

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Geol. Hartwig Schröder

aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung 28.07.2004



**Saisonale Redoxfronten im Kopplungsbereich zwischen Schwefel-  
Eisen- und Mangankreislauf im System Seewasser – Sediment –  
Grundwasser des Willersinnweihers**

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter  
Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler



---

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Untersuchungsgebiet Willersinnweiher .....	2
1.2	Fragestellung .....	7
1.3	Physik und Geochemie limnischer Systeme .....	8
<b>2</b>	<b>MATERIAL UND METHODE .....</b>	<b>19</b>
2.1	Probennahme.....	19
2.2	Wasseranalytik.....	22
2.3	Sedimentuntersuchungen .....	24
2.4	Schwefel- und Sauerstoffisotope .....	26
2.5	Sulfatreduktionsexperiment (SRE) .....	29
2.6	Bestimmungsgrenzen und Fehler .....	30
2.7	Berechnungen.....	31
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE &amp; INTERPRETATION.....</b>	<b>34</b>
3.1	Sedimentgeschichte des Willersinnweiher.....	34
3.2	Geschichteter Wasserkörper.....	41
3.3	Redoxsensitive Elemente in Grund-, See- und Porenwasser .....	43
3.4	Weitere Messergebnisse aus dem See- und Porenwasser.....	57
3.5	Boxmodell zur Simulation der vertikalen Elementverteilung.....	62
<b>4</b>	<b>DISKUSSION.....</b>	<b>67</b>
4.1	Kreisläufe der einzelnen Elemente im Willersinnweiher.....	67
4.2	Porenwassergeochemie .....	72
4.3	Geochemie des Seewassers.....	74
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER DISKUSSION .....</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>85</b>

**ANHANG I**

Diffusionskoeffizienten **A-1**

**Anhang II**

**A-1**

Ergebnisse der Seewassermessungen **A-1**

Ergebnisse der Porenwassermessungen **A-10**

Ergebnisse der Grundwassermessungen **A-13**

Sedimentuntersuchungen **A-13**

**Anhang III**

**A-17**

Modellparameter **A-17**

**Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole**

a	Jahr
A	Sedimentfläche [m <sup>2</sup> ]
$\delta$	Isotopenverhältnis in der $\delta$ -Notierung [‰]
$\delta^{34}\text{S-S}^{2-}$	Isotopenverhältnis des Sulfids [‰]
$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$	Isotopenverhältnis des Sulfats [‰]
C	Konzentration
IC	anorganischer Kohlenstoff
C <sub>ges.</sub>	Gesamtkohlenstoff
d	Tag
Eh	Redoxpotenzial
el. Leit.	elektrische Leitfähigkeit [mV]
F	Stofffluss [mol/m <sup>2</sup> ·d]
gel.	gelöst
Gew.-%	Gewichtsprozent
GWM	Grundwassermessstelle
MAR	Massenakkumulationsrate [g/cm <sup>2</sup> ]
$\Phi$	Sedimentporosität
pH	pH-Wert
$\rho$	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
SRR	Sulfatreduktionsraten
t	Zeit
Temp.	Temperatur
V	Wasservolumen [m <sup>3</sup> ]
vgl.	vergleiche

## Abstract

The seasonally stratified lake Willersinn (Ludwigshafen/Germany) is a former gravel pit in the Rhine Valley. Over a period of three years lake water, ground water and pore water samples were taken. The groundwater from upstream, which enters the lake, is enriched in sulphate with concentrations up to 2400  $\mu\text{mol/l}$ . This and the high bioproduction in the summer season lead to high sulphide concentrations in the anoxic hypolimnion. These conditions make the lake Willersinn an excellent place for studying redox processes in the field.

Seasonal variations in the fluxes of the redox sensitive elements manganese, iron and sulphur were observed. Calculating the flux balances of the combined cycles of carbonate and sulphur it turned out that an additional carbon source must be within the sediment, which is likely to be methane. Also the reoxidation of sulphide in pore water could be observed. This produces additional sulphate which increases the sulphate reduction rates. The higher rates were approved by the measured *in situ* sulphate reduction rates in the sediment. The oxidation of sulphide in the water column during the autumn circulation was proved by measuring the isotopic signature of sulphate and sulphide before and after the circulation. The ground water which enters the lake enriches the water column with manganese, iron and phosphorus in the depth where the redox front is located. These processes were detected because of the behaviour of phosphorus and iron in lake water.

In the water column seasonal variations of the redox front were observed by measurements of dissolved iron, manganese, phosphorous, sulphate and sulphide. Due to a high temporal and spatial resolution we observed unexpected concentration profiles for these species. We found a low concentration region, where we expected high concentrations in iron, manganese and sulphide according to the redox conditions. The minima zones were stable over almost the whole summer season. By using a simple box model, that includes the lake morphology, it turned out that the concentrations of sulphide and manganese in the water column could be modelled as a function of time and the lake geometry.



## Kurzfassung

Der Willersinnweiher bei Ludwigshafen ist ein saisonal geschichteter Baggersee, der ausschließlich mit Grundwasser gespeist wird. Im Grundwasseranstrom des Sees wurden Sulfatkonzentrationen von bis zu 2400  $\mu\text{mol/l}$  gemessen. Das und die hohe Bioproduktion während des Sommers führen zu hohen Sulfidkonzentrationen im anoxischen Hypolimnion. Diese Umstände machen den Willersinnweiher zu einer hervorragend geeigneten Lokation für Untersuchung von natürlichen Redoxprozessen. Im Beobachtungszeitraum von drei Jahren wurden See-, Grund- und Porenwasser- sowie Sedimentproben genommen.

Es wurden saisonale Änderungen der Stoffflüsse der redoxsensitiven Elemente Mangan, Eisen und Schwefel beobachtet. Durch den Vergleich der eng verzahnten Kreisläufe von Schwefel und Kohlenstoff stellt sich heraus, dass es neben dem abgelagerten organischen Kohlenstoff eine zusätzliche Kohlenstoffquelle geben muss. Es handelt sich dabei möglicherweise um Methan. Ebenso ergaben sich Hinweise auf die Reoxidation von Sulfid im Porenwasser. Sie stellt eine zusätzlich Sulfatquelle dar, die die Sulfatreduktionsraten im Sediment beschleunigt. Diese höheren Reduktionsraten wurden durch die Messung der *in situ* Sulfatreduktionsraten bestätigt und damit auch die Vermutung der Reoxidation von Sulfid gestützt. Die Oxidation von Sulfid in der Wassersäule während der Herbstzirkulation konnte mit Schwefelisotopenmessungen bestätigt werden. Das Grundwasser, das in den See strömt reichert das Seewasser entlang der Redoxfront mit Mangan, Eisen und Phosphat an. Dieser Prozess wird gestützt durch die Konzentrationsverteilung von gelöstem Phosphor und seinem Sorptionsverhalten gegenüber oxidiertem Eisen in der Wassersäule.

In der Wassersäule des Willersinnweihers wurde mit Hilfe der Messungen von gelöstem Mangan, Eisen und Sulfid sowie Phosphor eine sich saisonal verlagernde Redoxfront beobachtet. Durch die hohe räumliche und zeitliche Auflösung wurden unerwartete Konzentrationsprofile der genannten Spezies gemessen. Es bildete sich ein Bereich mit niedrigen Konzentrationen aus, wo hohe Mangan-, Eisen- und Sulfidkonzentrationen erwartet wurden. Durch Berechnungen mit einem einfachen Boxmodell, das die Seemorphologie berücksichtigt, stellte sich heraus, dass die Konzentrationsprofile von Mangan und Sulfid eine Funktion der Zeit und der Seegeometrie sind.



# 1 Einleitung

Die bio- und geochemischen sowie physikalischen Prozesse von Seen sind eng miteinander verzahnt und beeinflussen sich in höchstem Maße gegenseitig. Die vorliegende Arbeit untersucht die limnischen Stoffkreisläufe der Elemente Mangan, Eisen und Schwefel sowie deren saisonale Zyklen. Neben den Prozessen innerhalb der Wassersäule beschäftigt sich diese Arbeit auch mit der Geochemie des Sediments, des Porenwassers sowie des Grundwassers im Zu- und Abstrom des Sees. Zentrale Frage ist: Wie beeinflussen sich die Redoxprozesse von Eisen, Mangan und Schwefel innerhalb der sich saisonal verlagernden *Redoxfront* im Willersinnweiher?

Seen reagieren empfindlich auf veränderte Umwelteinflüsse. Vor allem vor dem Hintergrund einer Klimaerwärmung gewinnt dieser Aspekt zunehmend an Bedeutung. Längere und wärmere Sommer erhöhen das Risiko von übermäßigem Algenwachstum in Seen. Die vielfältigen daraus erwachsenden Probleme für die Fischerei, das Ökosystem und schließlich für den Naherholungswert der Seen werden häufig in den Medien diskutiert. Diese Arbeit möchte zum grundsätzlichen Verständnis solcher ausgesprochen komplizierten geochemischen Systeme beitragen.

Eine unter dem Umweltaspekt merkliche Verbesserung hat sich in den letzten Jahren bei der Eutrophierung von Oberflächengewässern ergeben. Dies ist hauptsächlich dem verringerten Düngemiteleinsatz, der Einführung des phosphatfreien Waschmittels und der Phosphatfällung im Abwasser geschuldet. Auf die Fragestellung der Arbeit hat dies insofern Einfluss, als dass die untersuchten geochemischen Prozesse direkt und indirekt die Freisetzung des Schlüsselnährstoffs Phosphat steuern. Vor allem die Geochemie des Eisens ist eng mit dem Nährstoffhaushalt in Seen verknüpft und damit auch unter ökologischen Aspekten bedeutend.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Forschung der vergangenen Jahre am Willersinnweiher gegeben. Die Vorliegende Arbeit baut auf ein umfangreiches Wissen über den Willersinnweiher auf, das in verschiedenen Diplom- und Doktorarbeiten zusammengetragen wurde. Die meisten unter ihnen wurden durch das Graduiertenkolleg 273 „Einwirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgesteine“ gefördert. Auf den Überblick über den Stand der Forschung folgt die ausformulierte Fragestellung der vorliegenden Arbeit. Anschließend werden die wesentlichen geochemischen und physikalischen Grundlagen limnischer Systeme vorgestellt.

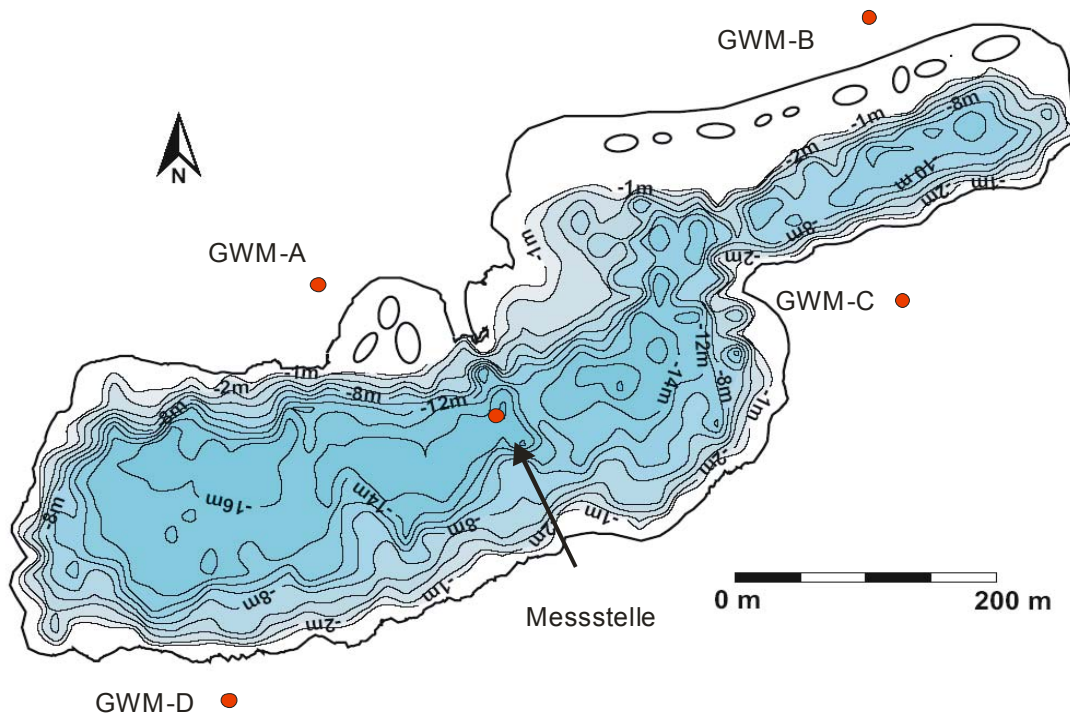


Abbildung 1.1: Die Karte zeigt die Tiefenverteilung des Willersinnweihers und die Grundwasser- (hier als GWM abgekürzt) sowie die Seewassermessstelle in der Mitte des Sees (rote Punkte). (Karte nach BERGNER (1997), verändert durch WOLLSCHLÄGER (2003))

## 1.1 Untersuchungsgebiet Willersinnweiher

In der Oberrheinebene gibt es eine Vielzahl von Baggerseen, die dem Willersinnweiher in Größe und Form sehr ähnlich sind. Die meisten davon sind renaturiert und werden heute als Naherholungsorte genutzt. Dies gilt auch für den Willersinnweiher. Heute befinden sich ein Freizeitbad und zwei weitere von Sportvereinen genutzte Bäder am südlichen und westlichen Ufer. Der See liegt nahe der rheinland-pfälzischen Stadt Ludwigshafen, dadurch ist die Umgebung des Sees, abgesehen von kleinen landwirtschaftlichen Anbauflächen am nordwestlichen Ufer, urban geprägt. Klimatisch ist die Oberrheinebene sehr ausgeglichen, kurze und milde Winter sorgen dafür, dass die Region zu den wärmsten Gebieten Deutschlands zählt. Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt bei 9°C, dies spiegelt sich in dem bis zu 11°C warmen Grundwasser wider.

Der Baggersee entstand in den 1930er Jahren als Sandgrube für die Bauarbeiten zur Erweiterung des BASF-Betriebsgeländes. Seine heutige Form erhielt der See 1978, als bei aufwändigen Sanierungsmaßnahmen die zwei ursprünglich voneinander getrennten Becken miteinander verbunden wurden. Darüber hinaus wurde das südwestliche, größere Becken vertieft (Abbildung 1.1). Nachdem der See in den 1990er Jahren mehrfach von starken Blaualgenblüten betroffen war, wurde am nordöstlichen Ufer eine Flachuferzone eingerichtet. Die Folgen dieser Maßnahme auf den Nährstoffhaushalt des Sees waren Gegenstand der Doktorarbeit von SANDLER (2000).

Mit einer Fläche von ca. 17 ha ist der Willersinnweiher der größte unter vier benachbarten Baggerseen. Er besitzt eine maximale Länge von 850 m und eine Breite von 325 m. Morphologisch gliedert sich der Willersinnweiher in ein südwestliches und ein nordöstliches Becken. Das große südwestlich gelegene Hauptbecken hat eine maximale Tiefe von 20 m.

Das flache Ufer führt morphologisch über eine steile Böschung in das etwa 14 bis 20 m tiefe Hauptbecken. Das Hauptbecken ist durch eine in etwa 8 m tief liegende Schwelle in der Seemitte vom flacheren nordöstlich gelegenen kleineren Becken getrennt (vgl. Abbildung 1.1). Die Entstehung und Nutzung des Willersinnweihers sowie der angrenzenden drei Baggerseen sind ausführlich bei SANDLER (2000) beschrieben.

### Hydraulik des Grundwasserleiters im Nahbereich des Sees

Der Willersinnweiher liegt im *Oberen Grundwasserleiter* der Oberrheinebene und hat keine oberirdischen Zuflüsse. Der Baggersee wird, abgesehen von Niederschlägen, nur vom Grundwasser gespeist. Die Hydraulik des Grundwasserleiters im Nahbereich des Willersinnweihers war Gegenstand der Arbeit von WOLLSCHLÄGER (2003). Es wurde eine umfassende Modellierung durchgeführt. Im Mittelpunkt standen folgende, für diese Arbeit wichtigen Fragen: Die Quantifizierung des Grundwasserzu- und Grundwasserabstroms, Zu- und Abstromrichtung sowie die Austauschzeit des Seewassers.

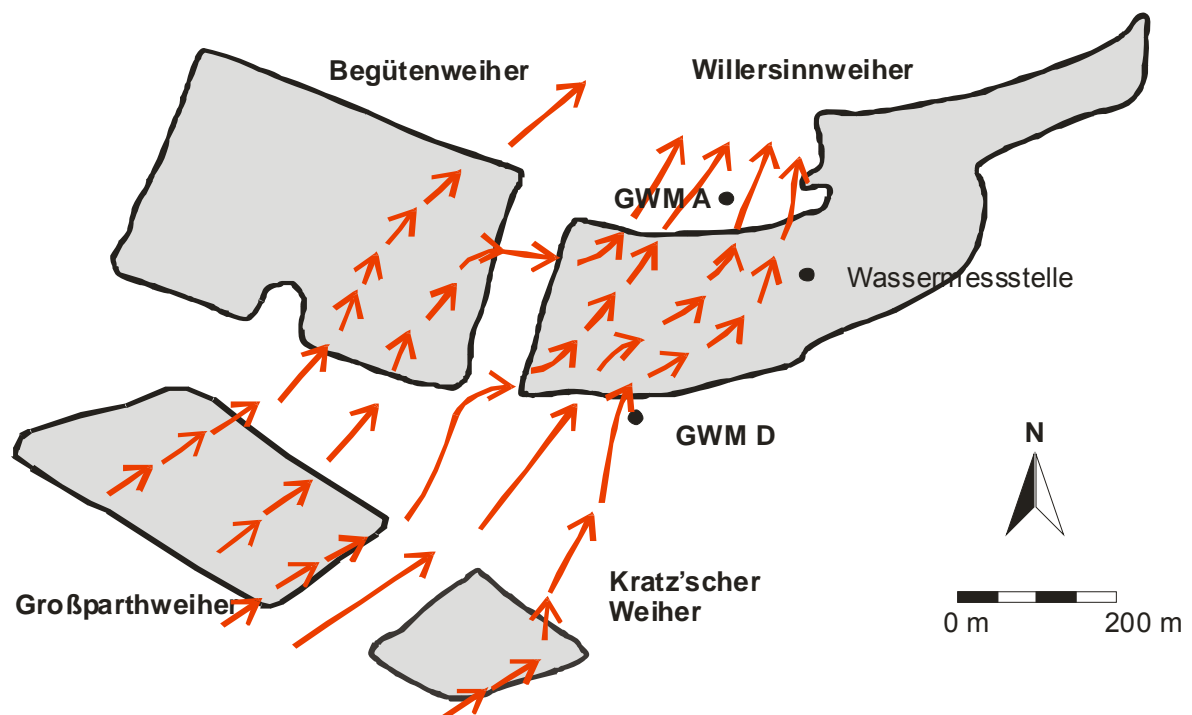


Abbildung 1.2: Grundwasserströmung im Nahbereich des Willersinnweihers und der benachbarten Seen. Die Darstellung zeigt schematisch die Ergebnisse der Modellierung von WOLLSCHLÄGER (2003). (Lange Pfeile stellen langsam fließendes Grundwasser dar.)

Der Grundwasserzustrom erfolgt nach den Ergebnissen des Grundwasserströmungsmodells von WOLLSCHLÄGER (2003) aus südwestlicher Richtung, wobei große Teile des Grundwassers bereits einen der drei benachbarten Seen passiert haben (siehe Abbildung 1.2). Die Simulationen mit variierender Sedimentheterogenität und variabler hydraulischer Leitfähigkeit der Seesedimente ergeben eine Austauschzeit des Seewassers von 2,1 bis 8,0 Jahren, was einem Zu- und Abstrom von 446 bis 1726 m<sup>3</sup>/d entspricht.

SCHMID (2002) bilanzierte in seiner Doktorarbeit die Calcitsedimentation und berechnete eine Austauschzeit von 3 bis 5 Jahren. Er schränkt das Ergebnis aber selbst ein und weist darauf hin, dass sich bei Berücksichtigung der Rücklösung von Calcit aus dem Seesediment die Austauschzeit verlängern würde. SANDLER (2000) rechnete in ihrer Arbeit mit einer Austauschzeit von 2 bis 3 Jahren.

