

Geochemische Prozesse und schichtungsrelevante Stoffe in meromiktischen Seen der Lausitz

**Von der Fakultät Umwelt und Naturwissenschaften
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Geologin

Severine Dietz

aus Plauen

Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Nixdorf
Gutachter:	PD Dr. Bertram Boehrer
Tag der mündlichen Prüfung:	08.02.2018

Danksagung

Mein Dank gilt Frau Prof. Nixdorf sowie Herrn Dr. Boehrer und Herrn Dr. Leßmann für deren fachlichen Rat und Unterstützung sowie für deren jahrelange Geduld.

Ich danke meinen Freunden Mandy, Lars und Daniel.

Gewidmet meinen Eltern und meiner Schwester.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntliche gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsinstitution vorgelegt und nicht veröffentlicht.

Cottbus, den 20.09.2017

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Zusammenfassung	3
1 Einleitung und Zielstellung	5
2 Meromixis	7
2.1 Einleitung.....	7
2.2 Ursachen	8
2.3 Stabilität von Meromixis	11
2.4 Auswirkungen von Meromixis	12
3 Untersuchungsgewässer	13
3.1 Geologischer, hydrogeologischer sowie bergbauhistorischer Hintergrund.....	14
3.2 Waldsee	16
3.3 Moritzteich	17
4 Grundlegende Untersuchungsmethoden	19
5 Schichtungsrelevante geochemische Parameter und Prozesse in der Wassersäule	21
5.1 Einleitung.....	21
5.2 Methoden	22
5.2.1 Messung der Vertikalgradienten physikalischer und chemischer Parameter in der Wassersäule	22
5.2.2 Messung der Seewasserspiegel	23
5.2.3 Tiefenorientierte Seewasserbeprobung	23
5.2.4 Messung der Sinkstoffraten.....	24
5.2.5 Probenaufbereitung und chemische Analyse der Wasserproben.....	25
5.2.6 Probenaufbereitung und chemische Analyse der Sinkstoffe	26
5.2.7 Geochemische Berechnungen	26
5.3 Ergebnisse	28
5.3.1 Vertikale Variationen der Seewasserbeschaffenheit.....	28
5.3.1.1 Waldsee.....	28
5.3.1.2 Moritzteich	30
5.3.2 Saisonale Variationen der Seewasserbeschaffenheit.....	33
5.3.2.1 Waldsee.....	33
5.3.2.2 Moritzteich	38
5.3.3 Sedimentation in der Wassersäule.....	42
5.3.3.1 Sedimentationsraten	42
5.3.3.2 Chemische Zusammensetzung der Sinkstoffe	44
5.4 Diskussion	46
5.4.1 Hydrochemie der Untersuchungsgewässer	46
5.4.2 Geochemische Prozesse im Mixolimnion	48
5.4.3 Geochemische Prozesse in der Chemokline	50
5.4.4 Geochemische Prozesse im Monimolimnion	51
5.5 Fazit.....	52
6 Stoffaustausch und Umsatzraten an der Sediment-Wasser-Grenze	54
6.1 Einleitung.....	54
6.2 Methoden	55

6.2.1	Sedimentbeprobung und chemische Analysen	55
6.2.2	Porenwasserbeprobung und chemische Analysen	56
6.2.3	Berechnung diffusiver Flüsse und Umsatzraten	57
6.3	Ergebnisse	57
6.3.1	Sedimentbeschaffenheit.....	57
6.3.1.1	Waldsee.....	57
6.3.1.2	Moritzteich	59
6.3.2	Porenwasserbeschaffenheit	61
6.3.2.1	Waldsee.....	61
6.3.2.2	Moritzteich	62
6.3.3	Diffusive Flüsse und Umsatzraten an der Sediment-Wasser-Grenze	63
6.4	Diskussion	65
6.4.1	Untergrundaufbau und Sedimentbeschaffenheit.....	65
6.4.2	Geochemische Prozesse in den Mixolimnionsedimenten.....	66
6.4.3	Geochemische Prozesse in den Monimolimnionsedimenten	68
6.5	Fazit.....	69
7	Dichtebeiträge gelöster Stoffe zur Schichtungsstabilität.....	71
7.1	Einleitung.....	71
7.2	Methode	72
7.2.1	Berechnung der Dichtebeiträge gelöster Stoffe	72
7.2.2	Messungen der Vertikalgradienten chemischer und physikalischer Parameter, Seewasserbeprobung und chemische Analysen.....	76
7.3	Ergebnisse und Diskussion.....	76
7.3.1	Dichtebeiträge im Waldsee	76
7.3.2	Dichtebeiträge im Moritzteich	79
7.4	Fazit.....	81
8	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung eines meromiktischen Sees mit Temperatur-, Dichte-, Sauerstoff- und pH-Profilen vom Moritzteich vom 23.01.2007. Die Dichte wurde auf Grundlage gemessener Temperaturen und elektrischer Leitfähigkeiten mittels einer seespezifischen Gleichung nach Naujoks (2007) berechnet.	7
Abbildung 2:	Schematische Darstellung biogener Meromixis in Folge des Abbaus von organischem Kohlenstoff im Monimolimnion (nach Boehrer & Schultze, 2008).	10
Abbildung 3:	Lageplan von Moritzteich und Waldsee (Kartengrundlage: WebAtlas.DE light, © GeoBasis-DE/BKG, Orthophotos: Geobasisdaten: © GeoBasis-DE/LGB 2016). Koordinatensystem: ETRS 1989 UTM Zone 33).....	13
Abbildung 4:	Geologische Karte Maßstab 1:150.000 (Datengrundlage: GÜK200 CC4750; GeoBasis-DE/BKG, 2013)	14
Abbildung 5:	Bathymetrische Karte des Waldsees, rote Linie: Grenze Mixolimnion / Monimolimnion (berechnet auf Grundlage der Daten des UFZ Magdeburg, Vermessung von 2007).....	16
Abbildung 6:	Bathymetrische Karte des Moritzteiches, rote Linie: Grenze Mixolimnion / Monimolimnion (berechnet auf Grundlage der Daten von Stellmacher, 2004).	18
Abbildung 7:	Überblick über Mess- und Probenahmezeiträume (Linie: kontinuierliche Messungen, Punkte: Stichtagsmessung / -beprobung).....	19
Abbildung 8:	Skizze des verwendeten Probenahmegeräts (a) sowie der Probenahmeflaschen (b) zur Entnahme aus sauerstofffreien Tiefen	24
Abbildung 9:	Glove-Box (eigenes Foto).....	25
Abbildung 10:	Vertikalprofil der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Sauerstoff-, der Trübungs- und der Chlorophyll a Konzentration im Waldsee vom 31.07.2006 (gemessen mit der Idronaut-Sonde).....	28
Abbildung 11:	Vertikalprofile gelöster Stoffe im Waldsee am 31.07.2006	29
Abbildung 12:	Vertikalprofile der Eisen(gesamt) und Eisen(gelöst) Gehalte (links) sowie der TOC- und DOC-Konzentrationen im Waldsee am 31.07.2006.....	30
Abbildung 13:	Vertikalprofile der Temperatur, elektrischen Leitfähigkeit (bezogen auf 25°C) sowie der Sauerstoffkonzentration und des pH-Wertes im Moritzteich am 11.10.2006.	31
Abbildung 14:	Vertikalprofile gelöster Stoffe im Moritzteich am 11.10.2006.	32
Abbildung 15:	Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (κ_{25}) im Waldsee von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren).....	33
Abbildung 16:	Ganglinien der Chemoklinentiefe, des Seewasserspiegels im Waldsee (oben) sowie der Monatsniederschläge von April 2006 bis Dezember 2008. Die hydrologischen Winterhalbjahre sind grau hinterlegt. (Niederschläge: Wetterstation auf dem Waldsee, Daten: UFZ).....	34

Abbildung 17:	Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der Temperatur sowie Tiefe der Oberkante der Chemokline ($\kappa_{25} > 600 \mu\text{S/cm}$) im Waldsee von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren).....	34
Abbildung 18:	Vertikalgradienten der Entwicklung der Temperatur im Waldsee im Zeitraum 01.10.2006 bis 10.11.2006	35
Abbildung 19:	Boxplot Diagramme der Anionen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.....	36
Abbildung 20:	Boxplot Diagramme der Kationen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.....	36
Abbildung 21:	Boxplot Diagramme der TOC-, DOC-, TIC- und CO_2 -Konzentrationen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.....	37
Abbildung 22:	Ganglinien der Sulfat- und Eisen-Konzentrationen im Mixo- und Monimolimnion des Waldsees	38
Abbildung 23:	Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (κ_{25}) im Moritzteich von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren).....	39
Abbildung 24:	Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der Temperatur im Moritzteich von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)	39
Abbildung 25:	Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung des pH-Wertes im Moritzteich von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)	40
Abbildung 26:	Boxplot-Diagramme der Anionen im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monimolimnion (grau) des Moritzteiches	41
Abbildung 27:	Boxplot-Diagramme der Kationen im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monimolimnion (grau) des Moritzteiches	41
Abbildung 28:	Boxplot-Diagramme der CO_2 -, TIC-, TOC- und DOC-Gehalte im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monimolimnion (grau) des Moritzteiches	42
Abbildung 29:	Zeitliche Entwicklung der Sedimentationsraten im Waldsee (oben) und Moritzteich (unten) im Zeitraum März 2007 bis Oktober 2008	43
Abbildung 30:	Chemische Zusammensetzung der Sinkstoffe im Waldsee (links) und Moritzteich (rechts)	44
Abbildung 31:	Sättigungsindizes von Eisen-Mineralphasen im Mixo- und Monimolimnion des Waldsees und Moritzteiches	45
Abbildung 32:	Ergebnisse der chemischen Analysen der Sedimentkerne vom Waldsee (links: Mixolimnion, rechts: Monimolimnion).....	58
Abbildung 33:	Foto des Sedimentkernes aus dem Mixolimnion des Moritzteiches mit organoleptischer Beschreibung	59
Abbildung 34:	Ergebnisse der chemischen Analysen der Sedimentkerne des Moritzteiches (links: Mixolimnion, rechts: Monimolimnion)	61

Abbildung 35:	Vertikalprofile der Porenwasserkonzentrationen von Eisen und Sulfat im Waldsee	62
Abbildung 36:	Vertikalprofile der Porenwasserkonzentrationen von Eisen und Sulfat im Mixolimnion des Moritzteiches	62
Abbildung 37:	Gemessene und mittels PROFILE berechnete Vertikalprofile der Sulfat- und Eisen(II)-Konzentrationen im Porenwasser des Waldsees sowie berechnete Umsatzraten	64
Abbildung 38:	Gemessene und mittels PROFILE berechnete Vertikalprofile der Sulfat- und Eisen(II)-Konzentrationen im Porenwasser des Moritzteiches sowie berechnete Umsatzraten	64
Abbildung 39:	Dichtebeiträge der Ionen, Gase und des DOC im Waldsee am 31.07.2006 ..	76
Abbildung 40:	Profile der Gesamtdichte im Waldsee	78
Abbildung 41:	Dichtebeträge aller gelösten Stoffe im Moritzteich für vier ausgewählte Stichtage	79
Abbildung 42:	Temperaturprofile im Moritzteich für den Zeitraum Mai bis September 2006	81
Abbildung 43:	Zusammenfassung der chemischen Prozesse im Waldsee Zeichenerklärung: Fh = Ferrihydrit, C _{org} = organische Substanz	84
Abbildung 44:	Zusammenfassung der chemischen Prozesse im Moritzteich Zeichenerklärung: Schm = Schwertmannit, Gt = Goethit, C _{org} = organische Substanz	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Morphometrische Daten von Waldsee und Moritzteich. Die Schwankungsbreite der Volumina von Mixo- und Monimolimnion wurde berechnet aus den Daten der Jahre 2006 bis 2008.....	17
Tabelle 2:	Methoden der Wasseranalysen	26
Tabelle 3:	Mittlere Sedimentationsraten im Waldsee und Moritzteich im Zeitraum März 2007 bis Oktober 2008.....	43
Tabelle 4:	Eisen – Schwefel – Verhältnisse in den Sinkstoffen im Waldsee und Moritzteich.....	44
Tabelle 5:	Im Waldsee und Moritzteich entnommene Sedimentkerne mit Angabe der Entnahmetiefe und der gewonnenen Kernlänge	55
Tabelle 6:	Berechnete diffusive Flüsse von Eisen(II) und Sulfat an der Sediment-Wasser-Grenze in Waldsee und Moritzteich (positive Zahlen: Fluss ins Sediment, negative Zahlen: Fluss ins Wasser).....	65
Tabelle 7	Molare Masse, partielle molale Volumina, spezifischer Dichtebeitragskoeffizient β_n der Ionen und Gase und spezifischer Dichteanteil für DOC. Daten für die partiellen molalen Volumina bei 25°C für Ionen wurden Millero (1969), für Gase Enns et al. (1965) und für Si(OH) ₄ von Duedall et al. (1976) entnommen. Die Dichtebeitragskoeffizienten und der spezifische Dichteanteil wurden entsprechend für verdünnte Bedingungen und 25°C berechnet. Der spezifische Dichteanteil für DOC (im engeren Sinne für IHHS Waskish Torf Fulvinsäure) wurde von am UFZ Magdeburg durchgeführten Messungen entnommen.	74
Tabelle 8:	Durchschnittliche Dichtebeiträge gelöster Stoffe im Mixolimnion und Monimolimnion des Waldsees und ihr Beitrag zum chemischen Dichtegradienten am 31.07.2006.....	77
Tabelle 9:	Dichtebeiträge gelöster Stoffe im Moritzteich sowie deren Beitrag zur chemischen Dichtegradienten zwischen Mixolimnion (Mittelwert Epilimnion und Hypolimnion) und Monimolimnion am 31.05.2006	80

Abstract

The potential formation and/or collapse of meromixis in lakes due to climate change demands a better understanding of the influence of chemical processes and dissolved solutes on water density changes with depth. This need is amplified by the ever-increasing number of mining lakes with their potential for meromixis.

The aim of this thesis is to investigate causes of density stratification and bio-/geochemical processes in lakes as well as at the sediment water interface. Additionally, density gradients of solutes dissolved in lake water are quantified. Two meromictic mining lakes in the Lusatian mining district have been investigated, Waldsee and Moritzteich.

The composition of the lake water, sinking particles, sediments, and pore water have been analysed chemically. Measurements of in-situ parameter changes with depth within the lake water have been performed. The collected data form the basis for geochemical analyses of the determination of (depth-relevant) chemical processes and parameters as well as for the analyses of water density gradients and the density contribution of dissolved solutes.

Results show that meromixis depends in the studied mining lakes on the biogeochemical transformation of iron, on the development and dissolution of ironhydroxides and -hydroxysulfates within the mixolimnion and on the reduction of ferric iron into ferrous iron within the monimolimnion.

The sulfate reduction taking place within the monimolimnion sediments leads to a sediment-oriented migration of sulfate and iron. Here, a possible iron surplus might render a dissolution of iron into the lake water, leading to an increase of the density within the monimolimnion. The chemical processes taking place within the mixolimnion sediment of the lakes mainly depend on the geochemical environment. Within sediments rich in organic components, such as those of Waldsee, sulfate reducing processes might occur. In contrast, in acidic sediments with less organic matter, such as those of Moritzteich, measurements indicate a diagenetic transformation of metastable Schwertmannite into more stable Goethite.

The chemical density gradient largely depends on iron(II) and on the carbonate system ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$), to a lower degree on DOC and calcium and, in case of Moritzteich, on sulfate. In Waldsee, sulfate was not relevant for maintaining the chemical density stratification due to its nearly uniform density contribution at all depths.

In conclusion, the density gradient between mixo- and monimolimnion caused by chemical solutes is rather small. For Waldsee, values lie around 0.5 g/l and for Moritzteich around 1.0 g/l. Seasonal changes of the chemical density gradient are

rather small in both lakes. Thus, variations of the overall density gradient of the lake water in both lakes mainly depend on the temperature change rather than the concentration of solutes.

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Anzahl an Tagebauseen sowie den Folgen der anthropogen veränderten Klimaentwicklung und infolgedessen der Möglichkeit des Entstehens oder / und des Zusammenbrechens von Meromixis in Seen besteht die Notwendigkeit, Kenntnisse über die Dichteschichtungen verursachenden chemischen Prozesse sowie die in der Wassersäule auftretenden Dichtegradienten und die Dichtebeiträge gelöster Stoffe zu gewinnen.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit zwei meromiktische, im Lausitzer Braunkohlerevier gelegene Seen (Waldsee und Moritzteich) untersucht. Ziel war es, neben den Ursachen der Dichteschichtung die (bio)geochemischen Prozesse in der Wassersäule sowie an der Sediment-Wasser-Grenze zu untersuchen sowie Dichtegradienten und die Dichtebeiträge gelöster Stoffe im Gewässer zu quantifizieren.

Hierzu wurden die Seewasser-, Sediment-, Sinkstoff- und Porenwasserbeschaffenheit chemisch analysiert sowie tiefenorientierte Messungen der Vor-Ort-Parameter in der Wassersäule durchgeführt. Die Daten waren Basis geochemischer Berechnungen, der Bestimmung dichterelevanter chemischer Prozesse und Parameter sowie der Berechnung der Dichtegradienten in der Wassersäule und Dichtebeiträge gelöster Stoffe.

Die Ergebnisse zeigten, dass in den untersuchten Braunkohletagebauseen die Meromixis auf der biogeochemischen Umsetzung des Eisens mit der Bildung eisenhydroxidischer und eisenhydroxosulfatischer Minerale im Mixolimnion und deren Auflösung sowie der Reduktion des Eisens(III) zu Eisen(II) im Monimolimnion beruht. Dabei war die Beschaffenheit der im Mixolimnion gebildeten Eisenverbindungen pH-abhängig. Bei pH-Werten ≤ 3 wurden Eisenhydroxosulfate (vermutlich Schwertmannit) und bei pH-Werten von 6 bis 7 Ferrihydrit ausgefällt.

Die in den Monimolimnionsedimenten ablaufende Sulfatreduktion führte zu einem in das Sediment gerichteten Sulfat- und Eisenfluss, wobei bei einem möglichen Eisenüberschuss dieses auch ins Wasser freigesetzt und somit zu einer Erhöhung der Dichte im Monimolimnion beitragen konnte. Die im Mixolimnionsediment ablaufenden chemischen Prozesse waren vor allem vom vorliegenden geochemischen Milieu abhängig. Dabei können in Organik-reichen Sedimenten, wie dem des Waldsees, sulfatreduzierende Prozesse stattfinden, wohingegen in den sauren, geringer organischen Sedimenten des Moritzteiches die Messwerte auf eine diagenetische Umwandlung metastabiler Schwertmannit zu stabileren Goethit hindeuten.

Der chemische Dichtegradient beruhte im Wesentlichen auf Eisen(II) und dem Karbonatsystem ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$), zu geringeren Anteilen auf DOC und Calcium sowie,

ausschließlich im Moritzteich, auf Sulfat. Im Waldsee war Sulfat für die Aufrechterhaltung der chemischen Dichteschichtung aufgrund seiner etwa gleich hohen Dichtebeiträge in der gesamten Wassersäule nicht relevant.

Insgesamt war der in beiden Seen durch die chemischen Stoffe verursachte Dichtegradient zwischen Mixo- und Monimolimnion mit Werten von rd. 0,5 g/l im Waldsee und rd. 1,0 g/l im Moritzteich gering. Dabei waren saisonale Veränderungen des chemischen Dichtegradienten in beiden Untersuchungsgewässern marginal. Somit basierten Schwankungen des Gesamtdichtegradienten in der Wassersäule vor allem auf den Änderungen der Temperatur und weniger auf den Änderungen der Konzentrationen gelöster Stoffe.

1 Einleitung und Zielstellung

Seen bieten als komplexe Ökosysteme nicht nur einer Vielzahl von Organismen einen Lebensraum, sondern sind auch für die landlebende Fauna als Nahrungs- und/oder Trinkwasserquelle unverzichtbar. Auch der Mensch nutzt Seen seit jeher als Nahrungs-, Trink- bzw. Brauchwasserquelle oder in der jüngeren Vergangenheit als Erholungs- und Freizeitort bzw. in Form künstlicher Speicher- oder Stauseen als Energieressource.

Die meisten der auf der Erde vorhandenen Seen sind zwar natürlichen Ursprungs und beispielsweise durch Vulkanismus (z.B. Laacher See, Lac Pavin, Nyoossee) oder Tektonik (z.B. Baikalsee, Tanganyikasee) verursacht, jedoch gewinnen in zunehmenden Maße auch künstliche Seen Bedeutung für den Menschen. So entstanden die ersten Wasserreservoirs bereits mehrere tausend Jahre vor Christus (z.B.: Wasserreservoir von Girnar, Indien (Shadananan Nair, 2004)), bekanntere Beispiele wie der Hoover-Stausee in den USA und der Assuan-Stausee in Ägypten sind aber Ergebnisse menschlicher Tätigkeiten der letzten 200 Jahre.

Im Gegensatz zu den für die Wasser- oder Energiegewinnung errichteten Wasserreservoirs sind die meisten anthropogenen Seen dem oberflächlichen Abbau von Rohstoffen und der Flutung von Tagebaurestlöchern mit Oberflächen- und/oder Grundwasser geschuldet. Allein für Deutschland wird von mehr als 500 Tagebauseen ausgegangen (Nixdorf et al., 2001), wovon einige zu den flächenmäßig größten und tiefsten Seen Deutschlands zählen bzw. in Zukunft zählen werden. Bekannte Beispiele sind die Goitsche bei Bitterfeld mit einer Fläche von rd. 13,3 km² (Boehrer et al., 2003) oder der bei Merseburg gelegene Geiseltalsee mit rd. 18,5 km² (Schultze et al., 2010). Mit dem sich zukünftig, nach Beendigung der Auskohlung im Tagebau Hambach, bildenden Hambacher See wird mit einer Tiefe von bis zu 400 m und einer Fläche von circa 42 km² der tiefste See Deutschlands entstehen (www.bund-nrw.de/hambach).

Vor dem Hintergrund der hohen Anzahl an Tagebauseen, deren Volumen und flächenmäßiger Ausbreitung, der damit verbundenen ökologischen Konsequenzen sowie der sich verändernden Grundwasserströmung und -beschaffenheit drängte sich die Frage der Nutzung durch den Menschen immer weiter in den Vordergrund. Aufgrund dessen sowie ihrer Besonderheiten hinsichtlich ihrer Morphometrie als auch der chemischen Zusammensetzung der Seewässer, welche sich von den meisten natürlichen Süßwasserseen unterscheidet, stehen sie seit Beginn der 1990er Jahre im Fokus der Forschung (Nixdorf et al., 2001). Im Schwerpunkt der Untersuchungen stand primär die Problematik der im Bereich ehemaliger Erz- und Kohletagebaue auftretenden Versauerung der Seewässer (z.B. Geller et al., 1998, Geller et al., 2013), deren chemische Zusammensetzung sowie chemische Prozesse im Sediment bzw. an der Sediment-Wasser-Grenze (z.B. Friese et al., 1998a, Peine et al., 2000; Bachmann

et al., 2001, Küsel, 2003; Friese, 2004), die Besonderheiten der Ökosysteme (z.B. Nixdorf et al., 1998, Lessmann et al., 1999) und Verfahren zur Neutralisation saurer Tagebauseen (z.B. Frömmichen et al., 2004; Koschorreck et al., 2007).

Abgesehen von den genannten chemischen und ökologischen Gesichtspunkten besteht, gerade vor dem Hinblick der Nutzbarkeit der Tagebauseen durch den Menschen, die Notwendigkeit, Untersuchungen zur Wasserdichte als auch zu den in den Gewässern auftretenden Dichtedifferenzen voranzutreiben. Betrachtungen zu Dichtegradienten sind überdies vor dem Aspekt des (anthropogen verursachten) Klimawandels sowie der weltweit steigenden Anzahl von Tagebauseen erforderlich, um Schichtungs- und Mischungsprozesse zu verstehen und prognostizieren zu können. Hieraus sind Folgen für See- und Grundwasserbeschaffenheit, Ökologie sowie mögliche Gefahren (z.B. für Ökosysteme sowie den Menschen) zu erkennen und falls notwendig Maßnahmen zu konzipieren und umzusetzen.

Vor diesem Hintergrund war es das Ziel dieser Arbeit, auf Basis von gelösten Stoffen, dichtegesichtete Braunkohletagebaurestseen auf deren Wasserdichte, die wesentlichen zur Dichte beitragenden chemischen Prozesse und Parameter sowie auf die in der Wassersäule auftretende Dichtegradienten zu untersuchen.

Dabei waren vor allem die im Seewasser vorhandenen Eisen- und Sulfatgehalte zu betrachten sowie deren (biogeo)chemischen Umsetzungen zu untersuchen, um die Ursachen von Meromixis in Braunkohlentagebaurestseen ermitteln zu können (siehe Kapitel 5).

Zusätzlich waren aufgrund der Wechselwirkungen des Seewassers mit dem Sediment Umsetzungen von Eisen und Sulfat im Sediment und Stoffflüsse an der Sediment-Wasser-Grenze zu betrachten, da je nach geochemischen Bedingungen im Sediment Eisen- und Sulfat sowohl freigesetzt als auch dem Seewasser entzogen werden und somit zu einer Verminderung als auch einer Erhöhung der Wasserdichte beitragen können (siehe Kapitel 6).

Schlussendlich sind Eisen und Sulfat in Braunkohlentagebauseen mutmaßlich als wesentliche zur Wasserdichte als auch dem chemischen Dichtegradienten beitragende gelöste Stoffe identifizierbar, wobei saisonale Variationen des chemischen Dichtegradienten auch wesentlich zur Veränderung des Gesamtdichtegradienten beitragen (siehe Kapitel 7).

2 Meromixis

2.1 Einleitung

Schichtungen in Seen bilden sich aufgrund unterschiedlich dichter Wasserkörper, welche durch Temperatur und/oder gelöste Stoffe verursacht werden. Als Folge dieser Dichtegradienten ist es möglich, dass die durch Wind- und Wärmekonvektion verursachten Turbulenzen nicht ausreichen, die Wassersäule vollständig zu durchmischen, so dass Dichteschichtungen über lange Zeiträume erhalten bleiben können. Seen, deren Wassersäule nicht vollständig zirkuliert, sondern die einen permanent Dichteschichtung aufweisen, werden als meromiktisch bezeichnet (Hutchinson, 1957; Bohrer & Schultze, 2008).

Aufgrund der höheren Gehalte an gelösten Stoffen weist das Tiefenwasser (Monimolimnion) eine höhere Dichte als das durchmischte Oberflächenwasser (Mixolimnion) auf. Getrennt werden Mixo- und Monimolimnion von der Pycnocline (Dichtesprungschicht).

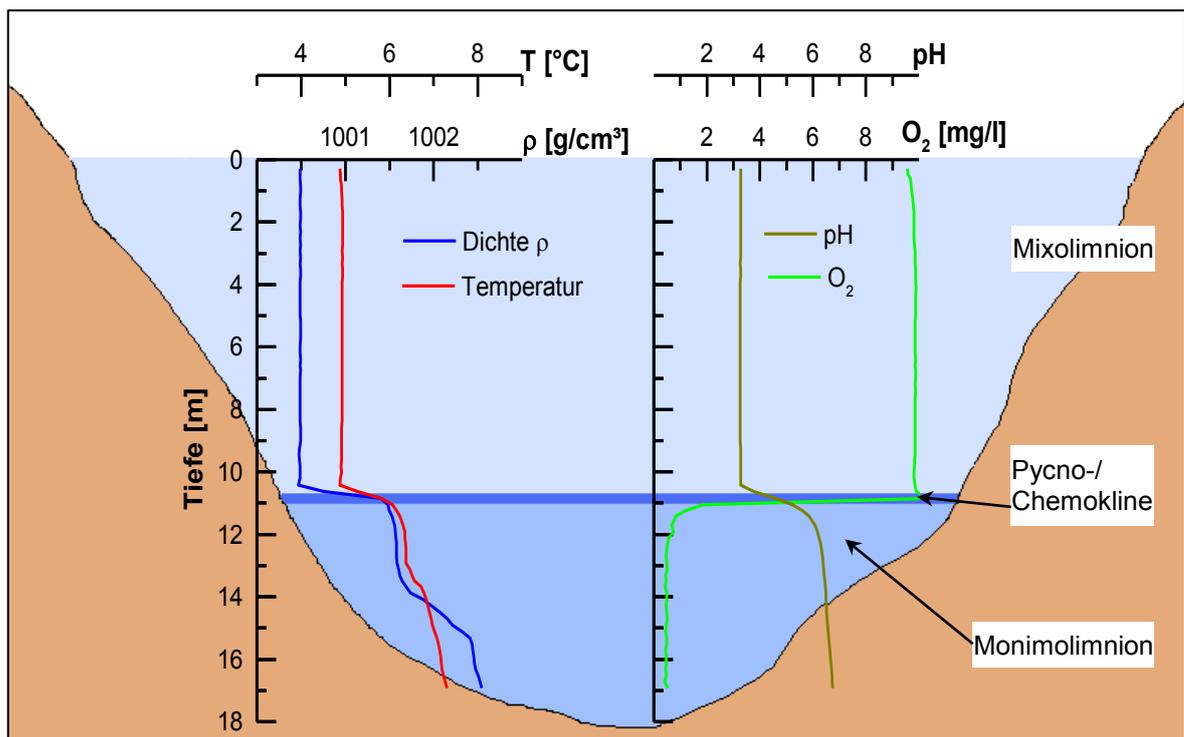


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines meromiktischen Sees mit Temperatur-, Dichte-, Sauerstoff- und pH-Profilen vom Moritzteich vom 23.01.2007. Die Dichte wurde auf Grundlage gemessener Temperaturen und elektrischer Leitfähigkeiten mittels einer seespezifischen Gleichung nach Naujoks (2007) berechnet.

Als Konsequenz seiner Abgeschlossenheit von der Atmosphäre ist das Monimolimnion anoxisch. Somit unterscheidet sich dessen geochemisches Milieu deutlich vom dem des zirkulierenden Oberflächenwassers (Hutchinson, 1957; Boehrer & Schultze, 2008). Aufgrund der zwischen Mixo- und Monimolimnion auftretenden chemischen Gradienten wird der Übergangsbereich auch als Chemokline bezeichnet.

Die erste wissenschaftliche Beschreibung von Meromixis stammt von Findenegg (1935), der diesen Schichtungstyp in Kärntner Seen, wie bspw. dem Wörthersee, dem Millstätter See oder dem Klopeiner See, beobachtete. Seitdem wurden eine Vielzahl weiterer meromiktischer Seen in allen Klimazonen beschrieben.

In den gemäßigten Klimazonen zählen zum Beispiel die in der Rømerike Region Norwegens gelegenen Seen Nordbytjernet und Ljøgodtjern dazu (Hongve, 1980; Hongve 1999). Aus Finnland ist der Lake Vähä-Pitkusta (Hakala, 2004; Hakala et al., 2004), aus dem Zentralmassiv Frankreich der Lac Pavin (Michard et al., 1994) sowie aus Russland der Lake Shunet (Lunina et al., 2007) bekannt.

Aus den subpolaren Regionen zählt zum Beispiel der Lake A (Ellesmere, Kanada) zu den permanent geschichteten Seen (Gibson et al., 2002).

In der breiteren Öffentlichkeit bekannt geworden sind der Nyos- und der Monounsee, zwei in den tropischen Breiten gelegene meromiktische Seen, deren Kohlenstoffdioxid-Ausbrüche 1986 beziehungsweise 1984 viele Menschenleben forderte (z. B. Kling et al., 1987; Sigurdsson et al., 1987).

2.2 Ursachen

Gründe für die Entstehung von Meromixis sind vielfältig und reichen von externen Einflüssen bis zu seeinternen Prozessen (Hutchinson, 1957; Boehrer & Schultze, 2008; Hakala 2004).

Externe Ursachen

Zu den externen Ursachen zählt der Zufluss höher mineralisierten und damit dichteren Grundwassers. Dieser von Hutchinson (1957) auch als creogene Meromixis bezeichnete Typ tritt beispielsweise im Tagebausee Merseburg Ost 1b (Deutschland) auf. Hier führt der Zufluss von natrium- und chloridreichem Grundwasser aus den unterliegenden Zechsteinschichten zu einer erhöhten Salinität und Dichte des Monimolimnions (Heidenreich et al., 1999; von Rohden & Ilmberger, 2001).

Daneben kann der oberflächliche Zufluss von Salzwasser oder die Übersichtung von Salzwasser mit Süßwasser eine permanente Dichteschichtung verursachen. Dieser als

ektogene Meromixis bezeichnete Typ (Hutchinson, 1957) ist bspw. Ursache der permanenten Dichteschichtung des in Russland gelegenen Sees Mogilnoe (Lunina et al., 2005).

Des Weiteren kann die Morphologie des Seebeckens (Verhältnis Tiefe / Fläche) als auch eine windgeschützte Lage durch zum Beispiel den See umgebende Wälder oder steile Böschungen zur Entstehung von Meromixis führen (Hakala, 2004) bzw. dessen Entstehung oder Aufrechterhaltung unterstützen (Hongve, 1980). So basiert nach Hakala (2004) die permanente Dichteschichtung des Vähä-Pitkusta Sees in Finnland vorrangig auf seiner Morphologie und weniger auf dem durch die gelösten Stoffe aufgebauten chemischen Dichtegradienten.

Seeinterne Ursachen

Seeinterne Ursachen für die Entstehung von Meromixis umfassen biochemische Umwandlungsprozesse innerhalb der Wassersäule, in dessen Folge Feststoffe, welche im Mixolimnion gebildet werden, ins Monimolimnion absinken, sich dort zurücklösen und über die Anreicherung von Lösungsprodukten zur Erhöhung der Dichte beitragen. Diese Form der Meromixis wird auch als biogene Meromixis bezeichnet (Hutchinson, 1957; Bohrer & Schultze, 2008).

An den die Meromixis verursachenden (biogeo)chemischen Umwandlungsprozessen können verschiedene Stoffe beteiligt sein.

Biogene Meromixis aufgrund des Auf- und Abbaus organischer Substanz wurde im Fall des Vesle Bakketjern Sees in Norwegen beobachtet. Dessen Monimolimnion enthält 57 mg/l organische Substanzen und 214 mg/l Kohlenstoffdioxid (Hongve, 1980). Dieser See ist aufgrund des im Oberflächenwasser ablaufenden photosynthetischen Aufbaus organischer Substanz und deren Abbau im Monimolimnion permanent geschichtet, wobei Hongve (1980) betont, dass auch dessen kleine Oberfläche die Meromixis begünstigt.

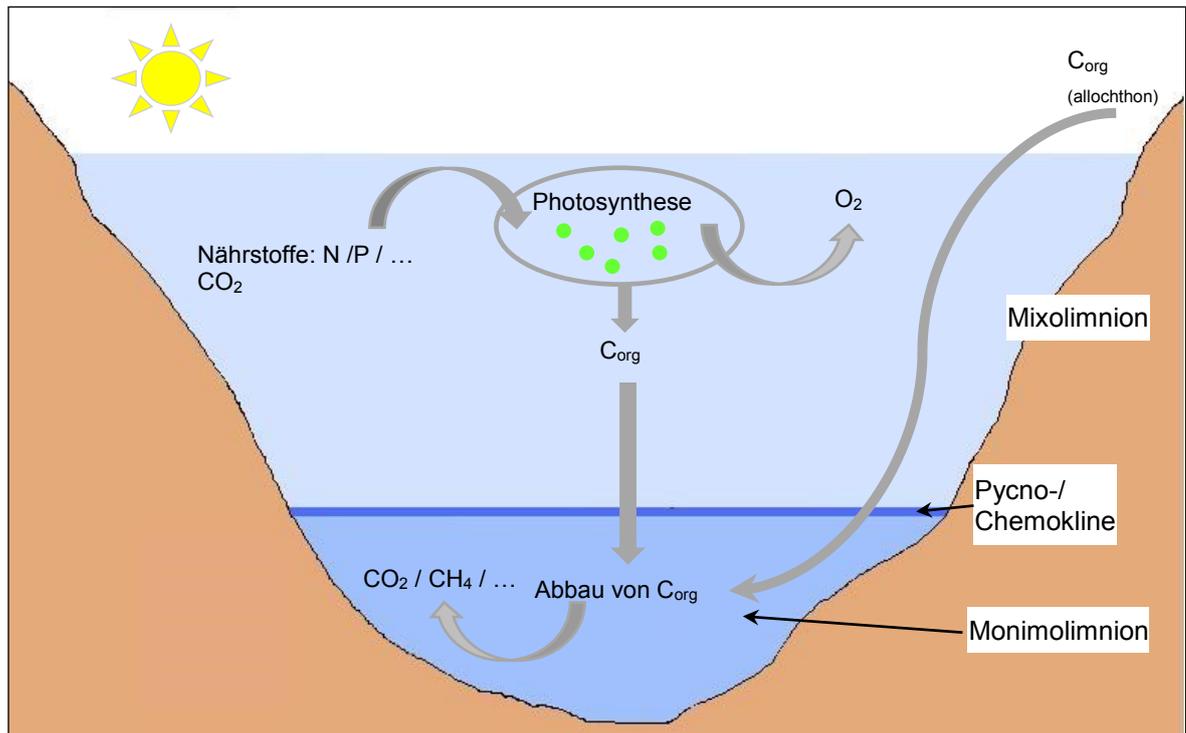


Abbildung 2: Schematische Darstellung biogener Meromixis in Folge des Abbaus von organischem Kohlenstoff im Monimolimnion (nach Boehrer & Schultze, 2008).

Neben organischer Substanz können vor allem die Fällung und Lösung von redoxsensitiven Metallen wie Eisen und Mangan permanente Dichteschichtungen in Seen verursachen. Beispiele sind die norwegischen Seen Gråvtjern und Ljøgdottjern, deren Eisenkonzentrationen in den Monimolimnien 45mal beziehungsweise 553mal größer als in den Mixolimnien sind (Hongve, 1980). Im Wesentlichen auf dem Mangan basierende Meromixis wurde im Nordbytjernet See (Norwegen) beobachtet (Hongve, 1980, Hongve, 1999).

Die Entstehung einer Dichteschichtung aufgrund der Ausfällung und Rücklösung von Kalziumkarbonat wurde bisher nur für den La Cruz See in Spanien beschrieben (Rodrigo et al., 2001).

Anthropogen verursachte Meromixis

Als Beispiel anthropogen verursachter Meromixis ist die des Copper Mine Tagebausees auf Vancouver Island in Kanada zu nennen. Dieser entstand 1996 durch die Flutung eines Tagebaurestloches mit Meerwasser, welches anschließend mit Süßwasser überschichtet wurde (Fisher & Lawrence, 2006). Es handelt sich somit um einen exogen meromiktischen See, wobei die Meromixis jedoch absichtlich vom Menschen verursacht wurde, um saure Grubenwässer zu behandeln und die in diesen Wässern enthaltenen Metalle im anoxischen Monimolimnion auszufällen und im Sediment zu binden (Fisher & Lawrence, 2006).

2.3 Stabilität von Meromixis

Die Gründe für die Entstehung von Meromixis sind, wie im vorgegangenen Kapitel dargelegt, vielfältig, wobei die Zeiträume beständiger, meromiktischer Schichtungen sehr unterschiedlich sein können.

So wurde von 1995 bis 1999 im Tagebausee 111 (Deutschland) ein Monimolimnion beobachtet, welches im Jahr 2000 wieder verschwand (Karakas et al., 2003). In den folgenden Jahren wurde der See wiederum meromiktisch, was zu einem Dichtegradienten zwischen Mixo- und Monimolimnion von rd. 2 kg/m^3 führte (Karakas et al. 2003).

