, waren diese Trends noch deutlicher feststellbar:

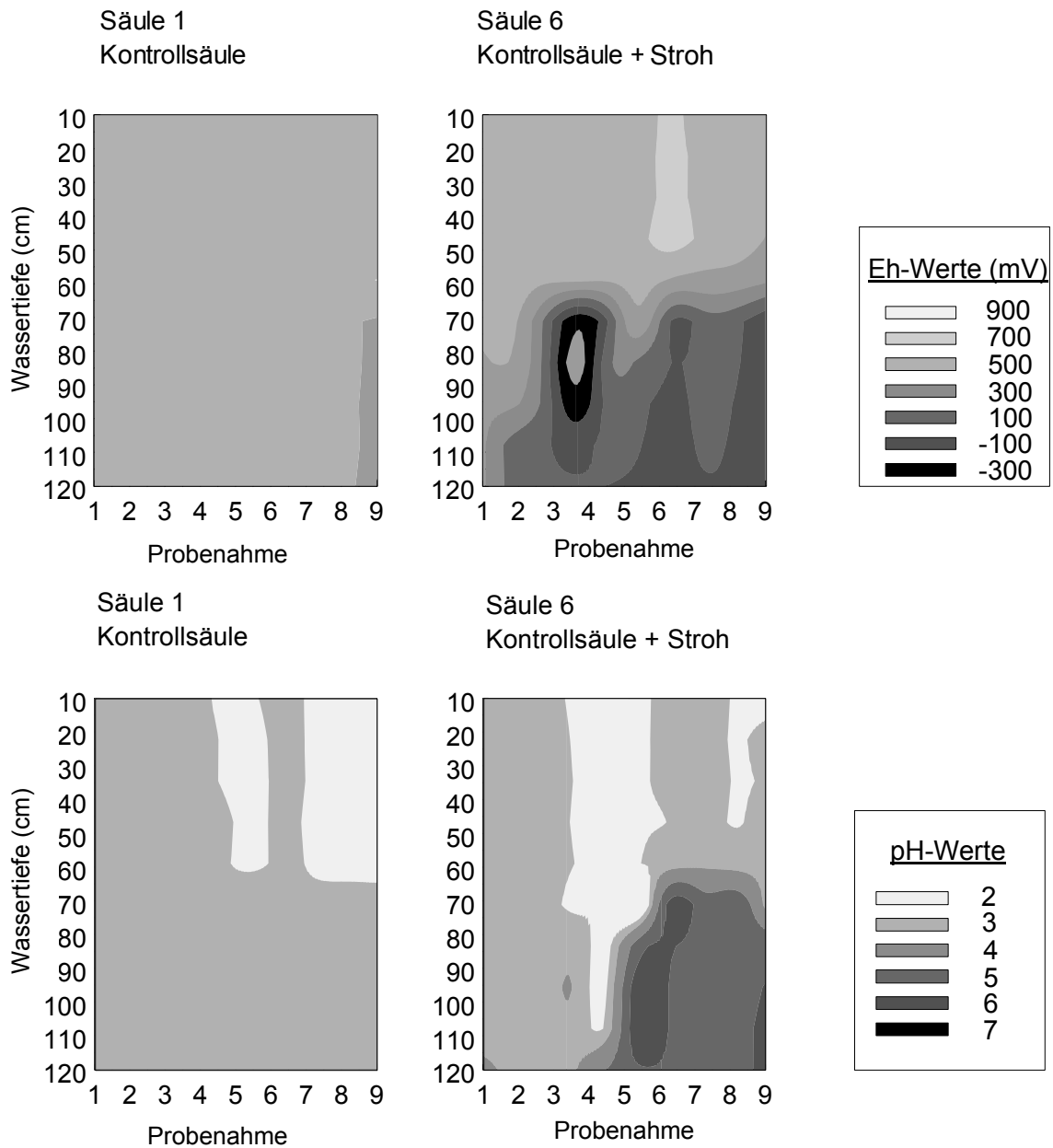


Abb. 7-2: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 1 und 6 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden.

Während sich in der Säule 4 (stellvertretend für alle drei Säulen mit Carbokalk, vgl. Abb. 7-1) das Redoxpotential nur sehr langsam verringerte, geschah dies in beiden Säulen mit zusätzlichem Stroh (Säulen 8 und 10) wesentlich schneller. In allen drei Säulen war bereits bei der ersten Beprobung eine pH-Wert Erhöhung, insbesondere in der untersten Hälfte der Wassersäule, festzustellen. In den Säulen 4 und 10 kam es hier im weiteren Versuchsverlauf zu einer allmählichen Steigerung der pH-Werte bis maximal pH 5 bzw. 6. Am deutlichsten sind aber in der Säule 8 niedrige Redoxpotentiale < -100 mV mit einer deutlichen pH-Werterhöhung bis pH 7 verbunden (Abb. 7-3).

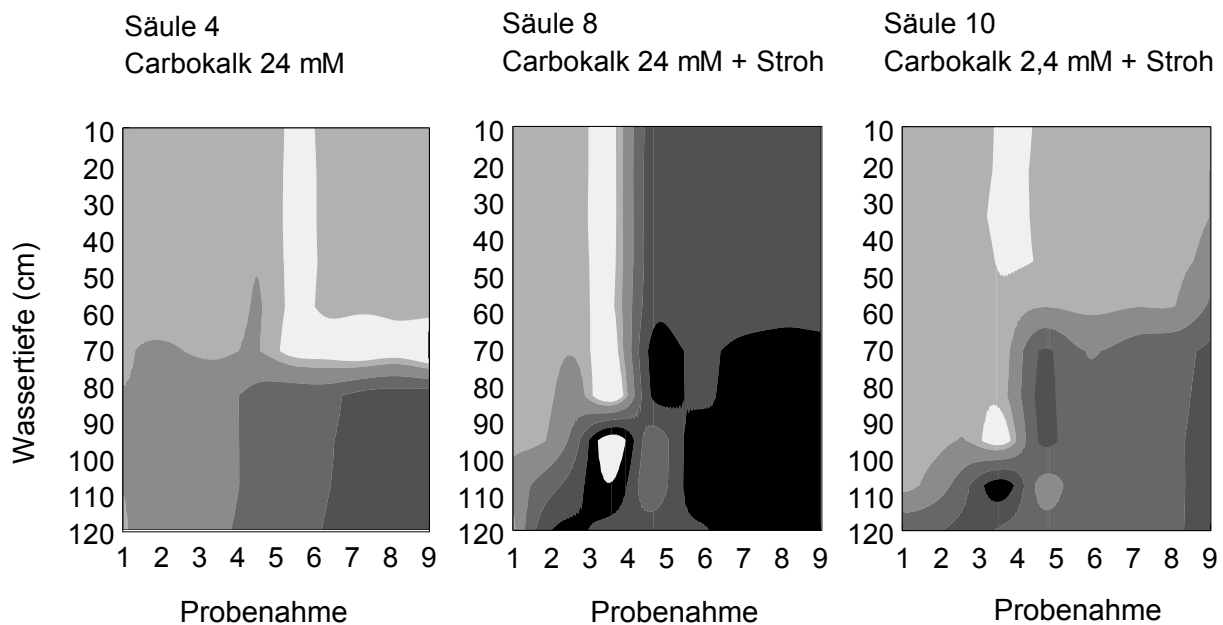
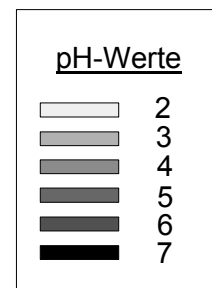
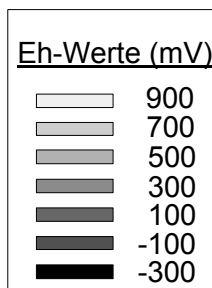
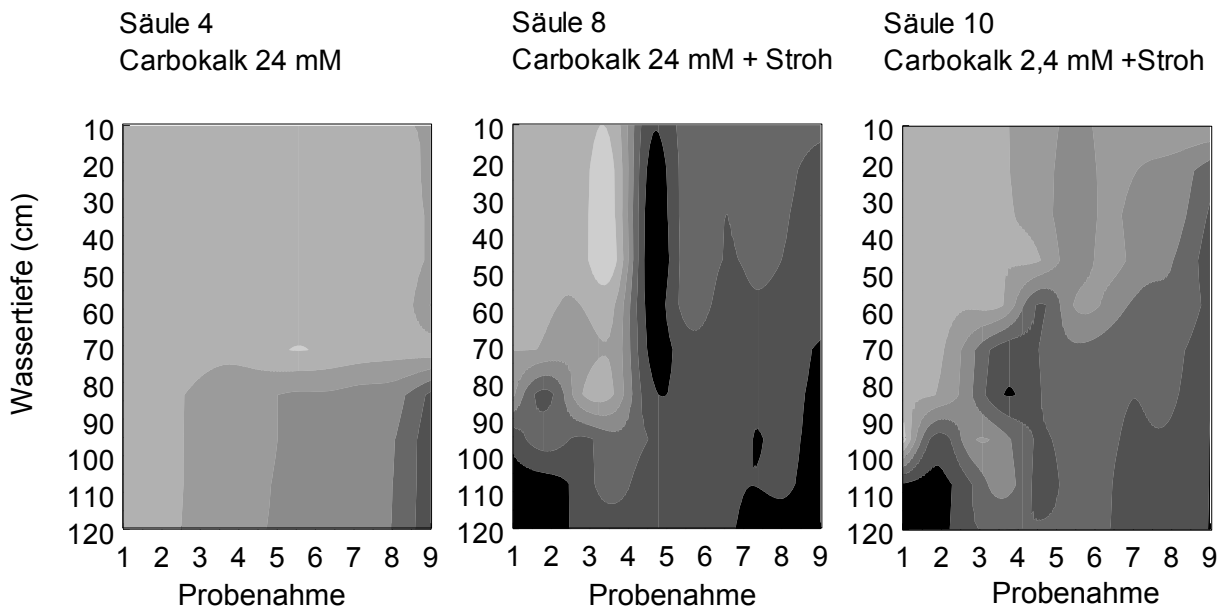


Abb. 7-3: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 4 (stellvertretend für die drei Säulen nur mit Carbokalk (vgl. Abb. 7-1)), 8 und 10 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden.

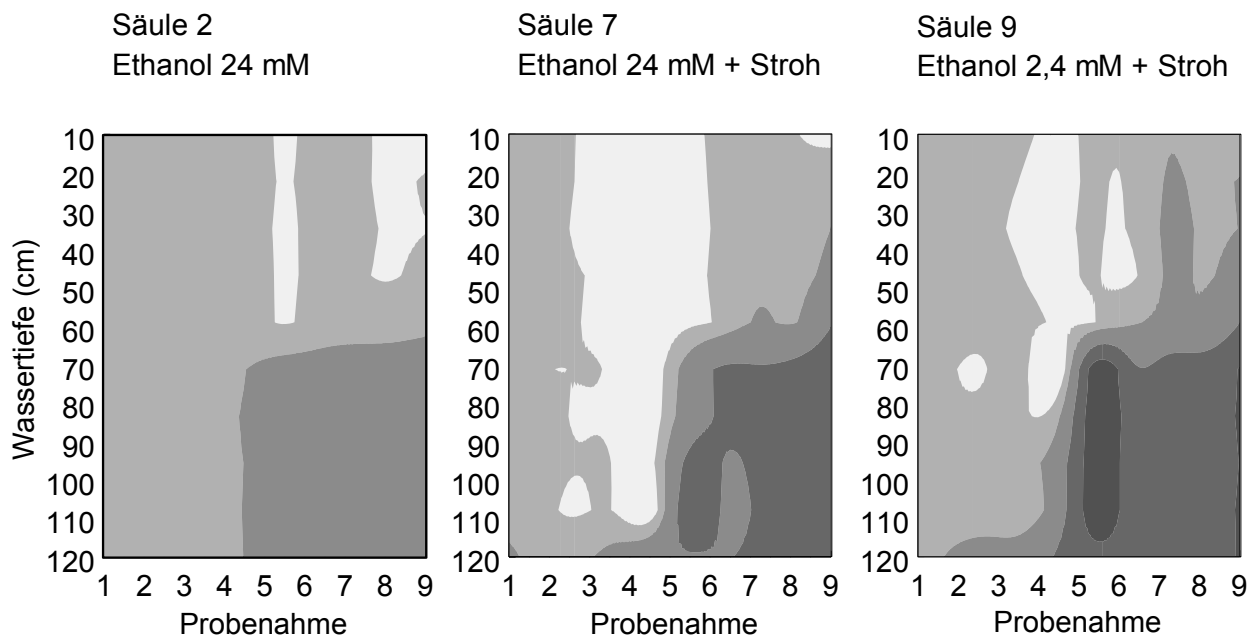
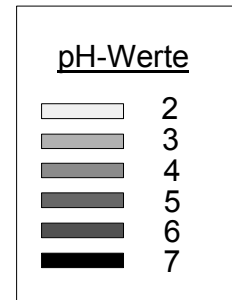
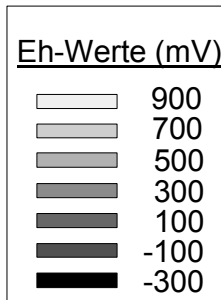
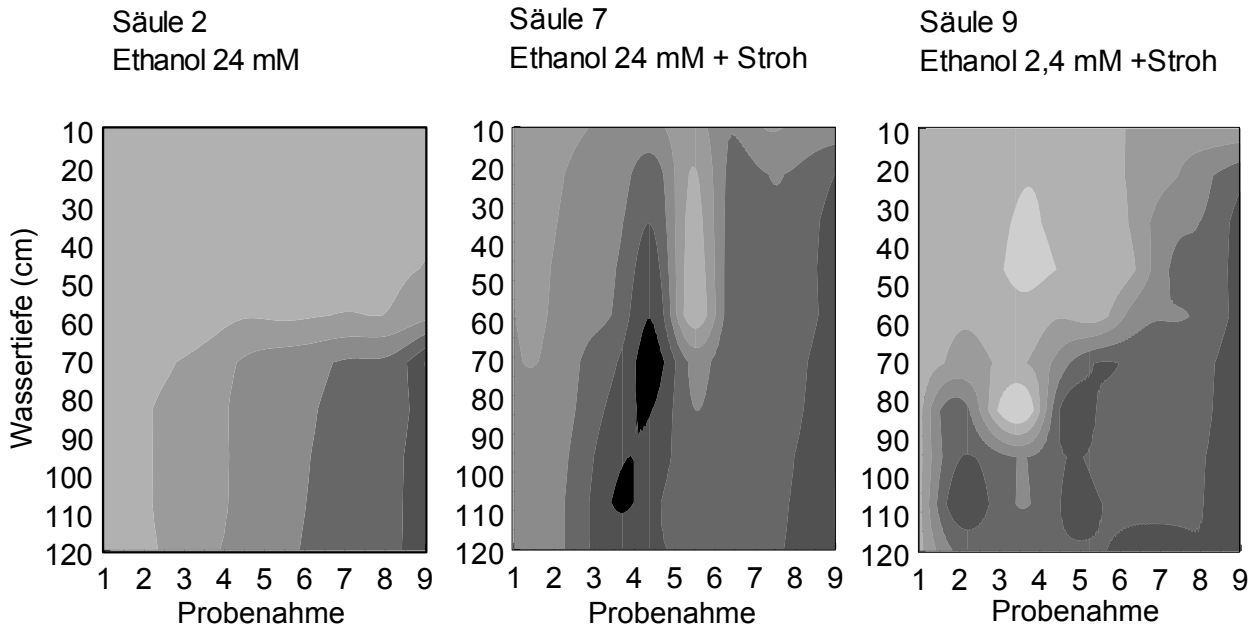


Abb. 7-4: Redoxpotentiale und pH-Werte, die in den Säulen 2, 7 und 9 im Rahmen der 9 Beprobungen gemessen wurden.

Ähnlich wie in den Versuchssäulen mit Carbokalk konnte auch in der Säule, die nur mit Ethanol bestückt war, lediglich eine geringe Abnahme des Redoxpotentials beobachtet werden. Diese wurden von einem leichten Anstieg der pH-Werte bis maximal pH 3,6 begleitet. Im Unterschied hierzu wurden in den Säulen mit Strohzugabe Verringerungen des Redoxpotentials ab der zweiten Beprobung festgestellt. Wenige Wochen später erfolgte eine allmähliche Zunahme der pH-Werte auf maximal pH 5 bzw. 6 in der unteren Hälfte der Wassersäule beider Versuchssäulen (Abb. 7-4).

7.1.1 Hinweise auf bakteriell katalysierte Redoxprozesse anhand der Eh- und pH-Werte in der Wassersäule

Bereits an der Entwicklung der pH- und Eh-Werte der Kontrollsäulen 1 und 6 (Abb. 7-2) war erkennbar, dass die Zugabe von Stroh als Aufwuchsträger für Bakterien bei der Etablierung und Aufrechterhaltung reduzierender Bedingungen von entscheidender Bedeutung war. Redoxpotentiale von 300 mV und weniger, deren Größenordnung auf intensive BSR und Eisenreduktion hindeuteten (vgl. Abschnitt 3.1), wurden ohne die zusätzliche Gabe von Stroh bis zum Versuchsende nicht erreicht.

Beim Vergleich der Säulen 2 (Abb. 7-4) und 4 (Abb. 7-3), denen Ethanol bzw. Carbokalk, aber kein Stroh zugegeben wurden, waren unterschiedliche Entwicklungen der Eh- und pH-Werte zu beobachten. Die Säule 2 wies bereits seit der sechsten Beprobung Redoxpotentiale von 100 mV auf, während ähnlich niedrige Eh-Werte in der Säule 4 erst gegen Ende der Versuchslaufzeit erreicht wurden. Demgegenüber war in Säule 4 aber eine schnellere Erhöhung der pH-Werte zu beobachten. Die im sedimentnahen Bereich erkennbaren Erhöhungen der pH-Werte in der Säule 4 waren überwiegend auf die chemische Neutralisation der Wassersäule durch das Karbonat aus dem Carbokalk zurückzuführen, weniger auf eine Alkalitätssteigerung durch bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion, da die Redoxpotentiale erst am Schluss des Versuchs in den Bereich um 0 mV sanken, der auf diese Prozesse schließen lässt. Da das Ethanol selbst nicht zu einer chemischen Neutralisierung führt, waren die erhöhten pH-Werte am Ende der Versuchslaufzeit durch eine Alkalitätssteigerung aufgrund mikrobiell katalysierter Redoxprozesse verursacht, die durch die Zugabe von Ethanol stimuliert wurden.

Eine schnellere, aber prinzipiell ähnliche Entwicklung war in den Säulen mit zusätzlichem Stroh erkennbar. In beiden Carbokalksäulen waren die pH-Werte von Beginn an erhöht, gleichzeitig wurden unmittelbar nach der Substratzugabe bereits Eh-Werte von -300 mV in Sedimentnähe gemessen. Konkrete Hinweise auf den Grund dieser schnellen Stimulierung mikrobiell katalysierter Redoxprozesse konnten bei genauer Untersuchung des Substrats Carbokalk gefunden werden (UFZ Endbericht 1999). Die Analysen ergaben, dass im Carbokalk sowohl sulfat- als auch eisenreduzierende Bakterien enthalten waren. Folglich wirkte der Carbokalk zusätzlich zu seiner Eigenschaft als Neutralisationshilfe und Kohlenstoffquelle auch als Inokulum für die erwünschten Bakterien. Die niedrigen Eh-Werte in der sedimentnahen Wassersäule waren demnach das Resultat mikrobieller Eisen- und Sulfatreduktion, die sich hier rasch als dominierende Prozesse etablieren konnten.

Die Säulen mit Ethanolzugabe waren zunächst durch eine Abnahme der Redoxpotentiale gekennzeichnet, der wenige Wochen später eine Zunahme der pH-Werte folgte. Im Gegensatz zur Säule 2 konnten niedrige Redoxpotentiale und gleichzeitig erhöhte pH-Werte in den Säulen 7 und 9 in weiten Teilen der Wassersäule beob-

achtet werden und waren nicht auf die untere Hälfte der Wassersäule beschränkt. Die beobachteten Anstiege der pH-Werte der Säulen 7 und 9 waren ausschließlich auf eine mikrobiell katalysierte Alkalinitätssteigerung zurückzuführen, die jedoch im Endergebnis hinter den Carbokalksäulen mit Stroh zurückblieb.

Um zu klären, in welchem Umfang die Alkalinitätssteigerung in den unterschiedlichen Versuchsansätzen durch die BSR verursacht wurde und welche Prozesse bei der Neutralisation innerhalb der Wassersäule außerdem eine Rolle gespielt haben, wurden auch für die Säulenversuche die Stoffkreisläufe des Kohlenstoffs und Schwefels intensiver untersucht.

7.2 Kohlenstoffkreislauf

7.2.1 Anorganischer Kohlenstoff in der Wassersäule

Die Säulenversuche stellten, anders als die Flaschenversuche, keine geschlossenen Systeme dar. Durch die über die gesamte Versuchslaufzeit stabile Temperaturschichtung war die kalte, tiefere, sedimentnahe Wassersäule von der darüberliegenden Wasserschicht weitgehend isoliert. Der Austausch zwischen den Wasserkörpern war folglich gehemmt. Eine Beeinflussung der Konzentration oder der Isotopenzusammensetzung des TIC in der sedimentnahen Wassersäule durch atmosphärisches CO₂ konnte aufgrund der geringen Löslichkeit von CO₂ im warmen, sauren Wasser und zudem fehlender Transportmechanismen wie einer Durchmischung des Wasserkörpers ausgeschlossen werden. Ähnliches galt für die CO₂-Produktion durch Photosynthese, da die Ummantelung und Abdeckung der Säulen keinen Lichteinfall zuließ, die zu einer Steigerung der ohnehin geringen initialen Primärproduktion im Restseewasser hätte führen können. Eine Ausgasung von CO₂ war aber theoretisch möglich. Die sedimentnahe Wassersäule wurde daher als halb-offenes System betrachtet, dessen Kohlenstoffkreislauf durch drei Prozesse beeinflusst werden konnte: die Karbonatlösung in den Säulen mit Carbokalkzugabe, die mikrobielle Oxidation organischer Kohlenstoffquellen und eine mögliche Entgasung von CO₂.

Als Ausgangswert für alle Säulen vor der Substratzugabe (1. Probenahme) wurde ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von -18,7 ‰ bei Konzentrationen von 0,2 mg/l bestimmt (Abb. 7-5).

In der Kontrollsäule (Säule 1) war zunächst eine rasche Verschiebung der Isotopenzusammensetzung des gelösten Kohlenstoffs von dem Startwert auf niedrigere Werte (-26,7 ‰) zu beobachten. Im Verlauf der weiteren Probenahmen variierten die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte nur noch geringfügig zwischen -27,5 ‰ und -29,8 ‰. Die TIC-Konzentrationen stiegen über den gesamten Untersuchungszeitraum langsam auf den Endwert von 5,1 mg/l an.

Die Versuchssäule 6 (kein Substrat – Stroh) wies eine vergleichbare Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf, mit einer Verschiebung der Werte auf -29,7 ‰ zwischen der ersten und zweiten Probenahme. Die TIC-Konzentrationen in der Wassersäule lagen mit 2,5 mg/l zu Beginn der Versuche geringfügig über denen der Säule 1 (ohne Stroh). Bei der Abschlussbeprobung wurden aber annähernd 200 mg/l TIC über Sediment gemessen.

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in den Versuchssäulen, denen Ethanol zugegeben wurde (Säulen 2, 7, 9) waren ebenfalls zunächst durch einen starken Abfall der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf etwa -30 ‰ gekennzeichnet, der sich aber über die Versuchslaufzeit in einen all-

mählichen Anstieg bis auf $-26,3\text{‰}$ umkehrte. Dabei waren nur geringe Unterschiede in der Säule ohne Stroh (S2) und denen mit Strohzugabe (S7, 9) zu beobachten. Die TIC-Konzentrationen in der Wassersäule dagegen differierten erheblich: In der Säule ohne Stroh (S2) wurden nur geringe TIC-Konzentrationen während der gesamten Versuchsdauer beobachtet (maximal $38,7\text{ mg/l}$). Die Säulen 7 und 9 waren dagegen durch deutlich höhere TIC-Konzentrationen gekennzeichnet (164 und 175 mg/l TIC am Versuchsende), die jedoch unter denen der Säule 6 lagen.

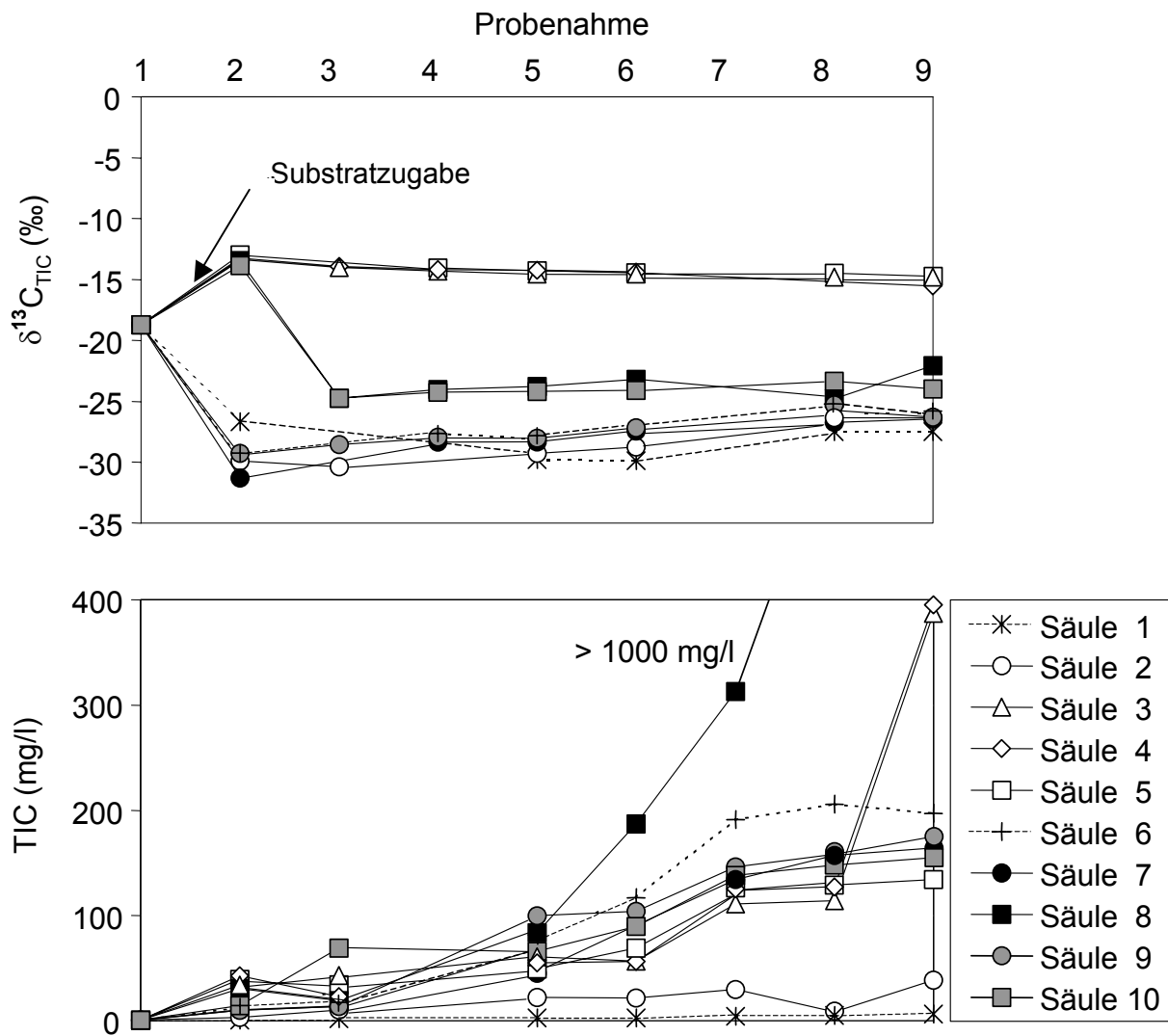


Abb. 7-5: $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte (oben) und TIC-Konzentrationen (unten) über den Versuchszeitraum von einem Jahr für alle zehn Säulen (Probenahme über Sediment).

Ein entgegengesetzter Trend mit der Verschiebung zu höheren $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten von $-14,3 \pm 0,6\text{‰}$ nach Substratzugabe wurde bei allen Säulen mit Carbokalkzugabe (S 3, 4, 5, 8 und 10) erkennbar. Die Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte ging mit einer TIC-Konzentrationszunahme auf durchschnittlich $32 \pm 11\text{ mg/l}$ bei der zweiten Probenahme einher. In den Versuchssäulen ohne Stroh (S3, 4, 5) wurden während der weiteren Versuchsdauer annähernd konstante $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte $-14,5 \pm 0,4\text{‰}$ gemessen. Die Säulen mit Carbokalk und Strohzugabe (S8, 10) waren durch einen Rückgang der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf etwa -24‰ ab der dritten Beprobung gekennzeich-

net, die während der restlichen Versuchsdauer ebenfalls konstant blieben. Am Versuchsende lagen die TIC-Konzentrationen in den drei Säulen ohne Stroh zwischen 134 mg/l TIC (S5) und 395 mg/l (S4) und in den Säulen mit Stroh bei 155 mg/l (S10) und mehr als 1000 mg/l (S8).

7.2.2 Quantitative und qualitative Beurteilung des Umsatzes des verfügbaren organischen Kohlenstoffs

Es wurden signifikante Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten und den TIC-Gehalten zwischen den Säulen mit einer deutlichen Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat beobachtet. Da es sich bei den Säulen um halboffene Systeme handelt, und die TIC-Konzentrationen zu Beginn der Versuche nur äußerst gering waren, sollte der an der Wasser-Sediment-Grenzschicht gebildete TIC die Isotopensignatur der umgesetzten Kohlenstoffquelle reflektieren, sofern beim eigentlichen Umsatz keine Fraktionierung auftritt. Analog zu den Sedimenten des RL 111 wurde für die sedimentäre organische Substanz ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert von durchschnittlich -26‰ angenommen, aus dem unter Berücksichtigung der Fraktionierung beim Übergang in $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ auftretenden C-Isotopenfraktionierung ($T = 10^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1\text{‰}$, vgl. Abschnitt 2.4.3 und Abb. 2-9) ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von etwa $-27,1\text{‰}$ resultierte (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Die in der sedimentnahen Wassersäule der Versuchssäule 1 ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit den für den TIC aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs modellierten Werten. Der fortwährende Anstieg der TIC-Gehalte (Abb. 7-5) und die ermittelten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Säule 1 zeigten demnach einen geringfügigen Umsatz von organischem Kohlenstoff aus den Sedimenten zu TIC an.

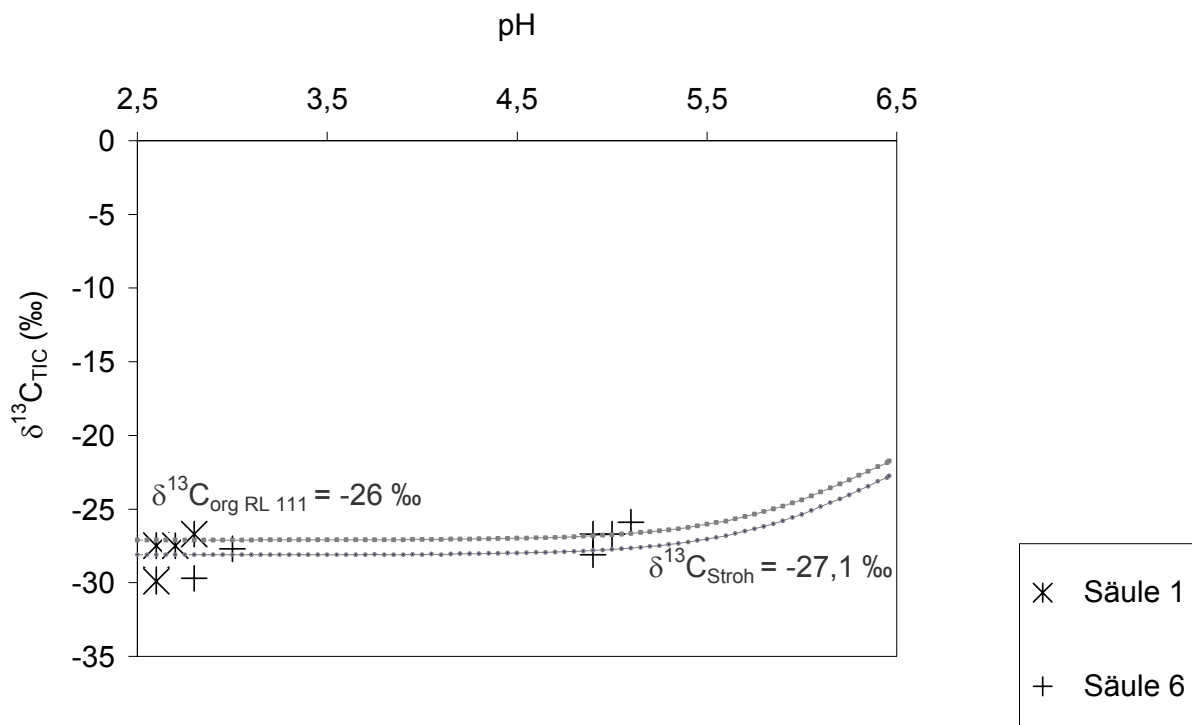


Abb. 7-6: In der Wassersäule der Säulen 1 und 6 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und unter Berücksichtigung der pH-Werte und der damit verbundenen C-Isotopenfraktionierungen für eine Temperatur von 10°C (vgl. Abschnitt 2.4.3 und Abb. 2-9) berechnete $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte für den Umsatz des jeweiligen Substrats. Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

Für die Säule 6 zeigten die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte eine deutliche Übereinstimmung mit dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert aus dem Umsatz des Strohs, aber auch den in der Säule 1 gemessenen Werten. Aus Abbildung 7-5 ist jedoch erkennbar, dass in der Säule 6 weitaus höhere TIC-Konzentrationen auftraten, als in der Säule 1. Dies war ein sicherer Hinweis darauf, dass das zugegebene Stroh auch in der Säule 6 von Mikroorganismen nicht nur als Aufwuchsträger sondern offensichtlich auch als Kohlenstoffquelle benutzt und zu CO_2 oxidiert wurde.

Die Zugabe von Ethanol führte in allen Säulen zunächst zu $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten, die gegenüber den $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werten des Ethanols an ^{13}C abgereichert waren (Abb. 7-7). Dieselbe Beobachtung führte bereits in den Flaschenversuchen zu der Annahme, dass geringe Substratumsätze mit einer C-Isotopenfraktionierung verbunden waren, bei der bevorzugt ^{12}C aus dem Ethanol zu TIC umgesetzt wurde (vgl. Abschnitt 6.3.2). Erst allmählich, mit zunehmenden TIC-Konzentrationen (vgl. Abb. 7-5) näherten sich die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte den $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethanol}}$ -Werten an. Der Vergleich zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten der Kontrollsäule 6 und den Säulen 7 und 9 zeigte nur geringe Abweichungen der Messwerte. Die TIC-Konzentrationen der Säulen 7 und 9 lagen unter denen der Versuchssäule 6 (vgl. Abb. 7-5). Für Stroh und Ethanol gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte variierten nur sehr geringfügig (Abb. 7-7). Die sehr ähnlichen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte der Säulen 7,9 (Ethanol + Stroh) und 6 (Stroh, vgl. Abb. 7-6) ließen deshalb keine konkreten Aussagen zu, in welchen Anteilen Stroh und/oder Ethanol, als verfügbare Kohlenstoffquellen, umgesetzt wurden. Es kann außerdem anhand der geringeren TIC-Konzentrationen in den Ethanolversuchen mit Stroh im Vergleich zur Säule nur mit Stroh nicht ausgeschlossen werden, dass Ethanol den Abbau organischer Substanz aus dem Stroh möglicherweise sogar gehemmt hat.

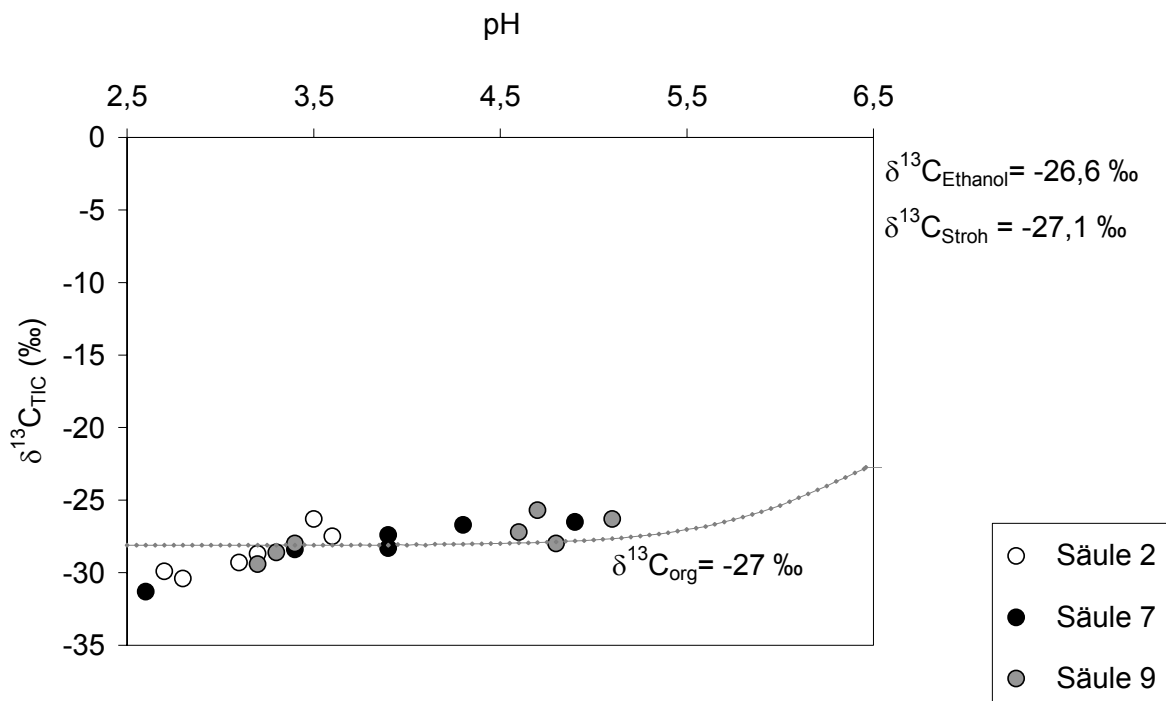


Abb. 7-7: In der Wassersäule der Säulen 2, 7 und 9 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und unter Berücksichtigung der pH-Werte und der damit verbundenen C-Isotopenfraktionierungen für eine Temperatur von 10°C ($\epsilon_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3} = 3$ ‰ und $\epsilon_{\text{CaCO}_3\text{-CO}_2(\text{aq})} = 13,7$ ‰, vgl. Abschnitt 2.4.3 und Abb. 2-9) für den Umsatz eines Substrats mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -27$ ‰ berechnete $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte. Der für die Berechnung benutzte $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert entspricht dem Mittelwert der beiden potentiellen Kohlenstoffquellen Ethanol (S2,7,9) und Stroh (S7,9).

In den Säulen 3,4,5 sowie 8 und 10, in denen Carbokalk zugegeben wurde, waren zwei $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wertebereiche erkennbar. In den Carbokalksäulen ohne Stroh variierten die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte während der gesamten Versuchslaufzeit nur geringfügig um durchschnittlich $-14,5$ ‰. Die Säulen mit zusätzlicher Strohgabe wiesen dagegen, mit Ausnahme der ersten Beprobung, um annähernd 10 ‰ niedrigere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf. Es war deshalb für alle Säulen mit Carbokalkzugabe anzunehmen, dass die niedrigen pH-Werte zu Beginn der Versuche zunächst zur Lösung des karbonatischen Anteils des zugegebenen Carbokalks geführt haben. Hierfür sprachen die in Abbildung 7-5 für alle Carbokalksäulen zu beobachtenden schnellen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert- und TIC-Konzentrationsanstiege über dem Sediment bei der 2. Probenahme. Offensichtlich resultierte diese Karbonatlösung in allen Carbokalksäulen in $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten von $-13,0$ bis $-13,4$ ‰. Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte lagen deutlich über den für Gleichgewichtsbedingungen berechneten Werten für TIC aus der Karbonatlösung (Abb- 7-8). Obwohl bis zur zweiten Probenahme in den Säulen 3 bis 5 nur eine geringfügige Erhöhung der pH-Werte auf etwa $\text{pH} = 3$ erfolgte, in den Säulen 8 und 10 dagegen Werte von bis zu $\text{pH} = 6$ erreicht wurden, waren die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte der zweiten Beprobung in allen Säulen annähernd identisch (vgl. Abb. 7-5). Das CO_2 aus der Karbonatlösung stand offensichtlich nicht mit dem TIC des Wassers im Isotopengleichgewicht.

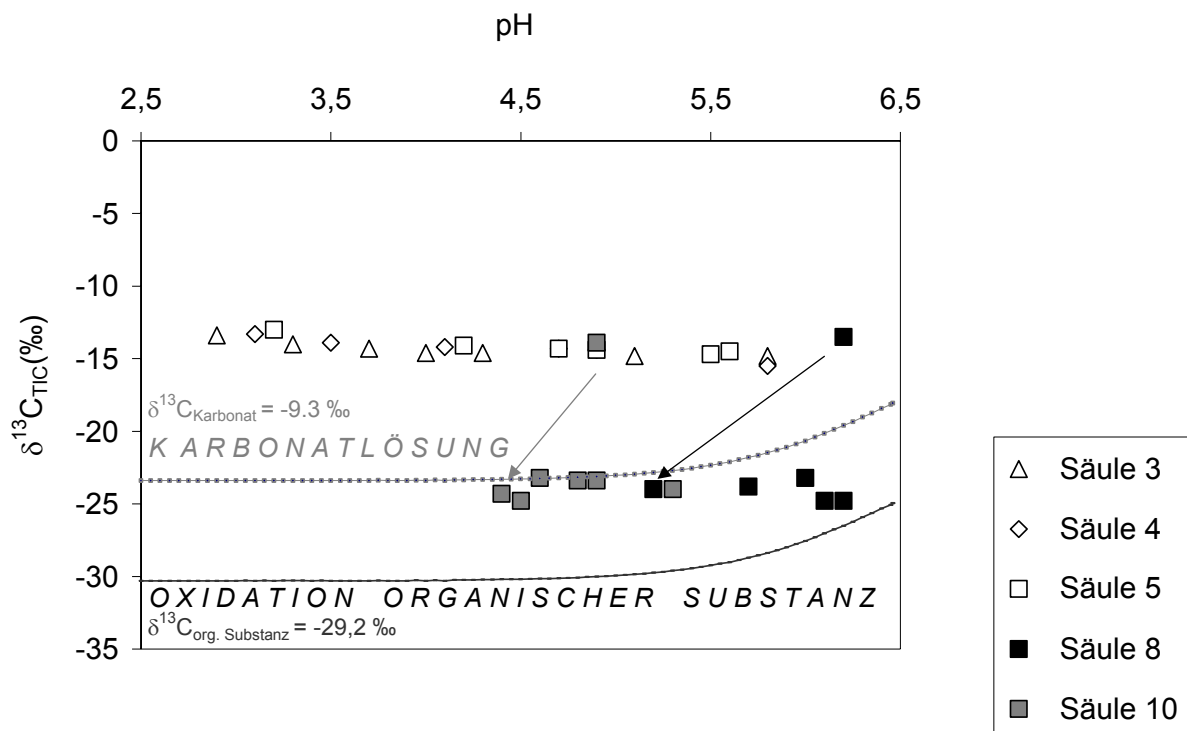


Abb. 7-8: In der Wassersäule der Säulen 3, 4, 5, 8 und 10 über dem Sediment gemessene $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte. Eingezeichnet wurden zusätzlich die unter Berücksichtigung der pH-Werte und der damit verbundenen C-Isotopenfraktionierungen für eine Temperatur von 10°C (vgl. Abschnitt 2.4.3) und für den Umsatz des organischen Anteils im Carbokalk mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}} = -29,2$ ‰ und für die Lösung von Karbonat mit einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-9,7$ ‰ berechneten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte (vgl. Abschnitt 6.3.1). Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

Die Zugabe von Carbokalk in das Restseewasser mit pH-Werten um 2,7 führte offensichtlich dazu, dass ein Teil des Kalziumkarbonats aus dem Carbokalks gelöst wurde. Zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Messwerten (-13 bis $-13,4$ ‰) und den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten

des karbonatischen Anteils des Carbokalks (-9,7 ‰) existiert eine Differenz von etwas mehr als 3 ‰. Möglicherweise resultiert diese aus einer ^{13}C -Diskriminierung bei der Lösung der karbonatischen Carbokalkfraktion, die aus Kalzium- und Magnesiumkarbonat (Calcit, Magnesit und Dolomit) bestand (UFZ Endbericht 1999) oder auch aus der selektiven Lösung einer der Komponenten mit entsprechend niedrigem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert.

Die Karbonatlösung musste neben einer Erhöhung der TIC-Konzentrationen sowie der pH-Werte auch an den Konzentrationen von gelöstem Kalzium aus dem Substrat nachvollziehbar sein. Die Kalziumkonzentrationen in der Wassersäule der Versuchssäulen mit Carbokalk (S3 bis 5) stiegen während der Versuchslaufzeit allmählich von anfangs 224 mg/l auf maximal 682 mg/l (S5) an (Abb. 7-9). Die für die Säulen 3 bis 5 zu beobachtende ständige Ca-Konzentrationserhöhungen bestätigten demnach die Vermutung, dass über den gesamten Versuchszeitraum Karbonatlösung stattfand. Nach den Berechnungen der Speziesverteilung mit dem Programm PHREEQC-2 (Kellner, mdl. Mitt. 2000) wurde für Gips während der gesamten Versuchslaufzeit kein Sättigungsindex von 1 erreicht, das heißt, Ca^{2+} blieb in der Wassersäule gelöst.

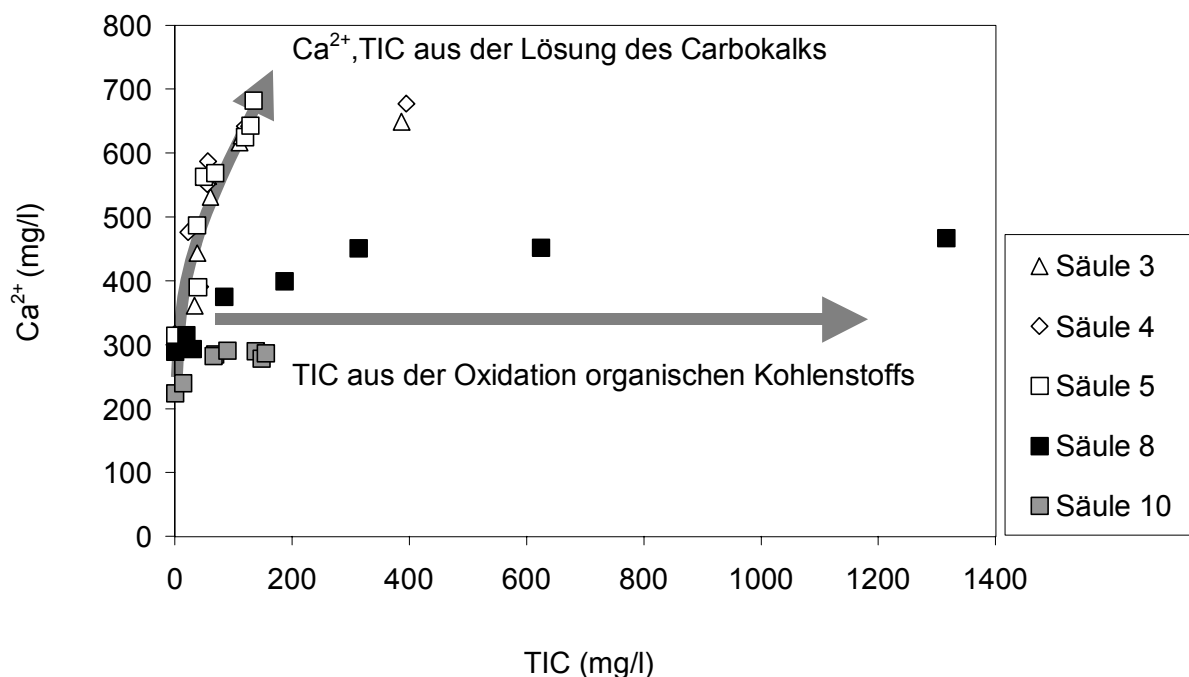


Abb. 7-9: Die Entwicklung der Kalzium- und TIC-Konzentrationen in der Wassersäule der Säulen 3,4,5,8 und 10 über dem Sediment.

Davon ausgehend, dass $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von etwa -13 ‰ aus der Karbonatlösung resultierten, war dieser Prozess in den Säulen 3 bis 5 über die gesamte Versuchsdauer dominierend, da sich die Messwerte kaum veränderten. Die TIC-Konzentrationen nahmen über die gesamte Versuchsdauer allmählich zu (vgl. Abb. 7-5). Offensichtlich hat in den Säulen ohne Strohzugabe allein die Karbonatlösung zum beobachteten Neutralisierungseffekt mit pH-Werten von 5,5 bis 5,8 geführt (vgl. Abb. 7-3).

Makroskopisch war bei der abschließenden Sedimentbeprobung erkennbar, dass sich um die verbliebenen Carbokalkklümpchen eine orange-rote Schicht gebildet hatte, bei der es sich vermutlich um oxidierte Eisenverbindungen handelte und die häufig bei Kalkungen in sauerstoffreichen, eisenhaltigen Wässern beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 2.4). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte der Säulen 3 bis 5 und ständig ansteigende TIC- und Ca-Konzentrationen belegten aber, dass es über den gesamten Versuchszeitraum zur Karbonatlösung gekommen ist, und diese durch die Bildung einer Eisenhydroxidschicht nicht verhindert, möglicherweise aber verzögert wurde.

Anders als bei den Säulen 3 bis 5 wurde bei den Säulen 8 und 10 die Isotopenzusammensetzung des TIC offensichtlich nur kurzzeitig, direkt nach Zugabe des Carbokalks, durch die Karbonatlösung dominiert (Abb. 7-8). Hieraus resultierten in der Säule 8 zunächst sehr ähnliche, in der Säule 10 aber geringere TIC-Konzentrationen im Vergleich zu den Säulen ohne Stroh. Nach der zweiten Beprobung war in beiden Säulen ein sprunghafter Abfall der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte auf $-24,8\text{‰}$ zu beobachten, die den Werten entsprachen, die für TIC aus der Karbonatlösung entsprechend den Gesetzmäßigkeiten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts berechnet wurden (vgl. Abschnitt 2.4.3). Dies deutete darauf hin, dass sich in den Säulen 8 und 10 im Gegensatz zu den Säulen 3 bis 5 ein solches Gleichgewicht eingestellt hatte. Offensichtlich unterstützte das Stroh in den Säulen 8 und 10 diesen Prozess. Nur allmählich erhöhte sich der Anteil des TIC aus der Oxidation organischer Substanz insbesondere in der Säule 10, angezeigt durch niedrigere $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Vergleich zu den modellierten (Abb. 7-8).