Weitere Berechnungen wurden von KREUZER (2002) durchgeführt. Er berechnete die Austauschzeit mit Hilfe von Schwefelhexafluoridmessungen. SF<sub>6</sub> ist ein Spurengas, das ausschließlich aus anthropogenen Quellen stammt. Seit seiner Nutzung, in verschiedensten industriellen Prozessen, nimmt der Gehalt des Spurengases in der Atmosphäre mit exponentiellem Verlauf zu. Diese Eigenschaft macht man sich bei der Datierung junger Grundwässer zu Nutze. Durch die Löslichkeit des Gases in Wasser kann auf den Zeitpunkt des letzten Kontakts des Grundwassers mit der Atmosphäre zurückgerechnet werden. In einem jüngeren Grundwasser ist mehr SF<sub>6</sub> gelöst als in einem älteren (BUSENBERG & PLUMMER, 2000).

KREUZER (2002) bestimmte für das nordöstliche Seebecken anhand der zeitlichen Variation der SF<sub>6</sub> Gesamtmenge im bodennahen Seewasser eine Austauschzeit von 3,3 ± 2,5 Jahre für den Zeitraum von 13.6. bis 13.7.2001. Für den Zeitraum vom 13.7. bis zum 25.09.2001 eine Austauschzeit von 0,7 ± 0,3 Jahre. Die angegebenen Austauschzeiten sind deutlich kürzer als die der bereits zitierten Arbeiten. Sie zeigen an, dass der See heterogen ist und das nordöstliche Becken einer eigenen Dynamik unterliegt. Die Austauschzeiten wurden für einen Bereich berechnet, von dem angenommen wird, dass dort „altes“ Grundwasser zufließt. Dies bestätigen auch die Sauerstoffisotopenmessungen von WOLLSCHLÄGER (2003). Die untersuchten Proben stammen von der gleichen Probennahmestelle im nordöstlichen Becken.

Offenbar tritt dort Grundwasser, das über längere Zeit nicht im Kontakt mit der Atmosphäre war, am Seeboden aus. Es hat sich eine Grundwasserlinse gebildet, die sich durch eine deutlich höhere Leitfähigkeit und ein höheres „Wasseralter“ auszeichnet. Dieses relativ zum Seewasser schwerere Tiefenwasser war über den Zeitraum von Juli 1999 bis Herbst 2001 vom restlichen Seewasser isoliert und hat nicht an der Zirkulation teilgenommen. (vgl. KREUZER, 2002 und WOLLSCHLÄGER, 2003). Dieser isolierte Wasserkörper am Seeboden des nordöstlichen Beckens zeigt, dass bei einer stabilen Wasserschichtung der Austausch zwischen den Horizonten stark vermindert ist.

KREUZER (2002) zeigt weiterhin, dass sich das salzreichere Grundwasser unter das leichte Seewasser schichtet. Diese Theorie ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Leider ist es nicht möglich, diese Untersuchungen auch im südöstlichen Becken durchzuführen, da das zuströmende Grundwasser vor Eintritt in den Willersinnweiher bereits einen der benachbarten Seen im Anstrom passiert hat. Als Folge davon unterscheiden sich sowohl die Werte der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers als auch die SF<sub>6</sub>- und Sauerstoffisotopenwerte nur geringfügig von denen des Seewassers. Die Ergebnisse des nordöstlichen Beckens geben Grund zur Annahme, dass sich das Grundwasser im großen Hauptbecken beim Eintritt in den See ähnlich verhält wie von KREUZER (2002) gezeigt.

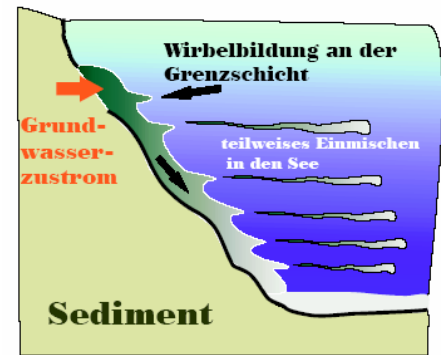


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Grundwassereintritts in den See nach Kreuzer (2002)

### Geochemische Arbeiten zum Untersuchungsgebiet

Wesentliche Grundlagen zum Verständnis der chemischen Kreisläufe des Willersinnweihers wurden in den Arbeiten von PRACT (2001), WILD (2002) und LAUKENMANN (2002) erarbeitet. Vor allem die Diplomarbeit von WILD (2002) zeigte bereits die wichtigsten Aspekte der Geochemie der Elemente Mangan, Eisen und Schwefel. Es entstand ein Datensatz mit See- und Porenwasserprofilen für das Jahr 2001. Diese Ergebnisse gehen zum Teil auch in diese Arbeit ein und erweitern so den Beobachtungszeitraum auf 3 Jahre. Die Bildung von sulfidischem Eisen sowie das saisonale Verhalten der Elemente im Seewasser ist durch die Arbeit von WILD (2002) für das Jahr 2001 sehr gut dokumentiert.

Die Ergebnisse von WILD (2002) halfen bei der Interpretation der Daten von LAUKENMANN (2002). Die Kreisläufe von Uran, Antimon und Molybdän sind ohne den Eisen- und Mangankreislauf nur schwer interpretierbar. Für die Datierung von Sedimenten mit der Uran-Thorium-Methode ist es wichtig, das geochemische Verhalten der beiden Elemente bei der Diagenese gut zu kennen. LAUKENMANN (2002) untersuchte zu diesem Zweck in seiner Doktorarbeit das Verhalten von Uran, Antimon und Molybdän in Seewasser, Porenwasser und Seesedimenten des Willersinnweihers. Die Ergebnisse seiner Mangan- und Eisenmessungen des Sediments gehen in diese Arbeit unter neuen Gesichtspunkten ein.

Die Kopräzipitation von Phosphat an Calcitoberflächen war Gegenstand der Arbeit von SCHMID (2002). Er führte die Verringerung des Phosphatgehaltes im Willersinnweiher, wie sie bereits von SANDLER (2000) dokumentiert wurde, darauf zurück, dass sich das Phosphat in der Wassersäule an Calcitoberflächen bindet und im Sediment abgelagert wird. Er beobachtete relativ hohe Mitfällungsraten während der herbstlichen Zirkulation und folgerte, dass dies auf verstärkte Calcitbildung zu dieser Zeit zurückzuführen ist. Außerdem zeigte er durch Bindungsformanalysen, dass ein Anteil von etwa 20 % im Sediment an reduzierbares Eisen gebunden ist.

Die vorliegende Arbeit versucht vorangegangene Arbeiten zu ergänzen und neue Aspekte hinzuzufügen. Vor allem im Hinblick auf die enge Zusammenarbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs soll dies zu einem vollständigen Gesamtbild des hydrologischen und geochemischen Systems des Willersinnweihers führen.

Die Arbeiten über den Willersinnweiher tragen auch zum allgemeinen Verständnis des Seetyps „Baggersee“ bei. Allein in Baden-Württemberg gibt es mehr als 600 Baggerseen, davon 335 in der Oberrheinebene. Diese Seen sind in ihrer Größe und Geochemie dem Willersinnweiher ähnlich. Das Landesamt für Umweltschutz (LfU) in Baden-Württemberg stufte 2003 61 % der Seen bezüglich ihres Sauerstoffgehaltes im Sommer als noch akzeptabel oder ungünstig ein. Im selben Bericht bezeichnet die Landesanstalt die Sauerstoffzehrung als „für den Lebensraum See schädlich“ und weist auf die häufig damit verbundene Bildung von toxischem Schwefelwasserstoff hin (LFU BA-WÜ, 2003). Vor allem vor dem Hintergrund einer Klimaerwärmung und der damit verbundenen steigenden Bioproduktion in den Baggerseen werden sich die von der LfU genannten Probleme verschärfen.



## 1.2 Fragestellung

Die Bildung großer Mengen Schwefelwasserstoffs im Sommer ist für den Willersinnweiher schon seit längerem bekannt und wurde bereits in verschiedenen Diplom- und Doktorarbeiten ausführlich beschrieben. Als schwefeldominiertes System ist der See ein spannendes Untersuchungsgebiet für den natürlichen Schwefelkreislauf. Es stellt sich unter anderem die Frage, wie der Schwefelkreislauf mit dem des Eisens und Mangans gekoppelt ist. Durch die hohen Sulfatgehalte im Seewasser besteht die Möglichkeit, einzelne Prozesse auch auf marine Systeme zu übertragen. Außerdem sind, angetrieben durch die hohe Bioproduktion im Oberflächenwasser, die anaeroben Stoffumsätze im Sediment sehr wahrscheinlich hoch, dadurch besteht die Möglichkeit in diesem System einzelne Kreisläufe zu bilanzieren.

Im Mittelpunkt stand die Frage nach den redoxchemischen Prozessen entlang einer sich saisonal verlagernden *Redoxfront* in einem schwefeldominierten System. Dabei galt es besonders die Kopplungsbereiche zwischen Sediment und Seewasser sowie Grund- und Seewasser zu untersuchen. Ausgehend von dieser übergeordneten Fragestellung sollten folgende Teilaspekte näher beleuchtet werden:

- Welchen Anteil haben die abiotischen Rückreaktionen reduzierter Spezies an den Stoffkreisläufen im Willersinnweiher?
- Wie hoch ist der Abbau des organischen Kohlenstoffs durch Sulfatreduktion im Sediment?
- Welchen Einfluss hat das zufließende Grundwasser auf die redoxchemischen Prozesse im Seewasser?
- Welche Prozesse sind für die Verlagerung der *Redoxfronten* im Kopplungsbereich zwischen Sediment und Seewasser verantwortlich?
- Welche Reaktionen finden entlang der sich verlagernden *Redoxfront* in der Wassersäule statt?
- Welchen Anteil haben physikalische Transportprozesse im Vergleich zu chemischen *in situ* Reaktionen auf die vertikale Verteilung der Wasserinhaltsstoffe im See?

### 1.3 Physik und Geochemie limnischer Systeme

Für das Verständnis der verschiedenen geochemischen und physikalischen Prozesse im Seewasser werden im Folgenden die wichtigsten Grundlagen eingeführt. Die Stratifizierung und Zirkulation des Seewassers sind fundamental wichtig für das Verständnis der geochemischen Prozesse in Seen und Seesedimenten. Sie wirkt sich auf die Zersetzung des organischen Materials im Sediment aus. Diese Prozesse werden zusammen mit den abiotischen Rückreaktionen ausführlich beschrieben. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Elementen Mangan, Eisen und Schwefel. Schließlich wird ein kurzer Einblick in die Isotopengeochemie von Schwefel und Sauerstoff gegeben.

#### Temperatur und Stratifizierung

In gemäßigten Breiten kommt es in Seen, vorausgesetzt sie sind ausreichend tief, zu einer thermischen Schichtung des Wasserkörpers. Vom Frühjahr an erwärmt sich der obere Wasserkörper, während der untere Wasserkörper Temperaturen zwischen 4 und 6°C misst. Man unterscheidet zwischen dem Epilimnion und dem Hypolimnion, also dem oberen, wärmeren und dem unteren, kühleren Wasserkörper. Der Übergangsbereich wird als Metalimnion bezeichnet. Die Ausbildung der Schichtung nennt man Stratifizierung. Stagnation beschreibt die Stabilität der Stratifizierung.

Die thermische Schichtung wird im See durch die sog. Zirkulation aufgelöst. Das Wasser des Epilimnions kühlt sich ab und sinkt in Folge der höheren Dichte ab. Dabei mischt sich der Wasserkörper. Bereits im Herbst wird, ausgelöst durch starken Winde, das Epilimnion intern gemischt. In welchem Umfang dies passiert hängt stark von der Seegröße und der Exposition des Sees zum Wind ab (KLAPPER, 1999). Unter Eisbedeckung kann sich eine zweite Schichtung bilden. Man bezeichnet solche Seen als dimiktisch. Monomiktisch nennt man Seen, die während eines Jahres eine Vollzirkulation erfahren. Die Stabilität der Schichtung hängt vom Temperaturunterschied zwischen dem Epi- und dem Hypolimnion ab.

Die Dichte des Seewassers wird von der Temperatur, aber auch von der Summe der im Wasser gelösten Ionen bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Ionenkonzentration im Wasser. Wasser mit hoher Salzfracht und hoher elektrischer Leitfähigkeit ist schwerer als Wasser mit geringer Leitfähigkeit. Fließt z.B. ein relativ zum Seewasser kühlerer Fluss mit hoher Leitfähigkeit in einen See, so sinkt das Wasser beim Eintritt in den See ab und schichtet sich entsprechend der Dichte des Flusswassers in den Seewasserkörper ein. KREUZER (2002) beschreibt einen ähnlichen Prozess für den Grundwasserzustrom im Willersinnweiher.

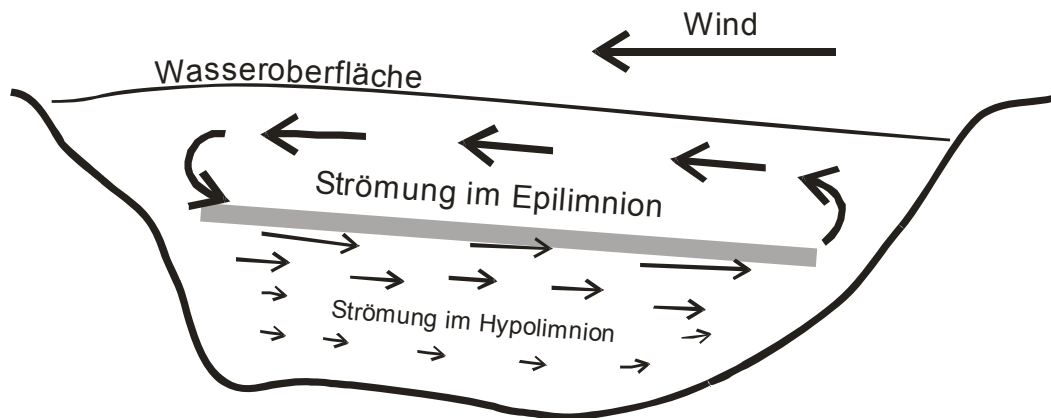


Abbildung 1.4: Der thermisch geschichtete See erfährt durch anhaltende Winde eine Strömung im Epilimnion, die durch eine schwächere Gegenströmung im Hypolimnion ausgeglichen wird (SCHÖNBORN, 2003).

Der vertikale Stoffaustausch zwischen den beiden Schichten ist, abgesehen von absinkenden Partikeln, vermindert. Entlang der Grenzschicht findet der vergleichsweise langsame Transport durch molekulare Diffusion statt. Dabei wird der Konzentrationsunterschied zwischen den Schichten ausgeglichen (vgl. Fick'sches Gesetz Gleichung 2.8). *Eddy diffusion* (Wirbeldiffusion) könnte für einen deutlich schnelleren Transport sorgen. Sie setzt aber voraus, dass sich entlang der Grenzschicht Verwirbelungen bilden (SCHÖNBORN, 2003).

Das Epilimnion ist innerhalb der ersten Meter gut gemischt. Anhaltende Winde können eine in Windrichtung orientierte Strömung im Epilimnion induzieren. Es kommt so zu einem Gefälle der Seeoberfläche, das durch entgegen gerichtete Strömungen im Hypolimnion ausgeglichen wird (vgl. Abbildung 1.4). Dies führt vor allem zu einer guten vertikalen Durchmischung des Epilimnions und zu einer horizontalen Mischung im Hypolimnion (siehe kleine Pfeile Abbildung 1.4). Außerdem werden isolierte Wasserschichten in sich gemischt und dadurch die Verteilung ihren Inhaltsstoffen homogenisiert. Dies gilt vor allem für das gut gemischte Epilimnion (SCHÖNBORN, 2003).

## Aquatische Redoxgeochemie

Der Abbau von organischem Material in aquatischen Sedimenten wird in verschiedene Zonen gegliedert. Der sauerstoffdominierte Bereich, in dem das organische Material von aeroben Organismen unter dem Verbrauch von Sauerstoff oxidiert wird, heißt oxische Zone. In der sub- bzw. postoxischen Zone dienen die Denitrifizierung und die Manganreduktion den Bakterien zur Energiegewinnung. Daran schließt sich die anoxische Zone an, die von Eisen- und Sulfatreduktion sowie der Methanogenese geprägt ist. Das Redoxmilieu wird in natürlichen aquatischen Systemen an erster Stelle vom Abbau organischen Materials und den verfügbaren Elektronenakzeptoren bestimmt (APPELO & POSTMA, 1999, BERNER, 1981).

### Redoxzonierung in Abhängigkeit von der Freien Gibbs'schen Energie

Die Redoxzonierung von Sedimenten als Folge der Prozesse beim Abbau organischen Materials nach der Freien Gibbs'schen Energie, die durch die Arbeit von FROELICH et al. (1979) erstmalig für marine Sedimente beschrieben wurde, ist ein auch heute mit Einschränkungen noch zutreffendes Modell (Abbildung 1.5). Das Redoxpotenzial sinkt dabei mit zunehmender Sedimenttiefe. Thermodynamisch sind unter dem niedrigeren Redoxpotenzial nun andere Abbauprozesse dominant, z.B. die Denitrifikation. Sie findet unterhalb der oxischen Zone statt, wenn ausreichend Nitrat vorhanden ist (STUMM & MORGAN, 1996).

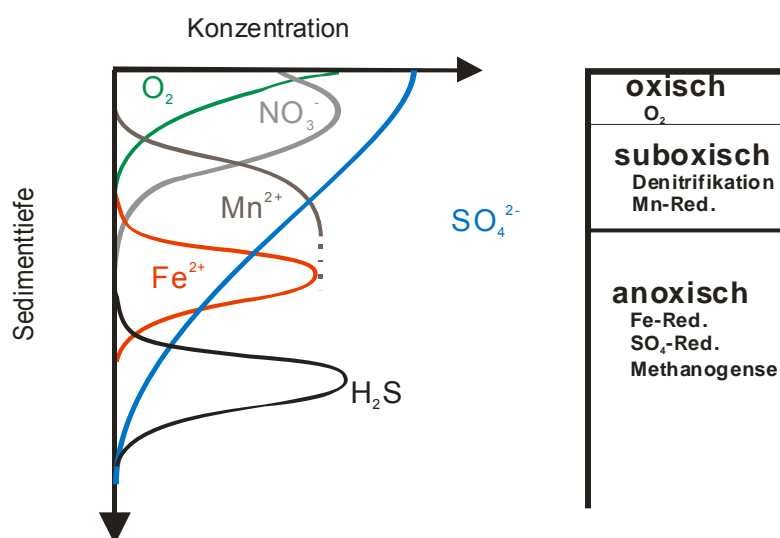


Abbildung 1.5: Linke Grafik zeigt die Redoxzonierung des Sediments (modifiziert nach FROELICH et al., 1979), es wurden die Sulfat- und die H<sub>2</sub>S-Kurve ergänzt. Rechts ist die Einteilung der Zonen nach BERNER (1981) dargestellt. Hier wurden die entsprechenden Abbauprozesse ergänzt.

Parallel zur Denitrifizierung beginnt die Manganreduktion und anschließend folgen etwas tiefer im Sediment die Eisen- und Sulfatreduktionszone. Die Abbauprozesse werden von Mikroorganismen katalysiert, wobei die Oxidation der Organik als Energiequelle dient. Man spricht von dissimilatorischem Metabolismus, wenn die Zersetzung der organischen Substanzen zur Energiegewinnung und nicht zum Aufbau von Zellen betrieben wird (BERNER, 1980). Abbildung 1.5 zeigt die Redoxabfolge, gegliedert nach den Gehalten gelöster redoxsensitiver Inhaltsstoffe im Porenwasser. Die zugrunde liegenden Abbaureaktionen geordnet nach der Freien Gibbs'schen Energie sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Sie zeigt, dass der größte Sprung in der Enthalpie zwischen dem suboxischen und anoxischen Milieu liegt, es findet so eine scharfe Trennung zwischen den Abbaureaktionen der Mangan- und der Eisenreduktion statt. Die beiden Prozesse treten im Sediment nicht nebeneinander auf. Zwischen den übrigen benachbarten Reaktionen in Tabelle 1.1 sind die Unterschiede deutlich geringer, die zugehörigen Reaktionen werden auch nebeneinander beobachtet.

Tabelle 1.1: Abbaureaktionen geordnet nach der Freien Gibb'schen Energie  $\Delta G$  nach BERNER (1980). Die gestrichelte Linie zeigt die Grenze zwischen der suboxischen und der anoxischen Zone.