Eine seit mehreren Jahrhunderten beständige Dichteschichtung weisen der Vähä-Pitkusta See in Finnland sowie der La Cruz See in Spanien auf. Von ersteren belegen paläolimnologische Studien eine ca. 600 Jahren anhaltende Meromixis (Hakala, 2004, Hakala et al., 2004). Der Beginn des meromiktischen Stadiums des La Cruz Sees in Spanien reicht etwa ins Jahr 1700 zurück und fällt mit der „Kleinen Eiszeit“ sowie mit einer Zeit zunehmender menschlicher Besiedlung zusammen (Julià et al., 1998).

Wesentlich länger, nämlich seit circa 6000 Jahren besteht das Monimolimnion im Tookesee (Rørholtfjorden) in Norwegen (Strøm, 1957).

Trotz der Möglichkeit, dass Meromixis in einem See über lange Zeiträume bestehen kann, ist die Verwendung des Begriffes „permanente Dichteschichtung“ im Grunde genommen nicht korrekt. Verschiedene Beispiele belegen, dass das Auftreten einer Vollzirkulation durch sich verändernde klimatische, hydrologische oder hydrogeologische Bedingungen jederzeit möglich ist.

So beobachtete Hongve (1999) eine vollständige Zirkulation des meromiktischen Sees Nordbytjernet (Norwegen) Anfang der 1990er Jahre. Ursache dieser Durchmischung waren steigende Grundwasserstände, infolgedessen der Zufluss höher mineralisierten Flusswassers in das Mixolimnion zu einer Schwächung der Dichteschichtung führte. Zudem verursachte der Zufluss des höher mineralisierten aeroben Flusswassers ins Monimolimnion eine Ausfällung gelöster Eisen- und Manganverbindungen und damit eine weitere Reduzierung des Dichtegradienten (Hongve, 1999).

Anhand von Lithium- und Bariumprofilen belegen Gibson et al. (2002) im Lake A (Ellesmere, Kanada), dass auch dieser meromiktische See schon vollständig durchmischt wurde.

Besonders gut dokumentiert ist die Veränderung der Mixis im Lake Mono (USA). Aufgrund der fast vollständigen Umleitung der Zuflüsse zur Trinkwasserversorgung sank der Seespiegel bei gleichzeitig steigendem Salzgehalt dramatisch ab

(www.monolake.org/about/story). Infolge des ab Anfang 1982 verstärkten Zuflusses geringer dichten Süßwassers stieg der Seespiegel an und der vormals monomiktische See wurde meromiktisch - ein Zustand der bis November 1988 anhielt (Jellison & Mellack, 1993) und nach einer Phase erneuter Durchmischung im Jahr 1995 wieder einsetzte (www.monobasinresearch.org/timelines/meromixis.php).

Dass selbst die bisher als streng meromiktisch eingestuften Kärntner Seen, Wörthersee und der Klopeiner See, nicht so stabil sind wie angenommen, zeigen die Untersuchungen von Reichmann et al. (2014). Diese belegen anhand von Sauerstoffprofilen sowie Isotopenanalysen, dass die Seen in den vergangenen Jahrzehnten mehrfach vollständig zirkulierten.

Vor dem Hintergrund des anthropogen verursachten Klimawandels, der damit verbundenen Erwärmung der Seen als auch geänderter Luftströmungen, prognostizierten Reichmann et al. (2014) für die meromiktischen Kärntner Seen eine verstärkte Tiefendurchmischung. Hingegen wird von Vohland et al. (2007) für Mecklenburg-Vorpommern, Berlin und Brandenburg für tiefe Gewässer das verstärkte Entstehen von Meromixis für möglich gehalten.

2.4 Auswirkungen von Meromixis

Die Auswirkungen der Bildung und der Auflösung von Meromixis sind nicht nur hydrochemischer Art, sondern bedingen auch ökologische Konsequenzen für einzelne Spezies als auch gesamte Nahrungsketten.

Monimolimnien wirken als Stoffsenken. Infolgedessen werden beispielsweise Nährstoffe im Tiefenwasser zurückgehalten und stehen somit für die Primärproduktion nicht mehr zur Verfügung (Reichmann et al., 2014). So sank aufgrund der fehlenden Vollzirkulation während der meromiktischen Phase die Ammoniumkonzentration im Mixolimnion des Lake Mono von ursprünglich 5 bis 10 $\mu\text{mol/l}$ auf $<0,5 \mu\text{mol/l}$ ab, wodurch die Primärproduktion um etwa ein Viertel bis um etwa die Hälfte zurückging (Jellison & Mellack, 1993a; Jellison et al., 1993).

3 Untersuchungsgewässer

Untersuchungsgewässer waren der Waldsee und der Moritzteich, zwei circa 120 km südlich von Berlin gelegene Seen (Lage: Abbildung 3).

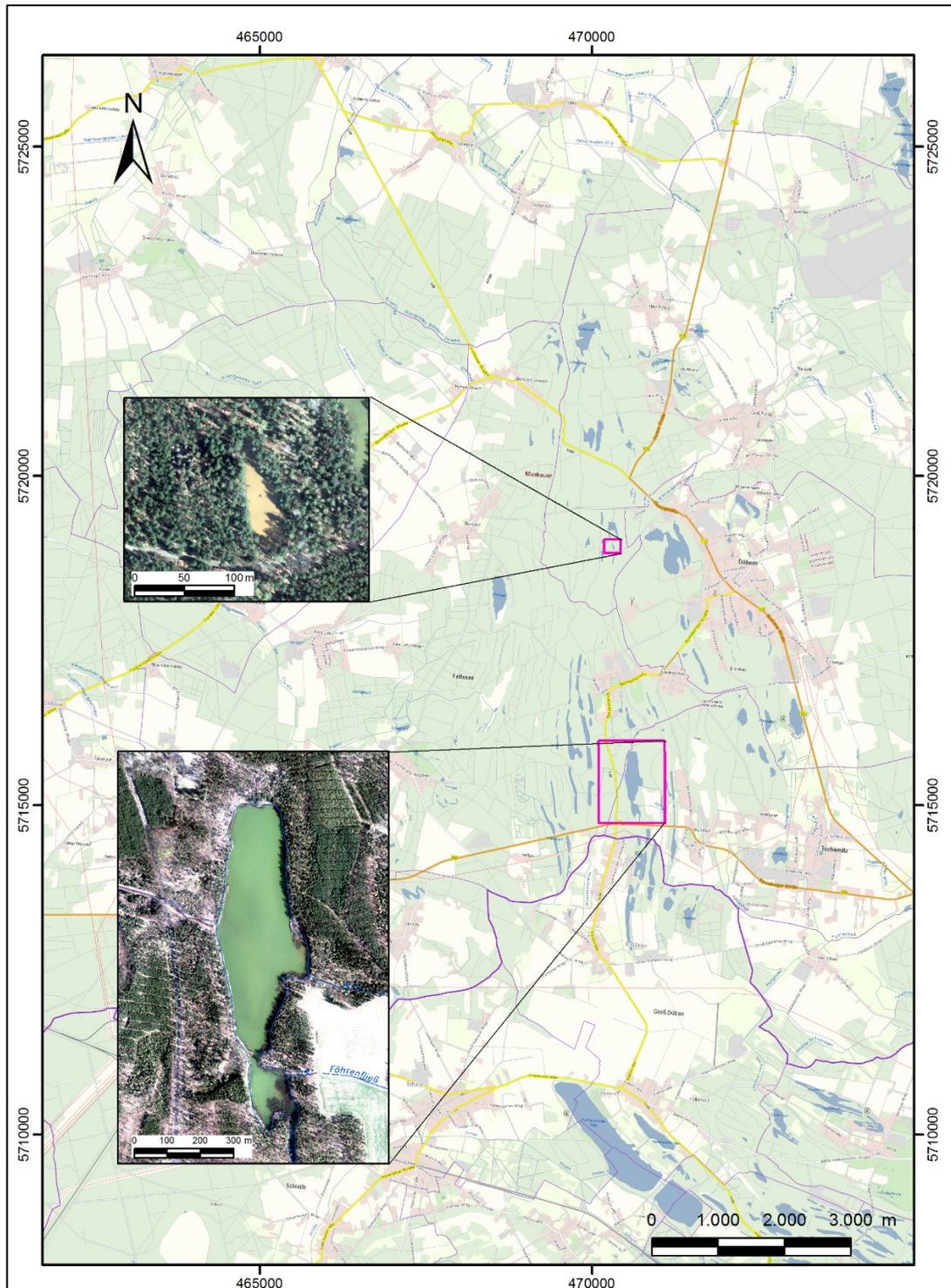


Abbildung 3: Lageplan von Moritzteich und Waldsee (Kartengrundlage: WebAtlas.DE light, © GeoBasis-DE/BKG, Orthophotos: Geobasisdaten: © GeoBasis-DE/LGB 2016). Koordinatensystem: ETRS 1989 UTM Zone 33)

3.1 Geologischer, hydrogeologischer sowie bergbauhistorischer Hintergrund

Geologie und Hydrogeologie

Geologisch liegen beide Untersuchungsgewässer im Muskauer Faltenbogen, einer elstereiszeitlich entstandenen Stauchendmoräne, der morphologisch als hufeisenförmiger Bogen (Kupetz, 1995) in der geologischen Karte deutlich hervortritt (Abbildung 4).

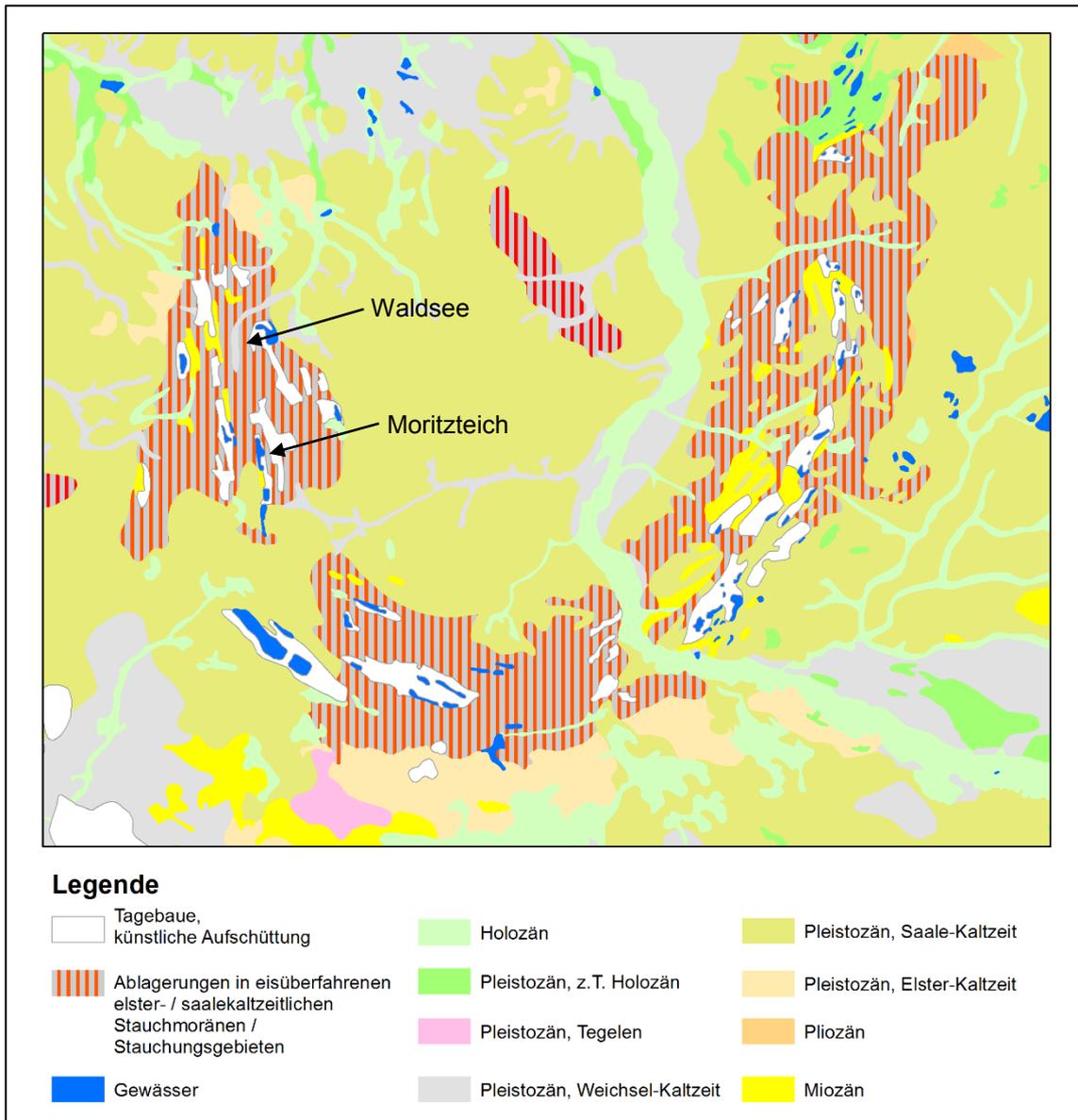


Abbildung 4: Geologische Karte Maßstab 1:150.000 (Datengrundlage: GÜK200 CC4750; GeoBasis-DE/BKG, 2013)

Der Muskauer Faltenbogen entstand durch den Auflastdruck sowie die Schubkraft einer 400 m bis 500 m mächtigen Gletscherzunge während der Elster-(II)-Kaltzeit.

Durch dieses Surge-Ereignis, wurden die unterlagernden tertiären Sedimente deformiert, woraus Schuppen, Diapire und Biegefließfalten resultierten (Kupetz, 1995, Kupetz 1997).

Lithologisch setzt sich der Untergrund aus einer Wechselfolge von Sanden, Kiessanden sowie tonig schluffigen Schichten zusammen, in denen bis mehrere Meter mächtige Braunkohleflöze eingeschaltet sind. Stratigraphisch handelt es sich um Ablagerungen des Oberoligozäns und Miozäns (Kupetz, 1995, Kupetz 1997). Quartäre Ablagerungen sind im Gebiet nur spärlich vorhanden und bestehen zumeist aus geringmächtigen Geschiebesanden und -kiesen bzw. holozänen moorigen und anmoorigen Bildungen (Kupetz, 1995).

Infolge dieser komplizierten geologischen Verhältnisse, welche beispielweise durch die Steilstellung der grundwasserstauenden schluffigen und tonigen Schichten verursacht wird, wird im Muskauer Faltenbogen eine großräumige horizontale Grundwasserbewegung behindert. In seiner Wirkung auf das Vorland ist der Muskauer Faltenbogen als ein Grundwasserleiter- und stauerkomplex zu betrachten, dessen hydrogeologische Verhältnisse infolge des Braunkohlebergbaus noch deutlich verändert und beeinflusst wurden (Kupetz, 1995).

Die tertiären Grundwässer des Lausitzer Braunkohlereviere zeigen eine hohe Variationsbreite in deren Beschaffenheit (Landesamt Brandenburg, 1995). Da sich die lithologische Zusammensetzung des Untergrundes im Muskauer Faltenbogen und im Lausitzer Bergbaurevier gleichen, ist davon auszugehen, dass auch hier eine ähnlich hohe Variabilität der Grundwasserbeschaffenheit vorliegt. Sie reicht von schwach mineralisierten bis stark eisen- und sulfathaltigen, bergbaubeeinflussten Grundwässern. Die Spanne der pH-Werte umfasst schwach saure bis pH-neutral Werte. Sauerstoff ist in den tertiären Grundwässern zumeist nicht nachweisbar (Uhlmann, 1995).

Bergbauhistorie

Der Braunkohleabbau im Muskauer Faltenbogen begann Mitte des 19. Jahrhunderts und endete 1969. Im Mittelpunkt der Braunkohlengewinnung stand das zweite Miozäne Flöz, das mit seiner konstant hohen Mächtigkeit zwischen 10 m und 15 m als Leithorizont diente (Schossig, 2006).

Aufgrund der glazialtektonisch geprägten Strukturen erfolgte der Bergbau zunächst vor allem Untertage. Erst später kamen größere Tagebaue aufgrund der verbesserten Wasserhaltungsmöglichkeiten hinzu. So entstanden im Laufe der Zeit zwischen 80 und 90 Abbaue, infolgedessen heute eine Vielzahl von Tagebauseen im Muskauer Faltenbogen existieren (Kupetz et al., 2004).

3.2 Waldsee

Der Waldsee ist ein in der Nähe des Ortes Döbern gelegener, mit einer Nord-Süd-Ausdehnung von circa 120 m kleiner Flachsee. Er weist eine Maximaltiefe von rd. 4,7 m und eine mittlere Tiefe von rd. 2,1 m auf (Tabelle 1, Abbildung 5). Auffällig ist die ockergelbe bis bräunliche Färbung, welche bereits im Luftbild auffällt (Abbildung 3).

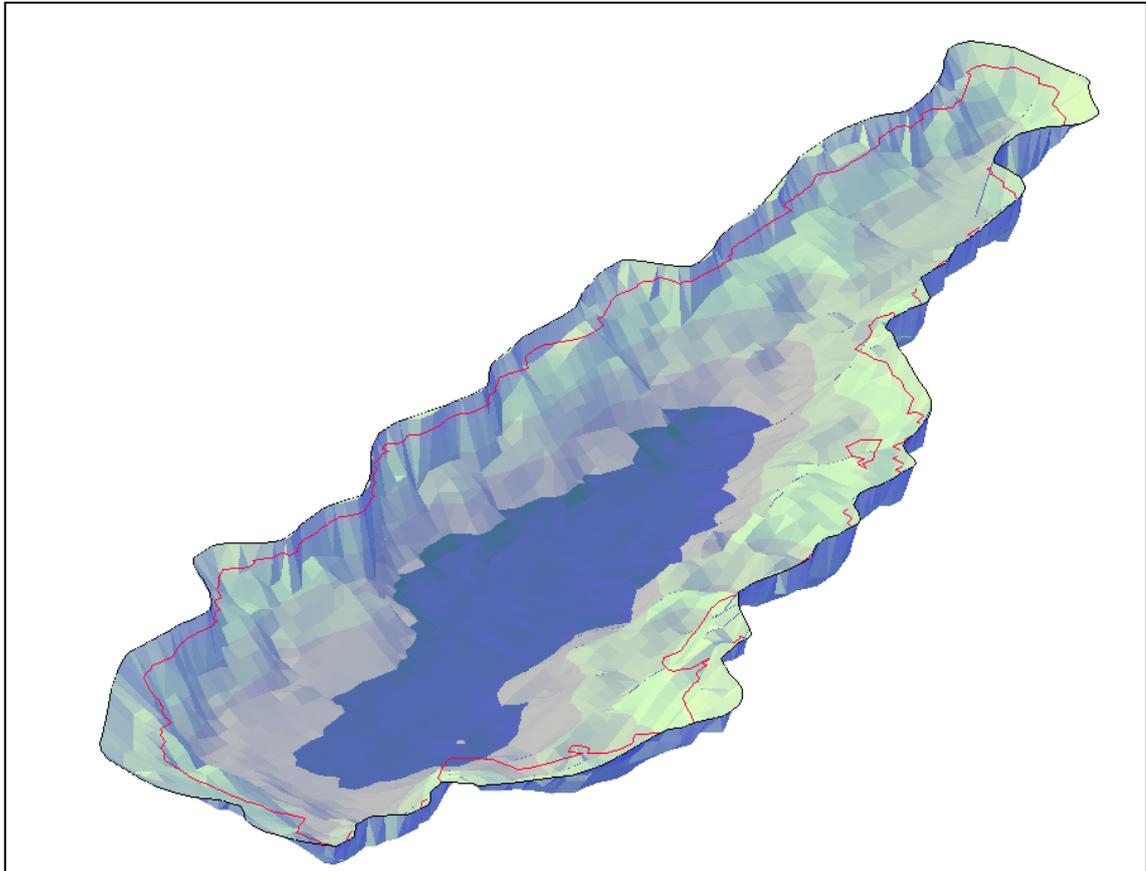


Abbildung 5: *Bathymetrische Karte des Waldsees, rote Linie: Grenze Mixolimnion / Monimolimnion (berechnet auf Grundlage der Daten des UFZ Magdeburg, Vermessung von 2007)*

Geologisch liegt der See in einer intern deformierten Schuppe (Pechstein, 2008). Er ist ein Tagebausee der Pflanzgartenmulde der Grube Conrad (RL 060622/3). Der Grundwasserzufluss erfolgt vor allem aus südlicher bis südöstlicher Richtung. Der Abstrom erfolgt im Wesentlichen nach Nordnordosten bzw. Norden (Pechstein, 2008).

Der See hat einen periodisch wasserführenden oberirdischen Abfluss. Der Waldsee ist stark vom Eintrag organischer Substanz aus dem umgebenden Wald geprägt, welcher sich vor allem aus Birken und Fichten zusammensetzt. Der See ist seit mindestens 1995 meromiktisch (Nixdorf et al., 2001).

Tabelle 1: Morphometrische Daten von Waldsee und Moritzteich. Die Schwankungsbreite der Volumina von Mixo- und Monimolimnion wurde berechnet aus den Daten der Jahre 2006 bis 2008.

	Einheit	Waldsee	Moritzteich
Oberfläche	m ²	2.387	160.000
Volumen	m ³	6.542	1,2·10 ⁶
Volumen Mixolimnion	%	18 - 65%	14 - 20%
Volumen Monimolimnion	%	35 - 82%	86 - 80%
maximale Tiefe	m	4,7	17,5
mittlere Tiefe	m	2,1	7,5

3.3 Moritzteich

Der Moritzteich (RL 1223) entstand nach Einstellung der Wasserhaltung der Grube „Julius“ (ab 1945 Braunkohlewerk „Vorwärts“) ab 1959.

Der See ist maximal 17,5 m tief und umfasst eine Fläche von etwa 160.000 m² (Tabelle 1). Die bathymetrische Karte kann Abbildung 6 entnommen werden.

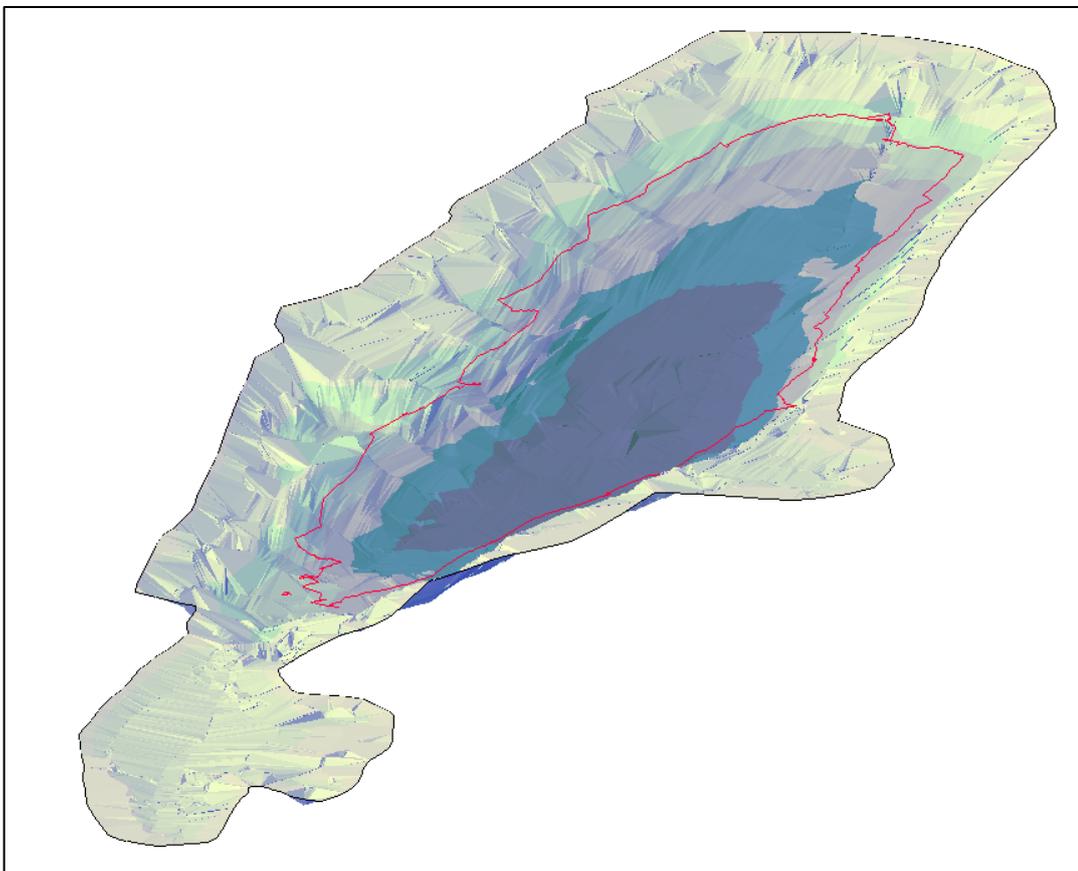


Abbildung 6: Bathymetrische Karte des Moritzteiches, rote Linie: Grenze Mixolimnion / Monimolimnion (berechnet auf Grundlage der Daten von Stellmacher, 2004).

Er hat einen kleinen oberirdischen Zufluss im Nordwesten und entwässert über das Föhrenfließ Richtung Südosten (Abbildung 3). Der See wurde von Herold (1995) erstmals als meromiktisch eingestuft.

Geologisch betrachtet liegt der See in einer vergent liegenden Falte, welche ein Einfallen von 38° nach Osten aufweist (Pechstein, 2008). Der Grundwasserzustrom erfolgt primär über die Kippenbereiche und über Grundwasserleiter im Norden sowie untergeordnet im Westen. Der Grundwasserabstrom erfolgt im Wesentlichen nach Osten sowie untergeordnet nach Süden sowie über die Kippenbereiche (Pechstein, 2008).

4 Grundlegende Untersuchungsmethoden

Messungen und Probenahmen wurden an den beiden Untersuchungsgewässern in unterschiedlichen zeitlichen Intervallen im Zeitraum von 2006 bis 2008 durchgeführt (Abbildung 7).

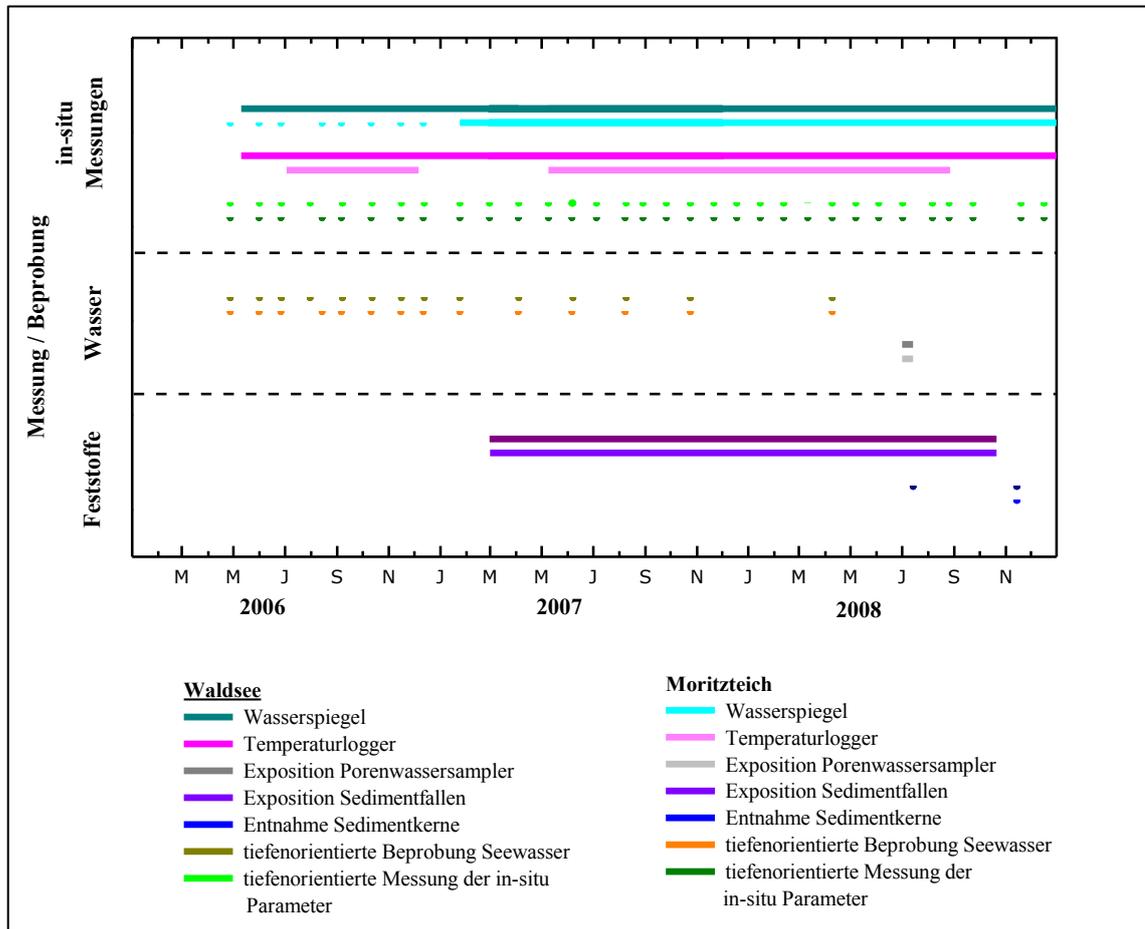


Abbildung 7: Überblick über Mess- und Probenahmezeiträume (Linie: kontinuierliche Messungen, Punkte: Stichtagsmessung / -beprobung)

Diese hatten das Ziel die wesentlichen die Dichteschichtung bestimmenden chemischen Parameter sowie Prozesse zu identifizieren sowie die Dichtegradienten und die Dichtebeiträge der gelösten Stoffe in der Wassersäule bestimmen zu können. Sie umfassten im Einzelnen:

- die monatliche tiefenorientierte Erfassung physikalischer und chemischer Gewässerparameter (Wassertemperatur, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Redoxpotential, Trübung, Chlorophyll a Konzentration)
- die kontinuierliche Erfassung der Seewasserspiegelvariationen

- die monatliche bis zweimonatliche tiefenorientierte Beprobung und chemische Analysen der Seewasserbeschaffenheit
- die Messung der Sinkstoffraten in Mixo- und Monimolimnion sowie die chemische Analyse der Sinkstoffbeschaffenheit
- die Beprobung und chemische Analyse der Seesedimente sowie des Porenwassers

Die detaillierten Beschreibungen der Mess-, Probenahme- und Analysemethoden kann den Kapiteln 5.2 und 6.2 entnommen werden.

5 Schichtungsrelevante geochemische Parameter und Prozesse in der Wassersäule

5.1 Einleitung

Ob Salzseen, wie das Tote Meer, die Sodaseen Ostafrikas, vulkanische Kraterseen, die Maare der Eifel - Seen zeigen, je nach dem Zusammenspiel verschiedener Faktoren, eine vielfältige Beschaffenheit ihrer Wässer. So spielen geologisch und hydrogeologische Verhältnisse im Einzugsgebiet (Grundwasserströmung und -beschaffenheit), oberirdische Zu- und Abflüsse, der Austausch mit der Atmosphäre und hydrologische Bedingungen (Niederschläge, Verdunstung) ebenso eine Rolle wie Sorptions-, Ausfällungs- und Rücklösungsprozesse (Schwoerbel & Brendelberger, 2013). Für letztere sind neben Grenzflächen, wie der Oberfläche von Mineralen, die Sediment-Wasser-Kontaktzone oder die Chemokline (Wendt-Potthoff & Koschorreck, 2004), auch Organismen und damit deren Stoffwechsel von wesentlicher Bedeutung (Schwoerbel & Brendelberger, 2013). Neben diesen natürlichen Mechanismen können auch anthropogene Eingriffe die Seewasserbeschaffenheit deutlich beeinflussen. Dies betrifft nicht nur den Eintrag von Nähr- oder Schadstoffen (z.B.: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), aromatische Kohlenwasserstoffe (AKW), leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW), Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel) sondern auch anthropogene Beeinflussungen der Morphologie des Seebeckens sowie durch den Menschen verursachte Veränderungen im Einzugsgebiet (Schwoerbel & Brendelberger, 2013). In welcher Weise die Wasserinhaltsstoffe letztendlich in der Wassersäule verteilt und somit vertikale Gradienten als auch saisonale Variationen verursacht werden, wird vom Mischungsregime in der Wassersäule und somit von der durch die Temperatur- und/oder gelöste Stoffe verursachte Dichteschichtung sowie der wind- und temperaturbedingten Zirkulation, bestimmt (MacIntyre & Melack, 1995).

Welche Bedeutung jedem der genannten Prozesse oder Faktoren im jeweiligen See zukommt, ist gewässerabhängig und nicht pauschal zu beantworten (Stumm, 2004). Für Tagebauseen spielt der Faktor Mensch als eine die Seewasserbeschaffenheit beeinflussende Komponente eine wesentliche Rolle, da durch die anthropogenen Eingriffe in den Untergrund nicht nur die Beckenmorphologie und Grundwasserströmung beeinflusst werden können, sondern auch Stoffe im Einzugsgebiet mobilisiert werden. Ein bekanntes Problem sind die in Bergbaugebieten durch die Pyritverwitterung verursachten sauren Tagebau- oder Bergbauwässer (engl. Acid Mine Drainage oder kurz AMD), die und deren Folgen - sowohl im Hinblick auf die Gewässerökologie als auch die Seewasserbeschaffenheit - schon seit mehr als einem Jahrzehnt im Fokus verschiedenster Untersuchungen stehen (Landesumweltamt

Brandenburg, 1995; Geller et al., 1998a; Nixdorf et al. 2001; Friese, 2005; Schultze et al. 2010, etc.).

Trotz der zahlreichen und umfassenden Untersuchungen ist es aufgrund der Individualität eines jeden Gewässers notwendig, dessen Wasserbeschaffenheit zu untersuchen. Die Ergebnisse tragen nicht nur zum Verständnis über die im Gewässer ablaufenden chemischen Prozesse bei, sondern sind auch Basis ökologischer oder limnophysikalischer Betrachtungen und ausschlaggebend für die Nutzbarkeit des Gewässers durch den Menschen. Daher war es das Ziel der in diesem Kapitel dargelegten Untersuchungen die chemische Zusammensetzung der beiden Untersuchungsgewässer zu analysieren sowie vertikale Gradienten und saisonale Trends zu dokumentieren. Sie sind Voraussetzung für die Analyse und Beschreibung schichtungsrelevanter chemische Parameter sowie Prozesse.

5.2 Methoden

5.2.1 Messung der Vertikalgradienten physikalischer und chemischer Parameter in der Wassersäule

Von April 2006 bis Dezember 2008 wurden monatlich die Vertikalgradienten der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit (κ), der Sauerstoffkonzentration und des pH-Wertes unter Verwendung der Multiparametersonde YSI 6820 (Fa. ecoTech, Bonn) erfasst. Ab Juli 2006 erfolgte zusätzlich die Messung der oben genannten Parameter mittels einer zweiten Multiparametersonde (i172, Fa. Idronaut). Diese Sonde erlaubte zusätzlich die Erfassung der Trübung sowie mittels des enthaltenen Fluoreszenzensors die Bestimmung der Chlorophyllgehalte im Seewasser. Die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit bezogen auf 25°C (κ_{25}) erfolgte auf Grundlage der für beide Untersuchungsgewässer ermittelten seespezifischer Koeffizienten nach Naujoks (2007). Die Tiefenauflösung der Messungen lag im Bereich von rd. 0,1 m bis 0,2 m.

Aufgrund teils unpräziser Ergebnisse (vor allem im Bereich der Chemokline) sowie abweichender Sauerstoffkonzentrationen zwischen den beiden verwendeten Multiparametersonden und längerer Ansprechzeiten wurde zusätzlich ab Dezember 2007 die Sauerstoffkonzentration mit einer WTW-Sonde (Oxi 196) in bestimmten Tiefen (maximale Auflösung 0,1 m) gemessen.

Die Bestimmung der Sichttiefe erfolgte mit einer Secchi-Scheibe.

Zusätzlich wurden kontinuierlich ab Mai 2006 im Waldsee sowie ab Juli 2006 im Moritzteich die Wassertemperaturen mittels Datenloggern kontinuierlich in diskreten

Tiefen erfasst. Der Sensorabstand betrug am Waldsee 10 cm, am Moritzteich zwischen 0,5 m und 1 m. Das Messintervall lag bei 10 Minuten.

5.2.2 Messung der Seewasserspiegel

Die Erfassung der Variationen des Seespiegels erfolgte ab April 2006 manuell an beiden Untersuchungsgewässern durch die Ablesung von Pegellatten. Ab Mai 2006 (Waldsee) bzw. ab Januar 2007 (Moritzteich) zeichneten in beiden Seen verankerte Pegellogger die Schwankungen der Seespiegel auf.

5.2.3 Tiefenorientierte Seewasserbeprobung

Am Seetiefsten erfolgte die tiefenorientierte Beprobung beider Untersuchungsgewässer. Die Beprobungen wurden im Zeitraum von April 2006 bis April 2008 zumeist in monatlichen bis zweimonatlichen Abstand durchgeführt.

Aufgrund der in den Tiefenwässern vorherrschenden Anoxie war eine sauerstofffreie Entnahme als auch sauerstofffreier Transport der Wasserproben unumgänglich. Aufgrund des schmalen Tiefenbereichs der Chemokline (rd. $\pm 0,3$ m) war es mit einem Wasserschöpfer nicht möglich, eine so hohe Vertikalauflösung zu erreichen, um mehrere Proben aus diesem Tiefenbereich entnehmen zu können.

Deshalb wurde, um eine möglichst hohe Vertikalauflösung von ± 5 cm im Bereich der Chemokline zu erreichen sowie um Oxidationsprozesse bei Entnahme und dem Transport zu vermeiden, ein von Jørgensen et al. (1979) entwickeltes Probeentnahmesystem den eigenen Erfordernissen angepasst (Abbildung 8).

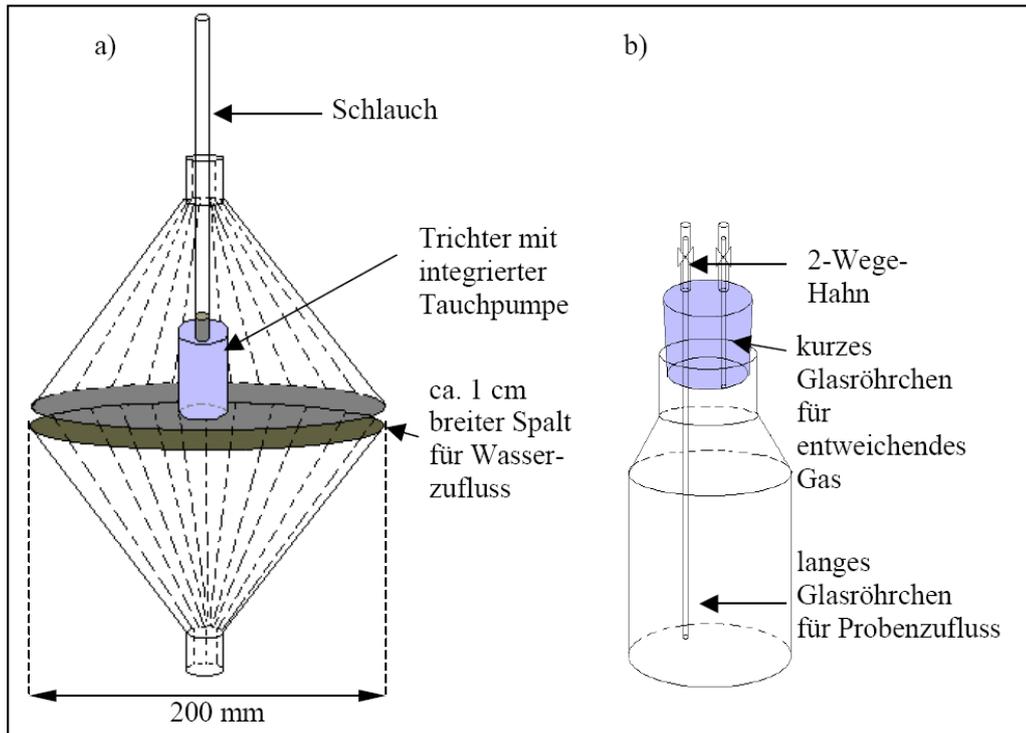


Abbildung 8: Skizze des verwendeten Probenahmeegeräts (a) sowie der Probenahmeflaschen (b) zur Entnahme aus sauerstofffreien Tiefen

Dieses bestand aus einer Tauchpumpe mit einer Förderleistung von ca. 2 l/min, welche in dem oberen der beiden in Abbildung 8 zu sehenden Trichter integriert war. Durch einen zweiten oben verschlossenen Trichter konnte das Wasser der Pumpe ausschließlich durch den ca. 1 cm breiten Spalt zufließen. Nach dem Hochpumpen des Wassers wurde dieses direkt in mit Argon 5.0 befüllte Flaschen abgefüllt (Abbildung 8).