Die Kalziumkonzentrationen waren auch in den Säulen 8 und 10 ein guter Indikator für die Lösung von Kalziumkarbonat aus dem Carbokalk (Abb. 7-9). Bei Betrachtung der Entwicklung der TIC- im Vergleich zu den Ca-Konzentrationen aller 5 Säulen mit Carbokalkzugabe fiel auf, dass in den Säulenversuchen ohne Stroh (3 bis 5) deutlich höhere Ca-Konzentrationen auftraten als in den Säulen 8 und 10. Gleichzeitig waren die TIC-Konzentrationen in den meisten Säulen ohne Stroh aber geringer. Die Auflösung des Carbokalks spielte dementsprechend in den Säulen 8 und 10 eine wesentlich geringere Rolle. Es bestätigte sich, dass in den Säulen 3, 4, 5 die Kalziumkarbonatlösung dominiert, während der TIC in den Säulen 8 und 10 bereits nach kurzer Versuchsdauer durch eine zusätzliche Quelle gespeist wird. Bei dieser Quelle konnte es sich nur um CO_2 aus der Oxidation organischer Substanz aus dem Carbokalk oder dem zugegebenen Stroh handeln. Nur noch sehr langsam in der Wassersäule von 400 mg/l in der Säule 8 den Endwert von 450 mg/l ansteigende sowie um etwa 290 mg/l geringfügig variierende Ca-Konzentrationen in der Säule 10 ließen außerdem darauf schließen, dass im fortgeschrittenen Verlauf der Säulenversuche 8 und 10 nur noch wenig Kalzium aus dem Carbokalk gelöst wurde (Abb. 7-9). Da dennoch die TIC-Konzentrationen weiter anstiegen, bedeutete dies, dass der TIC von diesem Zeitpunkt an überwiegend durch das CO_2 aus der Oxidation organischer Substanz gespeist wurde.

Die biologische CO_2 -Produktion führte zur Erhöhung der CO_2 -Partialdrücke von einem Startwert von 0,002 atm auf maximal 0,4 atm (S8) und 0,04 atm (S10). Von Kellner (UFZ Endbericht 1999) wurden mit dem Programm PHREEQC-2 Simulationen zur Entwicklung des pH-Wertes in der Säule 8 durchgeführt, die eine starke Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck aufwiesen. Gute Übereinstimmungen der modellierten Werte mit den gemessenen TIC-Konzentrationen ergaben sich für einen Partialdruck von 0,1 atm. Anhand der Berechnungen war es wahrscheinlich, dass der

TIC in der Wassersäule mit dem CO₂ aus der biologischen Oxidation im Gleichgewicht stand. In Abbildung 7-8 ist, insbesondere für die Säule 8, eine zunehmende Annäherung der gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte an die unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsfractionierungen zwischen den verschiedenen Karbonatspezies berechneten Werte für den Umsatz des organischen Kohlenstoffs aus dem Carbokalk erkennbar. Insbesondere der TIC in der Säule 8 stammte demzufolge bereits zu einem relativ frühen Zeitpunkt, ab der dritten Beprobung (vgl. Abb. 7-5), zu einem großen Anteil aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs. Die mehr oder weniger hohen Unterschiede der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Messwerte der Säulen 8 und 10 zu den berechneten Werten aus dem $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert des organischen Anteils im Carbokalk (Abb. 7-8) ließen darauf schließen, dass der TIC in beiden Säulen während der gesamten Versuchslaufzeit in unterschiedlichem Maße von beiden Quellen beeinflusst wurde.

Vorausgesetzt, dass sich in den Säulen 8 und 10 alle Karbonatspezies im isotopischen Gleichgewicht befanden, konnten die Anteile des TIC, der aus der Oxidation organischer Substanz stammte, durch Umformung der Gleichung 31 berechnet werden:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{gesamt}}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{Karbonatlsg.}}} \cdot x_{\text{TIC}_{\text{Karbonatlsg.}}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}}} \cdot (1-x)_{\text{TIC}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}}} \quad (\text{Gl. 31})$$

mit

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{gesamt}}}$ gemessener $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert am Ende des Versuchs (‰)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{Karbonatlösung}}}$ berechnet nach:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{Karbonatlösung}}} =$$

$$(\delta^{13}\text{C}_{\text{Karbonat}-\varepsilon_{\text{CaCO}_3-\text{CO}_2(\text{aq})}}) \cdot f_{\text{CO}_2(\text{aq})} + (\delta^{13}\text{C}_{\text{Karbonat}-\varepsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3}}) \cdot f_{\text{HCO}_3}$$

mit:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Karbonat}} = -9,7 \text{ ‰ (vgl. Tab. 6-3)}$$

$$\varepsilon_{\text{CaCO}_3-\text{CO}_2(\text{aq})} = 13,7 \text{ ‰}, \varepsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3} = 3,0 \text{ ‰ für } T = 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 0,625 \text{ (für pH = 6,2 (S8) und 0,935 für pH 5,3 (S10))}$$

$$f_{\text{HCO}_3} = 0,355 \text{ (für pH = 6,2 (S8) und 0,065 für pH 5,3 (S10))}$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}}}$ berechnet nach:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}}} =$$

$$(\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}-\varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})}}) \cdot f_{\text{CO}_2(\text{aq})} + (\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}-\varepsilon_{\text{C}_{\text{org}}-\text{Oxid.}-\text{CO}_3}}) \cdot f_{\text{HCO}_3}$$

mit:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -29,2 \text{ ‰ (vgl. Tab. 6-3)}$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1 \text{ ‰}, \varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3} = -9,6 \text{ ‰ für } 10^\circ\text{C}$$

$$f_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 0,625 \text{ (für pH = 6,2 (S8) und 0,935 für pH 5,3 (S10))}$$

$$f_{\text{HCO}_3} = 0,355 \text{ (für pH = 6,2 (S8) und 0,065 für pH 5,3 (S10))}$$

X-TIC Karbonatlösung	Anteil des aus der Karbonatlösung stammenden TIC
1-X-TIC Corg-Oxid.	Anteil des aus der Oxidation des organischen Kohlenstoffs im Carbokalk stammenden TIC

Der mit Gleichung 31 berechnete, aus der Karbonatlösung stammende Anteil des TIC betrug am Ende der Versuchslaufzeit in der sedimentnahen Wassersäule der Säule 8 etwa 25 %, in der Säule 10 dagegen lag er mit 80 % deutlich höher. Einen zusätzlichen Hinweis auf die Anteile des TIC aus der Karbonatlösung am Gesamt-TIC wurde durch die bis zum Zeitpunkt stagnierender bzw. nur noch geringfügig ansteigender Ca-Konzentrationen erreichten TIC-Konzentrationen gegeben. Die bis dahin (\approx siebte Probenahme) erreichten, und offenbar aus der Karbonatlösung stammenden, TIC-Konzentrationen entsprachen in der Säule 8 etwa 25 % und in der Säule 10 etwa 90 % der Endkonzentrationen. Diese Werte stimmen gut mit den über die Isotopenzusammensetzung modellierten Werte (Gl. 31) überein.

Diese Ergebnisse bestätigten den intensiven Umsatz organischen Kohlenstoffs zu TIC in der Säule 8, nachdem die Karbonatlösung in der Wassersäule in ihrer Bedeutung als DIC-Quelle abgenommen hatte. Obwohl für die Berechnung der organische Anteil des Carbokalks als organische Kohlenstoffquelle angenommen wurde, kann auch organischer Kohlenstoff aus dem Stroh zumindest teilweise zu TIC umgesetzt worden sein.

Insgesamt betrachtet wurde in allen Säulen mit Strohzugabe ein intensiver Umsatz organischen Kohlenstoffs zu TIC beobachtet, der wesentlich über dem der Säulen ohne Stroh lag. Es stellte sich nun die Frage nach dem Anteil, den die BSR in Kombination mit der Reduktion von Eisen an den mikrobiellen Umsetzungsprozessen in den verschiedenen Säulen hatte. Hierüber sollte die genaue Betrachtung des Schwefelkreislaufs der einzelnen Versuchssäulen Aufschluss geben.

7.3 Schwefelkreislauf

7.3.1 Gelöstes anorganisches Sulfat

Zu Versuchsbeginn betragen die Sulfatkonzentrationen im Wasser aller Säulen durchschnittlich 1300 ± 50 mg/l und es wurden $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von etwa $4,2 \pm 0,3$ ‰ sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von $-1,3 \pm 0,5$ ‰ gemessen.

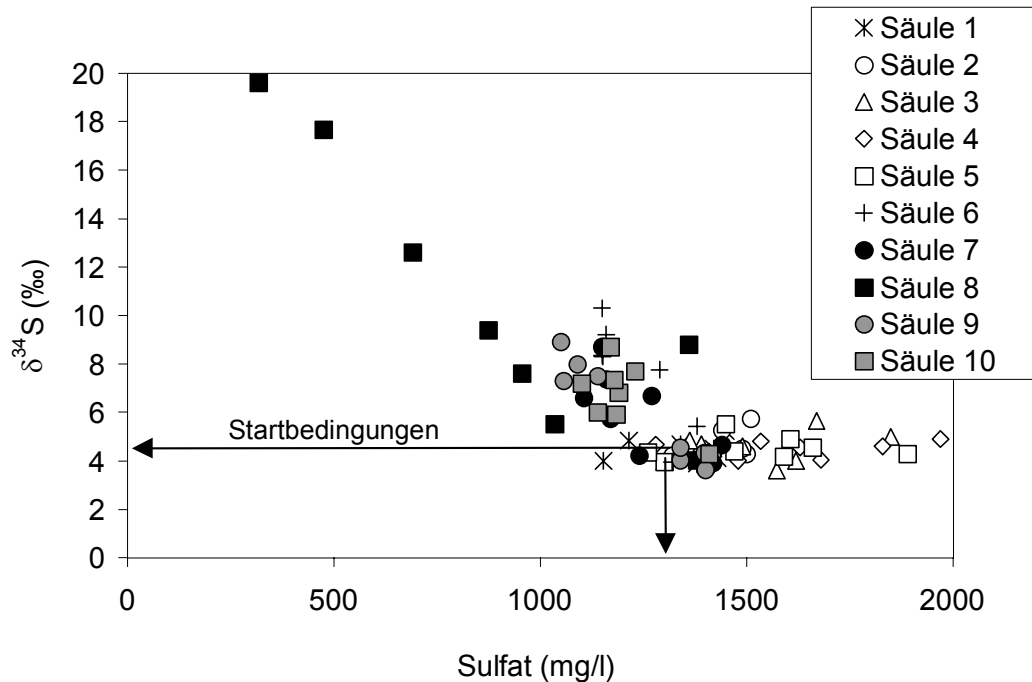


Abb. 7-10: Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats im Wasser der zehn Säulen während des einjährigen Versuchszeitraums für die Probenahmen über Sediment. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die Ausgangsbedingungen für die Sulfatkonzentration und die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte an.

Mit abnehmender Sulfatkonzentration während des Versuchs wurden in einigen Säulen ansteigende $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte beobachtet. So nahmen die Sulfatkonzentrationen in Säule 8 bis zum Versuchsende auf weniger als 400 mg/l ab bei einem Anstieg der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte von mehr als 19 ‰ in der sedimentnahen Wassersäule (bis 30 cm über Sediment, entsprechend einem Viertel des gesamten Säulenvolumens). Aber auch in den Säulen 6, 7, 9 und 10 war eine negative Korrelation zwischen Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert festzustellen. Dagegen erhöhten sich die Sulfatkonzentrationen in den Säulen 2 bis 5, ohne dass damit eine Veränderung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Vergleich zu den Ausgangsbedingungen verbunden war (Abb. 7-10).

Der zeitliche Verlauf der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats während der einjährigen Versuchsphase ist in Abb- 7-11 für alle 10 Säulen und zwei Beprobungstiefen – oberflächennah und direkt über Sediment (vgl. Tab. 3-9, Abschnitt 3.2) - dargestellt. In Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat konnten erhebliche Unterschiede in der Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte beobachtet werden.

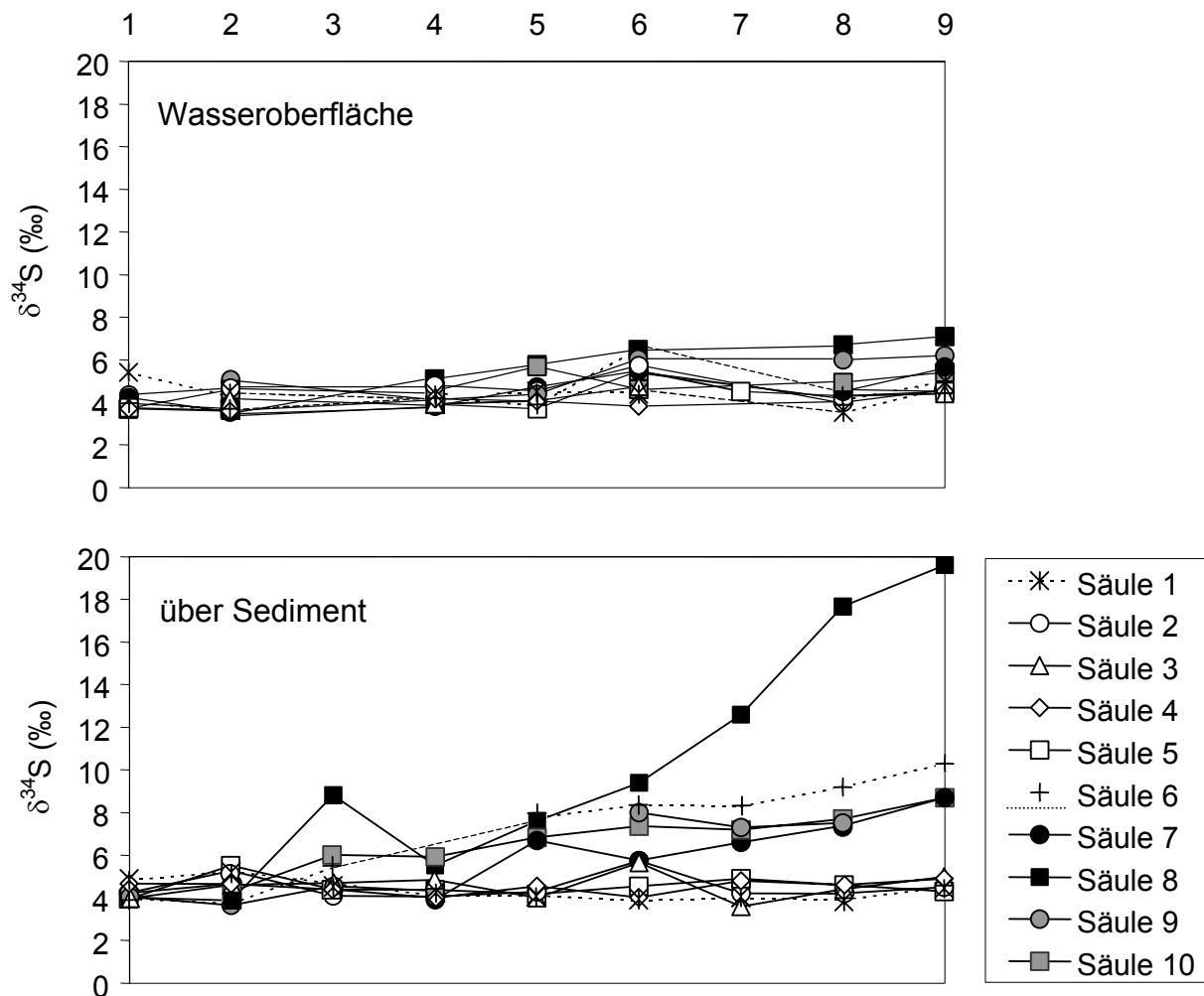


Abb. 7-11: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der oberen Wassersäule und über Sediment.

Während im oberflächennah beprobten Säulenwasser allenfalls ein geringfügiger Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im zweiten Versuchshalbjahr zu erkennen war, zeichnete sich das gelöste anorganische Sulfat 10 cm über dem Sediment bei den Säulen mit Zugabe von Stroh (Säule 6 - 10) durch eine allmähliche Anreicherung von ^{34}S aus (Abb. 7-11). In der Säule 8 (Stroh und Carbokalk) war über dem Sediment mit mehr als 15 ‰ der deutlichste Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats zu beobachten. Im oberflächennahen Wasser stiegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in Säule 8 immerhin noch um 3 ‰ an (Abb. 7-11). Der zweithöchste Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bis auf 10,3 ‰ wurde am Versuchsende in der Säule 6 festgestellt. $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte zwischen 8,7 und 8,9 ‰ wurden nach einjähriger Laufzeit in den Säulen 7,9 und 10 erreicht. Das gelöste anorganische Sulfat in der sedimentnahen Wassersäule wies dagegen in den Säulen 1 bis 5 kaum Veränderungen der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf.

Für die Sauerstoffisotopenverhältnisse im Restsulfat ließ sich generell ein ähnlicher Trend feststellen wie für die Schwefelisotopenverhältnisse (Abb- 7-12). Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte der Säule 8 wiesen die höchste ^{18}O -Anreicherung von -1 ‰ auf 6,1 ‰ auf.

Für beide Isotopensysteme existierte hier ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Anreicherung des jeweils schweren Isotops im Restsulfat (Abb. 7-14). Nur geringfügige Erhöhungen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte um maximal 2,4 ‰ waren in den Säulen 7,9 und 10 erkennbar. Für die Säulen 1 und 6 lagen die Veränderungen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Bereich der Messgenauigkeit.

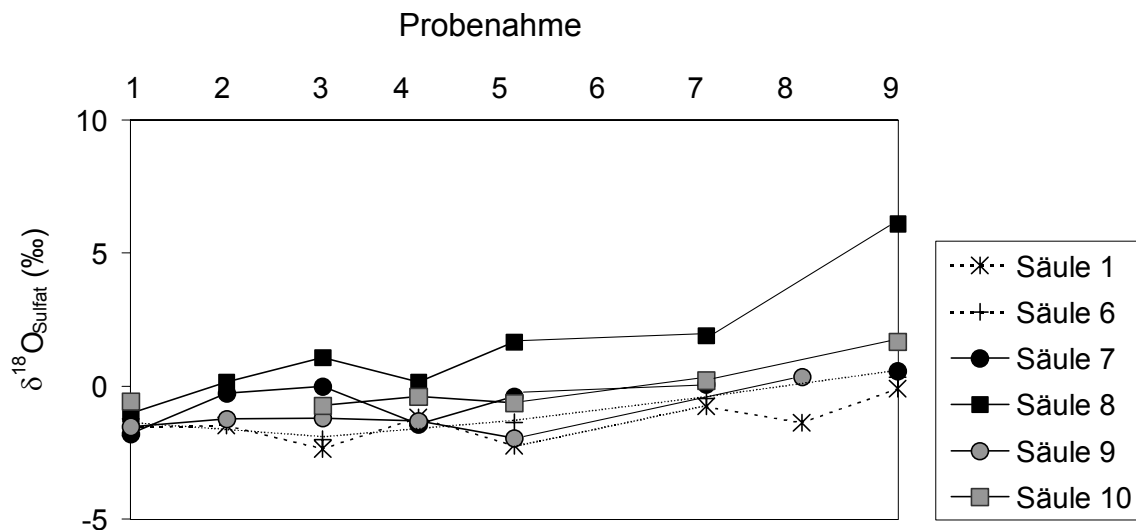


Abb. 7-12: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule über Sediment der Säulen 1, 6, 7, 8, 9 und 10.

7.3.2 Gelöster Schwefelwasserstoff

In den Säulen ohne Stroh (1-5) konnten aufgrund geringer H_2S -Konzentrationen keine $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -Werte bestimmt werden. Die H_2S -Konzentrationen der Versuchssäulen 6 bis 10 variierten bei der Beprobung im Januar 1999 zwischen 6,4 mg/l und 44,8 mg/l in der sedimentnahen Wassersäule. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Schwefelwasserstoffs variierten zwischen $-8,8$ ‰ und $5,4$ ‰ (vgl. Abb. 7-17).

7.3.3 Porenwassersulfat

Im Porenwasser wurden bei der Abschlussbeprobung in den beprobten drei Tiefenstufen Sulfatkonzentrationen zwischen 3330 mg/l und 503 mg/l festgestellt (Abb. 7-13). In der untersten Sedimenttiefe wurden generell mit 2000-3000 mg/l die höchsten Konzentrationen gemessen, die zur Sediment-Wasser-Grenze in den meisten Säulen deutlich abnahmen.

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Porenwassersulfat variierten für alle Säulen in den drei beprobten Tiefenstufen zwischen 3 ‰ und $17,1$ ‰ und wichen damit nur geringfügig vom Wertebereich des gelösten anorganischen Sulfats, der bei der Abschlussbeprobung in der sedimentnahen Wassersäule ermittelt wurde, ab (Abb- 7-13, vgl. Abb. 7-16).

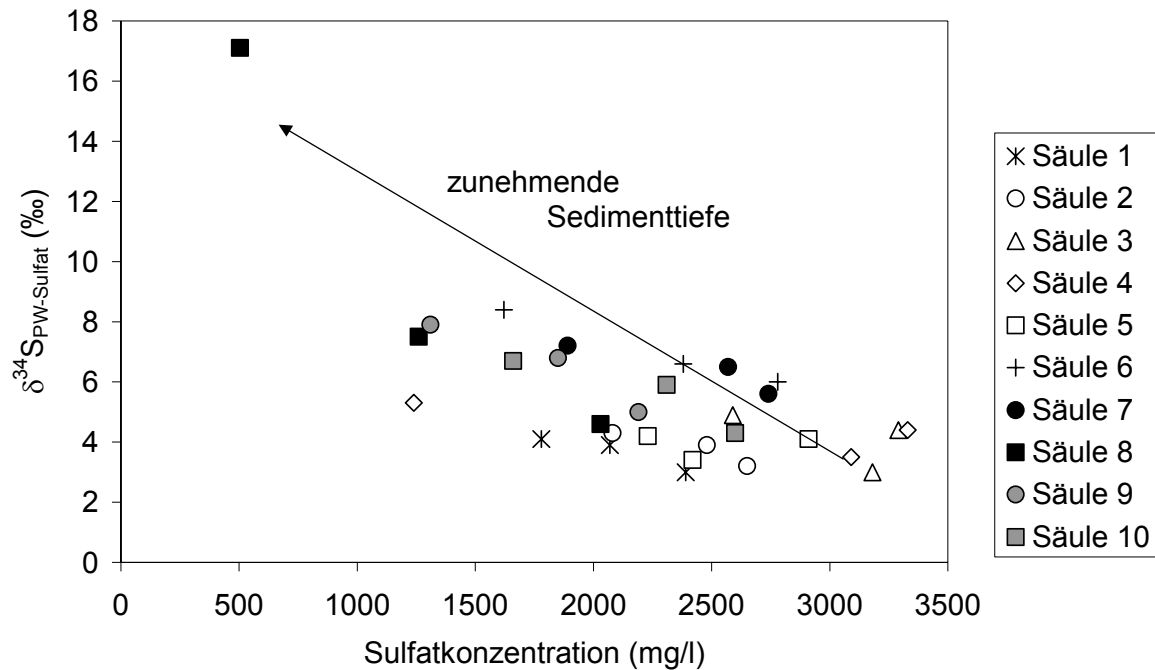


Abb. 7-13: Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des Porenwassers, das im Rahmen der Abschlussbeprobung aus drei Tiefenstufen der Säulensedimente entnommen wurde (vgl. Abschnitt 3.2).

Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des Porenwassers lagen zwischen 0,5 ‰ (S1) und 7,9 ‰ (S8). Hohe $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte korrelierten auch im Porenwasser, analog zur sedimentnahen Wassersäule, mit hohen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werten (vgl. Abb. 7-16). Die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurden in den meisten Versuchssäulen jeweils im Porenwassersulfat des obersten Sedimentsegments gemessen.

7.3.4 Belege für die bakterielle Sulfatreduktion in der Wassersäule der zehn Versuchssäulen

Bereits aus den überwiegend schon nach wenigen Wochen abgesunkenen Redoxpotentialen wurde deutlich, dass mikrobiell katalysierte Redoxprozesse in der unteren Wassersäule der meisten Versuchssäulen stattfanden (vgl. Abschnitt 7.1). Redoxpotentiale unterhalb von 100 mV in der sedimentnahen Wassersäule gaben in den Versuchssäulen mit Strohzugabe (S 6 bis 10) erste Hinweise auf bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion in den Sedimenten. Die Ergebnisse aus den Analysen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte bestätigten, dass in den selben Säulen organischer Kohlenstoff intensiv zu TIC umgesetzt wurde. Da die bakterielle Eisen- und Sulfatreduktion an den Umsatz organischen Kohlenstoffs gekoppelt ist, war es sehr wahrscheinlich, dass beide Prozesse in den Versuchssäulen stattfanden. Der Nachweis für den Prozess der BSR lässt sich sicher führen, wenn abnehmende Sulfatkonzentrationen mit erhöhten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werten in Verbindung gebracht werden können (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Eine klare Korrelation zwischen abnehmenden Sulfatkonzentrationen und ansteigenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werten war in der unteren Wassersäule und im Porenwasser der Säulen 6 bis 10 erkennbar (vgl. Abb. 7-10, 7-13).

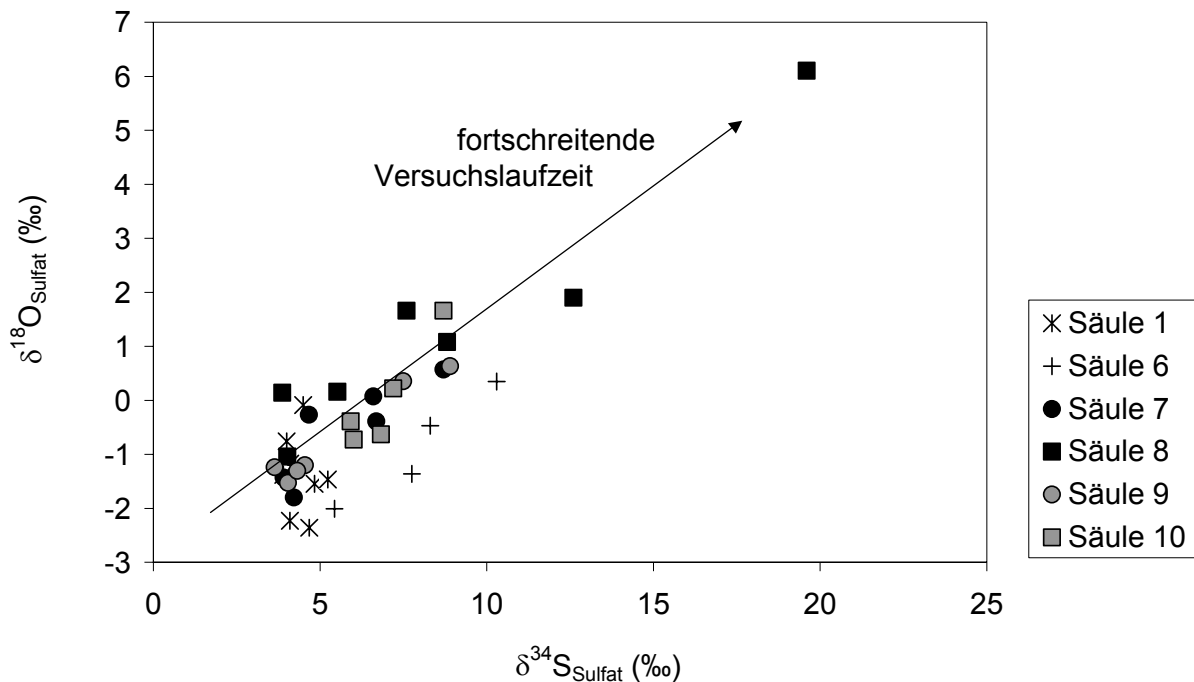


Abb. 7-14: Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der sedimentnahen Wassersäule der Säulen 1, 6, 7, 8, 9 und 10.

Die höchste Anreicherung der „schweren“ Schwefel- und Sauerstoffisotope konnte bei der abschließenden Beprobung in der Wassersäule der Säule 8 direkt über dem Sediment festgestellt werden (Abb. 7-14). Der dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Sulfatsauerstoff und Wasser entsprechende Anreicherungsfaktor lag im bestehenden Temperaturbereich bei $\sim 30 \text{ ‰}$ (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Es wurden in den Säulen zu Beginn der Versuche $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte von durchschnittlich $-3,3 \text{ ‰}$ gemessen, die am Ende der Versuchslaufzeit nur wenig verändert waren. Der theoretische, bei Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts resultierende maximale $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 25 ‰ bis 30 ‰ wurde jedoch in keiner Säule nur annähernd erreicht. Demnach war der Sauerstoffisotopenaustausch zwischen dem Sulfation und dem Wassermolekül in den Säulenversuchen ohne Bedeutung.

Der deutlich erkennbare Zusammenhang zwischen erhöhten $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im gelösten anorganischen Restsulfat mit fortschreitender Versuchslaufzeit der Säulen 6 bis 10 war ein sicherer Indikator für die intensiv stattfindende BSR (Abb. 7-14). Das aus der Steigung der Regressionsgeraden durch die Datenpunkte der Säulen 6 bis 10 abgeleitete Verhältnis zwischen der Anreicherung im Sulfatschwefel und -sauerstoff lag bei 2,3:1 das bedeutet, dass der Anreicherungsfaktor im Schwefelisotopensystem 2,3-fach höher war als im Sauerstoffisotopensystem. Die aus den einzelnen Regressionsgeraden abgeleiteten $\epsilon^{34}\text{S}:\epsilon^{18}\text{O}$ -Verhältnisse variierten zwischen 1,2:1 und 2,5:1 und lagen damit im unteren Wertebereich der Literaturdaten (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Im Vergleich mit der unteren Wassersäule waren die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Porenwassersulfat des obersten Sedimentsegments prinzipiell ähnlich (Abb. 7-15). Auch beim Porenwassersulfat wies die Säule 8 die deutlichste Verschiebung der

$\delta^{34}\text{S}_{\text{PW-Sulfat}}$ -Werte (17,1 ‰) und $\delta^{18}\text{O}_{\text{PW-Sulfat}}$ -Werte (7,9 ‰) zu höheren Werten auf. Das Porenwassersulfat aller analysierten Sedimentkerne zeigte dasselbe Muster bei der tiefenabhängigen Verteilung der Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung (vgl. Abb. 7-15). Die an den schweren Isotopen ^{34}S und ^{18}O am stärksten angereicherten Sulfate konnten an der Sedimentoberfläche beobachtet werden, mit der Tiefe nahmen die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassersulfats, und damit die Intensität der BSR, ab.

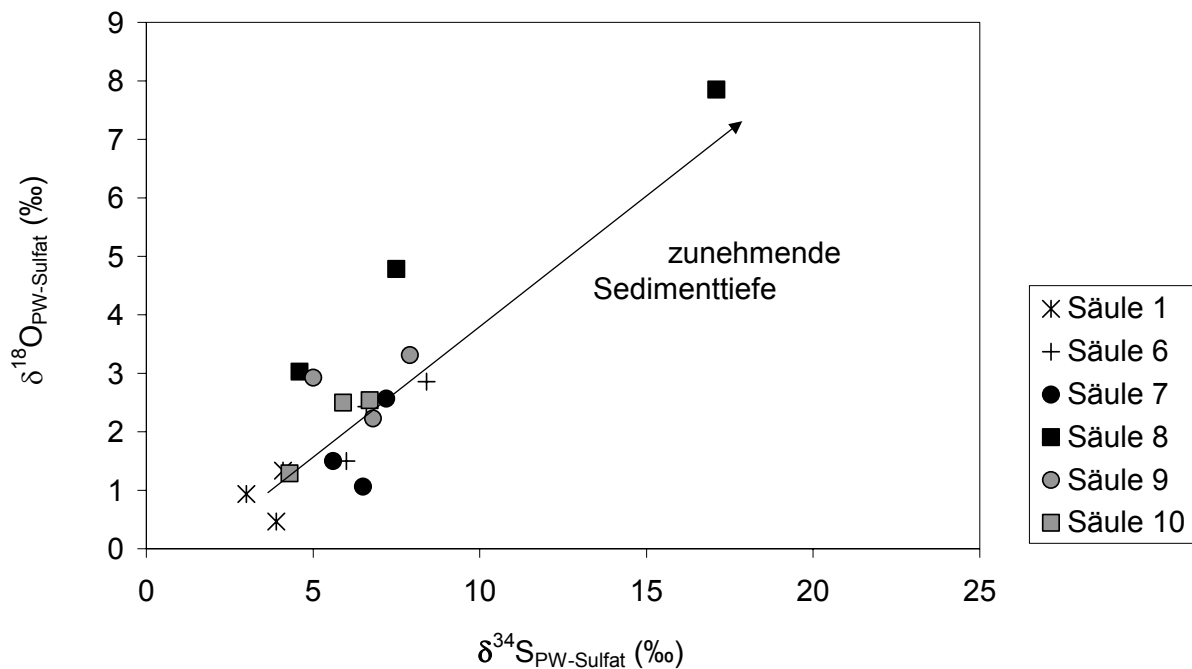


Abb. 7-15: $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Porenwassersulfats, das bei der Abschlussbeprobung aus den Sedimenten der Säulen 1,6,7,8,9 und 10 aus drei Tiefenstufen extrahiert wurde.

Die festgestellte positive Korrelation zwischen abnehmenden Sulfatkonzentrationen und ansteigenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werten in der Wassersäule, konnte demnach auch für Porenwassersulfat beobachtet und als eindeutiger Hinweis auf im Sediment-Stroh-Bereich stattfindende BSR gewertet werden.

Die vorliegenden Ergebnisse aus den Analysen des gelösten anorganischen Sulfats sowie des Porenwassersulfats ließen erkennen, dass BSR bereits in allen mit Stroh versetzten Säulen stattgefunden hat. Der Bereich der Wasser-Sediment-Grenzschicht war offensichtlich die aktivste Zone für die sulfatreduzierenden Prozesse, da in der sedimentnahen Wassersäule und im Porenwasser aus dem obersten Sedimentsegment die höchsten $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gemessen wurden, die mit abnehmenden Sulfatkonzentrationen korrelierten (vgl. Abschnitt 7.3.3 und Abb. 7-11, Abb. 7-15). Hier wurde zum einen das benötigte reduzierende Milieu am schnellsten und stabilsten ausgebildet zum anderen standen die benötigte Energiequellen in Form von verschiedenen organischen Kohlenstoffverbindungen zur Verfügung. Es ist erwähnenswert, dass selbst in Säule 6 (mit Stroh aber ohne Zuschlagstoff) ein deutlicher Anstieg der $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte in Sedimentnähe zu verzeichnen war. Durch die Zugabe von Carbokalk und Stroh konnte der Prozess der BSR besonders effektiv stimuliert werden. Durch BSR wurden in Säule 8 nahezu 75 % des anorganischen

Sulfats aus der sedimentnahen Wassersäule (0 bis 30 cm über Sediment, $\frac{1}{4}$ des Säulenvolumens) entfernt.

Ein Vergleich der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule, die im Rahmen der Abschlussbeprobung nach einjähriger Versuchslaufzeit in jeder Säule für drei Tiefenstufen ermittelt wurden, zeigte deutlich, dass die BSR durch Zugabe der verschiedenen Substrate in unterschiedlichem Maße stimuliert wurde (Abb. 7-16). Die meisten Säulen wiesen außerdem eine ungleiche Verteilung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule auf, die in der Regel das intensive Auftreten sulfatreduzierender Prozesse an der Sediment-Wasser-Grenzschicht aufgrund der hier auftretenden hohen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte bestätigte. Eine kombinierte Betrachtung der bisher untersuchten Parameter macht deutlich, dass die bei den pH-Werten und Redoxpotentialen erkennbaren Muster, wie etwa die Begrenzung reduzierender, alkalinitätssteigernder Prozesse auf den sedimentnahen Teil der Wassersäule (vgl. Abb. 7-2 bis 7-4) und deren besondere Intensität in Verbindung mit Strohzugabe, auch für das Vorkommen der BSR gelten.

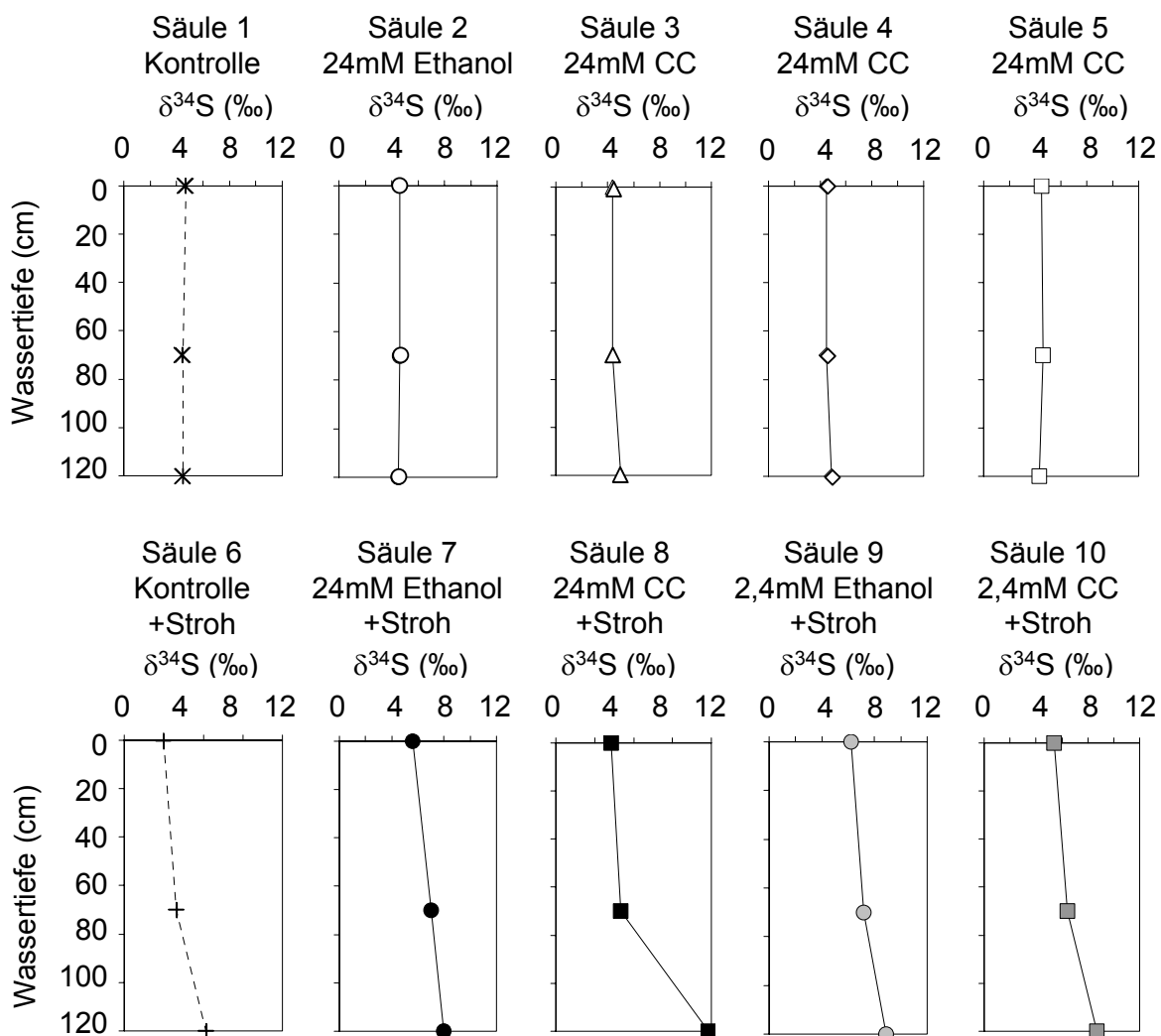


Abb. 7-16: Vergleich der Schwefelisotopenverhältnisse des gelösten anorganischen Sulfats im Säulenwasser während der Abschlussbeprobung im Januar 1999.

Die Säule 1 zeigte über den gesamten Versuchszeitraum kaum Veränderungen in der Schwefelisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats oder dem pH-Wert und dem Redoxpotential (Abb. 7-16, vgl. Abb. 7-2). Es gab keine Hinweise auf sulfatreduzierende Prozesse, die zu einer Alkalitätssteigerung in der Wassersäule beigetragen hätten.

In den Säulen 2 bis 5 waren die pH-Werte am Versuchsende oberflächennah kaum verändert (Abb. 7-16, vgl. Abb. 7-3 und 7-4). Die Sulfatkonzentrationen und die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte entsprachen in der gesamten Wassersäule etwa denen des ursprünglichen Seewassers. Deutliche Anzeichen für BSR waren demnach in den Säulen ohne Stroh anhand der Betrachtung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats nicht erkennbar, obwohl die gemessenen Eh-Werte in der unteren Wassersäule ausreichend niedrig waren (vgl. Abb. 7-3 und 7-4). Die geringfügige Zunahme der pH-Werte mit der Tiefe in den Säulen mit Carbokalkzugabe war folglich überwiegend auf die chemische Neutralisation durch Karbonatlösung zurückzuführen.

In der Säule 6 wurden am Versuchsende pH-Werte gemessen, die oberflächennah zwischen 2 und 3 lagen und über Sediment fast neutrale Werte erreichten (vgl. Abb. 7-2). Die an der Oberfläche gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte entsprachen denen des Seewassersulfats, wohingegen in Sedimentnähe ein deutlicher Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats (Abb. 7-16) und des Porenwassersulfats von mehr als 5 ‰ (Abb. 7-13) beobachtet wurde. In Verbindung mit der deutlichen Abnahme der Sulfatkonzentrationen beider Fraktionen am Ende der Versuchslaufzeit war das ein klarer Beweis dafür, dass hier BSR in den Sedimenten stattgefunden hat (vgl. Abb. 7-10 und 7-13). Damit war bewiesen, dass dem Stroh eine wichtige Bedeutung bei der Stimulierung der BSR zukam. Offensichtlich waren die Lebensbedingungen für sulfatreduzierende Bakterien im Bereich über dem Sediment, in dem das Stroh als Aufwuchsträger, aber auch als Kohlenstoffquelle (vgl. Abschnitt 7.2.2) zur Verfügung stand, besonders günstig.

In den Ethanolssäulen mit Strohzugabe (S7 und 9) stellten sich bereits nach wenigen Wochen Versuchsdauer Redoxpotentiale ein, die auf BSR hindeuteten (vgl. Abb. 7-4). Die pH-Werte in der unteren Wassersäule entwickelten sich ähnlich wie in der Säule 6 und es wurden pH-Werte von maximal 5 am Versuchsende erreicht. Anhand verringerteter Sulfatkonzentrationen und der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der unteren Wassersäule (Abb. 7-10 und 7-16) sowie des Porenwassersulfats (Abb. 7-13), die um bis zu 4 ‰ gegenüber den Ausgangswerten erhöht waren, ließ sich BSR in beiden Säulen nachweisen. Auch in diesen beiden Säulen wirkten sich die sulfatreduzierenden Prozesse nur wenig auf die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in den oberen Wasserschichten der Säulen aus (vgl. Abb. 7-16), so dass hieraus geschlossen werden konnte, dass BSR an der Sediment-Wasser-Grenzschicht am effektivsten stattfand.

In der gesamten Wassersäule der Säule 8 wurden neutrale pH-Werte und äußerst niedrige Redoxpotentiale festgestellt (vgl. Abb. 7-3). Oberflächennah waren die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte gegenüber dem Ausgangssulfat des Seewassers um etwa 3 ‰ erhöht (Abb. 7-16). Über dem Sediment wurde ein $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 19,6 ‰ gemessen, verbunden mit einer intensiven Abnahme der Sulfatkonzentration (Abb. 7-16, vgl. Abb. 7-10). Offensichtlich wurden große Mengen von $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ durch die BSR aus der Wassersäule entfernt, wodurch sich das verbleibende Restsulfat um mehr als

15 ‰ an ^{34}S anreichterte. Diese Ergebnisse erlaubten bereits den Schluss, dass die BSR in der Säule 8, durch kombinierte Zugabe von Carbokalk und Stroh, am effektivsten stattfinden konnte. Trotz der vorherrschenden reduzierenden Bedingungen in der sedimentnahen Wassersäule wurde weder in der Säule 10, noch in den mit Ethanol und Stroh bestückten Säulen eine vergleichbare ^{34}S -Anreicherung im Restsulfat erreicht. Bei darüber hinaus nur geringfügigen Abnahmen der Sulfatkonzentrationen in diesen Säulen musste die Intensität der BSR im Vergleich zu Säule 8 als geringer eingestuft werden. Allerdings war ein pH-Wert-Anstieg auch in diesen Säulen zu beobachten, der im Fall der Säule 10 nicht allein Folge der chemischen Neutralisation war, da auch hier über einen Anstieg der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats und des Porenwassersulfats um fast 5 ‰ BSR nachgewiesen werden konnte, die zur Alkalinitätssteigerung beitrug.

7.3.4.1 S-Isotopenfraktionierung während der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion

Einen direkten Hinweis auf die Höhe der im Verlauf der BSR auftretenden Fraktionierungen lieferte der Vergleich der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats als Edukt und des gelösten Schwefelwasserstoffs, der als unmittelbares Produkt der BSR entsteht.

Die Differenz der Schwefelisotopenverhältnisse von SO_4^{2-} und koexistierendem H_2S ($\Delta\delta_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}}$) betrug in den fünf mit Stroh bestückten Säulen mindestens 11,2 ‰ und höchstens 18,2 ‰, der Mittelwert aller Säulen lag bei 15,3 ‰ (Abb. 7-17). Ein Zusammenhang zwischen dem zugegebenen Substrat und den $\Delta\delta_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}}$ -Werten konnte nicht beobachtet werden. Die ermittelten Differenzen zwischen Sulfat und Sulfid lagen damit in den Säulenversuchen in derselben Größenordnung wie die Werte, die für die Flaschenversuche 1 bis 3 mit der Rayleigh-Gleichung berechnet wurden (vgl. Abschnitt 6.4.3.1).

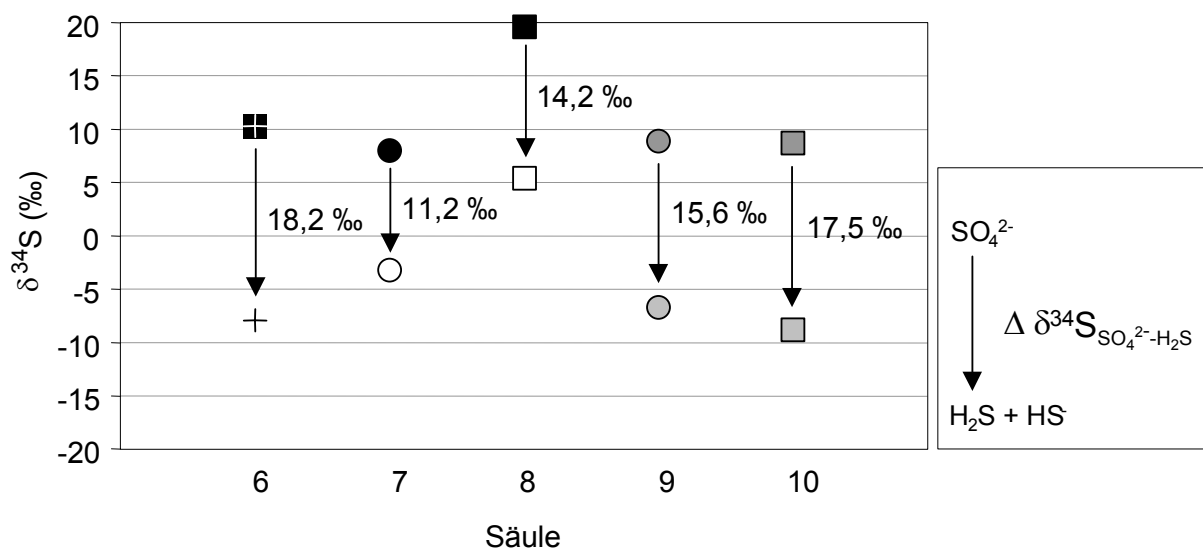


Abb. 7-17: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von gelöstem anorganischen Sulfat und Schwefelwasserstoff in der Wassersäule der Säulen 6 - 10 bei der Abschlussbeprobung im Januar 1999.

Die aus den $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-H}_2\text{S}}$ -Werten herleitbaren Fraktionierungen variierten zwischen $\alpha = 1,0113$ und $\alpha = 1,0184$ (vgl. Abschnitt 1.2). Sie lagen somit für die meisten Säulen im Wertebereich, der von Canfield (2001) in Experimenten mit sulfatreduzierenden Bakterien unter Zugabe von Ethanol und Laktat als organische Kohlenstoffquellen und ausreichender Substratverfügbarkeit ermittelt wurde ($\alpha = 1,016 - 1,021$, vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Generell bestätigten die Experimente von Canfield (2001) die positive Korrelation zwischen niedrigen Sulfatreduktionsraten bei der Metabolisierung natürlicher Substrate, die in hohen S-Isotopenfraktionierungen zwischen Sulfat und Sulfid resultierten, und höheren SRR bei ausreichender Sulfat- und Substratverfügbarkeit, die zu den genannten Fraktionierungen zwischen 16 und 21 ‰ führten. Demnach lieferte die Höhe der Fraktionierungsfaktoren in den Säulenversuchen 6 bis 10 einen Hinweis auf hohe, gegenüber dem RL 111 deutlich gesteigerte (vgl. Abschnitt 5.3.3.1), spezifische Sulfatreduktionsraten.

7.3.5 Belege für die Festlegung des reduzierten Sulfats in Form reduzierter anorganischer Schwefelverbindungen

Um die aus der bakteriellen Sulfat- und Eisenreduktion resultierende Alkalinitätssteigerung für eine Sanierung saurer Wässer nutzen zu können, muss das gebildete H_2S mit reaktivem Eisen zu Eisensulfiden reagieren und sedimentär fixiert werden (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Nur die langfristige sedimentäre Festlegung der reduzierten Schwefelverbindungen kann einen nachhaltigen Neutralisationseffekt haben. Gleichzeitig muss durch die Stabilisierung der reduzierenden Bedingungen in der Wassersäule und den Sedimenten auch die Rückoxidation der Sulfide vermieden werden. Um Informationen über die im Laufe eines Jahres gebildeten Schwefelminerale zu erhalten und den Schwefelumsatz in den einzelnen Säulen bilanzieren zu können, waren Untersuchungen des Schwefelkreislaufs in den Sedimenten der einzelnen Säulen notwendig.

Redoxpotentiale und pH-Werte in den Sedimenten der Säulenversuche

Die Messungen der Redoxpotentiale in den Sedimenten wurden auch in den Säulenversuchen nur zur generellen Einschätzung des vorherrschenden Milieus benutzt (vgl. Abschnitt 5.1). Analog zur Wassersäule war auch im Sediment, insbesondere in der obersten Sedimentschicht, eine Verringerung der Redoxpotentiale bei gleichzeitiger pH-Wert Erhöhung zu beobachten (Abb. 7-18). In den tieferliegenden Sedimentschichten der meisten Säulen konnte dagegen die allmähliche Zunahme der Redoxpotentiale und eine Abnahme der pH-Werte auf das Niveau des originalen Seesediments aus 7 m Wassertiefe (Kern B, Abb. 5-3) beobachtet werden.