Reaktion		$\Delta G$ in kJ pro mol $\text{CH}_2\text{O}$
Aerober Abbau		
$[\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -475
Denitrifikation		
$5[\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{NO}_3^-$	$\rightarrow$	$2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ -448
Manganreduktion		
$[\text{CH}_2\text{O}] + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2$	$\rightarrow$	$2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ -349
-----		
Eisenreduktion		
$[\text{CH}_2\text{O}] + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\rightarrow$	$4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$ -114
Sulfatreduktion		
$2[\text{CH}_2\text{O}] + \text{SO}_4^{2-}$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$ -77
Methanogenese		
$2[\text{CH}_2\text{O}]$	$\rightarrow$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ -58

Wie ausgeprägt die einzelnen Zonen sind, ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Stehen das Oxidations- und Reduktionsmittel in ausreichender Menge zur Verfügung, ist die Reaktion kinetisch begünstigt. Eine Reaktion ist kinetisch gehemmt, wenn ein Reaktionspartner aufgebraucht oder nur langsam nachgeliefert wird. Dies ist der Fall, wenn die chemische Reaktion schneller abläuft als die physikalische Diffusion. Das Zusammenspiel zwischen den physikalischen Transportprozessen innerhalb des Sediments und den Mikroorganismen, die den Metabolismus betreiben können, bedingen die Redoxzonierung im Sediment, wie sie z.B. bei APPELO & POSTMA (1999), STUMM & MORGAN (1996), BERNER (1980) und FROELICH et al. (1979) beschrieben ist.

## Theorie des partiellen chemischen Gleichgewichts

POSTMA & JAKOBSEN (1996) entwickelten das Konzept der Redoxabfolge nach STUMM & MORGAN (1996), BERNER (1980 und 1981) und FROELICH (1979) weiter. Sie stellten fest, dass für die Reduktion von Mangan(IV), Eisen (III) und Sulfat sowie für die Methanogenese die Fermentation der Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist. Die Verfügbarkeit von Fermentationsprodukten wie Formiat und Acetat bestimmt nach POSTMA & JAKOBSEN (1996) die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Hieraus entwickelten sie das Modell des „partiellen chemischen Gleichgewichts“. Sie nehmen an, dass die Gesamtreaktion zwischen dem organischen Material und dem Elektronenakzeptor in zwei Schritte unterteilt werden kann: einen langsamen, die Abbaurate bestimmenden Fermentationsschritt und einen schnellen Elektronentransfer, der ein chemisches Gleichgewicht anstrebt.

Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Reaktivität des anorganischen Elektronenakzeptors abhängig. Goethit oder Hämatit sind weniger reaktiv als Lepidokrokit (POSTMA & JAKOBSEN, 1996; JAKOBSEN & POSTMA, 1999). Es kann also vorkommen, dass die Sulfatreduktion räumlich vor der Eisen(III)reduktion auftritt, da die Eisen(III)phase „noch“ nicht reduziert werden kann. WERSIN et al. (1991) beschrieben diese veränderte Abfolge für das Porenwasser des Greifensees (Schweiz). In Dänemark wurden Sulfatreduktionsraten im Grundwasser der Insel Rømø gemessen und festgestellt, dass die Raten dort am höchsten sind, wo das gelöste Eisen(II) ein lokales Maximum hat (JAKOBSEN & POSTMA, 1994). Hier findet offenbar die Sulfatreduktion parallel zur Eisen(III)reduktion statt.

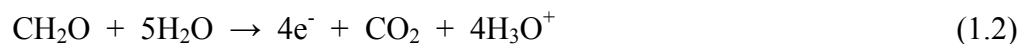
LOVLEY & PHILLIPS (1987) zeigten in einem Laborversuch, dass sich die Sulfatreduktion und die Methanogenese durch Zugabe von amorphem Eisen(III)hydroxid unterdrücken lassen. Das System wechselt das Redoxmilieu und reduziert Eisen(III) zu Eisen(II). Es ist bekannt, dass in Reisfeldern die Anwesenheit von Eisen(III) die Freisetzung von Methan merklich verringern kann. Gleichzeitig wird das entstehende Eisen(II) von Nitrat *in situ* zu Eisen(III) oxidiert. Das so angetriebene Eisenrecycling senkt die Methanproduktion deutlich (RATERING & SCHNELL, 2001).

## Geochemisches Verhalten von Eisen und Mangan

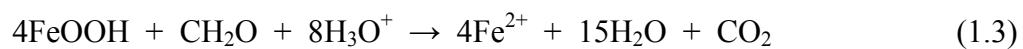
Es ist lange bekannt, dass Eisen(III)hydroxide im Sediment reduziert werden. MORTIMER (1941) erkannte, dass durch Reduktion des Eisen(III) im Sediment Phosphat abgegeben wird. Entsprechend der Halbreaktion (1.1) dient FeOOH als Elektronenakzeptor.



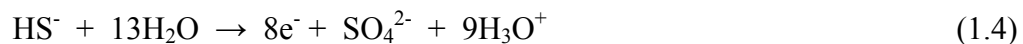
Es gibt zwei mögliche Redoxpartner. Zunächst ist eine mikrobielle Reduktion denkbar, wie sie z.B. von SCHINDLER (1986) und LOVLEY et al. (1991) beschrieben wurde. Dieser Prozess scheint vor allem für das Sediment plausibel zu sein, da dort reichlich organisches Material als Elektronendonator zur Verfügung steht. Die entsprechende Halbreaktion ist:



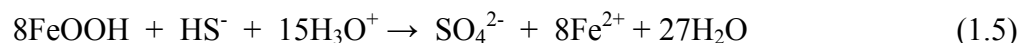
Und die Gesamtreaktion aus den Gleichungen (1.1) und (1.2):



CANFIELD et al. (1988) zeigten für marine Sedimente den Prozess der Eisen(III)reduktion, wobei in diesem Fall gelöstes H<sub>2</sub>S als Elektronendonator wirkte. Laborversuche mit H<sub>2</sub>S und Lepidokrokit zeigen, dass dieser Prozess tatsächlich ohne organische Substanz als Reduktionsmittel abläuft (PEIFFER et al., 1992). DE VITRE et al., (1988) zeigten die Oxidation von Sulfid durch Eisen(III)hydroxid im Seewasser. Die zugehörige Halbreaktion zu Gleichung (1.1) wäre dementsprechend:



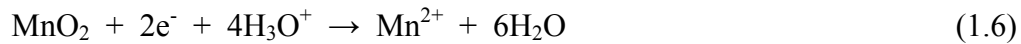
Das Oxidationsprodukt aus dieser Reaktion ist entgegen der Darstellung in Gleichung 1.4 nicht ausschließlich Sulfat. Daneben entstehen auch erhebliche Anteile verschiedener Polysulfide, untergeordnet entstehen auch Thiosulfat, elementarer Schwefel und Spuren von Sulfit (PEIFFER, 1994). Die Halbreaktionen 1.1 und 1.4 zusammen ergeben folgende Nettoreaktion:



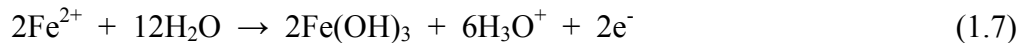
Aus der Gesamtreaktion geht hervor, dass bei der Oxidation von Sulfid durch Eisen(III)hydroxide der pH-Wert steigt. Dies ist auch der Fall, wenn Polysulfide, elementarer Schwefel oder Thiosulfat entstehen. Die Reaktion ist eine schnelle oberflächenkontrollierte Reaktion (PEIFFER et al., 1992). So ist es wahrscheinlich, dass frisch gebildetes FeOOH durch seine große Oberfläche den Prozess beschleunigt.

ALLER & RUDE (1987) zeigten, dass Sulfide durch Mangan(III/IV)oxide oxidiert werden. Sie stellten in ihren Versuchen fest, dass Mangan(IV)oxid reaktiver ist und dadurch die Reaktion beschleunigen kann. DAVISON (1993) beschreibt ein Manganrecycling in der Wassersäule entlang der *Redoxfront*.

Die Oxidation von gelöstem Sulfid durch Manganoxide in der Wassersäule eines eutrophen Schweizer Sees wurde von DE VITRE et al. (1988) gezeigt. Sie benutzten für ihre Oxidationsexperimente in der Wassersäule gebildetes Mangan(III/IV)oxid. In dieser Mineralphase liegt das Mangan nebeneinander in beiden Oxidationsstufen vor. Gleichung 1.6 zeigt die Reduktion von Mangan(IV)oxid:



Die zugehörige Halbreaktion kann die Oxidation von Sulfid (vgl. Gleichung 1.4) aber auch die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) sein:



Nach DE VITRE et al. (1988) ist sowohl die Oxidation von Sulfid als auch die des Eisen(II) kinetisch möglich. Die Reaktion, die in Gleichung 1.7 dargestellt ist, läuft schneller ab als die Oxidation von Sulfid mit Manganoxiden. Sie geben eine Halbwertszeit zwischen 10 und 20 Tagen für Eisen(II) und zwischen 20 und 200 Tagen für Sulfid an.

### **Bildung von Eisen- und Manganoxiden**

Die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) durch Sauerstoff ist ein kinetisch schnell ablaufender Prozess, der für die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in aquatischen Systemen verantwortlich ist. Gelöstes Eisen wird bereits nach wenigen Minuten von im Wasser gelösten Luftsauerstoff oxidiert (EARLY & SCHRAMKE, 1990). Die Oxidationsgeschwindigkeit erhöht sich mit steigendem pH-Wert. Bei pH-Werten oberhalb von 8 ist die Oxidation von Fe(II) diffusionskontrolliert (SIGG & STUMM, 1996). Für natürliche, sauerstoffgesättigte Wässer bedeutet dies, dass die Konzentration von gelöstem Eisen niedrig ist. Die Reaktion findet unabhängig von Katalysatoren und Bakterien statt (STUMM & MORGAN, 1996).

Im Gegensatz dazu ist die abiotische Oxidation von Mangan(II) in natürlichen Wässern kinetisch gehemmt. Die Oxidation von Mn(II) durch  $\text{O}_2$  zu  $\text{MnO}_2$  findet in Abwesenheit von Katalysatoren nur sehr langsam statt. Durch Autokatalyse kann die Oxidation allerdings deutlich beschleunigt werden. Die Oberfläche der frisch gebildeten Manganoxide wirkt als Katalysator (KESSICK & MORGAN, 1975). Ebenfalls eine Beschleunigung erfährt die Reaktion durch die Gegenwart von manganoxidierenden Bakterien oder Mineraloberflächen (STUMM & MORGAN, 1996).

WEHRLI et al. (1994) berechneten eine Halbwertszeit für Mangan(II) in der Wassersäule des Sempacher Sees von lediglich 1,4 Tagen. Diese enorm kurze Zeit erklären sie damit, dass die Oxidation von Mangan(II) durch Bakterien katalysiert wird. Außerdem bestimmten sie einen Mangan(II)fluss von der Sedimentoberfläche ins Seewasser von bis zu  $5,5 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . Dieser hohe Stofffluss ist nur zu erklären, wenn die sedimentierten Mangan(III/IV)oxide, sobald das Bodenwasser anoxisch ist, sehr schnell reduziert werden.



## Verhalten von Schwefel in aquatischen Systemen

Schwefel ist ein lebenswichtiger Nährstoff für alle Organismen. In Seen tritt er hauptsächlich als gelöstes Sulfat auf. Daneben treten weniger stark oxidierte Spezies wie Sulfit, Thiosulfat, elementarer Schwefel und die reduzierte Schwefelspezies Sulfid auf. Es ist auch eine Vielzahl organischer Schwefelverbindungen bekannt. Je nach Redoxspezies kann Schwefel in der Form von Sulfat als Elektronenakzeptor oder in der Form von Sulfid als Elektronendonator wirken. Die Reaktionen von Schwefel mit Eisen- und Manganspezies wurde in den vorangegangenen Punkten diskutiert.

Die Sulfatreduktion mit organischem Material als Elektronendonator wird durch Bakterien der Art *Desulfovibrio* katalysiert (JORGENSEN & DAVID, 1986). Das entstandene  $H_2S$  reagiert zusammen mit gelöstem Eisen zu schwer löslichem  $FeS$  (APPELO & POSTMA, 1999).

URBAN (1994) zeigt, dass die Sulfatreduktionsraten, wie sie durch radioaktive *Tracer* (vgl. Kapitel 2.5) bestimmt werden, wesentlich höher sind als der Sulfidfluss aus dem Sediment vermuten lassen. Diesen Umstand führt URBAN (1994) darauf zurück, dass ein großer Teil des durch Sulfatreduktion gebildeten Sulfids noch im Sediment reoxidiert wird. Er nimmt eine mikrobielle, anaerobe Oxidation des Sulfids an. Die abiotische Oxidation von Sulfid wurde im vorangegangenen Kapitel besprochen. Die Gleichungen 1.4 bis 1.6 zeigen die abiotische Oxidation von Sulfid durch Mangan- und Eisenoxide.

Die Sulfatreduktion im Sediment führt bei ausreichendem Sulfatangebot im Seewasser zu der in Abbildung 1.6 dargestellten idealisierten Verteilung von Sulfid und Sulfat im Porenwasser. Die Sulfatreduktion ist eine Sulfidquelle, so entsteht ein Konzentrationsgradient an der Sediment-Wassergrenze für Sulfat (rote Linie). Theoretisch befindet sich das Sulfidmaximum (grüne Linie) im Wendepunkt der roten Kurve.

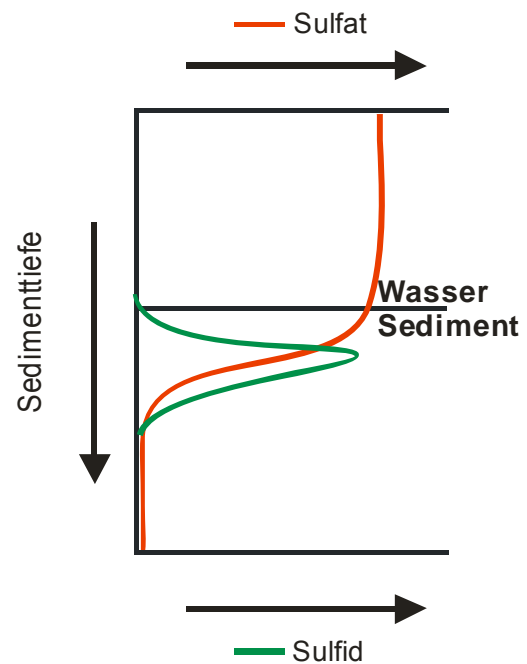


Abbildung 1.6: Typische Konzentrationsverteilung von Sulfid und Sulfat im Porenwasser anoxischer, aquatischer Sedimente.

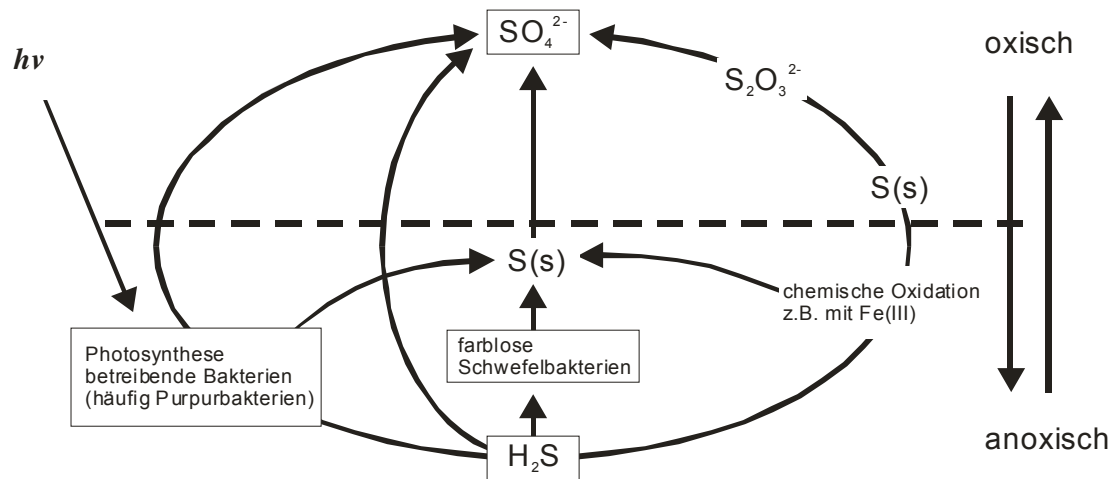
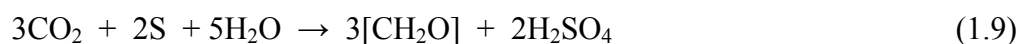
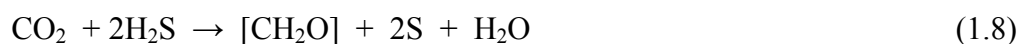


Abbildung 1.7: Oxidation reduzierter Schwefelspezies. Alle Prozesse finden im anoxischen Milieu statt, sowohl die chemische als auch die durch Bakterien katalysierte Oxidation (STUMM & MORGAN, 1996).

BERNER (1980) diskutiert verschiedene marine Porenwasserprofile und Modellierungen, die der schematischen Darstellung in Abbildung 1.6 entsprechen. Porenwasserprofile eines niederländischen Sees (SWEERTS et al., 1991) sowie des Sempacher Sees in der Schweiz (URBAN, 1994), um nur zwei Beispiele zu nennen, zeigen identische Verteilungsmuster für gelöstes Sulfat. Im Porenwasser gelöstes Eisen(II) würde den Kurvenverlauf verändern, da es mit Sulfid zu FeS reagieren würde.

Die Oxidation von Sulfid ist ein Prozess, der abiotisch, z.B. durch die chemische Oxidation durch Eisen(III) abläuft, aber auch durch Bakterien katalysiert wird. Es entstehen in beiden Fällen Zwischenprodukte, d.h. die Oxidation von gelöstem Sulfid führt nicht sofort zur Bildung von Sulfat. Zwischenprodukte sind vor allem Thiosulfat und elementarer Schwefel. Der elementare Schwefel wird in Anwesenheit von Sauerstoff zu Thiosulfat oxidiert und dies schließlich zu Sulfat (STUMM & MORGAN, 1996).

Die mikrobielle Oxidation von reduzierten Schwefelspezies findet im anaeroben Milieu statt. Dabei können die Bakterien in zwei Gruppen unterteilt werden, in chemolithotrophe Bakterien und in phototrophe Schwefelpurpur-Bakterien. Erstere sind autotrophe Aerobier, die zum Teil neben reduzierten Schwefelspezies auch Eisen(II) oxidieren können. Sie können elementaren Schwefel bis zum Sulfat oxidieren. Die phototropen Schwefelbakterien, hierzu gehören auch die Grünen Schwefelbakterien, oxidieren  $H_2S$  zu Schwefel und weiter zu Sulfat, wobei sie Lichtenergie zur Assimilation von  $CO_2$  nutzen (HAIDER, 1995). Folgende Formeln und die Abbildung 1.7 zeigen die biotische Oxidation von Hydrogensulfid.



## Isotopengeochemie von Schwefel und Sauerstoff

Schwefel hat vier stabile Isotope, wobei  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  mit 95,02 % und 4,21 % am häufigsten vorkommen. Das Verhältnis der beiden Isotope wird als  $\delta$ -Notation angegeben, es berechnet sich wie folgt nach Gleichung 1.10:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{Prb.}} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{Std.}}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{Std.}}} \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (1.10)$$

Zur Vergleichbarkeit der Messungen wird ein Standard verwendet, der sog. Canyon Diabolo Troilite (CDT). Es handelt sich dabei um ein Eisensulfid aus einem Meteoriten. Als geochemischer *Tracer* geben die Schwefelisotopenverhältnisse einen Hinweis auf die Herkunft und Bildung des Schwefels. Die einzelnen Schwefelreservoirs haben charakteristische isotopische Zusammensetzungen und damit spezifische  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Gelöstes Sulfat im Ozean wird mit einem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von + 21 ‰, sedimentärer Schwefel wird mit deutlich leichteren Werten um -12 ‰ und Evaporite von +10 bis +30 ‰ angegeben (GEYH et al., 2000).

Das Sulfat in Seen stammt aus unterschiedlichen Quellen und diese bestimmen entsprechend des Mischungsverhältnisses den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des im Seewasser gelösten Sulfats. Das Isotopenverhältnis wird aber nicht nur von unterschiedlichen Quellen und deren Mischungsverhältnissen geprägt. Einen großen Einfluss haben biologische und geochemische Fraktionierungsprozesse wie z.B. bei der Bildung von Evaporiten, die mikrobielle Reduktion von Sulfat zu gelöstem Sulfid sowie die mikrobielle Oxidation von Sulfiden. Gelöstes Sulfid oder Sulfidminerale, deren Bildung auf mikrobielle Sulfatreduktion zurückgeht, haben in der Regel niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (GEYH et al., 2000 und HOEFS, 1997).