Bei den Flaschen handelte es sich um 1 Liter Steilbrustflaschen. Als Verschluss diente ein Stopfen mit zwei integrierten Glasröhrchen (Innendurchmesser 6 mm), welche je durch einen 2-Wege-Hahn verschlossen waren. Die Wasserprobe strömte dabei über das lange Glasröhrchen in die Flasche hinein, während gleichzeitig das Gas aus dem anderen kurzen Röhrchen entwich.

5.2.4 Messung der Sinkstoffraten

Zur Messung der Sinkstoffraten wurden in beiden Seen Sinkstofffallen installiert. Diese wurden alle ein bis drei Monate beprobt. Der größte Teil des überstehenden Wassers wurde bereits im Feld entfernt, um Ausfällungen infolge der Oxidation des anoxischen Monimolimnionwassers zu minimieren. Die Proben wurden im Labor zentrifugiert (4000 U/min, 10 min) und nach dem Dekantieren gefriergetrocknet. Die Sedimentfallen hatten einen Durchmesser von 7 cm bzw. aufgrund von Beschädigungen im Waldsee ab Oktober 2007 von 8,6 cm. Die Fallen waren in folgenden Tiefen in den Untersuchungsgewässern installiert:

	Waldsee	Moritzteich
Mixolimnion:	1 m	2 m
Monimolimnion:	3 m	12 m

Die Sedimentationsrate berechnete sich aus dem Mittelwert der Substanzmengen aus beiden Auffangbehältern einer Falle nach Gleichung 1. Der Fehler entspricht der Spannweite zwischen beiden Auffangbehältern einer Falle.

$$\text{Gleichung 1} \quad \overline{SR} = \frac{m_{SF}}{A_{SF}} \cdot \frac{1}{t_e}$$

mit \overline{SR} = mittlere Sedimentationsrate [g/(m²·d)]
 m_{SF} = mittlere Masse der Auffangbehälter einer Sinkstofffalle [g]
 A_{SF} = Fläche der Sinkstofffalle [m²]
 t_E = Expositionszeit [d]

Konnte nur ein Auffangbehälter geborgen werden, so wurde dies bei den Berechnungen entsprechend berücksichtigt.

5.2.5 Probenaufbereitung und chemische Analyse der Wasserproben

Um Oxidationsprozesse auch während der Probenaufbereitung zu vermeiden, wurde ein Aliquot der Wasserproben im Labor in einer eigens dafür konstruierten und mit Argon-gas 5.0 befüllten Glovebox (Abbildung 9) für die chemische Analytik filtriert. Die Filtration erfolgte durch 0,45 µm Cellulose-Acetat-Filter.

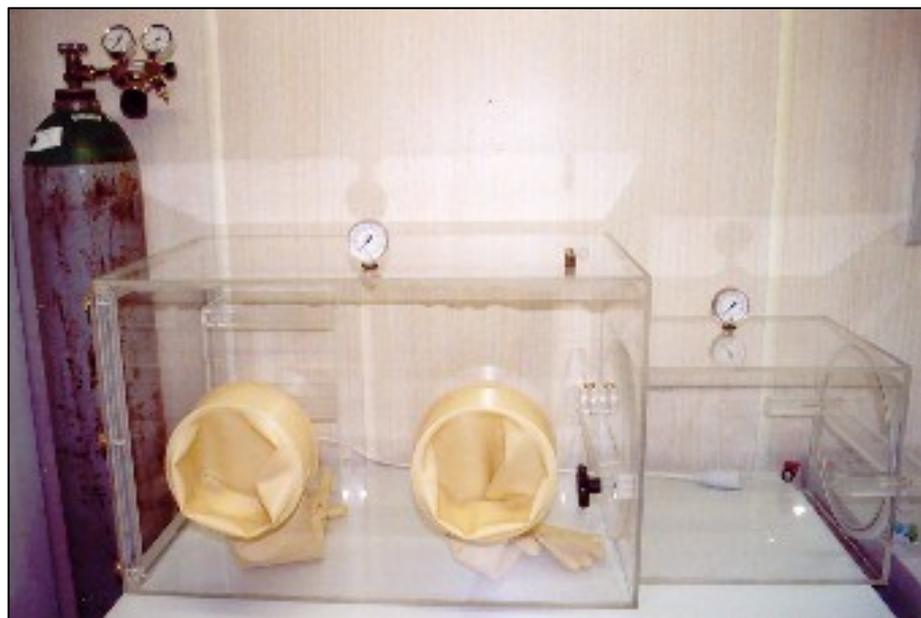


Abbildung 9: Glove-Box (eigenes Foto)

Gemäß den analytischen Erfordernissen (DEV, 1986ff) wurden die Proben anschließend konserviert. Das Seewasser wurde auf die in Tabelle 2 aufgeführten Parameter analysiert. Die einzelnen DIN-Methoden sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: *Methoden der Wasseranalysen*

Parameter	Methode
Sulfat, Chlorid, Nitrat, Nitrit	DIN EN ISO 10304-1
Natrium	DIN 38406-14
Kalium	DIN 38406-13
Calcium, Magnesium	DIN EN ISO 7980
Eisen(II), Gesamteisen (TFe), gelöstes Eisen (DFe)	DIN 38406-1
Eisen(III)	berechnet
Mangan (gelöst)	DIN 38406-2
Aluminium (gelöst)	DIN EN ISO 12020
TC, TIC, TOC, DOC	DIN EN 1484, ISO 8245

5.2.6 Probenaufbereitung und chemische Analyse der Sinkstoffe

Jeweils zwei Sinkstoffproben aus dem Mixo- und Monimolimnion beider Untersuchungsgewässer wurden auf ihre Elementarzusammensetzung mittels energiedispersiver Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX) untersucht. Analysiert wurden Magnesium, Calcium, Aluminium, Silizium und Eisen. Zusätzlich wurden die Gesamtkohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte mittels CHNS-Analyser gemessen.

Des Weiteren wurde einmalig von den im Juli 2008 aus dem Mixolimnion beider Seen entnommenen Sinkstoffproben mittels Röntgenbeugungsanalysen die Mineralzusammensetzung bestimmt.

5.2.7 Geochemische Berechnungen

Geochemische Berechnungen erfolgten mit dem Programm PhreeqC (Parkhurst & Appelo, 1999) auf Basis der thermodynamischen Datenbank Wateq4f.

Im Einzelnen wurden folgende Berechnungen durchgeführt:

- Berechnung der Hydrogencarbonat- und Kohlenstoffdioxid-Gehalte auf Basis der gemessenen TIC-Gehalte sowie des gemessenen pH-Wertes.

- Berechnung der Sättigungsindizes (SI) von Mineralen. Dabei zeigen positive Werte eine Übersättigung, negative eine Untersättigung bezüglich einer bestimmten Mineralphase an. Ist eine Mineralphase übersättigt, so ist ihr Ausfallen in der Wassersäule wahrscheinlich. Um auch Schwertmannit bei den Berechnungen berücksichtigen zu können, wurden die thermodynamischen Daten nach Yu et al. (1999) hinzugefügt.
- Berechnung der Mengen der ausfallenden Mineralphasen für ausgewählte Eisenhydroxosulfate und Eisenhydroxide.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Vertikale Variationen der Seewasserbeschaffenheit

5.3.1.1 Waldsee

In Abbildung 10 sind die Vertikalprofile der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit (bezogen auf 25°C), des pH-Wertes, der Trübung sowie der Sauerstoff- und Chlorophyll a Konzentrationen vom Waldsee für den 31.07.2006 dargestellt.

Sie zeigten bis zu einer Tiefe von rd. 1,1 m ein durchmischtes, nicht thermisches geschichtetes **Mixolimnion** mit Wassertemperaturen zwischen 22°C und 24°C sowie einem pH-Wert von rd. 7,0. Die Secchi-Tiefe lag am Stichtag bei 0,85 m. Die Sauerstoffgehalte schwankten zwischen 6,8 mg/l und 7,9 mg/l. Das Maximum wurde in rd. 0,95 m Tiefe gemessen, was mit dem Maximum der Chlorophyll a-Konzentration (rd. 12 µg/l) einherging. Die Eh-Werte lagen bei rd. 360 mV.

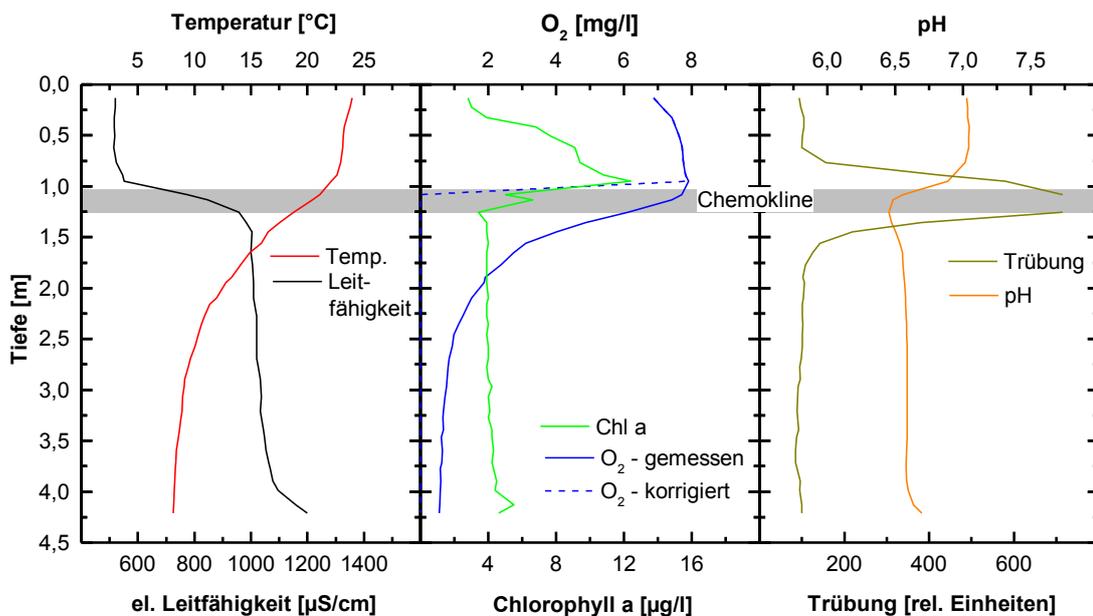


Abbildung 10: Vertikalprofil der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Sauerstoff-, der Trübungs- und der Chlorophyll a Konzentration im Waldsee vom 31.07.2006 (gemessen mit der Idronaut-Sonde)

Das Seewasser des Mixolimnions setzte sich hauptsächlich aus Calcium und Sulfat zusammen (Abbildung 11). Im Juli 2006 lagen deren mittlere Konzentrationen bei rd. 72 mg/l (Ca^{2+}) bzw. rd. 183 mg/l (SO_4^{2-}). Zweithäufigstes Anion war Hydrogencarbonat mit im Mittel rd. 47 mg/l. Die Konzentrationen von Natrium, Kalium, Magnesium, Chlorid, Kohlenstoffdioxid, DOC sowie TOC waren eine Größenordnung, die von Nitrat zwei Größenordnung geringer (Abbildung 12). Die Konzentration der analysierten Schwermetalle Eisen und Mangan waren gering. Sie erreichten im Mittel 1,5 mg/l für Eisen(gesamt), 0,1 mg/l für Eisen(gelöst) bzw. rd. 0,2 mg/l für Mangan

(Abbildung 12). Dominierende Eisenspezies im Mixolimnion war Eisen(III) mit einem Anteil von etwa 80% an der Konzentration des Eisens (gelöst). Aluminium und Nitrit waren nicht nachweisbar.

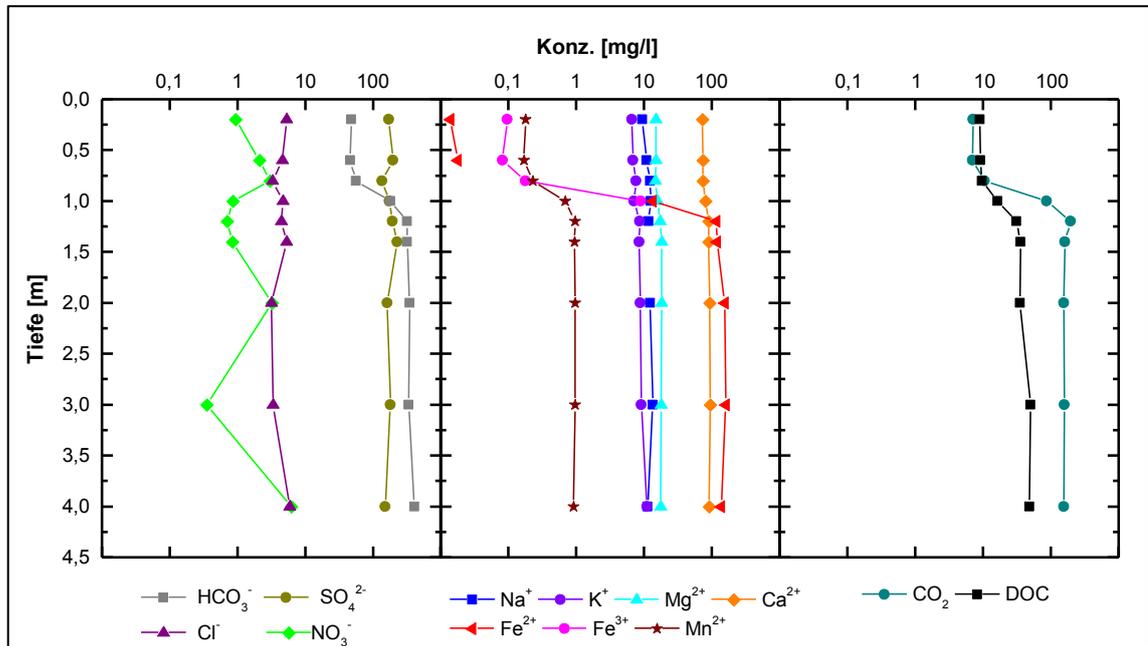


Abbildung 11: Vertikalprofile gelöster Stoffe im Waldsee am 31.07.2006

Die **Chemokline** war durch einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von rd. 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf rd. 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, einem Maximum in der Trübung (Maximum: > 714 relative Einheiten) sowie eine vollständige Sauerstoffzehrung gekennzeichnet. Des Weiteren war eine Abnahme des pH-Wertes um rd. 0,5 pH-Einheiten verglichen mit pH-Werten des Mixolimnions zu beobachten. Analog zum Vertikalgradienten der elektrischen Leitfähigkeit war in der Chemokline ein Anstieg der Konzentrationen der meisten analysierten gelösten Stoffe festzustellen (Abbildung 11). Ausnahmen traten lediglich bei Sulfat, Chlorid, Nitrat und Sauerstoff auf. Deren Monimolimniongehalte waren gleich oder geringer als im Mixolimnion.

Im **Monimolimnion** stieg die elektrische Leitfähigkeit auf etwa 1.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mit zunehmender Tiefe an. Noch höhere elektrische Leitfähigkeiten bis rd. 1.200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ wurden nur direkt über dem Grund gemessen. Die pH-Werte lagen bei 6,6 bis 6,7. Die Temperaturen nahmen von der Unterkante der Chemokline bis über Grund von rd. 17°C auf rd. 8°C ab. Sauerstoff war nicht nachweisbar. Dominierendes Kation im Monimolimnion des Waldsees war Eisen(II) mit Konzentrationen von bis zu 145 mg/l im Juli 2006. Dies entsprach einem Anreicherungsfaktor von etwa 9.000 gegenüber den Konzentrationen im Mixolimnion. Eisen(III) war nicht nachweisbar. Im Monimolimnion (Entnahmetiefen: 2 und 3 m) lagen weniger als 10% des Gesamteisens in fester Form vor. Höhere Gehalte ungelösten Eisens (rd. 48 mg/l) waren lediglich in der über Grund genommenen Probe feststellbar und auf den Einfluss durch die Aufwirbelung des

Sedimentes bei der Probenahme zurückzuführen. Die Mangangehalte stiegen um etwa den Faktor 5 auf bis zu rd. 0,96 mg/l an. Der Anreicherungsfaktor aller weiteren analysierten Kationen lag zwischen 1,2 und 1,5. Dominierendes Anion war Hydrogencarbonat. Dessen Konzentrationen schwankten im Monimolimnion bei der Juli-Beprobung 2006 zwischen rd. 315 mg/l und rd. 405 mg/l. Häufigstes Gas im Tiefenwasser war Kohlenstoffdioxid mit einer mittleren Konzentration von rd. 158 mg/l. Analog zum Mixolimnion waren auch im Monimolimnionwasser Aluminium und Nitrit nicht nachweisbar.

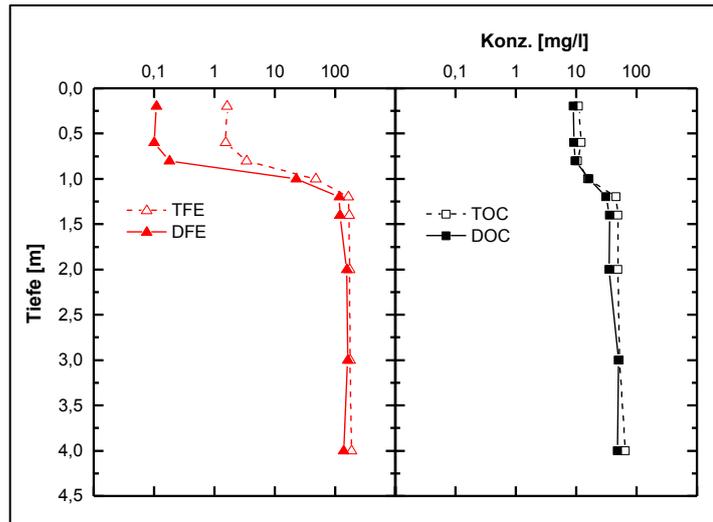


Abbildung 12: Vertikalprofile der Eisen(gesamt) und Eisen(gelöst) Gehalte (links) sowie der TOC- und DOC-Konzentrationen im Waldsee am 31.07.2006.

5.3.1.2 Moritzteich

Ein Vertikalprofil der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit (bezogen auf 25°C) sowie der Sauerstoff-, Chlorophyll a-Gehalte, der Trübung und des pH-Wertes sind in der Abbildung 13 dargestellt.

Das Vertikalprofil für den Oktober 2006 zeigte ein **Mixolimnion** mit Temperaturen zwischen rd. 10,6°C und 15,7°C. Der Sauerstoffgehalt war mit rd. 7,9 mg/l nahezu konstant. Der pH-Wert war mit rd. 3,1 als sauer einzustufen. Die Sichttiefe lag am Stichtag bei rd. 9,5 m. Die elektrische Leitfähigkeit war mit rd. 1.040 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 8,3 m Tiefe nahezu konstant und nahm dann bis auf rd. 907 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in rd. 9,4 m Tiefe im oberen Bereich der Chemokline ab.

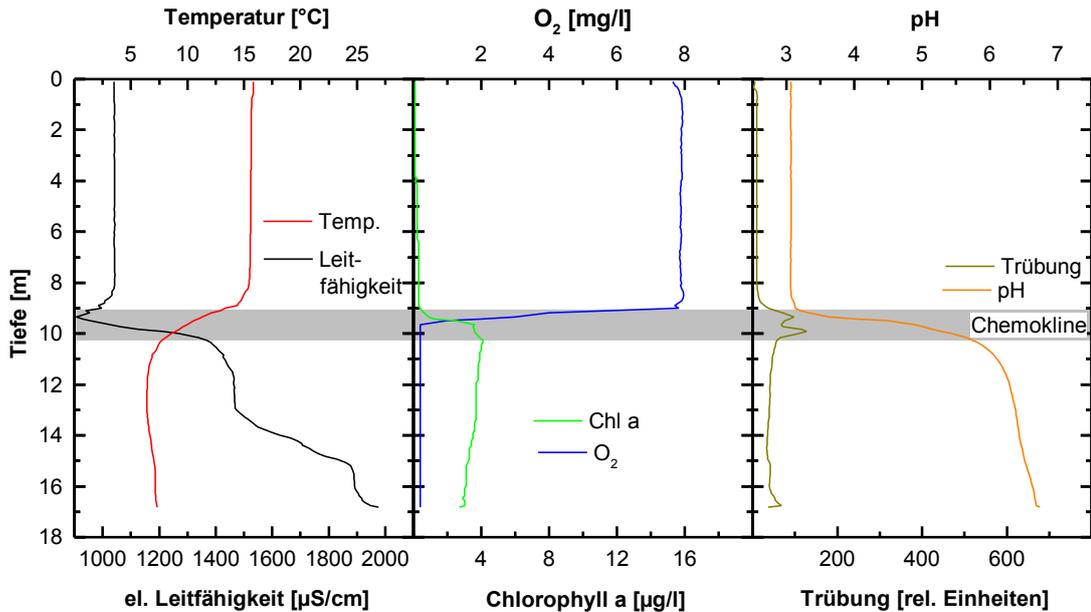


Abbildung 13: Vertikalprofile der Temperatur, elektrischen Leitfähigkeit (bezogen auf 25°C) sowie der Sauerstoffkonzentration und des pH-Wertes im Moritzteich am 11.10.2006.

Im Mixolimnionwasser dominierten Calcium und Sulfat. Deren Konzentrationen lagen im Oktober 2006 im Mittel bei 75 mg/l (Calcium) bzw. 378 mg/l (Sulfat). Die Konzentrationen von Magnesium ($\bar{\emptyset}$ rd. 18 mg/l), Natrium ($\bar{\emptyset}$ rd. 14 mg/l), Chlorid ($\bar{\emptyset}$ rd. 13 mg/l) und Kalium (rd. $\bar{\emptyset}$ 7 mg/l) waren deutlich geringer. Die Nitratgehalte lagen unter 1 mg/l. Hydrogencarbonat war nicht nachweisbar. Der Eisen(gelöst)-Gehalt betrug in 2 m Tiefe rd. 8 mg/l, in 9 m Tiefe rd. 21 mg/l. Die Eisen(gesamt)-Gehalte waren im Oktober 2006 nur unwesentlich höher, so dass 99% des Eisens in gelöster Form vorlag. Dominierende Eisenspezies war Eisen(III) mit einem Anteil von rd. 92% (2 m) bzw. 75% (9 m). Die Aluminiumgehalte im Mixolimnion erreichten maximal rd. 1,7 mg/l, die Mangangehalte lagen bei rd. 0,8 mg/l. Für DOC wurden im Oktober 2006 maximal rd. 3 mg/l, für Kohlenstoffdioxid maximal rd. 5 mg/l gemessen.

In der **Chemokline** war analog zu den Beobachtungen im Waldsee, ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf rd. 1.400 $\mu\text{S/cm}$ feststellbar. Der pH-Wert stieg auf rd. 6 an. Der Sauerstoff wurde vollständig gezehrt. Die Trübung zeigte ein Maximum, was mit hohen Konzentrationen ungelösten Eisens einherging. In der Chemokline war ein Anstieg der meisten analysierten Stoffe feststellbar. Einzige Ausnahmen waren Aluminium, Nitrat, Nitrit und Sauerstoff.

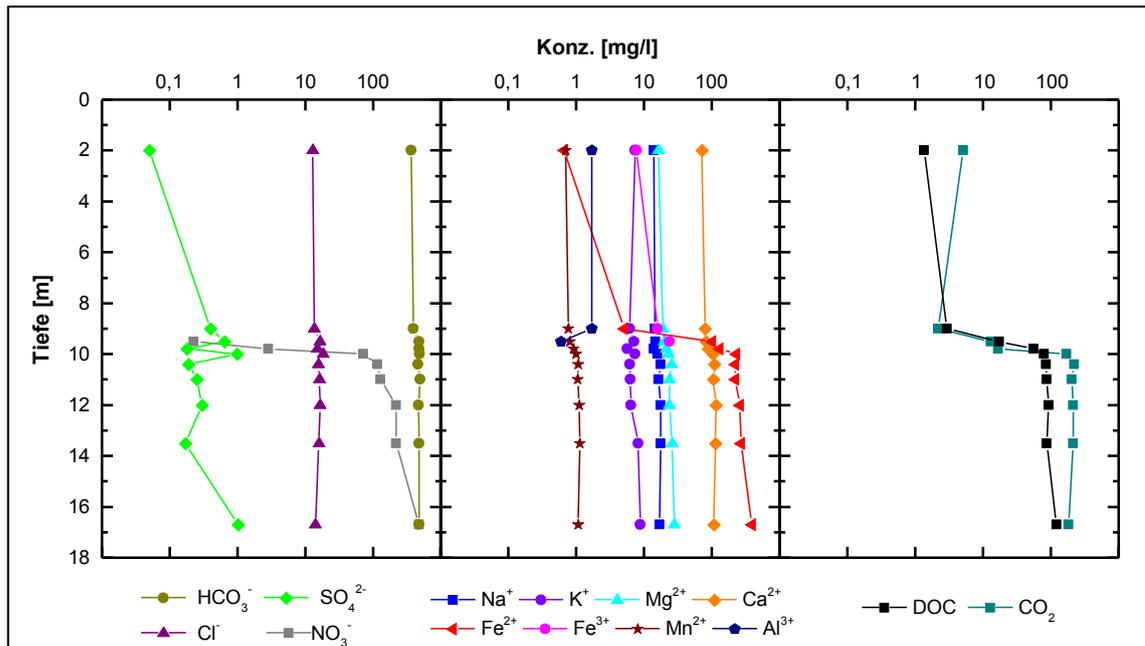


Abbildung 14: Vertikalprofile gelöster Stoffe im Moritzteich am 11.10.2006.

Im **Monimolimnion** sank die Temperatur bis in rd. 12 m Tiefe bis auf rd. 6,4°C ab. Mit zunehmender Tiefe war wiederum ein geringfügiger Anstieg bis auf rd. 7,3°C über Grund feststellbar. Die elektrische Leitfähigkeit (κ_{25}) im Monimolimnion zeigte einen stufenförmigen Anstieg bis auf rd. 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ über Grund. Auffällig waren zwei Tiefenbereiche zwischen etwa 11,8 m und 13 m sowie 15,2 m und 16,1 m Tiefe, in denen der Gradient der elektrischen Leitfähigkeit um weniger als 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zunahm. Der pH-Wert stieg kontinuierlich bis zum Grund auf rd. 6,4 an. Im Monimolimnion waren Sulfat (max. 490 mg/l) und Hydrogencarbonat (max. rd. 470 mg/l) die dominierenden Anionen. Häufigstes Kation war Eisen mit einer Maximalkonzentration von 516 mg/l für Eisen(gesamt) sowie 389 mg/l für Eisen(gelöst), wobei ausschließlich Eisen(II) nachweisbar war. Damit waren die Gehalte für Eisen(gelöst) um etwa den Faktor 48 höher als in 2 m Tiefe. Die Calciumgehalte lagen mit maximal 116 mg/l rd. 1,5mal höher als im Mixolimnion. Die Mangangehalte stiegen bis auf rd. 1,1 mg/l an. Das entsprach einer Anreicherung von rd. 1,4 gegenüber dem Mixolimnion. Die Konzentrationen der übrigen analysierten Kationen sowie für Chlorid und Sulfat waren um den Faktor 1,1 bis 1,6 höher als im Mixolimnion. Die Nitratgehalte waren ähnlich hoch wie im Mixolimnion. Die Aluminiumgehalte lagen im Monimolimnion unterhalb der Bestimmungsgrenze (<0,3 mg/l), ebenso die Nitritgehalte (<0,01 mg/l).

5.3.2 Saisonale Variationen der Seewasserbeschaffenheit

5.3.2.1 Waldsee

Abbildung 15 zeigt die zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der **elektrischen Leitfähigkeit** (κ_{25}) im Waldsee für den Zeitraum April 2006 bis Dezember 2008. Dieser belegt, dass während des gesamten Untersuchungszeitraumes im Mixolimnion nur geringfügige Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit mit Werten zwischen 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ messbar waren. Im Monimolimnion lag die elektrische Leitfähigkeit im Untersuchungszeitraum zwischen 950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und > 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei diese in den meisten Monaten mit zunehmender Tiefe anstieg. Lediglich in den Herbst-/Wintermonaten wurden ähnlich hohe elektrische Leitfähigkeiten im gesamten Monimolimnion gemessen.

Zudem verdeutlicht Abbildung 15 die Schwankungen der **Tiefe der Chemokline** im Untersuchungszeitraum. Diese lag etwa in rd. 0,8 m Tiefe im April 2006 und in rd. 2,0 m Tiefe im Herbst 2007.

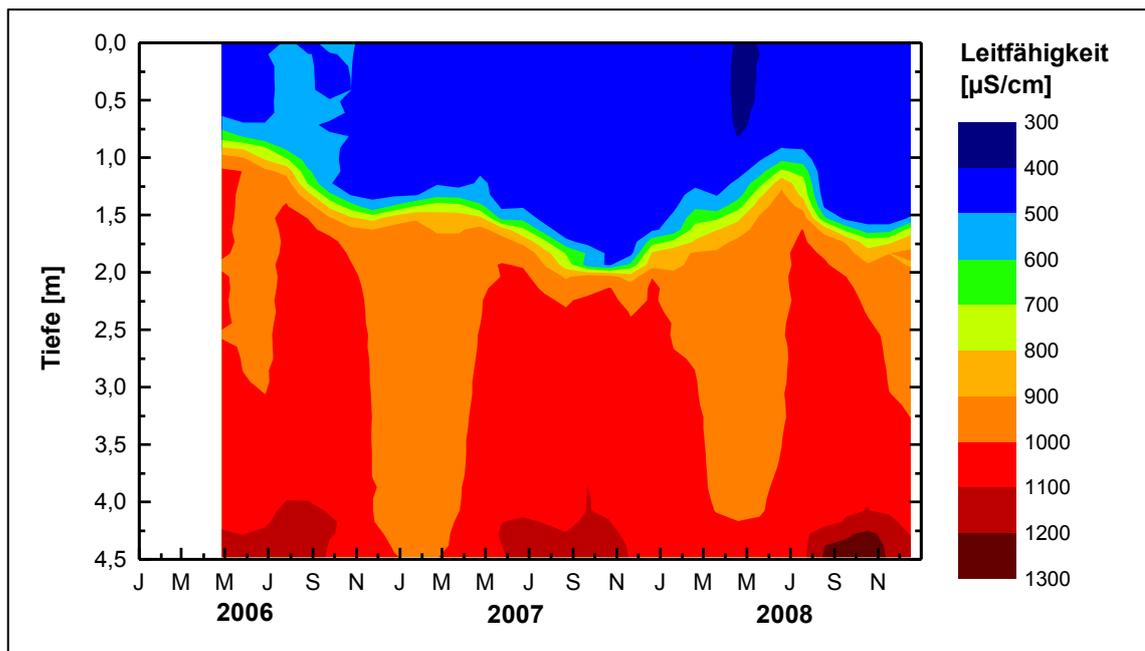


Abbildung 15: Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (κ_{25}) im Waldsee von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)

Die Veränderungen der Tiefenlage der Chemokline korrelierte nicht mit der Änderung des Seewasserspiegels, dessen Verlauf im Untersuchungsraum hydrologisch bedingt, mit vorrangig steigenden Wasserspiegeln im Winterhalbjahr und fallenden im Sommerhalbjahr, um bis zu rd. $\pm 0,25$ m schwankte. Für die Chemokline war hingegen in den hydrologischen Winterhalbjahren (November bis April) ein „Ansteigen“ in

Richtung Seeoberfläche und in den Sommerhalbjahren (Mai bis Oktober) ein „Absinken“ zu beobachten (Abbildung 16).

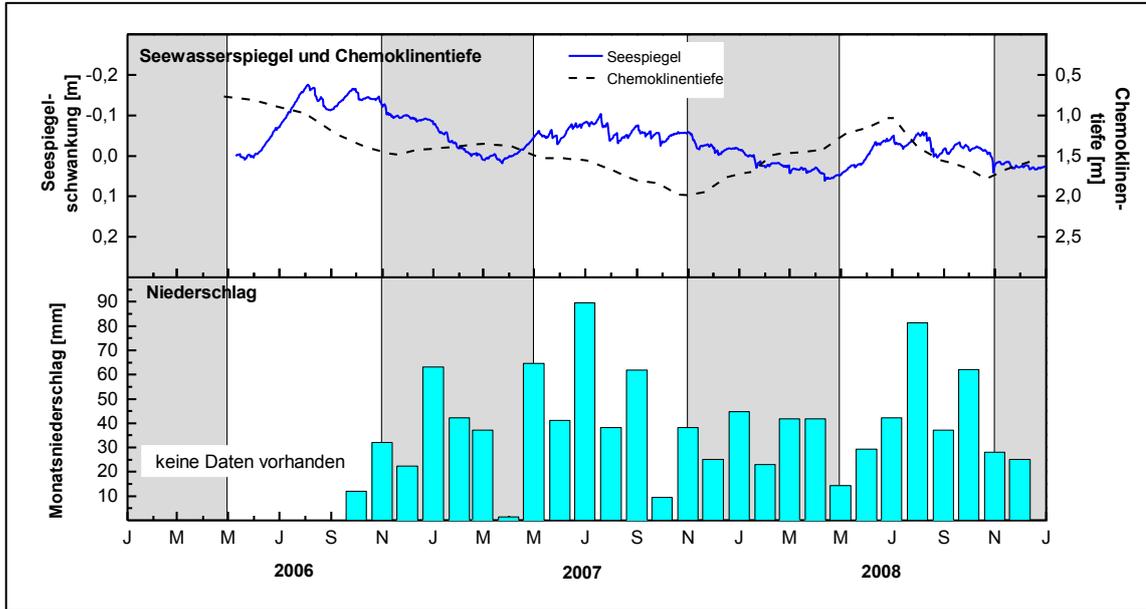


Abbildung 16: Ganglinien der Chemoklinentiefe, des Seewasserspiegels im Waldsee (oben) sowie der Monatsniederschläge von April 2006 bis Dezember 2008. Die hydrologischen Winterhalbjahre sind grau hinterlegt. (Niederschläge: Wetterstation auf dem Waldsee, Daten: UFZ)

Abbildung 17 zeigt die saisonale Variation der **Temperatur** im Waldsee.

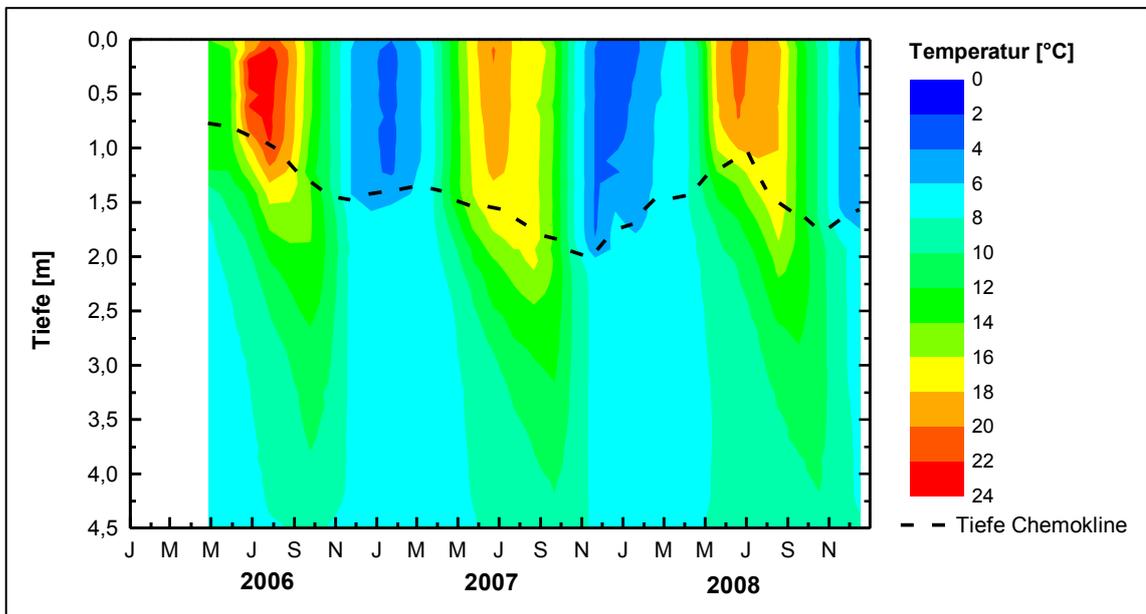


Abbildung 17: Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der Temperatur sowie Tiefe der Oberkante der Chemokline ($\kappa_{25} > 600 \mu\text{S/cm}$) im Waldsee von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)

Dabei waren in der gesamten Wassersäule jahreszeitliche Schwankungen mit steigenden Temperaturen von Frühjahr bis Sommer und fallenden im Herbst und Winter feststellbar. Die höchsten Variationen traten im Mixolimnion mit Schwankungsbreiten zwischen rd. 2°C und rd. 24°C auf, wobei neben den jahreszeitlich bedingten Schwankungen in den Sommermonaten noch ein deutlicher Tagesgang der Temperatur beobachtbar war.

Im Monimolimnion war die Schwankungsbreite deutlich geringer und lag in rd. 4,5 m Tiefe zwischen rd. 6°C und rd. 10°C. Dabei belegten die kontinuierlichen Temperaturmessungen, dass durch die schnellere Abkühlung des Mixolimnions im oberen Bereich des Monimolimnions zunächst höhere Temperaturen als im Mixolimnion gemessen wurden (Abbildung 18: Stichtag 05.10.2006). Wie die weiteren Vertikalprofile in Abbildung 18 verdeutlichen, sank die Temperatur im Monimolimnion schrittweise von der Unterkante der Chemokline abwärts, bis diese schließlich Mitte November 2006 im gesamten Monimolimnion nahezu konstant war.