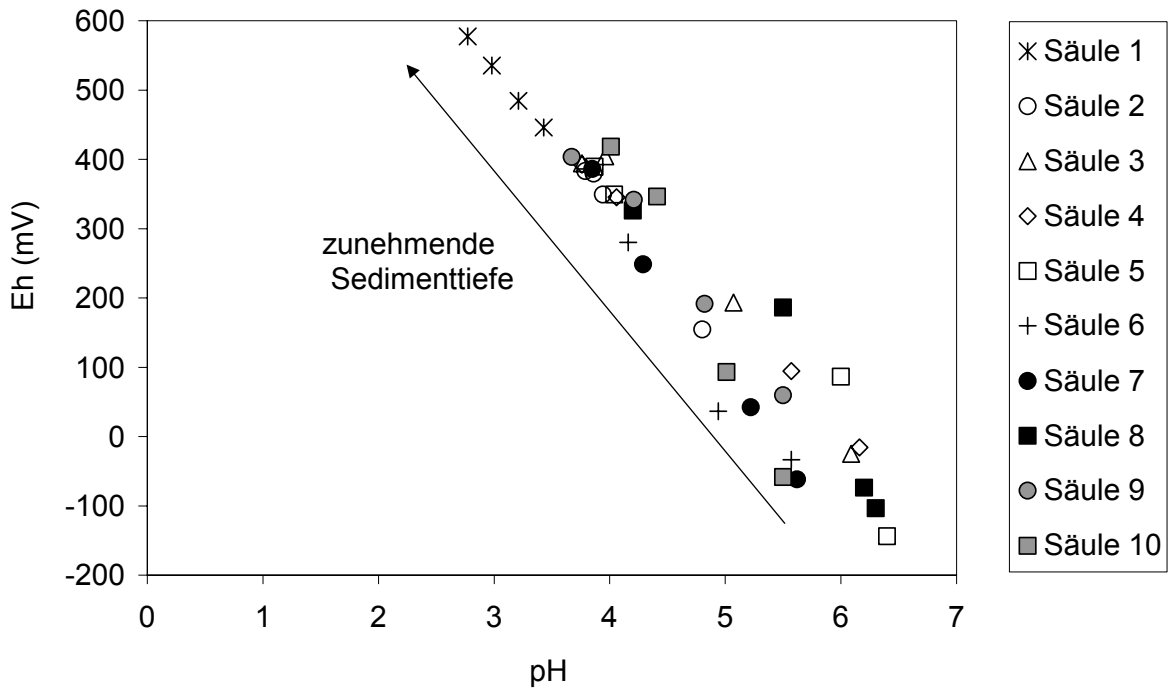


Abb. 7-18: Eh- und pH-Werte in den Sedimenten der Säulenversuche bei der Abschlussbeprobung.

3.3.2.1. Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen

7.3.5.1.1. Gehalte

Die Spannweite der natürlichen Schwankungen in den Gehalten der sedimentären Schwefelfraktionen konnte mit Hilfe der gleich bestückten Säulen 3, 4 und 5 nach Versuchsende quantifiziert werden. Die sedimentären Schwefelgehalte zeigten untereinander am Versuchsende nur geringfügige Unterschiede (Abb. 7-19).

Der sedimentäre Schwefel in Säule 1 bestand überwiegend aus sedimentärem Sulfat (Abb. 7-19). Reduzierte Schwefelverbindungen waren nur in sehr geringen Gehalten ($< 0,25$ mg/g) in den Sedimenten dieser Säule vorhanden. Die Gehalte an sedimentärem Sulfat lagen deutlich unter denen, die für die oberflächennahen Sedimente des Sedimentkerns A bestimmt wurden, der aus 7 m Wassertiefe aus dem RL 111 entnommen wurde (vgl. Abschnitt 5.3.3 und Abb. 5-16). Da die in den Säulenversuchen benutzten Sedimente ebenfalls von dieser Stelle im See stammten und demnach eine ähnliche Zusammensetzung hatten, scheint während der einjährigen Versuchslaufzeit eine Mobilisierung von sedimentärem Sulfat stattgefunden zu haben. AVS war in den Sedimenten der Säule 1 nicht vorhanden. Folglich ist keine Reduktion von Sulfat zu Sulfid und anschließende Festlegung sedimentärer Sulfide während der einjährigen Versuchslaufzeit erfolgt.

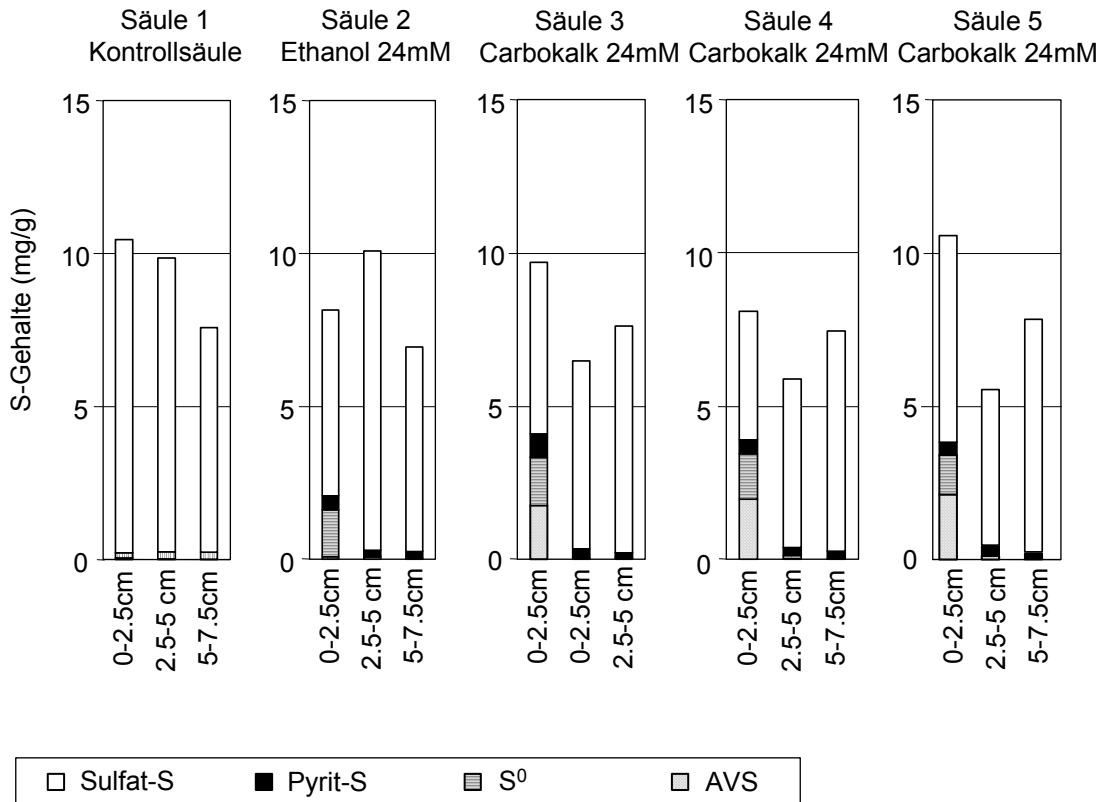


Abb. 7-19: Die sedimentären Schwefelfractionen (sedimentäres Sulfat, Pyrit, elementarer Schwefel und AVS) in den Sedimenten der Säulen 1 bis 5. Die Kerne wurden jeweils in drei Tiefenstufen beprobt (vgl. Abschnitt 3.2).

Die Analyse der Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelfractionen in den Säulen 2 bis 5 ergab nur in den obersten Zentimetern der Sedimente gegenüber der Kontrollsäule 1 wesentlich erhöhte Gehalte reduzierter Schwefelverbindungen (Abb. 7-19). Dabei wiesen die Carbokalksäulen (S 3 – 5) in der obersten Sedimentlage annähernd doppelt so hohe Gehalte an reduziertem Schwefel auf wie die Ethanol säule. Die darunterliegenden Sedimentschichten enthielten deutlich geringere Gehalte an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen. Sedimentäres Sulfat war gegenüber der Säule 1 verringert. In den Säulen 2 bis 5 konnten folglich an der Sedimentoberfläche sulfatreduzierende Prozesse nachgewiesen werden, die zu unterschiedlichen, wenn auch generell geringen Zunahmen sedimentärer reduzierter Schwefelverbindungen geführt haben. In allen Säulen wurden neben Monosulfiden und elementarem Schwefel im Vergleich zum Ausgangssediment auch erhöhte Pyritgehalte bestimmt. Die Gehalte des sedimentären Sulfats deuteten auch in den Säulen 2 bis 5 insbesondere im oberen Sedimentsegment auf Sulfatmobilisierung oder den bevorzugten Umsatz von sedimentärem Sulfat zu reduzierten Schwefelverbindungen hin.

In allen Versuchssäulen mit Stroh waren Abnahmen der Gehalte an sedimentärem Sulfat auch in den Sedimentsegmenten zwischen 2,5 cm und 5,0 cm gegenüber der Kontrollsäule und den Säulen ohne Stroh zu erkennen (Abb. 7-20). Nur geringfügige Abnahmen der sedimentären Sulfatgehalte waren in den meisten Säulen im untersten Sedimentsegment zu beobachten. Gleichzeitig konnte in diesen Tiefen nur wenig AVS festgestellt werden. Diese Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass ein

Transport von Sulfat über das Porenwasser von tieferen Sedimentschichten, hauptsächlich aus 2,5 bis 5 cm Sedimenttiefe, an die Grenzfläche Sediment-Stroh-Wasser stattgefunden hat. Dort wurde das Sulfat dann reduziert und sedimentär fixiert.

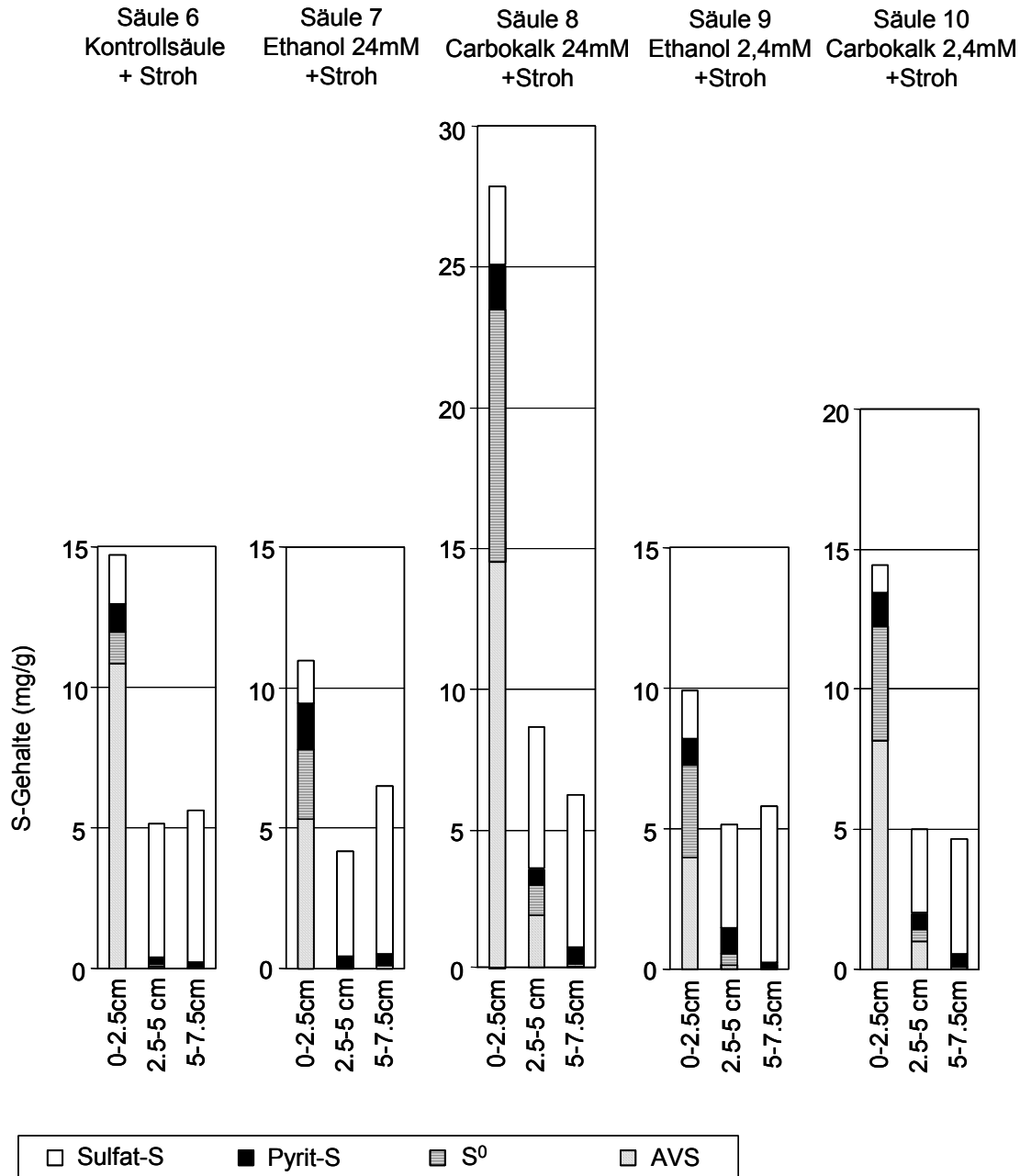


Abb. 7-20: Die sedimentären Schwefelfraktionen (sedimentäres Sulfat, Pyrit, elementarer Schwefel und AVS) in den Sedimenten der Säulen 6 bis 10. Die Kerne wurden jeweils in drei Tiefenstufen beprobt (vgl. Abschnitt 3.2).

Säule 6 war durch einen beachtlichen Anstieg der Gehalte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen an der Sedimentoberfläche gekennzeichnet, insbe-

sondere der Monosulfide (AVS), aber auch des Pyrit- und elementaren Schwefels (Abb. 7-20). Es wurden im Versuchszeitraum fast die vierfachen Mengen an reduzierten Schwefelverbindungen produziert wie in den Säulen 3 bis 5.

Deutliche Zunahmen der Gehalte reduzierter Schwefelverbindungen, insbesondere des AVS und elementaren Schwefels, waren auch in den Säulen 7 bis 10 festzustellen (Abb. 7-20). Im Gegensatz zu den fünf Säulen ohne Stroh wurde in den Säulen mit Stroh zum Teil auch in den Sedimenten der zweiten Tiefenstufe (2,5 bis 5,0 cm) eine Zunahme an reduzierten Schwefelverbindungen beobachtet. Da makroskopisch jedoch nur an der Sedimentoberfläche bis maximal 1 Zentimeter Tiefe eine schwarze Sulfidkruste im Sediment zu beobachten war, handelt es sich hierbei wohl um Sulfid, das aufgrund der Probenahme (vgl. Abschnitt 3.2) aus der obersten Sedimentschicht, die auch in diesen Säulen offenbar die aktive Zone der BSR bildete, mitgeschleppt wurden. Die höchsten Gehalte an sedimentärem, reduzierten Schwefel zeigte erwartungsgemäß die Säule 8 (Abb. 7-20). Hier wurde ein erheblicher Anteil des reduzierten Sulfats aus der Wassersäule und des sedimentären Sulfats in Form reduzierter Schwefelverbindungen, überwiegend AVS und elementarer Schwefel, aber auch in hohem Maße Pyrit-S, festgelegt. Dabei wurden maximale Gehalte von 27,6 mg/g erreicht. Die hohen S^0 -Gehalte in den Sedimenten dieser Säule reflektierten möglicherweise eine Eisenlimitierung in der Wassersäule und den oberen Zentimetern der Sedimente, so dass die Festlegung weiterer Eisensulfide gehemmt war. Auch die Säule 10 war durch hohe Gehalte an reduziertem sedimentärem Schwefel gekennzeichnet, die jedoch unter den für die Säule 8 ermittelten Werten lagen. Die höhere Dosierung des Carbokalks hat in der Säule 8 offensichtlich eine höhere Stimulation der BSR mit anschließender sedimentärer Festlegung der reduzierten Schwefelspezies zur Folge.

Beim Vergleich der gebildeten Sulfidgehalte in den Ethanol-Säulen mit Stroh (S7 und 9) fällt auf, dass die unterschiedliche Dosierung des Ethanols nur zu geringen Unterschieden in den Sulfidgehalten geführt hat (Abb. 7-20). Hier wurde in der Säule 7 trotz zehnfach höherer Ethanol-Zugabe mit 9,44 mg/g nur wenig mehr reduzierter Schwefel sedimentär festgelegt, als in der Säule 9 (8,19 mg/g). Die Mengen an reduziertem anorganischen Sulfat in der unteren Wassersäule differierten nach einem Jahr ebenfalls nur geringfügig um 100 mg/g. Die höhere Ethanol-Zugabe führte demnach zu keiner weiteren Stimulierung der BSR.

Bereits die Analysen des gelösten anorganischen Sulfats und des Porenwassersulfats hatten gezeigt, dass in der Säule 8 der Sulfatumsatz am höchsten war (vgl. Abschnitt 7.3.4). Die Unterschiede in der Intensität der Sulfatumsätze in der Wassersäule zwischen den Säulen mit und ohne Strohzugabe bestätigten sich anhand der Mengen der sedimentär festgelegten reduzierten Schwefelverbindungen (Abb. 7-21).

Für die meisten Säulen zeigte sich eine deutliche Korrelation zwischen der Sulfatentfernung aus der Wassersäule und der Festlegung von reduzierten Schwefelverbindungen in den Sedimenten (Abb. 7-21, Pfeil 1). Am effektivsten ließ sich die BSR durch Zugabe von Carbokalk und Stroh stimulieren. Aus Abbildung 7-21 wird außerdem deutlich, dass in den Säulen 2 bis 5 trotz erhöhter Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule BSR mit Bildung sedimentärer Sulfide, stattgefunden hat (Abb. 7-21, Pfeil 2). Das zusätzliche gelöste anorganische Sulfat konnte nur aus der Mobilisierung sedimentären Sulfats stammen.

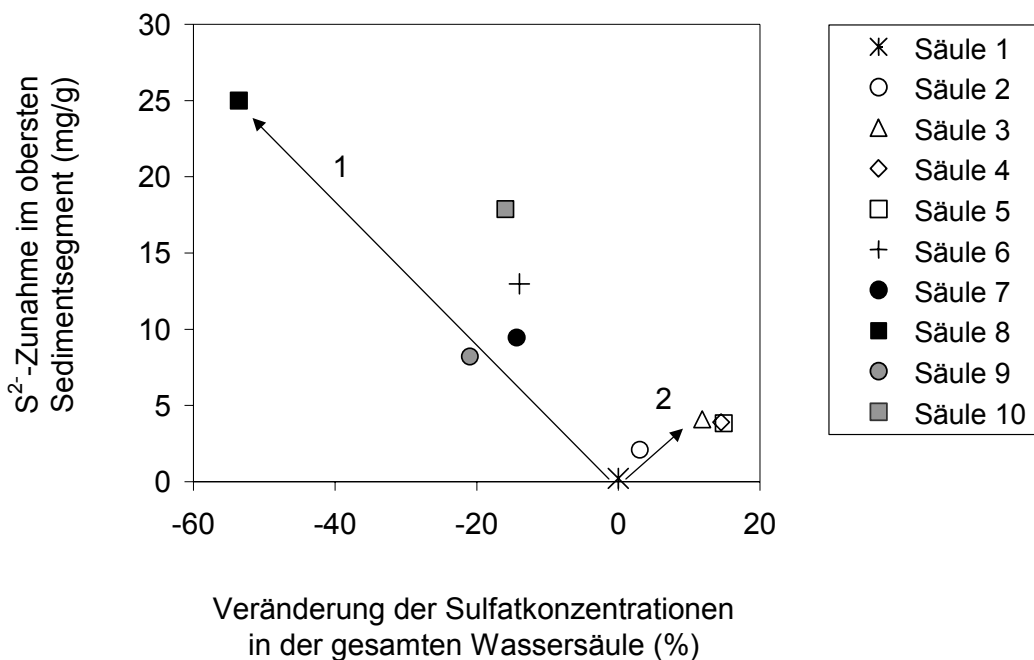


Abb. 7-21: Zusammenhang zwischen der Konzentrationsänderung in der Wassersäule und der Gehaltszunahme sedimentärer Sulfide im obersten Sedimentsegment. Die in der Säule 1 bestimmten Sulfatkonzentrationen und sedimentären Sulfidgehalte wurden als Standardwerte benutzt. In dieser Säule hat BSR nicht stattgefunden (vgl. Abschnitt 7.3.6.2).

7.3.5.1.2. Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelfractionen

Die Isotopenzusammensetzung der reduzierten Schwefelverbindungen in den Sedimenten der Kontrollsäule 1 wurde mit $8,2 \pm 1,8 \text{ ‰}$ (S^0) und $1,5 \pm 0,7 \text{ ‰}$ (Pyrit-S) bestimmt (Abb. 7-22). Diese Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Isotopenzusammensetzung reduzierter Schwefelverbindungen im eingesetzten Originalsediment aus 7 m Wassertiefe aus dem RL 111 (vgl. Abschnitt 5.3.3). Das sedimentäre Sulfat wies $\delta^{34}S$ -Werte von $3,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ auf, die exakt dem im Originalsediment gemessenen Wert entsprachen. Es konnte deshalb anhand der isotopengeochemischen Sedimentanalysen bestätigt werden, dass BSR in den Sedimenten der Säule 1 nicht stattgefunden hat.

Die übrigen Säulen wiesen dagegen teilweise stark von der Isotopensignatur des Originalsediments abweichende $\delta^{34}S$ -Werte für die extrahierten reduzierten Schwefelverbindungen auf (Abb. 7-22). In den Säulen 2 bis 5 wurden an der Wasser-Sediment-Grenzschicht die niedrigsten $\delta^{34}S$ -Werte für die reduzierten Schwefelverbindungen gemessen. Im mittleren und insbesondere im untersten Sedimentsegment wichen die $\delta^{34}S$ -Werte häufig nur geringfügig von denen der Säule 1 ab. In den Säulen 6 bis 10 dagegen waren die $\delta^{34}S$ -Werte des AVS, S^0 und Pyrit-S im ersten Segment mit Werten zwischen $-2,1$ und $-5,9 \text{ ‰}$ deutlich höher als in den Säulen 2 bis 5. Im zweiten Segment wurden mit $-2,7 \pm 2,1 \text{ ‰}$ für den AVS (nur S8, 9, 10), $-4,2 \pm 1,3 \text{ ‰}$ für den elementaren und $-2,8 \pm 1,5 \text{ ‰}$ für den pyritgebundenen Schwefel durchschnittlich niedrigere Werte als in den Säulen ohne Stroh gemessen.

Das unterste Segment wies für die beiden Fraktionen in den fünf Säulen stark streuende $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen $-5,1$ und $6,6$ ‰ auf.

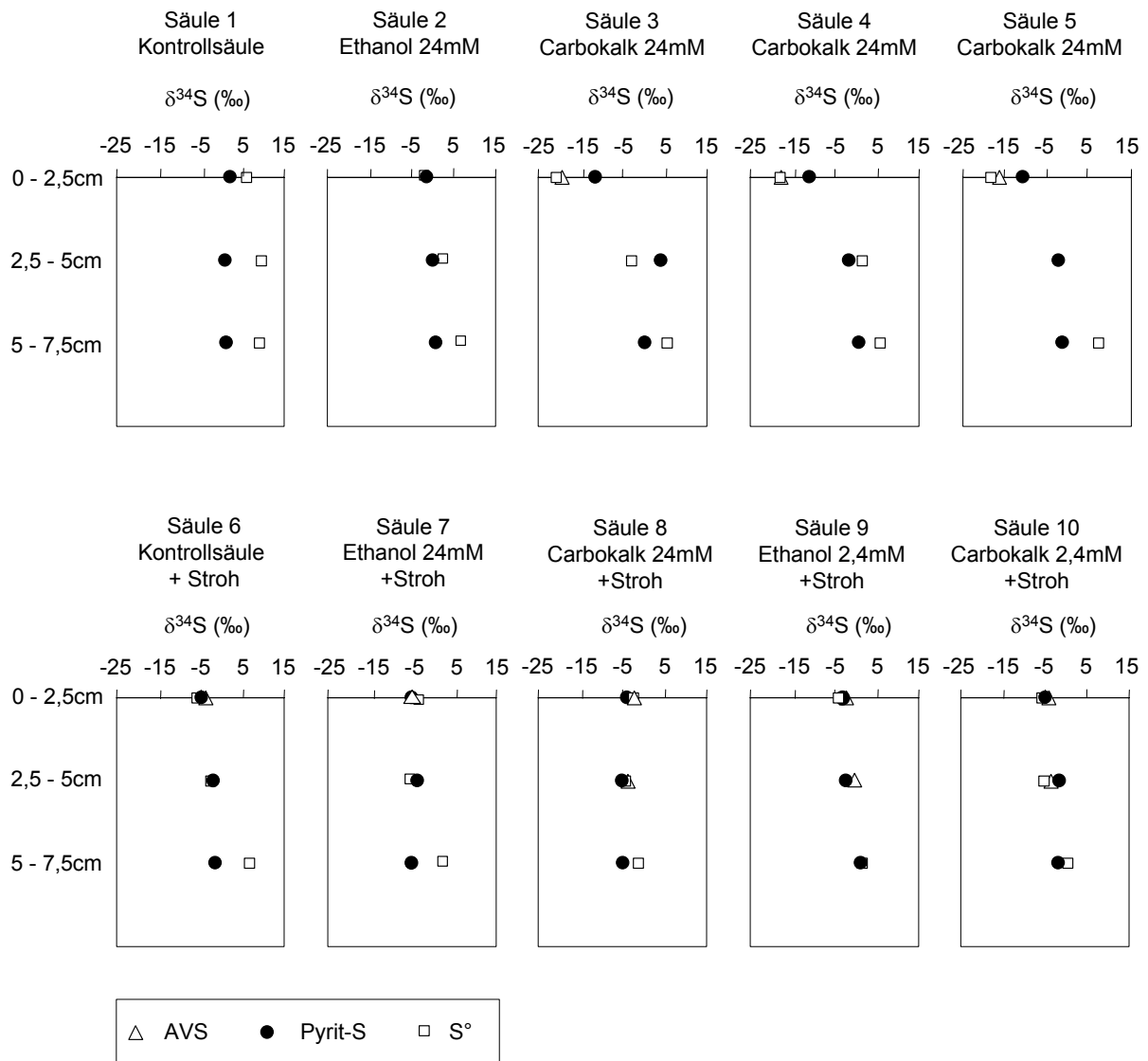


Abb. 7-22: $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen (AVS, S° und Pyrit-S) in den 10 Versuchssäulen im Tiefenprofil.

Für die Säulen 6 bis 10 ergab die Analyse der Isotopenzusammensetzung des Schwefelwasserstoffs in der Wassersäule eine mittlere Fraktionierung zwischen Sulfat und Sulfid als Edukt bzw. Produkt der BSR einen Mittelwert von $15,3$ ‰ (vgl. Abb. 7-17). Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des aus der BSR stammenden H_2S sowie der reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen AVS, S° und Pyrit-S konnten bei bekannter Fraktionierung mit Hilfe der Gleichungen 12 und 13 (Abschnitt 1.2) berechnet werden (Abb. 7-23).

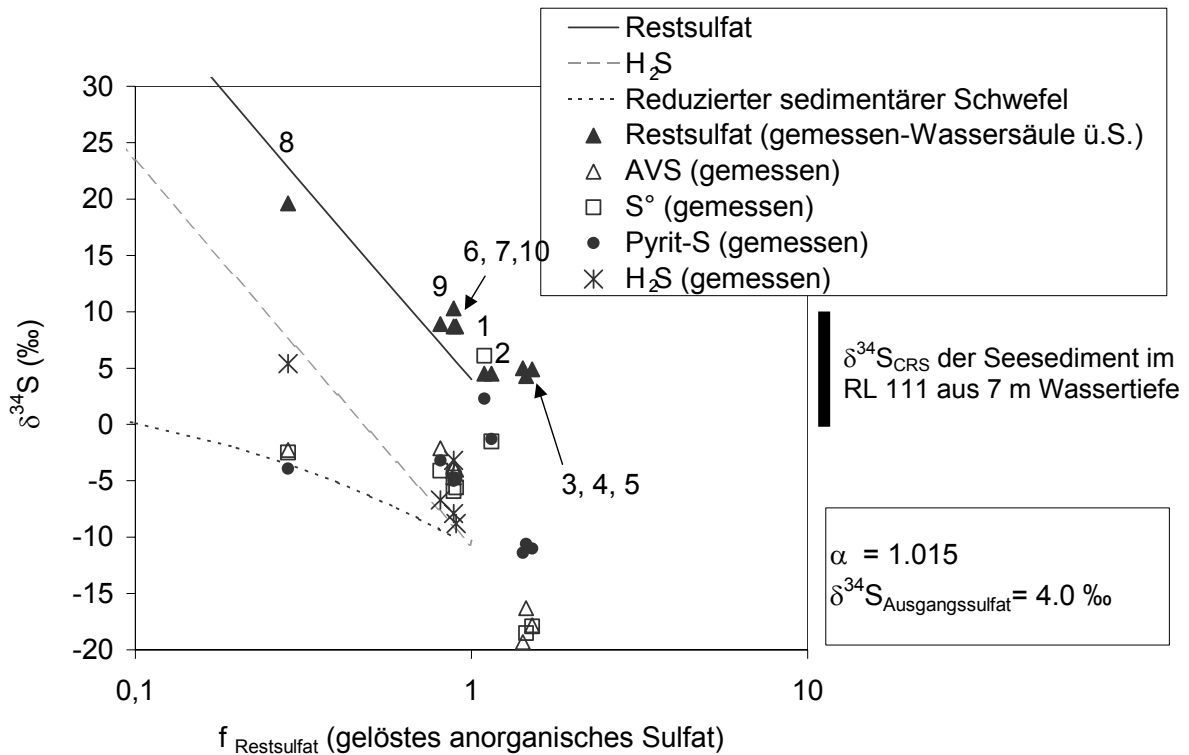


Abb. 7-23: Mittels der Rayleigh-Gleichung berechnete Isotopenzusammensetzungen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule und der sedimentären Schwefelfraktionen aller 10 Versuchssäulen (Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1.015$). Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

Aufgenommen wurden in Abbildung 7-23 nur die Werte des gelösten anorganischen Sulfats aus der Wassersäule über dem Sediment sowie die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären reduzierten Schwefelverbindungen der obersten Sedimentlage bis 2,5 cm Sedimenttiefe. Die Umrechnung der Isotopenwerte für die gesamte Säule analog zu den Flaschenversuchen (vgl. Abschnitt 6.4.3.1 und Abb. 6-10) erfolgte nicht, da der eigentliche Reaktionsraum an der Wasser-Sediment-Grenzschicht (s.o.) im Verhältnis zur gesamten Säule nur relativ klein war und sich aus der BSR resultierende Isotopeneffekte hier zunächst bemerkbar machten. Aufgrund der stabilen Schichtung in den Säulen wurde der betrachtete Reaktionsraum als nahezu vollständig geschlossenes System angesehen. Obwohl die mögliche Sulfatnachlieferung aus den Sedimenten über das Porenwasser nicht berücksichtigt wurde, eignete sich dieser Ansatz dennoch zur Abschätzung der auftretenden Fraktionierungen, zumal diese durch direkte Messungen der $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -Werte bestätigt werden konnten.

Bei einer Ausgangsisotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Sulfats von 4 ‰ im Restseewasser sind $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der reduzierten Schwefelfraktionen um -10 ‰ eindeutig als Resultat der rezenten BSR zu betrachten. Da aus den Sedimenten der Kontrollsäule 1 zum einen kein AVS extrahiert werden konnte, zum anderen der extrahierte elementare und pyritgebundene Schwefel positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Originalsediments aufwies, konnte davon ausgegangen werden, dass die reduzierten Schwefelverbindungen in den Säulen mit deutlich negativen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten während der einjährigen Versuchslaufzeit gebildet wurden. Insbesondere im oberen Sedimentsegment korrelierten in den meisten Säulen niedrige $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für den

AVS, S° und Pyrit-S mit hohen Gehalten reduzierter Schwefelverbindungen (vgl. Abb. 7-19, 7-20, 7-22). Hier bestätigte sich die Vermutung, dass die BSR besonders im Sediment – (Stroh) – Wasser – Grenzbereich stattfand. Die zum Teil niedrigen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte reduzierter Schwefelverbindungen in tieferen Sedimentschichten waren überwiegend auf Mitschleppung sulfidhaltiger überlagernder Sedimentschichten bei der Probenahme zurückzuführen (s.o.). Die Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ -Werte zu niedrigen Werten, die mit Ausnahme der Kontrollsäule 1 in allen Säulen beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 7-22, 7-23), war Beweis dafür, dass nicht nur AVS und elementarer Schwefel während der einjährigen Versuchslaufzeit gebildet wurden, sondern dass auch die Bildung von Pyrit und damit eine langfristige sedimentäre Fixierung des Sulfats aus der Wassersäule stattgefunden hat.

Die gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des AVS, S°, Pyrit-S des oberen Sedimentsegments und des gelösten anorganischen Sulfats im unteren Viertel der Wassersäule der Säulen 6-10 entsprachen nahezu den für einen Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1,015$ in Abbildung 7-23 berechneten Werten und waren demnach Produkte der BSR während der einjährigen Versuchslaufzeit. Die Säulen 3 bis 5 zeigten dagegen deutliche Abweichungen von den für die reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen berechneten Werten (Abb. 7-23). Wie bereits bei den Flaschenversuchen (vgl. Abschnitt 6.4.3.1 und Abb. 6-10) waren wiederum die Versuche mit Carbokalkzugabe ohne Stroh offensichtlich durch eine deutlich höhere S-Isotopenfraktionierung zwischen Sulfat und H₂S im Verlauf der BSR gekennzeichnet. Dies könnte auch in den Säulen als ein Hinweis auf niedrige Sulfatreduktionsraten gewertet werden (vgl. Abschnitt 7.3.6.3). Da aufgrund niedriger Konzentrationen gelösten Schwefelwasserstoffs im Wasser keine direkte Bestimmung des $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-H}_2\text{S}}$ möglich war, konnte der Wert lediglich über die Differenz $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ abgeschätzt werden. Dabei muss bedacht werden, dass die Differenz durch eine zeitliche Divergenz der aktuellen Schwefelwasserstoffbildung- und Sulfidfällung, als Summenparameter des gesamten im Sediment vorhandenen Monosulfidschwefels, beeinflusst werden kann (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die geschätzten Fraktionierungen in den Säulen 3 bis 5 mit $\varepsilon_{\text{Sulfat-AVS}}$ von maximal 25 ‰ lagen noch unter dem von Canfield (2001) für die Sulfatreduktion bei alleiniger Verfügbarkeit natürlicher Substrate und damit verbunden niedrigen Sulfatreduktionsraten resultierenden Wertebereich von 30 – 40 ‰.

Ein Vergleich aller in den Sedimenten der Säulenversuche ermittelten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zeigte, dass hohe Gehalte an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen generell mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten um 0 ‰ und -6 ‰ korrelierten (Abb. 7-19, 7-20 und Abb. 7-22). Niedrige Gehalte waren mit einem deutlich größeren Wertebereich der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte verknüpft mit maximalen Werten von 10 ‰ bis hin zu -21‰.

Die Isotopenzusammensetzung des elementaren Schwefels wich in der Regel nur wenige Promill von der des AVS ab (vgl. Abb. 7-22, 7-23). Es lag aus diesem Grunde die Vermutung nahe, dass ein Teil des reduzierten Sulfids bereits als gelöster Schwefelwasserstoff oder als AVS von sulfidoxidierenden Bakterien bis zum elementaren Schwefel oxidiert wurde. Die Sulfidoxidation war in den Säulenversuchen nur mit geringen Isotopeneffekten verbunden (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Der elementare Schwefel wies zwischen -0,1 und -2,2 ‰ niedrigere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte als der AVS auf. Sowohl die chemische als auch die mikrobiell gesteuerte Oxidation war in den Säulenversuchen grundsätzlich möglich. Die in den Sedimenten ermittelten Zellzahlen (MPN, UFZ Endbericht 1999) bestätigten, dass in allen Säulen

neben sulfatreduzierenden Bakterien ebenfalls Sulfidoxidierer vorhanden waren. Sulfidoxidation findet an Grenzschichten statt wie beispielsweise der oxisch-anoxischen Grenzschicht in der Wassersäule oder im Sediment (vgl. Abschnitt 2.4.2.3) In den Säulen mit Zugabe von Stroh war zwar fast die gesamte Wassersäule bereits nach wenigen Monaten Versuchslaufzeit sauerstofffrei und Eisen lag überwiegend in der zweiwertigen Form vor, aber im obersten Teil der Wassersäule standen molekularer Sauerstoff und dreiwertiges Eisen als Oxidationsmittel zur Verfügung. In den Sedimenten dominierte ebenfalls Fe(II), wenngleich in einigen Säulen auch geringe Fe(III)-Gehalte festgestellt wurden, die mit der Sedimenttiefe zunahm, so dass hier die Sulfidoxidation in Anwesenheit reaktiver Fe(III)-Hydroxiden möglich war.

7.3.6 Sedimentäre organische Schwefelverbindungen

Analysen der Fraktion des organisch gebundenen Schwefels in den Sedimenten der Säulen 3, 4 und 7 ergaben Gehalte des kohlenstoffgebundenen Schwefels zwischen 1,5 und 3,0 mg/g (Abb. 7-24). Die Isotopenzusammensetzung des organisch gebundenen Schwefels variierte in den drei Säulen zwischen 2,8 und 9,6 ‰ in deutlicher Abhängigkeit von der Sedimenttiefe (Abb. 7-24). Die niedrigsten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte wurden jeweils an der Sedimentoberfläche gemessen. Dies wurde als Hinweis gewertet, dass neben dem „alten“, aus der Braunkohle stammenden organisch gebundenen Schwefel, der durch Isotopensignaturen zwischen 7,1 und 9,6 ‰ gekennzeichnet war (vgl. Abschnitt 5.3.5.1), Schwefel im Rahmen assimilatorischer Prozesse in den organischen Schwefel-Pool eingebaut worden ist und zur Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte oberflächennah geführt hat. Der im Verlauf der assimilatorischen Sulfatreduktion entstehende organische, kohlenstoffgebundene Schwefel ist um bis zu 4 ‰ leichter als das Sulfat, aus dem er gebildet wurde (vgl. Abschnitt 2.4.2.1). Die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte betragen in der Wassersäule über Sediment in den Säulen 3 und 4 durchschnittlich 5 ‰, in der Säule 7 etwa 8 ‰. In allen drei Säulen sollte die Bildung kohlenstoffgebundenen Schwefels demnach an einer Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte zu niedrigeren Werten erkennbar sein. Gleichzeitig waren die organischen Schwefelgehalte in den oberen Sedimenthorizonten der Säule 7 höher als in den darunterliegenden Horizonten, in den Säulen 3 und 4 dagegen nicht (Abb. 7-24). Die erhöhten Gehalte im obersten Sedimentsegment der Säule 7 ließen darauf schließen, dass während der einjährigen Versuchslaufzeit größere Mengen kohlenstoffgebundener Schwefel neu gebildet wurde, als in den Säulen 3 und 4.

Eine Beeinflussung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werte durch Rückstände einer anorganischen Fraktion während des analytischen Extraktionsverfahrens war nicht vollständig auszuschließen und würde ebenfalls in der beobachteten Verschiebung zu niedrigen $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten resultieren. Auch in den Sedimenten der Säulenversuche konnte deshalb die beobachtete Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}$ -Werten nicht mit Sicherheit dem rezenten Schwefelkreislauf zugeordnet werden.

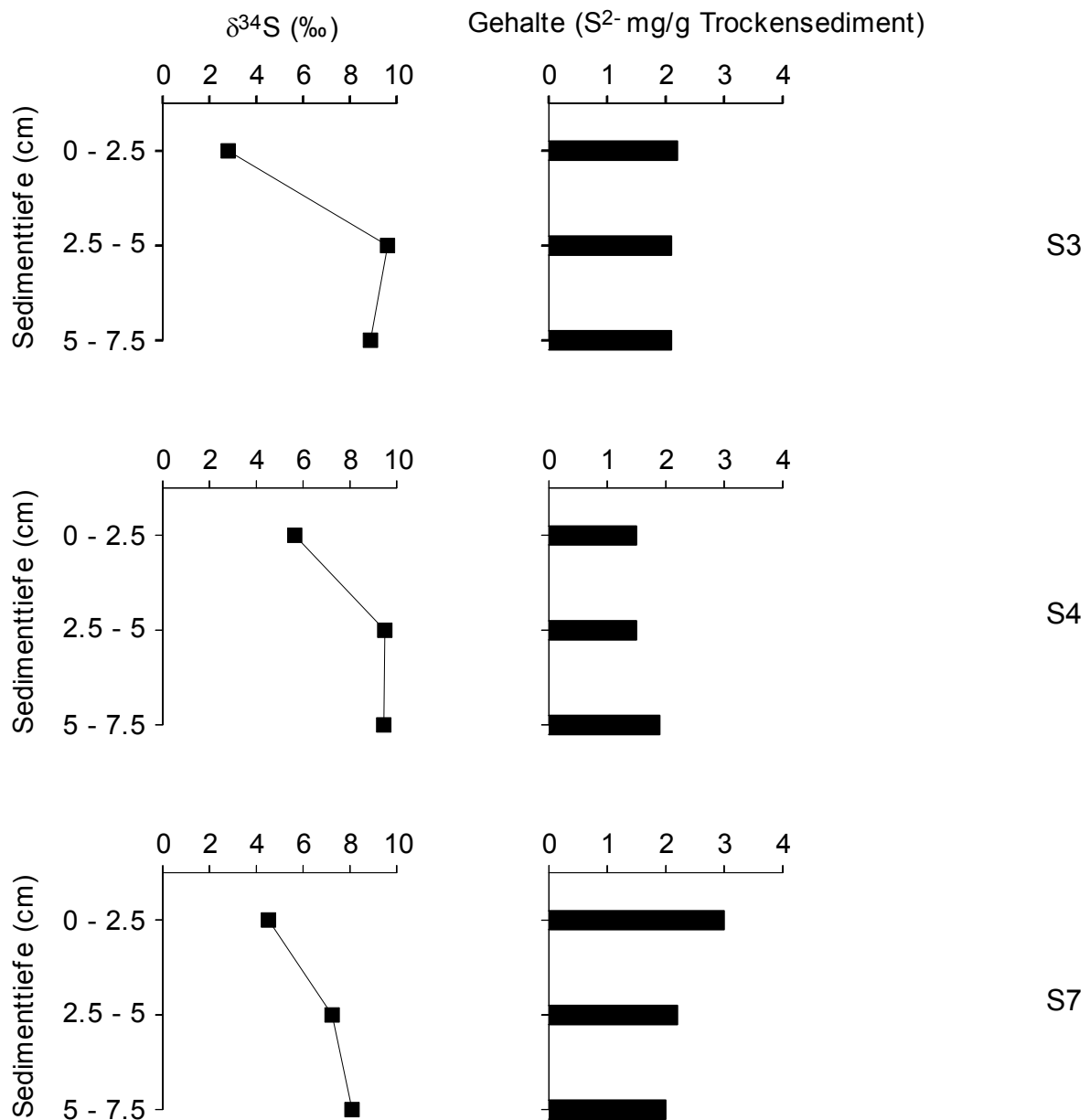


Abb. 7-24: Gehalte und Isotopenzusammensetzung der kohlenstoffgebundenen, organischen Schwefelfraktion in den Sedimenten der Säulen 3, 4 und 7.

7.3.7 Bilanzierung des Schwefelumsatzes in den Säulenversuchen

Auf der Basis der verschiedenen bestimmten Schwefelspezies (gelöstes anorganisches Sulfat und H_2S in der Wassersäule sowie die unterschiedlichen sedimentären Schwefelverbindungen) konnte für den Untersuchungszeitraum eine Bilanz für den Schwefelumsatz der einzelnen Säulenversuche erstellt werden. Eine Tabelle mit den für die Berechnung benötigten Parametern befindet sich im Anhang B. Zur Berechnung der Gesamtschwefelkonzentrationen in der Wassersäule wurde die Wassersäule in drei Einzelsegmente (Wasseroberfläche, Mitte der Säule (ca. 60 cm), und über Sediment (ca. 120 cm) unterteilt, für die aus der Abschlussbeprobung ebenfalls $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte zur Verfügung standen (vgl. Abb. 7-16). Für jedes Segment waren die

Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats und gegebenenfalls des Schwefelwasserstoffs bekannt. Aus den Summen der Sulfat- und H₂S-Konzentrationen dieser drei Segmente wurde der Gesamtschwefelvorrat in der Wassersäule berechnet. Die Bestimmung der Vorräte des sedimentären Schwefels erfolgte anhand der Gesamtschwefelgehalte des ESCHKA-Aufschlusses für die Tiefenstufen 0 - 2,5 cm, 2,5 - 5,0 cm und 5,0 - 7,5 cm, die sowohl mit den am UFZ bestimmten Gesamtschwefeldaten, als auch den mit den nasschemischen Extraktionsverfahren selbst ermittelten Werten ($S_{\text{Gesamt}} = \sum \text{AVS} + \text{S}^{\circ} + \text{Pyrit-S} + \text{sed.Sulfat-S} + \text{C-S}$) gut übereinstimmten (vgl. Anhang A). Für die letzte Tiefenstufe (7,5 – 10,0 cm) wurden die Gehalte aus den Gesamtschwefelanalysen des UFZ benutzt (UFZ Endbericht 1999, vgl. Anhang B). In allen Säulenversuchen wurden $14,8 \pm 0,3$ kg Nasssediment eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Bei einem mittleren Wassergehalt der Sedimente von $64,0 \pm 3,6$ % ergab sich ein Trockengewicht von durchschnittlich 5,328 kg Sediment pro Säule. Über die bekannten Wassergehalte der vier Segmente konnte für jedes einzelne Segment zunächst das Trockengewicht und anschließend der Schwefelvorrat berechnet werden. Die Gesamtschwefelmenge der Säule berechnete sich aus der Summe der Schwefelvorräte der Wassersäule und dem der vier Sedimentsegmente. Bei den Schwefelbilanzierungen wurden in den Säulen 3 bis 5, 8 und 10 die geringen Schwefelmengen, die durch die Zugabe des Carbokalks eingetragen wurden, nicht berücksichtigt. Aus der Zugabe von Carbokalk resultierte lediglich eine zusätzliche Sulfatschwefelmenge von 0,7 g für die Säulen 3, 4, 5 und 8, die sich über die zugegebene Carbokalkmenge von 295 g, die 0,7 % Sulfat enthielt (vgl. Analysenatteste im A und Abschnitt 3.1.4) berechnete. Für die Säule 10 lag der Wert entsprechend bei 0,07 g Sulfatschwefel.

Analog zu den Gehalten wurde die Isotopenzusammensetzung der gesamten Säule ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$, vgl. Tab. 7-1, 7-2) aus den Anteilen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werten der Einzelsegmente der Wassersäule sowie der Sedimente bestimmt (vgl. Anhang B). Für das vierte Segment lagen keine $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Werte vor. Aus diesem Grund wurden die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Werte des dritten Segments benutzt, dessen Sedimente in Gehalten und Isotopenzusammensetzung für die meisten Säulen nur geringe Abweichungen von den Sedimenten der Kontrollsäule 1 (Anhang B) aufwiesen. Dementsprechend wurde bereits im dritten Segment eine Beeinflussung durch Sulfatreduktion weitgehend ausgeschlossen und es handelte sich hier offensichtlich um die Isotopenzusammensetzung des Gesamtschwefels im Originalsediment. Für die darunterliegenden Sedimente des vierten Segments war eine Beeinflussung durch Prozesse, die Einfluss auf die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Werte hatten, noch unwahrscheinlicher, so dass die Benutzung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Werte des dritten Sediments für die Berechnung durchaus begründet war.

Die Schwefelbilanzen für die Säulen 2 bis 5 waren mit Wiedererhalten² zwischen 95,6 % und 103,0 % ausgeglichen (Tab. 7-1). Geringfügige Unterschiede zwischen den Säulen wurden auf eine heterogene Verteilung der Schwefelspezies innerhalb der Ausgangssedimente oder geringe Messungenauigkeiten bei den Konzentrations- und Gehaltsbestimmungen der verschiedenen Schwefelspezies in der Wassersäule und den Sedimenten zurückgeführt.

² Die Wiedererhalte bezeichnen hier die Prozentanteile des gesamten Schwefelvorrats einer Säule im Vergleich mit dem Schwefelvorrat der Kontrollsäule 1 (=100 %), der aus den Schwefelvorräten der Wassersäule und den Sedimenten berechnet werden konnte. In den Carbokalksäulen wurden die zusätzlich über den Carbokalk eingetragenen Schwefelmengen berücksichtigt. Wiedererhalte ungleich 100 % resultieren demnach aus analytischen Fehlern, Inhomogenitäten im zugegebenen Sediment oder geringen Schwankungen der Füllmengen von Sediment und Wasser.

Die hohen Wiedererhalte bestätigten außerdem, dass die analysierten Schwefelverbindungen die wichtigsten, am rezenten Schwefelkreislauf in den Säulen 1 bis 5 beteiligten Schwefelverbindungen waren. Da zumindest der oberste Teil der Wassersäule noch gelösten Sauerstoff enthielt, ist es als unwahrscheinlich anzusehen, dass nennenswerte Mengen H₂S ausgasen konnten so dass hier nicht mit Schwefelverlusten zu rechnen war.

Tab. 7-1: Die berechneten Schwefelvorräte und Wiedererhalte in den Säulen 1 bis 5. Bei der Berechnung der Wiedererhalte der Carbokalksäulen 3, 4 und 5 wurden die durch den Carbokalk eingebrachten S-Mengen (0,7 g bzw. 0,07g) berücksichtigt. Zusätzlich wurde für jede Säule ein durchschnittlicher $\delta^{34}\text{S}$ -Wert berechnet (Erläuterungen im Text). Die detaillierte Berechnung der Schwefelvorräte, Wiedererhalte und der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte befindet sich im Anhang B.

	1	2	3	4	5
Gesamtschwefelvorrat Wassersäule (g)	41,164	42,924	48,302	49,280	49,280
Gesamtschwefelvorrat Sediment (ESCHKA) (g)	57,148	51,039	52,953	49,544	48,932
Gesamtschwefelvorrat Säule (g)	98,312	93,963	101,255	98,824	98,212
Wiedererhalt (in Bezug aus Säule 1) (%)	100,0	95,6	103,0	100,5	99,9
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ <i>berechnet</i> (‰)	4,7	4,3	4,3	4,0	4,0

Die Bilanzen der Säulen 6 bis 8 führten dagegen zu weniger hohen Wiedererhalten (Tab. 7-2). Niedrige Wiedererhalte wurden insbesondere für die Säulen 7 und 9 (Ethanol + Stroh) festgestellt.