Bei der mikrobiellen Fraktionierung werden von den Bakterien die leichteren Isotope bevorzugt. Dies führt dazu, dass im Fall der mikrobiellen Sulfatreduktion das im Pool verbliebene Sulfat isotopisch schwerer wird. Neu gebildetes Sulfid ist im Gegensatz dazu relativ zur ursprünglichen Schwefelisotopie leichter. Die abiotische Reoxidation von Sulfid führt zu keiner Fraktionierung. Allerdings wird dem Sulfatpool isotopisch leichteres Sulfat zugefügt. Dieses leichte Sulfat wird von den Bakterien wieder bevorzugt reduziert und so schließlich sehr leichtes Sulfid gebildet.

HOEFS (1997) schreibt, dass die Fraktionierung in mikrobiellen Reinkulturen ohne Reoxidation 4 bis 46 ‰ beträgt, dagegen aber in natürlichen limnischen Systemen eine Abreicherung des  $^{34}\text{S}$  zwischen 45 und 70 ‰ beobachtet wird. Die sulfatreduzierenden Bakterien nutzen bevorzugt das bereits reoxidierte Sulfat, weil es in seiner Isotopie leichter ist als das im Pool verbliebene Sulfat. So reichert sich isotopisch leichter Schwefel im Sulfidpool an. Der Sulfatpool wird dagegen isotopisch zunehmend schwerer.

Das Verhältnis der Sauerstoffisotope des Sulfats kann einen weiteren Hinweis auf die Abstammung und Bildung des Sulfats geben. Es wird analog zur  $\delta$ -Notation des Schwefels als  $\delta^{18}\text{O}$  relativ zu *Standard Mean Ocean Water* (SMOW) angegeben.

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Prb.}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Std.}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{Std.}}} \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (1.11)$$

Gemessen wird das Verhältnis der Isotope  $^{18}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}$ . Auch im Fall von Sauerstoff werden die Bindungen zwischen leichten Isotopen, also vorzugsweise S— $^{16}\text{O}$ -Bindungen, von den Bakterien gelöst. Bei der Sulfatreduktion wird dem Sulfatpool leichter Sauerstoff entzogen, der Pool wird schwerer. Allerdings nicht in dem Maß, wie es bei den Schwefelisotopen der Fall ist. Wie sich die Reoxidation des leichten Sulfids auf das Sauerstoffisotopenverhältnis des Sulfats auswirkt ist schwer zu beantworten und hängt vor allem von der Isotopie des transferierten Sauerstoffatoms ab. Das Sauerstoffatom kann aus einem Wassermolekül oder auch vom Oxidationspartner stammen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde davon ausgegangen, dass die Schwefel- und Sauerstoffisotopie der Proben durch mikrobielle Fraktionierung bei der Sulfatreduktion geprägt wird. BÖTTCHER & THAMDRUP (2000) führten weitergehende Experimente zur mikrobiellen Oxidation von Sulfid durch. Sie zeigten mit ihren Laborversuchen, dass die anaerobe, bakterielle Oxidation von Sulfid in Anwesenheit von  $\text{MnO}_2$  eine Veränderung der Sauerstoffisotopie verursacht, die Schwefelisotopie aber unbeeinflusst bleibt. In Anwesenheit von  $\text{FeOOH}$  beobachten die Autoren in beiden Fällen eine Verschiebung der Isotopenverhältnisse um etwa 15 ‰. Diese Untersuchungen wurden in geschlossenen Systemen durchgeführt und sind nur eingeschränkt auf die Natur übertragbar. Ihre Arbeit zeigt, dass die Interpretation von natürlichen Isotopenverhältnissen hinsichtlich der Reoxidation von Sulfid außerordentlich schwierig ist. Die Fraktionierungsprozesse, hervorgerufen durch die Sulfatreduktion, sind dagegen gut verstanden und auch für natürliche Systeme nachvollziehbar.

## 2 Material und Methode

Zur Beantwortung der Fragestellung vorliegender Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Dazu gehören Konzentrationsmessungen in See-, Grund-, Porenwasser und im Sediment sowie die Bestimmung von Stoffumsätzen und Abbauraten. Die Untersuchungen und Messungen wurden zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführt, um der Saisonalität des Systems Rechnung zu tragen. Da sich die geochemischen Bedingungen auf sehr kleinem Raum verändern, galt es, vor allem für die Messungen im Porenwasser, eine hohe räumliche Auflösung zu erreichen.

Um den Einfluss des Grundwassers auf den Willersinnweiher und umgekehrt beurteilen zu können wurden Proben an den Grundwassermessstellen im An- und Abstrom des Sees genommen. Darüber hinaus waren chemische Untersuchungen des Sediments notwendig, z. B. zur Berechnung der Eisenbilanzen. Außerdem wurden isotopengeochemische Untersuchungen durchgeführt und schließlich ein physikalisches Freisetzungsmodell entwickelt.

### 2.1 Probennahme

#### Wassersäule

Die Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der Probennahme. Das Wasser wurde über eine Tauchpumpe (Typ Comet<sup>®</sup>) gefördert, wobei die Pumpe mit dem Schlauch in die gewünschte Wassertiefe herabgelassen wurde. Die Wassersäule wurde immer von oben nach unten beprobt. Eine Beprobung in umgekehrter Richtung hätte zur Folge, dass die Pendelbewegung des Schlauchs beim Herunterlassen der Pumpe eine teilweise Durchmischung des geschichteten Wasserkörpers verursacht.

Die Pumpe bestand aus drei hintereinander angeordneten Comet<sup>®</sup>-Pumpen, die mit einem 20 m langen Schlauch verbunden waren. Um die vertikale Durchmischung des Wasserkörpers gering zu halten wurde der Pumpenkopf modifiziert (in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt). Das Wasser wurde über seitlich im Pumpenkopf angebrachte Bohrungen angesaugt. Dieser Aufbau ermöglichte eine Tiefenauflösung von 25 cm.

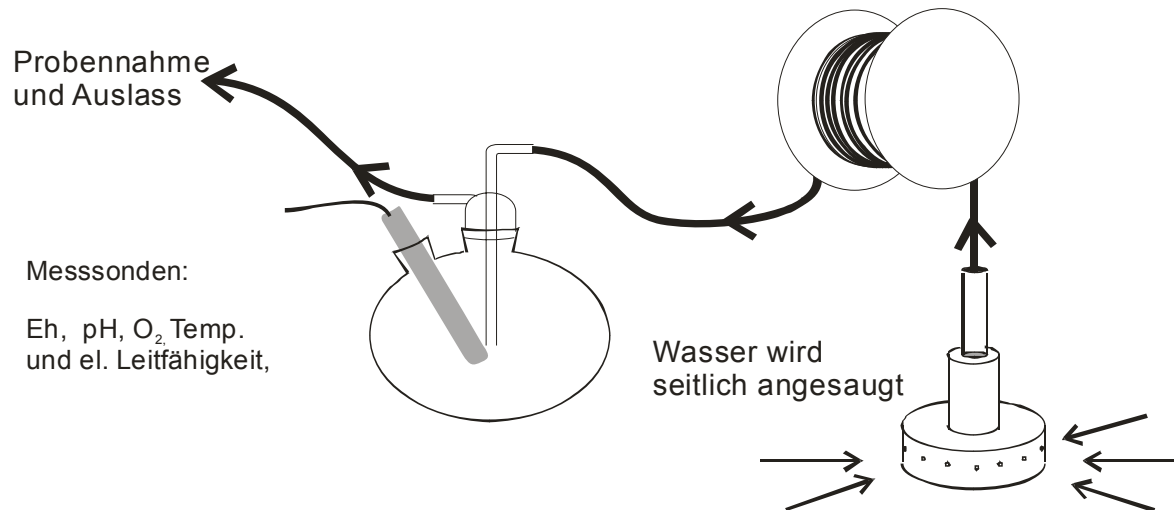


Abbildung 2.1: Die Beprobung der Wassersäule erfolgte mit modifizierten Comet<sup>®</sup>-Pumpen. Das geförderte Wasser wurde über einen 20 m langen Schlauch in eine Durchflussmesszelle geleitet. Dort wurden alle Feldparameter bestimmt und im Auslass Proben genommen.

Mit dem geförderten Wasser wurde die Durchflussmesszelle gespült und mit den in Tabelle 2.1 aufgeführten Sonden der pH-Wert, die Leitfähigkeit, der Sauerstoffgehalt, die Temperatur sowie der Eh-Wert gemessen. Die Temperatur wurde mit dem in der pH-Sonde integrierten Thermometer gemessen. Am Auslass der Durchflussmesszelle wurden die Proben für alle weiteren Messungen genommen.

Tabelle 2.1: Aufgelistete Sonden und Messketten wurden zur Bestimmung der Feldparameter benutzt. Das Messprinzip, die Typenbezeichnung der Herstellerfirma und der Messbereich sowie die Messgenauigkeit sind angegeben. Die Angaben zu Fehler und Messbereich beziehen sich auf Herstellerangaben. Im Fall des Sauerstoffsensors wurde die Untergrenze des Messbereichs mit 0,2 mg/l angenommen.

Feldparameter	pH-Einstab-messkette	Sauerstoffsensor	Leitfähigkeit	Redox-Einstab-messkette
Sonden-Bez.	SenTix 41	CellOx 325	TetraCon 325	SenTix ORP
Typ	Ag/AgCl	galvanischer Sauerstoffsensor	Graphitelektrode	Platin Elektrode mit Ag/AgCl-Referenz-El.
Messbereich	0-14	0,2 – 50 mg/l	1 µS/cm – 2 S/cm	nicht bekannt
Messgenauigkeit	bei pH 7 0,25	0,1 mg/l	nicht bekannt	nicht bekannt

## Beprobung des Porenwassers

Bei den Untersuchungen des Porenwassers wurde versucht eine möglichst hohe räumliche Auflösung zu erreichen, da die redoxchemischen Prozesse zum Teil auf der Submillimeter-Skala stattfinden. Leider stand für die Messung von gelöstem Mangan und Eisen im Porenwasser keine geeignete Technik zur Verfügung, die eine vertikale Auflösung von unter einem Zentimeter erreicht hätte. Allerdings war es möglich, den Sauerstoffgehalt im Porenwasser mit der Hilfe von Optoden mit einer vertikalen Auflösung von 0,05 mm zu messen.

Die im Porenwasser gelösten Ionen konnten mit einer Auflösung von 1 cm bestimmt werden, in dem das Porenwasser vom Sediment abgetrennt wurde. Dazu wurde mit dem Schwerelot ein Sedimentkern genommen und unter anoxischen Bedingungen in einem so genannten *Glove Bag* in 1 cm dicke Scheiben geschnitten. Der verwendete *Glove Bag* war ein etwas 0,5 m<sup>3</sup> großer Kunststoffbeutel, der mit Stickstoff gespült wurde, um in einer sauerstofffreien Atmosphäre zu arbeiten. Er verfügte über Öffnungen für den Sedimentkern und eine Stickstoffzuleitung sowie zwei eingelassene Handschuhe.

Die Sedimentscheiben wurden in 50 ml Falcon<sup>®</sup>-Röhrchen überführt und 15 min bei 5000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde filtriert und in Fraktionen für die weiteren Bestimmungen geteilt (vgl. Abbildung 2.2). Das Aliquot für die Sulfidbestimmung wurde direkt nach dem Zentrifugieren, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, auf ihren Sulfidgehalt hin gemessen. Alle übrigen Analysen wurden an den folgenden Tagen durchgeführt.

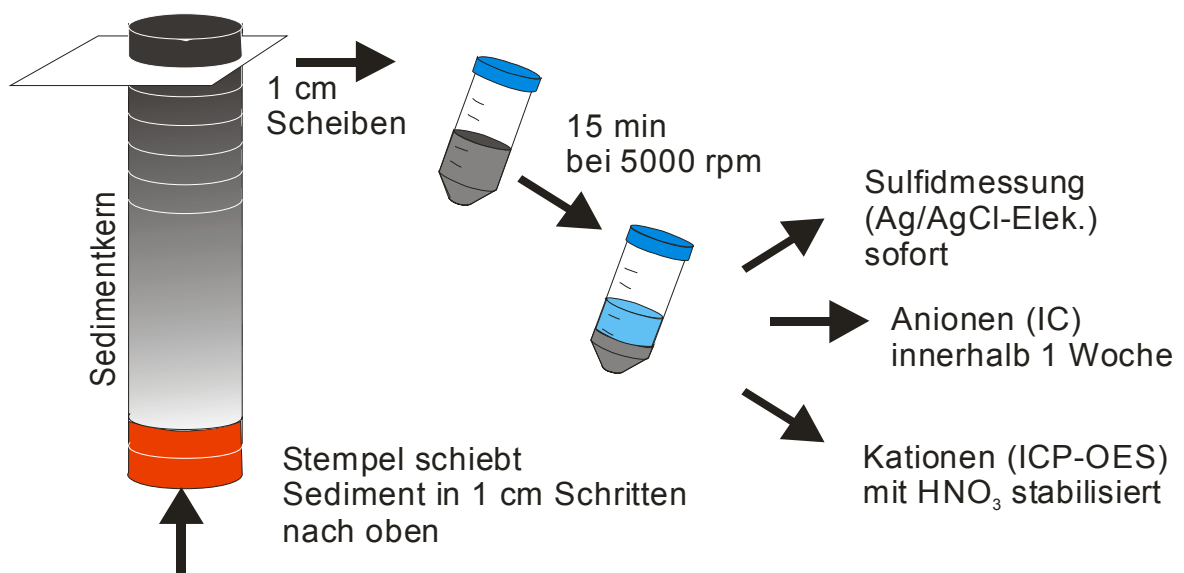


Abbildung 2.2: Die Sedimentkerne wurden in Stickstoffatmosphäre in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und in 50 ml Falcon Röhrchen gefüllt.

## Grundwasser

Die Grundwasserprobenahme erfolgt mit einer Grundfos<sup>®</sup> MP 1 Tauchpumpe. Analog zur Beprobung der Wassersäule wurden die Feldparameter Eh-, pH-Wert, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt in einer Durchflussmesszelle bestimmt. Nach einigen Minuten, wenn die Leitfähigkeit in der Messzelle einen konstanten Wert angenommen hatte, wurden Proben für die Kationen- und Anionenbestimmung genommen.

## 2.2 Wasseranalytik

### Gelöste Kationen und Anionen

Die Gesamtgehalte an Fe, Mn, K, Na, Mg, Ca und P der Poren-, Grund- und Seewasserproben wurden mit einer ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*) der Firma Varian<sup>®</sup> (Vista MPX) gemessen. Die Proben wurden bei der Probennahme filtriert und mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> angesäuert. Die Filtration erfolgte mit Einmalfiltern mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm der Firma Milipor<sup>®</sup>. Ein Teil der Proben wurden unfiltriert genommen und mit 5% konzentrierter HNO<sub>3</sub> versetzt, um den partikulären Anteil der Kationen in der Wassersäule zu bestimmen. Zur Kontrolle der Messqualität wurden verschiedene Referenzmaterialien gemessen.

Die Proben zur Bestimmung der Anionen wurden filtriert und mit einem Ionenchromatographen (IC) (Dionex<sup>®</sup> DX120) die Chlorid- und Sulfatgehalte gemessen. Die Ionen wurden auf einer analytischen Säule (AS-14-A) der Firma Dionex<sup>®</sup> getrennt und anschließend mit einem Leitfähigkeitsdetektor gemessen. Als Eluent wurde eine Karbonat/Bikarbonat-Lösung verwendet, wobei der Eluentfluss 1 ml/min betrug. Der anorganische Kohlenstoff der Poren-, Grund- und Seewasserproben wurde mit einem TOC-ANALYZER 5000 der Firma SHIMADZU bestimmt.

### Sulfid

Das gelöste Sulfid wurde mit einer ionenselektiven Ag500 Sulfidsonde der Firma WTW<sup>®</sup> im Labor gemessen, nachdem die Probe noch bei der Probennahme konserviert worden war. Zur Konservierung wurde eine Lösung aus 80 g/l Natriumhydroxid, 35 g/l Ascorbinsäure und 67 g/l EDTA zugegeben. Das Natriumhydroxid soll das H<sub>2</sub>S und das nicht vollständig dissoziierte HS<sup>-</sup> in S<sup>2-</sup> überführen und verhindern, dass es als H<sub>2</sub>S-Gas entweicht. Ascorbinsäure dient als Antioxidationsmittel und EDTA soll Metallionen, die mit S<sup>2-</sup> ausfallen könnten, maskieren. Diese Methode hatte sich bereits bei WILD (2002) bewährt.



## **Sauerstoff im Porenwasser**

Um den Sauerstoffgehalt im Porenwasser zu bestimmen wurden Sauerstoffoptoden benutzt. Das optische Messprinzip beruht darauf, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff mit einem speziellen Farbstoff reagiert, der an der Spitze einer Mikrosonde eingelagert ist. Eingestrahktes Licht, das vom Gerät selbst emittiert wird, bringt diesen Farbstoff zum Leuchten (Lumineszenz). Aus der absorbierten Lichtmenge bzw. der gemessenen Leuchtkraft lässt sich somit auf den Sauerstoffgehalt zurückrechnen. Die Messelektronik berechnet die entsprechende Sauerstoffkonzentration aus dem Laufzeitunterschied der emittierten Lichtwelle und der empfangenen Welle. KLIMANT et al. (1995) sowie HECHT & KÖLLING (2001) geben eine genaue Beschreibung des Messprinzips.

Zur Messung wurde der Mikrosensor mit einer Halterung an einem Tiefenmessschieber befestigt. Dieser Aufbau wurde mit Hilfe eines Laborhalters fest mit dem PVC-Rohr des Sedimentkerns verbunden. Nun konnte der Mikrosensor von oben in das Sediment eingeführt werden. Nach der Ansprechzeit von etwa einer Sekunde wurde der Mikrosensor 0,1 mm tiefer in das Sediment geschoben. Die Messung war zu Ende, wenn kein Sauerstoff mehr nachzuweisen war. Die Kalibrierung des Sensors erfolgte mit einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung und einem sauerstofffreien Argongasstrom, also zwischen 0 und 100 % Sauerstoffsättigung.

Tabelle 2.2: Bestimmungsgrenzen und mittlere Standardabweichung der Standardmethoden für Sediment, Poren- und Seewasser. Für die Messungen mit der ICP-OES, dem TOC-Analyser sowie dem IC wurden Nachweisgrenzen sowie die mittlere Standardabweichung aus Referenzmaterialien oder Seewasserproben ermittelt. Alle anderen Werte beziehen sich auf Herstellerangaben.

		<b>ICP-OES</b>						
Element	Na [µmol/l]	K [µmol/l]	Mg [µmol/l]	Ca [µmol/l]	Ba [µmol/l]	Mn [µmol/l]	Fe [µmol/l]	P [µmol/l]
BestGr.	1,01	1,22	0,83	4,65	0,0041	0,0034	0,05	0,86
Ref.Mat.	SLRS	SLRS	SLRS	SLRS	SLRS	SPS 1/10	SPS 1/10	SPS 1/10
Konz. µmol/l	80,6	16,6	70,2	143	0,1	6,09	8,99	28
mittl. Stabw.	1,03	0,21	0,58	1,87	0,00	0,09	0,23	0,35
mittl. Stabw. [%]	1,27	1,26	0,83	1,31	2,18	1,41	2,59	1,24
n	28	28	27	20	20	19	19	10
Referenzmaterial:								
SLRS-2: Riverine Water Reference Material for Trace Metals								
SPS-WW2: Spectrapure Standards, Elements in Waste Waters								
		<b>Ionenchromatographie</b>		<b>TOC-Analy.</b>	<b>Ag500</b>	<b>Optode</b>	<b>S/C-Analy.</b>	
Element	Cl <sup>-</sup> [µmol/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [µmol/l]	anorg. C [µmol/l]	H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> + S <sup>2-</sup> [µmol/l]	O <sub>2</sub> [%-Sättig.]	C und S [%]		
Ref Mat. Probe	Seewas.	Seewas.	Seewas.	Hrst.-Angb.	Hrst.-Angb.	Hrst.-Angb.		
BestGr.	3,9	4,8	5	10 µmol/l	0,20 [%]	0,005 %		
Konz. Ref.	2334	2427	2470					
Mittl. Stabw.	17	5,7	24					
mittl. Stabw. [%]	0,77	0,23	0,98	4 %	< 1%	< 1 %		
n	47	48	84					

## 2.3 Sedimentuntersuchungen

Zu Beginn der Sedimentuntersuchungen wurde die Feuchtraumdichte bestimmt. Hierzu wurde das „frische“ Sediment in 50 ml Falcon<sup>®</sup>-Röhrchen gefüllt und anhand der aufgedruckten ml-Skala das Volumen bestimmt. Mit der leicht zu bestimmenden Masse der Probe wurde die Feuchtraumdichte berechnet. Anschließend wurden die Proben getrocknet und erneut gewogen. Aus der Differenz der feuchten Probe und dem Trockengewicht wurde der Wassergehalt berechnet.