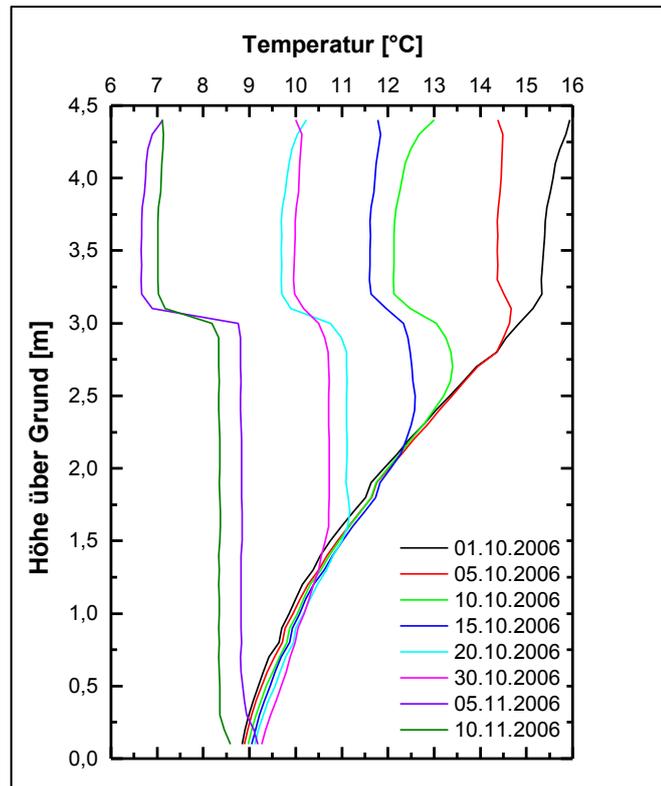


Abbildung 18: Vertikalgradienten der Entwicklung der Temperatur im Waldsee im Zeitraum 01.10.2006 bis 10.11.2006

Die zeitliche Entwicklung des **pH-Wertes** zeigte im Mixolimnion eine Spanne zwischen 6,4 und 7,2 ohne jahreszeitlichen Trend, im Monimolimnion (Tiefe 3 m) war diese mit etwa 6,5 bis 6,7 nahezu konstant. Das Monimolimnion war ganzjährig **sauerstofffrei**. Die im Mixolimnion gemessenen Sauerstoffgehalte zeigten in Abhängigkeit der

jahreszeitlich bedingten Primärproduktion (repräsentiert durch die Chlorophyll a-Konzentration) eine deutliche Variationsbreite mit 6 mg/l bis 14 mg/l.

Die Konzentrationen der **analysierten Stoffe** zeigten, wie aus Abbildung 19 bis Abbildung 21 erkennbar, deutliche Variationen, jedoch waren mit Ausnahme von Eisen, Sulfat und DOC sowohl im Mixolimnion als auch im Monimolimnion kein jahreszeitliches Muster bzw. langfristige Trends erkennbar.

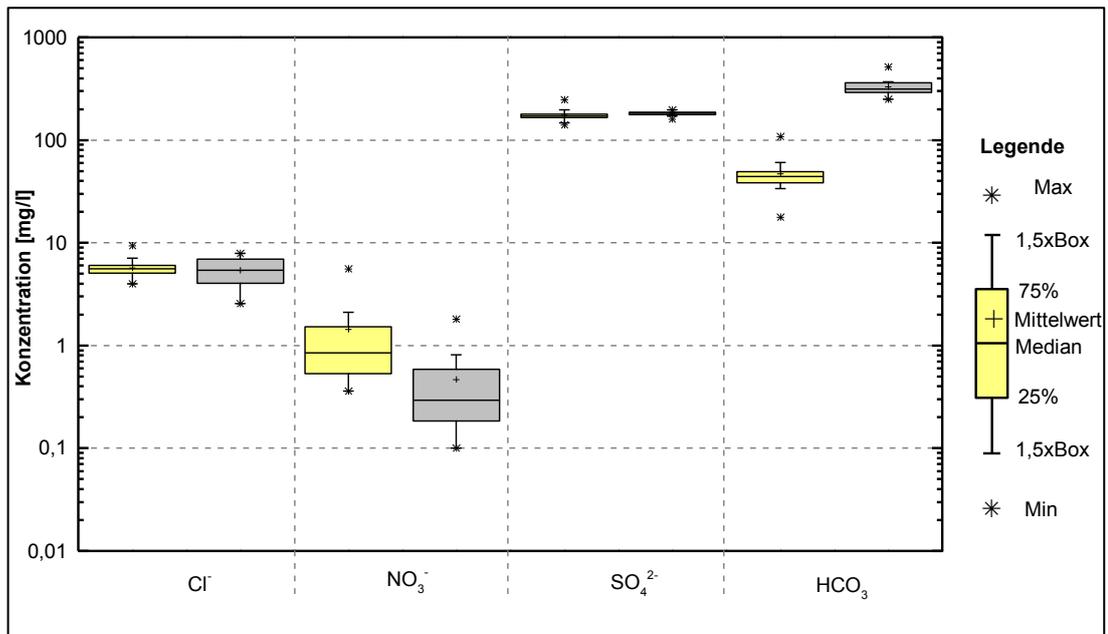


Abbildung 19: Boxplot Diagramme der Anionen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.

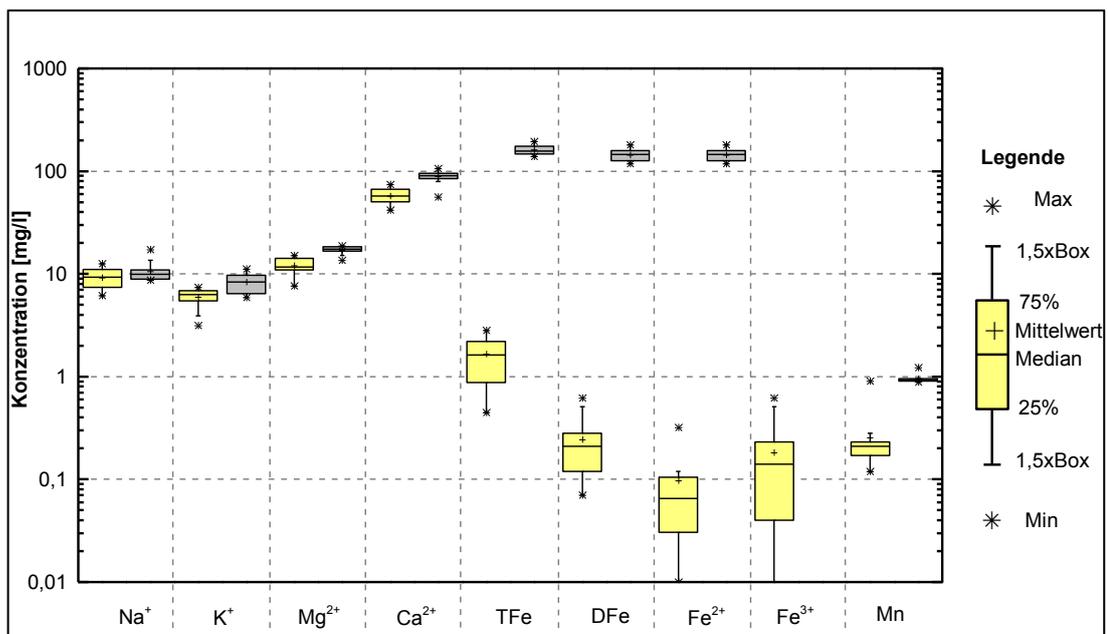


Abbildung 20: Boxplot Diagramme der Kationen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.

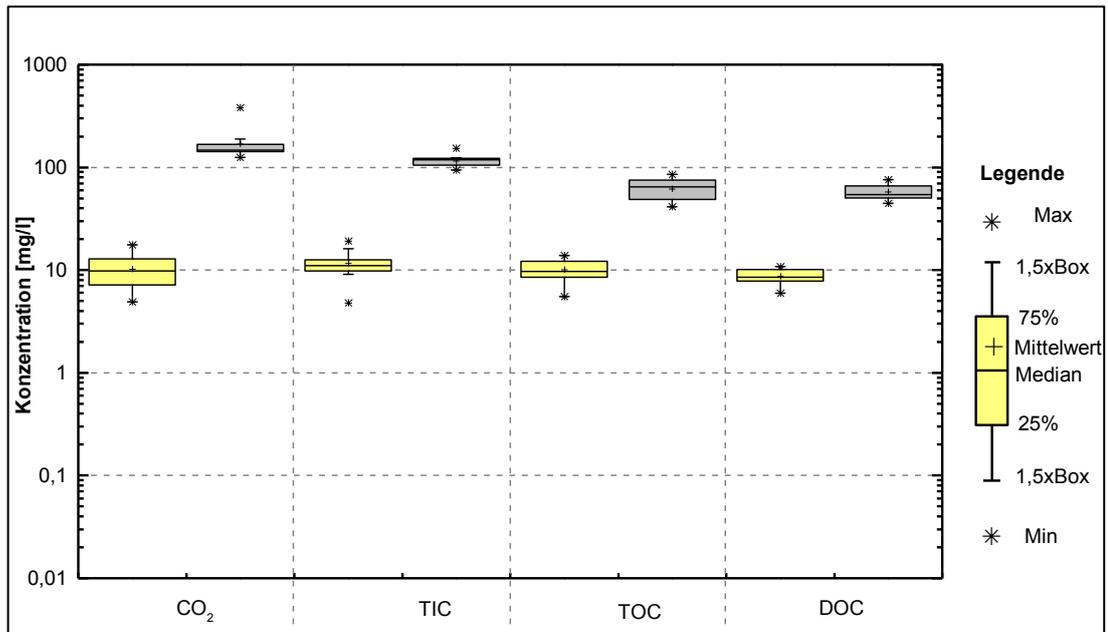


Abbildung 21: Boxplot Diagramme der TOC-, DOC-, TIC- und CO₂-Konzentrationen im Mixolimnion (gelb) und Monimolimnion (grau) des Waldsees.

Für **Sulfat** war während des Untersuchungszeitraumes, abgesehen von einzelnen Schwankungen, im Mixolimnion eine Abnahme von rd. 190 mg/l auf rd. 150 mg/l feststellbar, wohingegen im Monimolimnion (Probenahmetiefe: 3 m) die Konzentrationen mit im Mittel rd. 182 mg/l in etwa auf ihrem Niveau stagnierten (Abbildung 22).

Für **DOC** im Mixolimnion war in den Sommermonaten ein Anstieg und im Winterhalbjahr ein Fallen beobachtbar. Im Monimolimnion hingegen war während des gesamten Untersuchungszeitraumes (April 2006 bis April 2008) eine Zunahme der Gehalte um rd. 69% auf 76 mg/l feststellbar.

Für den Parameter **Eisen** war im Mixolimnion kein saisonales Muster bzw. längerfristiger Trend feststellbar. Auffällig war lediglich, dass in einigen während der Sommermonate entnommenen Proben im Mixolimnion, trotz aerober Verhältnisse, ausschließlich Eisen(II) nachweisbar war. Im Monimolimnion hingegen waren, wie Abbildung 22 verdeutlicht, steigende Gehalte im Frühjahr / Sommer und Abnahme der Eisengehalte im Herbst und Winter beobachtbar.

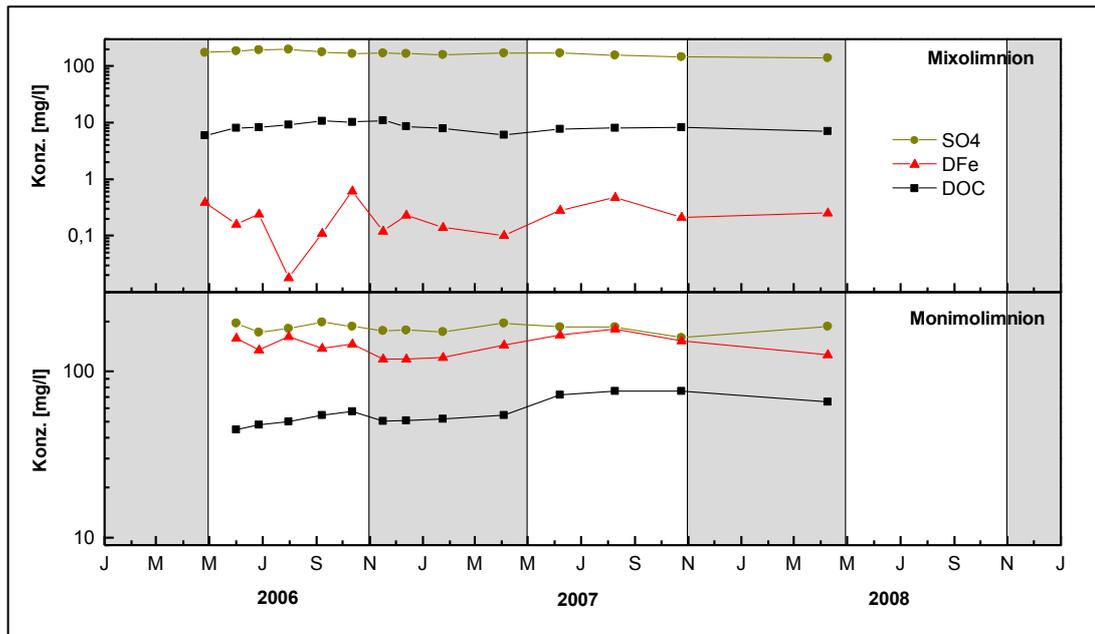


Abbildung 22: Ganglinien der Sulfat- und Eisen-Konzentrationen im Mixo- und Monimolimnion des Waldsees

5.3.2.2 Moritzteich

Die **elektrischen Leitfähigkeiten** im Moritzteich schwankten im Mixolimnion zwischen rd. 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und rd. 1.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei die höchsten Leitfähigkeiten im Herbst nach der Vollzirkulation und die geringsten in den Wintermonaten gemessen wurden. Im Monimolimnion hingegen war kein saisonales Muster erkennbar. Die mit der Tiefe stufenförmige Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit blieb während des gesamten Untersuchungszeitraumes erhalten (Abbildung 23).

Analog zum Waldsee wurden auch im Moritzteich eine jahreszeitlich schwankende **Chemoklinentiefe** mit Werten zwischen rd. 9,8 m (Juli 2006) und rd. 11,9 m Tiefe (Dezember 2008) beobachtet, wobei hier in den Sommermonaten ein „Ansteigen“ und in den Herbst- / Wintermonaten ein „Absinken“ feststellbar war. Die beobachtete Veränderung der Chemoklinentiefe korrelierte wie im Waldsee nicht mit den Veränderungen des Seespiegels, der im Untersuchungszeitraum eine deutlich geringere Schwankungsbreite von rd. $\pm 0,4$ m aufwies.

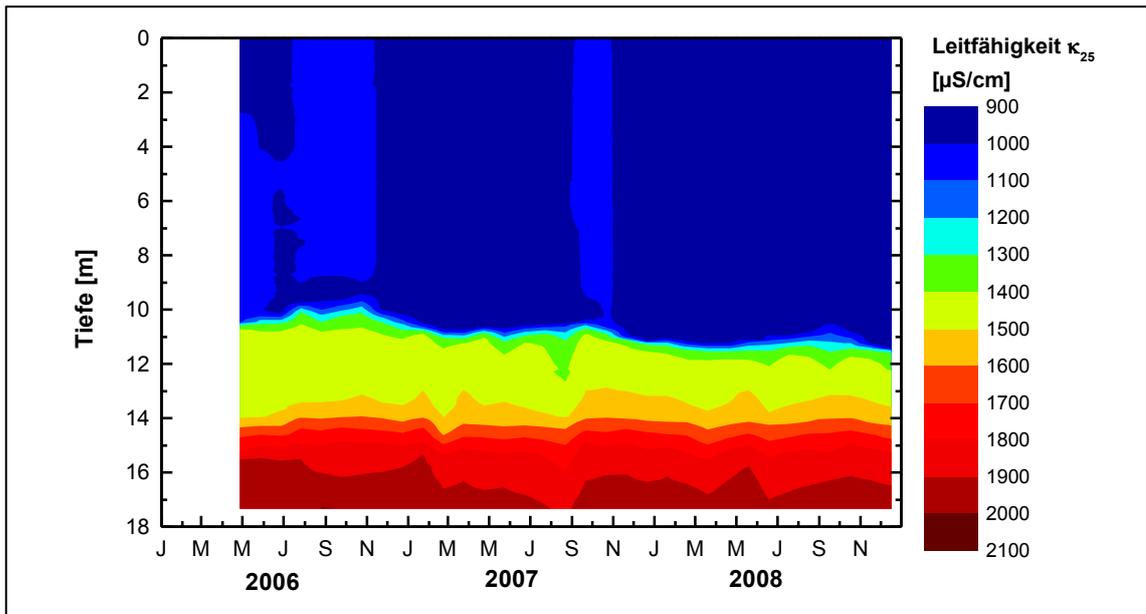


Abbildung 23: Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit (κ_{25}) im Moritzteich von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)

Der **Temperaturplot** in Abbildung 24 belegt die temperaturbedingte Zirkulation des Mixolimnions des Moritzteiches mit temperaturbedingten Stagnationsphasen in den Sommer- und Zirkulationsphasen in den Frühjahrs-, Herbst- und abhängig von der Eisbedeckung z.T. den Wintermonaten.

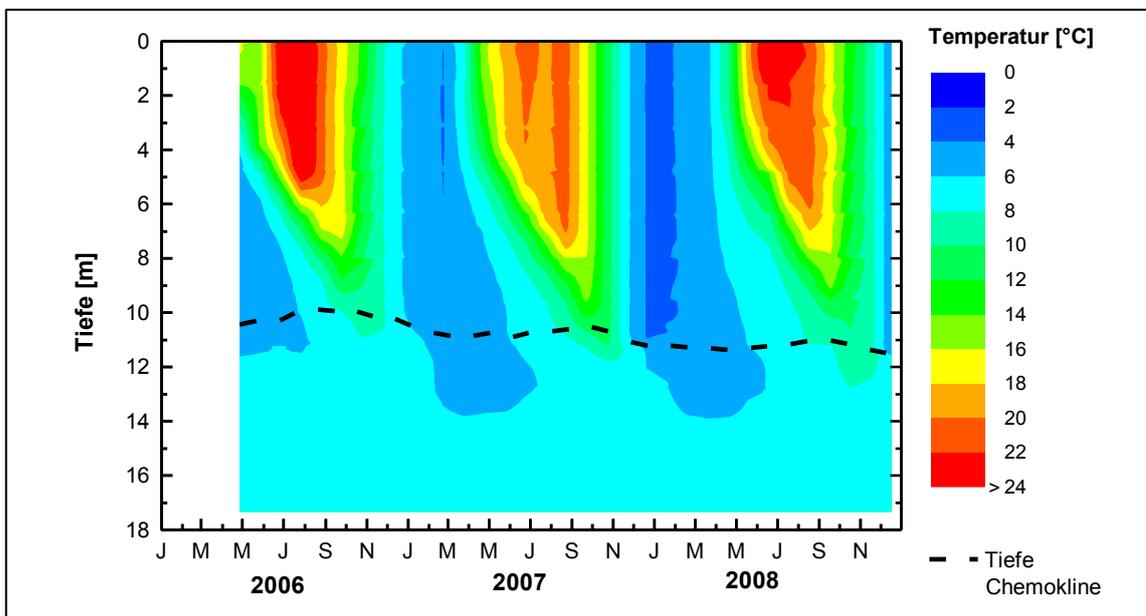


Abbildung 24: Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung der Temperatur im Moritzteich von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)

Die beobachteten Temperaturen im Mixolimnion lagen zwischen $< 2^{\circ}\text{C}$ und $> 24^{\circ}\text{C}$, wobei das sich während der Sommerstagnation ausbildende Epilimnion Tiefen von bis

rd. 6 m aufwies. Im Monimolimnion waren die registrierten Temperaturschwankungen deutlich geringer und lagen in rd. 13 m Tiefe im Bereich von rd. 2°C. Über Grund (rd. 17 m Tiefe) waren nur noch sehr geringe Schwankungen im Bereich von < 0,5 C feststellbar.

Der Kontourplot des **pH-Wertes** in Abbildung 25 belegt die ganzjährig niedrigen pH-Werte zwischen rd. 3,0 und rd. 3,5 im Mixolimnion sowie das schwach saure bis neutrale Milieu im Monimolimnion mit pH-Werten von rd. 6,0 bis rd. 7,0. Dabei zeichnete sich im Monimolimnion während des gesamten Untersuchungszeitraum ein leicht steigender Trend der pH-Werte (+ 0,2 bis + 0,4 pH-Einheiten) ab.

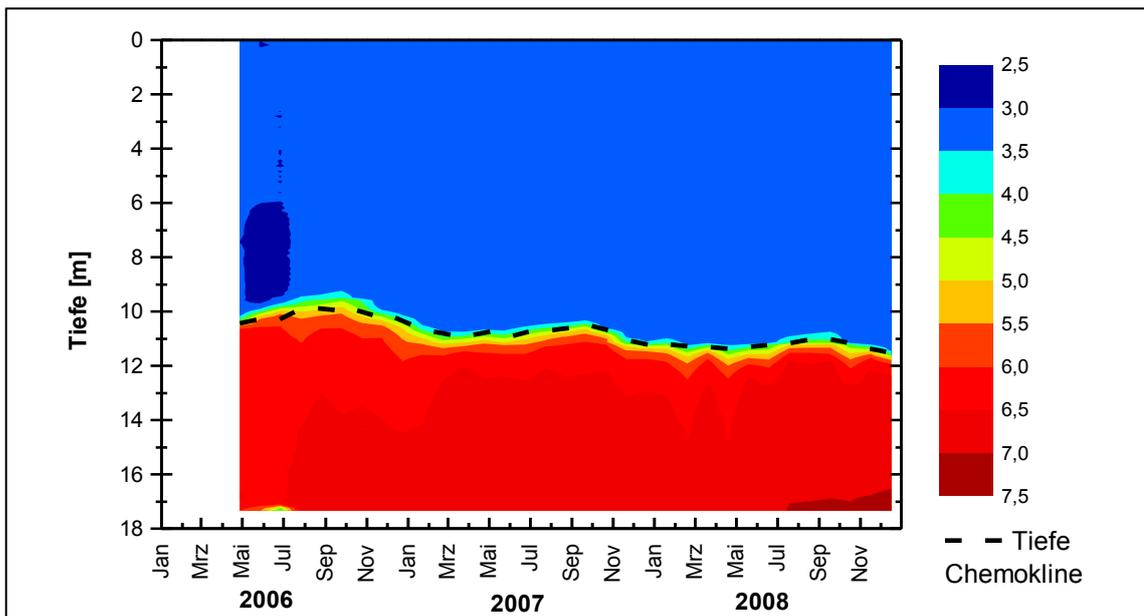


Abbildung 25: Zeitliche und tiefenabhängige Entwicklung des pH-Wertes im Moritzsee von April 2006 bis Dezember 2008 (berechnet auf Grundlage gemessenen YSI und Idronaut-Profile mittels Kriging-Verfahren)

Saisonal bedingte Schwankungen der **Sauerstoffkonzentration** waren lediglich im Mixolimnion vor allem infolge schwankender Primärproduktion feststellbar. Hier lagen die Gehalte je nach Stichtag und Messtiefe zwischen rd. 6 mg/l bis rd. 16 mg/l. Das Monimolimnion war ganzjährig anoxisch.

Die Boxplot-Diagramme der **anorganischen und organischen Stoffe** sind getrennt für Mixo-, Epi-, Hypo- und Monimolimnion in der Abbildung 26 (Anionen), Abbildung 27 (Kationen) und Abbildung 28 (CO₂, TIC, TOC, DOC) dargestellt.

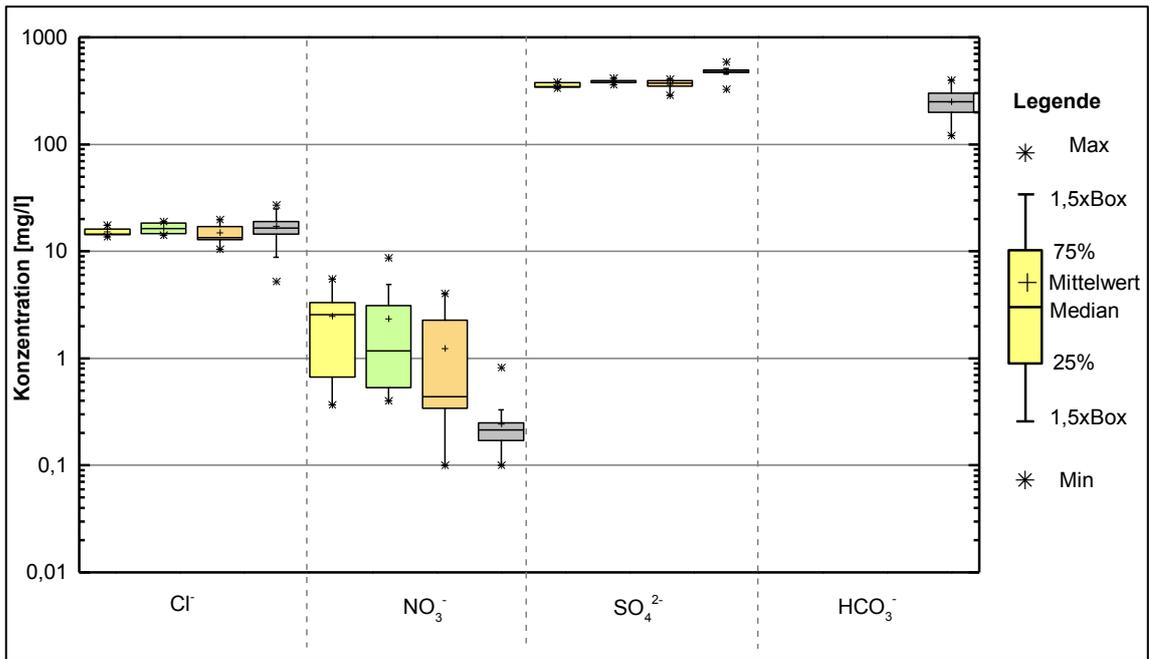


Abbildung 26: Boxplot-Diagramme der Anionen im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monolimnion (grau) des Moritzteiches

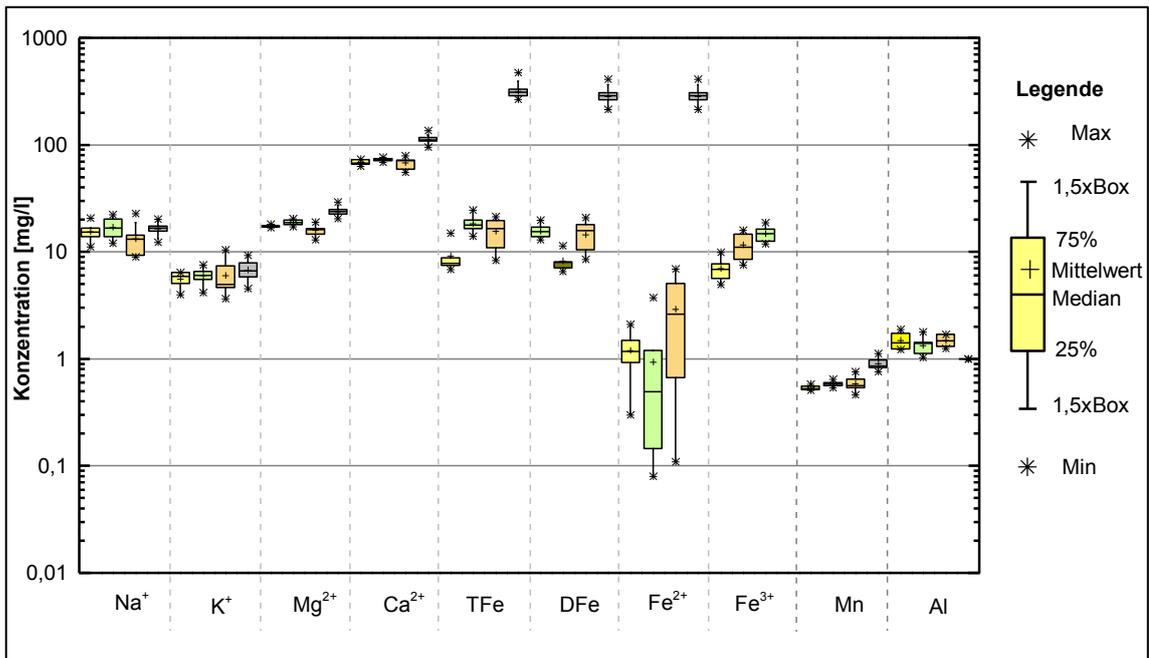


Abbildung 27: Boxplot-Diagramme der Kationen im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monolimnion (grau) des Moritzteiches

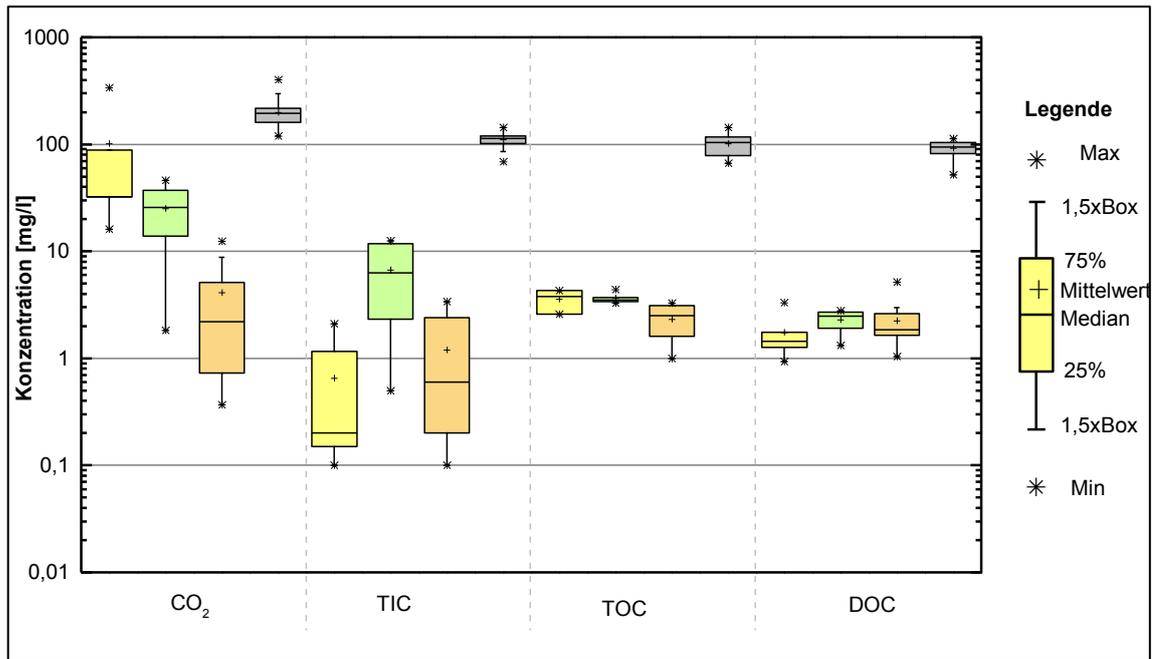


Abbildung 28: Boxplot-Diagramme der CO_2 -, TIC-, TOC- und DOC-Gehalte im Epilimnion (gelb), Hypolimnion (grün) sowie Mixolimnion (orange) und Monimolimnion (grau) des Moritzteiches

Deutliche saisonale Veränderungen der **anorganischen und organischen Stoffe** sind ausschließlich im Mixolimnion und hier für die gemessenen Eisengehalte feststellbar. Während der Zeiten temperaturbedingter Stagnation wurden im Epilimnion etwa halb so hohe Eisen(gesamt)- und Eisen(gelöst)-Gehalte, wie im Hypolimnion gemessen (Abbildung 27).

5.3.3 Sedimentation in der Wassersäule

5.3.3.1 Sedimentationsraten

Die Sedimentationsraten im Mixolimnion des Moritzteiches variierten im Beobachtungszeitraum vom 01.03.2007 bis 27.10.2008 zwischen $0,15 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ und $2,03 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Die niedrigsten Raten im Moritzteich wurden vom 22.11.2007 bis 12.02.2008 gefunden. Die höchsten traten im Frühjahr 2007 (Expositionszeitraum 28.02.2007 bis 09.05.2007) auf. Im Jahr 2008 zeigte sich eine deutliche Zunahme der Sedimentationsrate vom Winter zum Sommer. Die Sedimentationsraten im Monimolimnion schwankten zwischen $0,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ und $1,63 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Sie war damit im Durchschnitt mit rd. $0,70 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 25% niedriger als die des Oberflächenwassers. Die mittleren Fehler lagen bei 11,6% für das Mixolimnion und 12,1% für das Tiefenwasser.

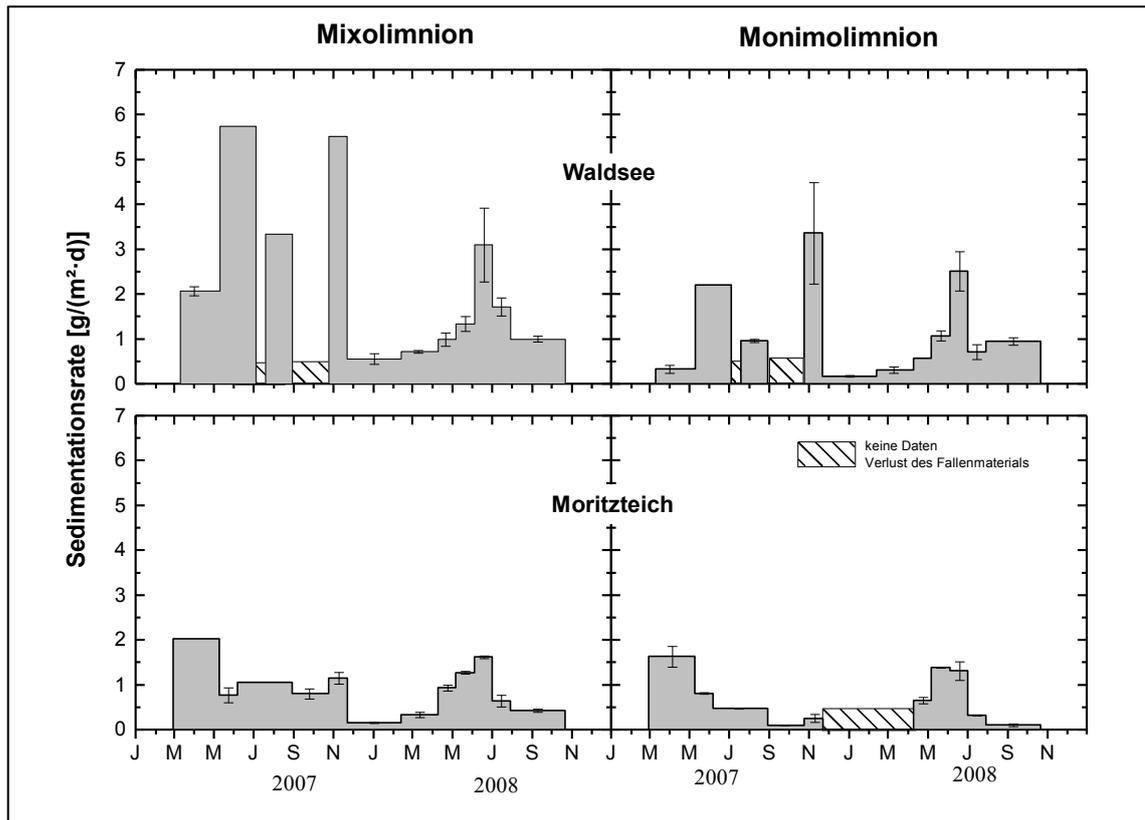


Abbildung 29: Zeitliche Entwicklung der Sedimentationsraten im Waldsee (oben) und Moritzteich (unten) im Zeitraum März 2007 bis Oktober 2008

Verglichen mit dem Moritzteich zeigten die Sedimentationsraten im Waldsee stärkere Variationen in ihrem saisonalen Verlauf. Sie schwankten für das Mixolimnion zwischen $0,56 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ und $5,74 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$. Damit war die Sedimentation im Waldsee mit einem Mittelwert von $2,26 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ rund 2,5mal höher als die mittlere Sedimentationsrate des Moritzteiches mit $0,93 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$. Auch im Waldsee wurden vor allem in den Sommermonaten die höchsten Sedimentationsraten gefunden. Des Weiteren trat ein Maximum im Herbst 2007 mit einer Rate von $5,52 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ auf, was auf einen höheren Eintrag von Material als Folge des herbstlichen Laubfalls zurückgeführt werden kann. Die Sedimentation im Monimolimnion entsprach in ihrem saisonalen Verlauf dem des Mixolimnions. Dessen mittlere Sedimentationsrate war mit $1,17 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 67% höher als die mittlere Sedimentationsrate im Tiefenwasser des Moritzteiches.

Tabelle 3: Mittlere Sedimentationsraten im Waldsee und Moritzteich im Zeitraum März 2007 bis Oktober 2008

Gewässer	Sedimentationsrate $[\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})]$	
	Mixolimnion	Monimolimnion
Waldsee	2,26	1,17
Moritzteich	0,93	0,70

5.3.3.2 Chemische Zusammensetzung der Sinkstoffe

Die Sinkstoffbeschaffenheit wurde sowohl im Mixo- und Monimolimnion beider Seen von Kohlenstoff und Eisen mit Konzentrationen von ≥ 100 g/kg TM dominiert. Dabei wurden im Waldsee in beiden Tiefenbereichen im Mittel in etwa doppelt so hohe Kohlenstoffgehalte wie im Moritzteich gemessen (Abbildung 30). Für Eisen hingegen lagen die Gehalte im Moritzteich mit im Mittel rd. 241 g/kg TM im Mixolimnion sowie rd. 225 g/kg TM im Monimolimnion um den Faktor 1,5 bis 2 höher als im Waldsee.

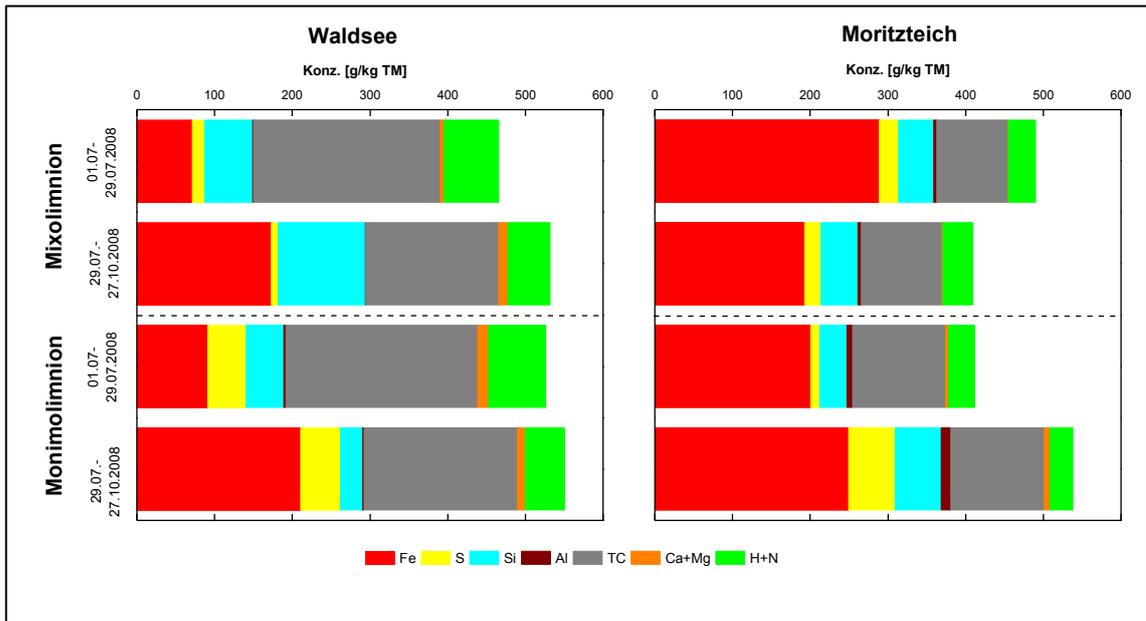


Abbildung 30: Chemische Zusammensetzung der Sinkstoffe im Waldsee (links) und Moritzteich (rechts)

Nennenswerte aber in den Einzelanalysen stark variierende Konzentrationen wurden in den Sinkstoffen beider Untersuchungsgewässer, abgesehen von Wasserstoff, zudem noch für Silizium (Messwerte: rd. 35 bis 113 g/kg TM), Schwefel (Messwerte: rd. 11 bis 60 g/kg TM) und Stickstoff (Messwerte: rd. 8 bis 25 g/kg TM) analysiert. Die Konzentrationen aller übrigen analysierten Elemente lagen im Bereich von ≤ 10 Masse% (Abbildung 30). Die für die Einzelproben ermittelten Eisen-Schwefel-Verhältnisse können der Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Eisen – Schwefel – Verhältnisse in den Sinkstoffen im Waldsee und Moritzteich

Beprobung	Waldsee		Moritzteich	
	Mixolimnion	Monimolimnion	Mixolimnion	Monimolimnion
01.07. - 27.07.2008	1,8	1,0	6,7	10,3
29.07. - 27.10.2008	9,1	2,4	5,2	2,4

Mineralogisch setzten sich die Sinkstoffe der Mixolimnien nach den Ergebnissen der geochemischen Berechnungen aus Eisenoxiden, -hydroxiden sowie -hydroxosulfaten zusammen (Abbildung 31). Die berechneten Sättigungsindizes zeigten eine Übersättigung für Akagenéit, Goethit, Hämatit, Maghemit, Schwermannit in beiden Gewässern. Des Weiteren lagen die Sättigungsindizes für Ferrihydrit im Waldsee mit im Mittel 2,1 und für Jarosit(ss) mit im Mittel bei 3,7 (Epilimnion) bzw. 3,9 (Hypo-, Mixolimnion) im Moritzteich (vgl. Abbildung 31) im übersättigten Bereich. Dabei verdeutlicht Abbildung 31, dass keine signifikanten Unterschiede der Sättigungsindizes im Moritzteich für die Zeiten der Stagnation (im Epi- und Hypolimnion) sowie Zirkulation (Mixolimnion) feststellbar waren.