Grundsätzlich waren die Schwefelumsätze in den Säulen mit Stroh schlechter zu bilanzieren als in den Säulen ohne Stroh, da die BSR im Grenzbereich zwischen Sediment und Wasser stattgefunden hat und große Mengen an Sulfidmineralen im Bereich zwischen der Unterseite der Strohkränze und der Sedimentoberfläche ausgefällt wurden, was deutlich an einer Schwarzfärbung der Strohhalme erkennbar war. Mit Entfernen des Strohs vor der eigentlichen Sedimentbeprobung, wurde gleichzeitig auch ein Teil der frisch gebildeten Sulfide entfernt. Die genaue Menge des auf diese Weise nicht mit in die Bilanz aufgenommenen Sulfids, konnte aus technischen Gründen nicht analytisch quantifiziert werden. Anhand der Säulen 6, 8 und 10 im Vergleich zu den Säulen ohne Strohzugabe, war jedoch eine Abschätzung der Schwefelmengen, die auf dem Stroh gebildet wurden und folglich in die Bilanz nicht eingingen, möglich. Demnach wurde der Schwefelanteil, der durch die Sulfidausfällungen auf dem Stroh bei der Bilanz fehlt, auf etwa 10 % geschätzt, entsprechend dem Schwefelanteil, der in den Bilanzen der Säulen mit Strohzugabe

gegenüber den Säulen ohne Stroh fehlte. Dieser Wert entspricht einer Erhöhung der Gesamtschwefelgehalte um etwa 10 mg/g, die insbesondere dem Pool reduzierter Schwefelverbindungen der obersten Sedimentschicht (0 bis 2,5 cm, vgl. Abb. 7-20) zuzurechnen wären. Die Tatsache, dass die Säulen 7 und 9 in der obersten Sedimentschicht im Vergleich zu den Säulen 6, 8 und 10 besonders geringe Schwefelgehalte aufwiesen, unterstützt diese Annahme (vgl. Abb. 7-20).

Geringe Schwefelmengen wurden von Frömmichen (UFZ Endbericht 1999) auch in Form von Ausfällungen an den Glaswänden der Säulen festgestellt. Insgesamt lagen die ermittelten Mengen aber deutlich unter einem Gramm Schwefel pro Säule und waren damit relativ gering.

Tab. 7-2: Die berechneten Schwefelkonzentrationen und Wiedererhalte in den Säulen 6 bis 10. Bei der Berechnung der Wiedererhalte der Carbokalksäulen 8 und 10 wurden die durch den Carbokalk eingetragenen S-Mengen (0,7 g bzw. 0,07g) berücksichtigt. Zusätzlich wurde für jede Säule ein durchschnittlicher $\delta^{34}\text{S}$ -Wert berechnet (Erläuterungen im Text). Die detaillierte Berechnung der Schwefelvorräte, Wiedererhalte und der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte befindet sich im Anhang B.

	6	7	8	9	10
Gesamtschwefelvorrat Wassersäule (g)	35,266	34,947	16,767	32,278	34,187
Gesamtschwefelvorrat Sediment (ESCHKA) (g)	48,930	44,830	67,143	42,514	50,746
Gesamtschwefelvorrat Säule (g)	84,196	79,777	83,910	74,792	84,933
Wiedererhalt (%)	85,6	81,1	85,3	76,1	86,4
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ berechnet (‰)	5,0	5,8	5,2	6,1	4,6

Eine weitere potentielle Erklärung für die auftretenden Differenzen in den berechneten Wiedererhalten der Säulen mit und ohne zusätzliche Strohgabe könnte das Vorkommen von organischen oder anorganischen Schwefelverbindungen in der Wassersäule mit intermediären Oxidationszahlen sein. Hier kommen möglicherweise Thiosulfat oder elementarer Schwefel in Betracht, die von den angewandten Präparationsmethoden nicht erfasst wurden. Auch die Bildung volatiler organischer Schwefelverbindungen wie beispielsweise Dimethylsulfid oder Carbonylsulfid kann zum Schwefelaustrag aus dem System beigetragen haben. In der Regel treten die volatilen organischen Verbindungen in der Wassersäule von natürlichen Seen aber nur in äußerst geringen Konzentrationen (ng/l) auf (Cook & Kelly 1992).

Aus der Isotopenbilanz für alle 10 Säulen resultierte ein $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Mittelwert von $4,0 \pm 0,7$ ‰. Die höchsten Abweichungen von der Kontrollsäule 1 waren wiederum bei den Säulen 7 und 9 erkennbar. Die zusammenhängende Betrachtung der auftretenden Massendifferenzen gegenüber der Kontrollsäule und der um mehr als 1 ‰ erhöhten $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Werte bestätigten, dass in den Säulen 7 bis 9 ein Defizit an Schwefelverbindungen auftrat, die als Produkt aus der BSR hervorgingen. Hierbei handelte es sich sehr wahrscheinlich um die am Stroh haftenden Sulfide (s.o.).

7.3.7.1 Sulfatreduktionsraten

Die Veränderungen in den Schwefelvorräten der Wassersäule und der Sedimente (Tab. 7-1, 7-2) machten deutlich, dass erhebliche Unterschiede in den Sulfatumsätzen der 10 Versuchssäulen nach einem Jahr Versuchsdauer bestanden. In der Säule 8 konnte insgesamt mehr als die Hälfte (vgl. Tab. 7-3 und Berechnung im B) des gesamten Sulfatschwefels (Sulfat-S) umgesetzt werden. Als Bezugssäule für die Berechnung diente die Säule 1. Die Sulfatschwefelabnahme in der Wassersäule der übrigen Säulen mit Stroh lag zwischen 31,9 % und 38,4 %. Ohne Strohzugabe dagegen waren mit Werten zwischen 2,8 % bis 6,9 % deutlich geringere Abnahmen der Gehalte des Gesamtsulfatschwefels in den Säulen erkennbar (Tab. 7-3).

Tab. 7-3: Für jede Säule berechnete Abnahmen des Gesamtsulfatschwefelvorrats sowie der Sulfatreduktionsraten (SRR), berechnet für einen Reaktionsraum der BSR von 0 – 2,5 cm und 0 – 1,0 cm Sedimenttiefe (die detaillierte Berechnung befindet sich im Anhang B).

Säule	Gesamtabnahme Sulfat-S	SRR – 2,5 cm Sedimenttiefe /	SRR – 1,0 cm Sedimenttiefe /
		1767 cm ³ Sediment	707 cm ³ Sediment
	%	nmol/cm ³ /d	nmol/cm ³ /d
1	0	0	0
2	5,7	199	498
3	3,1	110	275
4	6,9	243	608
5	2,8	100	250
6	31,9	1145	2861
7	34,5	1238	3095
8	53,6	1854	4634
9	38,4	1375	3437
10	36,3	1300	3249

Auch bei der Berechnung der Sulfatreduktionsraten (SRR, Tab. 7-3, Berechnung im Anhang B) bildeten die für die Kontrollsäule 1 berechneten Vorräte des Gesamtsulfatschwefels die Berechnungsgrundlage. Bei allen berechneten SRR handelte es sich um Mindestraten, da der genaue Zeitraum des Einsetzens der BSR nicht bekannt war und alle Raten für die jeweilige Versuchsdauer berechnet wurden. Die

Menge des reduzierten Sulfats entsprach bei dieser Berechnung der Differenz der Gesamtsulfatschwefelvorräte der Säulen 2 bis 10 zur Kontrollsäule 1. Aus dem Säulendurchmesser von 30 cm und einer Sedimenttiefe von 2,5 cm für das erste Sedimentsegment, in dem die BSR hauptsächlich stattgefunden hat (vgl. Abschnitt 7.3.6.1), ließ sich ein Sedimentvolumen von 1767 cm³ berechnen. Die Versuchsdauer variierte zwischen 385 bis 399 Tagen. Die aus dieser Berechnung resultierenden durchschnittlichen Sulfatreduktionsraten lagen zwischen 100 und 1854 nmol/cm²/d (Tab. 7-3). Aufgrund der makroskopischen Beobachtungen und der Ergebnisse aus den Sedimentanalysen, die darauf hindeuteten, dass insbesondere im oberen Zentimeter schwarze Sulfide gebildet wurden, wurde zum Vergleich als Reaktionsraum der Sulfatreduktion nur der oberste Zentimeter der Sedimente (0 – 1 cm) bei der Berechnung der SRR berücksichtigt. Berechnet für ein dementsprechendes Sedimentvolumen von 707 cm³ lagen die Sulfatreduktionsraten zwischen 250 und 4634 nmol/cm³/d. Die so ermittelten SRR stimmten für die Versuche mit Strohzugabe gut mit den Raten von etwa 1200 – 3600 μmol/cm³/d überein, die von Canfield (2001) mit den Substraten Laktat und Ethanol bei ausreichender Substratverfügbarkeit erreicht wurden und in Fraktionierungsfaktoren α zwischen 1,015 und 1,020 resultierten (vgl. Abschnitt 2.4.2.2). Die in den Säulen 2 bis 5 ermittelten SRR lagen dagegen im Bereich der von Canfield (2001) ermittelten niedrigen SRR bei Verfügbarkeit ausschließlich natürlicher Substrate (vgl. Abschnitt 2.4.2.2), die auf eine Substratlimitierung hindeuteten. Mit den niedrigen SRR korrelierten in der Regel hohe Fraktionierungsfaktoren α zwischen etwa 1,030 und 1,040 (vgl. Canfield 2001 und Abschnitt 2.4.2.2), die in den Säulen 3 bis 5 ebenfalls beobachtet wurden und folglich eine wahrscheinlich qualitative Substratlimitierung anzeigten.

Die berechneten Sulfatreduktionsraten konnten lediglich zur Abschätzung der Größenordnung beitragen, bis zu der eine Stimulierung der Sulfatreduktion in den einzelnen Säulen erfolgte. Die für die Sedimente der Säulenversuche berechneten Sulfatreduktionsraten waren generell höher als Sulfatreduktionsraten, die von J.Meier (UFZ Endbericht 1999) für die tiefste Stelle am RL 111 bestimmt wurden (5 – 10 nmol /cm³/d). Diese Ergebnisse belegen, dass die Stimulierung der bakteriellen Sulfatreduktion um einen Faktor $\gg 100$ in der Säule 8 gegenüber den natürlichen „in-lake“-Raten durch die Zugabe eines geeigneten Substrates möglich war.

7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen

Hohe Mengen an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen, die aufgrund ihrer $\delta^{34}\text{S}$ -Werte eindeutig der BSR während der einjährigen Versuchslaufzeit zugeordnet werden konnten, haben die Ergebnisse aus den Flaschenversuchen bestätigt, dass die Stimulierung der BSR durch Zugabe geeigneter Kohlenstoffquellen möglich war. Der Vergleich zwischen Säulen ohne (S 1 bis 5) und mit Stroh (S 6 bis 10) machte deutlich, dass das Stroh eine wichtige Rolle als Aufwuchsmaterial für Bakterien spielte und bereits ohne weitere Zuschlagstoffe den Prozess der BSR stimulieren konnte. In den Säulen mit Strohzugabe stellten sich bereits nach wenigen Wochen Eh-Werte ein, die auf die Sulfat- und Eisenreduktion hindeuteten. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und TIC-Konzentrationen belegten, dass in den Säulen mit Strohzugabe organischer Kohlenstoff in deutlich höheren Mengen umgesetzt wurde, als in den Säulen ohne Stroh. Für die Carbokalksäulen ohne Stroh konnte gezeigt werden, dass die rasche pH-Wert-Erhöhung in der Wassersäule weniger auf mikrobielle Neutralisationsprozesse zurückzuführen war, als auf die chemische Neutralisationsleistung des karbonatischen Anteils aus dem Carbokalk.

Gegenüber der Kontrollsäule mit pH 2-3 deutlich erhöhte pH-Werte in der unteren Hälfte der Wassersäule ließen erkennen, dass insbesondere in den Säulen 6 bis 10 die Sulfatreduktion und sedimentäre Fixierung der Produkte hieraus eine effektive Neutralisierung der Wassersäule zur Folge hatten. Hohe Sulfatmengen konnten insbesondere durch kombinierte Zugabe des Substrats Carbokalk und Stroh in der Säule 8 reduziert und sedimentär fixiert werden. Es wurde vermutet, dass das natürliche Neutralisierungspotential des Carbokalks in Sedimentnähe zur Ausbildung besonders günstiger Bedingungen für sulfatreduzierende Bakterien führte. Zusätzlich wirkte das Substrat als Inokulum für sulfat- und eisenreduzierende Bakterien (vgl. Abschnitt 7.1.1). Die pH-Werte im unteren Säulendrittel der Säule 8 erhöhte sich auf pH 6-7 und es konnte anhand der Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte gezeigt werden, dass die Alkalinitätssteigerung in erheblichem Maße das Resultat mikrobieller Reduktionsprozesse war. In den übrigen Säulen mit Substrat- und Strohzugabe (7, 9 und 10) waren kaum Unterschiede in der Abnahme des Gesamtsulfatschwefelvorrats der Säulen im Vergleich zur Säule 6 (nur Stroh) zu erkennen. Dennoch führte auch hier die Reduktion von durchschnittlich einem Drittel des Gesamtsulfatschwefelvorrats zu einer Erhöhung der Gehalte an AVS, S° und Pyrit in den Sedimenten, was in einer Steigerung der pH-Werte in der sedimentnahen Wassersäule auf pH 5-6 resultierte. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte oder TIC-Konzentrationen der Säulen 7, 8, 9 und 10 gaben jedoch keine eindeutigen Hinweise, zu welchen Anteilen die potentiellen organischen Kohlenstoffquellen – Stroh und das jeweils eingesetzte Substrat - zu TIC umgesetzt wurden.

Mit Ausnahme der Säule 1 fand die BSR in allen Säulen an der Wasser-Sediment-Grenzschicht statt. In den Säulen mit Strohzugabe war die aktivste Zone der Grenz-bereich Sediment-Stroh, was an einer intensiven Schwarzfärbung der Strohhalme und einer Sulfidkruste auf dem Sediment bereits makroskopisch erkennbar war. Für den oberen Zentimeter der Sedimente berechnete SRR variierten zwischen 250 und 608 $\text{nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ in den Säulen ohne Stroh und 2861 und 4634 $\text{nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$ in den Säulen mit Stroh und bestätigten eine erhebliche Stimulierung der „in-lake“-Raten des RL 111 mit 5 – 10 $\text{nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$. Der Vergleich zwischen den Carbokalksäulen mit und ohne Stroh verdeutlichte die in der Literatur häufig beschriebene Korrelation niedriger SRR und hoher S-Isotopenfraktionierungen. Hohe SRR in den Säulen 8 und 10 korrelierten mit einem relativ niedrigen Fraktionierungsfaktor α von etwa 1,015, während dieser für die Säulen ohne Stroh höher war bei gleichzeitig relativ niedrigen SRR zwischen 100 und 243 $\text{nmol}/\text{cm}^3/\text{d}$.

8 Enclosureversuche

Um die Ergebnisse aus den Säulenversuchen unter möglichst naturnahen “in-lake”-Bedingungen überprüfen zu können, wurden Enclosure-Versuche im RL 111 durchgeführt. Abbildung 8-1 gibt einen Überblick über die Bestückung der 6 Enclosures (vgl. auch Abschnitt 3.1.3).

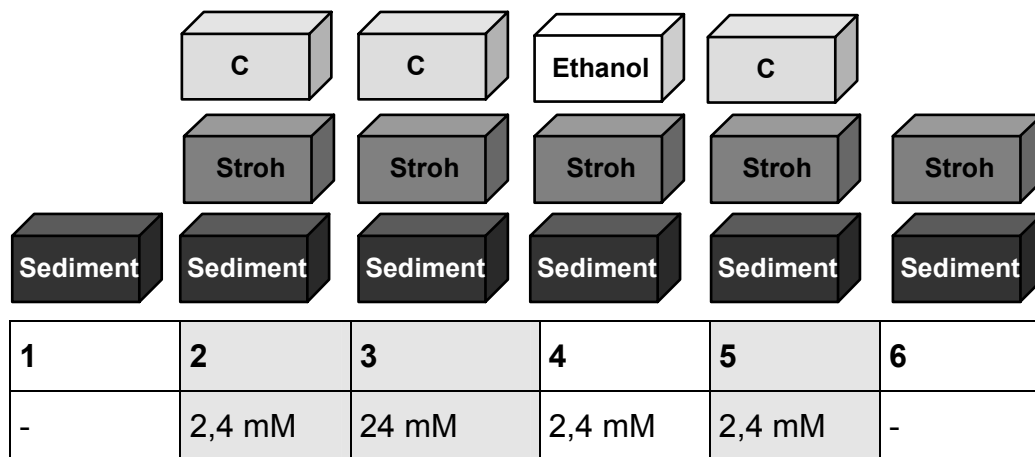


Abb. 8-1: Die Bestückung der 6 Enclosures.

8.1 pH-Werte und Redoxpotentiale in der Wassersäule

Während der einjährigen Untersuchungsphase wurden generell nur geringe pH-Variationen in der Wassersäule der Enclosures beobachtet. Eine pH-Erhöhung auf einen pH-Wert größer als 3 wurde lediglich im E4 in der untersten Beprobungstiefe festgestellt. Im E5 erhöhte sich der pH-Werte auf 2,9. Ausgehend von Redoxpotentialen zwischen 700 und 800 mV kam es in den meisten Enclosures ebenfalls zu keiner nennenswerten Abnahme der Redoxpotentiale. Geringfügige Abnahmen waren lediglich über dem Sediment in den Enclosure E4 (< 600 mV) sowie E1, E2, E5 (600-700 mV) feststellbar. Die Redoxpotentiale gaben demnach keine konkreten Hinweise auf die Intensivierung mikrobiell katalysierter Redoxprozesse in den Sedimenten der Enclosures (Abb. 8-2). Es wurde in keinem Enclosure ein Eh-Wertebereich festgestellt, der auf intensive Reduktion von Eisen oder Sulfat schließen ließ (vgl. Abschnitt 2.4.1). Die gemessenen pH-Werte ließen erkennen, dass im Untersuchungszeitraum keine nennenswerte Neutralisation in den Enclosures stattgefunden hat.

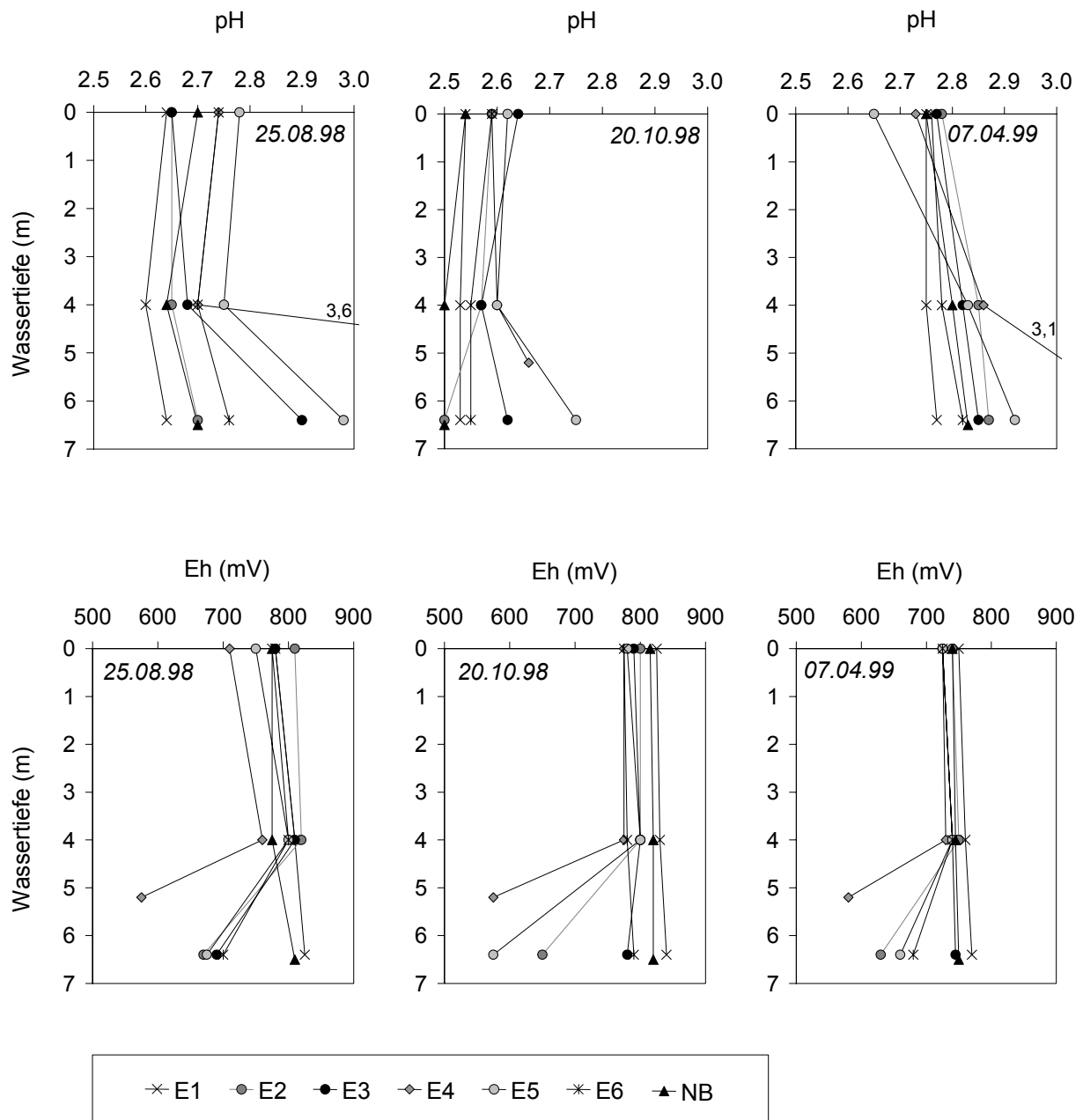


Abb. 8-2: pH- und Eh-Werte in der Wassersäule der Enclosure an drei Probenahmeterminen, gemessen jeweils in drei Tiefenstufen.

8.2 Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des TIC-in der Wassersäule

Auch in den Enclosures wurden die TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte benutzt, um die Umsätze innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs zu charakterisieren (Abb. 8-3). Grundsätzlich wurde die Isotopenzusammensetzung des TIC in der Wassersäule der Enclosures von denselben Prozessen beeinflusst, die schon als TIC-Quellen oder Senken für die Wassersäule des Mittelbeckens des RL 111 diskutiert wurden (vgl. Abschnitt 5.2.1): neben dem Austausch mit atmosphärischem CO_2 beeinflussten biologisch gesteuerte Prozesse wie die CO_2 -Assimilation und die CO_2 -Produktion im Verlauf des mikrobiell katalysierten Abbaus organischer Substanz sowohl die TIC-Konzentrationen als auch die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte. Zusätzlich musste in den Enclosures mit

Zugabe des Substrats Carbokalk auch die Karbonatlösung und die damit verbundenen Isotopeneffekte berücksichtigt werden.

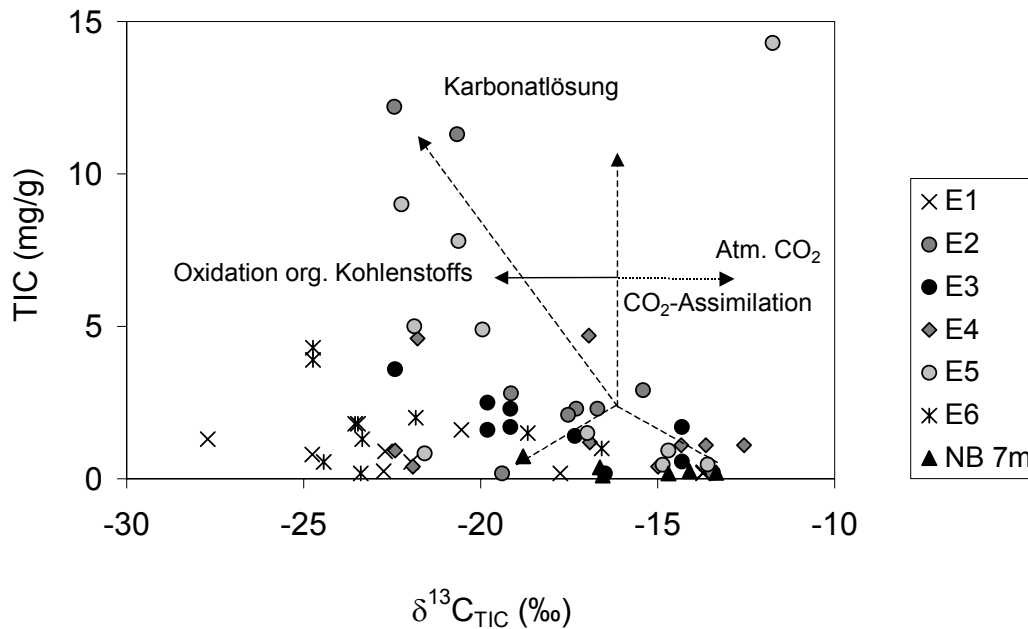


Abb. 8-3: Konzentrationen und $\delta^{13}C$ -Werte des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) im Wasser der Enclosures in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat für alle Beprobungen und Tiefenstufen.

Im Vergleich zum ursprünglichen Seewasser (0,1 bis 0,7 mg/l TIC, $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werte = -10,3 bis -18,8 ‰ (vgl. Abschnitt 5.2.2) wurde in den meisten Enclosures ein deutlicher Anstieg der TIC-Konzentrationen mit der Zeit festgestellt (Abb. 8-3). Der Konzentrationsanstieg war in nahezu allen Enclosures über dem Sediment am höchsten und war hier mit einer Verschiebung der $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werte zu niedrigen Werten verbunden (vgl. Abb. 8-5). Lediglich der Kontroll-Enclosure (E1) war nach Ablauf von 12 Monaten nach wie vor durch sehr geringe TIC-Konzentrationen gekennzeichnet. In den mit Carbokalk beschickten Enclosures E2 und E5 wurden im Vergleich zum ursprünglichen Seewasser und den übrigen Enclosures die höchsten TIC-Konzentrationen festgestellt (Abb. 8-3). Eine deutliche Korrelation zwischen abnehmenden $\delta^{13}C$ -Werten und ansteigenden TIC-Konzentrationen, die auf einen vermehrten Anteil von TIC aus der mikrobiellen Umsetzung von organischem Kohlenstoff hingedeutet hätte, konnte in Abb. 8-3 für keinen Enclosure festgestellt werden. Offensichtlich wurde der TIC in der Wassersäule bei den einzelnen Probenahmen und in den beprobten Tiefenstufen von verschiedenen Prozessen, die als TIC-Quellen und -Senken wirkten, beeinflusst.

Die für die einzelnen Enclosures über den Untersuchungszeitraum von einem Jahr ermittelten TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werte sind in den Abbildungen 8-5 und 8-6 dargestellt. Abbildung 8-4 zeigt die Isotopenzusammensetzung und Konzen-

trationen des TIC im Nordbecken (NB) des RL 111, in unmittelbarer Nähe zur Enclosure-Plattform. Die Daten wurden bereits im Abschnitt 5.2.2 im Rahmen des Vergleichs mit den im Mittelbecken gemessenen Werten diskutiert (vgl. Abb. 5-8). An dieser Stelle erleichtern sie einen Vergleich zwischen den Werten des Kontrollenclosures E1 und dem offenen See und wurden deshalb noch einmal in der Abbildung zusammengefasst.

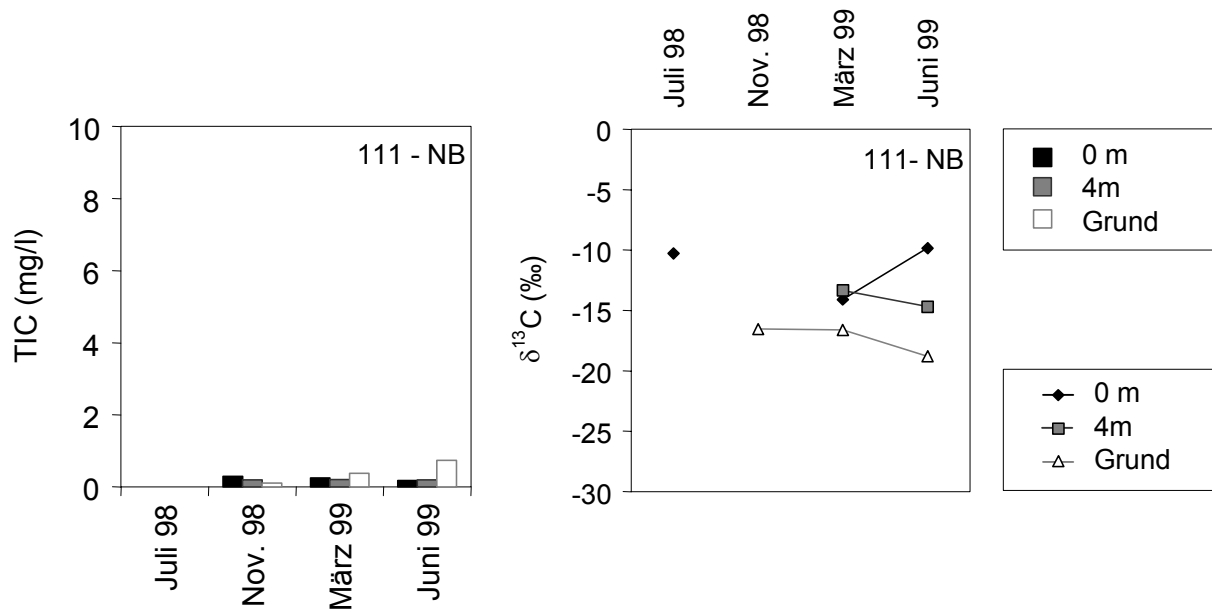


Abb. 8-4: TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in drei Wassertiefen, die im Nordbecken (NB) des RL 111 in unmittelbarer Nähe zur Enclosure-Plattform (vgl. Abb. 2-3) während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden.

Die in der Wassersäule im NB des RL 111 gemessenen TIC-Konzentrationen lagen während der gesamten Beprobungszeit unter 1 mg/l (Abb. 8-4). Geringfügig im Vergleich zum Wasser aus 0 und 4m Tiefe höhere TIC-Konzentrationen wurden über dem Sediment gemessen. Die hier gleichzeitig auftretenden niedrigsten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte deuteten auf einen geringen Anteil von TIC aus dem Umsatz organischen Kohlenstoffs aus den Sedimenten mit durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten von $-27,1\text{‰}$ (vgl. Abschnitt 5.2.1) hin. $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte um -10‰ , die in 4 m Wassertiefe (Juli 98) und an der Wasseroberfläche (Juni 99) gemessen wurden, reflektierten dagegen einen hohen Anteil von atmosphärischem CO_2 am TIC, das für den betrachteten pH- und Temperaturbereich als gelöstes CO_2 einen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert von $-9,1\text{‰}$ aufwies (vgl. Abschnitt 5.2.1). Aus der Mischung von TIC aus beiden Quellen resultierten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte um -15‰ , die hauptsächlich in 4 m Wassertiefe gemessen wurden.

Die geringe Differenz zwischen den Messwerten im März deutete darauf hin, dass zuvor eine Durchmischung der Wassersäule stattgefunden hatte, die zu einer gleichmäßigen Verteilung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der gesamten Wassersäule führte. Höhere Differenzen zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten der drei Tiefenstufen im Juni 99 spiegelten den jeweils überwiegenden Anteil von TIC aus den verschiedenen Quellen wider, dem atmosphärischen CO_2 an der Wasseroberfläche und CO_2 aus der Oxidation organischer Substanz in Sedimentnähe, aus denen während der Sommerstagnation

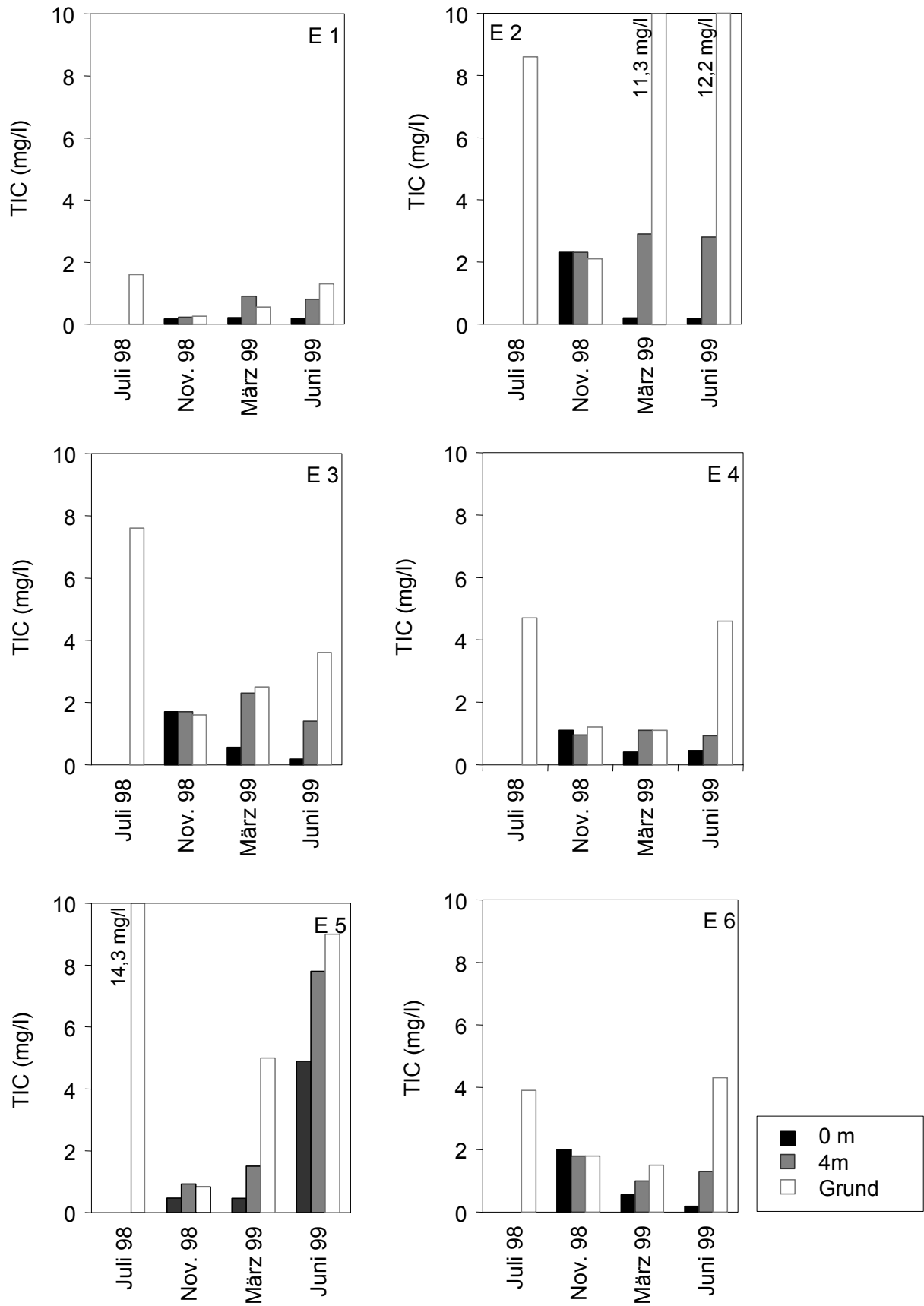


Abb. 8-5: TIC-Konzentrationen, die in den sechs Enclosures (E 1 bis E 6) während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden

der Hauptanteil des TIC stammte. Im Nordbecken wurde demnach sedimentärer organischer Kohlenstoff zu TIC umgesetzt, allerdings nur in äußerst geringem Maße.

Im Kontrollenclosure E 1 lagen die TIC-Konzentrationen nur geringfügig höher als im NB des RL 111 (Abb. 8-5). Die höchsten TIC-Konzentrationen wurden im Juli 98 und Juni 99 über dem Sediment mit Werten von 1,6 und 1,3 mg/l gemessen.

Die Enclosures 2, 3 und 5 waren bei der ersten Beprobung nach Zugabe des Carbo-kalks durch sehr hohe TIC-Konzentrationen am Grund bis 14,3 mg/l gekennzeichnet, die bereits bei der nächsten Beprobung im November 1998 bis auf Werte < 2,5 mg/l zurückgingen (Abb. 8-5). Im November 1998 traten in den drei Enclosures in allen Tiefenstufen annähernd die gleichen TIC-Konzentrationen auf. Im Frühjahr und Sommer 1999 war ein erneuter Konzentrationsanstieg erkennbar. Dabei erhöhten sich die TIC-Konzentrationsunterschiede zwischen den beprobten Tiefen zwischen März und Juni, wobei die Konzentrationen in der Regel von der Wasseroberfläche zum Sediment hin zunahmen. Im E 2 wurden im Juni 1999 die TIC-Maximalkonzentrationen des Vorjahres über dem Sediment sogar übertroffen.

Die Entwicklung der TIC-Konzentrationen der Enclosure 4 und 6 verlief ähnlich. Auch in diesen Enclosures waren im Juli 98 gegenüber dem Kontrollenclosure erhöhte TIC-Konzentrationen von 4,7 und 3,9 mg/l festgestellt worden (Abb. 8-5). Im November 98 wurden in der gesamten Wassersäule annähernd dieselben TIC-Konzentrationen gemessen, die im E 4 mit durchschnittlich $1,1 \pm 0,1$ mg/l etwas unter denen des E 6 mit $1,9 \pm 0,1$ mg/l lagen. Bei den folgenden Probenahmen im März und Juni 99 hatte sich ein deutlicher Konzentrationsgradient mit hohen Konzentrationen am Grund und niedrigen an der Wasseroberfläche eingestellt.

Innerhalb der Wassersäule des E1 wurden zu Beginn in allen drei beprobten Tiefenstufen annähernd dieselben $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte gemessen. (Abb. 8-6) An der Wasseroberfläche war im Laufe der folgenden 12 Monate zunächst ein Anstieg der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Herbst und Frühjahr zu beobachten, gefolgt von einer Abnahme bei der letzten Probenahme auf das Niveau der TIC-Isotopenzusammensetzung im Sommer 1998. In 4 m Wassertiefe und direkt über dem Sediment waren die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte bis zum Frühjahr 1999 mit $-22,7 \pm 0,9$ ‰ fast konstant. Erst im Sommer 99 nahmen die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ Werte auch in den unteren Wassertiefen deutlich bis auf $-24,8$ ‰ in 4 m Wassertiefe und $-27,7$ ‰ am Grund ab.

Im E1 wurden während der Sommerstagnation 1998 in allen Tiefenstufen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte gemessen, die auf einen hohen Anteil von TIC aus mikrobiellen Umsetzungsprozessen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}} = -27,1$ ‰ s.o.) hindeuten (Abb. 8-6). Die am Grund des E 1 gegenüber dem RL 111 erhöhten TIC-Konzentrationen waren ein weiteres Indiz für den geringfügig gesteigerten Umsatz organischen Kohlenstoffs TIC im Enclosure. Da im E 1 außer dem sedimentären organischen Kohlenstoff aus dem Seesediment keine weitere Kohlenstoffquelle zur Verfügung stand, bewirkte im E1 allein eine relativ stabile Schichtung während der Sommermonate 98 eine geringe Steigerung des Umsatzes organischen Kohlenstoffs aus den Sedimenten. Obwohl der E1 offensichtlich an der herbstlichen Vollzirkulation 98 teilnahm, in deren Verlauf sich der Konzentrationsgradient in der Wassersäule auflöste (Abb. 8-5), stellten sich in 4 m Wassertiefe und am Grund des E1 sehr rasch wieder stabile Schichtungsbedingungen ein, die im November 98 und März 99 dazu führten, dass der Hauptteil

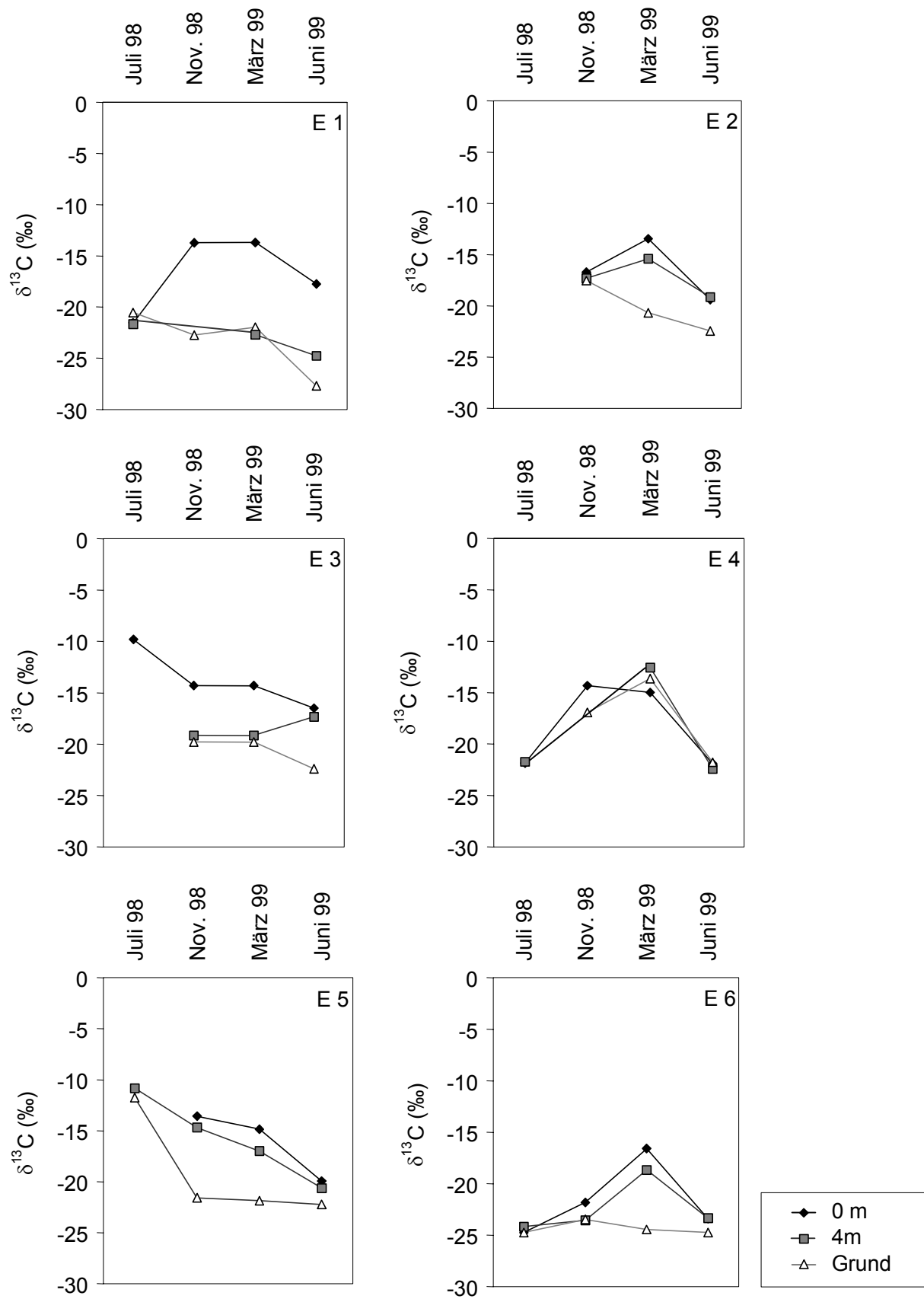


Abb. 8-6: $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte, die in den sechs Enclosures (E 1 bis E 6) während der einjährigen Versuchslaufzeit gemessen wurden

des TIC mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten zwischen $-22,0$ und $-22,7$ ‰ wieder aus der Oxidation sedimentären organischen Kohlenstoffs stammte (Abb. 8-6). An der Wasseroberfläche dagegen dominierte TIC mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten von $-13,7$ ‰, die aus einem verstärkten Austausch mit atmosphärischem CO_2 resultierten. Im März 1999 war bereits wieder ein Konzentrationsgefälle erkennbar, das sich bis zur erneuten Sommerstagnation im Juli 99 verstärkte. Parallel zu dieser Entwicklung erhöhte sich der TIC-Anteil aus dem Umsatz organischen Kohlenstoffs weiter, so dass in allen Tiefenstufen im Juni 1999 minimale $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte gemessen wurden (Abb. 8-6). Die stabile Schichtung während der Stagnation unterstützte die Etablierung und Konsolidierung mikrobieller Prozesse und der Anteil des TIC aus der Oxidation organischer Substanz gewann an Einfluss. Die im Juli 99 gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte lagen unter den $-27,1$ ‰, die für die Oxidation organischen Kohlenstoffs aus den Seesedimenten angenommen wurden (Abb. 8-6). Vom UFZ durchgeführte Messungen ergaben seit Frühjahr 1999 erhöhte Gehalte an Chlorophyll-A in der Wassersäule des E1, die auf ein vermehrtes Algenwachstum hindeuteten (UFZ Endbericht 1999). Für Plankton werden in der Literatur häufig sehr niedrige $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte von durchschnittlich $-30,0$ ‰ (Katz et al. 1995, vgl. Abschnitt 2.4.3) angegeben und dementsprechend führt auch ihr Umsatz zu TIC zu niedrigeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten. Im E 1 konnte im März 99 für das partikuläre organische Material (POM), bei dem es sich wohl überwiegend um die gebildeten Algen handelte, ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{POM}}$ -Wert von $-28,4$ ‰ ermittelt werden. Die im Juni 99 im E1 gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von $-27,7$ ‰ resultierten möglicherweise zu einem erheblichen Anteil aus dem Umsatz dieser Algen.

In den Enclosures mit Carbokalkzugabe (E 2, 3 und 5) setzte unmittelbar nach der Zugabe des Carbokalks die chemische Karbonatlösung ein, verbunden mit einem raschen TIC-Konzentrationsanstieg und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten zwischen $-9,8$ und $-11,8$ ‰ (Abb. 8-6). Diese Werte sind deutlich höher als der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert, der aus der Karbonatlösung zu TIC resultiert, wenn sich alle beteiligten Kohlenstoffspezies im isotopischen Gleichgewicht befinden. Bei pH-Werten unter 3 läge der aus der Karbonatlösung resultierende $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert bei $-23,4$ ‰ (vgl. Abschnitt 7.2.2 und Abb. 7-8). Bereits in den Säulenversuchen wurde beobachtet, dass sich ein solcher Wert nach der chemischen Karbonatlösung nicht einstellte (vgl. Abschnitt 7.2.2), sondern es wurden $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte um -13 ‰ gemessen. Ein isotopisches Gleichgewicht zwischen den Karbonatspezies (vgl. Abschnitt 2.4.3) hatte sich demnach auch in den Enclosures nach Zugabe des Carbokalks nicht eingestellt. Hierfür sprachen auch die geringen pH-Anstiege, die nach der Karbonatlösung erreicht wurden. Aus der Neutralisationskapazität des zugegebenen Carbokalks sollten deutlich höhere pH-Werte resultieren. Folglich wurde weder ein chemisches noch ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht, die Voraussetzung für ein Isotopengleichgewicht wären (vgl. Clark & Fritz 1997).

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte aus den Enclosures 2 und 3 waren im Juli 98 nach der Substratzugabe höher als der berechnete Wert von $-23,4$ ‰ aber auch geringfügig höher als der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert der Säulenversuche nach der Karbonatlösung (vgl. Abschnitt 7.2.2 und Abb. 7-8) ab. Die Abweichungen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten resultierten höchstwahrscheinlich aus einer ^{12}C -Ausgasung des in Sedimentnähe gebildeten TIC im Kontakt mit überlagerndem Wasser mit niedrigeren pH-Werten, was eine ^{13}C -Anreicherung im verbleibenden TIC zur Folge hatte (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Die weitere Interpretation der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in den Enclosures mit Carbokalkzugabe erwies sich jedoch als sehr schwierig. Für den Fall, dass sich nach der Lösung von Ca-Karbonat aus dem Carbokalk, analog zu der Säule 8 (vgl. Abschnitt 7.2), in der sedimentnahen Wassersäule ein Isotopengleichgewicht eingestellt hatte, wichen die aus den verschiedenen C_{org} -Quellen stammenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte nur wenig voneinander ab. Sowohl der für den vorliegenden pH- und Temperaturbereich (mit $\varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1\text{‰}$, $f_{\text{CO}_2(\text{aq})} = > 0,999$ (für $\text{pH} = 2,5 - 3,0$), vgl. Gl. 31) berechnete $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Wert aus der Karbonatlösung ($-23,4\text{‰}$, s.o.), als auch die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs aus dem Carbokalk ($-30,3\text{‰}$) oder dem Stroh ($-28,1\text{‰}$) hätten bei steigendem Einfluss zu einer Verringerung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule geführt. Die TIC-Konzentrationszunahmen bis Juni 99 könnten folglich das Ergebnis fortschreitender Karbonatlösung, aber auch zunehmender biologischer Aktivität gewesen sein, da zwischen den $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten aus den verschiedenen Quellen keine Unterscheidung möglich war. Gegen die fortschreitende Ca-Karbonatlösung und für die TIC-Zunahme als Ergebnis mikrobieller Redoxprozesse sprachen allerdings die gemessenen Ca-Konzentrationen (UFZ Endbericht 1999), die direkt nach der Substratzugabe zunahm, im weiteren Versuchsverlauf aber annähernd stagnierten. Die nur sehr geringfügig erhöhten pH-Werte, die in den Enclosures über Sediment gemessen wurden, sprachen wiederum gegen eine weitreichende Neutralisation durch die Lösung von Karbonaten aus dem Carbokalk und damit gegen ein chemisches Gleichgewicht, folglich auch ein Isotopengleichgewicht (vgl. Clark & Fritz 1997). Für den Fall, dass sich kein Isotopengleichgewicht eingestellt hat, wären die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule das Resultat einer Mischung aus isotopisch „schwerem“ TIC aus der Lösung des Carbokalks ($\delta^{13}\text{C}_{\text{anorg}} = -9,7\text{‰}$) und isotopisch „leichtem“ TIC aus der Oxidation organischer Substanz. Die niedrigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in den Enclosures 2, 3 und 5 am Ende des Untersuchungszeitraums würden dann auf einen zunehmenden Anteil von TIC aus der Oxidation organischer Substanz hindeuten. Der Versuchszeitraum und die zur Interpretation verfügbaren Parameter ließen keine endgültige Prognose über den Anteil des TIC aus den verschiedenen potentiellen Quellen in den Enclosures mit Carbokalk zu.

In der Wassersäule der Enclosure 4 (Ethanol + Stroh) und 6 (nur Stroh) traten nur geringe Variationen der TIC-Konzentrationen im Jahresverlauf auf (vgl. Abb. 8-5). Auch die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte verlief sehr ähnlich. Ausgehend von -22‰ , stiegen im E4 die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in allen drei beprobten Tiefenstufen bis März 99 deutlich auf -15 bis $-12,6\text{‰}$ an (Abb. 6-8). Diesen Maximalwerten folgte ein Rückgang bis Juni 1999 auf die bereits im vorangegangenen Sommer gemessenen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte.