An einigen Proben wurde mit einem S/C-Analyser (SC-144DR der Firma Leco®) der Gesamtschwefel- und Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Der anorganische Kohlenstoff wurde mit der Karbonatbombe nach MÜLLER & GASTNER (1971) bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des calcitisch gebundenen Kohlenstoffs wurde der organische Kohlenstoffgehalt berechnet.

Für die qualitative Beschreibung der Zusammensetzung der Sedimentproben wurden Elektronenmikroskopuntersuchungen durchgeführt. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss® LEO 440) können kleinste Strukturen des Sediments im Mikrometerbereich aufgelöst werden. Für die Analysen mussten zunächst geeignete Präparate hergestellt werden. Dazu wurde eine Spatelspitze Sediment in Kunstharz eingegossen und die Oberfläche des 1,5 cm Durchmesser messenden Kunstharzzyllinders poliert.

Mit der elektronendispersiven Röntgenanalyse (EDX) des Rasterelektronenmikroskops wurde eine qualitative Elementanalyse einzelner Sedimentpartikel der Probe durchgeführt. So konnte z.B. zwischen einer calcitischen und einer silikatischen Organismenschale unterschieden werden. Beide Methoden ermöglichen lediglich eine qualitative Sedimentansprache. Die Eisen- und Mangankonzentrationen der Sedimentproben gehen auf Messungen von LAUKENMANN (2002) zurück.

### **Röntgendiffraktometrie**

Die Röntgendiffraktometrie wurde zur qualitativen Untersuchung des Mineralbestands des Willersinnweihersediments benutzt. Die Messungen erfolgten mit einem Siemens D500-Röntgendiffraktometer (CuK $\alpha$ -Strahlung, 40 kV, 30 mA, Graphit Monochromator). Das getrocknete Sediment wurde als Pulverpräparat geröntgt. Die Herstellung und Messung von Streupräparaten sowie die Auswertung der Spektren ist bei MOORE (1997) beschrieben.

### **Sedimentalter**

Das Alter junger Sedimente bis maximal 150 Jahre, kann über den  $^{210}\text{Pb}$ -Gehalt ermittelt werden. Die Datierung mittels  $^{210}\text{Pb}$  basiert auf dem atmosphärischen Eintrag des Isotops in das Sediment. Man spricht von "überschüssigem"  $^{210}\text{Pb}$ , wenn das Blei aus dem Zerfall von  $^{222}\text{Rn}$  stammt und über die Atmosphäre eingetragen wurde. Als Edelgas diffundiert  $^{222}\text{Rn}$  (Halbwertszeit 3,825 d) mit einem als konstant angenommenen Fluss aus dem Boden und zerfällt in der Atmosphäre über kurzlebige Tochternuklide zu  $^{210}\text{Pb}$  (Halbwertszeit 22,3 a). Durch den Zerfall von  $^{238}\text{U}$  im Boden wird permanent  $^{222}\text{Rn}$  gebildet.

Das  $^{210}\text{Pb}$  wurde gammaspektrometrisch über seine 46,5 keV-Gammalinie mit einem Gammaspektrometer bestimmt. Detaillierte Angaben zur Datierung von Seesedimenten mit der  $^{210}\text{Pb}$ -Methode finden sich bei GEHY & SCHLEICHER (1990). Die zerstörungsfreie Gammaspektroskopie ermöglicht parallel zur  $^{210}\text{Pb}$ -Aktivitätsmessung auch die Messung des Isotops  $^{137}\text{Cs}$ . Dieses Isotop kann als Zeitmarker für das Jahr der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl 1986 benutzt werden. Durch  $^{137}\text{Cs}$  ergibt sich die Möglichkeit, frei von Störungen durch Sedimentationsänderungen ein absolutes Alter für eine bestimmte Sedimenttiefe anzugeben.

### 2.4 Schwefel- und Sauerstoffisotope

Am Geologisch-Paläontologische Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster wurden die Messungen zur Schwefel- und Sauerstoffisotopie durch. Bevor die Isotopenverhältnisse am Massenspektrometer gemessen werden konnten, mussten Bariumsulfat- bzw. Silbersulfidpräzipitate hergestellt werden. In beiden Fällen sollte möglichst eine quantitative Fällung erreicht werden, um eine chemische Fraktionierung auszuschließen.

Um eine ausreichende Menge Bariumsulfat für die Untersuchung zur Verfügung zu haben, wurde ein Liter Seewasser zur Fällung benutzt. Die Wasserprobe wurde mit Salzsäure angesäuert und erwärmt (max. 60°C). Die Zugabe des Fällungsreagenz erfolgt unter Rühren. Es bildete sich ein milchiger Niederschlag, der nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur abfiltriert wurde. Zum Filtrieren wurden eine Vakuumpumpe und Filter mit 0,45 µm Porenweite benutzt. Der Rückstand auf den Filtern wurde bei ca. 40°C langsam getrocknet und das Präzipitat in Münster am Massenspektrometer gemessen.

Prinzipiell bestünde die Möglichkeit Sulfid durch die Zugabe von Cd-Acetat direkt aus der Wasserprobe zu fällen. Da bei dieser Methode allerdings die Mitfällung von Fremdionen nicht ausgeschlossen ist, wurde die im folgendem beschriebene Methode verwendet. Diese Methode wurde von SCHULTE (1998) zur Bestimmung von Schwefelisotopenverhältnissen an Grundwasserproben benutzt und in dieser Arbeit abgewandelt nachgebaut, dabei wird das Sulfid als  $\text{H}_2\text{S}$  gestrippt und mit Silbernitrat gefällt.

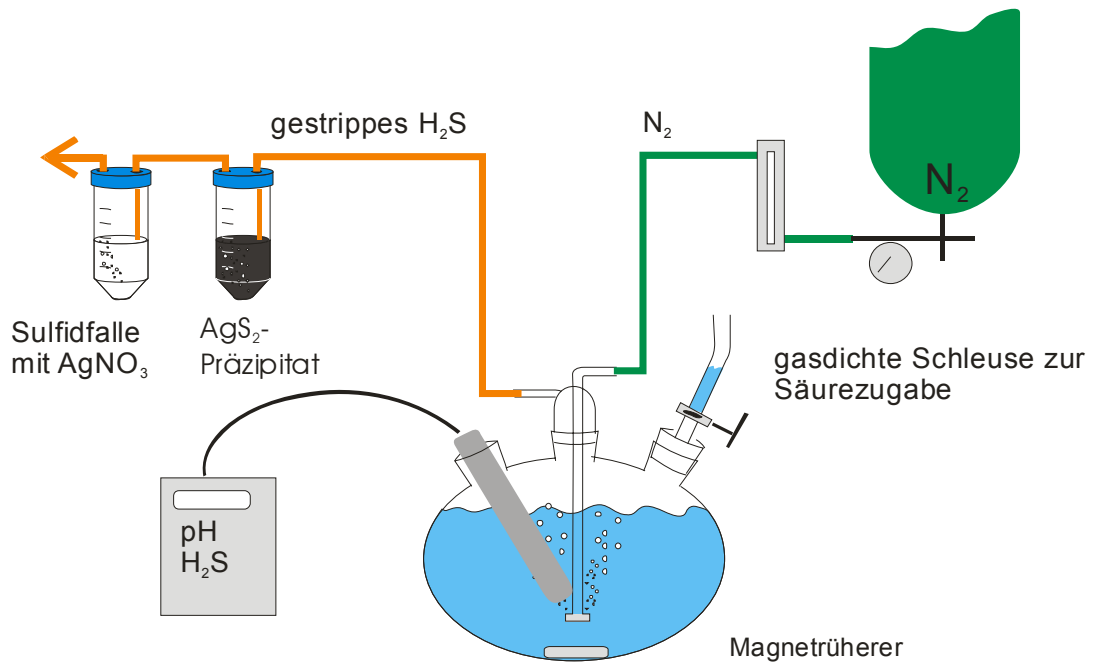


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der H<sub>2</sub>S-Strippanlage. Der Stickstoffgasstrom wurde in den Reaktor eingeleitet (grüne Linie) und verlässt diesen zusammen mit dem H<sub>2</sub>S-Gas, das vor dem Ausgang als Silbersulfid gefällt wird. Um das Entweichen von giftigem H<sub>2</sub>S-Gas zu vermeiden wurde eine zweite Silbernitratlösung an den Ausgang der Apparatur angeschlossen.

Die sulfidhaltigen Wasserproben wurden mit Stickstoff gestrippt, wobei durch Zugabe von Essigsäure über eine gasdichte Schleuse der pH-Wert auf etwa 4 eingestellt wurde. Das gelöste Sulfid bildet im sauren Milieu H<sub>2</sub>S-Gas, das mit dem Stickstoffgasstrom über ein Fällungsreagenz geleitet wurde. In dieser mit Acetat gepufferten Lösung reagiert das H<sub>2</sub>S zu Silbersulfid. Während der Fällung wurde der pH-Wert kontrolliert. Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau der H<sub>2</sub>S-Strippanlage (vgl. Abbildung 2.3).

Um die Qualität dieser Fällungsmethode zu prüfen wurde ein Wiederfindungsexperiment mit Proben gleicher Konzentration durchgeführt. Dazu wurde Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) in destilliertem Wasser gelöst und wie oben beschrieben ausgefällt. Die Präzipitate wurden gewogen und deren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Bei Probe Nr.-16 wurde das Sulfid direkt aus der Lösung gefällt ohne die Probe zu strippen. Die Wiederfindungsraten wurden relativ zu Probe Nr.-16 berechnet.

Die Wiederfindungsraten der übrigen Proben liegen mit einer Ausnahme zwischen 0,7 und 0,8. Die Verluste von 20 bis 30% sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass Gas bei der Zugabe von Säure entwichen ist oder das Sulfid vom Luftsauerstoff oxidiert wurde. Um den Gasverlust gering zu halten, wurde eine gasdichte Schleuse eingebaut. Der Gasverlust wirkt sich zwar auf die Wiederfindungsraten aus, allerdings bleiben die S-Isotopenverhältnisse unbeeinflusst davon (vgl. Tabelle 2.3). Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für die gestrippten Proben und der Probe Nr.-16 stimmen innerhalb der Standardabweichung gut überein.

Tabelle 2.3: Wiederfindungsraten von 8 Silbersulfidpräzipitaten und deren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Die Wiederfindung ist deutlich unter 100%, es scheint aber keinen Einfluss auf die S-Isotopenverhältnisse zu haben. Bei Probe Nr. 16 wurde das Sulfid direkt aus der Stammlösung ausgefällt.

Pr.-Nr.	Ag <sub>2</sub> S Präzipitat [g]	Wiederfindung	Fällungsmethode	$\delta^{34}\text{S}$ -Wert [%] und Fehler 2 $\sigma$	Standardab- weichung
Nr. 8	0,239	0,70	gestrippt	nicht gemessen	
Nr. 10	0,26	0,76	gestrippt	nicht gemessen	
Nr. 11	0,263	0,77	gestrippt	7,55 $\pm$ 0,28 7,67 $\pm$ 0,28	0,34 0,34
Nr. 12	0,249	0,73	gestrippt	7,70 $\pm$ 0,28 8,28 $\pm$ 0,28	0,34 0,34
Nr. 13	0,252	0,74	gestrippt	7,91 $\pm$ 0,28 8,39 $\pm$ 0,28	0,34 0,34
Nr. 14	0,249	0,73	gestrippt	nicht gemessen	
Nr. 15	0,0777	0,23	gestrippt	nicht gemessen	
<b>Nr. 16</b>	0,3407	1,00	direkte Fällung	7,76 $\pm$ 0,36 8,12 $\pm$ 0,36	0,25 0,25

Die Präzipitate wurden im Vakuum mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1100°C zu SO<sub>2</sub> oxidiert und am Massenspektrometer gemessen (SCHULTE, 1998 und HOEFS, 1997). Die Aufbereitung der Bariumsulfatpräzipitate zur Bestimmung der Sauerstoffisotope erfolgte analog der Beschreibung von SCHULTE (1998). Die Messungen wurden mit einem Finnigan® MAT DeltaPlus durchgeführt.

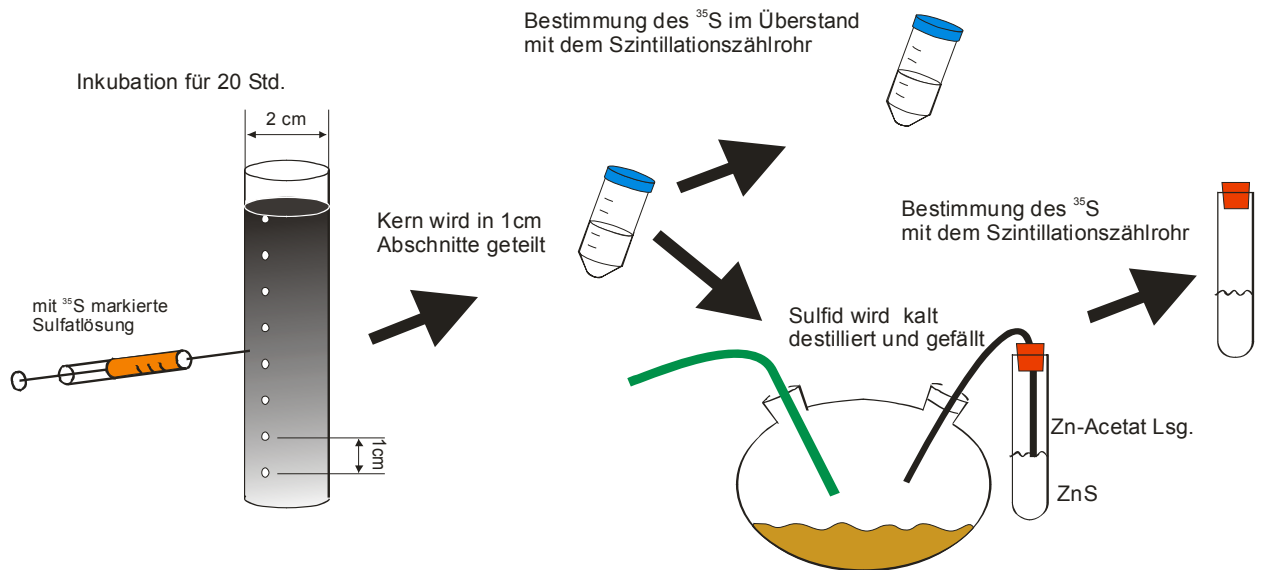


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Sulfatreduktionsexperiments. Der mit radioaktivem Schwefel markierte *Tracer* wurde durch kleine mit Silikon verschlossene Bohrungen in den Sedimentkern injiziert und für 20 Std. inkubiert. Anschließend wurde die Probe geteilt und die  $^{35}\text{S}$ -Aktivität des in der Probe verblieben Schwefels und die des Hydrogensulfids gemessen.

## 2.5 Sulfatreduktionsexperiment (SRE)

Mit dem SRE werden *in situ* Umsatzraten der mikrobiellen Sulfatreduktion im Sediment bestimmt. Da eine längere Lagerung der Proben das Messergebnis verfälschen würde, wurde das Probenmaterial unmittelbar nach der Probennahme gekühlt nach Bremen ans Max Planck Institut für marine Mikrobiologie transportiert, wo das Experiment durchgeführt wurde. Zunächst wurden aus dem Sedimentkernen, je zwei Proben mit PVC-Rohren entnommen. Die PVC-Rohre mit 1 bzw. 2 cm Durchmesser hatten im Abstand von 1 cm mit Silikon verschlossene 1 mm große Bohrungen. Der kleinere Kern wurde für die Bestimmung der Sulfatkonzentration benötigt, der größere für das eigentliche Sulfatreduktionsexperiment. Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau des Sulfatreduktionsexperiments.

Die Bestimmung der Sulfatkonzentration, die zur Ermittlung der Sulfatreduktionsraten nötig ist, wurde bereits in Kapitel 2.1 beschrieben. Für das Sulfatreduktionsexperiment wurde eine mit radioaktivem  $^{35}\text{S}$  markierte Sulfatlösung durch die vorbereiteten Bohrungen in den Kern injiziert und für 20 Std. bei *in situ* Temperatur inkubiert (siehe Abbildung 2.4). Das Experiment wurde durch die Injektion von  $\text{ZnCl}_2$  beendet. Nach Ende der Inkubation wurde das  $\text{H}_2\text{S}$  nach KALLMEYER (2003) kalt destilliert und die Aktivität des ausgefallenen Sulfids bestimmt. Durch die  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung, die zum Stoppen des Experiments injiziert wird, bildet sich Zinksulfid. Dies erleichtert die Bestimmung des im Sulfat verbliebenen  $^{35}\text{S}$ . Man muss die Probe zentrifugieren und die Aktivität des Sulfats im Überstand mit dem Szintillationszählrohr bestimmen (KALLMEYER, 2003).

Die Sulfatreduktionsraten wurden nach der Formel von INGVORSEN (1995) berechnet:

$$SRR = \frac{a}{(A + a) \cdot t} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot \phi \cdot 1,06 \quad [\text{mol}/(\text{ml} \cdot \text{d})] \quad (2.1)$$

Die Aktivitäten werden in cpm (*counts per minute*) gemessen. Wobei  $a$  die Aktivität des reduzierten  $^{35}\text{S}$ -Schwefels ist und  $A$  die des am Sulfat verbliebenen markierten Schwefels. Die Inkubationsdauer  $t$  wird in Tagen angegeben. Außerdem gehen in die Berechnung die Porosität  $\Phi$  des Sediments sowie die Sulfatkonzentration in mol/l ein.

## 2.6 Bestimmungsgrenzen und Fehler

Für die Messungen mit dem Ionenchromatographen und der ICP-OES wurden Bestimmungsgrenzen nach HUBER (2001) ermittelt. Für die vorliegende Arbeit ist die Angabe insofern wichtig, als Ionen untersucht wurden, die bei Prozessen in der Wassersäule oder im Sediment aufgezehrt werden und dabei die Bestimmungsgrenzen unterschreiten können. Für die Messmethoden wurden relative Standardabweichungen aus den Messungen der Referenzmaterialien berechnet, diese sind zusammen mit den Bestimmungsgrenzen in Tabelle 2.2 aufgelistet. Die Referenzmaterialien wurden so gewählt, dass sie den Konzentrationsbereich der untersuchten Proben widerspiegeln. Dienten Einzelmessungen zur Berechnung z.B. von Akkumulationsraten, wurde aus der Standardabweichung der Fehler  $\sigma$  nach folgender Formel berechnet.

$$\sigma = \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad (2.2)$$

Wobei  $SD$  die Standardabweichung ist und  $n$  die Anzahl der Messungen. Mit der Gauß'sche Fehleraddition wird der Gesamtfehler  $\Delta X_{ges.}$  berechnet. Dabei werden die partiellen Ableitungen der Teilfehler (Term zwischen den Betragsstrichen in Gleichung 2.3) zu einem  $\Delta X_{ges.}$  addiert:

$$\Delta X_{ges.} = \left| \frac{\partial f}{\partial U} \cdot \Delta U \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial V} \cdot \Delta V \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial W} \cdot \Delta W \right| \quad (2.3)$$

Die Einzelfehler (in der Formel mit  $\Delta U$ - $W$  bezeichnet) werden mit der partiellen Ableitung nach der Messgröße multipliziert.



Diese Fehlerberechnungen geben keine Auskunft über systematische Fehler. Die eingesetzte Technik scheint aber die Bedingungen im See gut abzubilden, da die Messungen unter Berücksichtigung der natürlichen und jahreszeitlichen Schwankungen gut reproduzierbar waren. Da es sich hierbei nicht um Spurenanalytik handelt, ist die Aussagekraft der Messungen für die in dieser Arbeit diskutierten Fragen absolut ausreichend. Dies gilt vor allem auch vor dem Hintergrund, dass für die diskutierten Prozesse meist die relativen Konzentrationsänderungen entscheidend sind. Bei den absoluten Werten, z.B. innerhalb der Bilanzen, wurde versucht, mit abgeschätzten Fehlern dieser Unsicherheit Rechnung zu tragen.

Für die Porenwasserprofile kann ebenfalls eine befriedigende Reproduzierbarkeit angenommen werden, da die Ergebnisse aus den Porenwassermessungen von WILD (2002) nur gering von den Ergebnissen dieser Arbeit abweichen. Es muss angemerkt werden, dass mit unterschiedlichen Techniken gearbeitet wurde.