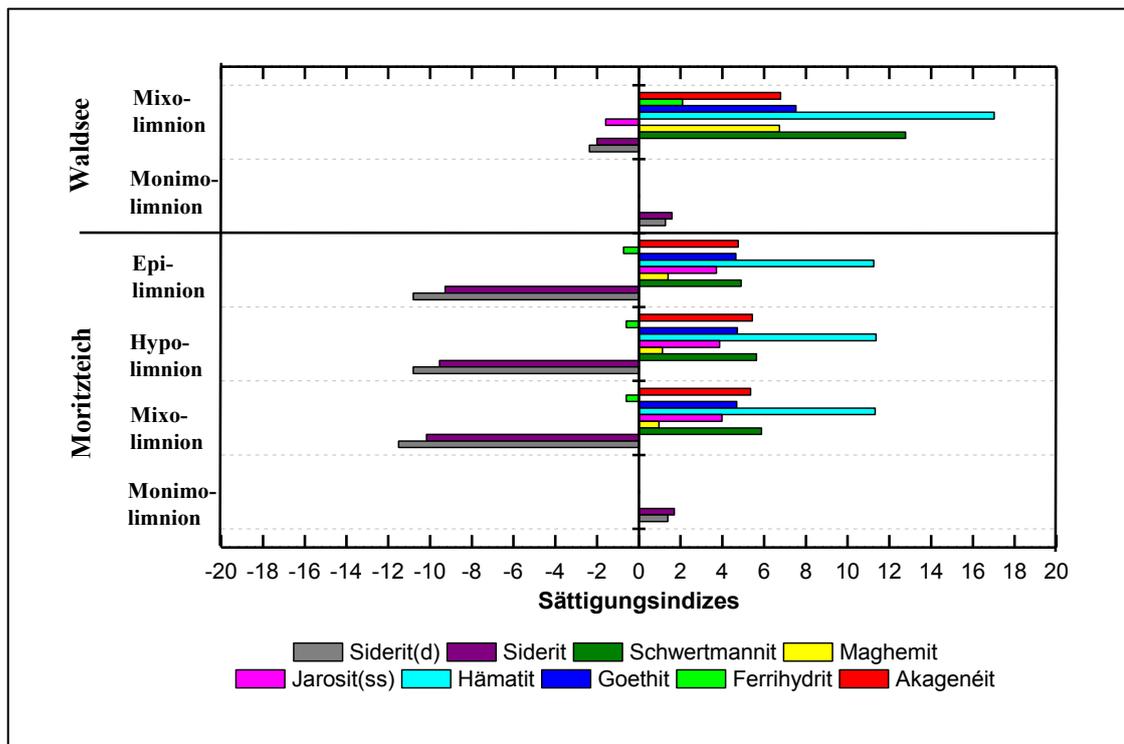


Abbildung 31: Sättigungsindizes von Eisen-Mineralphasen im Mixo- und Monimolimnion des Waldsees und Moritzteiches

Ein analytischer Nachweis der berechneten Minerale mittels Röntgenbeugungsanalytik gelang nicht, da außer Quarz, Magnetit und Grandidierit, ausschließlich amorphe Substanzen (Anteile: >70% im Moritzteich sowie >90% im Waldsee) nachweisbar waren.

In den Monimolimnien beider Seen wurde lediglich eine Übersättigung für Siderit berechnet.

5.4 Diskussion

5.4.1 Hydrochemie der Untersuchungsgewässer

Die Hydrochemie beider Untersuchungsgewässer war, wie die hohen Calcium-, Sulfat- und Eisengehalte widerspiegeln, von dem in den Einzugsgebieten vorhandenen tertiären, braunkohle- und pyrithaltigen Sedimenten und der bergbaulich bedingten Pyritverwitterung geprägt.

Hydrochemisch waren die durchgängig im gesamten Untersuchungszeitraum aeroben Seewässer der Mixolimnien beider Seen vom Calcium-Sulfat-Typ. Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten bewegten sich mit bis zu rd. 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in dem von Schultze et al. (2013) für etwa 20% der deutschen Tagebauseen dokumentierten Bereich. Das Mixolimnion des Moritzteiches zählte mit einem pH-Wert von rd. 3 zu den rd. 54% der Tagebauseen Deutschlands, die einen pH-Wert von unter 4,3 aufweisen (Schultze et al., 2013). Das Mixolimnion des Waldsees hingegen war mit pH-Werten zwischen 6,4 und 7,2 als schwach sauer bis neutral einzustufen. Die gemessenen Eisengehalte (Waldsee: TFe: \emptyset rd. 1,6 mg/l, Moritzteich: TFe: \emptyset rd. 15 mg/l) zeigten verglichen mit den von Schultze et al. (2013) für deutsche Tagebauseen dokumentierten Werten (mehr als 50% der Seen zeigen Eisengehalte bis 30 mg/l) keine Auffälligkeiten. Die höheren Eisenkonzentrationen im Mixolimnion des Moritzteiches, verglichen mit dem Waldsee, waren durch den niedrigeren pH-Wert und die damit höhere Löslichkeit von Metallen bedingt.

Das im Mixolimnion des Moritzteiches beobachtete jahreszeitliche temperaturbedingte Zirkulationsmuster bewirkte keine Veränderung der generellen Hydrochemie des Mixolimnions. Lediglich in den gemessenen Eisenkonzentrationen zeigten sich saisonale Veränderungen. Dabei werden die im Epilimnion geringeren Eisengehalte auf die Ausfällung und das Absinken von partikulären Eisenverbindungen in tiefere Wasserschichten – das Hypolimnion – zurückgeführt. Dementsprechend war eine Zunahme der Eisenkonzentrationen im Hypolimnion beobachtbar.

Das Mixolimnion des Waldsees zeigte aufgrund seiner geringen Mächtigkeit von maximal rd. 2 m keine jahreszeitliche Temperaturzirkulation. Stattdessen wurde hier vor allen in den Sommermonaten infolge der Erwärmung während des Tages und der nächtlichen Abkühlung eine tägliche Durchmischung des Oberflächenwassers beobachtet (von Rhoden et al., 2009). Dies war auch die Ursache der fehlenden saisonalen Veränderungen der hydrochemischen Parameter.

Die in beiden Seen unterschiedlichen Temperaturschichtungen des Mixolimnions waren wesentliche Ursache der in beiden Seen unterschiedlichen Entwicklung der Chemoklinientiefen. Während im Mixolimnion des Waldsees die nächtliche Zirkulation

vor allem in den Sommermonaten eine Erosion und damit ein Absinken der Chemokline bewirkte (von Rhoden et al., 2009), war im Moritzteich während der Sommerstagnation infolge von Diffusion sowie des fehlenden Einflusses von wind-/temperaturinduzierter Zirkulation ein „Ansteigen“ der Chemokline feststellbar. Damit wurde im Moritzteich eine jahreszeitliche Veränderung der Chemoklintiefe beobachtet, wie sie bereits beispielsweise für den ein dimiktisches Mixolimnion aufweisenden meromiktischen See Merseburg Ost 1b (von Rhoden & Ilmberger, 2001) dokumentiert wurde. Die herbstliche Zirkulation bewirkte im Moritzteich wiederum eine Erosion der Chemokline und damit deren Absinken, wohingegen im Waldsee aufgrund der schwach bis fehlenden nächtlichen Zirkulation des Mixolimnions sowie der winterlichen Eisüberdeckung das Ansteigen der Chemokline ermöglicht wurde (von Rhoden et al., 2009).

Die Seewässer der Monimolimnien waren hydrochemisch als pH-neutrale, anaerobe, Eisen-Hydrogencarbonat-Sulfat-Wässer zu charakterisieren, welche zudem hohe DOC-Gehalte aufwiesen. Letztere waren um etwa den Faktor 2 bis 4 höher als die von Schultze et al. (2013) für deutsche Tagebausee dokumentierten Maximalgehalte von rd. 30 mg/l. Die elektrischen Leitfähigkeiten lagen mit 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in dem von Schultze et al. (2013) für etwa 50% der deutschen Tagebauseen dokumentierten Bereich.

Unabhängig von dem temperaturbedingten Zirkulationsmuster in den Mixolimnien waren Mischungsprozesse in den Monimolimnien beider Seen beobachtbar. Auffällig war die im Waldsee im Herbst zu beobachtende, von der Chemokline abwärts gerichtete Durchmischung des Monimolimnions. Ursache dieser unabhängig vom Mixolimnion stattfindenden Vollzirkulation war die Doppeldiffusion, die infolge der höheren Diffusionsgeschwindigkeit der Wärme verglichen mit der für gelöste Stoffe eine kontinuierliche abwärts gerichtete Abkühlung innerhalb der Wassersäule bewirkte (vgl. Boehrer et al., 2009). Die Lage der durch die gelösten Stoffe verursachten Dichteschichtung, der Chemokline, wurde hierdurch nicht beeinflusst (vgl. Boehrer et al. 2009). Diese Durchmischung des Monimolimnions führte zu einem Ausgleich auch der innerhalb des Monimolimnions beobachteten Gradienten gelöster und ungelöster Stoffe.

Der im Monimolimnion des Moritzteiches beobachtete stufenförmige Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit sowie die Bereiche mit geringen Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit wurden ebenfalls durch Doppeldiffusion verursacht (von Rhoden et al., 2010). Dies bewirkte auch den deutlichen stufenförmigen Anstieg der Konzentrationen der chemischen Parameter wie bspw. Eisen(II), Sulfat und Calcium.

5.4.2 Geochemische Prozesse im Mixolimnion

In den Mixolimnien der Untersuchungsgewässer wurde die Sedimentation von Kohlenstoff, Silizium, Eisen und Schwefel dominiert. Ersteres war durch den Eintrag organischer Substanz bedingt, das Zweite vermutlich dem allochthonen Eintrag infolge atmosphärischer Deposition oder/und für den Moritzteich dem Eintrag aus oberirdischen Zuflüssen geschuldet.

Dabei waren die, verglichen mit dem Moritzteich, höheren Kohlenstoffgehalte in den Sinkstoffen des Waldsees sowie die höheren Sedimentationsraten, welche mit Maximalwerten von $> 5 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ im Bereich der für den Tagebausee 117 gemessenen Gehalte lagen (Grüneberg, 2006), als auch die hohe Schwankungsbreite der Sedimentation durch den jahreszeitlich unterschiedlichen Eintrag organischer Substanz bedingt. Dagegen lagen die Sedimentationsraten im Mixolimnion des Moritzteiches im Bereich der für den meromiktischen See Nordbyjernet (Norwegen) beobachteten Raten von $0,5 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ bis $1 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (Hongve 1997).

Das im Mixolimnionwasser beider Untersuchungsgewässer nachgewiesene partikuläre Eisen, die Ergebnisse der Sinkstoffanalysen sowie der geochemischen Berechnungen waren Beleg für die Ausfällung amorpher bzw. schlechtkristalliner eisenhydroxosulfatischer und -hydroxidischer Minerale in den aeroben Oberflächenwässern der Seen. Das Ausfallen bzw. das Auftreten höherkristalliner Eisenmineralphasen wie beispielsweise Maghemit oder Hämatit war daher, obwohl für diese Verbindungen positive Sättigungsindizes berechnet wurden, auszuschließen. Die in den Sinkstoffen der Oberflächenwässer nachgewiesenen Anteile von Magnetit und Quarz werden auf den allochthonen Eintrag zurückgeführt. Der Nachweis von Grandierit, einem zu den Bor-Silikaten zählenden Mineral (Rößler, 1991), wird als nicht plausibel eingestuft. Dieses seltene, in Pegmatiten Madagaskars nachgewiesene Mineral (Rößler, 1991) kann in-situ in den Untersuchungsgewässern nicht gebildet werden. Aufgrund der geologischen Randbedingungen im Einzugsgebiet (v.a. Sande, Kiese, Tone mit zwischengeschalteten Braunkohleflözen (vgl. auch Kapitel 3)) sowie dem Vorkommen von Grandierit (magmatisches Gestein) wird auch ein allochthoner Eintrag für nicht sehr wahrscheinlich gehalten.

Die in den Sinkstoffen des Moritzteiches gemessenen Eisen-Schwefel-Verhältnisse ließen auf die Bildung von Schwertmannit schließen, eines typischen, für viele saure Bergbauwässer und Tagebauseen beobachtete Eisenhydroxosulfates, welches häufig in Kombination mit Jarosit und / oder Goethit auftritt (vgl. bspw. Bigham et al., 1996, Cánovas et al., 2015). Auch wenn, wie von Schultze et al. (2013) beschrieben, in den meisten Tagebauseen Deutschlands die Konzentrationen unterhalb der Sättigung dieses Minerals liegt, war dessen Bildung für den Moritzteich aufgrund der Untersuchungsergebnisse (v.a. Eisen-Schwefel-Verhältnis) sehr wahrscheinlich. Die

Bildung von schlecht kristallinem Akagenit war, trotz berechneter positiver Sättigungsindizes, hingegen auszuschließen, da dessen Bildung bisher nur für chloridreiche Wässer und bei pH-Werten von < 2 belegt ist (Bibi et al., 2011).

Neben Schwertmannit kann auch das Vorkommen von Jarosit, einen ebenfalls für saure Bergbauwässer typischen Eisenhydroxosulfats, im Mixolimnion des Moritzteiches infolge der Umwandlung von Schwertmannit zu Jarosit (Acero et al., 2006) nicht vollständig ausgeschlossen werden. Auf Grundlage der geochemischen Daten wurden daher für Schwertmannit als auch Jarosit(ss) die sich im Mixolimnion des Moritzteiches bildenden Mengen mittels PhreeqC berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen zeigten partikuläre Eisenkonzentrationen von 0,1 mg/l bis rd. 5,5 mg/l. Damit stimmten die berechneten Mengen in der Größenordnung zu dem im Oberflächenwasser des Moritzteiches gemessenen partikulären Eisenkonzentrationen von $< 0,1$ mg/l bis rd. 7,4 mg/l überein. Differenzen werden einerseits auf die variable geochemische Struktur dieser Eisenhydroxosulfate als auch auf die nicht berücksichtigte mikrobielle Bildung zurückgeführt.

Für den Waldsee kann unter den pH-neutralen Bedingungen die Ausfällung von Ferrihydrit angenommen werden, wie dies für pH-neutrale Wässer bereits von Bigham et al. (1996) beschrieben wurde. Die Bildung von Schwertmannit war hingegen jedoch nicht möglich, da dieses Mineral ausschließlich bei niedrigen pH-Werten im Bereich von 2,8 bis 4,5 (Bigham et al., 1996) gebildet wird. Der für den Waldsee berechnete positive Sättigungsindex wird auf die für die Berechnungen verwendete Löslichkeitskonstante zurückgeführt. Diese Annahme wurde durch eine Gegenrechnung mit der von Bigham et al. (1996) notierten Löslichkeitskonstante bestätigt, wo ausschließlich negative Sättigungsindizes berechnet wurden.

Die im Waldsee gemessenen partikulären Eisenkonzentrationen mit Werten zwischen rd. 0,2 mg/l und rd. 2,7 mg/l konnten mittels geochemischer Berechnungen nicht nachvollzogen werden. Die für Ferrihydrit berechneten partikulären Konzentrationen lagen mit Werten zwischen rd. 0,01 mg/l und rd. 0,22 mg/l zwischen 50% und $> 95\%$ unter den gemessenen Gehalten. Die Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Mengen werden auf die variable Struktur bezüglich der OH und H₂O-Anteile des Ferrihydrits (Cornell & Schwertmann, 2003) als auch dessen Umbildung zu Goethit (Bigham et al., 1996; Cornell & Schwertmann, 2003; Acero et al., 2006) sowie vorrangig auf die in den geochemischen Berechnungen unberücksichtigte mikrobielle Bildung von Ferrihydrit, welche eine wesentliche Rolle bei dessen Bildung spielt (Konhauser et al., 2011), zurückgeführt.

In den Mixolimnien beider Gewässer wurden saisonale oder längere zeitliche Trends der geochemischen Parameter gemessen. Dies betraf im Waldsee zum einen die höheren Eisen(II)-Gehalte in den Sommermonaten, die während des gesamten

Untersuchungszeitraumes abnehmenden Sulfatgehalte sowie die saisonal wechselnden DOC-Konzentrationen.

Die im Waldsee in den Sommermonaten, trotz aerober Verhältnisse, beobachteten höheren Konzentrationen von Eisen(II) und geringen Konzentrationen von Eisen(III) waren möglicherweise auf die photochemische Reduktion von Eisens(III) zurückzuführen – ein Prozess, welcher beispielsweise bereits von Friese et al. (2002) für saure Tagebauseen in Deutschland (z.B. Tagebausee 111) sowie von España et al. (2008) für den sauren San Telmo Tagebausee nachgewiesen wurde.

Die im Mixolimnion des Moritzteiches beobachteten jahreszeitlichen Schwankungen der Eisengehalte wurden vermutlich durch die jahreszeitlich thermische Mischung des Mixolimnions verursacht (vgl. Kapitel 5.4.1).

Die langfristig im Mixolimnion des Waldsees abnehmenden Sulfatgehalte könnten auf einen sinkenden Sulfat-Input oder Reduktion des Sulfates im Sediment bedingt sein. Ersterer Annahme widersprechen aber die Ergebnisse im Monimolimnion, wo die Sulfatkonzentrationen im Wasser mehr oder weniger konstant blieben. Als Ursache der sinkenden Sulfatkonzentrationen im Mixolimnion werden Sorptionsprozesse favorisiert, da bereits in Experimenten von Zhu et al. (2014) gezeigt werden konnte, dass Sulfat an Ferrihydritoberflächen sorbiert werden kann.

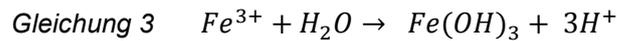
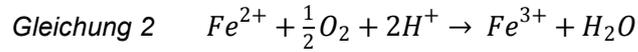
Die im Mixolimnion im Waldsee beobachteten höheren DOC-Gehalte im Sommer waren der im Sommer höheren Primärproduktion oder / und des höheren Eintrags organischer Substanz aus der Umgebung geschuldet.

5.4.3 Geochemische Prozesse in der Chemokline

Die Chemokline als Grenzschicht zwischen oxischem Oberflächenwasser und anoxischem Tiefenwasser war ein Bereich ausgeprägter physikochemischer Gradienten. Dies umfasste sowohl die Dichte als auch das Redoxpotential, den pH-Wert sowie die Konzentrationen der im Wasser gelösten Stoffe. Dabei wurde für die meisten analysierten gelösten Stoffe, mit Ausnahme von Sauerstoff, Nitrat (in beiden Seen) sowie Sulfat (im Waldsee) ein Anstieg der Konzentrationen innerhalb der Chemokline beobachtet. Aufgrund dessen sowie der geringen Mächtigkeit der Chemoklinen beider Untersuchungsgewässer von etwa 0,2 m bis 0,7 m (Waldsee) bzw. maximal rd. 0,9 m im Moritzteich waren die Chemoklinen kleinräumige Reaktionsräume sowohl oxidativer als reduktiver Prozesse und wie Forschungen von bspw. Walter et al. (2014) zeigen auch das Habitat unterschiedlichster Mikroorganismen.

Die in den zumeist etwa obersten 10 cm beobachteten Trübungsmaxima waren Folge der chemischen Reaktion des gelösten Eisens(II) mit dem Sauerstoff aus dem

Mixolimnion. Hierdurch wurde der Sauerstoff vollständig gezehrt, das Eisen(II) oxidiert und Eisenhydroxide im Bereich der Chemokline ausgefällt. Dabei bewirkte die Ausfällung der Eisenhydroxide eine Freisetzung von Säure (siehe Gleichung 3) und damit eine pH-Wert Absenkung, die im Waldsee durch das in der Chemokline beobachtete pH-Minimum nachweisbar war.



Zudem verursachten die Ausfällungsprozesse vermutlich die im Moritzteich im Bereich der Chemokline beobachtete geringere elektrische Leitfähigkeit. Die geringere Leitfähigkeit bei gleichzeitig stabiler Schichtung kann nur auf das Vorhandensein von anorganischen Feststoffen zurückgeführt werden.

Dabei zeigten die geochemischen Berechnungen, dass im Waldsee ausschließlich eine Bildung von Ferrihydrit, im Moritzteich je nach pH-Wert eine Bildung von Schwertmannit und Ferrihydrit möglich sein könnte. Die mittels geochemischer Berechnungen ermittelten partikulären Eisenkonzentrationen im Waldsee lagen zwischen 0,03 mg/l und 11,1 mg/l. Sie unterschätzten somit die gemessenen partikulären Eisengehalte um mindestens den Faktor 5. Das gleiche gilt, mit Abweichungen von mindestens den Faktor 3, für den Moritzteich. Diese Fehlbeiträge werden auf die in den geochemischen Berechnungen unberücksichtigte mikrobielle Bildung der Eisenverbindungen zurückgeführt, welcher laut Reiche et al. (2011) eine größere Bedeutung zukommt als der rein chemischen Oxidation. Dabei belegten Studien der Chemokline des eisenreichen, meromiktischen, sauren Tageausees La Cruz (Spanien), dass neben der mikrobiell katalysierten aeroben Oxidation von Eisen(II) vor allem auch der anaeroben Oxidation von Eisen (II) in Form der trophischen Eisen(II)-Oxidation eine wesentliche Bedeutung zukommt (Walter, et al., 2014). Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden hier untersuchten Gewässer mit dem von Walter et al. (2014) untersuchten See ist auch für Waldsee und Moritzteich eine anaerobe Oxidation von Eisen(II) im Bereich der Chemokline anzunehmen, obwohl hierfür weitere biologische und genetische Untersuchungen anzustreben wären.

5.4.4 Geochemische Prozesse im Monimolimnion

Die in den Monimolimnien beobachtete Verminderung der Sedimentationsraten war Folge des Abbaus organischer Substanz als auch der Auflösung der im Mixolimnion und der Chemokline gebildeten Eisenverbindungen. Letzteres wurde auch durch die Ergebnisse der geochemischen Berechnungen bestätigt, wobei eine Überschätzung der analysierten Eisenkonzentrationen in den Sinkstoffen des Monimolimnions infolge der Ausfällung bei der Probenahme nicht vollständig auszuschließen ist.

Insgesamt waren die Monimolimnien Bereiche der Rücklösung partikulärer Eisenverbindungen sowie der Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II). Infolgedessen wurden HCO_3^- und CO_2 freigesetzt, was wiederum im Monimolimnion die höheren pH-Werte bewirkte. Beide gelöste Stoffe stabilisierten auf diese Weise auch den chemischen Dichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion. Zusätzlich bewirkte die Rücklösung der im Moritzteich gebildeten eisenhydroxosulfatischen Verbindungen auch einen Anstieg der Sulfatkonzentrationen im Monimolimnion. Im Waldsee hingegen, in dem Eisenhydroxide im Mixolimnion gebildet wurden, zeigten die Sulfatkonzentrationen in der gesamten Wassersäule keinen ausgeprägten Gradienten.

Die in den Monimolimnien gemessenen höheren Konzentrationen an vor allem Calcium, Natrium, Kalium etc. werden auf die Freisetzung dieser Ionen aus den gelösten Eisenverbindungen zurückgeführt.

Für den mineralogischen Nachweis der anhand der geochemischen Berechnungen für beide Monimolimnien postulierten Ausfällung von Siderit bedarf es weiterer Untersuchungen. Zwar gibt es Belege für die Bildung von Siderit in Kippensedimenten saurer Tagebauseen von Blodau (2004), eine Bildung im Wasser wurde indes vom Autor aufgrund des pH-Wertes nicht nachgewiesen. Den Nachweis für eine Ausfällung von Siderit in der Wassersäule für Wassertiefen > 50 m erbrachten Ozawa et al. (2016) für den Lake Nyos, wobei hier freier Wasserstoff oder Methan als Voraussetzungen für die Ausfällung herangezogen wurden, zwei Parameter die für die in dieser Studie untersuchten Gewässer in der Wassersäule nicht vorhanden waren. Daher sind weitergehende Untersuchungen notwendig, in denen die mineralogische Zusammensetzung der Sinkstoffe der Monimolimnien als auch der im Wasser vorhandene Mikroorganismen untersucht werden sollten, da gerade letztere eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Siderit spielen wie bspw. Forschungen von Roh et al. (2003) zeigen.

5.5 Fazit

Die Wasserbeschaffenheit der Untersuchungsgewässer war, aufgrund der im Einzugsgebiet vorherrschenden geologischen Bedingungen sowie der ablaufende Pyritverwitterung, durch Eisen, Sulfat, Hydrogencarbonat und Calcium geprägt und war damit typisch für Braunkohlentagebauseen.

Ursache der in beiden Untersuchungsgewässern beobachteten meromiktischen Schichtungen waren die biologisch katalysierte Umsetzung des Eisens mit der Bildung von hydroxidischen bzw. oxhydroxosulfatischen Eisenmineralen im Mixolimnion sowie in der Chemokline sowie deren Auflösung und die Reduktion des Eisens(III) zu Eisen(II) in den anaeroben Monimolimnien.

Somit waren beide Untersuchungsgewässer der Klasse der eisenmeromiktischen Seen zuzuordnen, eine endogene Form der Meromixis wie sie bereits für natürliche Seen wie den norwegischen See Nordbytjern (Hongve, 1980, Hongve, 1999), für Tagebauseen des Iberischen Pyritgürtels (z.B. San Telmo Pit Lake, Cueva de la Mora) als auch einige Tagebauseen der Lausitz (z.B. Tagebausee 111) beschrieben wurde und deren Form auch für weitere zukünftige Braunkohlentagebauseen Deutschlands wie den Hambacher See (Nixdorf et al., 2001) prognostiziert wird.

Dabei waren Eisen und Hydrogencarbonat in beiden Gewässern sowie Sulfat im Moritzteich anhand ihrer Konzentrationsgradienten als die wesentlichsten schichtungsrelevanten Parameter zu identifizieren. Dabei bestätigten die Untersuchungen, dass die Dichteschichtung unabhängig von den sich jahreszeitlich ändernden Schwankungen der Chemoklinentiefe als unabhängige Mischungsprozesse innerhalb der Monimolimnien erhalten blieb.

6 Stoffaustausch und Umsatzraten an der Sediment-Wasser-Grenze

6.1 Einleitung

Die Bildung von Sedimenten sowie Austauschprozesse an der Sediment-Wasser-Grenze beeinflussen wesentlich die Wasserbeschaffenheit und den Stoffhaushalt eines Sees (Schwoerbel & Brendelberger, 2013). Aus diesem Grund war es Ziel, mittels der in diesem Kapitel dargelegten Untersuchungen Erkenntnisse zur Beschaffenheit der Sedimente zu gewinnen sowie die Stoffflüsse über die Sediment-Wasser-Grenze zu quantifizieren.

Limnische Sedimente entstehen durch das Absinken und die Ablagerungen von Partikeln aus der Wassersäule. Die sedimentierten Partikel entstammen entweder externen Quellen (z.B. der Atmosphäre, aus Zuflüssen oder dem Einzugsgebiet) (= allochthon) oder werden seeintern durch (biogeo)chemische Prozesse (= autochthon) gebildet (Bloesch, 2004). Je nach eingetragenen bzw. gebildeten Mineralen / Substanzen weisen die resultierenden Sedimente eine große Bandbreite in ihrer Beschaffenheit auf. Erosion und Resuspension, Bioturbation sowie Lösungs- und Umbildungsprozesse im Sediment überprägen weiter deren Zusammensetzung (Stumm, 2004).

Seesedimente werden häufig als Stoffsenken betrachtet, die als paläolimnologisches Geschichtsbuch einen Einblick in die Entwicklung eines Sees gewähren (Schwoerbel & Brendelberger, 2013). Sie geben nicht nur Aufschlüsse über die trophische Entwicklung eines Gewässers oder die Änderung klimatischer Bedingungen, aus ihnen können auch Rückschlüsse auf den Wechsel des Zirkulationsmusters gezogen werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind die Untersuchungen an spätglazialen Sedimenten am Längsee (Österreich) (Schmidt et al, 2009; Schmidt et al., 2002). Hier zeigten Schmidt et al. (2002, 2009) an Pollen-, Pigment-, Diatomeen- und geochemischen Sedimentanalysen, dass der Längsee in den letzten rd. 20.000 Jahren sein Mischungsregime infolge von Klimavariationen mehrmals änderte. Während noch in der Würmeiszeit (ca. 23.000 bis 21.000 Jahre vor heute) holomiktische Verhältnisse auftraten, führte die Erwärmung im spätglazialen Interstadial (ca. 14.300 bis 13.900 Jahre vor heute) zum Einsetzen der Meromixie, was mit dem Vorkommen von Warven sowie hoher Konzentrationen an typischer Schwefelbakterien- Pigmente in den Sedimenten einherging (Schmidt et al., 2009; Schmidt et al., 2002).

Paläolimnologische Aspekte spielen für die beiden in dieser Studie betrachteten Untersuchungsgewässer, aufgrund des jungen Alters beider Seen von unter 200 Jahren, keine Rolle (vergleiche Kapitel 3). Hier stehen die in der Regel unter Mithilfe von Mikroorganismen ablaufenden chemischen Umwandlungsprozesse innerhalb des

Sedimentes im Vordergrund, welche je nach geochemischen Milieubedingungen sowie Sediment- und Porenwasserbeschaffenheit zur Festlegung als auch zur Freisetzung von Stoffen führen können (Schwoerbel & Brendelberger, 2013; Koschorreck 2005). Die aus den verschiedensten Umwandlungsprozessen über die Sediment-Wasser-Grenze resultierenden Stoffflüsse hängen wiederum vom Konzentrationsgradienten zwischen See- und Porenwasser ab (Koschorreck, 2005). Je nach Ausbildung des Konzentrationsgradienten können gelöste Substanzen ins Sediment (z.B. typischerweise für Sauerstoff beobachtet) als auch ins Freiwasser diffundieren (Koschorreck, 2005).

Der Bereich, in denen Wechselwirkungen zwischen Sediment und Wasser stattfinden, wird als benthische Grenzschicht bezeichnet (Boudreau & Jørgensen, 2001). Dabei stellt neben der molekularen Diffusion, die Durchmischung von Sediment und Wasser infolge von Bioturbation und Wasserbewegungen einen wichtigen Transportmechanismus dar (Stumm, 2004). In der Literatur wird häufig die Bindung und Remobilisation anorganischen Phosphors im Sediment und deren Auswirkungen auf den Nährstoffkreislauf und das Ökosystem thematisiert (z.B. Kummert & Stumm, 1992; Hupfer, 1995; Lewandowski, 2002). In den hier vorgestellten Untersuchungen wird hingegen der Fokus auf die Parameter Eisen und Schwefel gerichtet, da deren (biogeo)chemische Umsätze im Sediment möglicherweise Veränderungen der Seewasserdichte bewirken können.

6.2 Methoden

6.2.1 Sedimentbeprobung und chemische Analysen

In beiden Seen wurden im Jahr 2008 jeweils aus dem Benthos des Mixolimnions und des Monimolimnions Sedimentkerne unter Verwendung eines Sedimentkernstechers der Firma UWITEC (Mondsee, Österreich) entnommen. Der Kerndurchmesser betrug 6 cm. Die Entnahmetiefen sowie die gewonnenen Kernlängen können der nachfolgenden Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Im Waldsee und Moritzteich entnommene Sedimentkerne mit Angabe der Entnahmetiefe und der gewonnenen Kernlänge

See	Schicht	Probenahmedatum	Entnahmetiefe	Kernlänge
Waldsee	Mixolimnion	14.11.2008	1 m	5 cm
	Monimolimnion	14.07.2008	4 m	9 cm
Moritzteich	Mixolimnion	14.11.2008	6 m	20 cm
	Monimolimnion	14.11.2008	17 m	35 cm

Die Sedimentkerne wurden im Labor zerteilt. Proben wurde zumeist jeden 1 cm, teilweise auch alle 2,5 bis 4 cm gewonnen. Mit einer pH-Sonde (315i, WTW) wurde der pH-Wert gemessen. Das für die chemische Analyse vorgesehene Probenmaterial wurde in der Gefriertrockenanlage (Alpha 1-2, Fa. Christ) getrocknet.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX: energiedispersive Röntgenmikroanalyse) wurden die Sedimentproben auf folgende Parameter untersucht: Eisen, Silizium, Aluminium, Calcium und Magnesium. Des Weiteren erfolgte die Analytik auf Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff mittels eines CHNS-Analysers. Um den Gehalt an organischen Kohlenstoff in den Sedimentkernen bestimmen zu können, wurde eine Teilprobe mit Salzsäure (26%, Merck) bis zur vollständigen Benetzung versetzt. Die Salzsäure wurde zuvor erwärmt, um die Auflösung von Siderit (FeCO_3) zu gewährleisten.

Für die Bestimmung von Wassergehalt, Trockenrückstand und Glühverlust wurden weitere, aus den gleichen Tiefen entnommene Sedimentkerne zerteilt. Lediglich für das Mixolimnion des Waldsees konnte aufgrund des harten Untergrundes kein zweiter Kern gewonnen werden. Die Bestimmung erfolgte entsprechend der DIN-Normen DIN EN 12880 (Trockensubstanz / Wassergehalt) sowie DIN EN 12879 (Glühverlust).

6.2.2 Porenwasserbeprobung und chemische Analysen

Im Jahr 2008 wurden im Monolimnionsediment von Waldsee und Moritzteich Dialysesammler (Peeper) über einen Zeitraum von 14 Tagen exponiert, um das Porenwasser auf dessen Sulfat- und Eisenkonzentrationen zu untersuchen. Die Dialysesammler bestanden aus Plexiglas und hatten zwei parallele Kammerreihen. Die Vertikalauflösung der Kammern betrug 1 cm. Im Fall des Waldsees war der Porenwassersammler in einem mit „Schwert“ versehenen Stahlrahmen eingebracht, um das Eindringen in den Untergrund zu ermöglichen.

Für die Peepers wurde eine Dialysemembran (HT-Tuffryn 200[®]) der Firma Gelman mit einer Porenweite von 0,2 μm verwendet. Die Dialysesammler wurden im Labor luftblasenfrei mit destilliertem Wasser gefüllt, welches vorab mit Argon (5.0) begast worden war, um das Austreiben von Sauerstoff zu gewährleisten. Des Weiteren wurden die Peepers bis zum Transport ins Gelände in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Kammer mit Argon (5.0) begast. Nach der Expositionszeit wurden die Kammern mit 5 ml PE-Spritzen sofort im Gelände entleert und die Proben in 10 ml PE-Gefäße gefüllt.

Da die Installation eines Peepers in den Mixolimnionsedimenten aufgrund der Sedimentbeschaffenheit misslang, wurde Porenwasser aus Sedimentkernproben gewonnen, welche alle 1 cm zerteilt worden waren. Die Proben wurden im Labor bei

4000 U/min für 10 min zentrifugiert. Das gewonnene Porenwasser wurde unter Sauerstoffabschluss dekantiert und durch einen 0,45 µm Cellulose-Acetat-Filter filtriert.

Die Proben wurden, wenn erforderlich, konserviert und anschließend auf Eisen (mittels AAS) sowie Sulfat (mittels IC) analysiert. Lediglich für das Porenwasser aus dem Mixolimnionproben des Waldsees wurde auf die Analytik verzichtet, da die Mächtigkeit des für die Porenwasseranalytik gewonnenen Sedimentkernes von 4 cm keine ausreichende Datenbasis für die Berechnung der diffusiven Flüsse bot (Tabelle 5).

6.2.3 Berechnung diffusiver Flüsse und Umsatzraten

Die Berechnung der diffusiven Flüsse basiert, wenn die Erhöhung der Stoffflussraten durch Bioturbation ausgeschlossen werden kann, ausschließlich auf der molekularen Diffusion.

Unter Verwendung des Programms PROFILE (Berg et al., 1998) wurden die diffusiven Flüsse für beide Ionen über die Sediment-Wasser-Grenze sowie die Umsatzraten im Sediment berechnet. Die Diffusionskoeffizienten für Sulfat und Eisen wurden Li & Gregory (1979) entnommen.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Sedimentbeschaffenheit

6.3.1.1 Waldsee

Der oberste Millimeter des **Mixolimnionsedimentes** des Waldsees bestand aus rotbraun gefärbten Flocken. Darunter folgte schwarzes Sediment, welches ab 3 cm Tiefe grau und sandig ausgeprägt war. Der pH-Wert stieg von 7,5 auf 11,2 in 4 cm Tiefe an (Abbildung 32).

Hauptbestandteil des Mixolimnionsedimentes war Eisen mit einer Maximalkonzentration von rd. 272 g/kg TM in 0 bis 1 cm Tiefe. Danach gingen diese bis zur erbohrten Endteufe um etwa die Hälfte zurück (Abbildung 32). Für Schwefel war, analog zu Eisen, eine Abnahme von rd. 80 g/kg TM auf rd. 25 g/kg TM feststellbar. Das molare Verhältnis für Fe:S lag im obersten Zentimeter bei rd. 2, darunter zwischen rd. 3 und 5.

Die Gesamtkohlenstoffgehalte variierten zwischen rd. 134 g/kg TM und rd. 30 g/kg TM. Dabei waren die Konzentrationen organischen und anorganischen Kohlenstoffs bis in eine Tiefe von 1 cm in etwa gleich hoch. In tiefer entnommenen Proben dominierte

anorganische Kohlenstoff (Abbildung 32). Auffällig waren die hohen Calciumgehalte im Mixolimnionsediment mit Werten zwischen rd. 98 g/kg TM und 194 g/kg TM.