Die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und TIC-Konzentrationen des E4 begann mit einem vermehrten Umsatz des organischen Kohlenstoffs aus dem Ethanol, möglicherweise auch aus dem Stroh, zu TIC während der Sommerstagnation 1998. Aus dem Umsatz von Ethanol ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -26,6$, vgl. Tab. 6-1) und / oder Stroh ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -27,1$, vgl. Tab. 6-1) resultierten $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von $-27,7$ und $-28,2\text{‰}$ (mit $\varepsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})} = 1,1\text{‰}$, $f_{\text{CO}_2(\text{aq})} = > 0,999$ (für $\text{pH} = 2,5 - 3,0$) vgl. Gl. 31). Der hohe Einfluss von TIC aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs innerhalb der gesamten Wassersäule war an den konstant niedrigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten in allen beprobten Tiefenstufen ablesbar. Deutlich nachvollziehbar war im November 1998 sowie im März 1999 der vermehrte Einfluss von atmosphärischen CO_2 mit hohen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werten, das aufgrund der geringen Wassertiefe dieses Enclosures während der Zirkulations-

phasen bis in tiefere Wasserschichten vordringen konnte. Zusätzlich zu der herbstlichen Vollzirkulation ist anhand der Kohlenstoffisotopendaten eine weitere Zirkulation im Frühjahr 1999 nachweisbar, die die gesamte Wassersäule erfasste. Da die TIC-Konzentrationen, selbst unter Nichtbeachtung einer möglichen Erhöhung des CO₂-Partialdrucks direkt über dem Sediment aufgrund mikrobieller CO₂-Produktion, im Bereich des maximal löslichen CO₂ (ca. 1 mg/l bei pH~3) lagen, hatte der oben beschriebene Isotopeneffekt aufgrund der CO₂-Entgasung hier nur wenig Einfluss. Während der folgenden sommerlichen Stagnationsphase im Juni 99 gewann dann erneut die Oxidation organischen Kohlenstoffs als dominierender Prozess an der Sediment-Wasser-Grenzschicht an Bedeutung in der gesamten Wassersäule. Die im Juni 1999 ermittelten TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zeigten nur äußerst geringe Unterschiede zu den Werten des Sommers 1998.

Im E 6 war eine Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte von durchschnittlich -24‰ auf Werte bis zu -15‰ im Gegensatz zum E 4 nur im Rahmen der Beprobung im März 99 und hier auch nur in 0 und 4 m Wassertiefe zu beobachten (Abb. 8-6). Dies führte zu dem Schluss, dass trotz einer vollständigen Durchmischung der Wassersäule im Herbst 98, erkennbar an der Auflösung des Konzentrationsgradienten (Abb. 8-5), der TIC aus der Oxidation organischen Kohlenstoffs sehr rasch wieder zur dominierenden TIC-Quelle in allen Tiefenstufen wurde. Im März 99 führte die Frühjahrszirkulation zu einer Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte, die wiederum auf den verstärkten Einfluss von atmosphärischem CO₂ bei der Durchmischung der Wassersäule zurückzuführen war (Abb. 8-6). Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte, die im März 1999 im E6 über dem Sediment gemessen wurden, gaben Grund zu der Annahme, dass sich in der sedimentnahen Wassersäule nach den Zirkulationen sehr schnell wieder eine stabile Zone über dem Sediment ausgebildet hat, in der TIC aus der Oxidation organischer Substanz die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte dominierte.

Die fast parallel verlaufende Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte und TIC-Konzentrationen in der Wassersäule der Enclosure E 4 und E 6 ließ zunächst vermuten, dass die Zugabe von Ethanol als organische Kohlenstoffquelle im Vergleich zum nur mit Stroh bestückten E 6 relativ wenig zusätzlich zur Etablierung und Stabilisierung mikrobieller Umsetzungsprozesse beigetragen hat. Allerdings musste bei der Bewertung berücksichtigt werden, dass die geringe Tiefe des E 4 (vgl. Tab. 3-5) die Ausbildung einer stabilen Temperaturschichtung maßgeblich erschwerte. In beiden Enclosures konnte anhand der niedrigen $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte nachgewiesen werden, dass die erhöhten TIC-Konzentrationen, insbesondere in der sedimentnahen Wassersäule, auf den mikrobiellen Umsatz der zugegebenen organischen Kohlenstoffquellen zu TIC zurückzuführen war. Der Untersuchungszeitraum war jedoch zu kurz für eine Beurteilung, ob und in welchem Maße die zusätzliche Ethanolgabe zu einer weiteren Stimulierung der mikrobiell katalysierten Umsetzungsprozesse führen kann.

8.3 Konzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule

Die Schwefelisotopenverhältnisse sowie die Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats sind für alle Enclosures und das RL 111 (7 m, NB) über den gesamten Untersuchungszeitraum in Abbildung 8-7 dargestellt. Die Sulfatkonzentrationen im NB des RL 111 bewegten sich zwischen 1250 und 1390 mg/l. Das gelöste anorganische Sulfat wies $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von 2,8 bis 4,8 ‰ auf (vgl. Abschnitt 5.3.1.3). In den Enclosures wurden Sulfatkonzentrationen zwischen 1120 und 1440 mg/l und

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte zwischen 2,8 ‰ und 5,9 ‰ ermittelt. Weder die Sulfatkonzentrationen noch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in den Enclosures unterschieden sich deutlich von denen des umgebenden Seewassers. Eine Korrelation zwischen abnehmenden Sulfatkonzentrationen und ansteigenden $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des gelösten anorganischen Sulfats, die einen Hinweis auf BSR gegeben hätte, war in keinem Enclosure feststellbar.

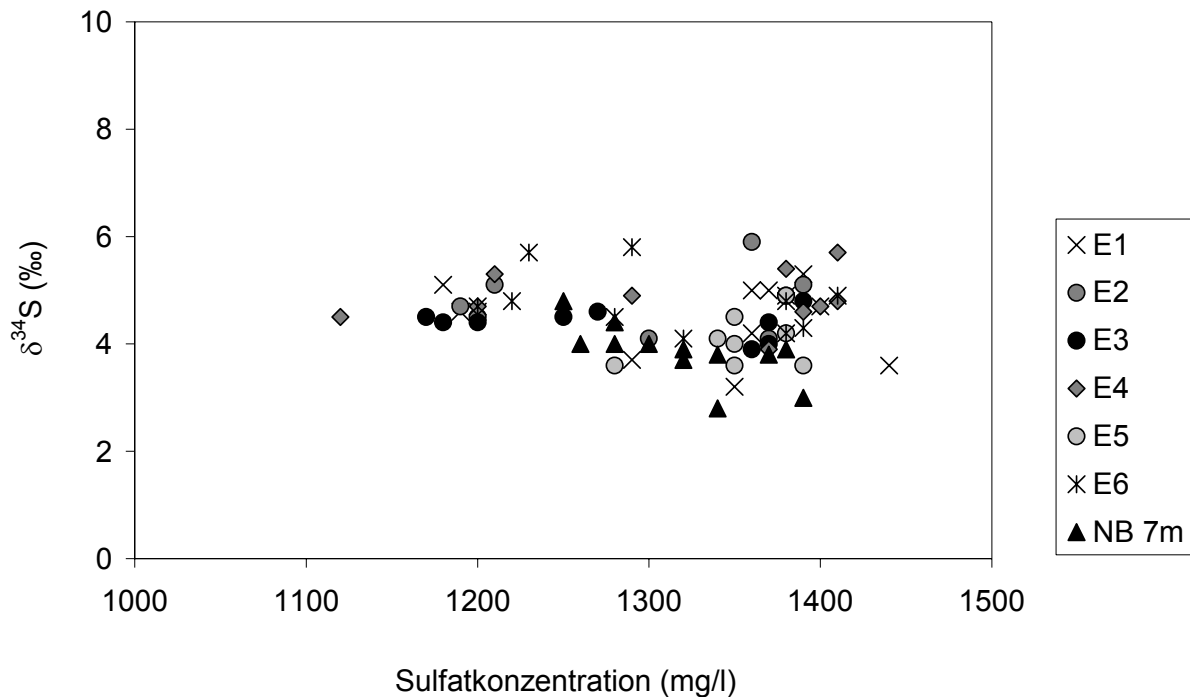


Abb. 8-7: Isotopenzusammensetzung und Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in den Enclosures für alle Beprobungen.

8.4 Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Enclosure E5

8.4.1 Porenwasseranalysen im E5

Obwohl die Analysen des gelösten anorganischen Sulfat in der Wassersäule keine Hinweise auf sulfatreduzierende Prozesse in einem der Enclosures ergaben, wurde aufgrund der über dem Sediment verringerten Redoxpotentiale (vgl. Abb. 8-2) vermutet, dass mikrobiell katalysierte Redoxprozesse im Sediment stattfanden. Ob und in welchem Maße die BSR von Bedeutung war, konnte letztendlich nur durch Sedimentanalysen geklärt werden. Aus dem Enclosure 5 wurde deshalb im April 1999 ein Sedimentkern zur Analyse des Porenwassersulfats sowie der sedimentären Schwefelverbindungen entnommen.

Die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser variierten zwischen 2260 und 2630 mg/l. Für die Isotopenzusammensetzung des Porenwassersulfats wurden Werte zwischen 5,4 und 5,9 ‰ bestimmt (Abb. 8-8).

Der Vergleich zwischen den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Porenwassersulfats im Enclosure 5 und denen des Porenwassers, das aus zwei Kernen aus 7 m und 10 m Wassertiefe zeitgleich aus dem RL 111 entnommen wurden (Abb. 8-8) ergab deutliche Hinweise

auf BSR in den Sedimenten des E5. Trotz sehr hoher Sulfatkonzentrationen war das Porenwassersulfat sowohl an ^{34}S als auch an ^{18}O gegenüber dem, das aus dem Kern aus 7 m Wassertiefe extrahiert wurde, angereichert. Gleichzeitig entsprachen die Sulfatkonzentrationen, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Porenwasser den an einer Stelle im Mittelbecken des RL 111 (10 m) gemessenen Werten, an der sulfat-reduzierende Prozesse anhand von Sedimentanalysen nachgewiesen wurden (vgl. Abschnitt 5.3.3.1).

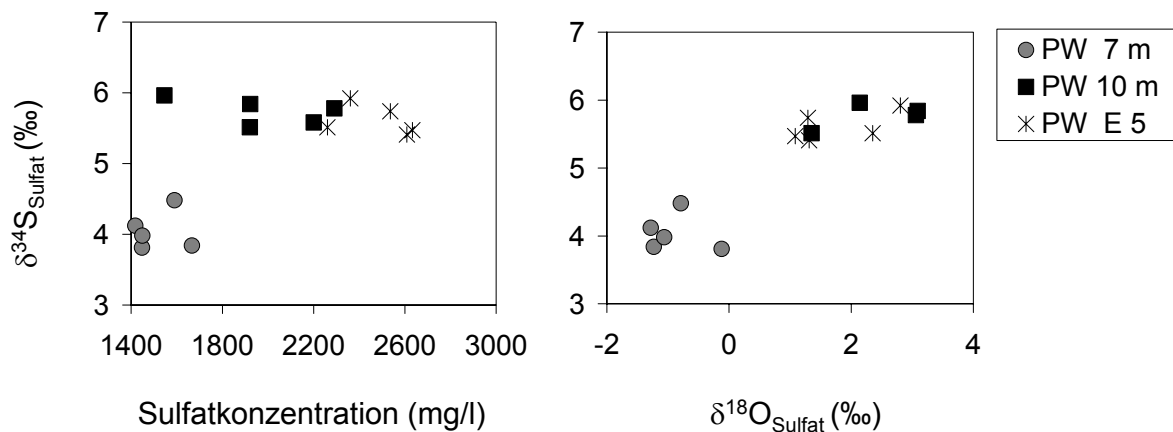


Abb. 8-8: Konzentrationen und Schwefel- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung des Porenwassersulfats im Enclosure 5 im Vergleich zum RL 111 an der tiefsten Stelle im Mittelbecken des Sees (10m) und unmittelbar neben der Enclosure-Plattform (7m).

8.4.2 Sedimentäre pH-Werte und Redoxpotentiale im E5

Im Enclosure E5 wurde bereits ein geringfügiger Anstieg der pH-Werte an der Wasser-Sediment-Grenzschicht von 2,7 (NB, 7 m) auf 2,9 und abnehmende Redoxpotentiale an der Sedimentoberfläche (650 mV gegenüber >750 mV im See, festgestellt (vgl. Abb. 8-2).

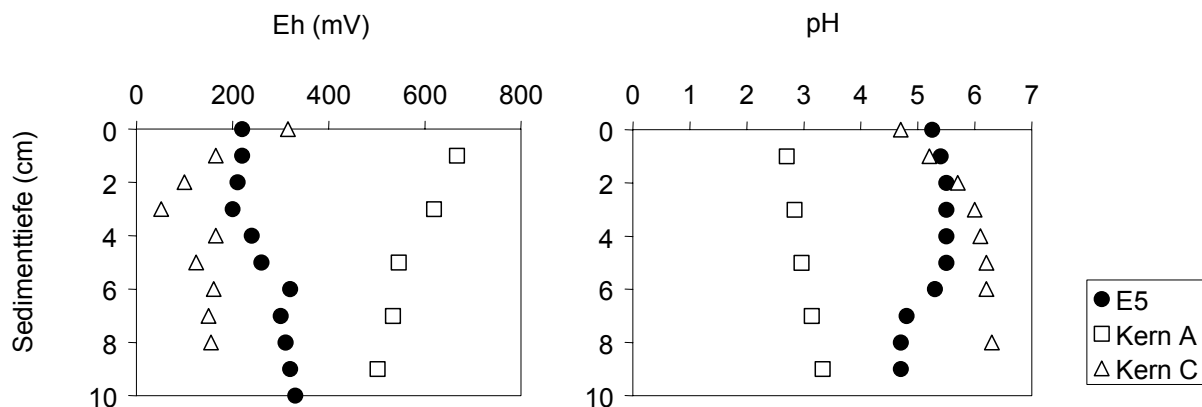


Abb. 8-9: Sedimentäre pH-Werte im Enclosure E5, gemessen im Sedimentkern, der im April 1999 entnommen wurde. Zum Vergleich wurden die Eh- und pH-Werte der Kerne A und C aus dem RL 111 eingetragen (vgl. Abschnitt 5.1.2).

In den Sedimenten aus dem Enclosure E5 war ein geringfügiger Anstieg der sedimentären pH-Werte an der Wasser-Sediment-Grenzschicht von 2,5 (NB, 7 m) auf mehr als 5 (Abb. 8-9) sowie abnehmende Redoxpotentiale an der Sedimentoberfläche (o. Abb., 200 mV gegenüber >400 mV im See, Endbericht UFZ 1999) feststellbar. Diese Beobachtungen wurden als Hinweise auf mikrobiell katalysierte reduzierende Prozesse gewertet, die zu einer Alkalitätssteigerung im Sediment geführt haben. In welchem Maße sulfatreduzierende Prozesse in den Sedimenten des E5 stattfanden und die Erhöhung der sedimentären pH-Werte verursacht hatten, oder ob hier das Neutralisationspotential des Carbokalks ursächlich war, sollte durch die Analyse der sedimentären Schwefelverbindungen in diesem Enclosure geklärt werden.

8.4.3 Sedimentäre anorganische Schwefelverbindungen im E5

Die Ausgangsgehalte sowie die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der sedimentären Schwefelverbindungen aus dem Enclosure E5 entsprachen denen, die für den aus 7 m Wassertiefe entnommenen Sedimentkern in Abschnitt 5.3.3 diskutiert wurden. In diesem Kern wurden bis zu einer Sedimenttiefe von 12 cm Gehalte für das sedimentäre Sulfat von durchschnittlich 18,4 mg/g und für CRS (S^0 + Pyrit) von durchschnittlich 0,05 mg/g ermittelt. AVS trat erst in Sedimenttiefen von mehr als 15 cm auf (vgl. Abschnitt 5.3.3).

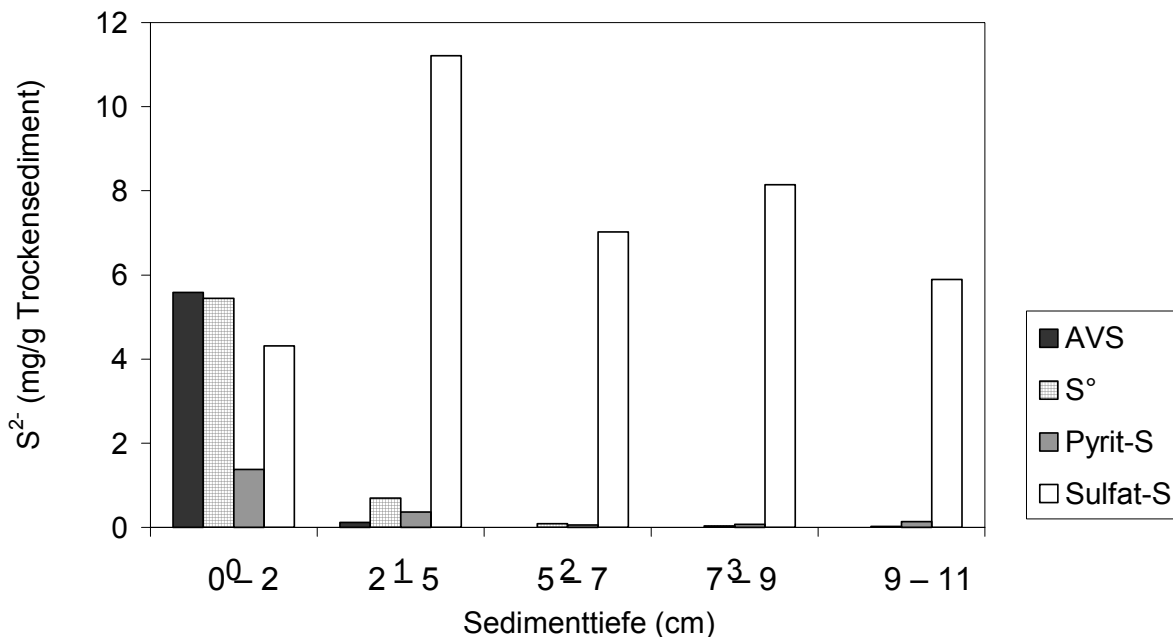


Abb. 8-10: Gehalte der sedimentären Schwefelverbindungen in einem Kern aus dem Enclosure E5, entnommen im April 1999.

Die Untersuchungen der sedimentären Schwefelverbindungen im E5 ergaben in den obersten 2 cm AVS-Gehalte von 5,6 mg/g, sehr ähnliche Gehalte wurden für den elementaren Schwefel bestimmt (5,5 mg/g, Abb. 8-10). Pyritgebundener Schwefel war mit 1,4 mg/g in der obersten Sedimentschicht enthalten. Deutlich geringere Konzentrationen für alle reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen wurden in

der zweiten Sedimentschicht (2-5 cm) festgestellt. Unterhalb dieser Sedimenttiefe wurden dann nur noch Gehalte von < 0,1 mg/g für die einzelnen reduzierten Schwefelfraktionen ermittelt (Abb. 8-10).

Die Gehalte des sedimentären Sulfats bewegten sich generell zwischen 4,3 – 11,2 mg/g, wobei in der obersten Sedimentschicht (0 – 2 cm) die niedrigsten Gehalte auftraten. Die Sulfatgehalte in den Sedimenten des E 5 lagen damit unter denen des Kerns A in vergleichbaren Sedimenttiefen bis 12 cm (s.o.).

Die in den oberflächennahen Sedimenten (0 – 7 cm) des E 5 beobachteten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte variierten zwischen -27,6 und -12,2 ‰ für AVS, -16,6 und -8,9 ‰ für elementaren Schwefel sowie -14,2 und -4,4 ‰ für den pyritgebundenen Schwefel (Abb. 8-11). Ab einer Sedimenttiefe von etwa 7 cm stiegen sowohl die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit}}$ als auch die $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ -Werte schnell auf höhere Werte an und variierten unterhalb dieser Sedimenttiefe zwischen 11,3 und 7,2 ‰ (Pyrit-S) sowie 6,4 und 3,3 ‰ (S°). Sedimentärer Sulfatschwefel wies $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 4,7 und 5,8 ‰ auf.

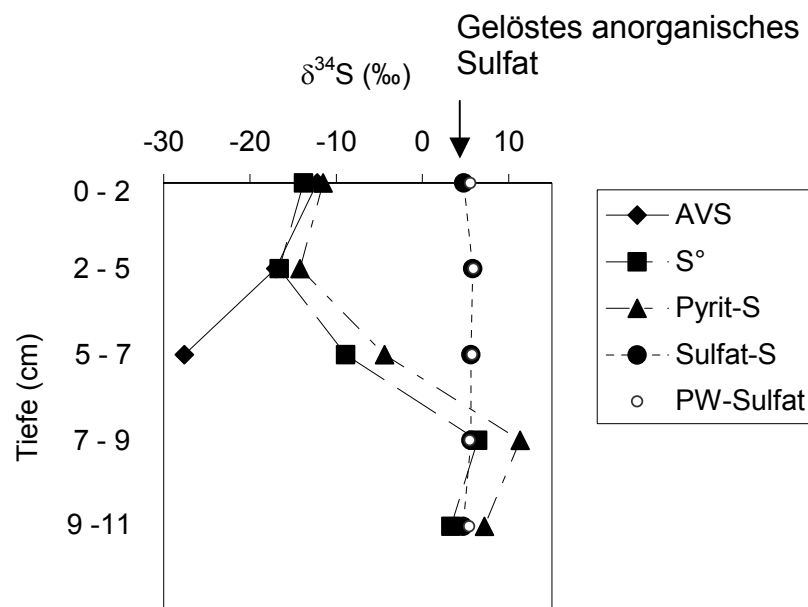


Abb. 8-11: Isotopenzusammensetzung der reduzierten Schwefelverbindungen sowie des sedimentären und des PW-Sulfats aus einem Kern des E5.

8.4.4 Hinweise auf bakterielle Sulfatreduktion in den Sedimenten des Enclosures E5

Da in den oberen Zentimetern des Vergleichssedimentkerns aus dem RL 111 (7 m) kein AVS nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 5.3.3), musste der in den Sedimenten des E5 nachgewiesene AVS aus der BSR im Enclosure während des Versuchszeitraums stammen. Dabei wurden offenbar bevorzugt Porenwassersulfat, das gegenüber dem Vergleichssedimentkern (NB, 7m) um bis zu 2 ‰ höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aufwies, reduziert (vgl. Abschnitt 8.3.2, 8.3.3). In der Wassersäule konnte

dagegen keine Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte als Indikator für BSR festgestellt werden (vgl. Abschnitt 8.3.2). Bei der Reduktion von Porenwassersulfat mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von durchschnittlich 5 ‰, wäre, unter der Annahme einer S-Isotopenfraktionierung mit einem Fraktionierungsfaktor α im Bereich der in der Literatur (vgl. Abschnitt 2.4.2.2) angegebenen Wertespanne von etwa 1,015 – 1,040, ein $\delta^{34}\text{S}$ -Wert für das gebildete H_2S von –10 bis –35 ‰ zu erwarten. Der aus dem H_2S gebildete AVS sollte ähnliche $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aufweisen (vgl. Abschnitt 2.4.2.2).

Die im E5 ermittelten $\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ -Werte zwischen –12,2 und –27,6 ‰ stammten demnach aus der BSR im Versuchszeitraum (vgl. Abb. 8-8). Ebenfalls niedrige $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für den elementaren und pyritgebundenen Schwefel (vgl. Abb. 8-8) in den oberen Sedimentschichten sowie die Tatsache, dass beide Fraktionen im Vergleichskern nur in geringen Gehalten auftraten (vgl. Abschnitt 5.3.3) belegten, dass auch diese Fraktionen überwiegend Produkte aus der BSR waren. Das im Verlauf der BSR gebildete Sulfid wurde demnach in Form von Monosulfiden, elementarem Schwefel und Pyritschwefel festgelegt. Die intensivste Zunahme reduzierter sedimentärer Schwefelverbindungen trat an der Sedimentoberfläche auf. Das zugegebene Substrat (Carbokalk + Stroh) war hier am besten als Energiequelle für die sulfatreduzierenden Bakterien verfügbar. Auf die besonderen Eigenschaften des Carbokalks als Inokulum für sulfat- und eisenreduzierende Bakterien und bei der Ausbildung günstiger Lebensbedingungen für diese wurde bereits hingewiesen (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, die für elementaren und pyritgebundenen Schwefel im E 5 (Abb. 8-11) in Sedimenttiefen unterhalb von 7 cm gemessen wurden, entsprachen in etwa dem Wertebereich, der für diese Fraktionen auch im Vergleichskern ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}} = 2,4 - 11,1$ ‰, 0-14 cm Sedimenttiefe, vgl. Abschnitt 5.3.3) sowie den tertiären Sedimenten der umgebenden Kippe ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit, S}^\circ} = 2,9 - 9,1$ ‰, vgl. Abschnitt 5.3.1.1) bestimmt wurde. Folglich handelte es sich auch bei dem im E5 in Sedimenttiefen unterhalb von 7 cm vorhandenen elementaren Schwefel und Pyrit um noch vorhandenen Reste tertiären Pyrits und elementaren Schwefels.

Die geringen Differenzen in der Isotopenzusammensetzung des AVS und elementaren Schwefels (vgl. Abb. 8-11) führte zu dem Schluss, dass dieser bis zu einer Sedimenttiefe von 5 cm offensichtlich das Produkt aus der unvollständigen Oxidation frisch gebildeter Sulfide war (vgl. Abschnitt 2.4.2.3). Auch in Sedimenttiefen unterhalb von 7 cm resultierte er aus der Sulfidoxidation, hier jedoch bildeten tertiäre Pyrite das Edukt. Zwischen 5 und 7 cm Sedimenttiefe war erkennbar, dass hier die $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ -Werte eine Mischung aus beiden potentiellen Quellen reflektieren, wobei der Anteil des elementaren Schwefels aus der Oxidation tertiärer Sulfide überwog. Inwiefern es sich hierbei um die aus Bergbaurestseen bekannte Sulfidoxidation durch Fe III und/oder die Beteiligung sulfidoxidierender Bakterien (vgl. Abschnitte 2.2 und 2.4.2.3), die ebenfalls in den Seesedimenten nachgewiesen wurden (UFZ Endbericht 1999), handelt, ließ sich nicht klären.

Die maximale Differenz $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ von 30 ‰ trat in Sedimenttiefen von 5 bis 7 cm auf. Dieselben Trends, niedrige Differenzen $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat-AVS}}$ an der Sedimentoberfläche, die mit der Tiefe zunahm, wurden bereits bei der Analyse des Sedimentkerns C aus 10 m Wassertiefe des RL 111 festgestellt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Mit der Sedimenttiefe stark abnehmende AVS-Gehalte ließen vermuten, dass hier aufgrund einer schlechteren Verfügbarkeit organischer Kohlenstoffquellen niedrige Sul-

fatreduktionsraten auftraten, mit denen die hohen S-Isotopenfraktionierungen zusammenhängen können. Auch im E5 wird ein solcher Zusammenhang vermutet.

Die Unterschiede in den sedimentären Sulfatgehalten zwischen dem Vergleichskern aus dem RL 111 mit sedimentären Sulfatgehalten von bis zu 30,7 mg/g und den Enclosuresedimenten (Abb. 8-10) deuteten darauf hin, dass auch in den Enclosuresedimenten, analog zu den Beobachtungen aus den Säulenversuchen mit Carbokalkzugabe (vgl. Abschnitt 7.3.6.1), sedimentäres Sulfat zu gelöstem anorganischen Sulfat mobilisiert wurde.

Der Vergleich zwischen dem im April 1999 aus dem E5 entnommenen Sedimentkern und den Seesedimenten zeigte, dass nach einem Jahr Laufzeit die pH-Werte in den Enclosuresedimenten um 2 bis 3 pH-Einheiten höher lagen (Abb. 8-9). Diese deutliche pH-Werterhöhung trat nicht allein an der Sedimentoberfläche auf, wo die rein chemische Neutralisation durch den zugegebenen Carbokalk berücksichtigt werden muss. Bis zur Sedimenttiefe von 6 Zentimetern stiegen die pH-Werte an. Dieser Bereich entsprach der Zone im Sediment, in der die BSR am aktivsten war und die größten Mengen reduzierter Schwefelverbindungen gebildet werden konnten. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass die Erhöhung der pH-Werte in den Sedimenten des E5 das Resultat mikrobieller Redoxprozesse waren, und dass insbesondere die bakterielle Sulfat- und Eisenreduktion mit der anschließenden Festlegung von Eisensulfiden in den Sedimenten des E5 die wichtigsten alkalinitätssteigernden Prozesse waren.

Die indirekte Bestimmung von absoluten Sulfatreduktionsraten (SRR) über den Sulfatumsatz war in den Sedimenten des Enclosures 5 aufgrund des großen Sulfatpools nicht möglich. Auch eine Abschätzung der Größenordnung über die gebildeten sedimentären Sulfide führte zu keinem Ergebnis, da keine Informationen über mögliche Rückoxidationen, zum Beispiel während Zirkulationen des Enclosures, oder über den Zeitpunkt des Einsetzens der BSR vorlagen.

Über die ^{35}S -Core-injection ermittelte SRR (UFZ Endbericht 1999) ergaben Werte von $150 \pm 100 \text{ nmol/cm}^3/\text{d}$ an der Sedimentoberfläche (0 - 1 cm Sedimenttiefe). Die Sulfatreduktionsraten lagen zwischen 2 und 5 cm Sedimenttiefe nur noch bei durchschnittlich $50 \pm 20 \text{ nmol/cm}^3/\text{d}$. Gegenüber den SRR, die für die Sedimente im RL 111 (max. $10 \text{ nmol/cm}^3/\text{d}$, vgl. Abschnitt 5.3.3.1) bestimmt wurden, war insbesondere an der Sedimentoberfläche eine erhebliche Steigerung erkennbar. Die hohen für die Säulenversuche berechneten SRR wurden aber nicht erreicht (vgl. Abschnitt 7.3.8.1). Der zur Verfügung stehende Untersuchungszeitraum war recht kurz, so dass eine Steigerung der Raten, sobald sich die sulfatreduzierenden Prozesse im E5 etabliert haben, noch denkbar ist.

Für eine Prognose über den Zeitraum, der benötigt würde, eine nachhaltige Neutralisierung der Wassersäule des RL 111 zu erreichen, reichten die Ergebnisse aus dem Enclosure 5 nicht aus. Von Frömmichen (2001) wurden Neutralisierungsraten der wässrigen Phase für die Enclosure E5 (Carbokalk und Stroh) und E6 (Stroh) berechnet. Bei dieser Berechnung wurden die Neutralisationskapazitäten sowohl der Sulfatreduktion, als auch der Eisenreduktion berücksichtigt. Die Neutralisierungsrate der wässrigen Phase für den E6 betrug $6400 \text{ mmol/m}^2/\text{a}$, die des E5 war mit $9900 \text{ mmol/m}^2/\text{a}$ höher (Frömmichen, mdl. Mitt.). Im Vergleich mit natürlichen Neutralisierungsraten durch die in den Sedimenten stattfindende Sulfatreduktion und Akkumulation reduzierter Verbindungen, die für saure Seen in der Oberpfalz

(4 – 107 mmol/m²/a) und in der Lausitz (20 ± 16 – 137 mmol/m²/a) von Peine (1998) berechnet wurden, lagen die in den Enclosures des RL 111 erzielten Raten deutlich höher. Die Ergebnisse ließen vermuten, dass es mit dem entwickelten Konzept, insbesondere der gezielten Zugabe von Carbokalk und Stroh an die Sedimentoberfläche, in einem Zeitraum von weniger als 10 Jahren möglich sein kann, die Wassersäule des RL 111 nachhaltig über eine Stimulierung der bakteriellen Sulfat- und Eisenreduktion und sedimentärer Fixierung der Produkte zu neutralisieren (UFZ Endbericht 1999).

8.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Enclosureversuchen

Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte ließen für die Enclosures 2 bis 6 die Vermutung zu, dass die zugegebenen Kohlenstoffquellen in vermehrtem Maße umgesetzt wurde, relativ zur unbehandelten Wassersäule im RL 111 und dem Kontrollenclosure 1. Die Unterschiede zwischen dem E1 und dem NB (7 m) waren nicht wesentlich. Insbesondere in den Enclosures 4 und 6 wurde organischer Kohlenstoff zu TIC umgesetzt, was an einer deutlichen Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte im Sommer 1999 in der gesamten Wassersäule nachvollziehbar war.

Sulfatreduzierende Prozesse konnten in der Wassersäule der Enclosures bisher weder durch abnehmende Sulfatkonzentrationen noch anhand einer Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Sulfats festgestellt werden. Die Ursache hierfür stellte zum einen der zur Verfügung stehende, nur sehr kurze Untersuchungszeitraum dar, zum anderen spielten natürlich auch die äußerst hohen Sulfatmengen in der Wassersäule und in den Sedimenten der Enclosures eine Rolle. Daher musste zunächst eine erhebliche Sulfatmenge umgesetzt werden, bis die aus der Sulfatreduktion resultierenden Isotopeneffekte an einer deutlichen Erhöhung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats erkennbar werden konnten. Sedimentbeprobungen, die genauere Informationen über die Sulfatreduktion geben, waren in den Enclosures aber nicht unproblematisch, da bei der Entnahme der Kerne die eingestellte Temperaturschichtung beeinträchtigt wird und wurden lediglich im E5 durchgeführt.

Die Ergebnisse der Wasser- und Sedimentuntersuchungen im E5 zeigten deutlich, dass BSR in den Sedimenten des Enclosures E5 während des einjährigen Untersuchungszeitraum stattgefunden hatten. Dabei wurde insbesondere Porenwassersulfat zu Sulfid reduziert. Der resultierende AVS hatte zwischen 16 ‰ und 31 ‰ niedrigere $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, als das gelöste anorganische Sulfat in der Wassersäule. Die Isotopenzusammensetzung des pyritgebundenen Schwefels zeigte klar, dass im Untersuchungszeitraum bereits Pyrit gebildet wurde, und somit eine langfristige Fixierung des reduzierten Sulfats im Sediment stattgefunden hat. Der in den Sedimenten beobachtete Anstieg der pH-Werte war somit das Ergebnis von sedimentär stattfindenden Neutralisationsreaktionen wie der BSR (sowie auch der Eisenreduktion als Lieferant des reduzierten Eisens zur Mono- und Disulfidbildung). Die BSR in den Sedimenten hatte jedoch nur sehr geringe Auswirkungen auf die pH-Werte in der Wassersäule.

Damit konnten im Enclosure 5 natürliche auftretende, alkalinitätssteigernde und damit letztendlich pH-steigernde Prozesse durch Zugabe einer geeigneten, das bedeutet für die beteiligten Mikroorganismen leicht metabolisierbaren, organischen Kohlenstoffquelle stimuliert werden. Hierzu eignete sich wiederum besonders gut das Substrat Carbokalk, auf dessen Eigenschaften als Inokulum für eisen- und sulfatre-

duzierende Bakterien sowie als Neutralisationshilfe im sedimentnahen Bereich bereits hingewiesen wurde (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Da Sedimentanalysen nur für den Enclosure E5 durchgeführt wurden, standen zur Interpretation der stattfindenden Prozesse in den übrigen Enclosures nur die Wasseruntersuchungen zur Verfügung, die keine Hinweise auf BSR ergaben. Selbst in den anderen beiden Enclosures mit Carbokalkzugabe konnte im Untersuchungszeitraum keine nennenswerte Erhöhung der pH-Werte festgestellt werden, trotz der hohen Neutralisationskapazität des Substrats. Der Grund hierfür war möglicherweise darin zu sehen, dass sich im Untersuchungszeitraum keine ganzjährig stabile Schichtung aufbauen konnte und so die während der Stagnationsphasen gewonnene Alkalinität während der nächsten Vollzirkulation wieder abgebaut wurde. Außerdem musste bedacht werden, dass die Seesedimente im Untergrund der Enclosures einen großen Sulfatvorrat enthalten, aus dem noch über das Porenwasser Sulfat nachgeliefert werden kann. Erst wenn sich in der Wassersäule auch langfristig stabile, optimale chemische und physikalische Bedingungen für die BSR analog zum RL 0622/3 eingestellt haben, kann die BSR weiter an Intensität und Effektivität gewinnen und in hohem Maße zur Neutralisation in der Wassersäule beitragen.

9 Zusammenfassende Betrachtung und Ausblick

Die Lausitz war in den vergangenen Jahrzehnten durch den Braunkohlentagebau gekennzeichnet. Nach Schliessung der Tagebaue entstanden bei der Flutung von Hohlformen, die als Folge des Volumendefizits aufgrund der Braunkohlenentnahme zurückblieben, mit Grundwasser **Bergbaurestseen**. Die Größe der Seen ist sehr variabel, in Abhängigkeit von der Tiefe der ehemaligen Restlöcher, ihrer Fläche und der Entwicklung des Wiederanstiegs des natürlichen Grundwasserspiegels. Die meisten der auf diese Weise entstandenen Seen sind aufgrund der chemischen und mikrobiellen Oxidation von Eisendisulfid-Mineralen, Pyrit und Markasit (FeS_2) als Folge von Verwitterungsprozessen im See selbst oder in der umgebenden Kippe durch extrem saure pH-Werte (häufig $< \text{pH } 3$) und zudem hohe Sulfat- und Eisenkonzentrationen in der Wassersäule gekennzeichnet. Ein natürliches Neutralisierungspotential ist in den meisten Seen nicht vorhanden.

Ziel der Untersuchung war es, zunächst den status quo von sauren Bergbaurestseen (RL 111 und RL 0622/3) in der Lausitz zu untersuchen. Darüber hinaus sollte eine Abschätzung durchgeführt werden, ob und in welchem Masse in den Sedimenten und der Wassersäule solcher Seen Hinweise auf natürlich stattfindende Neutralisierungsprozesse zu finden sind, um diese gegebenenfalls für eine pH-Wert Erhöhung innerhalb der Wassersäule zu nutzen. Vor allem der Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion (BSR) in Verbindung mit der mikrobiellen Eisenreduktion und gleichzeitiger Oxidation organischer Substanz besitzt ein hohes natürliches Neutralisierungspotential, wenn die im Verlauf der Reduktionsprozesse gebildeten Eisensulfide langfristig sedimentär festgelegt werden. Neben abnehmenden Sulfat- und Eisenkonzentrationen in der Wassersäule resultiert hieraus ein Anstieg der pH-Werte. Um zu überprüfen, inwiefern der Prozess der bakteriellen (dissimilatorischen) Sulfatreduktion im RL 111 durch Zugabe geeigneter organischer Kohlenstoffquellen stimuliert werden kann, wurden Laborexperimente mit Restseewasser und -sediment in Flaschen und Säulen durchgeführt, denen verschiedene Substrate als organische

Kohlenstoffquellen zugegeben wurden. In Enclosureversuchen im RL 111 sollten die Ergebnisse der Laborversuche unter in-lake-Bedingungen überprüft werden.

Beide untersuchte Seen sind um 1960 entstanden. Das **RL 111** besitzt drei Teilbecken und bedeckt eine Fläche von ungefähr 10,7 Hektar. Seine durchschnittliche Tiefe beträgt 4,6 m mit flachen Uferbereichen und einer tiefsten Stelle im Mittelbecken, wo eine Wassertiefe von 10,2 m erreicht wird. Das **RL 0622/3** ist deutlich kleiner mit einer Fläche von 0,4 ha und einer Wassertiefe von durchschnittlich 3 m.

Im Untersuchungszeitraum war das **RL 111 dimiktisch**, in warmen Sommern und unter Eisbedeckung stellte sich eine stabile Temperaturschichtung ein. Das **Epilimnion** des Sees ist starker Verdunstung ausgesetzt und durch ständig nachströmendem Grundwasser aus der umgebenden Kippe werden hohe Sulfat- und Eisenmengen sowie Azidität in den See nachgeliefert. Die Analysen der chemischen und physikalischen Parameter der Wassersäule zeigten, dass sich bisher **kein stabiles, anoxisches Hypolimnion** im gesamten See ausbilden konnte. Hiervon ausgenommen war nur die tiefste Stelle im See, die jedoch aufgrund ihres geringen Anteils von 1 % am Gesamtvolumen keinen Einfluss auf den restlichen Teil des Sees hat. Hier war im Untersuchungszeitraum ein anoxisches Monimolimnion zu beobachten.

Isotopenanalysen der aus den Seesedimenten und den Sedimenten der umgebenden Kippe extrahierten Schwefelverbindungen zeigten, dass die hohen Sulfatmengen (bis 2000 mg/g) in der Wassersäule maßgeblich aus der **Oxidation von Pyrit der Kippensedimente**, der tertiären Ursprungs ist, stammte. Gleichzeitig führte die Oxidation von Pyriten und anderen Sulfidmineralen zur Versauerung des Seewassers mit sehr niedrigen pH-Werten zwischen 2,5 und 2,7.

Kohlenstoffisotopenanalysen des TIC und Konzentrationsmessungen in der Wassersäule belegten, dass nur direkt über dem Sediment im Mittelbecken des Sees in 10 m Wassertiefe ein **sehr geringer Umsatz von organischem Kohlenstoff zu CO₂** erfolgte. Dieser war verknüpft mit einer Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte zu niedrigen Werten um -25‰ und einer Konzentrationserhöhung von $\approx 0,2\text{ mg/l}$ im Epilimnion auf maximal 35 mg/l TIC. Im Nordbecken des Sees, in der Nähe der Enclosure-Plattform ergaben die TIC-Isotopensignaturen keinen Hinweis auf intensive Oxidation organischer Substanz zu CO₂. Es war nur eine geringe TIC-Konzentrationserhöhung direkt über dem Sediment festzustellen. Analysen der C:N-Verhältnisse des sedimentären organischen Kohlenstoffs führten zu dem Schluss, dass es sich bei der verfügbaren sedimentäre organischen Substanz nicht um seeintern gebildete, leicht für Mikroorganismen verfügbare limnische Biomasse handelt, sondern zum größten Teil um **refraktären organischen Kohlenstoff**, möglicherweise aus der tertiären Braunkohle.

Demzufolge spielten **mikrobiell katalysierte Redoxprozesse**, wie die **bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion** und Eisenreduktion, die an die Oxidation organischen Kohlenstoffs gekoppelt sind, im überwiegenden Teil des RL 111 nur eine geringe Rolle. Lediglich an der tiefsten Stelle des RL 111 wurden geringfügig erhöhte $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der sedimentnahen Wassersäule ($> 8\text{ m}$ Wassertiefe) festgestellt, die jedoch nicht mit abnehmenden Sulfatkonzentrationen korrelierten und demnach auch nicht als konkrete Hinweise auf BSR gewertet wurden. Erst Isotopenuntersuchungen an sedimentären Schwefelverbindungen aus Sedimentkernen von der tiefsten Stelle zeigten dann, dass die Fraktionen des AVS (Monosulfidschwefel), pyritgebundenen und elementaren Schwefels aus der Reduktion von Seewassersul-

fat stammten. BSR konnte aber nur an der tiefsten Stelle des RL 111 nachgewiesen werden. Aufgrund einer ganzjährig stabilen Schichtung an dieser Stelle war es möglich, dass sich anaerobe Abbauprozesse etablieren konnten und so schlecht metabolisierbarer organischer Kohlenstoff für sulfat- und eisenreduzierende Bakterien verfügbar gemacht wurde. Die im Sediment stattfindende BSR hatte an dieser Stelle keinen Einfluss auf die überlagernde Wassersäule, was durch die Beobachtung bestätigt wurde, dass weder ein Anstieg in den pH-Werten noch eine Abnahme der Sulfatkonzentrationen in der Wassersäule festgestellt werden konnte.

Das **RL 0622/3** dagegen wies eine stabile Schichtung mit einer ganzjährig anaeroben Tiefenzone auf. Das **Epilimnion** war bei allen Probenahmen gut durchmischt und wies pH-Werte um 3,2 auf. Eine **Chemokline**, deren Tiefenlage in der Wassersäule des Sees im Untersuchungszeitraum zwischen 1 und 2 m Wassertiefe variierte, trennte Epi- und **Monimolimnion**. Das Monimolimnion war ganzjährig anoxisch, annähernd pH-neutral und umfasste, anders als im RL 111, einen erheblichen Teil der Wassersäule.

Die Isotopenzusammensetzung des anorganischen Kohlenstoffs aus der Wassersäule (TIC) belegte den intensiven Umsatz organischer Substanz aus den Sedimenten des RL 0622/3 zu CO₂ und anschließende Diffusion in die Wassersäule des Monimolimnions. Für die im RL 0622/3 gegenüber dem RL 111 weitaus höhere Intensität des organischen Kohlenstoffumsatzes konnten verschiedene Gründe gefunden werden. Das stabile anoxische Monimolimnion schaffte optimale Bedingungen für die Etablierung und Konsolidierung anaerober Abbauprozesse. Zusätzlich lieferten die C:N-Verhältnisse des sedimentären Kohlenstoffs Hinweise darauf, dass seeintern Biomasse gebildet wurde, die sehr gut von Mikroorganismen metabolisiert werden kann.

Im RL 0622/3 variierten die Sulfatkonzentrationen innerhalb der Wassersäule zwischen 300 und 370 mg/l. Obwohl keine Abnahme der Sulfatkonzentrationen gegenüber dem Epilimnion im anoxischen Tiefenbereich des Sees festgestellt werden konnte, wiesen die hohen $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten anorganischen Sulfats darauf hin, dass hier **bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion** stattfand. Im RL 0622/3 waren die $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte mehr als 20 ‰ höher als die im RL 111. Unter der Annahme, dass die initiale Isotopenzusammensetzung im RL 0622/3 und RL 111 identisch waren (≈ 4 ‰), müssen bereits nahezu 70 % des gelösten anorganischen Sulfats seit der Entstehung des RL 0622/3 reduziert worden sein. In der Wassersäule des Sees war demnach die Reduktion von gelöstem Sulfat aus der Wassersäule zu Sulfid bei gleichzeitiger Oxidation organischen Kohlenstoffs ein wichtiger Prozess. Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch die parallel durchgeführten Analysen des Sulfatsauerstoffs, insbesondere aber durch Isotopenanalysen der verschiedenen sedimentären Schwefelverbindungen eines Sedimentkernes. Hohe Mengen an rezent gebildetem AVS und CRS (pyritgebundener und elementarer Schwefel) gaben Aufschluss darüber, dass die Reduktion von Seewassersulfat und die anschließende Festlegung von Schwefel in Form sedimentärer Sulfide zum einen Sulfat aus der Wassersäule entfernte, zum anderen eine **Alkalitätssteigerung** zur Folge hatte, was letztendlich in neutralen pH-Werten im Monimolimnion des Sees resultierte.

Basierend auf den Ergebnissen der Freiwasseruntersuchungen konnte gefolgert werden, dass biogeochemische Prozesse, insbesondere die BSR und parallel dazu

stattfindend die mikrobielle Eisenreduktion, als natürliche Neutralisierungsprozesse, im RL 111 zwar abliefen, aber in deutlich geringerem Umfang als im RL 0622/3.

Da von drei potentiell **limitierenden Faktoren** der bakteriellen Sulfatreduktion zwei, nämlich die ausreichende Sulfat- und Eisenverfügbarkeit in den untersuchten Seen gegeben war, konnte gefolgert werden, dass vor allem die **Verfügbarkeit metabolisierbaren organischen Kohlenstoffs** für mikrobiologisch katalysierte Prozesse im RL 111 limitierend war. Durch Zugabe organischer Kohlenstoffquellen als Energiequellen für Mikroorganismen sollten daher die mikrobiell katalysierten Prozesse im erforderlichen Ausmaß stimuliert werden können, so dass auch im RL 111 eine biologische Alkalinitätssteigerung zur Neutralisierung der Wassersäule analog zum RL 0622/3 führen würde.

Es wurden **Laborversuche** konzipiert, in denen verschiedene Substrate als Kohlenstoffquellen für sulfatreduzierende Bakterien getestet wurden. Zunächst wurden Flaschenversuche durchgeführt, die Aussagen über die grundsätzliche Eignung verschiedener Kohlenstoffquellen bei der Stimulierung der BSR zuließen. Zu diesem Zweck wurden **Flaschenversuche** mit Sedimenten von der tiefsten Stelle des RL 111, an der auch im See BSR beobachtet wurde, durchgeführt. Mit Hilfe der Isotopenanalysen des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) in der Wassersäule konnte der Umsatz der verschiedenen organischen Substrate in den Versuchsflaschen eingeschätzt werden. Die Sulfatkonzentrationen in Verbindung mit der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Restsulfats in der Wassersäule ergaben Hinweise auf die Intensität der BSR in den verschiedenen Versuchsansätzen. Abnehmende Sulfatkonzentrationen bei gleichzeitiger ^{34}S -Anreicherung im Restsulfat konnten dabei als deutliche Indikatoren für stattfindende sulfatreduzierende Prozesse genutzt werden. In besonderem Maße zur Stimulierung der BSR waren die Substrate Laktat, Pyruvat, Acetat, Ethanol (1. Flaschenversuch), Carbokalk, Molke, Melasse, Granulat (2. Flaschenversuch) in Verbindung mit der Zugabe von Stroh geeignet. Die Sedimente in diesen Versuchsflaschen waren nach Abschluss der Versuche durch hohe Mengen an reduzierten Schwefelverbindungen gekennzeichnet. Die Analyse der Isotopenzusammensetzung der sedimentären Schwefelverbindungen (AVS, CRS, sedimentäres Sulfat) ließ den Schluss zu, dass hier Sulfid aus der bakteriellen Reduktion von gelöstem Sulfat aus der Wassersäule sedimentär fixiert wurde. Gleichzeitig resultierte die Festlegung der sedimentären Sulfide in einer signifikanten pH-Wert – Erhöhung im Wasser. Die Substrate Ethanol und Carbokalk wurden außerdem in Flaschenversuchen (3. Flaschenversuch) mit Sedimenten aus 7 m Wassertiefe aus dem RL 111 getestet. Hier wurde deutlich, dass die Zugabe von **Stroh** in erheblichem Maße zur Stimulierung sulfatreduzierender Prozesse beigetragen hat. Es konnte gezeigt werden, dass das Stroh nicht allein als Aufwuchsträger für Bakterien diente, sondern von diesen gleichfalls als organische Kohlenstoffquelle genutzt wurde. In den Versuchsflaschen mit Sediment aus 7 m Tiefe und Stroh wurde für beide Substrate eine deutliche Anreicherung von ^{34}S im Restsulfat bei gleichzeitiger Sulfatabnahme in der Wassersäule beobachtet. Die Erhöhung der Gehalte und vor allem die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte reduzierter Schwefelverbindungen in den Sedimenten dieser Versuche waren auch hier ein eindeutiges Indiz dafür, dass bakterielle (dissimilatorische) Sulfatreduktion stattgefunden und zur Alkalinitätssteigerung beigetragen hat.

In 10 **Säulenversuchen**, ebenfalls mit Sedimenten aus 7 m Wassertiefe und 88 Litern Restseewasser (RL 111), wurden die Substrate **Ethanol** und **Carbokalk** in unterschiedlichen Versuchsansätzen in ihrer Effektivität verglichen. Der Untersuchungszeitraum betrug ein Jahr. In den Versuchssäulen mit Zugabe einer Quelle or-

ganischen Kohlenstoffs und **Stroh** konnte eine deutliche Alkalitätssteigerung und verbunden damit die Erhöhung der pH- Werte als Resultat intensiver sulfatreduzierender Prozesse in der Wassersäule über dem Sediment nachgewiesen werden. Die Isotopenzusammensetzung der untersuchten reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen wiesen eindeutig auf die Reduktion von gelöstem Sulfat aus der Wassersäule hin. Es gab deutliche Unterschiede in der umgesetzten und sedimentär fixierten Schwefelmenge zwischen den Versuchssäulen mit Strohzugabe und solchen Säulen ohne Stroh. Als effektivste Kohlenstoffquelle erwies sich in den Säulenversuchen die Kombination des Substrates Carbokalk mit der Zugabe von Stroh. In der sedimentnahen Wassersäule (bis 30 cm über Sediment, $\frac{1}{4}$ des Säulenvolumens) dieses Experiments konnten 75 % des gelösten anorganischen Sulfats aus der Wassersäule durch BSR entfernt und sedimentär in Form von AVS, S^0 und als pyritgebundener Schwefel festgelegt werden. Hieraus resultierten annähernd neutrale pH-Werte (pH \sim 6) in der gesamten Wassersäule.