## 2.7 Berechnungen

### Porosität und Dichte

Die Porosität kann aus der Feuchtraumdichte  $\rho_{feucht}$  [g/cm<sup>3</sup>], der Dichte des abgelagerten Materials  $\rho_{part}$  [g/cm<sup>3</sup>] und der Dichte des Wassers  $\rho_{wa}$  [g/cm<sup>3</sup>] nach folgender Formel berechnet werden.

$$\rho_{feucht} = \rho_{was} \cdot \phi + \rho_{part} (1 - \phi) \quad [\text{g/cm}^3] \quad (2.4)$$

Da keine Technik zur Bestimmung der Dichte der abgelagerten Partikel zur Verfügung stand, wurden die Werte entsprechend der mineralogischen Zusammensetzung des Sediments abgeschätzt. Für das trockene autochthone Sediment wurde eine Trockendichte der Partikel von 2,4 g/cm<sup>3</sup> angenommen, wobei sie mit zunehmender Tiefe auf Werte von 2,6 g/cm<sup>3</sup> ansteigt. Diese Werte ergeben sich aus der mineralischen Zusammensetzung des Sediments (Kapitel 2.3). Für das sandige Material des anstehenden Grundwasserleiters wurde ein spezifisches Gewicht von 2,8 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt.

## Massenakkumulations- und Sedimentationsraten

Die durchschnittliche jährliche Massenakkumulationsrate (MAR) berechnet sich aus der angepassten Porositätsfunktion  $\Phi_{(x)}$  des Sediments, dem Sedimentalter  $T_{ges}$  [a], der Dichte der abgelagerten Partikel  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] sowie der Sedimenttiefe  $x$ .

$$MAR = \frac{\sum_{x=1}^X (1 - \phi_{(x)}) \cdot \rho \cdot \Delta x}{T_{ges}} \quad [\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})] \quad (2.5)$$

Die tiefenabhängige Sedimentationsrate  $\omega$  [cm/a] erhält man nach der Funktion:

$$\omega(x) = \frac{MAR}{(1 - \phi_{(x)}) \cdot \rho} \quad [\text{cm}/\text{a}] \quad (2.6)$$

Die Summe der Kehrwerte der rechnerischen Sedimentationsraten der Tiefe  $x$  [cm] ergibt das Sedimentalter der Tiefe  $x$ :

$$a(x) = \sum_{x=1}^X \frac{1}{\omega_{(x)}} \quad [\text{a}] \quad (2.7)$$

## Stoffflüsse

Der molekulare, diffusive Stofftransport gelöster Spuren- und Nährstoffe an der Sediment/Wassergrenze wurde nach dem modifizierten 1. Fick'schen Gesetz berechnet (BERNER, 1980). In die Berechnung gehen, die Porosität  $\Phi$ , der Konzentrationsgradient und der ionenspezifischen Diffusionskoeffizient  $D_s$  [cm<sup>2</sup>/s] ein:

$$F = -\phi \cdot D_s \frac{dC}{dX} \quad [\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})] \quad (2.8)$$

$D_s$  ergibt sich aus dem temperaturkorrigierten Diffusionskoeffizienten  $D_0$ , die von BOUDREAU (1997) übernommen wurden (siehe Anhang I) und der Porosität:

$$D_s = D_0 \cdot \phi^2 \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (2.9)$$

Die Berechnungen erfolgten nach dieser angenäherten Formel. Sie ist eine Vereinfachung der nachfolgenden Formeln, in die die Tortuosität eingeht:

$$D_s = \frac{D_0}{\theta^2} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (2.10)$$

Wobei die Tortuosität in folgender Beziehung zur Porosität steht:

$$\theta^2 = 1 - \ln(\phi^2) \quad (2.11)$$

Der diffusive Stofftransport innerhalb der Wassersäule wurde nach dem Fick'schen Gesetz berechnet (Gleichung 2.8), wobei hier die Porosität nicht in die Berechnung eingeht und der Diffusionskoeffizient mit  $D_w$  [cm<sup>2</sup>/S] bezeichnet wird.

## **PHREEQC Berechnungen**

Thermodynamische Berechnungen wurden mit dem Programm PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) auf der Basis der WATEQ4F-Datenbank durchgeführt. Dieses Modell dient der Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte für ein System bekannter Wasserinhaltsstoffe. Das Programm sieht unter anderem folgende Reaktionen vor: Hydrolyse, Dissoziation, Oxidation und Reduktion, Komplexbildung und –zerfall, Lösung und Fällung von Mineralen, Adsorption und Desorption sowie Ionenaustausch. PHREEQC ermöglichte es in dieser Arbeit Vorhersagen darüber zu treffen, ob es unter den gegebenen Bedingungen und den bekannten Wasserinhaltsstoffen zur Bildung von bestimmten Mineralen kommt. Zur Berechnung wurde die jeweilige Wasserzusammensetzung des zu modellierenden Zeitpunkts verwendet.

### **3 Ergebnisse & Interpretation**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Teilbereiche der Arbeit vorgestellt und unter allgemeinen Gesichtspunkten interpretiert. Die Ergebnisse werden zunächst beschreibend dargestellt. Die weitergehende Interpretation erfolgt nachgeordnet im Diskussionskapitel. Dort werden sie im Hinblick auf die eingangs formulierten Fragestellungen diskutiert und in einen größeren wissenschaftlichen Rahmen gestellt.

#### **3.1 Sedimentgeschichte des Willersinnweiher**

Das Sediment des Willersinnweiher wird sowohl von den biologischen und geochemischen Prozessen des Seewassers als auch den geochemischen Bedingungen im Sediment geprägt. Das Sediment im Bereich des saisonal anoxischen Hypolimnions unterscheidet sich bereits äußerlich deutlich von dem Sediment aus den flachen Bereichen des Sees. Dort ist die Sedimentfarbe grau zum Teil auch rötlich bis bräunlich. Im tieferen Becken, also dem Bereich der im Sommer anoxisch ist, findet man ausschließlich schwarz gefärbtes Sediment, das stark nach  $H_2S$  riecht. Auch geochemisch unterscheidet sich die Sedimentzusammensetzung des tieferen Beckens deutlich von den flacheren Zonen des Sees. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Sedimentuntersuchungen für das tiefere Becken durchgeführt.

#### **Sedimentzusammensetzung**

Die Untersuchung einiger Sedimentproben mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem EDX-Detektor ergab folgendes erstes Bild: Das Seesediment setzt sich in den oberen autochthonen 15 cm im Wesentlichen aus silikatischen und calcitischen Organismenschalen, silikatischen Staubpartikeln und umgelagerten, im Seewasser oder im Sediment gebildeten Calcitkristallen zusammen. Vor allem die Silikatschalen treten in den obersten sechs Sedimentzentimetern deutlich hervor. Untergeordnet sind Kalkschalen und Silikatpartikel zu erkennen (vgl. Abbildung 3.1). Quantitative Aussagen über die Konzentrationen einzelner Stoffe sind mit dem Rasterelektronenmikroskop oder der EDX-Elementanalyse nicht möglich.

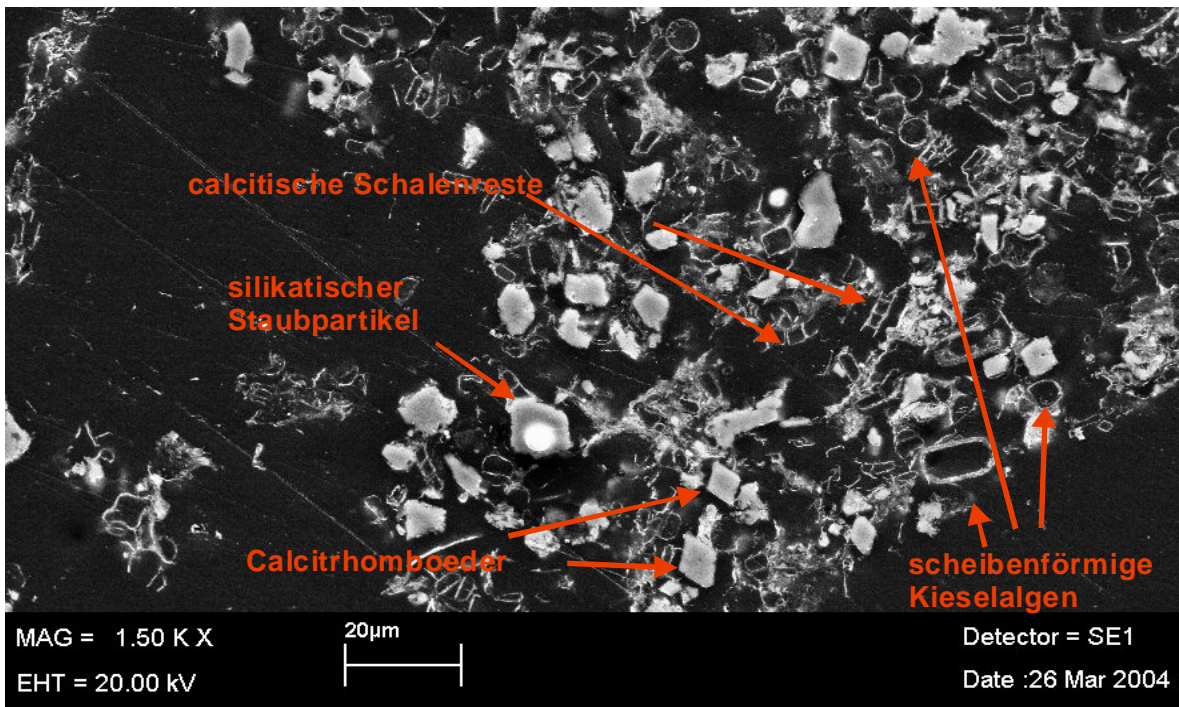


Abbildung 3.1: Die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt ein Streupräparat aus einer Sedimenttiefe von 5-6 cm. Es sind Calcitrhomboeder, Kieselalgen, calcitische Skelettreste sowie vereinzelt auch silikatische Staubpartikel zu erkennen.

Die Zusammensetzung, die sich aus der Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop ergab, wird durch die röntgendiffraktometrischen Analysen gestützt. Die einzelnen Spektren der Sedimentproben wurden übereinander gelegt, so dass man die Veränderung der mineralogischen Sedimentzusammensetzung erkennen kann (Abbildung 3.2). So ist zum Beispiel deutlich der Übergang von den authochthonen Seesedimenten zu dem anstehenden Sand erkennbar. Ab einer Tiefe von ca. 14 cm treten in der mineralischen Zusammensetzung Quarz und Biotit deutlich hervor. Ferner ist ein mit zunehmender Sedimenttiefe steigender Calcitgehalt in den obersten 14 cm festzustellen.

Karbonatmessungen, die mit einer sog. Karbonatbombe nach MÜLLER & GASTNER (1971) durchgeführt wurden, bestätigen diesen Trend. Man erkennt einen deutlichen Anstieg des  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes von etwa 30 % an der Sedimentoberfläche auf bis zu 60 % in einer Tiefe von 14 cm (Abbildung 3.3). Da auch der Gesamtkohlenstoff ermittelt wurde, ergibt sich aus der Differenz der Anteil organischen Kohlenstoffs. Der ist mit zunächst 10 % an der Sedimentoberfläche relativ hoch. Die Gehalte nehmen mit der Tiefe kontinuierlich auf Werte unter 5 % ab. Der Schwefelgehalt beträgt über die gesamte Sedimenttiefe ca. 2 % bzw. 500  $\mu\text{mol/g}$  (Abbildung 3.3).

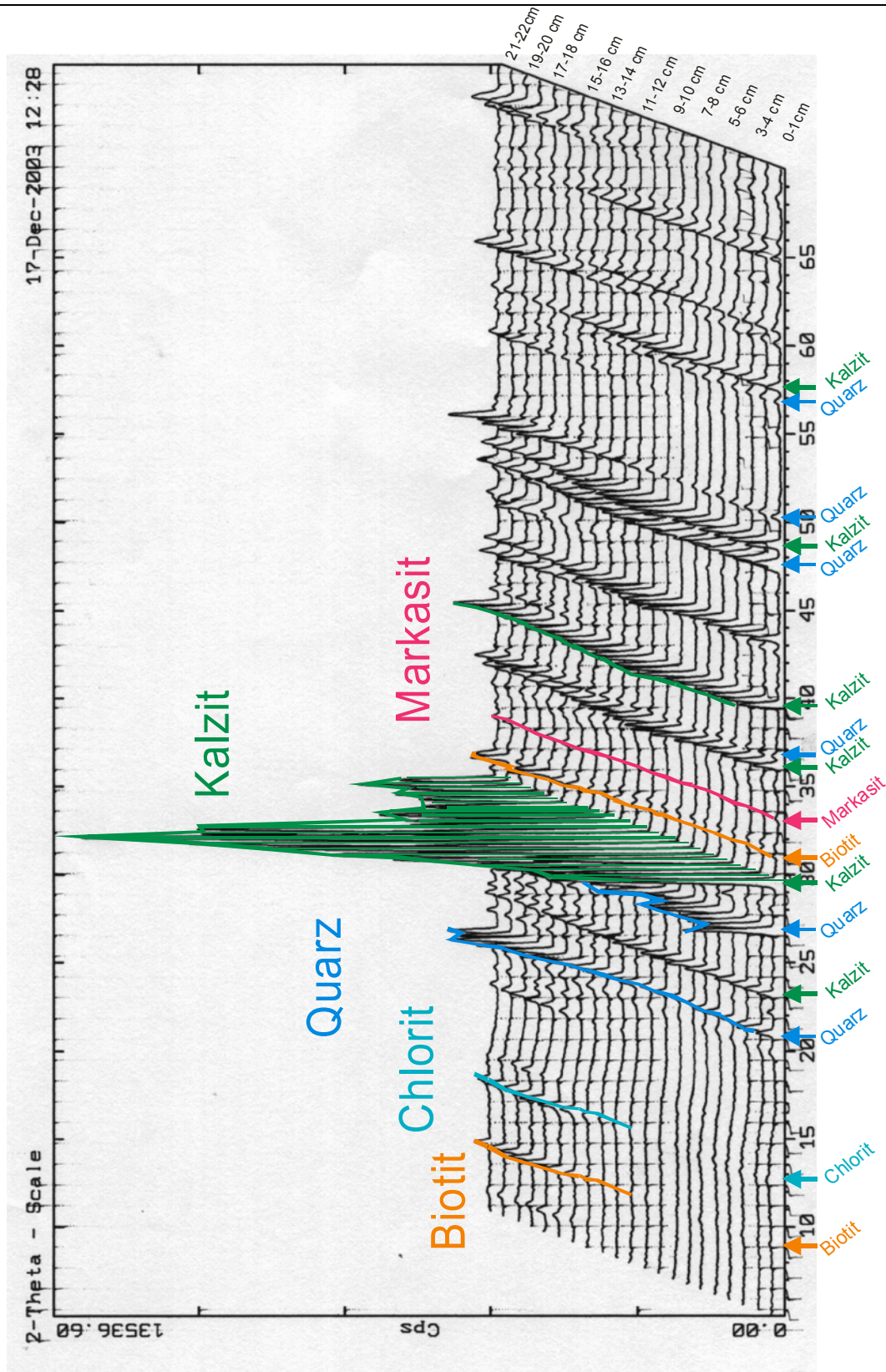


Abbildung 3.2: Röntgendiffraktometriespektren von 20 Sedimentproben. Die Spektren wurden wie folgt übereinander gelegt: Das Spektrum der obersten Sedimentprobe (0-1 cm) liegt vorne und die tiefste (19-20 cm) hinten. Die einzelnen Minerale sind durch farbige Linien markiert. Abgesehen von Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) waren mit dieser Technik keine weiteren Sulfidminerale nachzuweisen.



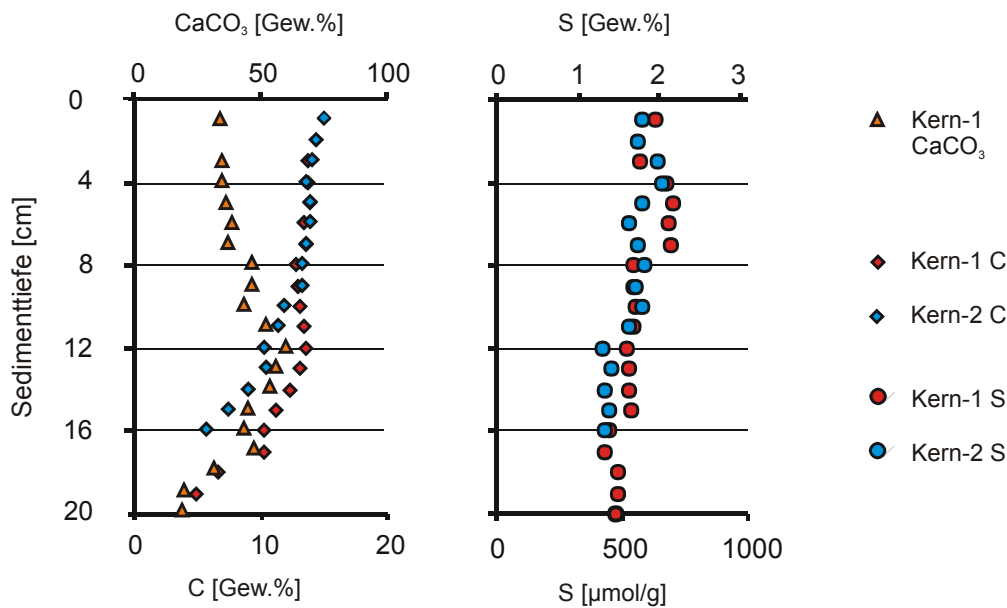


Abbildung 3.3: Die Sedimente des Willersinnweihers bestehen zu einem großen Anteil aus Calciumkarbonat. Der Gehalt nimmt mit der Sedimenttiefe zu, wobei der Gesamtkohlenstoffgehalt abnimmt. Der Schwefelgehalt ist über die gesamte Tiefe etwa 2 %.

Im Hinblick auf die Fragestellungen dieser Arbeit sind vor allem die Gehalte an Eisen und Mangan im Sediment interessant. Durch die Arbeit von LAUKENMANN (2002) standen bereits Ergebnisse zu Eisen- und Mangankonzentration von Sedimentproben zur Verfügung. Sowohl die Eisen- als auch die Manganverteilung im Sediment ist relativ homogen (Abbildung 3.4). Es sind keine tiefenabhängigen Ab- oder Anreicherungen zu erkennen. Die Eisengehalte liegen zum Teil um den Faktor 10 höher als die Mangangehalte. Diese zeigen einen leichten Anstieg an der Sedimentoberfläche.

Zwei der vier Sedimentkerne wurden im Winter genommen. In dieser Zeit kommt es zu einer Anreicherung von Mangan an der Sedimentoberfläche und so zu den höheren Konzentrationen in 1 cm Tiefe. Dies ist eine Folge der Oxidation des im Wasser gelösten Mangans im Winter. Die Mangankonzentration an der Sediment-Wassergrenze betragen im Winter für den ersten Sedimentzentimeter 69 bzw. 62 µmol/g. Die Sommerwerte des ersten Zentimeters liegen bei etwa 40 µmol/g und unterscheiden sich nicht von darunter liegenden Werten.

Die Werte wurden in  $\mu\text{mol/g}$  angegeben, um vor allem die Eisengehalte mit den Schwefelgehalten vergleichen zu können. Stöchiometrisch würde ein Verhältnis von etwa  $300 \mu\text{mol/g}$  Eisen gegenüber  $600 \mu\text{mol/g}$  Schwefel auf die Bildung von  $\text{FeS}_2$  also Pyrit hindeuten. Pyrit ist das einzige stabile Eisensulfid und entsteht aus frisch gefälltem Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) unter Bildung des instabilen Zwischenprodukts Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). Ein gewisser Anteil des Schwefels ist sicherlich auch organisch gebunden, sein Anteil am Gesamtschwefel ist aber wahrscheinlich geringer als 10 %. Da die Bildung von sulfidischem Eisen in einem stark mit gelöstem Sulfid übersättigten System stattfindet, ist es auch denkbar, dass bereits ein großer Anteil des gebildeten sulfidischen Eisens im See- oder Porenwasser als Pyrit ausfällt. Dies würde gut mit dem Eisen-Schwefelverhältnis im Sediment übereinstimmen.

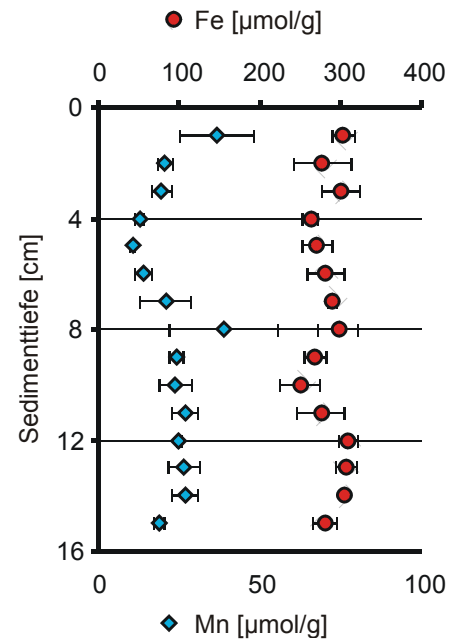


Abbildung 3.4: Die Mittelwerte der Eisen- und Mangangehalte von vier Sedimentkernen. Die Daten stammen von LAUKENMANN (2002).