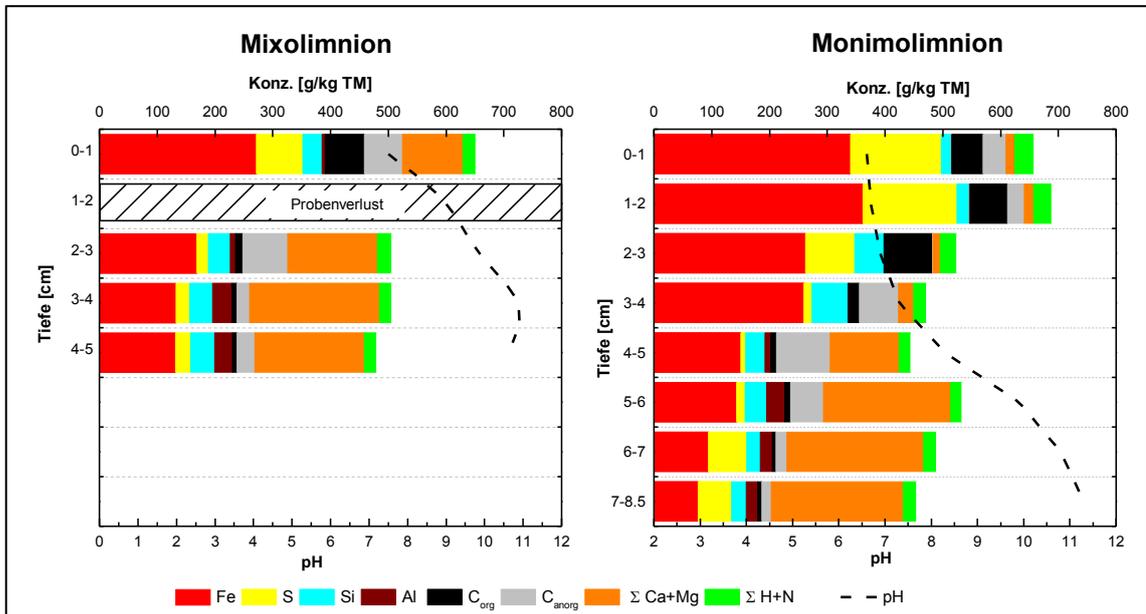


Abbildung 32: Ergebnisse der chemischen Analysen der Sedimentkerne vom Waldsee (links: Mixolimnion, rechts: Monimolimnion)

Das **Monimolimnionsediment** bestand bis 5 cm Tiefe aus schwarzen Partikeln. Im Liegenden wurden die angetroffenen Sedimente als schwarzgrau bis braun, tonig bis schwach sandig angesprochen. Der pH-Wert war in den obersten 4 cm mit Werten zwischen 6,6 und 7,3 als schwach sauer bis neutral einzustufen. Darunter war ein Anstieg des pH-Wertes bis auf 11,3 zu verzeichnen (Abbildung 32).

Analog zum Mixolimnionsediment wurden auch im Monimolimnion die höchsten Eisenkonzentrationen (max. 340 g/kg TM) in den oberflächennächsten Proben gemessen. Danach gingen die Gehalte bis zur erbohrten Endteufe um mehr als Dreiviertel zurück (Abbildung 32). Für Schwefel wurde ein Rückgang von rd. 158 g/kg TM (Tiefe: 0 – 2 cm) auf rd. 8 g/kg TM in rd. 4 bis 5 cm beobachtet. Danach war wiederum eine Zunahme auf rd. 66 g/kg TM in 6 bis 7 cm feststellbar. Das resultierende molare Verhältnis für Fe:S lag bei rd. 1 bis 2 bis zu einer Tiefe von 3 cm, darunter bis zu einer Tiefe von 5 cm bei rd. 11.

Hohe Konzentrationen organischen Kohlenstoffs (rd. 53-84 g/kg TM) waren bis zu einer Tiefe von 3 cm nachweisbar. Darunter waren die Gehalte deutlicher geringer (max. rd. 18 g/kg TM), wohingegen die Konzentrationen anorganischen Kohlenstoffs deutlich zunahm (bis max. 93 g/kg TM in 4-5 cm Tiefe).

Analog zum Mixolimnionsediment wurden auch im Monimolimnionsediment ab 3 cm Tiefe hohe Calciumkonzentrationen (92 – 210 g/kg TM) gemessen.

6.3.1.2 Moritzteich

Ein Foto sowie die organoleptische Beschreibung des **Mixolimnionsedimentkernes** aus dem Moritzteich ist Abbildung 33 zu entnehmen.

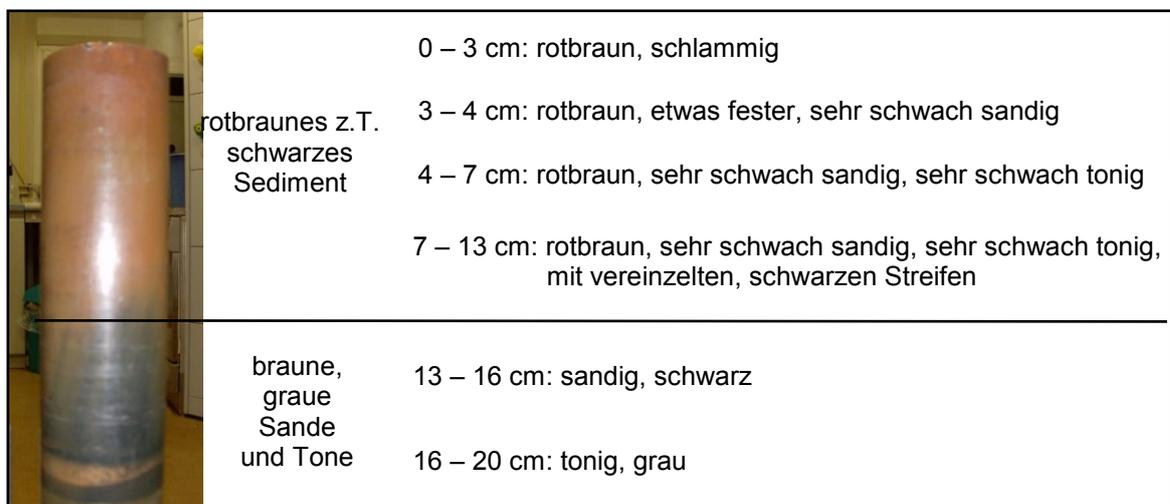


Abbildung 33: Foto des Sedimentkernes aus dem Mixolimnion des Moritzteiches mit organoleptischer Beschreibung

Das Seesediment wurde bis in eine Tiefe von 4 cm als rotbraun, schlammig angesprochen. Darunter war es bis zu einer Tiefe von 13 cm rotbraun gefärbt, teils schwarz gestreift sowie schwach sandig und sehr schwach tonig. Damit deutete sich der Übergang zum den im Liegenden anstehenden Sanden und Tonen an, welche bis zur Endteufe in 20 cm Tiefe erbohrt wurden.

Im Mixolimnionsediment wurden die höchsten Eisengehalte bis zu einer Tiefe von 7 cm mit zumeist > 300 g/kg TM gemessen. Darunter waren die Gehalte mit rd. 118 g/kg TM bis rd. 261 g/kg TM deutlich geringer. Die ab 13 cm Tiefe anstehenden Sande und Tone waren durch sehr geringe Eisengehalte von < 5 g/kg TM, aber deutlich gestiegene Silizium- (bis rd. 249 g/kg TM) und Aluminiumgehalte (bis rd. 67 g/kg TM) gekennzeichnet. Relevante Schwefelgehalte im Sediment waren, mit einem Maximalwert von rd. 28 g/kg TM (Tiefe 0-1 cm), bis zu einer Tiefe von 3 cm

nachweisbar. In tiefer liegenden Sedimentschichten lagen die Schwefelgehalte, mit Ausnahme der Probe zwischen 10 und 11 cm Tiefe (rd. 13 g/kg TM), unter 10 g/kg TM. Das resultierende molare Verhältnis für Fe:S lag bei rd. 7 bis zu einer Tiefe von 1 cm. Bis 10 cm Tiefe betrug es zwischen 12 und 48.

Abgesehen von Silizium und Aluminium wurden bis 13 cm Tiefe hohe Konzentrationen organischen Kohlenstoffs (max. rd. 55 g/kg TM) gemessen. Die Gehalte anorganischen Kohlenstoffs waren bis zu rd. 60% geringer (Abbildung 34).

Der pH-Wert war mit maximal 3,8 bis zu einer Tiefe von 4 cm Tiefe als sauer einzustufen. Darunter stieg dieser innerhalb von 3 cm auf rd. 6,1 an, um schließlich bis zur Endteufe in etwa auf diesem Niveau zu stagnieren (Abbildung 34).

Im **Monimolimnion** des Moritzteiches bildeten die abgelagerten Partikel bis 15 cm Tiefe ein schwarzes Sediment. Darunter folgten dunkelbraune Schichten, welche ab 20 cm Tiefe von schwarz bis graugefärbten Sanden und Tonen abgelöst wurden. Der pH-Wert ging von 7,0 auf rd. 6,3 zurück (Abbildung 34).

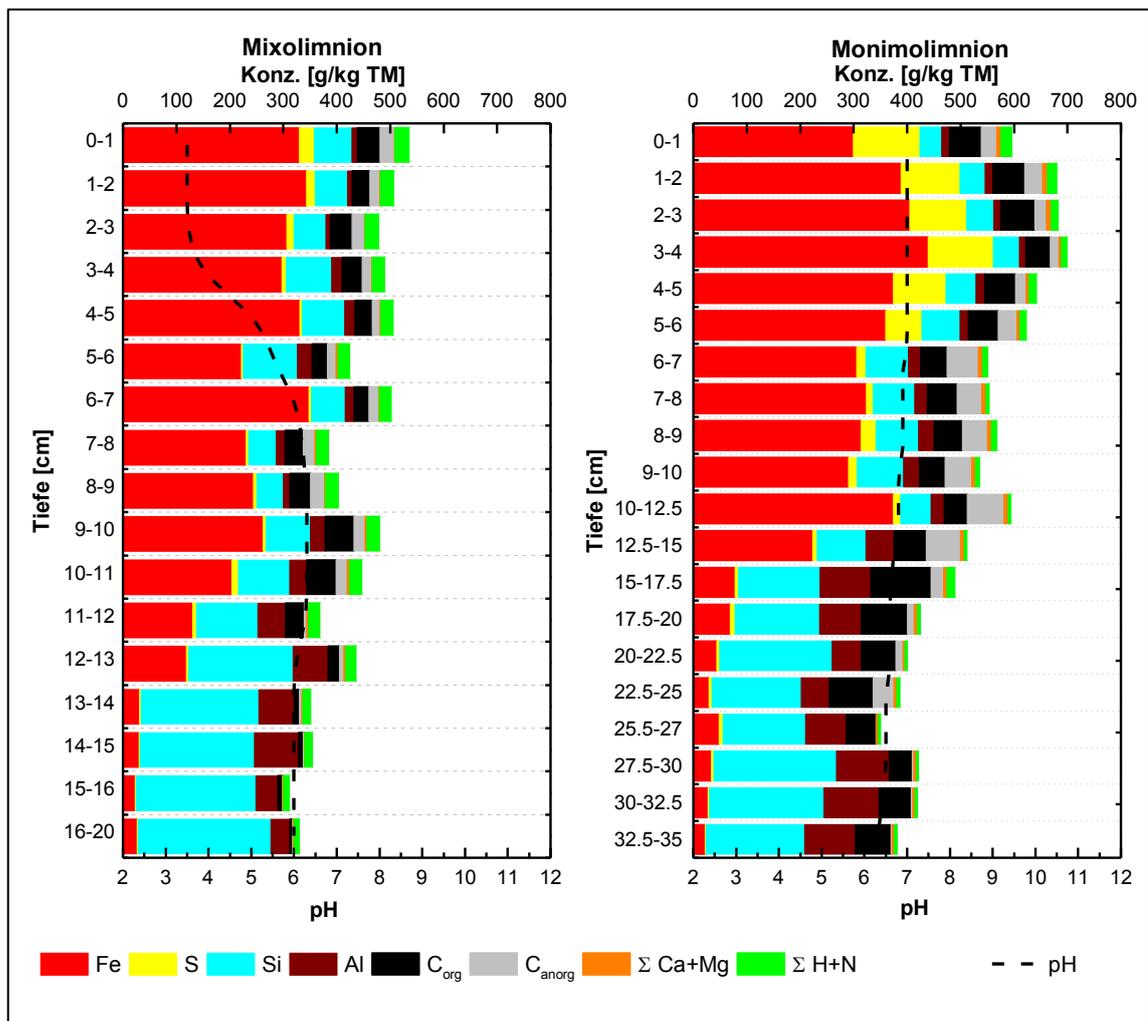


Abbildung 34: *Ergebnisse der chemischen Analysen der Sedimentkerne des Moritzteiches (links: Mixolimnion, rechts: Monimolimnion)*

Dominierendes Element im Monimolimnionsediment des Moritzteiches war Eisen. Die Maximalkonzentration wurde mit rd. 440 g/kg TM in einer Tiefe von 3-4 cm gemessen. Darunter war, abgesehen von einigen Schwankungen, eine Abnahme bis in einer Tiefe von 20 cm auf rd. 70 g/kg feststellbar. Die im Liegenden anstehenden sandigen und tonigen Schichten waren durch geringere Eisengehalte (max. rd. 45 g/kg TM) gekennzeichnet. Hohe Schwefelgehalte mit Werten zwischen 68 g/kg TM und 124 g/kg TM waren bis zu einer Tiefe von 6 cm feststellbar. Darunter gingen diese bis auf rd. 9 g/kg TM in 15 cm Tiefe zurück. Das molare Verhältnis für Eisen und Schwefel lag in den obersten 5 cm des Sedimentes zwischen rd. 1 und rd. 2, darunter je nach Tiefe zwischen rd. 3 und rd. 16. Für Kohlenstoff wurden bis 20 cm Tiefe Gehalte zwischen rd. 63 und rd. 136 g/kg TM gemessen, wobei bis zu einer Tiefe von 6 cm die Konzentrationen organischen Kohlenstoffs die des anorganischen Kohlenstoffs um den Faktor 2 bis 3 überstiegen. Im Liegenden bis zu einer Tiefe von 15 cm waren die Gehalte organischen und anorganischen Kohlenstoffs fast durchgängig ähnlich hoch. Zwischen 15 cm und 20 cm Tiefe dominierte wieder der organische Kohlenstoff (Abbildung 34).

6.3.2 Porenwasserbeschaffenheit

6.3.2.1 Waldsee

Die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser des **Monimolimnions** zeigten einen stetig abnehmenden Gradienten vom Wasser ins Sediment. Dabei verringerten sich die Konzentrationen von 103 mg/l an der Sediment-Wasser-Grenze auf 58 mg/l in 12 cm Tiefe. Das Porenwasserprofil des Eisens im Waldsee zeigte hingegen ein Maximum von 156 mg/l in 2 cm Tiefe, was gegenüber der Konzentration von 148 mg/l an der Sediment-Wasser-Grenze einer Zunahme von 5% entsprach. Darunter sanken die Konzentrationen bis auf 111 mg/l in 12 cm Tiefe ab (siehe Abbildung 35).

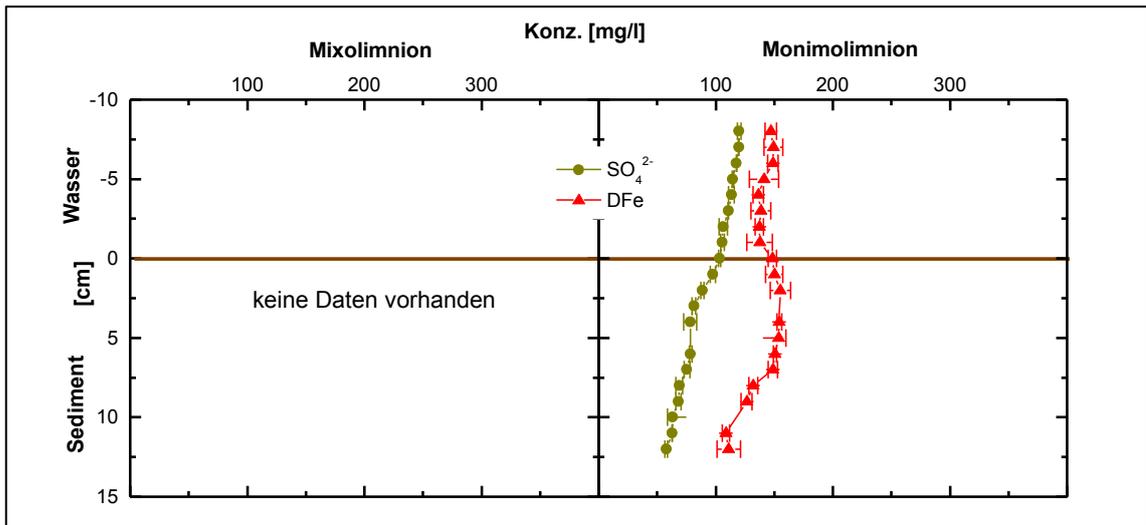


Abbildung 35: Vertikalprofile der Porenwasserkonzentrationen von Eisen und Sulfat im Waldsee

6.3.2.2 Moritzteich

Das Porenwasserprofil für Eisen(II) im **Mixolimnion** zeigte, abgesehen von einzelnen Schwankungen, eine Zunahme der Eisenkonzentrationen von 224 mg/l auf rd. 395 mg/l in 10 cm Tiefe. Bis 15 cm Tiefe gingen die Konzentrationen wieder leicht bis auf 354 mg/l zurück. Für Sulfat wurden im Mixolimnionporenwasser deutlich variierende Konzentrationen gemessen. In 1 cm Tiefe lag der Gehalt bei 592 mg/l, stieg dann bis 2 cm Tiefe auf rund 719 mg/l an, um dann bis 5 cm Tiefe auf 588 mg/l zu sinken. Bis zur Endteufe in 15 cm Tiefe stagnierten die Gehalte im Mittel bei 621 mg/l (Schwankungsbreite: ± 10 mg/l) auf diesem Niveau (Abbildung 36).

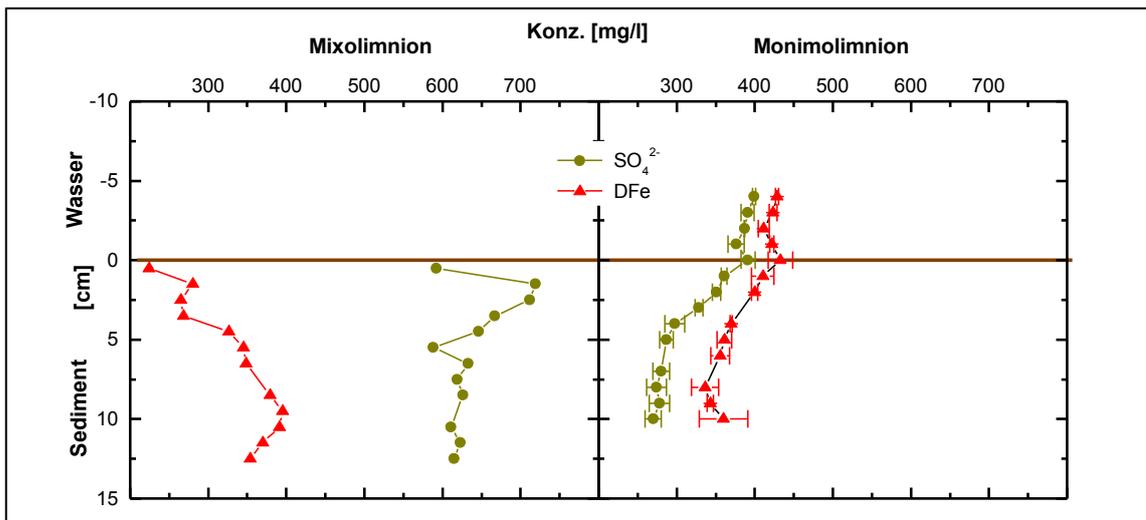


Abbildung 36: Vertikalprofile der Porenwasserkonzentrationen von Eisen und Sulfat im Mixolimnion des Moritzteiches

Die Sulfatkonzentrationen im Porenwasser des **Monimolimnions** nahmen von 391 mg/l auf 270 mg/l ab, wobei der größte Gradient mit einer Abnahme von 26 % in den oberen 5 cm auftrat. Die Eisengehalte lagen an der Sediment-Wasser-Grenze bei 433 mg/l. Sie sanken bis auf 337 mg/l in 8 cm Tiefe ab. Darunter stiegen diese bis 10 cm Tiefe auf 360 mg/l an (Abbildung 36).

6.3.3 Diffusive Flüsse und Umsatzraten an der Sediment-Wasser-Grenze

Zur Berechnung der diffusiven Flüsse von Eisen und Sulfat wurde dem gemessenen Konzentrationsprofil mittels PROFILE (Berg et al. 1998) ein gerechnetes Profil angepasst. Eine plausible Anpassung gelang ausschließlich für die Monimolimnion-porenwasserprofile beider Seen (Abbildung 37 und Abbildung 38). Aufgrund des nicht durch Makrozoobenthos besiedelten anoxischen Monimolimnionsediments konnte eine Erhöhung der Flussraten durch Bioturbation ausgeschlossen werden, womit molekulare Diffusion als einziger Transportweg verblieb.

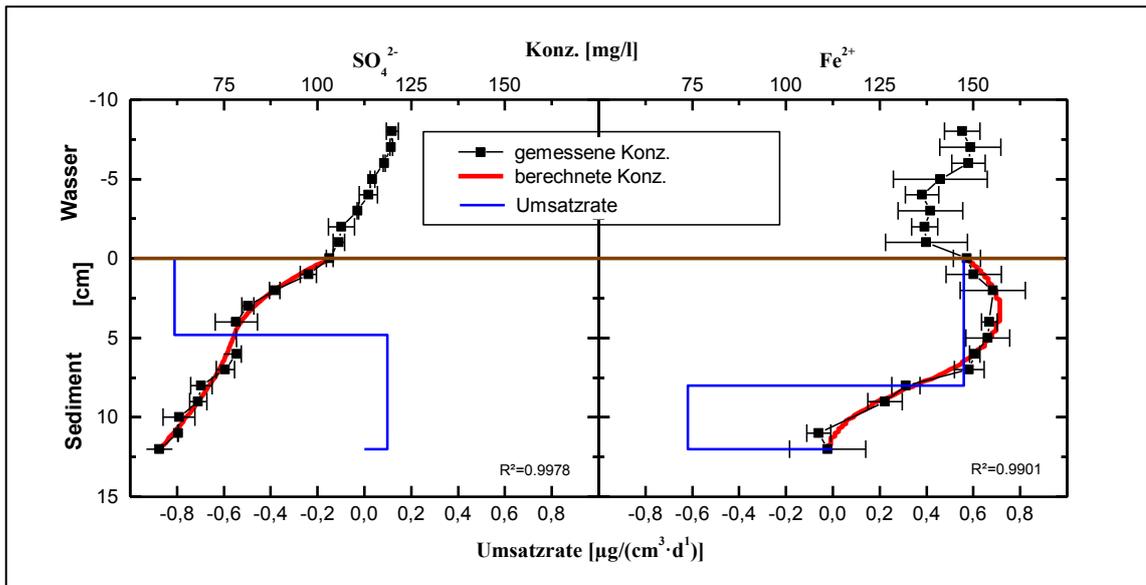


Abbildung 37: Gemessene und mittels PROFILE berechnete Vertikalprofile der Sulfat- und Eisen(II)-Konzentrationen im Porenwasser des Waldsees sowie berechnete Umsatzraten

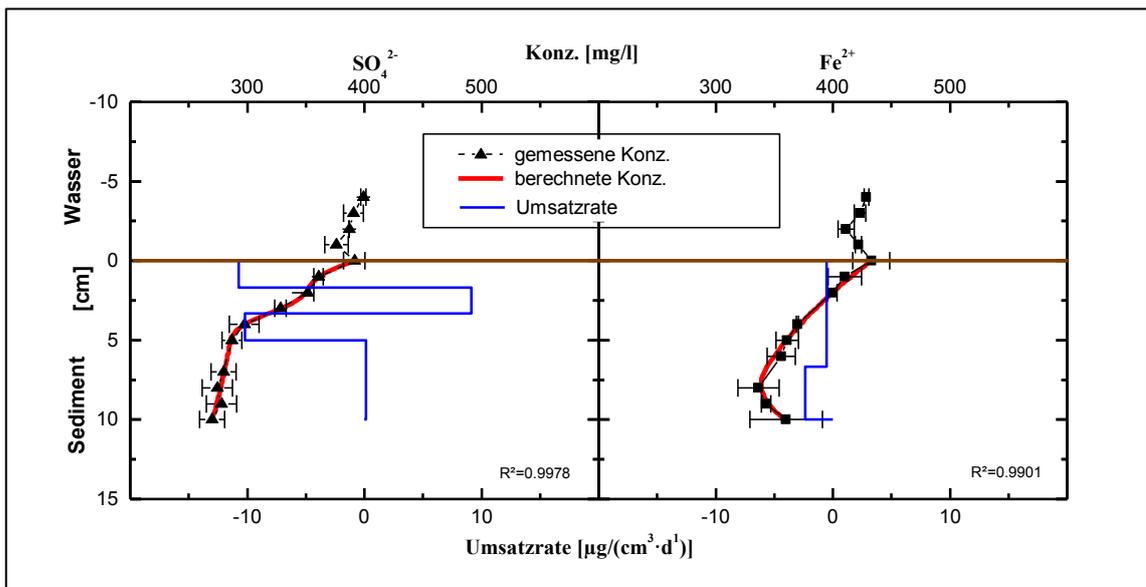


Abbildung 38: Gemessene und mittels PROFILE berechnete Vertikalprofile der Sulfat- und Eisen(II)-Konzentrationen im Porenwasser des Moritzteiches sowie berechnete Umsatzraten

Tabelle 6 zeigt die mittels des Programms PROFILE berechneten molekularen diffusiven Flüsse über die Sediment-Wasser-Grenze.

Tabelle 6: Berechnete diffusive Flüsse von Eisen(II) und Sulfat an der Sediment-Wasser-Grenze in Waldsee und Moritzteich (positive Zahlen: Fluss ins Sediment, negative Zahlen: Fluss ins Wasser)

	Moritzteich	Waldsee
Fe ²⁺ [µg/cm ² ·d]	6,1	-1,8
SO ₄ ²⁻ [µg/cm ² ·d]	20,8	4,6

Dabei zeigten die positiven Porenwasserflüsse an der Sediment-Wasser-Grenze für Eisen und Sulfat im Moritzteich sowie für Sulfat im Waldsee einen Transport dieser Ionen aus dem Monimolimnionwasser ins Porenwasser. Übertragen auf die gesamte Sedimentoberfläche des Monimolimnions (ermittelt aus den digitalen Geländemodellen der Seen und Chemoklinientiefen von 10 m für den Moritzteich und 1 m für den Waldsee) ergab sich der Verlust von rd. 4 kg Eisen und rd. 15 kg Sulfat pro Tag für den Moritzteich sowie von rd. 0,1 kg Sulfat pro Tag für den Waldsee.

Auch die berechneten Umsatzraten zeigten sowohl einen Verbrauch von Sulfat als auch Eisen. Erstere lag bei -10,47 µg/(cm³·d) bis 1,5 cm Tiefe im Moritzteich. Die Verbrauchsrate des Eisens betrug -0,52 µg/(cm³·d) bis 6,5 cm sowie -2,36 µg/(cm³·d) bis 10 cm Tiefe (Abbildung 38).

Im Gegensatz zum Moritzteich stellte das Porenwasser des Waldsees eine Quelle für gelöstes Eisen für das Monimolimnionwasser dar, wie der berechnete negative diffusive Fluss von -1,8 µg/(cm²·d) zeigte (Tabelle 6). Bezogen auf das gesamte Monimolimnion des Waldsees ergab sich eine Menge von rd. 0,04 kg/d Eisen. Die Umsatzrate lag bei 0,56 µg/(cm³·d) Eisen bis 8 cm Tiefe (Abbildung 37).

6.4 Diskussion

6.4.1 Untergrundaufbau und Sedimentbeschaffenheit

Die im Moritzteich erbohrten Sedimentmächtigkeiten von 13 cm bzw. 20 cm lagen im unteren Bereich der von Friese et al. (1998a) für 13 Tagebauseen beschriebenen Sedimentmächtigkeiten von 15 cm bis 90 cm. Sowohl die Ergebnisse der organoleptischen Ansprachen als auch die ab 13 cm bzw. 20 cm deutliche Dominanz von Silizium und Aluminium waren Beleg, dass hier die Grenze zwischen limnischem Sediment und den darunter lagernden tertiären Sedimenten im Moritzteich erbohrt wurde.

Im Waldsee wurden die tertiären Schichten aufgrund der Härte des Untergrundes in den Sedimentkernen nicht erreicht. Die in den Sedimenten im Monimolimnion ab 5 cm Tiefe sowie im Mixolimnion über die gesamte Kernlänge beobachteten hohen Calciumgehalte sowie die mit der Tiefe stark steigenden pH-Werte (bis $\text{pH} > 11$) im Untergrund waren vermutlich nicht geogen bedingt. Der Autorin waren keine weiteren Lausitzer Tagebauseen bekannt, in denen so hohe Calciumgehalte im Sediment nachgewiesen worden waren. Auch die Analysenergebnisse des Tagebausees 111 (maximal 5,56 g/kg) (Büttner et al., 1998) unterstützten diese Annahme. Da auch für die tertiären Tone im Welzower Tagebaue CaO-Gehalte von <1 Gew.% dokumentiert wurden (Wüstrich et al., 2002), war ein geologischer Hintergrund weitestgehend auszuschließen und eine anthropogene Ursache sehr wahrscheinlich. Vermutlich spiegelte sich hier der Einfluss der in unmittelbarer Nähe des Sees durchgeführten Wegebaumaßnahmen mit der Verpressung von Beton in den Untergrund wider, welche auch einen Anstieg des pH-Wertes des Mixolimnionwassers von ursprünglich rd. 3 (Nixdorf et al., 1998) auf rd. 6 bis 7 bewirkten.

Sowohl die Mixo- als auch die Monimolimniensedimente beider Seen waren, wie bereits beispielsweise von Friese et al. (1998a), Friese et al. (1998b), Morgenstern et al. (2001) für andere Lausitzer Tagebauseen dokumentiert, durch hohe Eisengehalte geprägt, welche mit zunehmender Tiefe abnahmen. Die in den Seesedimenten beider Untersuchungsgewässer gemessenen Eisengehalte (70 bis 440 g/kg TM) lagen im Bereich der für die Tagebauseen 111 und 107 dokumentierten Werte zwischen 15 g/kg und über 400 g/kg TM (Friese et al., 1998b; Morgenstern et al., 2001).

Die im Mixolimnionsediment des Waldsees oberflächlich sowie die im Mixolimnionsediment des Moritzteiches durchgängig beobachtete rotbraune Färbung war Folge der Ablagerung der in der Wassersäule gebildeten Eisenhydroxide bzw. -hydroxosulfate.

6.4.2 Geochemische Prozesse in den Mixolimnionsedimenten

Im Mixolimnion des Waldsees führte vermutlich der hohe Eintrag allochthonen organischen Kohlenstoffs vor allem aus dem umliegenden Wald zusammen mit der autochthon gebildeten Biomasse bereits kurz unter der Sedimentoberfläche zu einer vollständigen Sauerstoffzehrung und in dessen Folge zu einer Auflösung der Eisenhydroxide und anschließenden Reduktion des Eisens. Der bei der organoleptischen Ansprache beobachtete sulfidische Geruch im Sediment als auch das im obersten Zentimeter bestimmte molare Verhältnis von Fe:S von rd. 2 lässt auf das Vorhandensein von Sulfiden im Sediment schließen. Daher wird vermutet, dass im Mixolimnionsediment des Waldsees sulfatreduzierende Prozesse eine wesentliche Rolle bei der Umsetzung organischer Substanz spielten und somit das Sediment eine Senke für Eisen und Sulfat darstellte.

Die im Mixolimnionsediment des Moritzteiches oberflächennah höchsten Schwefelgehalte sowie das Fe:S-Verhältnis von rd. 7 waren Hinweise auf das Vorkommen von Schwertmannit im Sediment. Es handelt sich um ein für saure schwefelhaltige Tagebauseen und -grubenwässern typisches Eisenhydroxosulfat (Bigham et al., 1990; Bigham et al., 1996), welches beispielsweise von Bigham et al. (1996) in sauren Grubenwässern in Ohio (USA), von Peine et al. (2000) im Sediment des Tagebausee 77 (Deutschland), von Murad & Rojik (2003) in Abwässern der Lomnice-Grube (Tschechien) oder auch von Cánovas et al. (2015) im Sediment des San Telmo Tagebausees (Spanien) nachgewiesen wurde.

Schwertmannit korrespondiert an vielen Untersuchungsorten, wie beispielsweise in den Sedimenten des San Telmo Tagebausees (Cánovas et al., 2015) oder auch einigen Grubenwässern von Ohia (Bigham et al., 1996), mit Jarosit und/oder Goethit. Dies steht einerseits mit der Bildung von Jarosit in sauren Tagebauwässern bei pH-Werten von <3 (Bigham et al., 1996) (Schwertmannit-Bildung: bei pH-Werten 2,8 bis 4,5: Bigham et al., 1996) und/oder andererseits mit der Umwandlung von Schwertmannit in Goethit (Bigham et al., 1996; Acero et al., 2006) oder Schwertmannit in Jarosit zu Goethit (Acero et al., 2006) in Zusammenhang. Dabei wird bei diesen Umwandlungsreaktionen neben Sulfat auch Säure (Protonen) freigesetzt (Bigham et al., 1996; Acero et al., 2006).

Die im Mixolimnionsediment des Moritzteiches zwischen 1 und 3 cm Tiefe deutlich fallenden Schwefelgehalte sowie die gleichzeitig im Porenwasser stark gestiegenen Sulfatkonzentrationen (bis auf 719 mg/l in 1-2 cm Tiefe) werden auf die diagenetische Umwandlung des instabileren Schwertmannits zum kristallineren Goethit zurückgeführt. Die bei diesem Prozess freiwerdenden Protonen werden, wie von Cánovas et al. (2015) für die Sedimente des San Telmo Sees favorisiert, als Ursache der im Mixolimnionsediment des Moritzteiches bis 4 cm weiter geringen pH-Werte von < 4 angesehen.

Neben der diagenetischen Umwandlung könnte eine im Mixolimnionsediment des Moritzteiches ablaufende Eisenreduktion eine Auflösung des Schwertmannits und damit eine Sulfatfreisetzung bewirken. Dass azidophile eisenreduzierende Mikroorganismen schlechter kristalline Eisenhydroxosulfate als Elektronenakzeptoren nutzen, wurden beispielsweise von Küsel (2003) oder Peine et al. (2000) beschrieben. So fanden Peine et al. (2000) für den Tagebausee 77, dass die wesentliche Eisenreduktion in den obersten 3 cm des Sedimentes stattfand, also der Zone, wo vor allem noch schlechtkristallines Schwertmannit vorlag. Die Umwandlungsbereiche von Schwertmannit zu Goethit ordneten sie einer Sedimenttiefe zwischen 3 und 5 cm zu, darunter (6 - 24 cm) fanden sie eine Zone der Sulfatreduktion, wobei infolge der Oxidation durch feste Eisen(III)-Verbindungen nur ein geringer Teil des Schwefels in reduzierter Form im Sediment verblieb.

Die im Porenwasser mit zunehmender Tiefe steigenden Eisengehalte sowie der innerhalb weniger Zentimeter beobachtete deutliche pH-Wert Anstieg, wird auf die Eisenreduktion im Mixolimnionsediment des Moritzteiches zurückgeführt. Die ab 10 cm Tiefe sinkenden Eisenkonzentrationen im Porenwasser könnten, ähnlich den Ergebnissen von Peine et al. (2000) im Tagebausees 77, auf das Auftreten sulfatreduzierender Prozesse im Mixolimnionsediment des Moritzteiches hinweisen.

6.4.3 Geochemische Prozesse in den Monimolimnionsedimenten

Sowohl die Ergebnisse der Untersuchung der Monimolimnionsedimente beider Seen (Fe:S-Verhältnisse) als auch die Diffusion des Sulfats ins Sediment und die ermittelten Verbrauchsraten von Sulfat waren Beleg für die Reduktion des Sulfats und die Akkumulation von Eisensulfiden im Sediment. Dabei belegten die berechneten Umsatzraten, dass die Sulfatreduktion im Wesentlichen in den obersten 5 Zentimetern des Sedimentes stattfand und sich hier Eisensulfide bilden, wie bereits für andere meromiktische Seen (zum Beispiel: Tagebausee 111 (Friese et al., 1998b); Powell See und Sakinaw See (Perry & Pedersen, 1993); Nordbytjernetsee (Hongve, 1997) und nicht meromiktische Seen belegt (zum Beispiel: Tagebausee 77 (Peine et al., 2000), Tagebausee B (Meier et al., 2004),).

Da durch die Sulfidbildung auch Eisen(II) dem Wasser entzogen wird, wurde auch ein diffusiver Fluss für diesen Parameter vom Wasser in das Sediment beobachtet. Lediglich im Fall des Waldsees, bei dem Eisen(II) vom Wasser ins Sediment diffundiert, wurde möglicherweise nicht alles Eisen(II) in Sulfiden festgelegt, so dass der Überschuss an Eisen(II) ins Wasser entwich.

Die für Waldsee und Moritzteich berechneten diffusiven Flüsse für Sulfat waren um den Faktor 11 bzw. 18 höher als die von Urban et al. (1994) für die Little Rock Lake (USA) dokumentierten maximalen Flüsse. Auch die für die beiden eutrophen schweizerischen Seen Baldegg und Sempach berechneten diffusiven Flüsse für Sulfat (max. 0,32 mmol/m²·d) (Urban et al., 1997) waren um mindestens ein Drittel geringer als im Waldsee.

Die für beide Monimolimnionsedimente berechneten Verbrauchsraten für Sulfat werden als Anhaltspunkt für die Sulfatreduktionsraten verwendet, auch wenn in der Vergleichsliteratur für deren Bestimmung auf andere Verfahren wie bspw. Radiotracer zurückgegriffen wurde. Die Sulfatreduktionsraten für das Monimolimnionsediment des Moritzteiches waren etwa dreimal höher als im Waldsee. Die für den Waldsee ermittelten Verbrauchsraten für Sulfat (3,9 µg/ cm³·d) entsprachen in etwa denen des eutrophen Tagebausees B (Meier et al., 2004) bzw. waren etwas mehr als doppelt so hoch wie die von Peine et al. (2000) für den Tagebausee 77 ermittelten. Die für das Monimolimnion-sediment des Tagebausees 111 ermittelten Raten waren um

mindestens 80% geringer als im Waldsee (Meier et al., 2004), was möglicherweise auf den geringen Zeitraum, in dem das Monimolimnion dieses Sees bestand, zurückzuführen war.

6.5 Fazit

Die Ergebnisse der Sediment- und Porenwasseruntersuchungen im Waldsee und Moritzteich bestätigten, dass in den Mixo- und Monimolimnien beider Untersuchungs-gewässer der Eisen- und Schwefelkreislauf eine dominante Rolle bei der Umsetzung organischen Materials spielten.

In den Mixolimnionsedimenten des Moritzteiches führte die Umbildung von metastabileren Eisenhydroxosulfaten zu stabileren Eisenhydroxiden wie Goethit zu einer Freisetzung von Sulfat und Säure. Die im Sediment ablaufende Eisenreduktion bedingte einen Anstieg der Eisenkonzentrationen mit zunehmender Tiefe im Porenwasser. Dabei sind nach derzeitigem Stand der Untersuchungen noch die genauen Tiefen, in denen die einzelnen geochemischen Prozesse ablaufen, sowie die Umsatzraten nicht bekannt. Inwieweit Sulfatreduktion in den tiefer liegenden Schichten des Moritzteiches eine Rolle spielt, gilt es ebenfalls in weiteren Untersuchungen zu klären, wie mögliche Reoxidationsprozesse. Die mit zunehmender Tiefe steigenden Eisengehalte im Porenwasser sowie die höheren Gehalte im Porenwasser als im darüber liegenden Seewasser (≈ 2 mg/l gelöstes Eisen) lassen vermuten, dass ein von unten nach oben gerichteter Fluss von Eisen existiert. Eine mögliche Reoxidation von Eisen(II) würde wiederum Azidität freisetzen und durch weitere Ausfällungen von Eisen(III)-Hydroxosulfaten den Eisenkreislauf antreiben, ähnlich wie es bereits Cánovas et al. (2015) oder Peine et al. (2000) dokumentiert wurde.