Schließlich wurden die Substrate Ethanol und Carbokalk in **Enclosureversuchen** im RL 111 getestet. Anhand der Isotopenzusammensetzung des TIC sowie der TIC-Konzentrationen in der Wassersäule der einzelnen Enclosures konnte der Umsatz der zugegebenen Kohlenstoffquellen nachgewiesen werden. Anhand der Analysen der $\delta^{34}S$ -Werte und Konzentrationen des gelösten anorganischen Sulfats in der Wassersäule war in keinem Enclosure bakterielle Sulfatreduktion festzustellen. Für einen Enclosure (E5) ergaben aber die $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte des Porenwassersulfats konkrete Hinweise auf bakterielle Sulfatreduktion. In den Sedimenten wurde AVS, pyritgebundener und elementarer Schwefel extrahiert, deren $\delta^{34}S$ -Werte diese Schwefelfractionen eindeutig als Produkte rezenter stattfindender BSR auswiesen. Der Untersuchungszeitraum von einem Jahr für die Enclosureversuche war aber zu kurz, um einen deutlichen Neutralisationseffekt innerhalb der Wassersäule beobachten zu können.

Zum Einsatz von Isotopenmethoden bei der Bewertung mikrobieller Umsetzungsprozesse des Kohlenstoff- und Schwefelkreislaufs

Unter Anwendung von C- und S-Isotopenmethoden war es möglich, den Prozess der BSR in Versuchen genau zu studieren und den Pfad des aus der Pyritoxidation stammenden Sulfats zurück zu sedimentärem reduzierten Schwefel verfolgen und beschreiben zu können.

Die Isotopensignatur des anorganischen Kohlenstoffs in der Wassersäule und verfügbarer organischer Kohlenstoffquellen machte es möglich, den Anteil der drei wichtigsten potentiellen CO_2 -Quellen (atmosphärisches CO_2 , CO_2 aus der Karbonatlösung und aus der Oxidation organischer Substanz) abzuschätzen. Auf diese Weise konnte der Umsatz der in den Versuchen zur Verfügung stehenden Kohlenstoffquellen und damit indirekt deren mikrobielle Verfügbarkeit verglichen und beurteilt werden.

Mit Hilfe der Bestimmungen der $\delta^{34}S$ -Werte verschiedener reduzierter Schwefelfractionen aus den das RL 111 umgebenden Sedimenten, konnte in den Seesedimenten klar zwischen reduziertem Schwefel tertiären Ursprungs und Produkten aus der rezenteren BSR unterschieden werden. Bereits die Analysen der $\delta^{34}S$ - und $\delta^{18}O$ -Werte ermöglichten eine Zuordnung des gelösten anorganischen Sulfats der Wassersäule

und des Porenwassersulfats zu einem der beiden wichtigsten auftretenden Prozesse, der Sulfidoxidation und, bei ausreichenden Sulfatumsätzen, der BSR. Die alleinige Durchführung von Konzentrationsbestimmungen gab dagegen keine eindeutigen Hinweise auf die Sulfatquelle oder stattfindende Schwefelumsetzungsprozesse. Da sich die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der tertiären S-Fraktionen und die der Produkte (AVS, S° und Pyrit-S) aus der BSR deutlich unterschieden, konnten letztere mit den durchgeführten S-Isotopenanalysen an reduzierten sedimentären Schwefelverbindungen bereits schon bei geringen Schwefelumsätzen identifiziert werden. So war es in den meisten Fällen möglich, einen beobachteten Alkalinitätsgewinn auf die BSR mit anschließender Bildung von Mono- und Disulfiden und deren sedimentärer Festlegung zurückzuführen. Am Beispiel des Enclosures 5 wurde deutlich, dass in solchen Fällen, in denen BSR im Restsulfat der Wassersäule noch nicht anhand der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}^-}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}^-}$ -Werte identifiziert werden konnte, mit Hilfe der S-Isotopenanalysen des Porenwassers und der Sedimente der Nachweis erbracht wurde, dass BSR in den Sedimenten stattfand. Insbesondere die Analysen der Isotopenzusammensetzung sowie der Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelverbindungen spielten demnach eine wichtige Rolle bei der Bewertung der erfolgten Stimulation der BSR in den unterschiedlichen Versuchen.

Ausblick

In den Enclosureversuchen wurde bereits deutlich, dass sich die guten Ergebnisse aus den Laborversuchen nicht ohne weiteres unter Freilandbedingungen wiederholen ließen. Besonders der Faktor Zeit spielt hierbei eine große Rolle, da mikrobiell gesteuerte Prozesse unter natürlichen Bedingungen in anderen Zeiträumen ablaufen können, als unter optimierten Laborbedingungen. Deutlich mehr Faktoren haben Einfluss auf das natürliche System Bergbaurestsee, als im Laborversuch simuliert werden können. Zu den wichtigsten zählen die folgenden: die beteiligten sulfat- und eisenreduzierenden Bakteriengruppen, die sich in Labor und Freiland unterschiedlich etablieren können; im Freiland häufig niedrigere Wassertemperaturen, die wiederum Einfluss auf die Bakterienaktivität haben; ein abweichendes Verhältnis Sediment / Wasser im See mit einem deutlich größeren tatsächlich vorhandenen Sulfatpool und nicht zuletzt die Ausbildung einer über Jahre stabilen Schichtung, die eine Etablierung reduzierender, sauerstofffreier Bedingungen maßgeblich fördert. Außerdem muss speziell am RL 111 berücksichtigt werden, dass ein ständiger erheblicher Säureeintrag durch vermehrte Zuflüsse von sulfat- und eisenreichen sowie aziditätsbelasteten Grundwässern aus der Kippe in den See erfolgt (Knöller 2000) und den neutralisierenden Prozessen entgegenwirkt.

Wenngleich eine Prognose über den Zeitraum, in dem alkalinitätssteigernde Prozesse soweit etabliert werden können, dass sie zu einer nachhaltigen Neutralisierung der Wassersäule des RL 111 führen, zum momentanen Zeitpunkt allein mit den vorliegenden Ergebnissen der Untersuchungen im E5 nicht möglich war, so konnte doch belegt werden, dass bakterielle Sulfat- und Eisenreduktion in den Sedimenten prinzipiell durch die Zugabe von Carbokalk und Stroh erheblich stimuliert wurden. Ein Sanierungsansatz mit dem Substrat Carbokalk und Stroh beinhaltet demnach ein hohes Potential bei der erfolgreichen Alkalinitätssteigerung in der Wassersäule des Sees mit Hilfe mikrobiell katalysierter Prozesse. Jedoch muss bei einem solchen Ansatz bedacht werden, dass er erst auf lange Sicht zum Erfolg führen kann.

10 Literaturverzeichnis

- Abbt-Braun G. (1997):** Refraktäre organische Säuren (Huminstoffe) in aquatischen Systemen – Vorkommen, Reaktionen und Charakterisierung. In: Wagner R. (Hrsg.): Wasserkalender 31, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 112-141.
- Abelson P.H. & Hoering T.C. (1961):** Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 47, 623.
- Altschuler Z.S., Schnepfe M.M., Silber C.C. & Simon F.O. (1983):** Sulfur Diagenesis in Everglades Peat and Origin of Pyrite in Coal. Science 221, No. 4607, 221-227.
- Anderson T.F. & Pratt L.M. (1995):** Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments. In: Vairavamurthy M.A. & Schoonen M.A.A. (eds.): Geochemical transformations of sedimentary sulfur – American Chemical Society Symposium Series 612, Washington D.C, 378-396.
- ASTM (1993):** Standard test methods for total sulfur in the analysis of coal and coke. Annual Book of ASTM Standards, 333-336.
- Bak F. & Pfennig N. (1987):** Chemolithotrophic growth of *Desulfovibrio sulfodismutans* sp. Nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. Arch. Microbiol. 147, 184-189 .
- Bates A.L., Spiker E.C., Orem W.H. & Burnett W.C. (1993):** Speciation and isotopic composition of sulfur in sediments from Jellyfish Lake, Palau. Chem. Geology 106, 63-76.
- Becker A. (1997):** Elementverteilung und Bindungsformanalyse ausgewählter Elemente in Sedimenten von Tagebaurestseen im Braunkohlerevier der Niederlausitz, Brandenburg. Universität Braunschweig, Diplomarbeit (unveröff.).
- Berner R.A. (1970):** Sedimentary pyrite formation. Am. J. Sci. 268, 1-23.
- Biber M.V., dos Santos Afonso M. & Stumm W. (1994):** The coordination chemistry of weathering: IV. Inhibition of the dissolution of oxide minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 58 (9), 1999-2010.
- Bönisch R. & Grunert K (1989):** Ergebnisse der Detailerkundung des Zinnitzer Grabens im Tertiär der Niederlausitz. Freiburger Forschungshefte C 434, 36-47.
- Bottinga Y (1968):** Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite – carbon dioxide – water. Journal Physical Chemistry 72, 800-808.
- 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, 297-316.
- Canfield D.E. (2001):** Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 65 No. 7, 1117-1124.

Canfield D.E., Raiswell R., Westrich J.T., Reaves C.M. & Berner R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149-155.

Canfield D.E. & Thamdrup B. (1994): The production of ³⁴S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* 266, 1973-1975.

Canfield D.E., Boudreau B.P., Mucci A. & Gundersen J.K. (1998): The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 No. 5, 767-781.

Cerling T.E., Wang Y & Quade J. (1993): Expansion of C4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene. *Nature* 361, 344-345.

Chambers L.A., Trudinger P.A. Smith J.W. & Burns M.S.(1976): A possible boundary condition in bacterial sulfur isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1191-1194.

Chambers L.A. & Trudinger P.A. (1979): Microbial fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. *Geomicrobiology* 1, 249-293.

Chapelle F.H. (1993): Ground-water microbiology and geochemistry, John Wiley & Sons New York, 424 S..

Chen K.Y. & Morris J.C. (1972): Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O₂. *Environ. Sci. Technol.* 6, 529-537.

Chiba H. & Sakai H. (1985): Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures. *Geochim. Cosmochim Acta* 49, 993-1000

Chu X.L., Zhao W.X., Lei J.J. & Tang Y.G. (1994): Extraction of various sulfurs in coal and sedimentary rock and preparation of samples for sulfur isotopic analysis. *Chinese Sci. Bull* 39, 140-145.

Clark I.D. & Fritz P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrology. Lewis Publishers, Boca Raton – New York, 328 S..

Coates J.D., Lonergan D.J., Phillips E.J.P. & Jenter D.R. (1995): *Desulfuromonas palmitatis* sp. Nov., a marine dissimilatory Fe(III) reducer that can oxidize long-chain fatty acids. *Archives of Microbiology* 164, 406-413.

Coleman M.L., Shepherd T.J., Durham J.J., Rouse J.E. & Moore G.R. (1982): Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal. Chem.* 54, 993-995.

Cook R.B. & Kelly C.A. (1992): Sulphur Cycling and Fluxes in Temperate Dimictic Lakes. In: Howarth R.W., Stewart W.B. & Ivanov M.V. (eds.): *Sulphur Cycling on the Continents*. SCOPE 48, 144-188.

Cook R.B., Kelly C.A., Schindler D.W. & Turner M.A. (1986): Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. *Limnol. Oceanogr.* 31, 134-148.

Coplen T.B. (1988): Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chem. Geol.* 72, 293-297.

Cornwell J.C. & Morse J.W. (1987): The characterization of iron sulphide minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* 22, 193-206.

Craig H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.

David M.B. & Mitchell M.J. (1985): Sulfur constituents and cycling in water, seston, and sediments of an oligotrophic lake. *Limnol. Oceanograph.* 30, 1196-1207.

Deines P., Langmuir D. & Harmon R.S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1147-1164.

Der Braunkohlensusschuß (1997): Sanierungsplan Lauchhammer, Teil II. Der Braunkohlensusschuß Land Brandenburg - Landesplanungsabteilung der Länder Berlin und Brandenburg, Cottbus - Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Potsdam.

Duan W.-M., Coleman M.L. & Pye K. (1997): Determination of reduced sulphur species in sediments – an evaluation and modified technique. *Chem. Geol.* 141, 185-194.

Dvorak D.H., Hedin R.S., Edenborn H.M. & McIntire P.E. (1992): Treatment of Metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnol. Bioeng.* 40, 609-616.

Ehrlich H.L. (1981): Geomicrobiology. Marcel Dekker Inc., New York Basel, 385 S..

Epstein S. & Mayeda T. (1953): Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 213-224.

Evangelou V.P. (1998): Pyrite chemistry: The key for abatement of acid mine drainage. In: Geller W., Klapper H. & Salomons W. (eds.): Acid mining lakes. Acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 197-222.

Ferdelman T.G., Church T.M. & Luther III G.W. (1991): Sulfur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh sediment core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 979-988.

Frenay J.R. (1961): Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. *Australian Journal of Agricultural Research* 12, 424-432.

Friedmann I. & O'Neil J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Fleischer M. (ed.): Data of Geochemistry. U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK, 6th ed. USGS Reston, VA.

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, and Soil Pollution* 108, 231-247.

- Fritz P., Basharmal G. M., Drimmie R. J., Ibsen J. & Qureshi R. M. (1989):** Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate. *Chem. Geol.* 79, 99-105.
- Frömmichen R. (2001):** In situ-Sanierungsstrategie zur Förderung der mikrobiellen Entsäuerung von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen – Mesokosmosstudien. Dissertation TU Dresden.
- Fry B., Cox J., Gest H. & Hayes J.M. (1986):** Discrimination between $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ during bacterial metabolism of inorganic sulfur compounds. *J. Bacteriol.* 165, 328-330.
- Fry B., Gest H. & Hayes J.M. (1988):** $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ fractionation in sulfur cycles catalyzed by anaerobic bacteria. *Appl. Environm. Microbiol.* 54, 250-256.
- Furukawa Y. & Barnes H.L. (1995):** Reactions forming pyrite from precipitated amorphous ferrous sulfide. In: Vairavamurthy M.A. & Schoonen M.A.A. (eds.): *Geochemical transformations of sedimentary sulfur.* ACS symposium series 612, 194-205, Washington D.C..
- Giblin A.E. & Howarth R.W. (1984):** Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. *Limnol. Oceanogr.* 29, 47-63.
- Gonfiantini R. (1986):** Environmental isotopes in lake studies. In: Fritz P. & Fontes J.-Ch. (eds): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, The Terrestrial Environment. B. Elsevier Amsterdam, 113-168.
- Göttlicher J. (1999):** Mineral reactions in a disused surface lignite mining pit in Lusatia / Germany. *Beih. Z. Eur. J. Mineral.* 11, No 1, 87.
- Gottschalk G. (1979):** Bacterial metabolism. Springer Verlag New York.
- Gyure R.A., Konopka A., Brooks A. & Doemel W. (1987):** Algal and bacterial activities in acidic (pH 3) strip mine lakes. *Appl. Environm. Microbiol.* 53 (9): 2069-2076.
- Habicht K.S. & Canfield D.E. (1997):** Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5351-5361.
- Habicht K.S., Canfield D.E. & Rethmeier J. (1998):** Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2585-2595.
- Hadas O. & Pinkas R. (1995):** Sulfate reduction processes in sediments at different sites in Lake Kinneret, Israel. *Microb. Ecol* 30, 55-66.
- Hard B.C. & Babel W. (1995):** Characterization of a methanol-utilizing sulfate-reducing bacterium isolated from a wastewater pond. *J. Basic Microbiol.* 35, 385-392.
- Harrison A.G. & Thode H.G. (1957):** The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Trans Faraday Soc.* 53, 1648-1651.

Harrison A.G. & Thode H.G. (1958): Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Trans. Farraday. Soc.* 54, 84-92.

Hayes J.M. (1983): Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. In: *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments, Great Lake Section, SEPM, Bloomington, Ind.*, pp 5.1-5.31.

Hayes J.M. & Johnson M.W. (1988): Reagent and procedure for preparation of H₂ for hydrogen-isotopic analysis of water. Note from Biogeochemical Laboratories, Indiana University, Bloomington, Indiana, 4 S. (unveröff.).

Hemmann A.G., Lücke A. & Casper P. (1996): Stable Carbon Isotopes in the Organic Carbon Cycle of Lakes. 6.V.M. Goldschmidt Conference Heidelberg (31.3.-4.4.1996), Poster.

Herlihy A.T. & Mills A.L. (1989): Factors controlling the removal of sulfate and acidity from the waters of an acidified lake. *Water, Air and Soil Pollution* 45, 385-392.

Hermisdorf A., Hotzan G., Jeschke R. & Kalatz R. (1999): Grundwasserlagerstätten im Land Brandenburg. *Brand. Geowiss. Beitr.* 6, 1, Kleinmachnow, 47-55.

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, 253-262.

HK 50 – Reinsch D. & Voigt H.J. (1987): Hydrologisches Kartenwerk der Deutschen Demokratischen Republik 1: 50000, Blätter Finsterwalde, Senftenberg, Lauchhammer/Elsterwerda, Halle.

Hoefs J. (1997): Stable isotope geochemistry. Springer Verlag Berlin, 201 S..

Holt B.D., Kumar R. & Cunningham P.T. (1981): Oxygen-18 study of the aqueous-phase oxidation of sulfur dioxide. *Atmospheric Environment* 15, 557-566.

Holt B.D., Cunningham P.T., Engelkemeir A.G., Graczyk D.G. & Kumar R. (1983): Oxygen-18 study of the nonaqueous-phase oxidation of sulfur dioxide. *Atmospheric Environment* 17, 625-632.

Hütter L.A. (1994): Wasser und Wasseruntersuchungen: Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren, 6. Aufl., Salle & Sauerländer Frankfurt am Main, Salzburg, Aarau, 515 S..

IAEA/WMO (1998): Global Network of Precipitation. The GNIP Database. Release 2 May 1998. URL: <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain/htm>.

Jackson A. & Pardue J. (1999): Quantifying the mineralization of contaminants using stable carbon isotope ratios. *Organic Chemistry* 30, 787-792.

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

Johnson D.B. & McGinness S. (1991): Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Applied Environm. Microbiol.* 57, 207-211.

Jordan H. & Weder H.J. (1995): Hydrogeologie – Grundlagen und Methoden. Regionale Hydrogeologie: Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 603 S..

Jørgensen B.B. (1977): Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Mar. Biol.* 41, 7-17.

Jørgensen B.B. (1982): Mineralization of organic matter in the sea bed – the role of sulphate reduction. *Nature* 296, 643-645.

Jørgensen B.B. (1990): A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science* 249, 152-154.

Kapfer M., Mischke U., Wollmann K. & Krumbeck H. (1997): Erste Ergebnisse zur Primärproduktion in extrem sauren Tageauseen der Lausitz. In: Nixdorf B. & Deneke R. (Hrsg.): Gewässerreport (Teil III): Limnologische Untersuchungen im Scharmützelsee und von Tageauseen in der Lausitz. Aktuelle Reihe, BTU Cottbus, 31-40.

Kaplan I.R., Emery K.O. & Rittenberg S.C. (1963): The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim Cosmochim. Acta* 27, 297-331.

Kaplan I.R. & Rittenberg S.C. (1964): Microbial fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.* 34, 195-212.

Katz B.G., Plummer L.N., Busenberg E, Revesz K., Jones B.F. & Lee T.M. (1995): Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida. 2. Chemical patterns, mass transfer modelling, and rates of mass transfer reactions. *Water Resources Research* 31,6, 1565-1584.

Kemp A.L.W. & Thode H.G. (1968): The mechanism of bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 71-91.

King G.M. & Klug M.J. (1980): Sulfhydrolase activity in sediments of Wintergreen Lake, Kalamazoo County, Michigan. *Appl. Environm. Microbiol.* 39, 950-956.

King G.M. & Klug M.J. (1982): Comparative Aspects of Sulfur Mineralization in Sediments of a Eutrophic Lake Basin. *Appl. Environm. Microbiol.* 43, 1406-1412.

Klapper H. (1995): Forschung an Bergbaurestseen – Wege zu einer sinnvollen Wassergütebewirtschaftung. In: Geller W. & Packroff. G (Hrsg.): Limnologie aktuell Band 7: Abgrabungsseen – Risiken und Chancen, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart Jena New York, 1-25.

Klapper H. & Schultze H.M. (1995): Geogenically acidified mining lakes – living conditions and possibilities of restoration. *Int. Revues ges. Hydrobiol.* 80, 639-653.

Klapper H., Friese K., Schimmele M. & Schultze M. (1998): Ways of controlling acid by ecotechnology . In: Geller W., Klapper H. & Salomons W. (eds.): Acid mining lakes. Acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg New York, 400-416.

Knoll D. (1998): Grundwasseranbindung von alten Tagebaurestseen im Niederlausitzer Braunkohlentagebauegebiet. Diplomarbeit Universität Heidelberg, Fachbereich für Physik und Astronomie (unveröffentlicht), 97 S..

Knoll D., Weber L. & Schäfer W. (1999): Grundwasseranbindung von alten Tagebaurestseen im Niederlausitzer Braunkohlentagebauegebiet. Grundwasser 2, 55-61.

Knöller K. (2000): Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlenbergbaus (Dissertation). UFZ-Bericht Nr. 33/2000, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, 153S..

Knöller K. & Strauch G. (1998): Assessment of the flow dynamic of a mining lake by stable isotope investigation. URL: <http://www.ufz.de/agruppen/isis/poster2.htm>.

Krumbeck H., Nixdorf B. & Fyson A. (1998): Tagebauseen der Lausitz. Ressourcen der Bioproduktion in extrem sauren Tagebauseen der Lausitz – Angebot, Verfügbarkeit und Umsetzung. In: Schmitt M. & Nixdorf B. (Hrsg.): Gewässerreport (Nr. 4): Forschungsergebnisse zur Limnologie von Gewässern im Scharmützegebiet und in Bergbaufolgelandschaften, BTU Cottbus, 7-17.

Kupetz M. (1996): Der Muskauer Faltenbogen – ein Geotop von europäischer Bedeutung. Brand. Geowiss. Beitr. 3, 1, Kleinmachnow, 125-136.

Lange J. & Brumsack H.J. (1977): Total sulphur analysis in geological and biological materials by coulometric titration following combustion. Z.Anal. Chem. 286, 361-366.

LGRB (1995a): Geotechnische Erstbewertung des Restlochs 0622/3. Erkundungs- und Sanierungsgesellschaft mbH Bergsicherung Cottbus - Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg, Cottbus, 15 S..

LGRB (1995b): Auszug aus der Bergschadenkundlichen Analyse Altbergbauobjekt „Conrad“ bei Groß-Kölzig. Erkundungs- und Sanierungsgesellschaft mbH Bergsicherung Cottbus - Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg, Cottbus, 128 S..

LG Brandenburg (1999): Naturpark Niederlausitzer Heidelandschaft. Landesanstalt für Großschutzgebiete Brandenburg – Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Eberswalde.

Landesumweltamt (LUA) Brandenburg (1995): Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen. Studien und Tagungsberichte Band 6, Potsdam 86 S..

Landesumweltamt (LUA) Brandenburg (1999a): Berichte aus der Arbeit 1998. Potsdam, 198 S.

Landesumweltamt Brandenburg (1999b): Gemeinsame Landesplanung – Braunkohlen- und Sanierungsplanung. URL: <http://www.brandenburg.de/land/umwelt/b-auf22h.htm>

LENAB-Abschlußbericht (1998): Verbundvorhaben Niederlausitzer Bergbaufolgelandschaft – Erarbeitung von Leitbildern und Handlungskonzepten für die verantwortliche Gestaltung und nachhaltige Entwicklung ihrer naturnahen Bereiche. Abschlußbericht (BMBF-FKZ. 0339648).

Liepelt A.E. (1997): Entwicklung des Phytoplankton in Tagebaurestseen der Lausitz 1995-1996 – Erfassung durch mikroskopische Bestimmung und HPLC-Pigmentanalysen. In: Deneke R. & Nixdorf B. (Hrsg.): Gewässerreport (Teil III): Limnologische Untersuchungen im Scharmützelseegebiet und von Tagebaurestseen in der Lausitz, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 19-30.

LMBV Porträt (1997): Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH, Berlin.

Luther G.W. III (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3193-3199.

März A. (1991): Geohydrologische Untersuchungen zur Migration der Verwitterungsprodukte von Eisensulfidmineralen im Tagebau Proschim. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden.

Mary B., Mariotti A. & Morel J.L. (1992): Use of ^{13}C variations at natural abundance for studying the biodegradation of root mucilage, roots and glucose in soil. *Soil Biol. Biochem.* Vol. 24 No. 10, 1065-1072.

Meyers P.A. & Ishiwatari R. (1993): The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engel M. & Macko S.A. (eds.): *Organic chemistry*. Plenum New York, 185-209.

Mizutani Y & Rafter T.A. (1969): Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 4, Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. *N.Z.J. Sci.* 12, 60-68.

Mizutani Y & Rafter T.A. (1973): Isotopic behaviour of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate. *Geochem J.* 6, 183-191.

Mook W.G., Bommerson J.C. & Staverman W.H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22, 169-176.

Morrison, J. (1996): Isotopic sulfur determination by continuous flow-IRMS. Ass. of Appl. Biologists Meeting, University of Newcastle Upon Tyne, UK.

Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S. & Mills A.L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1561-1571.

Moses C.O. & Herman J.S. (1991): Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 471-482.

Nealson K.H. (1997): Sediment Bacteria: Who's there, what are they doing, and what's new ? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 25, 403-434.

Newton R.J., Bottrell S.H., Dean S.P., Hatfield D. & Raiswell R. (1995): An evaluation of the use of chromium chloride reduction method for isotope analyses of pyrite in rocks and sediment. *Chem. Geol.* 125, 317-320.

Nixdorf B., Mischke U. & Leßmann D. (1998): Chrysophyta and Chlorophyta – pioneers of planktonic succession in extremely acidic mining lakes in Lusatia. *Hydrobiol.* 369/370, 315-327.

Nowel W., Bönisch R., Schneider W. & Schulze H. (1994): Geologie des Lausitzer Braunkohlenreviers. Lausitzer Braunkohle Aktiengesellschaft Senftenberg, 102 S..

Nriagu J.O. & Soon, Y.K. (1985): Distribution and isotopic composition of sulphur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 823-834.

O'Leary M.H. (1988): Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience* 38 Vol. 5, 328-336.

Packroff G., Schimmele M. & Winkler M. (1999): Saisonale und vertikale Verteilung von Ciliaten in einem Sauerstoff- und pH-geschichteten Bergbaurestsee. Tagung Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Klagenfurt, 27.09. bis 02.10. 1998, Abstract.

Pankow J.F. & Morgan J.J. (1980): Dissolution of tetragonal ferrous sulfide (mackinawite) in anoxic aqueous systems. 2. Implications for the cycling of iron, sulfur and trace metals. *Environ. Sci. Technol.* 14, 183-186

Park R. & Epstein S. (1960): Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 110-126.

Peiffer S. (1994): Reaction of H₂S with Ferric Oxides. In: Baker L.A. (ed.): *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. ACS Advances in Chemistry Series No. 237, Washington D.C..

Peine A.: (1998) Saure Restseen des Braunkohletagebaus – Charakterisierung und Quantifizierung biogeochemischer Prozesse und Abschätzung ihrer Bedeutung für die seeinterne Neutralisierung. *Bayreuther Forum für Ökologie* 62, 131 S..

Pfennig N., Widdel F, & Trüper H.G. (1981): The dissimilatory sulfate-reducing bacteria. In: Starr M.P., Stolp H., Trüper H.G., Balows A. & Schlegel H.G. (eds.): *The prokaryotes – Vol. 1*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 926-940.

Pierre C. (1989): Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins. In: Fritz P & Fontes J.Ch. (eds.): *Handbook of environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 3: The marine environment, 257-316.

Postgate J. (1959): Sulphate reduction by bacteria. *Ann. Rev. Microb.* 13, 505-520.

Price F.T. & Shieh Y.N. (1986): Correlation between the $\delta^{34}\text{S}$ of pyritic and organic sulfur in coal and oil shale. *Chem. Geol.* 58, 333-337.

Rafter T.A. & Mizutani Y. (1967): Preliminary study of variations of oxygen and sulphur isotopes in natural sulphates. *Nature* 216, 1000-1002.

Reedy B.J., Beattie J.K. & Lawson R.T. (1991): A vibrational spectroscopic ^{18}O tracer study of pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1609-1614.

Rees C.E. (1973): A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1141-1162.

Rees C.E. & Holt B.D. (1991): The isotopic analysis of sulphur and oxygen. In: Krouse H.R. & Grinenko V.A. (eds.): *Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment.* SCOPE 43, 43-46.

Rice C.A., Tuttle M.L. & Reynolds R.L. (1993): The analyses of forms of sulfur in ancient sediments and sedimentary rocks: comments and cautions. *Chemical Geology* 107, 83-95.

Ricke W. (1964): Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ in natürlichen Schwefelverbindungen. *Z. analyt. Chem.* 199, 401-413.

Roden E.E. & Lovley D.R. (1993): Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans*. *Appl. Environm. Microbiol.* 59, 734-742.

Roy A.B. & Trudinger P.A. (1970): The biochemistry of inorganic compounds of sulphur. Univ. Press, Cambridge, 400 S..

Rudd J.W.M., Kelly C.A. & Furutani A (1986): The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 31 (6), 1281-1291.

Sacket W.M. & Moore W.S. (1966): Isotopic variations of dissolved inorganic carbon. *Chem. Geol.* 1, 323-328.

Sass H., Cypionka H. & Babenzien H.-D. (1997): Vertical distribution of sulfate-reducing bacteria at the oxic-anoxic interface in sediments of the oligotrophic Lake Stechlin. *FEMS Microbiol. Ecol.* 22, 245-255.

Scheffer F. & Schachtschabel P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 491 S..

Schidlowski M., Hayes J.M., Kaplan I.R. (1983): Isotopic interferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen. In: Schopf J.W. (ed.): *Earth's earliest biosphere: its origin and evolution.* Princeton University Press, Princeton, 149-186.

Schiff J.A. & Hodson R.C. (1973): The metabolism of sulfate. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 24, 381-414.

Schimmele M. (1999): Ausbildung von Meromixien durch physikalische und chemische Einflüsse am Beispiel von Bergbaurestseen. Tagung Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Klagenfurt, 27.09. bis 02.10. 1998, Abstract.

Schindler D.W. (1986): The significance of in-lake production of alkalinity. *Water, Air and Soil Pollution* 30, 931-944.

Schindler D.W., Turner M.A., Stainton M.P. & Linsey G.A. (1986): Natural sources of acid neutralizing capacity in low alkalinity lakes of the Precambrian Shield. *Science* 232, 844-847.

Schulte U. (1999): Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht. Dissertation Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Geowissenschaften, 169 S..

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

Schwoerbel J. (1993): Einführung in die Limnologie - 7.Auflage. Gustav Fischer Verlag Stuttgart und Jena, 387 S..

Sigg L. & Stumm W. (1996): Aquatische Chemie. Verlag der Fachvereine, Zürich, 498 S..

Singer P.C. & Stumm W. (1970): Acid mine drainage. The rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.

Stackebrandt W. (1998): Grundzüge des geologischen Baus von Brandenburg. *Brand. Geowiss. Beitr.* 5, 2 Kleinmachnow, 3-7.

Steinberg C., Fyson A. & Nixdorf B. (1999): Extrem saure Seen in Deutschland. *Biologie in unserer Zeit* 2, 98-109.

Stumm W. & Morgan J.J. (1996): Aquatic chemistry. John Wiley & Sons New York, 1022 S..

Tack F.M., Lapauw F. & Verloo M.G. (1997): Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Talanta* 44, 2185-2192.

Talent J. (1999): Voraussetzungen, Chancen und Risiken des ergänzenden Verwaltungsabkommens Braunkohlesanierung für das Land Brandenburg. *Braunkohle – Surface Mining* 51, 55-62.

Taylor B.E., Wheeler M.C. & Nordstrom D.K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2669-2678.

Taylor B.E. & Wheeler M. (1994): Sulfur- and Oxygen-Isotope Geochemistry of Acid Mine Drainage in the Western United States – Field and Experimental Studies Revisited. In: Alpers C.N. & Blowes D.W. (eds.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series 550, American Chemical Society.

Thamdrup B., Finster K., Hansen J.W. & Bak F. (1993): Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 10-17.

Thode H.G., Kleerekoper H. & McElcheran D.E. (1951): Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research* 4, 581-582.

Thode H.G. (1991): Sulphur Isotopes in Nature and the Environment: An Overview. In: Krouse H.R. & Grinenko V.A. (eds.): *Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment.* SCOPE 43, 1-26.

Toran L. & Harris R.F. (1989): Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2341-2348.

Trudinger P.A. (1992): Bacterial sulfate reduction: Current status and possible origin. In: Schidlowski M., Golubic S. & Kimberley M.M. (eds.): *Early organic evolution: Implications for mineral and energy resources,* Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 367-377.

Tuttle M.L., Goldhaber M.B. & Williamson D.L. (1986): An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks. *Talanta* 33, 953-961.

Ueda, A. & Krouse, H.R. (1986): Direct conversion of sulphide and sulphate minerals to SO₂ for isotope analyses. *Geochem. J.* 20, 209-212.

UFZ Endbericht (1999): Untersuchungen zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur In-situ-Sulfatreduktion von geogen-schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlenreviers. BMBF-Forschungsvorhaben 02 WB 9592/6

Van Everdingen .R.O. & Krouse H.R. (1995): Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation. *Nature* 315, 395-396.

Van Stempvoort D.R. & Krouse H.R. (1994): Controls of ¹⁸O in Sulfate. Review of Experimental Data and Application to Specific Environments. In: Alpers C.N. & Blowes D.W. (eds.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation.* ACS Symposium Series 550, 446-480.

Viete G. (1964): Über Lagerungsstörungen von Kohle und Deckgebirge im Lausitzer Braunkohlenrevier. *Freiberger Forschungshefte A* 311, 5-33.

Vogel J.C. (1993): Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In: Ehleringer J.R., Hall. A.E. & Farquhar G.D. (eds.): *Stable Isotopes and Plant Carbon – Water Relations.* Academic Press, San Diego, 29-38.

Vogel J.C., Grootes P.M. & Mook W.G. (1970): Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.* 230, 255-258.

Wendt-Potthoff K. & Neu T.R. (1998): Microbial processes for potential in situ remediation of acidic lakes. In: Geller W., Klapper H. & Salomons W. (eds.): *Acid mining lakes. Acid mine drainage, limnology and reclamation.* Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 269-284.

Westgate L.M. & Anderson T.F. (1982): Extraction of various forms of sulfur from coal and shale for stable sulfur isotope analysis. *Anal. Chem.* 54, 2136-2139.

Widdel F. & Hansen T.A. (1992): The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: Balows A., Trüper H.G., Dworkin M., Harder W. & Schleifer K.H. (eds.): *The prokaryotes – Second edition, Vol. 1.* Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 753-624.

Wieder R.K., Lang G.E. & Granus V.A. (1985): An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat. *Limnol. Oceanogr.* 30, 1109-1115.

Wilkin R.T. & Barnes H.L. (1996): Pyrite formation by reaction of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 21, 4167-4179.

Wisotzky F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. *Bes. Mitt. z. Dtsch. Gewässerkd. Jb.* 58, Landesumweltamt Nordrhein Westfalen Essen, 153 S..

Yanagisawa F. & Sakai H. (1983): Thermal decomposition of barium sulfate–vanadium pentoxide-silica glass mixture for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.* 55, 985-987.

Zaback D.A. & Pratt L.M. (1992): Isotopic composition and speciation of sulfur in the Miocene Monterey Formation: Reevaluation of sulfur reactions during early diagenesis in marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 763-774.

Zak I., Sakai H. & Kaplan I.R. (1980): Factors controlling the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratios of ocean sulfates, evaporites and interstitial sulfates from modern deep-sea sediments. In: Miyake Y. (ed.): *Isotope Marine Chemistry*, 339-373.

Zhabina N.N. & Volkov I.I. (1978): A method of determination of various compounds in sea sediments and rocks. In: W.E. Krumbein (ed.), *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology Vol. 3: Methods, Metals and Assessment.* Ann Arbor Science Press, Ann Arbor, Mich, 735-746.

Anhang

Anhang A

Methodik

- A-1 Reproduzierbarkeit der S°-Präparation mit Aceton
- A-2 Zur kryogenen Reinigung eingesetzte Kühlgemische
- A-3 Standardabweichungen der Schwefelstandards (02.97 – 08.98)
- A-4 Wiedererhalte des Gesamtschwefels und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte
- A-5 Berechnung der Gesamtschwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte
- A-6 Analysenatteste

Anhang B

- Untersuchungsergebnisse der Seen, Niederschläge und GW-Messstellen

- B-1 Wassersäule RL 111 MB
- B-2 Wassersäule RL 0622/3
- B-3 Sedimente RL 111 Kern A (7 m , NB)
- B-4 Sedimente RL 111 Kern B (10 m, MB)
- B-5 Sedimente RL 111 Kern C (10 m, MB)
- B-6 Sedimente RL 0622/3
- B-7 Niederschlagsproben Station Doberlug-Kirchhain
- B-8 Sedimente aus GW-Meßstellen am RL 111

- Untersuchungsergebnisse der Flaschenversuche

- B-9 FV 1 Wassersäule
- B-10 FV 1 Sediment
- B-11 FV 2 Wassersäule
- B-12 FV 2 Sediment
- B-13 FV 3 Wassersäule
- B-14 FV 3 Sediment
- B-15 Berechnung der SRR
- B-16 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte der in den FV 1-3 eingesetzten Substrate und der Braunkohle

Untersuchungsergebnisse der Säulenversuche

- B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule S 1 - 10
- B-18 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule
- B-19 Kalzium- und H_2S -Konzentrationen sowie $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -Werte in der Wassersäule
- B-20 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule
- B-21 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Porenwasser
- B-22 pH- und Eh- Werte der Sedimente
- B-23 Makroskopische Sedimentbeschreibung
- B-24 Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelspezies und deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte
- B-25 Berechnung der Wiedererhalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Werte

B-26 Berechnung der Sulfatreduktionsraten

Untersuchungsergebnisse der Enclosureversuche

B-27 pH- und Eh- Werte in der Wassersäule

B-28 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule

B-29 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule

B-30 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Porenwasser des E5, RL 111 MB, RL 111 NB

B-31 Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelspezies und deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sowie pH- und Eh- Werte in den Sedimenten

A-1 Reproduzierbarkeit der S°-Präparation mit Aceton

eingesetzter Standard: Souffre du Lacq

	Einwaage	Ausbeute S²⁻	Ausbeute S²⁻	δ³⁴S	
	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>%</i>	<i>‰</i>	
1	10,6	10,04	94,7	16,4	Standard Souffre du Lacq (S°), 1991- 1993 RUB, n=11
2	7,8	7,07	91,1	16,5	
3	2,5	2,19	89,9	16,6	
4	1,7	1,63	94,9	16,5	
5	0,3	0,31	103,3	16,5	
MW			95,1	16,5	16,5
s			4,5	0,1	0,3

A-2 Zur kryogenen Reinigung eingesetzte Kühlgemische

Kühlgemisch	Temperatur	kondensierbare Gase
Aceton/Trockeneis	-78 °C	H ₂ O
n-Pentan / flüssiger Stickstoff	-131 °C	H ₂ O , SO ₂
flüssiger Stickstoff	-196 °C	CO ₂ , H ₂ O , SO ₃

A-3 Standardabweichungen der Schwefelstandards (02.97 bis 08.98)

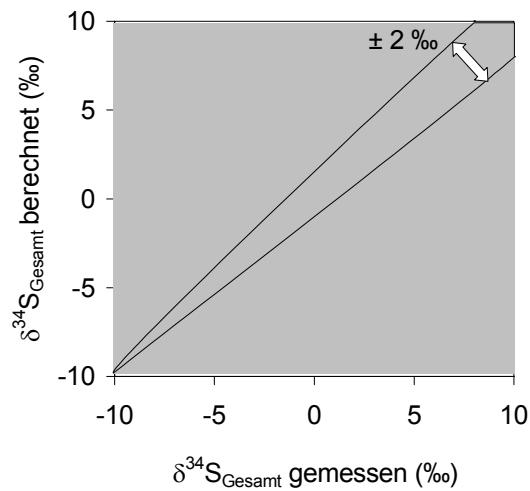
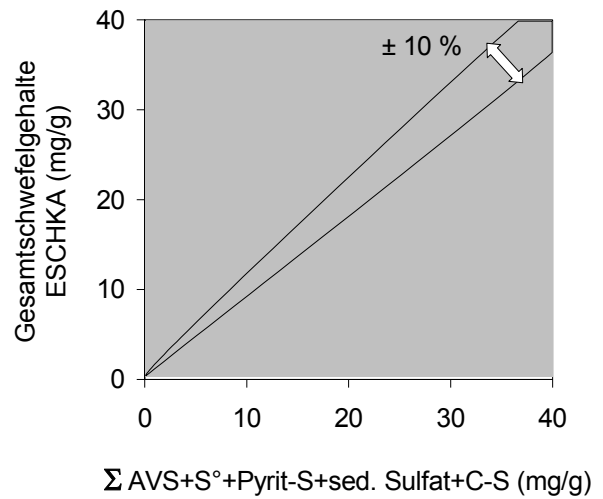
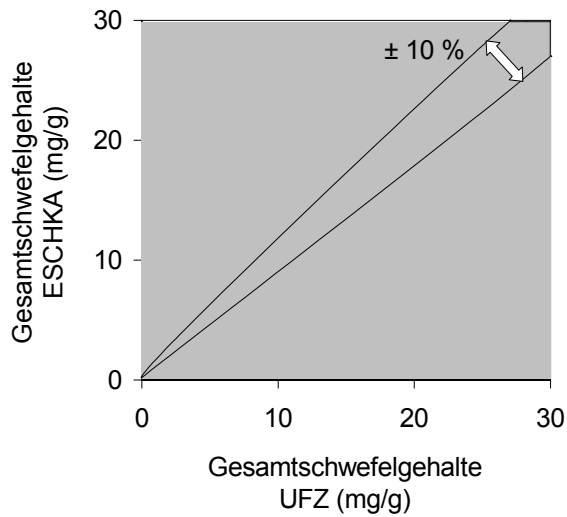
NBS 127 - ± 0,6 ‰ (n=25)

IAEA S 3 - ± 0,4 ‰ (n=26)

IAEA S 2 ± 0,3 ‰ (n=28)

A-4 Wiedererhalte des Gesamtschwefels und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte

Gegenüberstellung der Wiedererhalte des Gesamtschwefels über den ESCHKA-Aufschluß im Vergleich mit den am UFZ bestimmten TS-Gehalten (nach Veraschen und Detektion mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor), der berechneten Summe der aufgeschlossenen Schwefel-fractionen sowie der berechneten und gemessenen $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte.



A-5 Berechnung der Gesamtschwefelgehalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte

Die Gegenüberstellung der Gesamtschwefelgehalte aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden sowie die Berechnung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$ -Werte wurde exemplarisch mit den Sedimenten der Säulenversuche durchgeführt.

Die Gesamtschwefelgehalte wurden als Summe der Gehalte der einzelnen Schwefelspezies berechnet:

$$S_{\text{Gesamt}} = \Sigma \text{AVS} + \text{S}^{\circ} + \text{Pyrit-S} + \text{sed.Sulfat-S} + \text{C-S} \quad (\text{mg/g})$$

Für die Isotopenbilanz wurden die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Gesamtschwefels für die einzelnen Sedimentsegmente der verschiedenen Säulen wie folgt berechnet:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}} =$$

$$\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}} \cdot m_{\text{AVS}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{S}^{\circ}} \cdot m_{\text{S}^{\circ}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}} \cdot m_{\text{Pyrit-S}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{sed.Sulfat}} \cdot m_{\text{sed.Sulfat-S}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}} \cdot m_{\text{C-S}}}{m_{\text{gesamt-S}}}$$

$$m_{\text{gesamt-S}}$$

mit:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS, S}^{\circ}, \text{Pyrit-S, sed.Sulfat}} = \text{Meßwerte der jeweiligen Spezies in } \text{‰}, \text{ vgl. Anhang B – Untersuchungsergebnisse Säulenversuche}$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}} = \text{Mittelwerte der } \delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}} \text{-Werte, die für die drei Sedimentsegmente der Säulen 3,4 und 7 bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 7.3.7) in } \text{‰} : 4,3 \text{ ‰ für das oberste (0 - 2,5 cm), 8,7 ‰ für das mittlere (2,5 - 5 cm) und 8,9 ‰ für das dritte Segment (5 - 7,5 cm).}$$

$$m_{\text{AVS, S}^{\circ}, \text{Pyrit-S, sed.Sulfat}} = \text{Gehalte der jeweiligen Schwefelspezies aus den naßchemischen Aufschlüssen in mg/g}$$

$$m_{\text{C-S}} = \text{Mittelwerte der } S_{\text{C-S}} \text{-Gehalte die für die drei Sedimentsegmente der Säulen 3,4 und 7 bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 7.3.7) in mg/g : 2,53 mg/g für das oberste (0 - 2,5 cm), 2,07 mg/g für das mittlere (2,5 - 5 cm) und 2,0 mg/g für das dritte Segment (5 - 7,5 cm).}$$

A-6 Analysenatteste der eingesetzten komplexen Rohsubstanzen (nach Analysen des Instituts für Technologie der Kohlenhydrate – Zuckerinstitut – e.V., Braunschweig 1997).

	Bestimmungs- methode	Molke	Melasse	Carbokalk	Pfezi®- Granulat
Werte bezogen auf 100 g Trockensubstanz (%):					
Gesamtkohlenstoff	elementar- analytisch			12,2	19,77
- TOC	berechnet			3,2	19,18
- TOC	verbrennungs- analytisch	28,2	38,2		
- TIC	als CO ₂ bestimmt			9,0	0,59
- TIC	verbrennungs- analytisch	< 0,7	< 0,1		
- wasserlöslicher Anteil				0,9	6,8
Gesamtstickstoff	Kjeldahl	1,5	2,3	0,43	0,95
Gesamtwasserstoff	elementar- analytisch			0,94	2,95
Gesamtphosphor	photometrisch	4,3	0,2	6,7	1,1
Phosphat	HPIC	0,7	< 0,1		
Phosphat, wasserlöslich	photometrisch			1,0	0,3
Nitrat	HPIC			0,1	0,03
Nitrit	HPIC	unsicher	unsicher	< 0,1	< 0,1
Sulfat	HPIC	< 0,1			
Sulfat	gravimetrisch		0,8	0,7	2,3
α- Aminosäurestickstoff	photometrisch (Gesamt- aminosäure-N)	17 mg/kg	35 mg/kg	< 4 mg/kg	1,2 mg/kg
Gesamtzucker (als Invertzucker)	reduktometrisch (Kohlenhydrate)	33,8		0,04	6,9
Rohfett	extraktiv (Lipide)	0,02	< 0,01	0,06	0,16
Saccharose	enzymatisch	< 0,1	41	0,02	2,3
Lactose	enzymatisch	31,8			

Fructose	enzymatisch	0,01	0,09	n.n	n.n.
<i>Fortsetzung</i>					
	Bestimmungs- methode	Molke	Melasse	Carbokalk	Pfezi®- Granulat
Werte bezogen auf 100 g Trockensubstanz (%):					
Glucose	enzymatisch	0,01	0,09	n.n	n.n.
Galactose	enzymatisch	0,2	n.n.		
Organische Säuren					
- Apfelsäure	HPIC	< 0,05	0,2	0,3	0,1
- Buttersäure	HPIC			unsicher	unsicher
- D-Milchsäure	enzymatisch	0,78	0,76	0,01	0,12
- L-Milchsäure	enzymatisch	1,22	2,1	n.n.	0,2
- Oxalsäure	HPIC	< 0,1	0,1	0,1	
- Pyrrolidon- carbonsäure					0,2 (unsicher)
- Valeriansäure	HPIC	unsicher			unsicher
- Zitronensäure	HPIC	0,8	0,2	1,0	< 0,1

Das Substrat Carbokalk ist ein Abbauprodukt, das bei der Zuckerherstellung, speziell bei der Saftreinigung durch Kalkung bzw. Carbonatation anfällt.

Glüh- und Trockenrückstände der eingesetzten Substrate (%)

	Bestimmungs- methode	Molke	Melasse	Carbokalk	Pfezi®- Granulat
Werte bezogen auf 100 g Trockensubstanz (%):					
Glührückstand (550°C)	gravimetrisch	5,0	24,0	91,1	55,7
Glührückstand (1000°C)	gravimetrisch			57,1	52,2
Trockenrückstand (105°C)	gravimetrisch	61,6	82,4	67,4	97,7

B-1 Wassersäule RL111 MB

November 96											
Tiefe					gelöstes anorg. Sulfat			TIC			
	O ₂	pH	T	Eh	Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O	δ ¹³ C	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV	mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
0	11,7	2,69	7,8	750	1180	3,5	-0,8	-15,4	0,3	-35,5	-3,3
1	11,7	2,69	7,8	749	1200	2,9	-0,9	-18,7	0,4	-36,2	-3,2
2	11,9	2,69	7,8	745	1250	3,0	0,0	-17,5	0,2	-34,3	-3,3
3	12,1	2,69	7,8	750	1420	2,9	-0,2	-17,5	0,2	-34,9	-3,2
4	12,2	2,72	7,8	751	1430	3,1	1,0	-17,0	0,4	-34,9	-3,2
5	12,2	2,68	7,8	748	1440	3,1	-0,6	-17,8	0,4	-	-
6	12,2	2,68	7,8	751	1450	4,0	-2,0	-17,6	0,4	-34,5	-3,4
7	0,7	2,75	7,7	656	1460	2,9	-2,1	-17,6	0,4	-36,7	-3,3
8	0,3	2,77	6,3	635	1730	4,1	-0,8	-20,4	28,7	-43,3	-4,4
9	0,2	2,83	5,7	626	1880	3,5	-1,1	-21,0	27,8	-43,6	-4,8
9,5	0,1	2,89	5,5	94	2000	4,7	-1,7	-21,5	30,5	-43,8	-4,9

April 97											
Tiefe					Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O	δ ¹³ C	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
					mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
0					1310	4,4	-	-	-	-38,0	-4,0
1					1290	-	-	-	-	-	-
2					1310	4,4	-	-	-	-37,2	-3,7
3					1310	-	-	-	-	-	-
4					1280	4,5	-	-	-	-37,9	-3,8
5	Idronaut-Profile				1280	4,1	-	-	-	-	-
6					-	4,4	-	-	-	-39,7	-4,0
7					1550	5,2	-	-	-	-	-
8					-	-	-	-	-	-43,4	-4,4
9					1850	-	-	-	-	-	-
9,75					-	4,1	-	-	-	-42,6	-4,9

August 97											
Tiefe					Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O	δ ¹³ C	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
					mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
1					1400	4	-	-	0,5	-32,3	-2,5
2					1410	3,8	-	-13,6	0,5	-34,1	-2,5
3					1400	3,5	-	-15,0	0,6	-32,6	-2,8
4					1400	4,2	-	-	1,4	-32,3	-3,5
5	Idronaut-Profile				1400	4,5	-	-17,1	3,9	-36,3	-3,8
6					1430	4,7	-	-16,8	4,4	-35,5	-3,8
7					1490	4,9	-	-17,7	7,0	-38,1	-4,2
8					1550	5,2	-	-19,5	12,0	-39,5	-4,5
9					1800	5,3	-	-21,2	19,7	-38,2	-4,6
10					1910	5,4	-	-21,9	24,9	-40,0	-4,7

*UFZ

B-1 Wassersäule RL111 MB (Fortsetzung)

Februar 98

Tiefe	O ₂	pH	T	Eh	Sulfat	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	δ ¹³ C	TIC	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV	mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
0					1450	3,8	1,1	-16,4	0,5	-	-
1					-	-	-	-16,3	0,5	-	-
2					1420	3,5	-		0,5	-	-
3					-	-	-	-16,4	0,5	-	-
4					1460	3,9	-	-16,3	0,5	-	-
5		Idronaut-Profil			-	-	-	-16,1	0,5	-	-
6					1480	3,6	-0,8	-16,7	0,5	-	-
7					-	-	-	-20,4	0,5	-	-
8					1880	4,8	-	-22,6	2,5	-	-
9					-	4,8	-0,5	-23,6	14,0	-	-
10					-	-	-	-24,6	28,0	-	-

April 99

Tiefe	O ₂	pH	T	Eh	Sulfat	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	δ ¹³ C	TIC	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV	mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
0					-	-		-12,4	0,2	-	-
1					-	-		-	0,2	-	-
2					-	-		-13,3	0,2	-	-
3					-	-		-13,6	0,2	-	-
4					-	-		-13,5	0,2	-	-
5		Idronaut-Profil			-	-		-	0,5	-	-
6					-	-		-17,5	1,4	-	-
7					-	-		-18,4	1,1	-	-
8					-	-		-	10,0	-	-
9					-	-		-20,6	17,2	-	-
10					-	-		-22,4	32,2	-	-

Die Daten der Beprobung an der 7 m tiefen Stelle im Nordbecken befinden sich bei den Ergebnissen aus den Untersuchungen der Enclosures.