### Sedimentporosität

Im zentralen Becken können die oberen 15 cm des Sedimentkörpers als autochthon angesprochen werden. Dem schließt sich ein etwa 5 cm mächtiger Übergangsbereich an, bis schließlich der Sand des Grundwasserleiters die Sedimentzusammensetzung dominiert. Die Porositätsprofile zeigen den Übergang zwischen den beiden oberen Horizonten (vgl. Abbildung 3.5). Die Dreiteilung ergibt sich aus der Entstehung des Sees (vgl. Kapitel 0). Als der See Ende der 1970er Jahre ausgebaggert wurde, wurden große Mengen autochthonen Sedimentmaterials und anstehende Sande aufgeschlemmt. Dieses Gemisch aus Sand und umgelagerten frischen Seesedimenten bildet nun eine über 5 cm mächtige Übergangsschicht auf dem Sand des Grundwasserleiters.



Das Sediment weist keine Spuren von Bioturbation auf, d.h. es sind keine makroskopischen Grabgänge im Sediment zu erkennen. Da das Verteilungsmaximum der  $^{137}\text{Cs}$ -Messungen relativ diskret und nach unten scharf begrenzt ist, scheint auch keine kleinskalige Bioturbation stattzufinden. Grabende Organismen würden eine Durchmischung des Sediments hervorrufen und damit das Verteilungsmaximum des  $^{137}\text{Cs}$  verbreitern (vgl. nachfolgende Abbildung 3.6).

An das Porositätsprofil der oberen 11 cm Sedimentauflage wurde eine exponentielle Funktion angepasst (vgl. Abbildung 3.5). Die Porosität geht in die Stoffflussberechnung (nach Formel 2.8) und die Berechnung der Massenakkumulationsrate ein. Die Funktion ist nur für den Bereich des autochthonen Sediments definiert, unterhalb müsste man wegen des hohen Sandanteils eine andere Funktion anpassen (siehe Abbildung 3.5). Da sich die Stoffflussberechnungen nur auf den Grenzbereich zwischen Sediment und Seewasser beziehen, wurde der Bereich unter 12 cm Sedimenttiefe nicht berücksichtigt.

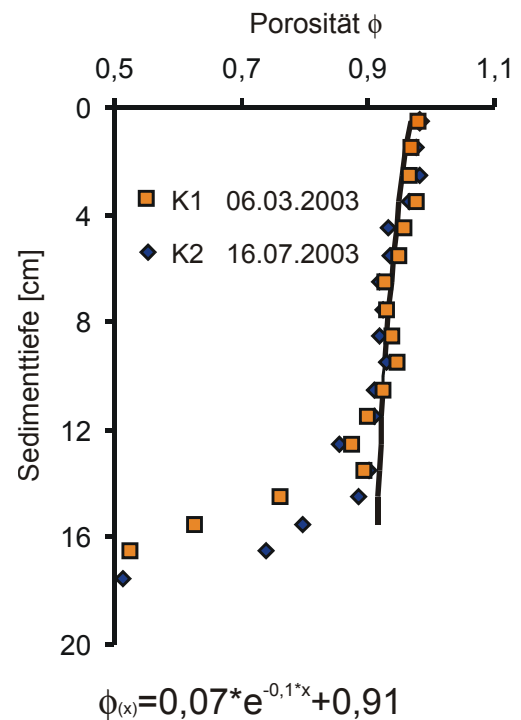


Abbildung 3.5: Porositätsprofil der Sedimente des Hauptbeckens. Zur Berechnung der Porosität standen zwei Sedimentkerne zur Verfügung. In einer Tiefe von unter 20 cm besteht das Sediment aus hellgrauem Sand.

## Sedimentalter

Mit Hilfe der Gammaskopie wurde an zwei Sedimentkernen  $^{137}\text{Cs}$ -Profile gemessen. Dabei wurde eine Anreicherung von  $^{137}\text{Cs}$  in einer Sedimenttiefe von 11 cm gefunden (vgl. Abbildung 3.6). Sie ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Reaktorkatastrophe von Tschernobyl 1986 zurückzuführen. Eine andere Quelle ist unwahrscheinlich, da der Baggersee in seiner heutigen Form erst seit 1978 existiert und seither keine oberirdischen Atomtests mehr durchgeführt wurden, die ebenfalls als Quelle in Frage kämen.

Bei dem Reaktorunfall im April 1986 wurden große Mengen des radioaktiven Isotops  $^{137}\text{Cs}$  als Staub in die Atmosphäre freigesetzt. Dieser Staub verteilte sich in kurzer Zeit in Nord- und Mitteleuropa. Mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Jahren ist dieses Isotop eine sehr gute Zeitmarke für die Datierung junger Seesedimente. Die Anreicherung im Willersinnweiher ist vor allem nach unten deutlich gegen das ältere Sediment abgegrenzt (vgl. Abbildung 3.6). Für das Sediment dieser Tiefe kann ein Alter von  $17 \pm 0,5$  Jahren angenommen werden. Der Fehler ergibt sich aus der Ungenauigkeit der Sedimenttiefenangaben.

Das  $^{137}\text{Cs}$  wird in der Wassersäule an Partikeloberflächen gebunden und akkumuliert mit der Zeit im Sediment. Eine gewisse Verweilzeit über mehrere Jahre im See ist anzunehmen, dies erkennt man auch anhand der beiden vorliegenden  $^{137}\text{Cs}$ -Profile des Willersinnweihersediments. Nach 1986 führten WIELAND et al. (1993) umfassende Untersuchungen zum Verhalten von  $^{137}\text{Cs}$  im Seewasser und den Transport ins Sediment durch. Letztlich ist für die Datierung das erste Auftreten des *Tracers* ausschlaggebend.

## Massenakkumulation und Sedimentationsmodell

Die Berechnung der Massenakkumulationsraten (MAR) erfolgte nach der im Kapitel 2.7 vorgestellten Formel 2.5. In die Berechnung gingen die Funktion der Sedimentporosität  $\Phi_{(x)}$ , (vgl. Abbildung 3.5), die Dichte der Partikel mit  $2,4$  bis  $2,6 \text{ g/cm}^3 \pm 0,1$  und das Sedimentalter mit  $17$  Jahren  $\pm 0,5$  ein. Die Berechnung erfolgt nur für die ersten 11 cm, da hier ein zuverlässiges Sedimentalter angenommen werden kann. Für das Sediment des Willersinnweihers wurde so eine durchschnittliche MAR von  $0,08 \pm 0,01 \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{a)}$  berechnet. Daraus ergibt sich nach Formel 2.6 eine durchschnittliche Sedimentationsrate von  $0,67 \pm 0,1 \text{ cm/a}$  der oberen 11 cm. Im ersten Sedimentzentimeter ist die Rate höher, dort akkumulieren  $1,4 \pm 0,3 \text{ cm/a}$ .

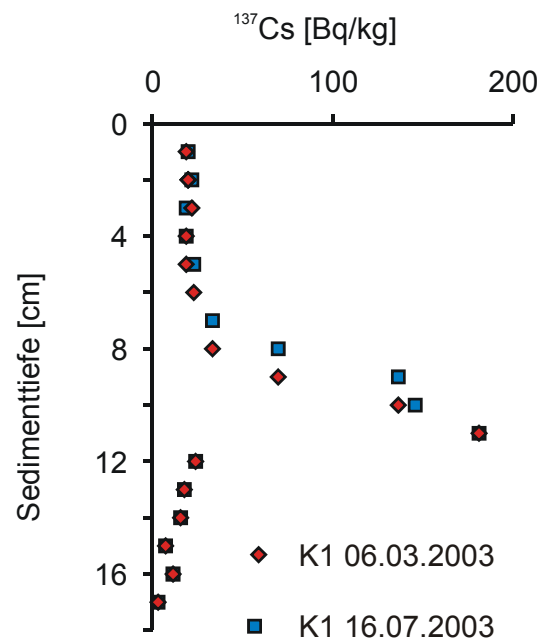


Abbildung 3.6: Das radioaktive Isotop  $^{137}\text{Cs}$  ist eine gute Zeitmarke für das Jahr 1986.

### 3.2 Geschichteter Wasserkörper

In Abbildung 3.7 ist anhand einer Auswahl verschiedener Konzentrationsprofile ein Jahresgang der ausgewählten Feldparameter und Wasserinhaltsstoffe dargestellt. Die Bildung der Schichtung im Frühjahr und deren Auflösung im Herbst sind gut erkennbar. Weitere Ergebnisse befinden sich im Anhang II.

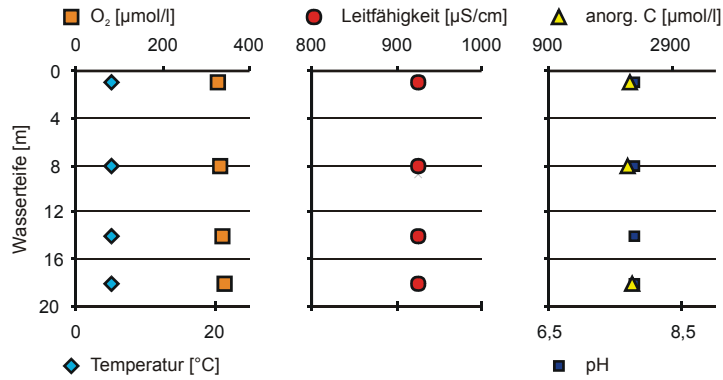
Die Wassersäule des Willersinnweiher ist saisonal thermisch geschichtet. Im Frühjahr bildet sich die so genannte Thermokline aus, sie trennt das wärmere Wasser des Epilimnions vom kalten Hypolimnion. Im Februar hat der See kaum mehr als 5°C Wassertemperatur (Abbildung 3.7 A). Mit zunehmender Sonneneinstrahlung steigt die Temperatur des Seewassers im Epilimnion. Darunter schließt sich ein 4 m mächtiger Übergangsbereich (Metalimnion) an, innerhalb dessen die Temperatur auf Werte von etwa 6°C fällt. Im Hypolimnion beträgt die Temperatur bis zur Herbstzirkulation 6°C. Nach der Zirkulation misst man über die gesamte Wassersäule Temperaturen zwischen 4 und 5°C.

Als Folge der thermischen Stratifizierung beobachtet man eine Schichtung der Wassersäule hinsichtlich der vertikalen Sauerstoffverteilung. Sie variiert jahreszeitlich und tiefenabhängig stark. Während des Beobachtungszeitraums war nach der Herbstzirkulation das Seewasser sauerstoffgesättigt, die O<sub>2</sub>-Konzentration betrug über die gesamte Wassersäule bis zu 400 µmol/l (in Abbildung 3.7 A). Das Sauerstoffprofil von Mai 2003 (Abbildung 3.7 B) zeigt, wie der Sauerstoffgehalt im Hypolimnion allmählich zurückging, während im Epilimnion als Folge der Durchmischung weiterhin hohe Gehalte gemessen wurden. Anoxisch wurde das Hypolimnion im Jahr 2003 erst im Juni. Damit ging das Auftreten von Hydrogensulfid im unteren Wasserkörper einher. Die Sulfidaten werden in Kapitel 3.3 vorgestellt.

Die vertikalen, saisonalen Schwankungen des Sauerstoffgehalts sind eng mit der biologischen Produktion von organischem Kohlenstoff im Seewasser verknüpft. Absinkende organische Partikel werden unter Sauerstoffverbrauch oxidiert. Während im Epilimnion über den ganzen Sommer hinweg Sauerstoff nachgeliefert wird und dieser Bereich oxisch bleibt, wird der Sauerstoff im Hypolimnion aufgezehrt. Die Leitfähigkeitsprofile zeigen, dass während der Stagnationsphase die Summe der gelösten Ionen im Hypolimnion ansteigt. Berechnungen der Äquivalentleitfähigkeit der Gesamtanalysen von Seewasserproben ergaben, dass die Sulfat- und Hydrogenkarbonationen den größten Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit haben. Die Zunahme der Leitfähigkeit im tieferen Bereich der Wassersäule wird vor allem durch die höheren Hydrogenkarbonatgehalte im Hypolimnion verursacht (vgl. Abbildung 3.7). Der pH-Wert ist negativ mit den Hydrogenkarbonatgehalten korreliert.

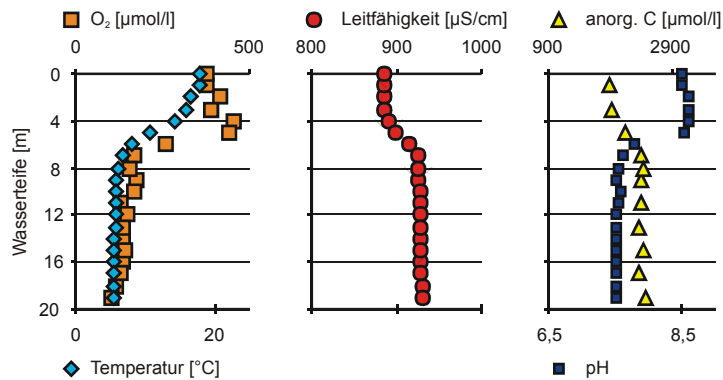
**A Winter**  
17/12/2002

keine Schichtung



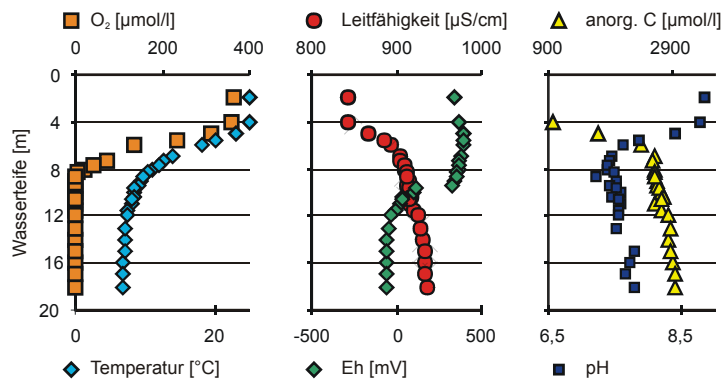
**B Frühjahr**  
06/05/2003

Ausbildung der Schichtung



**C Sommer**  
18/08/2003

Höhepunkt der Stagnation



**D Herbst**  
19/11/2002

Epilimnion reicht bereits bis unter 12 m

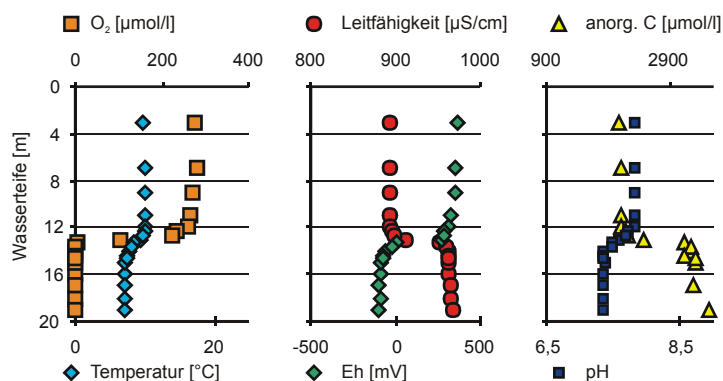


Abbildung 3.7: Profil **A** zeigt die Bedingungen nach der Zirkulation im Winter. Die saisonale Schichtung das Wasserkörpers und deren Auflösung im Herbst zeigen die Profile **B**, **C** und **D**.

Das Redoxpotenzial sinkt im Hypolimnion während der Stagnationsphase ab (Abbildung 3.7 C und D), es scheint sich aber im Gegensatz zum Sauerstoffgehalt, dem Gehalt an anorganischem Kohlenstoff, der elektrische Leitfähigkeit und dem pH-Wert nicht von der Seeoberfläche her zu entwickeln. Das Redoxpotenzial ist zunächst nur an der Sediment-Wassergrenze niedrig. Während der Stagnationsphase verlagern sich diese niedrigen Werte nach oben.

Abbildung 3.7 D zeigt die beginnende Zirkulation im Herbst 2002. Durch Stürme und starke Winde vergrößert sich das oxische Epilimnion auf Kosten des Hypolimnions. Entlang der Grenze zwischen den beiden Bereichen ändern sich alle dargestellten Parameter sprunghaft. Während z.B. im Sommer 2003 (Abbildung 3.7 C) der Übergangsbereich zwischen dem sauerstoffgesättigten Epilimnion und dem anoxischen Hypolimnion noch vier Meter betrug, beträgt er im Herbst (Abbildung 3.7 D) knapp über einem Meter.

### **3.3 Redoxsensitive Elemente in Grund-, See- und Porenwasser**

Innerhalb des Untersuchungszeitraums wurden verschiedene Stoffe im See- und Porenwasser sowie im Grundwasser gemessen. Im Mittelpunkt des Interesses standen die redoxsensitiven Elemente Sauerstoff, Mangan, Eisen und Schwefel.

#### **Sauerstoff, Mangan, Eisen und Sulfat im Grundwasser**

Die beprobten Grundwassermessstellen (GWM) liegen im An- bzw. Abstrom des Sees und wurden entsprechend der Grundwassermodellierung von WOLLSCHLÄGER (2003) ausgewählt. Demnach befindet sich GWM-D im Grundwasseran- und GWM-A im Grundwasserabstrom des Sees. Die Ergebnisse der GWM-A weisen geringere Sulfatgehalte auf als die Messstelle im Grundwasseranstrom. Demnach gelangt mehr Sulfat in den See als ihn über das Grundwasser verlässt. Die Mangan- und Eisengehalte sind im An- und Abstrom des Sees gleich. Die Eisengehalte sind an beiden Messstellen hoch, da sich das Eisen reduktiv aus dem Grundwasserleitermaterial löst und wegen der nur geringen Sauerstoffgehalte im Grundwasser gelöst bleibt. Die 2004 gemessenen Konzentrationen sind in guter Übereinstimmung mit Grundwassermessungen, die von WILD (2002) durchgeführt wurden (vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Ergebnisse der beiden Grundwasserbeprobungen. Vor allem fallen die hohen Eisengehalte auf. Die Sulfat- und Chloridgehalte in GWM-D sind deutlich höher als an GWM-A im Grundwasserabstrom des Sees. Die Daten vom April 2001 stammen aus der Arbeit von WILD (2002).

	Mn [ $\mu\text{mol/l}$ ]	Fe [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\text{SO}_4^{2-}$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	gel. P [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\text{Cl}^-$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	IC [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\text{O}_2$ [ $\mu\text{mol/l}$ ]	$\text{Eh}^*$ [mV]	pH	el. Leitf. [ $\mu\text{S/cm}$ ]	Temp.
GWM-A und D wurden am 10.02.2004 beprobt											
<b>A</b>	11,7	44,5	1452	12	1473	4200	6,25	103	7,3	812	12,4
<b>D</b>	11,0	40,6	2241	10,7	2600	3290	18,1	91	7,3	977	11,7
GWM-A und D wurden am 09.04.2001 beprobt											
<b>A</b>	12,0	44,3	1797	n.a.	1620	n.a.	8,5	112	7,4	893	11,9
<b>D</b>	12,0	69,8	2362	n.a.	2890	n.a.	12,8	95	7,4	991	12

\* die Sonde wurde mit +210 mV auf das Ag/AgCl-System korrigiert

### Sauerstoffeindringtiefe in das Porenwasser

Ein wichtiger Parameter für die Untersuchungen am Willersinnweiher war der Sauerstoffgehalt, da er die Spezies der redoxsensitiven Elemente bestimmen kann. Für die Wassersäule wurden bereits ausgewählte Profile gezeigt. Dank der neuen Optodentechnik (vgl. Kapitel 2.2) konnte der Sauerstoffgehalt im Porenwasser mit sehr hoher Auflösung gemessen werden. Abbildung 3.8 zeigt drei Sauerstoffprofile des Porenwassers. Die Messungen wurden jeweils im Winter durchgeführt.

Man erkennt, dass der Sauerstoff in allen drei Fällen bereits nach 2 bis 2,5 mm nicht mehr nachzuweisen ist. Die Konzentrationen des Sauerstoffs im Wasser, wenige Millimeter über dem Sediment, variiert zwischen 90 und 300  $\mu\text{mol/l}$ . Durch die unregelmäßige Morphologie des Seebodens ist es unwahrscheinlich, dass der Sauerstoffgehalt dort im Winter überall gleich hohe Konzentrationen aufweist. Dennoch gilt für alle drei Profile, dass sich sehr hohe Konzentrationsgradienten an der Sediment-Wassergrenze ausgebildet haben. Dies ist ein Zeichen für einen großen Sauerstofffluss vom Seewasser ins Sediment.