Das Mixolimnionsediment des Waldsees als auch die Monimolimnionsedimente beider Seen waren durch die Sulfatreduktion geprägt. Infolge der Sulfatreduktion werden Eisen(II) und Sulfat dem Seewasser entzogen, was der Ausbildung eines stabilen chemischen Dichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion entgegenwirkt. Durch das bei der Sulfatreduktion freigesetzte Kohlenstoffdioxid werden jedoch – über das Karbonatsystem – dem Seewasser auch wieder Stoffe bzw. Dichte hinzugefügt. Auch zeigen die Ergebnisse im Waldsee, dass auch Eisen(II) aus dem Sediment freigesetzt werden kann, so dass dieser Überschuss zur Dichteerhöhung des Monimolimnionwassers beitrug.

Es ist nicht davon auszugehen, dass diese Freisetzung von Eisen(II) als auch die ermittelten diffusiven Flüsse für das gesamte Monimolimnionsediment gültig sind. Im Gegenteil, aufgrund der Kleinräumigkeit der Habitate im Sediment bzw. an der

Sediment-Wasser-Grenze (Koschorreck, 2005), sind räumliche Unterschiede in den Seen sehr wahrscheinlich. Daher stellen die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse einen ersten Anhaltspunkt über die ablaufenden bio(geo)chemischen Prozesse als auch die Umsatzraten dar.

7 Dichtebeiträge gelöster Stoffe zur Schichtungsstabilität

7.1 Einleitung

Der Dichtegradient zwischen Mixolimnion und Monimolimnion ist entscheidend für die Aufrechterhaltung von Meromixis. Daher ist die Bestimmung der Wasserdichte und des Beitrags der gelösten Stoffe zur Dichte ausschlaggebend, um Aussagen über die Schichtungsentwicklung und – stabilität meromiktischer Seen treffen zu können.

Die Dichte eines Wassers kann gemessen oder berechnet werden. Da direkte Dichtemessungen im Feld ungenau (Gräfe et al., 2002) und Labormessungen mit hohem Aufwand verbunden sind, wird die Dichte des Wassers üblicherweise berechnet.

Häufig basieren Berechnungen, wie beispielsweise jene von Chen und Millero (1986), auf der Temperatur und Salinität bzw. der elektrischen Leitfähigkeit. Mit dieser Methode können jedoch die Dichtebeiträge jener gelösten Stoffe, welche wie beispielsweise Gase nicht zur Leitfähigkeit beitragen, nicht erfasst werden. Außerdem bleiben bei dieser Vorgehensweise Veränderungen der Wasserbeschaffenheit und deren mögliche Auswirkungen auf die Wasserdichte und Dichtegradienten unberücksichtigt (Karakas et al., 2003).

Des Weiteren besteht, wie bereits von Boehrer et al. (2009), Bühner und Ambühl (1975), Jellison und Melack oder Karakas et al. (2003) dokumentiert, die Möglichkeit, auf Grundlage der labortechnisch gemessenen elektrischen Leitfähigkeit und Dichte seespezifische Koeffizienten zur Dichteberechnung abzuleiten. Wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, abgesehen vom zusätzlichen analytischen Aufwand, die eingeschränkte Gültigkeit der mit diesem Verfahren abgeleiteten Koeffizienten. Diese sind seespezifisch und somit nicht oder nur sehr eingeschränkt auf andere Gewässer anwendbar.

Bei Berechnung der Wasserdichte auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung des Wassers und damit unter Berücksichtigung der Konzentrationen der einzelnen im Wasser gelösten Stoffe (Ionen, Gase, Organika) entfallen die Nachteile der bisher genannten Berechnungsmethoden. Zudem kann hierbei auf Datensätze vorhandener chemischer Wasseranalysen aus vorangegangenen Untersuchungskampagnen zurückgegriffen werden oder diese sind, falls nicht vorhanden, mittels standardisierter Analyseverfahren zu erhalten.

Ein erster Ansatz die Wasserdichte eines Sees auf Grundlage der gelösten Stoffe zu berechnen, wurde von Wüest et al. (1996) entwickelt. Diese berechneten die Wasserdichte des Malawisees, wobei sie jedoch die einzelnen Ionen zu Salzen kombinierten. Im Gegensatz zu Wüest et al (1996) war es das Anliegen in dieser

Untersuchung, die Dichtebeiträge der einzelnen Ionen getrennt zu ermitteln, um deren Beitrag zur Gesamtdichte sowie den Beitrag der chemischen Stoffe zum Dichtegradienten bestimmen zu können.

7.2 Methode

7.2.1 Berechnung der Dichtebeiträge gelöster Stoffe

Grundsätzlich sind für die Berechnung der Wasserdichte auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung des Wassers die durch die gelösten Stoffe bewirkte Veränderung der Masse (abhängig von der molaren Masse des gelösten Stoffes) sowie die bewirkte Veränderung des Wasservolumens zu berücksichtigen (Boehrer et al., 2010, Millero, 2001). Daher ist Ausgangspunkt der Berechnungen eine wässrige Lösung, in der b_i Mole verschiedener gelöster Stoffe (mit dem Index i) mit der molekularen Masse M_i in einem Wasservolumen mit der Masse von $m_W = 1$ kg enthalten sind. Um die Gesamtmasse dieser Lösung zu berechnen, werden die Massenbeiträge der einzelnen Stoffe ($\sum b_i M_i$) und das Gewicht des Wasservolumens (m_W) nach Gleichung 4 summiert.

$$\text{Gleichung 4} \quad m = m_W + \sum b_i M_i$$

Das Gesamtvolumen V dieser Lösung ermittelt sich nach Gleichung 5 aus dem Volumen des Wassers V_W sowie dem spezifischen Volumenbeitrag eines jeden gelösten Stoffes, genannt partielles molales Volumen V_i . Dabei sind die partiellen molalen Volumina, welche für die Berechnung benötigt werden, in der Literatur ausschließlich für 25°C erhältlich. Sie wurden für Ionen von Millero (1969), für Gase von Enns et al. (1965) und für Si(OH)_4 von Duedall et al. (1967) entnommen. Das spezifische Volumen des Wassers von $V_W = 1,0029$ l/kg wurde aus der Dichte des Wassers bei 25°C (Lide 2008) berechnet.

$$\text{Gleichung 5} \quad V = V_W + \sum b_i V_i$$

Die Dichte ρ der Lösung berechnet sich nach dem Einsetzen der Gleichung 4 für die Masse und der Gleichung 5 für das Volumen aus der Division der Gesamtmasse durch das Gesamtvolumen nach Gleichung 6.

$$\text{Gleichung 6} \quad \rho = \frac{m_W + \sum b_i M_i}{V_W + \sum b_i V_i}$$

Da für die Dichteberechnung nach Gleichung 6 die Konzentrationen der im Wasser gelösten Stoffe in molalen Einheiten (b_n) benötigt werden, diese aber aus den Ergebnissen der chemischen Analytik lediglich in gemessenen (molaren) Konzentrationen (c_n) vorliegen, müssen aus letzteren molale Einheiten abgeleitet

werden. Hierfür wird Gleichung 7, nach der die molare Konzentration eines Stoffes in einer Lösung der Anzahl der Mole (b_n) des gelösten Stoffes $n = i$ geteilt durch das Volumen V entspricht, nach b_n umgestellt, um Gleichung 8 zu erhalten.

$$\text{Gleichung 7} \quad c_n = \frac{b_n}{V_W + \sum b_i V_i}$$

$$\text{Gleichung 8} \quad b_n = c_n \cdot (V_W + \sum b_i V_i)$$

In diesem Schritt werden molale Konzentrationen aller gelösten Stoffe für die Berechnung benötigt, welche jedoch nur in molaren Konzentrationen vorliegen. Daher wurde zur Vereinfachung angenommen, dass die Summe der gelösten Stoffe $b_i \approx c_i \cdot V_i$ entspricht. Durch Einsetzen in Gleichung 8 erhält man eine Näherung erster Ordnung von b_n . Diese ist wiederum Ausgangswert eine weitere Berechnung dieser iterativen Methode. Die Berechnungsergebnisse zeigten, dass die Iteration sehr schnell konvergiert. Bereits im ersten Rechenlauf wurde ein ausreichend gutes Rechenergebnis erzielt.

Während mit Gleichung 6 die Gesamtdichte des Wassers berechnet werden kann, ist für die Bestimmung des Dichtebeitrages $\Delta\rho_n$ eines jeden einzelnen gelösten Stoffes die partielle Ableitung der Gleichung 6 zu bilden.

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 9} \quad \Delta\rho_n &= b_n \cdot \frac{\partial\rho}{\partial b_n} = b_n \cdot \frac{\partial}{\partial b_n} \cdot \left(\frac{m_W + \sum b_i M_i}{V_W + \sum b_i V_i} \right) \\ &= b_n \cdot \frac{M_n - V_n \cdot \rho}{V_W + \sum b_i V_i} \end{aligned}$$

Dabei bezieht sich Gleichung 6 auf ein Wasser, welches verschiedene gelöste Stoffe in jeglicher Konzentration enthält. Da für die Untersuchungsgewässer von einer verdünnten Lösung ausgegangen werden kann, wird angenommen, dass $\sum b_i V_i \ll V_W$ und somit vernachlässigbar ist. Zudem wird für eine unspezifische Masse von Wasser b_n durch b_n^* Mole pro Kilogramm Wasser und V_W durch das spezifische Volumen des Wassers V_W^* ersetzt. Somit kann für verdünnte Lösungen der spezifische Dichtebeitragskoeffizient β_n eines gelösten Stoffes nach Gleichung 10 bestimmt werden.

$$\text{Gleichung 10} \quad \beta_n = \frac{\Delta\rho_n}{b_n^*} = \frac{M_n - V_n \cdot \rho}{V_W^*}$$

Eine Liste der Dichtebeitragskoeffizienten für die wichtigsten in limnologischen Untersuchungen vorkommenden Stoffe ist in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7 Molare Masse, partielle molale Volumina, spezifischer Dichtebeitragskoeffizient β_n der Ionen und Gase und spezifischer Dichteanteil für DOC. Daten für die partiellen molalen Volumina bei 25°C für Ionen wurden Millero (1969), für Gase Enns et al. (1965) und für $\text{Si}(\text{OH})_4$ von Duedall et al. (1976) entnommen. Die Dichtebeitragskoeffizienten und der spezifische Dichteanteil wurden entsprechend für verdünnte Bedingungen und 25°C berechnet. Der spezifische Dichteanteil für DOC (im engeren Sinne für IHHS Waskish Torf Fulvinsäure) wurde von am UFZ Magdeburg durchgeführten Messungen entnommen.

gelöster Stoff	molare Masse (M_i) [g/mol]	molales Volumen (V_i) [l/mol]	Dichtebeitrags-Koeffizient β_n [g·kg/(mol·l)]	spezifischer Dichteanteil γ_n [-]
H ⁺	1.008	-0.0045	5.48	5.451
Na ⁺	22.99	-0.0057	28.59	1.247
K ⁺	39.1	0.0045	34.63	0.885
Mg ²⁺	24.31	-0.0301	54.16	2.235
Ca ²⁺	40.08	-0.0269	66.70	1.669
NH ₄ ⁺	18.042	0.0134	4.67	0.259
Fe ²⁺	55.85	-0.0351	90.58	1.627
Fe ³⁺	55.85	-0.0470	102.41	1.839
Mn ²⁺	54.94	-0.0227	77.34	1.412
Al ³⁺	26.98	-0.055	81.58	3.033
OH ⁻	17.007	0.0005	16.46	0.971
HCO ₃ ⁻	61.015	0.0274	33.60	0.552
CO ₃ ²⁻	60.008	0.0049	54.94	0.919
SO ₄ ²⁻	96.066	0.0229	73.30	0.762
Cl ⁻	35.45	0.0223	13.18	0.373
NO ₃ ⁻	62.007	0.0335	28.52	0.461
NO ₂ ⁻	46.008	0.0295	16.55	0.361
HPO ₄ ²⁻	95.974	0.017	78.79	0.823
Si(OH) ₄	96.114	0.0615	34.69	0.362
CO ₂	44.008	0.0348	9.28	0.212
O ₂	31.998	0.0310	1.09	0.034
CH ₄	16.043	0.0374	-21.18	-1.324
N ₂	28.02	0.0333	-5.17	-0.185

Für Stoffe, wie im Fall des gelösten organischen Kohlenstoffs, deren molekulare Struktur unbekannt ist, ist die Angabe der Konzentration in Masse pro Volumen ein besserer Ansatz. In diesem Fall gilt:

$$\text{Gleichung 11} \quad c_n = M_n c_n = \frac{M_n b_n}{V_W + \sum b_i V_i}$$

Somit wird der aus Gleichung 9:

$$\text{Gleichung 12} \quad \Delta \rho_n = b_n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial b_n} = \tilde{c}_n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \tilde{c}_n} = \tilde{c}_n \cdot \gamma_n$$

Dabei ist γ_n der spezifische Dichteanteil, der nach Gleichung 13 wie folgt berechnet wird:

$$\text{Gleichung 13} \quad \gamma_n = \frac{V_W + \sum b_i V_i}{M_n} \cdot \beta_n \approx \frac{V_W}{M_n} \cdot \beta_n$$

Er gibt an, zum welchem Anteil sich die Dichte in g/l mit zunehmender Konzentration in einer verdünnten Lösung erhöht. Der Dichteanteil γ_n der für limnologische Untersuchungen wichtigen Ionen, Gase sowie DOC ist in Tabelle 7 zusammengestellt. Wie hieraus erkennbar, haben Gase die kleinsten Koeffizienten mit Werten unter 0, wohingegen der Dichteeffekt mit zunehmender Ionenladung zunimmt (bis > 3 für Al^{3+}). Einzige Ausnahme ist Wasserstoff (H^+), der mit einem γ_{H^+} von über 5 aufgrund seiner kleinen molaren Masse den größten spezifischen Dichtanteil besitzt.

Da für die untersuchten Gewässer hohe Konzentrationen gelösten organischen Kohlenstoffs gemessen wurden, war es ein Anliegen, auch dessen Dichtebeitrag ermitteln zu können. Da aber seitens der Literatur noch keine Daten für den Dichtebeitrag gelösten organischen Kohlenstoffs zur Verfügung standen, wurden seitens des UFZ Magdeburg, Department für Seenforschung Labormessungen durchgeführt, um diese Lücke zu schließen.

Hierfür wurde 0,00980 g der IHSS Waskish Torf Fulvinsäure in 0,02 l destillierten Wassers gelöst und die Dichte mittels eines Dichtemessgerätes (PAAR DAS 5000 (Österreich)) bestimmt. Bei einem Massebeitrag des Kohlenstoffes dieser Fulvinsäure von 53,17% ergibt sich eine Konzentration von 0,261 g/l DOC in der Lösung. Bei 24,995°C wurde eine Dichtedifferenz zu destilliertem Wasser von 0,174 g/l gefunden. Somit beträgt der Dichtanteil γ :

$$\text{Gleichung 14} \quad \gamma_{\text{IHSS Waskish Fulvinsäure}} = \frac{0,174 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{0,261 \frac{\text{g}}{\text{l}} \text{DOC}} = 0,667$$

Zwar entspricht die im Experiment verwendete Fulvinsäure in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht den in den beiden Untersuchungsgewässern vorliegenden

organischen Verbindungen, in Ermangelung der Daten über die chemische Zusammensetzung der organischen Stoffe in den Untersuchungsgewässern wurde dennoch hierauf zurückgegriffen.

7.2.2 Messungen der Vertikalgradienten chemischer und physikalischer Parameter, Seewasserbeprobung und chemische Analysen

Die tiefenorientierte Messung der Vertikalgradienten der Sauerstoffkonzentrationen sowie der Wassertemperaturen erfolgten entsprechend den Erläuterungen im Kapitel 5.2.1, die Seewasserprobennahmen sowie die chemischen Analysen entsprechend der Beschreibungen in den Kapiteln 5.2.3, 5.2.5 und 5.2.7.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Dichtebeiträge im Waldsee

Die mittels Gleichung 9 für den Waldsee am 31.07.2006 ermittelten Dichtebeiträge der gelösten Stoffe sind in Abbildung 39 zusammengestellt.

Es wird deutlich, dass nur wenige der im Wasser des Waldsees gelösten Stoffe wesentlich zur Wasserdichte beitragen. Zu nennen sind Eisen(II) (mit bis zu 0,26 g/l), Hydrogencarbonat (mit bis zu 0,22 g/l), Calcium (mit bis zu 0,17 g/l) sowie Sulfat⁻ (mit bis zu 0,14 g/l). Der Dichtebeiträge anderer gelöster Ionen und Gase (wie bspw. Magnesium, Natrium, Kohlenstoffdioxid) sowie des DOC waren deutlich geringer (Abbildung 39).

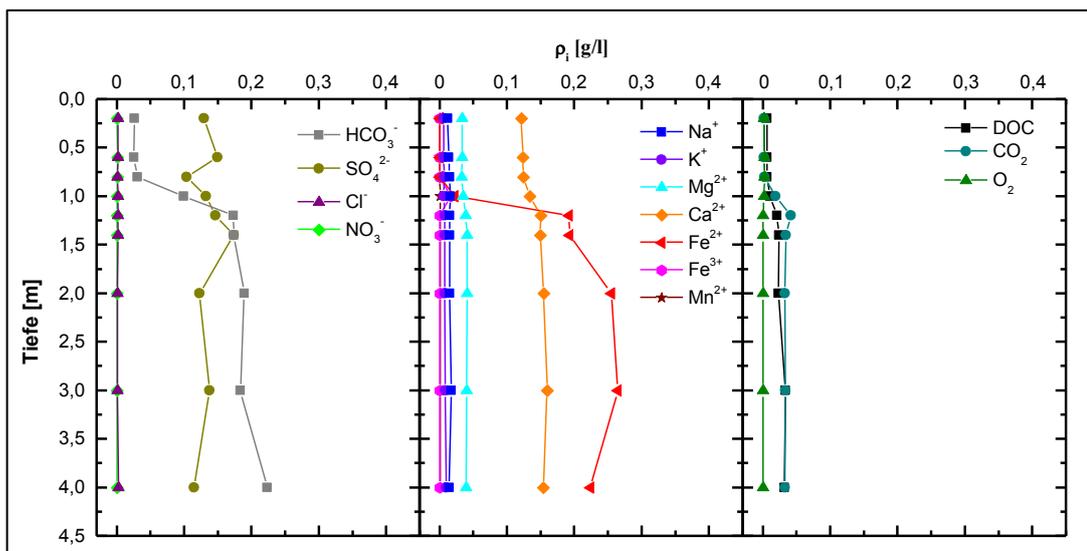


Abbildung 39: Dichtebeiträge der Ionen, Gase und des DOC im Waldsee am 31.07.2006

Für den chemischen Dichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion sind nur jene gelösten Stoffe von Bedeutung, welche auch einen deutlichen Gradienten innerhalb der Chemokline aufweisen. Folglich wurden die höchsten chemischen Dichtegradienten von Eisen(II) und Hydrogencarbonat verursacht. Diese erzeugten am 31.07.2006 einen chemischen Dichtegradienten von rd. 0,23 g/l (Fe^{2+}) sowie rd. 0,16 g/l (HCO_3^-). Die von Kohlenstoffdioxid, Calcium und DOC verursachten Dichteunterschiede waren mit Werten von rd. 0,03 g/l (CO_2 , DOC) bzw. rd. 0,04 g/l (Ca^{2+}) deutlich geringer. Der Beitrag aller anderen Ionen und Gase zum Dichtegradienten war vernachlässigbar. Dies galt auch für Sulfat. Trotz seines insgesamt hohen Beitrags zur Gesamtdichte in der gesamten Wassersäule, verhinderten die ähnlich hohen Konzentrationen im Mixo- und Monimolimnion einen wesentlichen Beitrag zum chemischen Dichtegradienten.

Andere gelöste Stoffe wie beispielsweise Sauerstoff oder Eisen(III), welche in geringeren Konzentrationen im Monimolimnion als im Mixolimnion auftraten, verursachten einen „negativen“ chemischen Dichtegradienten. Das heißt, sie wirkten der Ausbildung einer stabilen - meromiktischen - Schichtung entgegen. Diese „negative Dichtedifferenzen“ waren aber, verglichen mit den positiven Dichtegradienten anderer gelöster Stoffe, sehr klein (Tabelle 8).

Tabelle 8: Durchschnittliche Dichtebeiträge gelöster Stoffe im Mixolimnion und Monimolimnion des Waldsees und ihr Beitrag zum chemischen Dichtegradienten am 31.07.2006

gelöster Stoff	Dichtebeitrag (ρ_n) [%]		Beitrag zum chemischen Dichtegradienten Mixolimnion – Monimolimnion [%]
	Mixolimnion	Monimolimnion	
Na^+	3.56	1.81	0.69
K^+	1.76	0.99	0.50
Mg^{2+}	9.41	4.59	1.55
Ca^{2+}	32.59	17.80	8.33
Fe^{2+}	0.00	27.45	44.58
Fe^{3+}	0.13	0	-0.08
Mn^{2+}	0.07	0.17	0.23
HCO_3^-	8.33	22.28	30.83
SO_4^{2-}	40.71	15.58	-0.10
Cl^-	0.60	0.24	0.02
NO_3^-	0.13	0.04	-0.03
CO_2	0.86	3.87	5.81
O_2	0.81	0	-0.50
DOC	1.70	4.31	6.68

Für vier ausgewählte Probenahmeterminen (Juli und Oktober 2006, Januar und April 2007) sind die berechneten Gesamtdichten in Abbildung 40 dargestellt. Die Gesamtdichtedifferenz zwischen Mixolimnion und Monimolimnion betrug 2,80 g/l im Juli 2006 und 0,42 g/l im Januar 2007 (Abbildung 40).

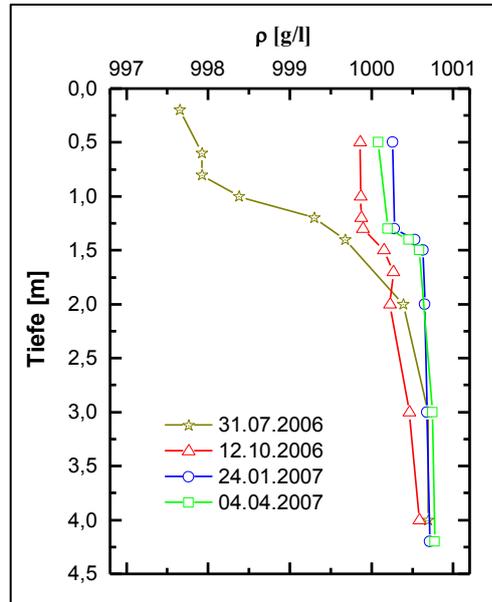


Abbildung 40: Profile der Gesamtdichte im Waldsee

Damit war die Dichtedifferenz im Waldsee etwa siebenmal kleiner als im Lake Mono (Jellison und Melack, 1993). Das Meromixis bei kleineren Dichtedifferenzen bestehen kann, zeigen Brunskill und Ludlam (1969), welche einen Dichteunterschied von $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ für den Green Lake abschätzten. Für den dimiktischen See Onondaga, dessen Schichtung ebenfalls nur höhere Konzentrationen gelöster Stoffe im tieferen Wasser beeinflusst, berechneten Eiffler et al. (1986) einen Dichteunterschied von rd. $0,003 \text{ g/l}$, wobei rd. 41% während der Sommermonate auf gelöste Stoffe zurückzuführen waren.

Die im Waldsee durch die gelösten Stoffe verursachte chemische Dichteschichtung zeigte nur geringe saisonale Variationen ($0,51 \pm 0,04 \text{ g/l}$). Infolgedessen trugen die gelösten Stoffe zu 18% zur Dichteschichtung im Juli 2006, aber zu 90% im Oktober 2006 bei. Im Januar 2007 lag der Beitrag der gelösten Stoffe bei 110% am Gesamtdichtegradienten. Damit glichen die gelösten Stoffe einen negativen Dichtegradienten aus, der durch höhere Monimolimnion- als Mixolimniontemperaturen verursacht wurde. Somit wurde die Dichteschichtung im Waldsee im Winter ausschließlich von den gelösten Stoffen aufrechterhalten.

7.3.2 Dichtebeiträge im Moritzteich

Im Moritzteich trugen, analog zum Waldsee, im Wesentlichen Eisen(II), Sulfat und Calcium zur Dichte des Wassers bei. Deren Dichtebeiträge erreichten am 31.05.2006 bis zu 0,83 g/l für Eisen(II), bis zu 0,45 g/l für Sulfat bzw. bis zu 0,23 g/l für Calcium. Hydrogencarbonat trug ausschließlich im Monimolimnion mit bis zu 0,17 g/l zur Wasserdichte bei. Der Dichtebeitrag aller anderen Ionen, Gase sowie des DOC war, entsprechend der Ergebnisse im Waldsee, mit unter 0,1 g/l deutlich geringer.

Der durch die Ionen verursachte chemische Dichtegradient zwischen Mixolimnion bzw. und Monimolimnion lag im Mittel bei $0,99 \pm 0,1$ g/l (Abbildung 42). Damit war der durch die gelösten Substanzen im Moritzteich erzeugte Dichtegradient etwa doppelt so hoch wie im Waldsee.

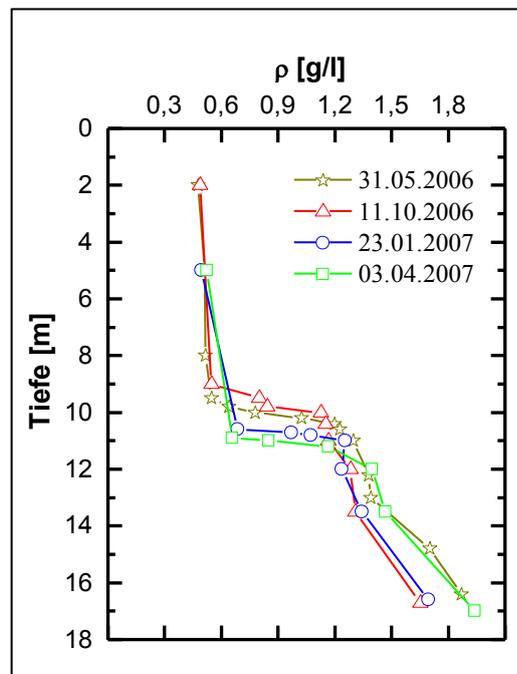


Abbildung 41: Dichtebeiträge aller gelösten Stoffe im Moritzteich für vier ausgewählte Stichtage

Zu mehr als der Hälfte wurde der chemische Dichtegradient von Eisen(II) aufrechterhalten (Tabelle 9). Das Karbonatsystem ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$) trug am 31.05.2006 zu rd. 18% zur Dichtedifferenz bei. Des Weiteren hatten Calcium und DOC nennenswerte Anteile am chemische Dichtegradienten im Moritzteich (Tabelle 9). Sulfat, welches im Waldsee nicht zur Aufrechterhaltung der Meromixis beiträgt, hatte am 31.05.2006 im Moritzteich einen Anteil am chemischen Dichtegradienten von rd. 11% (Tabelle 9).

Tabelle 9: Dichtebeiträge gelöster Stoffe im Moritzteich sowie deren Beitrag zur chemischen Dichtegradienten zwischen Mixolimnion (Mittelwert Epilimnion und Hypolimnion) und Monimolimnion am 31.05.2006

gelöster Stoff	Dichtebeitrag (ρ_n) [%]			Beitrag zum chemischen Dichtegradienten Mixolimnion – Monimolimnion [%]
	Epilimnion	Hypolimnion	Monimolimnion	
Na ⁺	5.44	4.97	1.37	-0.40
K ⁺	1.21	1.02	0.43	0.14
Mg ²⁺	8.52	8.38	3.88	1.70
Ca ²⁺	23.17	22.15	13.61	9.34
Fe ²⁺	0.51	0.04	39.19	57.82
Fe ³⁺	3.84	5.33	0.00	-2.39
Mn ²⁺	0.15	0.15	0.07	0.03
Al ³⁺	1.00	0.80	0.00	-0.41
HCO ₃ ⁻	0.00	0.00	9.25	13.66
SO ₄ ²⁻	53.81	54.32	24.99	11.11
Cl ⁻	1.38	1.32	0.23	-0.30
NO ₃ ⁻	0.32	0.07	0.01	-0.05
CO ₂	0.03	1.24	3.16	4.34
O ₂	0.60	0.28	0.00	-0.24
DOC	0.47	0.31	3.94	5.64

Der Gesamtdichtegradient zwischen Mixolimnion und Monimolimnion lag bei rd. 0,85 g/l im Januar 2007. Damit trugen die gelösten Stoffe zu 105% zum Dichtegradienten bei. Die gelösten Stoffe kompensierten im Winter, analog zu den Ergebnissen im Waldsee, einen negativen Dichtegradienten, der durch kältere Mixolimnion und wärmere Monimolimniontemperaturen verursacht wurde.

Im Mai 2006 lag der Dichtegradient zwischen Hypolimnion und Monimolimnion bei 1,01 g/l, woran gelöste Stoffe zu 104% beitrugen. Somit wurde im Moritzteich auch im Frühsommer 2006 der Dichtegradient zwischen Hypolimnion und Monimolimnion ausschließlich durch die gelösten Stoffe aufrechterhalten. Dies war Folge der im Mai 2006, verglichen zum Monimolimnion, geringeren Hypolimniontemperaturen (Abbildung 42).

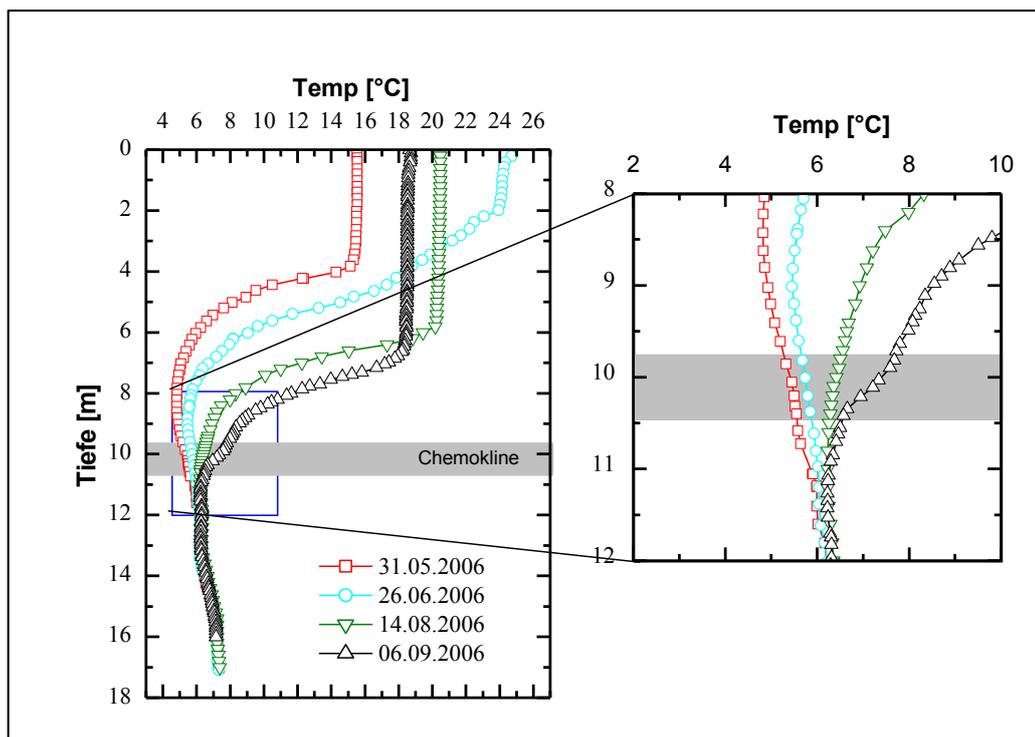


Abbildung 42: Temperaturprofile im Moritzteich für den Zeitraum Mai bis September 2006

Erst im August 2006, als die Temperaturen im Hypolimnion die des Monimolimnions überstiegen, trug auch die Temperatur geringfügig (zu rd. 2%) zur Aufrechterhaltung der Meromixis bei. Selbst im darauffolgenden Monat (September 2006) basierte der Dichtegradient zwischen Hypo- und Monimolimnion mit rd. 69% vorrangig auf den gelösten Stoffen.

7.4 Fazit

Auf Grundlage molaler Volumina sowie gemessener Sauerstoff- und Ionenkonzentrationen wurden die Dichtebeiträge der gelösten Stoffe für Waldsee und Moritzteich berechnet.

Die Berechnungsergebnisse zeigten, dass in beiden eisenmeromiktischen Seen der chemische Dichtegradient im Wesentlichen auf Eisen(II) und dem Karbonatsystem ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$) beruht. Kohlenstoffdioxid lieferte als einziges Gas einen nennenswerten Beitrag zum chemischen Dichtegradienten. Der Beiträge von DOC und Calcium in beiden Seen zum chemischen Dichtegradienten lagen zwischen rund 5% und 10%. Sulfat trug ausschließlich im Moritzteich zur Aufrechterhaltung der Meromixis bei. Im Waldsee war Sulfat, aufgrund seiner etwa gleich hohen Dichtebeiträge in der gesamten Wassersäule, für die Aufrechterhaltung der chemischen Dichteschichtung irrelevant.

In beiden Seen waren die durch die chemischen Stoffe verursachten Dichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion gering. Dabei war der chemische Dichtegradient im Moritzteich mit rd. 1,0 g/l etwa doppelt so hoch wie im Waldsee (rd. 0,5 g/l). Sie waren jedoch in beiden Seen ausreichend, um die Meromixis aufrechtzuhalten.

Saisonale Veränderungen des Gesamtdichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion waren in beiden Seen marginal. Sie basierten im Wesentlichen auf Änderungen der Temperatur und weniger auf Änderungen der Konzentrationen der gelösten Stoffe.

Während im Waldsee die Dichteschichtung im Sommer von der Temperatur dominiert war, basierte sie im Winter ausschließlich auf den chemischen Stoffen. Dabei kompensierten die gelösten Stoffe einen negativen durch die Temperatur verursachten Dichtegradienten. Im Moritzteich hingegen basierte die Dichteschichtung während des gesamten Jahres ausschließlich (im Winter) oder vorrangig (im Sommer / Herbst) auf den gelösten Stoffen.

Mit der vorgestellten Methode sowie der in Tabelle 7 aufgeführten Dichtebeitragskoeffizienten von in der limnologischen Praxis häufig analysierten Parametern wird jedem die Möglichkeit eröffnet, den Dichtebeitrag gelöster Stoffe zu berechnen. Zusätzlich wird, durch die experimentelle Bestimmung des Dichtanteils von DOC (im engeren Sinne IHSS: Torf Fulvinsäure) die Möglichkeit geboten, den Dichtebeitrag gelöster organischer Substanz zu ermitteln.

Die Erfassung des Dichtebeitrags der ungelösten (suspendierten) Materials ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich. Hierfür besteht weiterer Forschungsbedarf.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in den untersuchten Lausitzer Tagebauseen die Meromixis durch seeinterne biogeochemische Umsetzungen von Eisen verursacht wurde. Dabei stammten das Eisen sowie weitere dominierende Wasserinhaltsstoffe wie Calcium und Sulfat aus den in der Lausitz oberflächlich anstehenden braunkohle- und pyrithaltigen tertiären Sedimenten.

Anhand der Wasserbeschaffenheit waren die Mixolimnien als aerobe Calcium-Sulfat-Wässer zu typisieren. Dementsprechend hatten beide gelösten Stoffe die höchsten Dichtebeiträge in den Mixolimnien. Die Eisenkonzentrationen und somit dessen Dichtebeitrag waren verglichen mit Calcium und Sulfat in den Mixolimnien gering. Für Eisen waren jedoch die wesentlichen schichtungsrelevanten chemischen Umsetzungen im Mixolimnion feststellbar, wohingegen Calcium und Sulfat abgesehen von Sorptionsprozessen keinen relevanten chemischen Prozessen unterlagen. In beiden Gewässern war, wie die Ergebnisse der Sinkstoffuntersuchungen als auch die geochemischen Berechnungen bestätigten, unabhängig vom pH-Wert des Mixolimnions unter dem aeroben Milieu des Mixolimnions die Ausfällung amorpher bzw. schlecht kristalliner Eisenverbindungen beobachtbar. Dabei bildete sich unter den pH-neutralen Bedingungen im Waldsee Ferrihyrit, wohingegen bei geringeren, „sauen“ pH-Werten Eisenhydroxosulfate (v.a. Schwertmannit und möglicherweise auch Jarosit) ausgefällt wurden. Relevante saisonale Variationen der gemessenen chemischen Parameter waren ebenfalls für Eisen feststellbar. Im dimiktischen Mixolimnion des Moritzteiches waren sinkende Eisenkonzentrationen im Epilimnion und steigende im Hypolimnion während der Stagnationsphase feststellbar, wohingegen im polymiktischen Mixolimnion des Waldsees keine saisonalen Variationen beobachtbar waren. Zudem belegten die während des Sommers in oberflächennahen Wasserproben beobachteten höheren Eisen(II)-Konzentrationen die photochemische Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II).

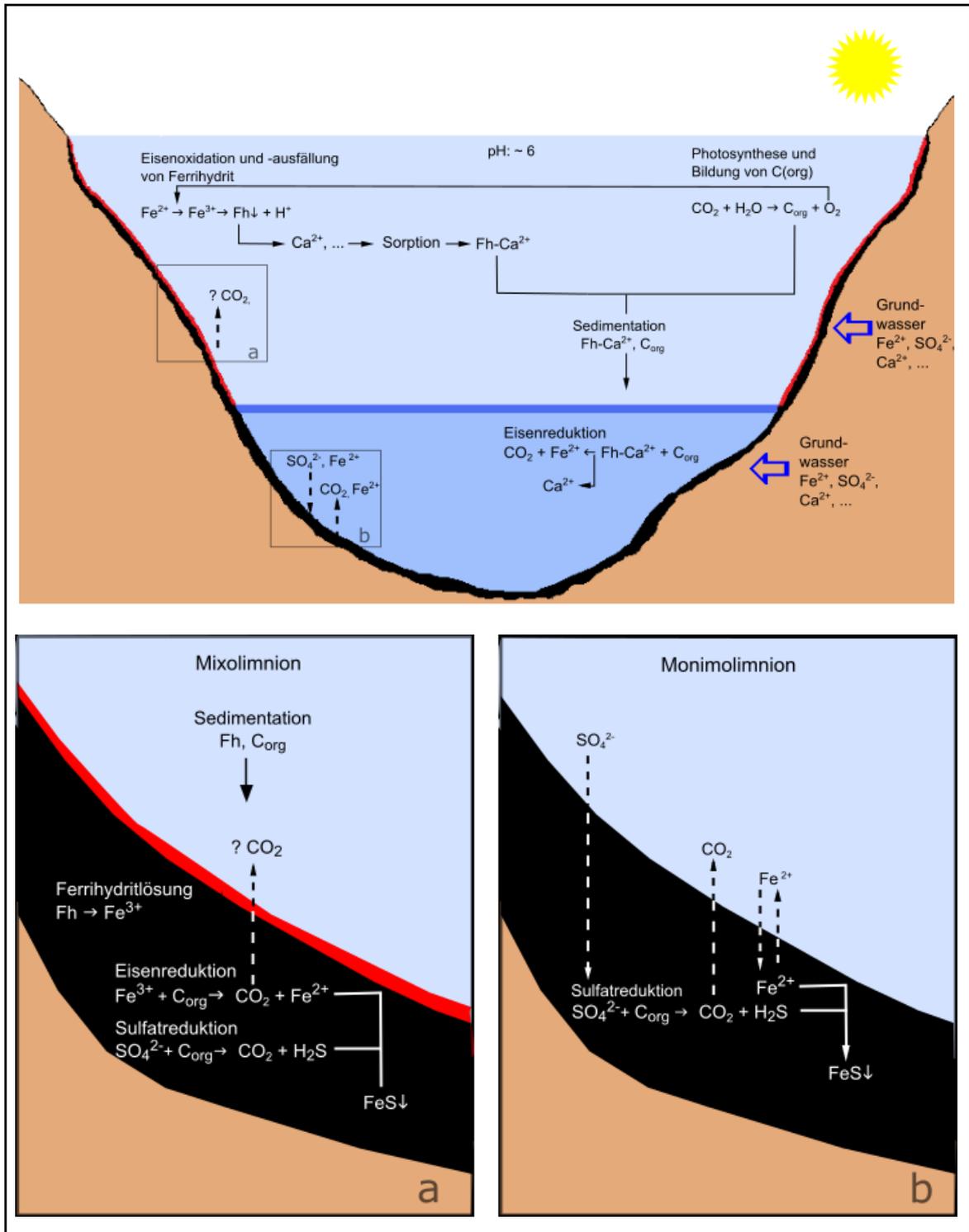


Abbildung 43: Zusammenfassung der chemischen Prozesse im Waldsee
 Zeichenerklärung: Fh = Ferrihydrit, C_{org} = organische Substanz

Die in den Mixolimnien ausgefällten Eisenhydroxide oder -hydroxosulfate führten zur Bildung von eisen- und schwefelreichen limnischen Sedimenten, welche infolge des Eintrags organischer und anorganischer Substanz von Kohlenstoff und Silizium dominiert wurden. Sie waren in ihrer Beschaffenheit deutlich von den im Liegenden anstehenden Aluminium- und Silizium-dominierten tertiären Sedimenten unterscheidbar. Dabei zeigten die Ergebnisse der geochemischen Untersuchung der

Mixolimnionsedimente sowie die Porenwasseruntersuchungen, dass sich abhängig vom geochemischen Milieu die im Sediment ablaufenden chemischen Prozesse unterscheiden. So waren im Waldsee unter anoxischen Bedingungen aufgrund des hohen Eintrags organischer Substanz eisen- und sulfatreduzierende Prozesse feststellbar, weshalb das Mixolimnionsediment eine Senke für Eisen und Sulfat darstellte.