B-1 Wassersäule RL111 MB (Fortsetzung) - Idronaut Meßprofile

April 97 MB					August 97 MB					Februar 98 MB				
Tiefe	T	O ₂	pH	Eh	Tiefe	T	O ₂	pH	Eh	Tiefe	T	O ₂	pH	Eh
m	°C	ppm		mV	m	°C	ppm		mV	m	°C	ppm		mV
0,000	24,4	7,5	2,2	774,8	0,029	24,4	7,5	2,2	774,8	0,765	4,3	12,0	2,6	777,6
0,520	7,7	10,4	2,7	770,3	0,206	24,4	7,5	2,3	774,7	0,873	4,3	12,0	2,6	777,7
0,730	7,6	10,5	2,7	770,5	0,471	24,3	7,6	2,3	775,4	1,236	4,3	11,9	2,6	777,7
0,870	7,6	10,6	2,7	770,5	0,932	24,1	7,7	2,3	775,5	1,570	4,3	11,9	2,6	777,6
1,010	7,5	10,6	2,7	770,6	1,020	23,6	7,8	2,3	774,2	1,952	4,3	11,9	2,6	777,5
1,340	7,4	10,7	2,7	770,8	1,315	23,4	7,8	2,3	772,5	2,364	4,3	11,9	2,6	777,4
1,490	7,4	10,7	2,7	770,9	1,462	23,3	7,8	2,3	772,5	2,766	4,3	12,0	2,6	776,9
1,760	7,3	10,8	2,7	770,9	1,648	23,3	7,8	2,3	772,6	3,021	4,3	12,1	2,6	776,4
1,910	7,3	10,8	2,7	770,9	1,844	23,3	7,8	2,3	772,5	3,159	4,3	12,1	2,6	776,3
2,120	7,3	10,8	2,7	771,0	2,060	23,2	7,8	2,3	774,0	3,365	4,3	12,2	2,6	775,9
2,350	7,3	10,8	2,7	770,9	2,246	23,2	7,8	2,3	774,9	3,581	4,3	12,1	2,6	775,6
2,480	7,3	10,9	2,7	770,9	2,453	23,0	7,8	2,3	778,0	3,757	4,3	12,0	2,6	775,7
2,650	7,3	10,9	2,7	771,0	2,727	22,5	7,8	2,3	793,1	3,934	4,3	12,0	2,6	775,7
2,920	7,3	10,9	2,7	771,1	2,953	21,2	8,0	2,3	803,0	4,130	4,3	12,1	2,6	775,4
3,130	7,2	10,9	2,7	771,0	3,286	18,7	8,3	2,3	815,9	4,326	4,3	12,1	2,6	775,4
3,350	7,2	10,9	2,7	771,0	3,492	18,1	8,3	2,3	820,8	4,513	4,3	12,1	2,6	775,3
3,600	7,2	10,9	2,7	771,1	3,640	17,5	8,4	2,3	823,1	4,777	4,2	12,1	2,6	775,2
3,830	7,2	10,9	2,7	771,1	3,747	16,8	8,7	2,3	826,2	4,954	4,2	12,2	2,6	775,1
4,020	7,2	11,0	2,7	771,1	3,973	14,3	10,1	2,3	834,8	5,121	4,2	12,2	2,6	775,0
4,320	7,2	11,0	2,7	771,1	4,169	13,3	10,2	2,3	836,7	5,317	4,2	12,2	2,6	774,9
4,490	7,2	11,0	2,7	771,1	4,444	12,0	10,6	2,3	841,6	5,513	4,2	12,2	2,6	774,7
4,740	7,2	11,1	2,7	771,1	4,522	11,6	10,7	2,3	842,7	5,739	3,7	12,4	2,6	772,2
5,060	7,2	11,1	2,7	771,3	4,777	10,8	10,2	2,4	845,8	5,925	3,5	12,5	2,6	760,4
5,410	7,2	11,1	2,7	771,8	5,023	10,5	9,7	2,4	846,1	6,112	3,4	12,2	2,6	751,5
5,650	6,8	11,3	2,7	773,4	5,131	10,2	9,4	2,4	847,1	6,298	3,3	11,8	2,7	745,4
5,820	6,6	11,4	2,7	772,1	5,386	9,6	8,3	2,4	850,1	6,504	3,4	11,2	2,7	733,1
6,070	6,3	11,3	2,7	746,4	5,503	9,4	7,8	2,4	851,3	6,671	3,7	10,7	2,7	725,5
6,330	5,8	11,0	2,7	713,4	5,700	9,1	6,8	2,4	852,4	6,896	4,0	5,6	2,7	691,9
6,620	5,4	10,5	2,7	694,2	5,906	8,9	5,9	2,4	853,4	7,102	4,2	4,2	2,8	683,2
6,930	5,2	9,8	2,7	681,3	6,121	8,5	5,3	2,4	836,1	7,308	4,5	3,4	2,8	673,2
7,170	5,0	8,9	2,8	674,4	6,455	8,2	4,9	2,4	709,9	7,475	4,8	3,1	2,8	660,2
7,430	5,0	8,0	2,8	668,7	6,583	8,1	4,6	2,4	692,5	7,720	5,2	2,7	2,8	652,0
7,610	5,0	7,1	2,8	664,3	6,690	8,0	4,2	2,4	687,2	7,887	5,5	2,3	2,8	648,6
7,840	5,1	5,6	2,8	661,2	6,906	7,6	3,0	2,5	682,4	8,083	5,7	1,8	2,8	644,0
8,020	5,1	5,0	2,8	658,8	7,083	7,0	2,2	2,5	678,9	8,329	6,0	1,6	2,9	638,3
8,230	5,2	3,7	2,8	656,1	7,308	6,8	1,7	2,5	669,2	8,515	6,1	1,5	2,9	631,8
8,460	5,3	2,9	2,8	653,3	7,505	6,8	1,5	2,5	661,9	8,701	6,3	1,4	3,0	620,0
8,690	5,4	2,7	2,8	650,2	7,730	6,5	1,3	2,5	659,8	8,878	6,4	1,2	3,2	602,0
8,830	5,4	2,5	2,9	648,5	7,917	6,3	1,2	2,5	656,1	9,064	6,4	1,1	3,6	407,9
9,200	5,5	2,2	2,9	640,7	8,054	6,2	1,2	2,5	651,9					
9,390	5,5	2,0	2,9	624,9	8,289	6,2	1,2	2,6	647,4					
9,540	5,6	1,8	3,0	616,8	8,456	6,1	1,1	2,6	643,9					
					8,652	6,1	0,9	2,6	639,0					
					8,907	6,0	0,9	2,7	632,2					
					9,035	6,0	0,7	2,9	592,3					

B-1 Wassersäule RL111 MB (Fortsetzung) - Idronaut Meßprofile**April 99 MB**

Tiefe	Temp	O₂	pH	Eh
m	°C	ppm		mV
0,039	10,0	10,4	2,8	782,3
0,167	10,0	10,4	2,8	782,4
0,284	10,0	10,5	2,8	783,5
0,392	10,0	10,6	2,8	782,7
0,775	10,0	10,6	2,8	782,9
0,903	10,0	10,6	2,8	783,0
1,128	10,0	10,6	2,8	783,1
1,354	10,0	10,6	2,8	783,2
1,530	10,0	10,6	2,8	783,3
1,707	10,0	10,7	2,8	783,4
1,864	10,0	10,7	2,8	783,4
2,050	10,0	10,7	2,8	783,5
2,227	9,9	10,7	2,8	783,7
2,472	9,8	10,7	2,8	784,1
2,708	9,4	10,8	2,8	785,2
2,894	9,1	11,0	2,8	786,5
3,100	8,8	11,0	2,8	787,0
3,277	8,7	11,1	2,8	787,5
3,443	8,6	11,1	2,8	787,8
3,610	8,5	11,1	2,8	788,1
3,777	8,4	11,2	2,8	788,1
3,953	8,3	11,2	2,8	788,5
4,159	8,1	11,2	2,8	789,4
4,326	7,8	11,3	2,8	791,4
4,434	7,5	11,4	2,8	793,6
4,571	7,2	11,6	2,8	795,8
4,728	6,8	11,7	2,8	797,6
4,836	6,6	11,7	2,8	799,0
4,993	6,3	11,8	2,8	800,6
5,150	6,1	11,8	2,8	801,8
5,297	6,0	11,9	2,8	803,1
5,454	5,8	11,9	2,8	804,4
5,592	5,7	11,9	2,8	805,6
5,739	5,6	11,9	2,8	807,2
5,896	5,5	11,9	2,8	808,5
6,043	5,4	11,9	2,8	809,9
6,180	5,3	11,9	2,8	811,5
6,337	5,2	11,9	2,8	813,3
6,465	5,1	11,8	2,8	814,8
6,632	5,1	11,8	2,8	816,0

Fortsetzung

Tiefe	Temp	O₂	pH	Eh
m	°C	ppm		mV
6,759	5,0	11,7	2,8	816,8
6,906	5,0	11,5	2,9	817,1
7,044	4,9	11,3	2,9	816,8
7,181	4,9	10,9	2,9	798,0
7,338	4,8	10,6	2,9	760,1
7,485	4,7	10,1	2,9	730,3
7,613	4,7	9,6	2,9	718,4
7,740	4,6	9,1	2,9	712,2
7,877	4,6	8,5	2,9	708,3
8,044	4,6	8,0	2,9	704,7
8,191	4,6	7,5	2,9	702,2
8,329	4,6	7,0	2,9	697,0
8,466	4,6	6,6	2,9	688,4
8,574	4,7	6,2	2,9	680,7
8,701	4,7	5,8	2,9	673,9
8,800	4,8	5,4	3,0	663,3
8,917	4,9	5,1	3,0	636,0
9,074	5,0	4,8	3,1	506,9
9,143	5,0	4,3	3,4	434,8
9,231	5,2	3,9	3,7	405,2

B-2 Wassersäule RL 0622/3

Mai 96

Tiefe	O ₂	pH	T	Eh	gel. anorg. Sulfat			TIC		H ₂ O		
					Tiefe	Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	δ ¹³ C _{TIC}	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV		mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
0,0	7,8	3,3	14,7	n.b.	0,2	330	18,9	n.b.	-22,5	8,9	-53,9	-7,0
0,5	7,7	3,2	14,2	n.b.	1,1	333	19,2	n.b.	-22,5	11,0	-55,1	-7,0
1,0	7,3	3,3	13,9	n.b.	1,5	343	21,8	n.b.	-26,1	32,2	-57,8	-8,1
1,3	7,6	3,4	13,9	n.b.	2,1	360	25,1	n.b.	-26,3	107,0	-61,1	-8,6
1,5	0	6,2	13,3	n.b.	3,0	360	24,7	n.b.	-26,4	95,5	-62,3	-8,6
2,0	0	6,3	10,1	n.b.	4,2	320	26,6	n.b.	-26,3	99,4	-62,5	-8,9
2,5	0	6,3	8,7	n.b.								
3,0	0	6,3	7,9	n.b.								
3,5	0	6,3	7,9	n.b.								
4,0	0	6,3	7,9	n.b.								
4,5	0	6,3	7,9	n.b.								
5,0	0	6,3	7,9	n.b.								
5,5	0	6,5	7,9	n.b.								

Nov. 96

Tiefe	O ₂	pH	T	Eh	gel. anorg. Sulfat			TIC		H ₂ O		
					Tiefe	Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	δ ¹³ C _{TIC}	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV		mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
					0,25	310	20	9,2	n.b.	n.b.	-53,7	-6,9
					0,5	n.b.	n.b.	n.b.	-17,3	2,4		
					1,6	300	20,5	11,3	-17,6	n.b.		
					1,7	320	21	12,3	-18,0	n.b.	-54,5	-6,9
					1,8	350	20,9	12,0	-24,2	120		
					1,9	360	22,3	13,2	-26,3	n.b.	-59,5	-7,8
					2	370	22,1	10,9	-26,1	n.b.	-58,9	-8,0
					2,2	360	25,2	12,8	-26,4	n.b.	-65,1	-8,9
					4	350	25,3	14,3	-26,7	84,6	-65,1	-8,8

Itronaut-Meßprofile

Mai 97

Tiefe	O ₂	pH	T	Eh	gel. anorg. Sulfat			TIC		H ₂ O		
					Tiefe	Konz.	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	δ ¹³ C _{TIC}	Konz.*	δD	δ ¹⁸ O
	mg/l		°C	mV		mg/l	‰	‰	‰	mg/l	‰	‰
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-52,6	-7,0
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-55,1	-6,9
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-56,5	-6,9
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-57,4	-7,9
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-58,4	-8,1
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-58,9	-8,6
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-63,1	-8,8
n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-64,2	-8,8

*UFZ

B-2 Wassersäule RL 0622/3 - Idronaut Meßprofile

Nov 96

Tiefe	T	O2	pH	Eh
<i>m</i>	<i>°C</i>	<i>ppm</i>		<i>mV</i>
0,01	7,66	15,4	3,2	n.b.
0,12	7,64	15,4	3,2	n.b.
0,22	7,63	15,4	3,2	n.b.
0,34	7,63	15,4	3,3	n.b.
0,48	7,62	15,4	3,3	n.b.
0,57	7,64	15,5	3,3	n.b.
0,73	7,63	15,5	3,3	n.b.
0,81	7,63	15,5	3,3	n.b.
0,91	7,61	15,4	3,3	n.b.
1,03	7,61	15,4	3,3	n.b.
1,1	7,61	15,3	3,3	n.b.
1,22	7,61	15,3	3,3	n.b.
1,3	7,62	15,2	3,3	n.b.
1,41	7,61	15,2	3,3	n.b.
1,55	7,61	15,2	3,3	n.b.
1,61	7,67	15,3	3,5	n.b.
1,72	8,38	11,5	4,2	n.b.
1,8	8,66	9,04	5,2	n.b.
1,92	9,15	7,48	5,8	n.b.
2,01	9,16	4,96	6,1	n.b.
2,11	9,19	4,24	6,2	n.b.
2,22	9,2	3,64	6,2	n.b.
2,31	9,2	3,17	6,2	n.b.
2,43	9,21	2,77	6,3	n.b.
2,51	9,21	2,57	6,3	n.b.
2,62	9,22	2,28	6,3	n.b.
2,72	9,2	1,8	6,3	n.b.
2,82	9,21	1,59	6,3	n.b.
2,92	9,21	1,44	6,3	n.b.
3,07	9,22	1,32	6,3	n.b.
3,15	9,22	1,24	6,3	n.b.
3,22	9,22	1,19	6,3	n.b.
3,36	9,22	1,11	6,3	n.b.
3,4	9,22	1,07	6,3	n.b.
3,52	9,22	1	6,3	n.b.
3,64	9,31	0,91	6,3	n.b.
3,74	9,34	0,8	6,4	n.b.
3,8	9,34	0,71	6,4	n.b.
3,9	9,37	0,64	6,4	n.b.
4	9,39	0,59	6,4	n.b.
4,11	9,41	0,57	6,4	n.b.

Fortsetzung

Tiefe	T	O2	pH	Eh
<i>m</i>	<i>°C</i>	<i>ppm</i>		<i>mV</i>
4,22	9,4	0,53	6,37	n.b.
4,33	9,5	0,52	6,373	n.b.
4,41	9,5	0,5	6,377	n.b.
4,54	9,6	0,48	6,392	n.b.
4,63	9,7	0,46	6,437	n.b.
4,72	9,8	0,44	6,483	n.b.
4,81	9,8	0,42	6,524	n.b.
4,92	9,8	0,39	6,61	n.b.

B-3 Sedimente RL 111 Kern A (7 m , NB)												
Tiefe	WG	Eh	pH	makroskopische Beschreibung	nasschemisch					nass-chemische S _{org}	S _{ges}	coulo-metrisch S _{ges}
					AVS	CRS	S°	Pyrit-S	sed. Sulfat			
cm	%	mV			mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	Gew.-%
0-2	95	667	2,7	fast flüssig, hellbraun-ocker, tonig-siltig	0,00	0,14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,02
2-4	90	619	2,8	weniger als 1, Farbe wie 1 etwas heller ockrig	0,00	-	n.b.	n.b.	30,69	n.b.	31,70	3,38
4-6	90	546	3	oben ockrig-gelb, nach unten grauer, wenig dkl.graue Schlieren	0,00	0,04	n.b.	n.b.	17,10	n.b.	19,27	2,07
6-8	80	534	3,1	wenig ockrig, graubraun	0,00	0,01	n.b.	n.b.	17,54	n.b.	16,21	1,71
8-10	75	502	3,3	wie 4 mit feinen schwarzen Partikeln	0,00	0,04	n.b.	n.b.	13,97	n.b.	15,92	1,59
10-12	70	456	3,5	graubraun mit ocker Lagen, fester werdend	0,01	0,02	n.b.	n.b.	12,50	n.b.	9,23	1,00
12-14	68,1	418	3,7	wie 6, ockrige untere Schichten	0,00	0,00	n.b.	n.b.	10,30	n.b.		1,21
14-16	65	280	4,8	am Top rötlichbraun dann graue Lage, Basis dünne ockrige Lage, fester werdend	0,00	0,01	n.b.	n.b.	5,90	n.b.	5,73	0,63
16-18	65	189	5,9	oben ockriggelb, unten grau, Holz- und Pflanzenreste (schwarz)	0,00	0,01	n.b.	n.b.	4,70	n.b.	3,37	0,40
18-20	65	54	6,1	wenig ockrig, dkl braungrau, große Pflanzenreste	0,01	0,19	n.b.	n.b.	3,70	n.b.	2,70	0,33
20-22	65	27	6,2	wie oben, kleinere Pflanzenreste	0,00	0,24	n.b.	n.b.	3,00	n.b.	-	0,35
22-24	65	n.b.	n.b.	sandig, Sand riecht nach H ₂ S, darunter dkl. grau-brauner Sand	0,00	0,21	n.b.	n.b.	2,70	n.b.	-	0,34

B-3 Sedimente RL 111 Kern A (7 m, NB, Fortsetzung)

Tiefe	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$	C_{ges}	C_{anorg}	C_{org}	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	N_{ges}	C:N
cm	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	‰	Gew.-%	
0-2	n.n	7,7	n.b.	n.b.	5,1	n.b.	n.b.	5,20	0,09	5,11	-25,6	0,30	17,4
2-4	n.n	n.b.	n.b.	n.b.	4,7	n.b.	4,6	4,67	0,10	4,57	-26,7	0,22	21,7
4-6	n.n	10,4	n.b.	n.b.	5,5	n.b.	n.b.	5,51	0,07	5,44	-26,7	0,19	28,3
6-8	n.n	11,1	n.b.	n.b.	5,7	n.b.	n.b.	4,52	0,13	4,39	-25,4	0,16	29,2
8-10	n.n	9,7	n.b.	n.b.	5,7	n.b.	5,69	5,43	0,08	5,35	-26,9	0,17	31,0
10-12	n.n	n.b.	n.b.	n.b.	5,0	n.b.	6,44	5,29	0,11	5,18	-26,1	0,16	33,1
12-14	n.n	n.b.	n.b.	n.b.	5,3	n.b.	n.b.	6,02	0,07	5,95	-26,2	0,16	37,6
14-16	n.n	2,4	n.b.	n.b.	5,3	n.b.	7,14	6,49	0,09	6,40	-26,0	n.b.	n.b.
16-18	-30	-10,8	n.b.	n.b.	3,7	n.b.	6,51	5,96	0,08	5,88	-25,9	0,10	59,6
18-20	-31,1	-21,9	n.b.	n.b.	3,7	n.b.	4,84	8,00	0,08	7,92	-25,6	0,17	50,0
20-22	-27,3	-5,7	n.b.	n.b.	6,2	n.b.	n.b.	9,11	0,14	8,97	-25,4	0,11	82,8
22-24	-25,6	-10,67	n.b.	n.b.	5,7	n.b.	n.b.	5,51	0,09	5,42	-25,9	0,10	58,0

B-4 Sedimente RL 111 Kern B (10 m, MB)

Tiefe	WG	Eh	pH	makroskopische Beschreibung	nasschemisch				sed. Sulfat	nass-chemisch S _{org}	S _{ges}	coulo-metrisch S _{ges}
					AVS	CRS	S°	Pyrit-S				
cm	%	mV			mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	Gew.-%	
0-2	88,3	31	4,1	Am Top mittelbraun, darunter dunkelbraun, tonig-siltig	0,08	2,19	n.b.	n.b.	5,65		10,40	1,01
2-4	83	106	4,6	braun mit vielen schwarzen Schlieren, H ₂ S-Geruch	0,95	3,57	n.b.	n.b.	5,03		13,89	1,39
4-6	80	-46	5,8	braun mit vielen schwarzen Schlieren, H ₂ S-Geruch	1,82	6,20	n.b.	n.b.	4,56	1,22	13,64	1,37
6-8	75,1	9	6,1	weniger schwarz	0,02	1,00	n.b.	n.b.	4,59	0,97	7,34	0,66
8-10	67,5	64	6,3	dunkeloliv, wenig schwarz	0,05	1,62	n.b.	n.b.	1,99	0,80	4,67	0,53
10-12	54,4	29	6,4	dunkeloliv, wenig schwarz	0,03	0,60	n.b.	n.b.	1,23	0,71	3,50	0,37
12-14	60	94	6,4	dunkeloliv, wenig schwarz	0,10	0,48	n.b.	n.b.	0,70	0,40	2,21	0,24
14-16	55	68	6,4	dunkeloliv, wenig schwarz, sandige Anteile	0,02	0,20	n.b.	n.b.	0,38	0,21	1,14	0,15
16-20	55	n.b.	n.b.	dunkeloliv, wenig schwarz	0,11	0,76	n.b.	n.b.	0,81	0,81	2,74	0,32
20-22	65	133	n.b.	etwas heller werdend	0,01	0,07	n.b.	n.b.	0,66	1,05	3,15	0,36
22-24	65	130	6,5	oliv, kaum schwarze Schlieren	0,01	0,12	n.b.	n.b.	1,43	1,01	3,41	0,36
24-26	65	116	n.b.	oliv, keine schwarzen Schlieren	0,01	0,05	n.b.	n.b.	1,51	1,00	3,44	0,38

B-4 Sedimente RL 111 Kern B (10 m, MB, Fortsetzung)

Tiefe	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$	ge-	berechnet	C_{ges}	C_{anorg}	C_{org}	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	N_{ges}	C:N
							messen	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$						
cm	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	‰	Gew.-%	
0-2	-30,2	-22,2	n.b.	n.b.	5,8	n.b.	-2,3	-1,8	7,88	0,09	7,79	-27,3	0,52	15,1
2-4	-39,2	-31,0	n.b.	n.b.	6,7	n.b.	-12,7	-8,2	8,26	0,05	8,21	-27,5	0,39	21,2
4-6	-42,9	-38,0	n.b.	n.b.	6,1	-1,2	-19,2	-21,1	7,77	0,12	7,65	-26,3	0,29	27,1
6-8	-40,1	-12,5	n.b.	n.b.	3,8	7,6	2,7	1,6	6,88	0,12	6,76	-26,2	0,26	27,0
8-10	-40,5	-25,0	n.b.	n.b.	5,4	0,7	-5,6	-6,3	5,08	0,07	5,01	-25,7	0,20	26,1
10-12	-40,4	-28,6	n.b.	n.b.	6,2	-1,3	-3,8	-3,4	4,39	0,08	4,31	-26,7	0,14	32,1
12-14	-40,9	-38,3	n.b.	n.b.	5,1	-8,6	n.b.	-10,0	2,99	0,05	2,94	-26,2	0,07	40,8
14-16	-40,7	-32,8	n.b.	n.b.	6,0	1,8	n.b.	-2,9	2,52	0,07	2,45	-26,0	0,03	100,0
16-20	-40,3	-37,1	n.b.	n.b.	7,0	-8,8	-10,5	-12,7	3,24	0,08	3,16	-25,5	0,10	34,1
20-22	-46,6	-20,9	n.b.	n.b.	6,9	8,0	5,2	5,6	4,40	0,08	4,32	n.b.	0,11	40,0
22-24	-42,2	-19,0	n.b.	n.b.	7,4	7,1	4,7	5,4	4,33	0,07	4,26	-25,5	0,12	36,1
24-26	-42,5	-17,6	n.b.	n.b.	8,5	8,5	4,7	6,9	4,46	0,12	4,34	-25,7	0,13	35,7

B-5 Sedimente RL 111 Kern C (10m, MB)

Tiefe	WG	Eh	pH	makroskopische Beschreibung	nasschemisch					berechnet S _{org}	nass- chemisch S _{ges}
					AVS	CRS	S°	Pyrit-S	sed. Sulfat		
<i>cm</i>	<i>%</i>	<i>mV</i>			<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>
0-1	90	315	4,7	dunkeloliv, schwarze Schlieren, tonig-siltig, H ₂ S-Geruch	0,03	n.b.	0,04	0,16	4,01	n.b.	n.b.
1-2	88	165	5,2	dunkeloliv, schwarze Schlieren, tonig-siltig, H ₂ S-Geruch	0,35	n.b.	0,20	0,84	3,97	0,24	5,60
2-3	80	100	5,7	dunkeloliv, schwarze Schlieren, tonig-siltig, H ₂ S-Geruch	0,58	n.b.	1,42	1,33	3,62	0,75	7,70
3-4	75	52	6	dunkeloliv, schwarze Schlieren, tonig-siltig, H ₂ S-Geruch	0,24	n.b.	0,92	1,04	3,17	0,23	5,60
4-5	70	165	6,1	fester werdend, grau-braune Lagen	0,01	n.b.	0,12	0,18	3,51	0,18	4,00
5-6	86	124	6,2	wieder flüssiger, grau-braun	0,00	n.b.	0,08	0,49	9,92	n.b.	n.b.
6-7	75	161	6,2	fester werdend, grau-braune Lagen	0,06	n.b.	0,13	0,43	3,06	-0,18	3,50
7-8	64	150		grau-braune Lagen	0,13	n.b.	0,18	0,40	1,92	0,27	2,90
8-9	50	155	6,3	grau-braune Lagen	0,19	n.b.	0,19	0,39	1,18	0,05	2,00
9-10	45	n.b.	n.b.	grau-braune Lagen, kleine Kohlepartikel	0,19	n.b.	0,09	0,21	1,14	0,07	1,70
10-13	31	n.b.	n.b.	tonig, mit schwarzen Kohlestückchen, H ₂ S-Geruch	0,07	n.b.	0,06	0,80	0,43	0,04	1,40
13-14	40	n.b.	n.b.	sandig, sehr fest, z.T tonige Partien, mit schwarzen Schlieren	0,00	n.b.	0,04	0,10	0,47	0,09	0,70
14-16	85	55	6,5	hoher WG, hellbraun-grau	0	n.b.	0,02	0,08	22,47	0,01	22,58
17-18	70	n.b.	n.b.	hoher WG, hellbraun-grau	0	n.b.	0,05	0,11	14,98	0,01	15,15
19-21	70	100	6,4	hoher WG, hellbraun-grau	0,00	n.b.	0,04	0,13	13,10	0,00	13,27
21-23	65	n.b.	n.b.	Abraum, Sand mit Kohlestücken	0	n.b.	0,1	0,44	2,44	-0,01	2,97

B-5 Sedimente RL 111 Kern C (10m, MB, Fortsetzung)

Tiefe	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{org}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$	C_{ges}	C_{org}	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	N_{ges}	C:N
cm	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰					
0-1	-7	n.b.	-6,7	-4,7	5,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1-2	-25,3	n.b.	-24	-20	6	n.b.	1,04	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2-3	-34,6	n.b.	-38	-28,5	5,4	n.b.	-9,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3-4	-42,2	n.b.	-37,2	-31,5	n.b.	n.b.	-20,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4-5	-32	n.b.	-17,5	-14,7	n.b.	n.b.	8,07	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5-6	n.b.	n.b.	3,8	-7,6	n.b.	n.b.	6,66	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
6-7	-38,3	n.b.	-27,8	-16,4	5,5	n.b.	4,13	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7-8	-39,9	n.b.	-34,2	-16	5,1	n.b.	2,28	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
8-9	-36,9	n.b.	-32,2	-16,4	5,8	n.b.	0,12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
9-10	-36,8	n.b.	-34,8	-17,8	4,1	n.b.	-4,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
10-13	-40	n.b.	-36,4	-15,8	5,8	n.b.	0,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
13-14	-25,9	n.b.	-26	-12,2	6	n.b.	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14-16	n.b.	n.b.	11,3	11,7	4,7	n.b.	5,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
17-18	n.b.	n.b.	n.b.	12,6	5,1	n.b.	6,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
19-21	n.b.	n.b.	12,5	8,9	4,9	n.b.	6,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
21-23	n.b.	n.b.	-1,1	-5,9	4,7	n.b.	8,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

B-6 Sedimente RL 0622/3									
Tiefe	WG	Eh	pH	makroskopische Beschreibung	nasschemisch				sed. Sulfat
					AVS	CRS	S°	Pyrit-S	
<i>cm</i>	<i>%</i>	<i>mV</i>			<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>
0-2	97	75,5	6,4	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, H ₂ S-Geruch	75,98	29,94	n.b.	n.b.	7,31
2-4	97	5,5	6,3	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, einige Pflanzenreste, H ₂ S-Geruch	112,27	50,21	n.b.	n.b.	n.b.
4-6	97	-2,5	6,3	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, einige Pflanzenreste, H ₂ S-Geruch	135,94	54,80	n.b.	n.b.	4,75
6-8	95	-42,5	6,3	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, einige Pflanzenreste (Birkenblätter)	104,44	49,25	n.b.	n.b.	3,60
8-10	96	27,5	6,2	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, einige Pflanzenreste (Birkenblätter)	106,54	50,30	n.b.	n.b.	2,75
10-12	96	27	6	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, weniger Pflanzenreste (Birkenblätter)	101,69	62,19	n.b.	n.b.	0,89
12-14	94	-4	6	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, weniger Pflanzenreste (Birkenblätter)	90,44	114,47	n.b.	n.b.	1,79
14-16	93	6,5	5,8	schwarz, feinkörnig, sehr flüssig, weniger Pflanzenreste (Birkenblätter)	70,16	81,47	n.b.	n.b.	2,46
16-18	88	6	5,4	schwarz, tonig-schluffig, fester werdend, zunehmend mehr Pflanzenreste	49,86	70,72	n.b.	n.b.	1,15
18-19	88	n.b.	n.b.	schwarz, tonig-schluffig, fester werdend mit sandigen Einschaltungen	53,52	85,00	n.b.	n.b.	1,26

B-6 Sedimente RL 0622/3 (Fortsetzung)

nasschemisch			coulometrisch							gemessen	berechnet							
	Tiefe	S _{org}		S _{ges}	S _{ges}	δ ³⁴ S _{AVS}	δ ³⁴ S _{CRS}	δ ³⁴ S _{S°}	δ ³⁴ S _{Pyrit-S}			δ ³⁴ S _{Sulfat}	δ ³⁴ S _{org}	δ ³⁴ S _{ges}	δ ³⁴ S _{ges}	C _{ges}	C _{anorg}	C _{org}
cm	mg/g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0-2	n.b.	119,50	12,00	-20,9	-21,3	n.b.	n.b.	27,7	n.b.	-17,6	-15,8	n.b.	n.b.	n.b.	-34,2	n.b.	n.b.	
2-4	18,56	207,10	20,00	-16,7	-19,7	n.b.	n.b.	n.b.	1,1	-15,9	-13,4	8,7	0,3	8,4	-33,8	1,3	6,9	
4-6	11,46	180,60	18,00	-23,3	-23,2	n.b.	n.b.	29,3	-1,5	-19,7	-6,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
6-8	9,59	172,60	16,72	-27,8	-28,0	n.b.	n.b.	30,4	-2,8	-25,4	-23,8	8,6	0,3	8,3	-32,1	1,0	8,9	
8-10	11,54	165,60	16,96	-27,1	-27,3	n.b.	n.b.	29,4	3,1	-23,7	-23,8	8,6	0,5	8,2	-32,1	0,9	10,1	
10-12	9,16	170,40	17,56	-25,4	-25,7	n.b.	n.b.	29,8	-0,3	-21,8	-22,2	9,1	0,2	8,9	-30,4	0,9	9,8	
12-14	14,41	221,50	21,46	-17,6	-22,7	n.b.	n.b.	29,4	n.b.	-20,3	-19,6	9,6	0,4	9,2	-31,3	n.b.	n.b.	
14-16	6,07	165,90	17,51	-20,7	-23,1	n.b.	n.b.	n.b.	-2,5	-21,5	-20,2	9,0	0,4	8,5	-30,0	0,7	12,3	
16-18	2,41	133,00	13,43	-21,2	-23,4	n.b.	n.b.	28,3	n.b.	-20,5	-20,2	7,0	0,5	6,4	-28,5	0,8	9,3	
18-19	1,61	158,20	14,43	-18,9	-22,3	n.b.	n.b.	n.b.	5,8	-23,3	-18,3	10,8	0,3	10,5	-27,6	0,6	17,3	

B-7 Niederschlagsproben Station Doberlug-Kirchhain

wöchentliche Probenahme			
Probe	Befüllungs- zeitraum	δD	$\delta^{18}O$
		‰	‰
DO1	10.03.-17.3.98	-24,0	-4,1
DO2	17.03.-24.3.98	-16,5	-3,5
DO3	24.03.-31.03.98	-22,6	-3,8
DO4	31.03.-07.04.98	-59,1	-8,4
DO5	07.04.-14.04.98	-106,3	-13,6
DO7	21.04.-28.04.98	-87,6	-11,2
DO10	19.05.-26.05.98	-23,6	-4,3
DO11	26.05.-03.06.98	-52,6	-6
DO13	09.06.-17.06.98	-47,0	-7,4
DO14	17.06.-23.06.98	-22,3	-4,3
DO15	23.06.-30.06.98	-21,2	-3,4
DO16	07.07.-14.07.98	-44,2	-6,8
DO17	21.07.-28.07.98	-20,1	-3,3
DO18	28.07.-04.08.98	-37,5	-6,2
DO21	18.08.-25.08.98	-54,2	-8
DO22	25.08.-01.09.98	-65,3	-9,9
DO24	08.09.-15.09.98	-94,4	-12,5
DO25	15.09.-22.09.98	-70,3	-8,8
DO27	6.10.-13.10.98	-59,3	-8,4

Mischproben				
Probe	Befüllungs- zeitraum	Sulfat- konzentration	$\delta^{34}S_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{18}O_{\text{Sulfat}}$
		mg/l	‰	‰
n1	10.-31.03.98	2,8	n.b.	n.b.
n2	01.-21.04.98	5,7	4,1	18,2
n3	21.04.-09.06.98	4,9	5,9	10,4
n4	09.06.-30.06.98	2,4	3,5	13,7
n5	30.06.-28.07.98	3,1	n.b.	n.b.
n6	28.07.-11.08.98	4,1	5,3	11,3
n7	11.08.-01.09.98	2,0	4,2	13,6
n8	01.09.-29.09.98	1,7	5,9	13,7
n9	30.09.-18.10.98	3,5	5,2	16,4

B-8 Sedimente aus GW-Meßstellen am RL														
beprobte Tiefe unter GOK	Lage der GW- Meßstelle	WG	makroskopische Beschreibung	nasschemisch										
				AVS	CRS	S°	Pyrit-S	sed. Sulfat	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	
cm		%		mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	‰	‰	‰	‰	‰	
P1	150-160	Tertiär	12	sandig-kiesig, geringer W- Gehalt, dunkelbraun	-	0,01	n.b.	n.b.	0,06	-	6,3	n.b.	n.b.	2,7
	300-330	Tertiär	5	tonig-sandig, schwarzbraun, geringere Wassergehalt als oben	-	n.b.	< 0,01	0,55	0,05	-	n.b.	7,6	7,6	1,5
P2	500-510	Tagebau- kippe	5	tonig-sandig, dunkelbraun (wie P1)	-	n.b.	< 0,01	2,33	n.b.	-	n.b.	7,1	4,0	n.b.
P4	200	Kippen- böschung	22	dunkler Feinsand mit Tonanteil, dunkelgrau-braun	-	n.b.	0,06	1,02	n.b.	-	n.b.	9,1	2,9	n.b.
	450-480	Kippen- böschung	23	Sand, schwarz, nicht wasser- gesättigt, geringe Anteile von hellgrauem Ton	-	n.b.	n.b.	4,54	0,6	-	n.b.	n.b.	3,7	7,6
P5	450-470	Tagebau- kippe	25	sandig, mittelbraun-grau, wassergesättigt	-	n.b.	n.b.	n.b.	0,23	-	n.b.	n.b.	n.b.	7,7

B-9 FV 1 Wassersäule												
Versuchsdauer	Sediment	Strohzugabe	Substrat	auto-klaviert	O ₂	pH	Eh	Sulfat	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{Sulfat}	UFZ	
											TIC	δ ¹³ C _{TIC}
Wochen		+ / -		+ / -	mg/l		mV	mg/l	‰	‰	mg/l	‰
0,7 (5 Tage)	-	+	-	-	0	2,8	550	1300	4,0	n.b.	4	-29,0
0,7 (5 Tage)	-	+	-	+	0,1	2,8	7,4	1350	3,8	n.b.	0	-20,2
4	dunkel	+	-	-	0	4,7	40	1290	5,2	n.b.	39	-28,5
4	dunkel	+	-	+	3,3	3,3	496	1450	3,8	n.b.	1	-27,2
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	-	0,2	5,5	-43	1160	6,9	n.b.	168	-22,8
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	+	0,5	4,8	250	1650	3,9	n.b.	20	-26,9
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	-	0	4,2	-86	1300	3,9	n.b.	80	-7,4
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	+	2,6	3,3	400	1300	3,8	n.b.	7	-24,4
4	dunkel	+	Bernsteinsäure / Succinat	-	0,3	3,1	510	1360	3,3	n.b.	30	-27,4
4	dunkel	+	Bernsteinsäure / Succinat	+	2	3,1	486	1450	4,2	n.b.	6	-16,4
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	-	0,1	5,8	-114	360	18,7	n.b.	199	-26,3
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	+	0,8	4,2	415	1570	4,3	n.b.	1	-25,2
4	dunkel	+	Ethanol	-	0	4,6	27	1000	4,6	n.b.	200	-33,2
4	dunkel	+	Ethanol	+	2	3,6	537	1460	4,3	n.b.	2	-22,5
4	dunkel	+	Na-Acetat	-	0,2	5,2	106	1400	6	n.b.	31	-35,9
4	dunkel	+	Na-Acetat	+	1,3	4,8	381	1480	4,3	n.b.	5	-27,7

B-10 FV 1 Sediment

Versuchsdauer Wochen	Sediment	Stroh- zugabe + / -	Substrat	auto- klaviert + / -	makroskopische Beschreibung	nasschemisch					berechnet * S _{ges} mg/g
						AVS mg/g	S° mg/g	CRS mg/g	sed. Sulfat mg/g	S _{ges} mg/g	
0,7 (5 Tage)	-	+	-	-	Stroh hellbraun, unverändert	-	-	-	-	-	-
0,7 (5 Tage)	-	+	-	+	Stroh mittelbraun, unverändert	-	-	-	-	-	-
4	dunkel	+	-	-	Stroh hellbraun, unverändert	0,5	n.b.	1,4	3,9	6,4	5,7
4	dunkel	+	-	+	Stroh hellbraun, unverändert	0,0	n.b.	1,1	3,9	5,4	5,1
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	-	Stroh fast schwarz, Wasser schwarz	5,3	n.b.	2,3	0,4	8,8	8,1
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	+	Stroh dunkelbraun, Wasser dunkelbraun	0,0	n.b.	1,3	2,0	3,6	3,3
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	-	Stroh hellbraun, unverändert, Wasser unverändert	1,0	n.b.	2,1	2,8	5,7	5,9
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	+	Stroh dunkelbraun, fast unverändert, Wasser unverändert	0,0	n.b.	1,9	3,6	5,7	5,5
4	dunkel	+	Bernsteinsäure	-	Stroh dunkelbraun, Wasser unverändert	0,3	n.b.	1,9	3,3	5,6	5,4
4	dunkel	+	Bernsteinsäure	+	Stroh abgesunken, dunkelbraun, Wasser unverändert	0,0	n.b.	2,1	3,5	5,2	5,6
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	-	Stroh pechschwarz, Wasser fast schwarz	5,1	n.b.	5,7	1,4	10,3	12,2
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	+	Stroh dunkelbraun, Wasser unverändert	0,0	n.b.	1,3	2,1	3,7	3,5
4	dunkel	+	Ethanol	-	Stroh hellbraun, fast unverändert, Wasser schwarz	1,1	n.b.	3,7	1,4	6,2	6,2
4	dunkel	+	Ethanol	+	Stroh dunkelbraun, Wasser unverändert	0,0	n.b.	1,5	2,7	4,0	4,2
4	dunkel	+	Na-Acetat	-	Stroh mittelbraun, Wasser schwarz	2,91	n.b.	2,11	0,6	5,28	5,6
4	dunkel	+	Na-Acetat	+	Stroh dunkelbraun, Wasser unverändert	2,3	n.b.	1,24	2,4	3,64	5,9

B-10 FV 1 Sediment (Fortsetzung)

Versuchs- dauer <i>Wochen</i>	Sediment	Stroh- zugabe + / -	Substrat	auto- klaviert + / -	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	berechnet $\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat}}$	gemessen $\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$	berechnet* $\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$
					‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
0,7 (5 Tage)	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,7 (5 Tage)	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
4	dunkel	+	-	-	-26,9	n.b.	-27,1	4,2	4,9	-8,1	-5,2
4	dunkel	+	-	+	-38,6	n.b.	-35,3	2,1	3,3	-9,0	-6,1
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	-	-7,3	n.b.	-11,5	9,9	11,0	-5,1	-7
4	dunkel	+	Na-Pyruvat	+	-35,7	n.b.	-35,0	2,1	3,6	-7,5	-11,8
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	-	-35,6	n.b.	-32,2	4,1	4,0	-12,2	-15,8
4	dunkel	+	Glucose-D-Monohydrat	+	-31,9	n.b.	-35,0	2,6	3,7	n.b.	-9,8
4	dunkel	+	Bernstein-säure	-	-37,7	n.b.	-33,8	2,2	3,3	-11,6	-11,8
4	dunkel	+	Bernstein-säure	+	-23,6	n.b.	-33,8	2,8	3,6	-10,4	-11,6
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	-	-3,4	n.b.	-7,4	3,7	18,7	-1,8	-5,3
4	dunkel	+	Na-DL-Lactat	+	-38,6	n.b.	-36,0	0,5	4,3	-11,4	-13,1
4	dunkel	+	Ethanol	-	-9,3	n.b.	-11,3	4,8	4,6	-3,9	-7,4
4	dunkel	+	Ethanol	+	-38,8	n.b.	-36,2	2,4	4,1	-9,4	-12
4	dunkel	+	Na-Acetat	-	-8,6	n.b.	-13,26	4,3	5,8	-6,4	-9,6
4	dunkel	+	Na-Acetat	+	-38,4	n.b.	-35,54	1,5	4,3	-7,9	-11,9

 *ohne S_{org}

B-11 FV 2 Wassersäule												UFZ
Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	auto-klaviert	O ₂	pH	Eh	Sulfat	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{Sulfat}	TIC	δ ¹³ C _{TIC}
Wochen		+ / -		+ / -	mg/l		mV	mg/l	‰	‰	mg/l	‰
4	dunkel	+	Molke	-	0,4	6,3	76	< 1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Molke	+	0,6	4,2	342	1420	4,1	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Melasse	-	0,2	6,3	26	61	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Melasse	+	0,5	4,2	320	1380	4,5	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Carbokalk	-	0,3	6,6	-84	360	48,8	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Carbokalk	+	0,4	7,0	137	1740	4,2	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Granulat	-	0,3	7,0	46	< 1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	dunkel	+	Granulat	+	0,7	10,8	222	1640	6,0	n.b.	n.b.	n.b.

B-12 FV 2 - Sediment

Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	auto- klaviert	makroskopische Beschreibung	nasschemisch					berechnet *
						AVS	S°	CRS	sed. Sulfat	S _{ges}	
<i>Wochen</i>		+ / -		+ / -		<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>
4	dunkel	+	Molke	-	Stroh pechschwarz, Sediment schwarz, Wasser schwarz	3,96	n.b.	7,72	0,57	n.b.	12,25
4	dunkel	+	Molke	+	Stroh abgesunken, Sed. hellbraun, Wasser unverändert	0,03	n.b.	0,06	4,47	n.b.	4,56
4	dunkel	+	Melasse	-	Sediment oben schwarz, unten dkl.braun, Stroh schwarz, Wasser dunkelgrün	2,30	n.b.	10,71	0,08	n.b.	13,09
4	dunkel	+	Melasse	+	Stroh abgesunken, schwarz, Sed. hellbraun, Wasser unverändert	0,03	n.b.	0,78	2,75	n.b.	3,56
4	dunkel	+	Carbokalk	-	Sed. oben schwarz, unten grau, Stroh schwarz, Wasser dunkelgrün	8,74	n.b.	2,62	0,02	n.b.	11,38
4	dunkel	+	Carbokalk	+	Stroh abgesunken, schwarz, Sed. hellbraun, Wasser unverändert	0,10	n.b.	0,06	2,51	n.b.	2,67
4	dunkel	+	Granulat	-	Stroh schwarz, Sediment schwarz, am Boden dkl.grau, Wasser dunkelgrün	7,55	n.b.	6,24	0,30	n.b.	14,09
4	dunkel	+	Granulat	+	Sed. braun, Stroh hellbraun, Wasser unverändert	0,23	n.b.	0,61	2,34	n.b.	3,18

 *ohne S_{org}

B-12 FV 2 – Sediment (Fortsetzung)

Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	auto-klaviert	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat}}$	berechnet
4	dunkel	+	Molke	-	-0,6	n.b.	-0,8	4,6	n.b.	
4	dunkel	+	Molke	+	-31,1	n.b.	-34,3	3	3,8	
4	dunkel	+	Melasse	-	-0,6	n.b.	0,0	n.b.	n.b.	
4	dunkel	+	Melasse	+	-7,7	n.b.	-30,5	16,9	6,0	
4	dunkel	+	Carbokalk	-	-10,7	n.b.	-10,1	7,3	48,6	
4	dunkel	+	Carbokalk	+	-38,8	n.b.	-32,1	9,2	4,8	
4	dunkel	+	Granulat	-	n.b.	n.b.	2,2	3,8	n.b.	
4	dunkel	+	Granulat	+	n.b.	n.b.	-28,6	6,5	5,6	

B-13 FV 3 Wassersäule											
											UFZ
Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	O ₂	pH	Eh	Sulfat	δ ³⁴ S	δ ¹⁸ O _{SO4}	TIC	δ ¹³ C _{TIC}
Wochen		+ / -		mg/l		mV	mg/l	‰	‰	mg/l	‰
0,7 (5 Tage)	hell	-	-	0	2,9	544	1220	3,8	1,1	0,1	-24,3
0,7 (5 Tage)	dunkel	-	-	0	2,5	561	1300	4,1	0,0	0,3	-23,2
8	hell	+	-	0	4,4	112	1530	4,7	-0,4	8,7	-29,2
8	dunkel	+	-	0	4,8	87	1570	5,1	-0,1	8,0	-28,6
8	hell	-	-	0	2,4	777	1500	4,0	1,4	71,8	-18,9
8	dunkel	-	-	0	2,7	700	1470	4,2	3,3	72,0	-27,0
8	hell	+	Carbokalk	0	6,5	-121	1600	8,3	2,9	435,0	-18,9
8	dunkel	+	Carbokalk	0	6,6	-87	1460	8,6	3,6	386,0	-20,2
8	hell	-	Carbokalk	0	6,3	231	2020	4,6	-0,6	224,0	n.b.
8	dunkel	-	Carbokalk	0	6,5	209	1930	4,5	n.b.	183,0	-12,1
8	hell	+	Ethanol	0	5,9	23	213	19,6	6,1	282,0	n.b.
8	dunkel	+	Ethanol	0	5,8	60	< 2	n.b.	n.b.	206,0	-30,6
8	hell	-	Ethanol	0	3,0	607	2070	4,8	n.b.	24,5	-34,5
8	dunkel	-	Ethanol	0	6,0	150	107	n.b.	n.b.	227,0	-26,4

B-14 FV 3 Sediment											
						nasschemisch					coulo- metrisch
Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	makroskopische Beschreibung		AVS	S°	Pyrit-S	sed. Sulfat	S _{ges}	S _{ges}
Wochen		+ / -				mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	%
0,7 (5 Tage)	hell	-	-			0,00	0,06	0,01	16,63	17,60	1,81
0,7 (5 Tage)	dunkel	-	-			0,00	0,04	0,12	10,19	11,48	n.b.
8	hell	+	-			0,00	0,07	0,05	13,92	14,15	1,67
8	dunkel	+	-			0,00	0,05	0,14	8,98	n.b.	n.b.
8	hell	-	-			0,00	0,05	0,05	14,06	15,40	1,60
8	dunkel	-	-			0,00	0,05	0,10	9,51	11,86	1,08
8	hell	+	Carbokalk	Wasser und Stroh schwarz; Sediment beige-braun mit schwarzer Oberfläche vor dem Stroh, darüber deutlicher Pyrit-Spiegel		1,09	0,61	0,23	11,76	13,16	1,6
8	dunkel	+	Carbokalk	Wasser grün mit schwarzen Partikeln; Stroh schwarz; Sediment grau - oliv mit schwarzen Punkten		0,88	0,33	0,30	7,53	11,15	1,2
8	hell	-	Carbokalk	Wasser klar, gelb; Sediment: hellgraue, flockige Lage, im Sediment darunterschwarze Linsen (fast schon lagig)		0,08	0,28	0,10	9,74	9,00	0,7
8	dunkel	-	Carbokalk	Wasser gelb-bernsteinfarben, oben auf d. Sediment helle, flockige Lage, darunter dünne schwarze Lage, darunter ockriges		0,04	0,22	0,15	6,15	5,40	0,6
8	hell	+	Ethanol	Wasser grün, Sediment oben schwarz ca. 1cm, darunter hellbraun; Stroh schwarz		6,82	3,51	5,14	6,36	20,20	n.b.
8	dunkel	+	Ethanol	silberner Pyrit-Spiegel an der Flaschenwand, Wasser grün, Stroh schwarz; Sediment dunkel grau-grün bis schwarz		10,39	7,72	3,31	0,20	22,50	0,2
8	hell	-	Ethanol	Sediment schwarz, Wasser klar, grün		0,99	2,35	0,61	6,22	9,60	0,9
8	dunkel	-	Ethanol	Wasser klar, gelb-grün, kein H ₂ S; Sediment schwarz mit oliven		8,96	6,53	2,61	0,10	18,90	n.b.

B-14 FV 3 Sediment (Fortsetzung)										
				berechnet	ge- messen	berech- net*				
Versuchs- dauer	Sediment	Stroh- zugabe	Substrat	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^{\circ}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Restsulfat}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ges}}$
Wochen		+ / -		‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
0,7 (5 Tage)	hell	-	-	-	11,8	9,7	4,3	4,1	4,9	4
0,7 (5 Tage)	dunkel	-	-	-	-18,0	-10,3	n.b.	3,8	n.b.	n.b.
8	hell	+	-	-	7,6	8,8	5,6	5,2	5,4	4,7
8	dunkel	+	-	-	-9,7	-5,9	4,3	4,7	n.b.	n.b.
8	hell	-	-	-	12,2	11,2	4,8	4,5	5,9	4,3
8	dunkel	-	-	-	-3,8	-5,7	4,5	4,3	5,3	3,9
8	hell	+	Carbokalk	-8,6	-5,8	5,8	6,3	7,3	6,1	4,3
8	dunkel	+	Carbokalk	-18,6	-16,6	-10,7	6,5	7,7	5,2	3,4
8	hell	-	Carbokalk	-15,2	-10,6	-6,3	6,6	5,4	6,9	8,2
8	dunkel	-	Carbokalk	-24,0	-23,8	-15,9	5,8	4,9	5,6	4,6
8	hell	+	Ethanol	3,3	1,9	3,7	6,1	20,1	4,2	4,8
8	dunkel	+	Ethanol	4,7	2,4	4,1	6,2	n.b.	4,7	3,9
8	hell	-	Ethanol	-5,4	-5,9	-0,1	8,0	5,9	4,8	4,2
8	dunkel	-	Ethanol	4,3	3,2	6,0	5,6	n.b.	4,4	2,3

*ohne S_{org}

B-15 Berechnung der SRR								
Versuch	Sediment/ Stroh	Gesamt-Sulfat-S pro Flasche	Sulfat- Ausgangs- menge*	Restsulfat	reduzierte Sulfatmenge	Versuchs- laufzeit	SRR ¹	
		mg	mg	%	mmol	Tage	nmol/cm ³ /d	
FV 1	Na-Pyruvat	dunkel / +	2440	3915	62	15,4	30	2049
	Glucose	dunkel / +	3436	3684	93	2,6	30	344
	Succinat	dunkel / +	3701	3962	93	2,7	30	363
	Laktat	dunkel / +	1140	3766	30	27,4	30	3647
	Ethanol	dunkel / +	2422	3740	65	13,7	30	1831
	Acetat	dunkel / +	2970	3665	81	7,2	30	965
FV 2	Melasse	dunkel / +	26	3585	1	37,1	90	1648
	Carbokalk	dunkel / +	719	4233	17	36,6	90	1627
	Molke	dunkel / +	172	4181	4	41,8	90	1856
	Granulat	dunkel / +	92	3982	2	40,5	90	1801
FV 3	Carbokalk	hell / +	6728		91	7,6	60	508
	Carbokalk	dunkel / +	5179		92	5,0	60	332
	Carbokalk	hell / -	6962	<u>7429</u> mg	94	5,2	60	345
	Carbokalk	dunkel / -	5705	helles Sed.	101		60	
	Ethanol	hell / +	2334	<u>5657</u> mg	31	53,4	60	3559
	Ethanol	dunkel / +	62	dunkles Sed. ²	1	58,3	60	3885
	Ethanol	hell / -	6306		85	12,0	60	801
Ethanol	dunkel / -	244		4	56,4	60	3759	

* ermittelt über die Gesamtsulfatgehalte der jeweiligen autoklavierten Versuchsflasche

¹ berechnet für 250 cm³ Sediment

² ermittelt über die Gesamtsulfatgehalte der 5-tägigen Standardversuche

B-16 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werte der in den FV 1-3 eingesetzten Substrate und der Braunkohle										$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Wert der Braunkohle / RL 111	
	Acetat	Pyruvat	Succinat	Glucose	Laktat	Ethanol	Carbo- kalk	Carbo- kalk + HCl	Stroh		Braun- kohle
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰		‰
	-30,0	-22,4	-22,0	-12,1	-27,8	-26,3	-12,6	-28,6	-29,1		-24,38
	-29,9	-21,9	-22,1	-13,1	-29,3	-27,0	-12,7	-29,9	-26,3		-24,97
	-30,9	-23,1	-23,6	-13,0	-29,7	-26,1			-26,4		-24,27
	-30,8	-22,9	-23,5	-12,7		-26,9			-26,4		
	-30,2	-21,9	-22,5	-11,3							
MW	-30,4	-22,4	-22,8	-12,4	-28,9	-26,6	-12,6	-29,2	-27,1		-24,5
s	0,4	0,6	0,8	0,7	1,0	0,4	0,1	0,9	1,4		0,4

Birkenblatt RL 0622/3
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$
-30,5
-30,9

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 1 - Kontrollsäule

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	
2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	
3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
4	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	
6	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
8	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
9	2,5	2,5	2,8	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	

		Eh-Werte UFZ											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	857	857	858	859	858	859	856	803	802	802	801	802	
2	840	840	840	840	838	838	838	833	833	833	833	833	
3	865	868	868	867	869	869	861	837	835	837	837	837	
4	858	864	865	866	867	865	862	838	838	835	837	835	
5	822	829	833	840	836	840	841	833	829	831	828	829	
6	823	837	839	838	837	838	838	826	819	816	816	817	
7	832	859	863	863	864	864	784	739	740	740	738	738	
8	847	865	859	860	864	849	743	714	713	712	712	711	
9	721	729	726	729	735	733	690	680	681	680	680	680	

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 2 - Ethanol 24 mM

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
4	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7	2,8	2,9	3,0	2,9	2,9	2,9	2,9
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	3,2	3,3	3,3	3,2	3,2	3,2
7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	3,0	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
8	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7	3,1	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
9	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	3,1	3,6	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6

		Eh-Werte UFZ											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	879	879	879	879	879	880	881	870	869	869	869	868	
2	837	838	838	837	837	836	835	802	802	802	801	802	
3	834	833	833	832	834	798	705	653	651	651	651	651	
4	807	806	806	806	806	740	673	513	485	486	479	475	
5	780	780	780	780	779	734	658	414	397	383	377	370	
6	768	768	768	768	768	711	637	341	317	304	296	292	
7	770	769	767	765	758	681	506	257	230	210	202	195	
8	763	762	761	760	725	660	351	228	217	211	205	204	
9	739	739	743	711	671	599	-70	-85	-59	-89	-94	-101	

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 3 - Carbokalk 24 mM

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
2	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	3,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
4	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	3,2	3,6	3,6	3,6	3,6	3,7
5	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	3,2	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0
6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	3,2	4,2	4,3	4,3	4,3	4,3
7	2,6	2,6	2,6	2,5	2,6	2,7	2,9	3,3	4,5	4,7	4,7	4,7	4,7
8	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	3,0	3,3	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1
9	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8	3,0	3,2	5,3	5,4	5,4	5,4	5,8

		Eh-Werte UFZ											
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	898	890	887	887	885	885	885	887	871	863	860	862	862
2	846	854	856	856	858	861	863	819	763	759	759	759	759
3	809	856	864	864	865	863	844	838	774	678	671	671	671
4	800	848	854	854	858	860	859	833	765	625	622	622	622
5	840	833	832	832	831	836	825	814	745	570	549	546	546
6	825	835	837	837	843	845	843	822	755	513	502	497	497
7	840	820	815	815	817	810	811	789	658	477	441	436	436
8	806	849	840	841	826	824	815	793	636	415	392	386	386
9	695	695	706	707	694	688	681	667	572	-54	-90	-90	-90

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 4 - Carbokalk 24 mM

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,9	3,2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
4	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,1	3,4	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	3,3	4,6	4,7	4,7	4,7	4,7
6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,9	3,3	4,8	4,9	4,9	1,9	1,9
7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,9	3,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
8	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	3,0	3,7	5,6	5,7	5,7	5,7	5,7
9	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,8	3,0	3,4	5,7	5,7	5,7	5,7	5,8

		Eh-Werte UFZ											
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1		893	889	888	886	886	888	885	860	860	859	859	859
2		859	864	867	867	865	865	852	772	771	770	770	767
3		838	854	864	864	866	859	843	725	643	639	638	636
4		854	862	865	866	869	861	838	712	576	567	565	563
5		833	836	844	846	847	843	823	713	497	488	479	474
6		786	844	849	853	854	847	824	683	463	442	437	430
7		834	824	824	824	825	808	784	632	406	389	379	373
8		754	827	831	839	835	818	795	588	351	332	322	317
9		661	660	668	660	657	637	647	438	0	-66	-66	-87

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 5 - Carbokalk 24 mM

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
2	2,7	2,6	2,6	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,2	3,2	3,2	3,2	
3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,9	3,4	3,5	3,5	3,5	3,5	
4	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,1	3,6	4,2	4,2	4,2	4,2	
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	2,8	3,3	4,6	4,7	4,7	4,7	
6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,9	3,3	4,8	4,8	4,9	4,9	
7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	3,0	3,3	5,2	5,2	5,2	5,2	
8	2,7	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	3,0	3,4	5,6	5,6	5,6	5,6	
9	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	5,7	5,6	5,5	5,5	

		Eh-Werte UFZ											
	Eh-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	903	894	889	888	888	888	888	863	860	860	859	860	
2	865	873	869	869	869	866	847	763	760	759	760	757	
3	846	874	867	879	880	873	846	656	640	639	639	638	
4	832	859	840	868	870	860	835	667	561	556	555	552	
5	832	850	851	849	852	848	819	665	504	479	473	470	
6	791	836	842	844	846	841	818	691	472	219	448	443	
7	832	830	831	830	831	818	795	648	426	398	391	383	
8	759	831	829	834	834	818	794	623	366	356	346	339	
9	753	757	753	746	739	726	701	624	172	442	250	286	

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 6 - Kontrollsäule + Stroh

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	3,2	
2	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,6	2,7	2,8	2,8	2,8	
3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	2,9	2,9	3,0	
4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,6	2,7	2,8	3,0	
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7	4,3	4,9	4,9	4,9	
6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	3,0	4,8	4,9	4,9	4,9	4,9	
7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,8	3,5	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8	
8	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,7	3,3	4,8	4,8	4,9	4,9	4,9	
9	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	2,9	3,3	3,8	4,9	5,0	5,1	5,1	

		Eh-Werte UFZ											
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1		899	892	888	888	888	888	888	864	862	860	859	859
2		859	854	852	853	853	797	694	664	588	503	172	181
3		814	836	840	841	843	716	14	-74	21	75	102	118
4		825	838	840	842	844	708	496	218	156	132	127	118
5		781	818	831	833	836	743	522	373	192	128	107	83
6		920	932	925	913	902	676	396	141	112	89	83	80
7		773	830	839	843	815	627	281	151	126	111	102	96
8		817	824	827	833	779	597	304	142	123	111	97	86
9		753	735	735	727	634	44	-44	-73	-90	-88	-85	-88

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Säule 7 - Ethanol 24 mM + Stroh

		Wassertiefe cm											
Probe- nahme	pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	3,2	
2	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	
3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,9	
4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,4	2,4	2,5	2,5	3,4	
5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	3,1	3,3	3,7	3,9	3,9	
6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	
7	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,0	3,4	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	
8	2,6	2,8	2,7	2,8	2,9	3,0	3,4	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	
9	2,8	2,8	3,0	3,1	3,3	3,5	4,3	4,8	4,8	4,8	4,8	4,9	

		Eh-Werte UFZ											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	
1	888	885	883	881	882	884	884	863	860	860	860	860	
2	548	533	519	510	499	494	483	468	418	390	374	410	
3	492	449	417	385	351	327	295	197	141	97	65	46	
4	466	311	232	209	148	81	-53	-26	12	38	63	11	
5	576	591	592	592	595	585	302	216	192	157	147	135	
6	379	350	336	329	320	312	289	158	149	143	138	133	
7	483	328	284	262	248	230	200	146	134	125	120	116	
8	449	296	260	242	227	208	174	127	113	105	97	92	
9	629	68	3	-24	-42	-61	-85	-97	-100	-102	-104	-102	

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule
Säule 8 - Carbokalk 24 mM + Stroh

Probe- nahme	Wassertiefe cm											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120

pH-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,3	2,8
2	2,8	2,8	2,9	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,1	5,0	6,2
3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,8	3,3	5,9	6,1	6,1
4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,2
5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,4	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
6	5,1	5,1	5,2	5,2	5,2	5,4	5,7	5,9	6,0	6,0	6,0	6,0
7	5,5	5,5	5,5	5,5	5,6	5,7	6,0	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
8	5,6	5,6	5,6	5,6	5,7	5,8	6,1	6,2	6,3	6,2	6,2	6,2
9	6,4	5,9	5,9	5,9	5,9	6,0	6,2	6,3	6,4	6,4	6,4	6,4

Eh-Werte UFZ												
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	888	886	885	885	884	888	884	862	861	860	860	859
2	812	790	787	786	749	721	678	644	-61	-124	-192	-219
3	805	844	844	844	833	694	589	512	293	77	33	12
4	252	206	186	170	154	138	118	88	75	63	-20	-27
5	201	176	169	163	154	147	102	16	2	-3	-8	-13
6	169	141	131	123	116	83	44	-6	-19	-32	-47	-51
7	240	169	143	136	111	75	-28	-73	-84	-89	-94	-117
8	213	164	136	123	90	38	-28	-61	-76	-84	-92	-114
9	51	-84	-89	-101	-102	-114	-130	-136	-145	-141	-142	-145

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule**Säule 9 - Ethanol 2,4 mM + Stroh**

Probe- nahme	Wassertiefe cm											
	pH-Werte UFZ											

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
2	2,6	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,5	2,5	2,5	2,6	3,2
3	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	2,8	3,3
4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	3,0	3,3	3,4	3,4
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,9	4,7	4,8	4,8	4,8	4,8
6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2,9	3,1	4,4	4,6	4,6	4,6	4,6
7	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2	4,4	4,3	4,5	4,5	4,8
8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,0	3,2	3,7	4,6	4,6	4,6	4,6	4,7
9	2,8	2,9	3,0	3,2	3,4	3,6	4,3	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1

Eh-Werte UFZ

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	864	864	865	864	869	866	846	767	764	763	763	763
2	781	748	747	746	731	707	677	571	84	58	-47	221
3	811	833	852	854	857	769	672	609	537	197	172	199
4	841	847	848	848	848	723	587	364	195	138	123	147
5	833	833	835	836	837	730	333	156	133	122	102	97
6	701	701	699	700	695	471	314	146	133	126	118	112
7	587	571	500	398	363	336	303	188	159	142	135	-23
8	613	410	341	310	290	259	214	146	133	123	117	114
9	651	11	-9	-30	-57	-67	-81	-92	-94	-89	-96	-100

B-17 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule**Säule 10 - Carbokalk 2,4 mM + Stroh**

Probe- nahme	Wassertiefe cm											
	pH-Werte UFZ											

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	4,8
2	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,7	3,9	4,9
3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,9	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5
4	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,8	3,1	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4
5	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,2	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4
6	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	3,2	4,2	4,4	4,4	4,5	4,5
7	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	3,5	4,6	4,6	4,7	4,7	4,7
8	2,7	2,8	2,8	2,8	2,9	3,1	3,6	4,8	4,9	4,9	4,9	4,9
9	2,8	2,9	3,0	3,1	3,3	3,5	4,6	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3

Eh-Werte UFZ

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	852	851	849	848	847	832	776	729	711	659	-145	-230
2	880	874	872	872	860	780	720	706	676	-106	-178	-192
3	776	775	758	773	761	711	628	242	196	172	159	147
4	677	666	666	666	653	301	250	141	119	106	80	75
5	516	488	477	469	471	432	304	204	181	161	155	152
6	560	533	531	523	524	428	283	169	142	130	122	113
7	599	510	426	403	384	276	208	125	105	95	89	82
8	633	452	475	365	310	254	199	121	100	87	76	74
9	733	624	422	22	-57	-71	-85	-95	-99	-104	-106	-111

B-18 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule

TIC-Konzentration über Sediment (UFZ) mg/l

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		0,5	0,8	2,0	2,6	2,8	4,2	5,1	6,5
2		0,2	3,5	10,5	22,3	21,8	29,8	37,3	38,7
3			34,0	38,5	60,8	56,6	111,0	114,0	387,0
4			42,8	23,0	55,2	56,4	119,8	127,0	395,0
5	0,23		39,2	38,0	49,4	68,9	120,0	129,0	134,0
6		1,0	12,7	27,8	81,9	117,0	191,0	206,0	197,0
7		0,9	10,7	14,0	46,6	90,9	134,0	157,0	164,0
8		18,9	30,7	19,0	83,6	187,0	313,0	624,0	1316,0
9		0,5	10,1	13,7	99,7	104,0	146,0	158,0	175,0
10		3,3	14,2	69,1	65,9	89,7	138,0	148,0	155,0

$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ über Sediment (‰)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		-26,7	n.b.	n.b.	-29,8	-29,9	n.b.	-27,5	-27,5
2		-29,9	-30,4	n.b.	-29,3	-28,7	-23,6	-26,3	-26,3
3		-13,4	-14,0	-14,3	-14,6	-14,6	-9,7	-14,8	-14,8
4		-13,3	-13,9	-14,2	-14,3	-14,4	-12,6	n.b.	-15,5
5	-18,7	-13,0	n.b.	-14,1	-14,3	-14,4	-12,9	-14,5	-14,7
6		-29,7	n.b.	-27,7	-28,1	n.b.	-24,4	-26,1	-25,9
7		-31,3	n.b.	-28,4	-28,3	-27,4	-25,5	-26,7	-26,5
8		-13,5	-24,8	-24,0	-23,8	-23,2	-21,4	-24,8	-22,1
9		-29,4	-28,6	-28,0	-28,0	-27,2	-25,5	-25,7	-26,3
10		-13,9	-24,8	-24,3	-24,2	-24,1	-23,2	-23,4	-24,0

B-19 Kalzium- und H₂S-Konzentrationen sowie $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -Werte in der Wassersäule

Kalziumkonzentration über Sediment (mg/l)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	224	233	234	n.b.	240	241	247	242	187
2	221	230	232	n.b.	235	235	235	223	230
3	309	361	443	n.b.	531	564	616	627	649
4	317	390	476	n.b.	551	587	641	641	677
5	314	390	487	n.b.	563	569	625	643	682
6	225	230	252	n.b.	221	228	223	211	215
7	221	234	244	n.b.	228	231	233	219	221
8	289	293	315	n.b.	375	399	451	452	467
9	219	227	244	n.b.	209	222	225	217	216
10	224	240	285	n.b.	283	291	290	278	287

**H₂S-Konzentrationen (UFZ) und $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ -
Werte der letzten Probenahme**

Säule	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	Konzentration
	‰	mg/l
6	-7,9	6,7
7	-3,2	14,1
8	5,4	44,8
9	-6,7	11,2
10	-8,8	6,4

B-20 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule
Sulfatkonzentration Wasseroberfläche (mg/l)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1300	1420	1350	n.b.	1420	1420	1770	1340	1340
2	1300	1440	1340	n.b.	1380	1370	1770	1370	1280
3	1280	1400	1320	n.b.	1360	1350	1750	1340	1340
4	1300	1410	1370	n.b.	1360	1360	1520	1320	1340
5	1310	1390	1350	n.b.	1360	1350	1570	1340	1360
6	1320	1420	1390	n.b.	1400	1370	1510	1320	1290
7	1430	1400	1380	n.b.	1400	1350	1420	1170	1200
8	1230	1390	1360	n.b.	1080	1070	1330	1060	1060
9	1310	1390	1310	n.b.	1360	1310	1550	1090	1090
10	1300	1390	1360	n.b.	1200	1190	1390	1190	1150

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ Wasseroberfläche (‰)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5,4	4,3	n.b.	4,4	4,5	4,5	n.b.	3,5	4,7
2	4,4	4,7	n.b.	4,8	4,5	5,7	n.b.	4,0	4,6
3	n.b.	4,1	n.b.	3,9	4,1	4,8	n.b.	4,3	4,4
4	3,7	3,6	n.b.	4,2	4,1	3,8	n.b.	4,6	4,5
5	3,8	3,6	n.b.	3,9	3,7	5,5	4,5	4,3	4,5
6	4,0	3,6	n.b.	4,3	3,9	6,5	n.b.	4,1	5,0
7	4,2	3,5	n.b.	3,8	4,7	5,5	n.b.	4,5	5,6
8	3,9	3,7	n.b.	5,1	5,8	6,5	n.b.	6,7	7,1
9	n.b.	5,1	n.b.	4,1	4,4	6,0	n.b.	6,0	6,2
10	3,7	4,6	n.b.	4,5	5,7	4,6	n.b.	4,9	5,4

Abschlußbeprobung 70 cm Wassertiefe

Säule									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sulfatkonzentration (mg/l)									
1370	1360	1300	1350	1370	1200	1220	920	1120	1200
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰)									
4,5	4,6	4,4	4,5	4,6	6,6	7,0	8,3	7,2	6,4
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ (‰)									
-0,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-1,6	0,7	2,3	0,1	1,2

B-20 Fortsetzung

Sulfatkonzentration über Sediment (mg/l)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1215	1450	1340	1355	1430	1380	1153	1480	1420
2	1320	1440	1340	1412	1500	1510	1415	1610	1490
3	1300	1490	1390	1362	1620	1670	1573	1870	1850
4	1280	1440	1410	1480	1630	1680	1535	1830	1970
5	1300	1450	1470	1261	1590	1660	1605	1850	1890
6	1320	1390	1380	1543	1290	1150	1151	1160	1150
7	1240	1440	1370	1418	1270	1170	1106	1160	1150
8	1380	1400	1360	1035	956	874	692	475	317
9	1340	1400	1340	1397	1090	1090	1057	1140	1050
10	1290	1410	1140	1184	1190	1180	1100	1230	1170

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ über Sediment (‰)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4,8	5,2	4,7	4,1	4,1	3,9	4,0	3,9	4,5
2	4,2	5,3	4,1	4,1	4,3	5,7	4,2	4,2	4,5
3	4,0	4,6	4,7	4,8	4,0	5,7	3,6	4,4	5,0
4	4,7	4,6	4,4	4,0	4,6	4,0	4,8	4,6	4,9
5	4,0	5,5	4,4	4,4	4,2	4,6	4,9	4,6	4,3
6	4,0	3,7	5,4		7,8	8,4	8,3	9,2	10,3
7	4,2	4,7		3,9	6,7	5,8	6,6	7,4	8,7
8	4,0	3,9	8,8	5,5	7,6	9,4	12,6	17,7	19,6
9	4,0	3,6	4,6	4,3		8,0	7,3	7,5	8,9
10		4,3	6,0	5,9	6,8	7,4	7,2	7,7	8,7

$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ über Sediment (‰)

Säule	Probenahme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-1,6	-1,5	-2,4	-1,2	-2,2		-0,8	-1,4	-0,1
2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
6	n.b.	n.b.	-2,0	n.b.	-1,4	n.b.	-0,5	n.b.	0,4
7	-1,8	-0,3	-2,09	-1,4	-0,4	n.b.	0,1	n.b.	0,6
8	-1,0	0,1	1,1	0,2	1,7	n.b.	1,9	n.b.	6,1
9	-1,5	-1,2	-1,2	-1,3	-2,0	n.b.	n.b.	0,4	0,6
10	-0,6		-0,7	-0,4	-0,6	n.b.	0,2	n.b.	1,7

B-21 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Porenwasser

Sulfatkonzentrationen (mg/l)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	1780	2080	2590	1240	2230	1620	1890	503	1310	1660
2,5 - 5,0	2070	2480	3290	3330	2910	2380	2570	1260	1850	2310
5,0 - 7,5	2390	2650	3180	3090	2420	2780	2740	2030	2190	2600

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	4,1	4,3	4,9	5,3	4,2	8,4	7,2	17,1	7,9	6,7
2,5 - 5,0	3,9	3,9	4,4	4,4	4,1	6,6	6,5	7,5	6,8	5,9
5,0 - 7,5	3,0	3,2	3,0	3,5	3,4	6,0	5,6	4,6	5,0	4,3

$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ (‰)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	1,335	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,86	2,57	7,85	3,31	2,54
2,5 - 5,0	0,465	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,43	1,06	4,785	2,23	2,5
5,0 - 7,5	0,94	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,5	1,5	3,03	2,925	1,29

B-22 pH- und Eh-Werte der Sedimente

pH-Werte

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	2,77	4,8	6,09	6,16	6,4	5,57	5,62	6,3	5,5	5,5
2,5 - 5,0	2,98	3,94	5,07	5,57	6	4,94	5,22	6,2	4,82	5,01
5,0 - 7,5	3,21	3,86	3,96	4,06	4,04	4,16	4,29	5,5	4,21	4,41
7,5 - 10	3,43	3,79	3,76	3,76	3,87	3,8	3,85	4,2	4	4,01

Redoxpotentiale [mV]

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	577,3	154,3	-24,8	-15,8	-143,8	-33,8	-61,8	-103,8	59,3	-58,8
2,5 - 5,0	535,3	349,3	193,3	94,3	86,3	36,3	42,3	-73,8	191,3	93,3
5,0 - 7,5	484,3	379,3	404,3	345,3	349,3	280,3	248,3	186,3	341,3	346,3
7,5 - 10	446,25	383,25	394,25	392	389,25	386,25	386,25	326	403,25	418,25

B-23 Makroskopische Sedimentbeschreibung		
		UFZ
Sedimenttiefe cm	Säule 1	Wasser- gehalte %
0 - 2,5	orange-braune Oxidschicht ~1mm; braunes Sediment (etwas fester), Farbe wie Originalsediment (hellbraun bis ocker, tonig-siltig, vgl. Kern A)	70,7
2,5 - 5,0	Farbe wie Originalsediment, noch sehr flüssig, feine orangefarbene und dunkelbraune Schlieren	67,6
5,0 - 7,5	Originalsediment mit feinen orangefarbenen und dunkelgrauen Schlieren	66,4
7,5 - 10,0	Originalsediment	65,3
Säule 2		
0 - 2,5	die ersten 2 mm hellbraune Farbe wie Originalsediment; darunter 0.3cm schwarze Schicht, darunter ockerbraun, sehr wässrig	70,4
2,5 - 5,0	Originalsediment, noch recht wässrig, helleockerige / -orange Oxid-Schlieren	67,0
5,0 - 7,5	Originalsediment mit orangefarbenen Klümpchen, keine Schlieren	66,0
7,5 - 10,0	Originalsediment mit orangefarbenen Klümpchen	65,0
Säule 3		
0 - 2,5	dünne orange-ockerige Schicht; darunter 1cm dicke Schicht Klumpen von Carbokalk, die innen komplett schwarz sind; danach Originalsediment	67,8
2,5 - 5,0	Originalsediment, selten noch Carbokalkklumpen, die z.T. noch schwarz innen sind, fester werdend	63,5
5,0 - 7,5	Originalsediment mit orange-gelben Klümpchen	58,6
7,5 - 10,0	Originalsediment	64,5
Säule 4		
0 - 2,5	wie 3 mit kleinen Löchern an der Oberfläche, aus denen Gasbläschen aufsteigen	65,9
2,5 - 5,0	Originalsediment, selten noch Carbokalkklumpen, die manchmal noch schwarz innen sind, fester werdend	61,5
5,0 - 7,5	Originalsediment	58,1
7,5 - 10,0	Originalsediment	62,2
Säule 5		
0 - 2,5	obere Schicht grobkoernig, schwarz, dann ca. 2cm Originalfarbe, schwarze Sedimentfarbe tritt nur dort auf, wo Carbokalk aufliegt	68,0
2,5 - 5,0	Originalsediment mit schwarzen Schlieren am Rand	65,8
5,0 - 7,5	Originalsediment	66,5
7,5 - 10,0	Originalsediment	66,0

B-23 Makroskopische Sedimentbeschreibung (Fortsetzung)		
		UFZ
Sedimenttiefe cm	Säule 6	Wasser- gehalte %
0 - 2,5	ca. 5 mm dünne schwarze Lage, darunter dunkeloliv, inhomogen	67,2
2,5 - 5,0	olivbraun, ähnelt dem Originalsediment, nur geringfügig dunkler	58,6
5,0 - 7,5	olivbraun	59,1
7,5 - 10,0	Originalsediment	61,2
Säule 7		
0 - 2,5	ca. 5 mm feste, schwarze Sulfidkruste, darunter ockerig-oliv	64,3
2,5 - 5,0	Originalsediment mit schwarzen Schlieren	59,6
5,0 - 7,5	Originalsediment	57,6
7,5 - 10,0	Originalsediment	59,5
Säule 8		
0 - 2,5	5 mm bis max. 10 mm dünne schwarze Sulfidkruste	73,3
2,5 - 5,0	olivfarbenes Sediment mit schwarzen Schlieren	61,8
5,0 - 7,5	Originalsediment	62,1
7,5 - 10,0	Originalsediment	62,7
Säule 9		
0 - 2,5	5 mm dünne Schicht mit schwarzen "Schollen" mit Durchmessern im cm-Bereich, die eine Sulfidkruste bilden	65,9
2,5 - 5,0	Originalsediment mit schwarzen Schlieren	62,9
5,0 - 7,5	Originalsediment	63,7
7,5 - 10,0	Originalsediment	61,1
Säule 10		
0 - 2,5	5 mm schwarze obere Schicht	65,2
2,5 - 5,0	Originalsediment mit schwarzen Schlieren	59,3
5,0 - 7,5	Originalsediment	60,6
7,5 - 10,0	helle, oxidische Schlieren	59,4

B-24 Gehalte der verschiedenen sedimentären S-Spezies und deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte

$\delta^{34}\text{S}_{\text{AVS}}$ (‰)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	n.b.	n.b.	-19,3	-17,8	-16,3	-3,7	-3,8	-2,3	-2,1	-4
2,5 - 5,0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-4,1	-4,1	-0,3	-3,7
5,0 - 7,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

AVS-Gehalte

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5		0,1	1,8	2,0	2,1	10,8	5,3	14,5	4,0	10,8
2,5 - 5,0			0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	1,9	0,2	1,3
5,0 - 7,5			0,0	0,0		0,0		0,0	0,1	

S°-Gehalte

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	0,05	1,54	1,57	1,48	1,28	1,13	2,47	8,99	3,29	5,45
2,5 - 5,0	0,02	0,08	0,04	0,10	0,05	0,08	0,06	1,07	0,39	0,57
5,0 - 7,5	0,01	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02	0,11	0,09	0,08	0,09

$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^\circ}$ (‰)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	6,1	-1,5	-20,7	-17,9	-18,5	-5,9	-4,7	-2,5	-4,1	-5,6
2,5 - 5,0	9,5	3,0	-3,0	1,6		-2,4	-5,0	-4,3		-5,2
5,0 - 7,5	9,0	7,3	5,7	5,8	7,2	6,6	2,7	-1,2	1,7	0,3

Pyrit-S-Gehalte

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	0,17	0,46	0,78	0,46	0,42	1,00	1,65	1,53	0,94	1,60
2,5 - 5,0	0,23	0,22	0,30	0,26	0,27	0,25	0,32	0,55	0,93	0,72
5,0 - 7,5	0,23	0,22	0,16	0,24	0,18	0,19	0,41	0,62	0,11	0,60

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Pyrit-S}}$ (‰)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	2,3	-1,3	-11,4	-11,0	-10,6	-4,7	-5,0	-3,9	-3,2	-4,8
2,5 - 5,0	1,0	0,2	4,2	-1,4	-2,2	-1,8	-3,7	-5,0	-2,2	-1,4
5,0 - 7,5	1,2	0,9	0,3	0,8	-1,2	-1,3	-5,1	-4,8	1,3	-1,6

B-24 Gehalte der verschiedenen sedimentären S-Spezies und deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (Fortsetzung)

sed. Sulfat-S-Gehalte (mg/g)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	10,40	6,07	5,59	4,20	6,73	1,74	1,50	2,65	1,71	1,29
2,5 - 5,0	10,62	9,78	6,13	5,50	5,12	4,74	3,74	5,26	3,66	2,00
5,0 - 7,5	7,34	6,68	7,39	7,19	7,16	5,45	5,98	5,41	5,54	5,49

$\delta^{34}\text{S}_{\text{sed. Sulfat}}(\text{‰})$

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	3,3	3,3	6,16	3,4	7,5	6,7	6,7	13,9	6,5	6,7
2,5 - 5,0	3,6	3,5	4,22	3,9	4,2	4,8	4,6	9,34	4,4	5,1
5,0 - 7,5	3,3	3,6	3,65	5,8	3,8	4,8	4,8	6,55	4,2	3,8

C-S-Gehalte (mg/g)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5			2,20	1,50			3,00			
2,5 - 5,0			2,10	1,50			2,20			
5,0 - 7,5			2,10	1,90			2,00			

$\delta^{34}\text{S}_{\text{C-S}}(\text{‰})$

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5			2,8	5,7			4,5			
2,5 - 5,0			9,3	9,5			7,3			
5,0 - 7,5			9,1	9,5			8,1			

sed. Gesamt-S-Gehalte (Eschka-Aufschluß, mg/g)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	11,4	8,4	10,7	9,7	10,7	17,0	11,8	29,1	10,0	18,3
2,5 - 5,0	10,2	9,6	9,5	7,6	7,2	6,3	6,5	9,8	7,7	6,8
5,0 - 7,5	10,2	9,2	8,6	9,7	8,8	7,6	7,4	7,5	7,0	7,5
7,5 - 10,0*	11,1	10,9	11,3	10,1	10,1	7,3	8,2	7,3	7,4	6,5

$\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}(\text{‰})$ (Eschka-Aufschluß)

Sedimenttiefe cm	Säule									
	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5	S 6	S 7	S 8	S 9	S 10
0 - 2,5	4,5	2,6	-0,5	-2,5	-1,8	-1,8	0,8	0,3	1,4	-2,8
2,5 - 5,0	5,1	5,1	4,7	5,3	5,0	4,7	5,3	3,8	6,4	4,2
5,0 - 7,5	4,8	4,3	5,5	5,0	5,2	4,9	6,7	5,7	6,3	5,3

* UFZ-Daten

B25 Berechnung der Wiedererhalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Werte

Wassersäule															
Säule	$\delta^{34}\text{S}$ -Werte				Konzentrationen				Gesamtsulfat Wassersäule	Sulfatu- (+) oder ab- (-)nahme i. d. Wassersäule	Gesamtschwefel Wassersäule	Anteile der 3 Segmente am Gesamtvolumen der Säule (= 88 l)			$\delta^{34}\text{S}$ -Mittelwert Wassersäule
	anorganisches Sulfat		H ₂ S		anorganisches Sulfat		H ₂ S					Segment			
	1	2	3	3	1	2	3	3				1	2	3	
	‰	‰	‰	‰	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg	%	mg	%	%	%	‰
1	4,7	4,5	4,5		1340	1450	1420		123493	0,0	41164	31,8	34,4	33,7	4,6
2	4,6	4,6	4,5		1260	1640	1490		128773	-4,3	42924	28,7	37,4	33,9	4,6
3	4,4	4,4	5		1290	1800	1850		144907	-17,3	48302	26,1	36,4	37,4	4,6
4	4,5	4,5	4,9		1240	1830	1970		147840	-19,7	49280	24,6	36,3	39,1	4,7
5	4,5	4,6	4,3		1370	1780	1890		147840	-19,7	49280	27,2	35,3	37,5	4,5
6	5	6,6	10,3	-7,9	1270	1180	1150	6,7	105797	14,3	35266	35,2	32,7	31,9	7,2
7	5,6	7	8	-3,2	1240	1170	1150	14,1	104840	15,1	34947	34,7	32,7	32,2	6,8
8	7,1	8,3	19,5	5,4	1040	313	317	44,8	50301	59,3	16767	60,6	18,3	18,5	9,9
9	6,2	7,2	8,9	-6,7	1160	1080	1050	11,2	96835	21,6	32278	35,1	32,7	31,8	7,3
10	5,4	6,4	8,7	-8,8	1140	1180	1170	6,4	102561	17,0	34187	32,6	33,7	33,5	6,8

Segment 1 = Wasseroberfläche Segment 2 = 70 cm Wassertiefe Segment 3 = über Sediment

B-25 Berechnung der Wiedererhalte und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Werte in den Säulenversuchen (Fortsetzung)

Sediment																	
Säule	Gesamtschwefelgehalte (ESCHKA)				Absolutes TG in Gramm ausgehend von 5,328 kg Gesamt-TG, berechnet über die WG der Segmente				Gesamtschwefel Sedimente	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamtschwefel}}$			Anteile der einzelnen Segmente am Gesamtsediment				$\delta^{34}\text{S}$ -Mittelwert Wassersäule
	Segment				Segment					Segment			Segment				
	1	2	3	4	1	2	3	4		1	2	3	1	2	3	4	
	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	g	g	g	g	mg	‰	‰	‰	%	%	%	%	‰
1	11,40	10,20	10,20	11,10	1251	1350	1281	1446	57148	4,47	5,08	4,75	23,5	25,3	24,0	27,1	4,8
2	8,43	9,60	9,18	10,90	1230	1314	1330	1454	51039	2,60	5,1	4,3	23,1	24,7	25,0	27,3	4,1
3	10,73	9,45	8,59	11,30	1179	1335	1515	1298	52953	-0,50	4,7	5,5	22,1	25,1	28,4	24,4	4,0
4	9,73	7,62	9,70	10,10	1227	1328	1309	1464	49544	-2,46	5,29	4,98	23,0	24,9	24,6	27,5	3,3
5	10,75	7,15	8,80	10,10	1273	1333	1361	1361	48932	-1,79	4,98	5,18	23,9	25,0	25,5	25,5	3,5
6	17,00	6,27	7,64	7,30	1136	1433	1417	1343	48930	-1,80	4,7	4,9	21,3	26,9	26,6	25,2	3,4
7	11,82	6,50	7,40	8,20	1228	1336	1307	1458	44830	0,80	5,3	6,7	23,0	25,1	24,5	27,4	5,0
8	29,14	9,80	7,50	7,30	1118	1419	1407	1384	67143	0,27	3,78	5,74	21,0	26,6	26,4	26,0	4,1
9	9,99	7,70	7,00	7,40	1241	1349	1322	1416	42514	1,40	6,4	6,3	23,3	25,3	24,8	26,6	5,2
10	18,28	6,80	7,50	6,50	1227	1436	1234	1431	50746	-2,80	4,2	5,3	23,0	27,0	23,2	26,9	3,1

WG = Wassergehalt TG = Trockengewicht

B-25 Berechnung der Wiedererhalte $\delta^{34}\text{S}_{\text{Säule}}$ -Werte in den Säulenversuchen (Fortsetzung)

Wassersäule + Sediment					
Säule	Gesamtschwefel Säule	Anteil Wassersäule	Anteil Sediment	$\delta^{34}\text{S}$ -Mittelwert der gesamten Säule	Wiedererhalte in Bezug auf Säule 1
	g	%	%	‰	%
1	98313	41,9	58,1	4,7	100
2	93964	45,7	54,3	4,3	95,6
3	101256	47,7	52,3	4,3	103,0
4	98824	49,9	50,1	4,0	100,5
5	98212	50,2	49,8	4,0	99,9
6	84196	41,9	58,1	5,0	85,6
7	79777	43,8	56,2	5,8	81,1
8	83910	20,0	80,0	5,2	85,3
9	74792	43,2	56,8	6,1	76,1
10	84933	40,3	59,7	4,6	86,4

B-26 Berechnung der SRR													SRR		SRR
Säule	Sedimentärer Sulfat-S				Absolutes T ausgehend von 5,328 kg Gesamt-TG, berechnet über die WG der Segmente				Sedimentärer Sulfat-S der Sedimente	Gesamtschwefel Wassersäule	Gesamt-Sulfat-S-Abnahme in der Säule	Laufzeit in Tagen	Sulfatabnahme gesamte Säule	Reaktionsraum ¹ oberstes Segment (0 - 2,5 cm) als Reaktionsraum ¹	oberster Zentimeter als Reaktionsraum ²
	Segment				Segment										
	1	2	3	4	1	2	3	4							
	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	g	g	g	g	mg	mg	%		µmol/d	µmol/cm ³ /d	µmol/cm ³ /d
1	10,40	9,62	7,34	wie 3	1251	1350	1281	1446	36851	41164	0	392	0	0	0
2	6,07	9,78	6,68	wie 3	1230	1314	1330	1454	30673	42924	5,7	392	352	0,199	0,498
3	5,59	6,13	7,39	wie 3	1179	1335	1515	1298	27279	48302	3,1	392	194	0,110	0,275
4	4,20	5,50	7,19	wie 3	1227	1328	1309	1464	23343	49280	6,9	392	430	0,243	0,608
5	6,73	5,12	7,16	wie 3	1273	1333	1361	1361	26516	49280	2,8	392	177	0,100	0,250
6	1,74	4,74	5,45	wie 3	1136	1433	1417	1343	17831	35266	31,9	385	2023	1,145	2,861
7	1,50	3,74	5,98	wie 3	1228	1336	1307	1458	16119	34947	34,5	385	2188	1,238	3,095
8	2,65	5,26	5,41	wie 3	1118	1419	1407	1384	19428	16767	53,6	399	3275	1,854	4,634
9	1,71	3,66	5,54	wie 3	1241	1349	1322	1416	15809	32278	38,4	385	2429	1,375	3,437
10	1,29	4,00	5,49	wie 3	1227	1436	1234	1431	15535	34187	36,3	385	2297	1,300	3,249

¹ Berechnung des Volumen des obersten Segments mit 30 cm Durchmesser, 15 cm Radius, Höhe 0 -2,5 cm = 1767,15 ³

² Berechnung des Volumen des obersten Zentimeters des Sediments mit 30 cm Durchmesser, 15 cm Radius, Höhe 0 -1 cm = 706,86 ³

B-27 pH- und Eh-Werte in der Wassersäule

Probe- nahme	pH-Werte UFZ 25.08.98								Eh-Werte UFZ 25.08.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	2,64	2,7	2,7	2,8	2,8	2,7	2,7	780	810	780	710	750	775	775		
4	2,60	2,7	2,7	2,7	2,8	2,7	2,6	810	820	810	760	800	800	775		
Grund	2,64	2,7	2,9	3,6	3,0	2,8	2,7	825	670	690	575	675	700	810		

Probe- nahme	pH-Werte UFZ 20.10.98								Eh-Werte UFZ 20.10.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	2,54	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	825	800	790	775	780	775	815		
4	2,53	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	830	800	800	775	800	780	820		
Grund	2,53	2,5	2,6	2,7	2,8	2,6	2,5	840	650	780	575	575	790	820		

Probe- nahme	pH-Werte UFZ 07.04.99								Eh-Werte UFZ 07.04.99							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	2,75	2,8	2,8	2,7	2,7	2,8	2,8	750	740	725	725	725	725	740		
4	2,75	2,9	2,8	2,7	2,8	2,8	2,8	760	750	740	730	740	740	745		
Grund	2,77	2,9	2,9	3,1	2,9	2,8	2,8	770	630	745	580	660	680	750		

B-28 TIC-Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ -Werte in der Wassersäule

Probe- nahme	TIC-Konzentration (mg/l) -UFZ 07.98								$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ (‰) 07.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0								-21,6	-16,7	-9,8	-21,9		-24,7	-10,3		
4								-21,7	-17,3		-21,7	-10,8	-24,2			
Grund	1,60	8,60	7,60	4,70	14,30	3,90		-20,5			-17,0	-11,8	-24,8			

Probe- nahme	TIC-Konzentration (mg/l) -UFZ 11.98								$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ (‰) 11.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	0,17	2,30	1,70	1,10	0,47	2,00	0,29	-13,7		-14,3	-14,3	-13,6	-21,8			
4	0,22	2,30	1,70	0,95	0,92	1,80	0,19			-19,2		-14,7	-23,6			
Grund	0,25	2,10	1,60	1,20	0,83	1,80	0,11	-22,7	-17,5	-19,8	-16,9	-21,6	-23,5	-16,6		

Probe- nahme	TIC-Konzentration (mg/l) -UFZ 03.99								$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ (‰) 03.99							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	0,21	0,20	0,56	0,40	0,46	0,55	0,25	-13,7	-13,4	-14,3	-15,0	-14,9	-24,4	-14,1		
4	0,90	2,90	2,30	1,10	1,50	1,00	0,20	-22,7	-15,4	-19,2	-12,6	-19,0	-16,6	-13,4		
Grund	0,55	11,30	2,50	1,10	5,00	1,00	0,38	-22,0	-20,7	-19,8	-13,6	-21,9	-18,7	-16,6		

Probe- nahme	TIC-Konzentration (mg/l) -UFZ 06.99								$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$ (‰) 06.99							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	0,18	0,2	0,2	0,5	4,9	0,2	0,2	-17,8	-19,4	-16,5	-21,9	-20,0	-23,4	-16,6		
4	0,80	2,8	1,4	0,9	7,8	1,3	0,2	-24,8	-19,1	-17,3	-22,4	-20,6	-23,3	-14,7		
Grund	1,30	12,2	3,6	4,6	9,0	4,3	0,7	-27,7	-22,4	-22,4	-21,8	-22,2	-24,7	-9,9		

B-29 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte in der Wassersäule

Probe- nahme	Sulfatkonzentration (mg/l) -UFZ 07.98								$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰) 07.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	1370	1370	1360	1390	1380	1390	1340	5,0	4,1	3,9	4,6	4,2	4,3	2,8		
4	1360	1360	1370	1370	1350	1380	1340	4,2	5,9	4,0	3,9	4,0	4,2	3,8		
Grund	1350	1370	1350	1370	1360	1390	1320	3,2				3,6		3,9		

Probe- nahme	Sulfatkonzentration (mg/l) -UFZ 11.98								$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰) 11.98							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	1380	1330	1250	1410	1390	1290	1390	4,9		4,5	5,7		5,8	3,0		
4	1360	1360	1370	1410	1410	1320	1370	5,0		4,4	4,8		4,1	3,8		
Grund	1390	1390	1390	1380	1390	1410	1380	5,3		4,8	5,4	3,6	4,9	3,9		

Probe- nahme	Sulfatkonzentration (mg/l) -UFZ 03.99								$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰) 03.99							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	1290	1300	1270	1290	1280	1280	1280	3,7	4,1	4,6	4,9	4,9	4,5	4,0		
4	1400	1390	1380	1400	1390	1380	1300	4,7	5,1	4,9	4,7	4,1	4,8	4,0		
Grund	1400	1390	1370	1400	1380	1380	1320	3,6				3,6		3,7		

Probe- nahme	Sulfatkonzentration (mg/l) -UFZ 06.99								$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰) 06.99							
	1	2	3	4	5	6	NB	1	2	3	4	5	6	NB		
<i>m</i>																
0	1180	1200	1170	1120	1340	1220	1280	5,1	4,5	4,5	4,5	4,5	4,8	4,4		
4	1190	1190	1180	1200	1350	1200	1260	4,6	4,7	4,4	4,7	4,8	4,7	4,0		
Grund	1200	1210	1200	1210	1350	1230	1250	4,6	5,1	4,4	5,3	5,1	5,7	4,8		

B-30 Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte im Porenwasser des E5, RL 111 MB, RL111 NB

Sedimenttiefe	Sulfatkonzentrationen (mg/l)			
	cm	RL 111 - 10 m	RL 111 - 7 m	E 5
0-2		1922	1666	2261
2-5		1546	1590	2360
5-7		2291	1419	2536
7-9		1922	1448	2633
9-11		2200	1449	2609
Sedimenttiefe	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (‰)			
	cm	RL 111 - 10 m	RL 111 - 7 m	E 5
0-2		5,5	3,8	5,5
2-5		6,0	4,5	5,9
5-7		5,8	4,1	5,5
7-9		5,8	3,8	5,7
9-11		5,6	4,0	5,4
Sedimenttiefe	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ (‰)			
	cm	RL 111 - 10 m	RL 111 - 7 m	E 5
0-2		1,4	-1,2	5,5
2-5		2,1	-0,8	5,9
5-7		3,1	-1,3	5,7
7-9		3,1	-0,1	5,5
9-11			-1,1	5,4

B-31 Gehalte der verschiedenen sedimentären Schwefelspezies und deren $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sowie pH- und Eh-Werte in den Sedimenten

Enclosures - Sedimente E5							
Sedimenttiefe	Gehalte						
	cm	AVS	Pyrit-S	S°	sed. Sulfat		
0-2	5,58	1,37	5,45	4,31			
2-5	0,12	0,36	0,70	11,21			
5-7	0,01	0,06	0,09	7,02			
7-9		0,07	0,03	8,15			
9-11		0,14	0,03	5,90			
Sedimenttiefe	$\delta^{34}\text{S}$ -Werte (‰)						
	cm	AVS	Pyrit-S	S°	sed. Sulfat		
0-2	-12,2	-11,5	-13,8	4,8			
2-5	-17	-14,2	-16,6	5,8			
5-7	-27,6	-4,4	-8,9	5,6			
7-9		11,3	6,4	5,6			
9-11		7,2	3,3	4,7			
Sedimenttiefe	sed. pH-Werte			sed. Eh-Werte			
	cm	E5	Kern A	Kern C	E5	Kern A	Kern C
0	5,3			4,7	220		315
1	5,4		2,7	5,2	220	667	165
2	5,5			5,7	210		100
3	5,5		2,8	6,0	200	619	52
4	5,5			6,1	240		165
5	5,5		3,0	6,2	260	546	124
6	5,3			6,2	320		161
7	4,8		3,1		300	534	150
8	4,7			6,3	310		155
9	4,7		3,3		320	502	
10					330		