Im aeroben, geringere organische Kohlenstoffgehalte aufweisenden Mixolimnionsediment des Moritzteiches bewirkte die Umbildung von metastabileren Eisenhydroxosulfaten (vermutlich vorrangig Schwermannit) zu stabileren Eisenhydroxiden wie Goethit, eine Freisetzung von Säure (und damit geringe pH-Werte) sowie steigende Sulfatkonzentrationen im Porenwasser. Die mit zunehmender Tiefe ansteigenden Eisengehalte im Porenwasser waren vermutlich auf die Reduktion des Eisens zurückzuführen und lassen einen vom Sediment in das Wasser gerichteten Fluss gelösten Eisens vermuten. Dabei bedürfen die genauen Tiefen, in denen die einzelnen geochemischen Prozesse ablaufen, die Umsetzungsraten, mögliche Reoxidationsprozesse oder in tieferen Sedimentschichten möglicherweise ablaufende sulfatreduzierende Prozesse (worauf die sinkenden Sulfatkonzentrationen im Porenwasser hinweisen) weiterer Untersuchungen.

Die Monimolimnien waren als Eisen-Hydrogencarbonat-Sulfat-Wässer mit hohen DOC-Gehalten zu charakterisieren, die infolge der Anoxie Bereiche der Auflösung der in den Mixolimnien und der Chemokline ausgefällten Eisenverbindungen und der Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) waren. Infolgedessen trug das bei der Eisenreduktion freigesetzte Eisen(II) zusammen mit dem gebildeten HCO_3 und CO_2 wesentlich zur Dichte des Monimolimnionwassers bei. Die Rücklösung der partikulären Eisenhydroxosulfate bewirkte im Moritzteich einen Anstieg der Sulfatkonzentrationen im Monimolimnion, wohingegen im Waldsee aufgrund der Bildung des Eisenhydroxides Ferrihydrit keine Zunahme der Sulfatkonzentrationen im Monimolimnion zu verzeichnen war. Zudem wurden bei der Rücklösung der Eisenpartikel die an diese sorbierten Kationen (z.B. Natrium, Calcium) freigesetzt. Sie trugen damit zu einer Dichteerhöhung des Monimolimnionwassers und damit zur Ausbildung eines stabileren Dichtegradienten zwischen Mixo- und Monimolimnion bei.

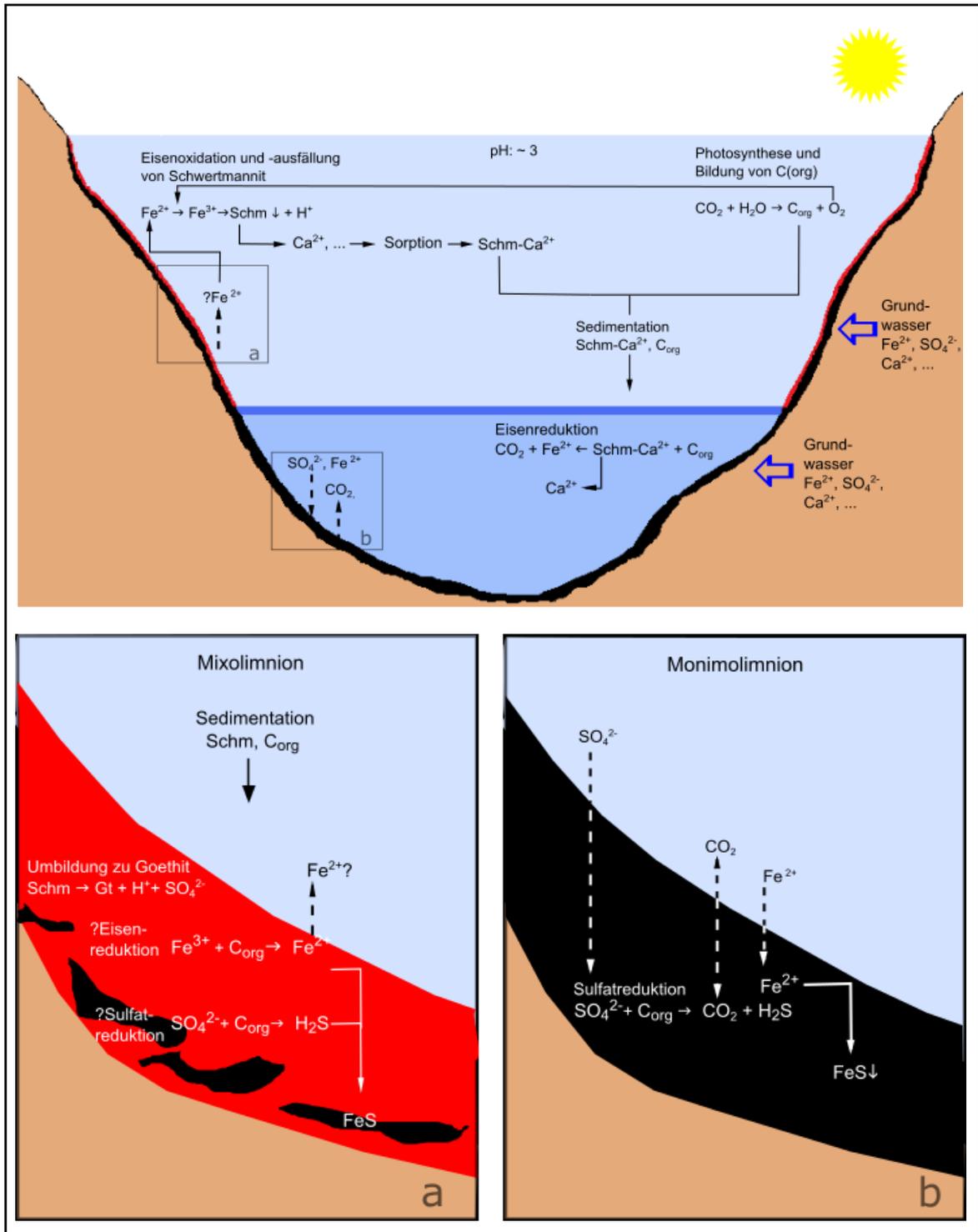


Abbildung 44: Zusammenfassung der chemischen Prozesse im Moritzteich
 Zeichenerklärung: Schm = Schwertmannit, Gt = Goethit, C_{org} = organische Substanz

Die Auflösung der unter oxischen Bedingungen gebildeten Eisenhydroxide und -hydroxosulfate führte zu einer Verminderung der Sedimentationsraten in den Monimolimnien, weshalb sich die Sinkstoffe vor allem aus Kohlenstoff zusammensetzten. Inwieweit die in den Sinkstoffen gemessenen Eisenkonzentrationen Folge unvermeidbarer Ausfällungen während der Probenahme oder auf die anhand der

geochemischen Berechnungen postulierten Ausfällung von Siderit zurückzuführen waren, bedarf weiterer Untersuchungen.

Die im Monimolimnion abgelagerten Partikel bildeten ein schwarzes Organik-, Eisen- und Schwefel-reiches Sediment, in dem, wie die Eisen-Schwefel-Verhältnisse und die berechneten Verbrauchsraten für Sulfat bewiesen, die Sulfatreduktion zur Bildung von Eisensulfiden führte. Somit stellte das Monimolimnionsediment eine Senke für Eisen und Sulfat dar, womit dem Monimolimnionwasser ein Teil des dort gelösten Eisens und Sulfates und infolgedessen auch Dichte entzogen wurde. Durch das bei der Sulfatreduktion freigesetzte Kohlenstoffdioxid wurden jedoch – über das Karbonatsystem – dem Seewasser auch wieder gelöste Stoffe bzw. Dichte hinzugefügt. Lediglich die Untersuchungsergebnisse des Waldsees zeigten, dass im Falle eines Eisen(II)-Überschusses, dieses (möglicherweise bereichsweise) auch in das Tiefenwasser freigesetzt werden konnte und somit zur Dichteerhöhung beitrug.

Innerhalb der Chemo- oder Pycnokline waren ausgeprägte Gradienten der meisten physikalischen und chemischen Parameter sowie kleinräumig oxidative und reduktive Prozesse feststellbar. Dabei war für die meisten analysierten gelösten Stoffe (Ausnahmen: Nitrat, Sauerstoff, Sulfat (letzteres im Waldsee)) ein Anstieg der Konzentrationen innerhalb der Chemokline beobachtbar. Die in den obersten Bereich der Chemoklinen beobachteten Trübungsmaxima waren Folge der Ausfällung partikulärer Eisenhydroxide sowie möglicherweise auch -hydroxosulfate im Grenzbereich zwischen Eisen(II)-reichem Tiefenwasser und aerobem Mixolimnionwasser. Die hierbei freiwerdenden H^+ -Ionen führten zu einer Absenkung des pH-Wertes, was vor allem im Waldsee durch das in der Chemokline gemessene pH-Minimum nachweisbar war. Dabei kommt vermutlich der mikrobiellen Eisen(II)-Oxidation in der Chemokline eine größere Bedeutung zu als der rein chemischen Oxidation. Für erstere wären jedoch weitere biologische und genetische Untersuchungen anzustreben, um die an der Oxidation / Reduktion beteiligten Mikroorganismen sowie Umsatzraten ermitteln zu können.

Trotz der abhängig vom Mischungsregime des Mixolimnions jahreszeitlichen Variation der Chemoklinentiefe zeigte der durch die gelösten Stoffe verursachte Dichtegradient nur geringfügige Veränderungen. Dieser war im Moritzteich mit rd. 1,0 g/l etwa doppelt so hoch wie im Waldsee (rd. 0,5 g/l) und zeigte in beiden Untersuchungsgewässern nur marginale saisonale Veränderungen, wodurch dieser auch keine wesentlichen Veränderungen des Gesamtdichtegradienten verursachte. Dabei belegten die Ergebnisse, dass in beiden Untersuchungsgewässern der chemische Dichtegradient im Wesentlichen auf Eisen(II) und dem Karbonatsystem ($HCO_3^- + CO_2$) basierte. Zudem trugen DOC und Calcium in beiden Gewässern sowie für Sulfat im Moritzteich nennenswert zum chemischen Dichtegradienten bei. Im Waldsee war Sulfat, aufgrund seiner etwa gleich hohen Dichtebeiträge in der gesamten Wassersäule, für die

Aufrechterhaltung der chemischen Dichteschichtung irrelevant. Jahreszeitliche Variationen des Gesamtdichtegradienten zwischen Mixolimnion und Monimolimnion waren in beiden Seen marginal und basierten im Wesentlichen auf der Temperatur. Dabei belegten die Untersuchungsergebnisse, dass in den untersuchten eisenmeromiktischen Seen der durch die gelösten Stoffe verursachte chemische Dichtegradient zeitweise einen „negativen“ durch die Temperatur verursachten Dichtegradienten kompensierte und damit eine Vollzirkulation der Wassersäule entgegenwirkte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass die Bildung von Eisenmeromixis für weitere in Braunkohlentagebaugebieten bereits bestehende oder sich zukünftig bildende Tagebauseen zu erwarten ist. Dabei zeigten die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen, dass bereits geringe chemische Dichtegradienten ausreichen, um Meromixis zu verursachen, aufrechtzuerhalten und saisonal negative durch die Temperatur verursachte Dichtegradienten zu kompensieren.

Das Entstehen von Meromixis hat Konsequenzen sowohl für die Nutzbarkeit des Gewässers durch den Menschen als auch für die zu erwartenden Grundwasserqualitäten im Abstrom solcher Seen. Letzteres könnte vor allem bei der Lage großer, volumenreicher meromiktischer Seen im Einzugsgebiet von Trinkwassergewinnungen von Bedeutung sein. Monimolimnien können aufgrund der vorliegenden Anoxie als Stoffsenken z.B. zur Ablagerung von Schwermetallen und Nährstoffen genutzt werden. Andererseits können sie auch ein Gefährdungspotential bspw. durch die Freisetzung der in ihnen akkumulierten Gase sowie der im Sediment abgelagerten Stoffe bei Vollzirkulation darstellen. So könnten hierdurch freigesetzte Nährstoffe möglicherweise eine Veränderung der Trophie des Gewässers nach sich ziehen.

Literaturverzeichnis

- Acero, P.; Ayora, C.; Torrentó, C.; Nieto, J-M. (2006): The behaviour of trace elements during Schwertmannite precipitation and subsequent transformation into Goethite and Jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(16): 4130 – 4139.
- Bachmann, T.M.; Friese, K.; Zachmann, D.W. (2001): Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration* 73: 75 – 86.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N.; Rysgaard, S. (1998): Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43(7): 1500 – 1510.
- Bibi, I.; Singh, B.; Silvester, E. (2011): Akagenéite (β -FeOOH) precipitation in inland acid sulfate soils of south western New South Wales (NSW), Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 6429 – 6438.
- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Carlson, L.; Murad, E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2743 – 2758.
- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Traina, S.J.; Winland, R.L.; Wolf, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(12): 2111 – 2121.
- Blodau, Chr. (2004): Evidence for a hydrologically controlled iron cycle in acidic and iron rich sediments. *Aquat. Sci.* 66: 47 – 59. doi: 10.1007/s00027-003-0689-y.
- Bloesch, J. (2004): Sedimentation and lake sediment formation. In: Sullivan, P.E.; Reynolds, C. S [ed.]: the lakes handbook. Volume 1, Blackwell Science Ltd., 197 – 229.
- Boehrer, B., Schultze, M., Liefold, S., Behlau, G., Rahn, K., Frimel, S., Kiwel, U., Kuehn, B., Brookland, I., Büttner, O. (2003): Stratification of mining Lake Goitsche during flooding with river water Tenth International Conference on Tailing and Mine Waste '03, Vail/USA, 12.-15.10.2003, Swets & Zeitlinger, Rotterdam, 223 – 231.
- Boehrer B.; Schultze, M. (2008): Stratification of lakes. *Rev Geophys* 6: RG2005. doi:10.1029/2006RG000210.
- Boehrer, B.; Dietz, S., von Rohden, C.; Kiwel, U.; Jöhnk, K.D.; Naujoks, S., Ilmberger, J., Lessmann, D. (2009): Double-diffusive deep water circulation in an iron-meromictic lake. *Geochem Geophys Geosyst* 10(6): Q06006. doi:10.1029/2009GC002389.

- Boehrer, B.; Herzsprung, P.; Schultze, M.; Millero, F.J. (2010): Calculating density of water in geochemical lake stratification models. *Limnol. Oceanogr. Methods* 8: 567 – 574. doi:10.4319/lom.2010.8.567.
- Boudreau, B.P.; Jørgensen, B.B. [Hrsg.] (2001): *The benthic boundary layer – Transport processes and biogeochemistry* Oxford: Oxford University Press.
- Brunskill, G.J.; Ludlam, S.D. (1969): Fayetteville Green Lake, New York. I. Physical and chemical limnology. *Limnol. Oceanogr.* 14(6): 817 – 829.
- Bührer, H.; Ambühl, H. (1975): Die Einleitung von gereinigtem Abwasser. *Schweiz. Z. Hydrol.* 37(2): 347 – 368. doi:10.1007/BF02503411.
- 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.
- Cánovas, C.R.; Peiffer, S.; Olías, M.; Nieto, J.M. (2015): Geochemical processes in a highly acidic pit lake of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemical Geology* 395: 144 – 153.
- Chen, C.T.A.; Millero F.J. (1986): Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range. *Limnol. Oceanogr.* 31(3): 657 – 662.7
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (2003): *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edition, Wiley-VCH GmbH & cCo. KGaA.
- DEV (1986ff): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.* – Verlag, Chemie, Weinheim.
- Duedall I.W.; Dayal, R.; Wiley, J.D. (1976): The partial molal volume of silicic acid in 0.725 mNaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(10): 1185 – 1189.
- Eiffler, S.W.; Schimel, K.; Millero, F.J. (1986): Salinity, chloride, and density relationships in ion enriched Onondaga lake, NY. *Water Air Soil Pollution* 27: 169 – 180.
- Enns, T.P.; Scholander, F.; Bradstreet, E.D. (1965): Effect of hydrostatic pressure on gases dissolved in water. *J. Phys. Chem.* 69: 389 – 426.
- Findenegg, I. (1935). *Limnologische Untersuchungen im Kärntner Seengebiet.* *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* 32: 369 – 423.
- Fisher, T.S., Lawrence, G.A. (2006): Treatment of acid rock drainage in a meromictic mine pit lake. *J. Environ. Eng.* 4(515): 515 – 526, doi. 10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:

- Friese, K.; Hupfer, M.; Schultze, M. (1998a): Chemical Characteristics of water and sediments in acidic mining lakes of the Lusatian Lignite District. In: Geller, W.; Klapper, H.; Salomons, W. [ed.]: Acidic mining lakes: acid mining drainage, limnology, and reclamation, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 25 – 45.
- Friese, K.; Wendt-Potthoff, K.; Zachmann D.W.; Fauville, A.; Mayer, B.; Veizer, J. (1998b): Biogeochemistry of iron and sulfur in sediments of an acidic mining lake in Lusatia, Germany. *Water, Air, and Soil Pollution* 108: 231 – 247.
- Friese, K. (2004): Depth distribution of heavy metals in lake sediments from lignite mine pit lakes of Lusatia (Germany). *Stud. Quaternaria* 22: 197 – 205.
- Friese, K. (2005): Hydrochemie und Sedimentgeochemie eines Pyrit-versauerten Bergbausees des Lausitzer Braunkohlenreviers (RL-111) als Grundlage zur Entwicklung eines Neutralisationsverfahrens. Habilitationsschrift. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Frömmichen, R.; Wendt-Potthoff, K.; Friese, K.; Fischer, R. (2004): Microcosm studies for neutralization of hypolimnic acid mine pit lake water (pH 2.6). *Environ. Sci. Technol.* 38: 1877 – 1887.
- Geller, W.; Klapper, H.; Salomons, W. (1998a) [Hrsg.]: Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology, and reclamation. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg:
- Geller, W.; Klapper, H.; Schultze, M. (1998): Natural and Anthropogenic sulfuric acidification of lakes. In: Geller, W.; Klapper, H.; Salomons, W. [Hrsg.]: Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology, and reclamation. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, 3 – 14.
- Geller, W.; Schultze, M.; Kleinmann, R.; Wolkersdorfer (eds.) (2013): Acidic pit lakes – the Legacy of Coal and Metal Surface Mines. Springer Verlag: Heidelberg, New York, Dodrecht, London.
- Gibson, J. A.; Vincent, W.F.; van Hove, P.; Belzile, C. (2002): Geochemistry of ice-covered, meromictic Lake A in the Canadian High Arctic. *Aquatic Geochemistry* 8: 97 – 119.
- Gräfe, H.; Boehrer, B., Hoppe, H.; Müller, S.C.; Hauptmann, P. (2002): Ultrasonic in-situ measurements of density, adiabatic compressibility, and stability frequency. *Limnol Oceanogr* 47(4): 1255 – 1260.
- Grüneberg, B. (2006): Akkumulation, Transformation und Remobilisierung von Phosphor aus Sedimenten saurer Tagebauseen. Dissertation, BTU Cottbus, 234 S.

- Hakala, A. (2004): Meromixis as a part of lake evolution – observations and revised classification of true meromictic lakes Finland Boreal. *Env. Res.* 9: 37 – 53.
- Hakala, A.; Sarmaja-Korjonen, K.; Miettinen, A. (2004): The origin and evolution of Lake Vähä-Pitkusta, SW Finland – a multi-proxy study of a meromictic lake. *Hydrobiologia* 527: 85-97.
- Heidenreich, H.; Boehrer, B.; Kater, R.; Hennig, G. (1999): Gekoppelte Modellierung geohydraulischer und limnophysikalischer Vorgänge in Tagebaurestseen und ihrer Umgebung. *Grundwasser* 4(2): 49 – 54.
- Herold, I. (1995): Gelöste Sulfide im Hypolimnion eutropher Seen. Bestimmung im Methodenvergleich und räumliche Ausdehnung in Verbindung zum rückgelösten Phosphor. Diplomarbeit, BTU Cottbus.
- Hongve, D. (1980): Chemical stratification and stability of meromictic lakes in the upper Romerike district. *Schweiz. Z. Hydrol.* 42(2): 171 – 195.
- Hongve, D. (1997): Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnol. Oceanogr.* 42(7): 635 – 647.
- Hongve, D. (1999): Long Long-term Variation in the Stability of the Meromictic Lake Nordbytjernet caused by Groundwater Fluctuations, *Nordic Hydrology* 30: 21 – 38.
- Hupfer, M. (1995): Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. In: Steinberg, C.; Bernhardt, H.; Klapper, H. (Hrsg.), *Handbuch Angewandte Limnologie*, IV-3.2.
- Hutchinson, G.E. (1957): *A treatise in limnology*, volume 1. Wiley, New York City, NY.
- IHSS (2008): Elemental composition and stable isotopic ratios of IHSS samples. Proceedings of international humic substances society, <http://ihss.gatech.edu/ihss2/elements.html>. eingereicht: 6 Nov. 2009
- Jellison, R.; Melack, J.M. (1993): Meromixis in hypersaline Mono Lake, California. 1 stratification and vertical mixing during the onset, persistence, and breakdown of meromixis. *Limnol Oceanogr.* 38(5): 1008 – 1019.
- Jellison, R.; Melack, J.M. (1993a): Algal photosynthetic activity and its response to Meromixis in hypersaline Mono Lake, California. *Limnol. Oceanogr.* 38(4): 818 – 837.
- Jellison, R.; Miller, L.G.; Melack, J.M.; Dana, G.L. (1993): Meromixis in hypersaline Mono Lake, California 2. Nitrogen fluxes. *Limnol. Oceanogr.* 38(5): 1020 – 1039.

- Jørgensen, B.B.; Kuenen, J.G.; Cohen, Y. (1979): Microbial transformations of sulfur-compounds in a stratified lake Solar Lake, Sinai). *Limnol. Oceanogr.* 24: 799 – 822.
- Julià, R.; Burjachs, F.; Dasí, M.J.; Mezquita, F.; Miracle, M.R.; Roca, J.R.; Seret G.; Vicente, E. (1998): Meromixis origin and recent trophic evolution in the Spanish mountain lake La Cruz. *Aquatic Sciences* 60: 279 – 299.
- Karakas, G.; Brookland, I.; Bohrer, B. (2003): Physical characteristics of mining lake 111. *Aquat Sci.* 65(3): 297 – 307.
- Kling, G. W.; Clark, M. A.; Wagner, G. N; Compton, H. R; Humphrey, A. M; Devine, J. D.; Evans, W. C; Lockwood, J. P.; Tuttle, M. L.; Koenigsberg, E. J. (1987): The 1986 Lake Nyos gas disaster in Cameroon, West Africa. *Science* 236(4798): 169 – 175.
- Koschorreck, M., (2005): Biogeochemische Prozesse an der Grenzschicht Sediment/Freiwasser In: Steinberg, C.; Wilken, R.D.; Calmano, W.; Klapper, H. [Hrsg.]: *Handbuch Angewandte Limnologie* 22. Erg.Lfg. 7/05 ecomed, Landsberg am Lech, IV – 8.1.
- Koschorreck, M.; Bozau, E.; Frömmichen, R.; Geller, W.; Herzsprung, P.; Wendt-Potthoff, K. (2007): Processes at the sediment water interface after addition of organic matter and lime to an acid min pit lake mesocosm. *Environ. Sci. Technol.* 41. 1608 – 1614.
- Kummert, R.; Stumm, W. (1992): *Gewässer als Ökosysteme: Grundlage des Gewässerschutzes*, 3. Auflage, Verlag der Fachvereine; Zürich.
- Kupetz, A.; Kupetz M.; Rascher J. (2004): Der Muskauer Faltenbogen: - ein geologisches Phänomen. Grundlage einer 130jährigen standortgebundenen Wirtschaftsentwicklung. Gesellschaft für Geowissenschaften e. V. [Hrsg.]: *Geopark in Brandenburg, Sachsen und der Wojewodschaft Lebus Land*, Berlin.
- Kupetz, M. (1995): Beziehungen zwischen der geologischen Struktur und den Oberflächengewässern des Muskauer Faltenbogens. – In: COMETT - Koordinierungsstelle an der BTU Cottbus [Hrsg.]: *Ökologischer Zustand von Tagebaurestseen, Maßnahmen zur Beeinflussung ihrer Entwicklung*, Cottbus, 19 – 23.
- Kupetz, M. (1997): Geologischer Bau und Genese der Stauchendmoräne Muskauer Faltenbogen. *Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge* 2/1997, Kleinmachnow, 1 – 20.
- Küsel, K. (2003): Microbial cycling of iron and sulfur in acidic coal mining lake sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 3: 64 – 90.

- Landesumweltamt Brandenburg (1995) [Hrsg.]: Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen, Studien- und Tagungsberichte Band 6.
- Lessmann, D.; Deneke, R.; Ender, R.; Hemm, M.; Kapfer, M.; Krumbeck, H.; Wollmann, K.; Nixdorf, B. (1999): Lake Plessa 107 (Lusatia, Germany) – an extremely acidic shallow mining lake. *Hydrobiologia* 408/409: 283 – 299.
- Lewandowski, J. (2002): Untersuchung zum Einfluss seeinterner Verfahren auf die Phosphor Diagenese, Dissertation, Humboldt Universität Berlin.
- Li, Y-H.; Gregory, S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 38: 703-714.
- Lide, D.R. [Hrsg.] (2008): CRC handbook of chemistry and physics, 89. Auflage, CRC Press, Boca Raton.
- Lunina, O.A.; Bryantseva, I.A.; Akimov, V.N.; Rusanov, I.I.; Rogozin, D.Yu.; Barinova, E.S.; Lysenko, A.M.; Pimenov, N.V. (2007): Seasonal Changes in the Structure of the anoxygenic Photosynthetic Bacterial Community in Lake Shunet, Khakassia. *Microbiology* 76(3): 368 – 379.
- MacIntyre, S.; Melack J.M. (1995): Vertical and horizontal transport in lakes: linking littoral, benthic, and pelagic habitats. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 14(4): 599 – 615.
- Meier, J.; Babenzien, H.-D.; Wendt-Potthoff, K. (2004): Microbial cycling of iron and sulfur in sediments of acidic and pH-neutral mining lakes in Lusatia (Brandenburg, Germany). *Biogeochemistry* 67: 135 – 156.
- Michard, G.; Viollier, E.; Jezequel, D.; Sarazin, G. (1994): Geochemical study of a crater lake, Pavin Lake – France – Identification, location and quantification of chemical reactions in the lake. *Chemical Geology* 115: 103 – 115.
- Millero, F.J. (1969): The partial molal volumes of ions in seawater. *Limnol. Ocanogr.* 14(3): 376 – 385.
- Millero, F.J. (2001): *The physical chemistry of natural waters*. Wiley, New York City, NY.
- Morgenstern, P.; Friese, K.; Wendt-Potthoff, K.; Wennrich, R. (2001): Bulk Chemistry Analysis of Sediments from Acid Mine Lakes by Means of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence. *Mine Water and the Environment* 20: 105 – 113.
- Murad, E., Rojik, P. (2003): Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: Influence of pH on mineralogy. *American Mineralogist* 88: 1915-1918.

- Naujoks, S. (2007): Mehrdimensionale Regressionen für die Bestimmung der Dichte in natürlichen Gewässern. Praktikumsbericht, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ).
- Nixdorf, B.; Mischke, U.; Leßmann, D. (1998): Chrysophytes and chlamydomonads: pioneer colonists in extremely acidic mining lakes (pH < 3) in Lusatia (Germany). *Hydrobiologia* 369/370: 315 – 327.
- Nixdorf, B.; Hemm, M.; Schlundt, A.; Kapfer, M.; Krumbeck, H. (2001): Braunkohlentagebauseen in Deutschland. Gegenwärtiger Kenntnisstand über wasserwirtschaftliche Belange von Braunkohlentagebaurestlöchern. Umweltbundesamt Forschungsbericht 29822240.
- Ozawa, A.; Ueda, A.; Fanton, W. Y.; Anazawa, K.; Yoshida, Y.; Kusakabe, M.; Ohba, T.; Tanyileke, G.; Hell, J. V. (2016): Rate of siderite precipitation in Lake Nyos, Cameroon. In: Ohba, T.; Capaccioni, B.; Caudron, C. (eds): *Geochemistry and Geophysics of Active Volcanic Lakes*. Geological Society, London, Special Publications, 437, <http://doi.org/10.1144/SP437.13>
- Parkhurst D., Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PhreeqC (Version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259, Washington DC, USA.
- Pechstein, A. (2008): Untersuchungen in Einzugsgebieten ausgewählter Tagebauseen im Muskauer Faltenbogen (Lausitz) – Basisdaten für ein hydrogeologisches Modell in komplizierten Lagerungsverhältnissen des Neogens., Diplomarbeit, Universität Leipzig.
- Peine, A.; Tritschler, A.; Küsel, K.; Peiffer, S. (2000): Electron flow in an iron-rich acidic sediment – evidence for an acidity-driven iron cycle. *Limnol. Oceanogr.* 45(5): 1077 – 1087.
- Perry, A. K.; Pedersen, T. F. (1993): Sulphur speciation and pyrite formation in meromictic ex-fjords. *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 57(18): 4405 – 4418.
- Reiche, M.; Lu, S.; Ciobotă, Neu, T. R., Nietzsche, S.; Rösch, P.; Popp, J.; Küsel, K. (2011): Pelagic boundary conditions affect the biological formation of iron-rich particles (iron snow) and their microbial communities. *Limnol. Oceanogr.* 56(4): 1386-1398.
- Reichmann, M.; Fresner, R.; Schulz, L. (2014): Meromixis an Kärntner Seen. *Denisia* 33: zugleich Kataloge des oberösterreichischen Landesmuseums, Neue Serie 163: 129-133.

- Rodrigo, M. A; Miracle, M. R.; Vicente, E. (2001): The meromictic Lake La Cruz (Central Spain). Patterns of stratification. *Aquat. Sci.* 63: 406 – 416.
- Roh. Y.; Zhang, C.-L.; Vali, H.; Lauf, R. J.; Zhou, J.; Phelps T. J. (2003): Biogeochemical and environmental factors in Fe-Biomineralization: magnetite and siderite formation. *Clays and Clay Minerals* 51(1): 83–95.
- Rößler, H. J. (1991): *Lehrbuch der Mineralogie*, 5. unveränderte Auflage, Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Schmidt, R.; Psenner, R.; Müller, J.; Indinger, P.; Kamenik, Chr. (2002): Impact of late glacial climate variations on stratification and trophic state of the meromictic lake Längsee (Austria): validation of a conceptual model by multi proxy studies. *J. Limnol.* 61(1): 49 – 60.
- Schmidt, R.; Drescher-Schneider, R.; Huber, K.; Weckström, K. (2009): Die Bedeutung des Längsees in Kärnten für die Rekonstruktion der Klima- und Seenentwicklung am Ende der letzten Eiszeit. In: Schmidt, R.; Mattulla, C. Psenner R. [Hrsg.]: *Klimawandel in Österreich Die letzten 20.000 Jahre... und ein Blick voraus, alpine space – man & environment* vol. 6, Innsbruck University Press, 27 – 40.
- Schossig, W. (2006): *Der Braunkohlenbergbau auf dem Muskauer Faltenbogen. Beiträge zur Geschichte des Bergbaus in Niederlausitz, Band 6, Teil 1, Förderverein Kulturlandschaft Niederlausitz, Cottbus.*
- Schultze, M.; Pokrandt, K-H.; Hille, W. (2010): Pit lakes of the Central German lignite mining district: Creation, morphometry and water quality aspects. *Limnologica* 40: 148 – 155.
- Schultze, M.; Hemm, M.; Geller, W.; Benthous, F.-C. (2013): Pit lakes in Germany: Hydrography, Water Chemistry, and Management. In: Geller, W.; Schultze, M.; Kleinmann, W.; Wolkersdorfer, C. (eds.): *Acidic pit lakes – the Legacy of Coal and Metal Surface Mines*. Springer Verlag: Heidelberg, New York, Dodrecht, London, 265 – 436.
- Schwoerbel, J.; Brendelberger, H. (2013): *Einführung in die Limnologie*. 10. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg.
- Sigurdsson, H.; Devine, J.D.; Tchuja, F.M.; Presser, F. M.; Pringle, M. K. W.; Evans, W.C. (1987): Origin of the lethal gas burst from Lake Monoun, Cameroon. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 31(1-2): 1 – 16.
- Shadananan Nair, K. (2004): Role of water in the development of civilization in India – a review of ancient literature, traditional practices and beliefs. In: Rodda, J. C., Ubertinie, L. [Hrsg.]: *The Basis of Civilization – Water Science*. Proceedings of the UNESCO/IAHS/

- IWHA symposium held in Rome, Dec. 2003, IAHS Publication 286, IAHS Press, 160 – 166.
- Stellmacher, R. (2004): Der Moritzteich bei Döbern – Analogon für die Sanierung saurer Bergbaugewässer? Hydro- und Sedimentgeochemie eines meromiktischen Restsees. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg.
- Strøm, K. (1957): A lake with trapped sea water? *Nature* (180): 982 – 983.
- Stumm, W. (2004): Chemical processes regulating the composition of lake waters. In: Sullivan, P.E.; Reynolds, C. S [ed.]: the lakes handbook. Volume 1, Blackwell Science Ltd., 79 – 106.
- Uhlmann, W. (1995): Wasserbeschaffenheit In: Landesumweltamt Brandenburg [Hrsg.]: Studien- und Tagungsberichte Band 6, Wasserbeschaffenheit in Tagebauseen, Potsdam, 12 – 30.
- Urban, N.R., Brezonik, P.L.; Baker, L.A.; Sherman, L.A (1994). Sulfate reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake, Wisconsin. *Limnol. Oceanogr.* 39: 797 – 815.
- Urban, N.R.; Dinkel, C.; Wehrli, B. (1997): Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I: Porewater profiles from dialysis sampls. *Aquat. Sci.* 59: 1 – 25.
- Vohland, K.; Zimmermann-Timm; H.; Kühling, M. (2007): Klima im Wandel: Ein Ausblick auf Mecklenburg-Vorpommern, Berlin und Brandenburg. *Naturmagazin* 4: 4 – 9.
- von Rohden, C.; Ilmberger, J. (2001): Tracer experiment with sulfurhexafluoride to quantify the vertical transport in a meromictic pit lake, *Aquatic Sciences* 63(4): 417 – 431, doi:10.1007/s00027-001-8042-9.
- von Rohden C.; Ilmberger, J.; Boehrer, B. (2009): Assessing groundwater coupling and vertical exchange in a meromictic mining lake with an SF6-tracer experiment. *Journal of Hydrology* 372: 102–108.
- von Rohden C.; Boehrer, B.; Ilmberger, J. (2010): Evidence for double diffusion in temperate meromictic lakes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*: 14: 667 – 674.
- Walter, X. A.; Picazo, A.; Miracle; M. R.; Vicente, E.; Camacho, A.; Aragno; M.; Zopfi, J. (2014): Phototrophic Fe(II)-oxidation in the chemocline of a ferruginous meromictic lake. *Frontiers in Microbiology* 5: Article 713, 1 – 9.; doi: 10.3389/fmicb.2014.00713
- Wendt-Potthoff, K.; Koschorreck, M. (2004): Mikrobielle Gemeinschaften und Stoffumsätze in sauren Tagebauwässern In: Nixdorf, B.; Deneke, R. [Hrsg.]: Grundlagen und Maßnahmen zur biogenen Alkalinisierung, Weißensee Verlag Berlin, 55 – 71.

- Wüest, A.; Piepke, G.; Halfmann, J.D. (1996): Combined effects of dissolved solids and temperature on the density stratification of Lake Malawi. In: Johnson T.C., Odada E.O. [ed.]: The limnology, climatology and paleoclimatology of the East African Lakes, Gordon and Breach, Amsterdam, The Netherlands, 183 – 202.
- Wüstrich, D.; Fischer, H.; Hüttl, R. F. (2002): Regional-genetische und mineralogisch-geochemische Betrachtungen zum miozänen Lausitzer Flaschenton im Bereich des Braunkohlentagebau Nochten (Sachsen). Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge 9/2002, 1/2: 97 – 103.
- Yu, J.-Y.; Heo, B.; Choi, I.-K.; Cho, J-Ph.; Chang, H-W- (1999): Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. Geochimica et Cosmochimica Acta 63(19/20): 3407 – 3116.
- Zhu, M.; Northrup, P.; Shi, C. Billinge; S. J. L.; Sparks, D. L.; Waychunas, G. L. (2014): Structure of Sulfate Adsorption Complexes on Ferrihydrite. Environ. Sci. Technol. Lett. 1: 97–101.

DIN-Normen

- DIN EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1: 2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1: 2009.
- DIN 38406-14: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E): Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E14).
- DIN 38406-13: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E): Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in der Luft-Acetylen-Flamme (E13).
- DIN EN ISO 7980: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Calcium und Magnesium – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 7980: 1986), Deutsche Fassung EN ISO 7980-2000.
- DIN 38406-1: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E): Bestimmung von Eisen (E1).
- DIN 38406-2: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Mangan (E2)

DIN EN ISO 12020: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Aluminium – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ISO 12020: 1997): Deutsche Fassung EN ISO 12020: 2000.

DIN EN 1484: Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC): Deutsche Fassung EN 1484: 1997.

DIN EN 12879: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse; Deutsche Fassung EN 12879:2000

Kartengrundlagen

Topographische Karte:

WebAtlas.DE light: ©GeoBasis-DE/BKG: download:
www.geodatenzentrum.de/geodate

Orthophotos DOP20

Geobasisdaten: © GeoBasis-DE/LGB 2016.

Geologische Übersichtskarte 1:200.000 Deutschland, (Blatt 4750 – Cottbus):

GeoBasis-DE/BKG, 2013, download: <https://productcenter.bgr.de/terraCatalog>

Websites

www.monolake.org/about/story (letzter Aufruf: 17.02.2016)

www.monobasinresearch.org/timelines/meromixis.php (letzter Aufruf: 17.02.2016)

www.bund-nrw.de/hambach (letzter Aufruf: 25.04.2016).