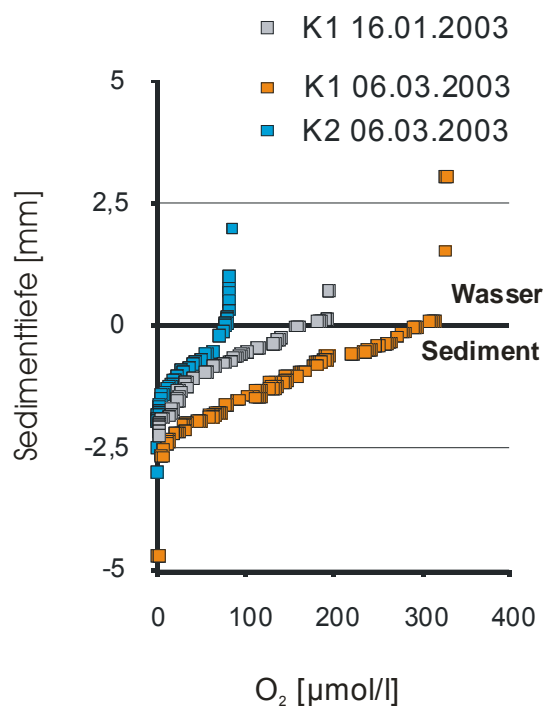


Abbildung 3.8: Sauerstoff dringt im Winter nur 2 mm tief ins Sediment ein.

## Sulfat und Sulfid in See- und Porenwasser

### Seewasser

Im Beprobungszeitraum wurden die beiden Schwefelspezies Sulfat und Sulfid gemessen. Sulfat kommt in Konzentrationen bis 2400  $\mu\text{mol/l}$  in der gesamten Wassersäule vor. Sulfid wurde im Seewasser nur im Hypolimnion während der Stagnationsphase beobachtet. Es tritt entsprechend der vorherrschenden pH-Werte im Seewasser als  $\text{HS}^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$  auf, wobei etwa 10 % als  $\text{H}_2\text{S}$  gelöst sind.

Betrachtet man die Sulfatgehalte des Seewassers, dann ist festzustellen, dass die Konzentrationen im oberflächennahen Wasser leicht über denen im Grundwasser im Anstrom liegen. Mit Werten von bis zu 2400  $\mu\text{mol/l}$  Sulfat weist das Seewasser dort für ein natürliches Süßwasser ungewöhnlich hohe Konzentrationen auf.

Im Oberflächenwasser zeigen die Sulfatgehalte im Sommer eine leichte Zunahme gegenüber denen nach der Herbstzirkulation (in Abbildung 3.11 als gestrichelte Linie dargestellt). Im Hypolimnion dagegen gehen die Gehalte im Spätsommer deutlich zurück. In den Profilen vom 24.10.2002 und 29.10.2003 ist ein Rückgang der Werte um bis zu 400  $\mu\text{mol/l}$  ab einer Tiefe von etwa 11 m zu beobachten.

Die Gesamtsulfidgehalte steigen vom Beginn der Stagnation bis zum Sommer langsam an. Im Juli wurden Werte von 300 bis 400  $\mu\text{mol/l}$  erreicht, in Ausnahmefällen sogar über 500  $\mu\text{mol/l}$ . Das Sulfid tritt zunächst nur in Bodennähe auf und verlagert sich allmählich innerhalb des Hypolimnions nach oben. Gleichzeitig verschwindet in diesen Wassertiefen der Sauerstoff.

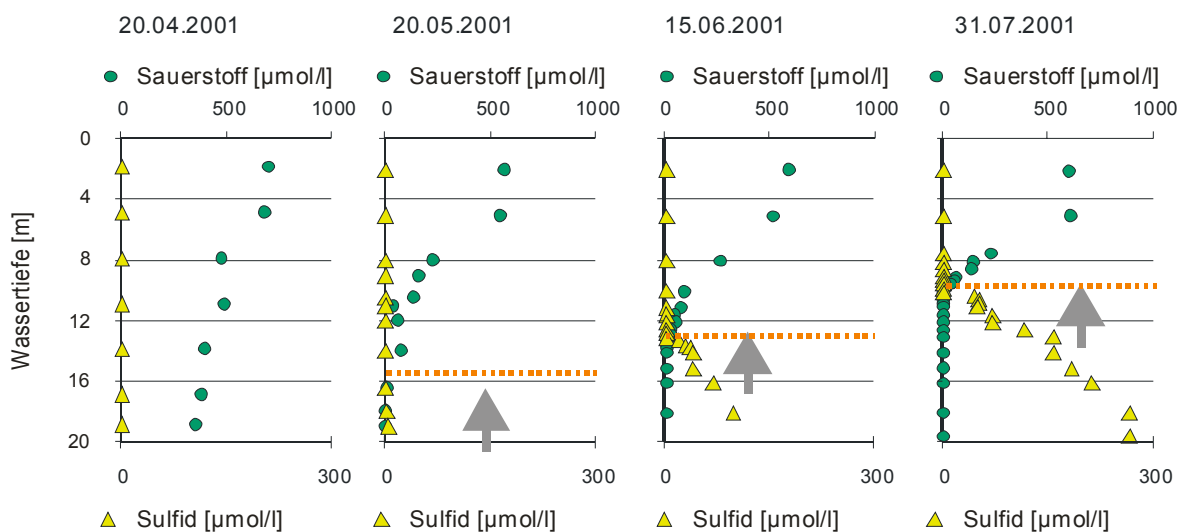


Abbildung 3.9: Die Verlagerung der *Redoxfront* beginnt im Frühjahr mit beginnender Schichtung. Der Sauerstoffgehalt verringert sich, während sich das Sulfid nach oben verlagert. (Daten stammen von WILD, 2002).

Im Folgenden wird wiederholt der Begriff *Redoxfront* benutzt. Er beschreibt in dieser Arbeit den Bereich der Wassersäule und des Porenwassers, in dem das Sulfid nach oben gegen den suboxischen Bereich begrenzt wird. Abbildung 3.9 zeigt die Verlagerung der *Redoxfront* anhand der Sulfidgehalte im Seewasser.

Die dargestellten Seewasserprofile zeigen, dass im April der Sauerstoff noch bis an die Sediment-Wassergrenze reicht. Einen Monat später ist bereits Sulfid im bodennahen Bereich der Wassersäule des Willersinnweihers nachzuweisen. Im weiteren Verlauf der Stagnation verlagert sich die *Redoxfront* innerhalb der Wassersäule weiter nach oben, bis sie schließlich im Juli ihre höchste Position erreicht hat.

Im Sommer beobachtete man in einer Tiefe von etwa 12 m ein lokales Sulfidminimum (siehe Abbildung 3.10). Oberhalb davon bildete sich ab Juli ein kleines Maximum aus, das Werte von über 100  $\mu\text{mol/l}$  erreichte. Die Ausbildung eines lokalen Konzentrationsminimums ist ungewöhnlich bei Seen. Dieses Minimum ist gut mit den gelösten Elementen Mangan, Eisen und Phosphor in der Wassersäule korreliert und wurde in allen drei Sommern des Beobachtungszeitraums gemessen.

Vergleichbare Phänomene wurden in der Literatur bislang nicht beschrieben. Wahrscheinlich wurde diese ungewöhnliche Verteilung von Sulfid im Willersinnweiher beobachtet, weil die Seewasserprofile in dieser Tiefe eine sehr hohe Auflösung haben. In vergleichbaren Arbeiten wurde meist mit einem Beprobungsabstand innerhalb eines Seewasserprofils von 2 bis 10 m gearbeitet. ZEILER (1996) hatte am 25 m tiefen Belauer See (Schleswig-Holstein) bei seinen Untersuchungen zum Spurenstoffkreislauf des Sees in den untersten 15 m der Wassersäule nur zwei Tiefen beprobt. Das LfU-BaWü nimmt bei der Untersuchung der redoxsensitiven Elemente in der Wassersäule oberrheinischer Baggerseen lediglich eine Probe aus dem Epilimnion und eine aus dem Hypolimnion (HOPPE & BALLOT, 2001). Leider konnte wegen der unterschiedlichen Auflösungen kein Vergleich mit anderen Seen angestellt werden.

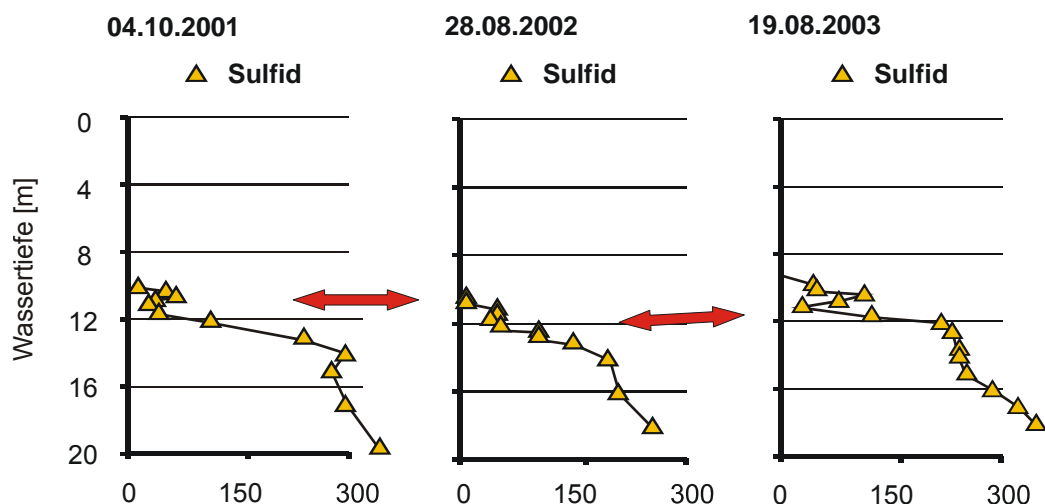


Abbildung 3.10: Drei Sulfidkonzentrationsprofile aus den Jahren 2001 bis 2003. In allen drei Jahren ist das Konzentrationsminimum erkennbar (Pfeil). (Daten von 2001 stammen von WILD (2002).)



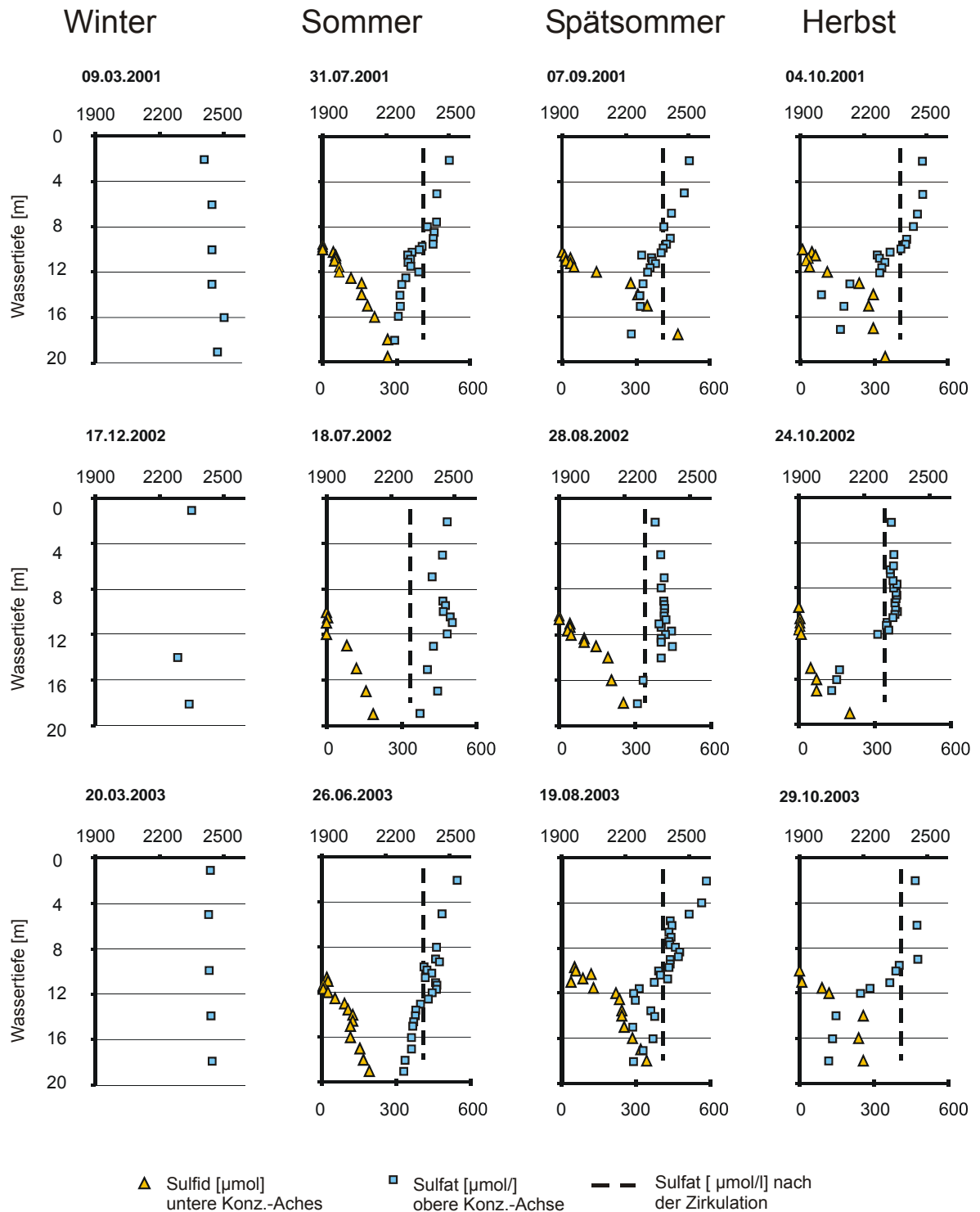


Abbildung 3.11: Eine Auswahl verschiedener Sulfat- und Sulfidkonzentrationsprofile des Seewassers von 2001 bis 2003. Die Sulfatkonzentration nimmt im Spätsommer im Hypolimnion merklich ab. Dagegen steigt die Sulfidkonzentration bis Sommer an und erreicht etwa im August die höchsten Werte. Die Herbstprofile zeigen die Stoffverteilung bei der beginnenden Zirkulation. (Daten von 2001 stammen von WILD (2002).)

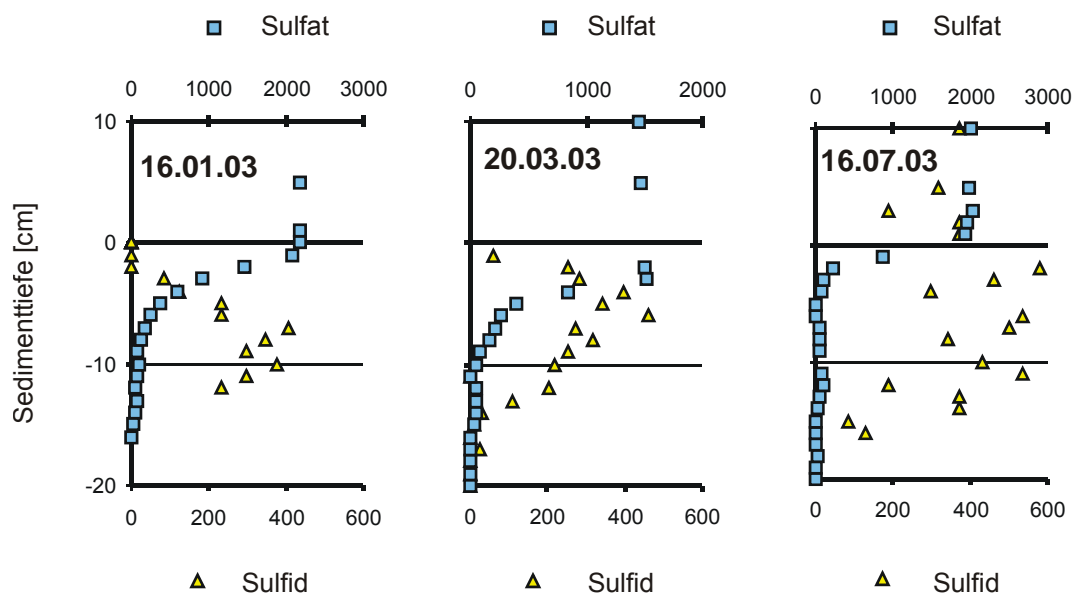


Abbildung 3.12: Sulfat- und Sulfidkonzentration im Porenwasser. Die Sulfatverteilung im Porenwasser zeigt deutlich, dass ein starker Sulfatfluss ins Porenwasser stattfindet. Das Sulfidmaximum wurde im Winter in einer Tiefe von etwa 9 cm beobachtet. Im Sommer reichte es bis an die Sediment-Wassergrenze.

### Porenwasser & Stoffflüsse

Ein großer Teil des gelösten Sulfids im See stammt aus der Sulfatreduktion im Porenwasser des Willersinnweihers. Dies bestätigen der hohe  $\text{HS}^-$ -Fluss vom Sediment ins Seewasser, aber auch der Sulfatfluss in die umgekehrte Richtung sowie die Sulfatreduktionsraten (Abbildung 3.14) des Sediments bestätigen diese Annahme. Tabelle 3.2 zeigt die Stoffflüsse für Sulfid und Sulfat an der Sediment-Wassergrenze. Ferner zeigt die Tabelle den Stofffluss, der sich aus dem Sulfatreduktionsexperiment ergibt, wenn man die Raten in Flüsse umrechnet (siehe Sulfatreduktionsraten).

Tabelle 3.2: Gradienten von Sulfat und Hydrogensulfid an der Sediment-Wassergrenze sowie die berechneten Stoffflüsse. Es wurde eine Porosität von 0,97 angenommen. (Die Diffusionskonstanten für die Berechnungen stehen im Anhang I).

Datum	Probe	$\text{HS}^-$ -Gradient $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{cm})$	$\text{HS}^-$ -Fluss $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$	$\text{SO}_4^{2-}$ -Gradient $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{cm})$	$\text{SO}_4^{2-}$ -Fluss $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$
16.01.03	Kern 1	0	Kein Fluss	180	850
20.03.03	Kern 1	-87	-810	200	950
	Kern 2	-30	-280	Nicht bestimmbar	
16.07.03	Kern 1	-80	-740	600	2840
	Kern 2	-150	-1400	550	2600
08.03.04	SRR-A		-1400		
	SRR-B		-1300		
	SRR-C		-3200		

Die in Abbildung 3.12 gezeigte Sulfat- und Sulfidverteilung des Porenwassers gibt einen ersten Hinweis auf die Lage der Sulfatreduktionszone im Sediment. Das  $\text{SO}_4^{2-}$  wird im Sediment reduziert und es bildet sich ein Sulfidmaximum an der Stelle der höchsten Reduktionsraten. Das Sulfidmaximum wurde im Winter in einer Tiefe von etwa 9 cm beobachtet. Im Sommer reichte es bis an die Sediment-Wassergrenze. Dies bedingt unterschiedliche Sulfidflussraten im Winter und während des Sommers.

Abbildung 3.13 zeigt die über drei Werte gemittelten Sulfidkonzentrationen im Porenwasser. Diese Darstellung wurde gewählt, weil die Sulfidkonzentration im Porenwasser eine große Streuung aufweist, die Streuung ist wahrscheinlich auf Sauerstoffzutritt kurz vor der Messung zurück zu führen. Dies gilt vor allem für das Profil, das im Sommer 2003 gemessen wurde. Man erkennt nun deutlicher, dass sich das Sulfidmaximum nach oben verlagert.

Auch dadurch beobachtete man im Sommer höhere Gradienten als im Frühjahr. Der Sulfatfluss ins Sediment ist im Sommer fast doppelt so hoch wie im Frühjahr (vgl. Tabelle 3.2).

### Sulfatreduktionsraten

Das Sulfat diffundiert vom Seewasser ins Porenwasser. Dort wird es von sulfatreduzierenden Bakterien zu Sulfid reduziert. Die Sulfatreduktionsrate und die Lage des Reduktionsmaximums wirken sich auf den Stofffluss an der Grenzschicht aus. Um zu sehen, wie gut die in Tabelle 3.2 aufgeführten Stoffflüsse für Sulfat und Sulfid mit den tatsächlich gemessenen Reduktionsraten übereinstimmen, wurden an drei Winterkernen Sulfatreduktionsraten bestimmt.

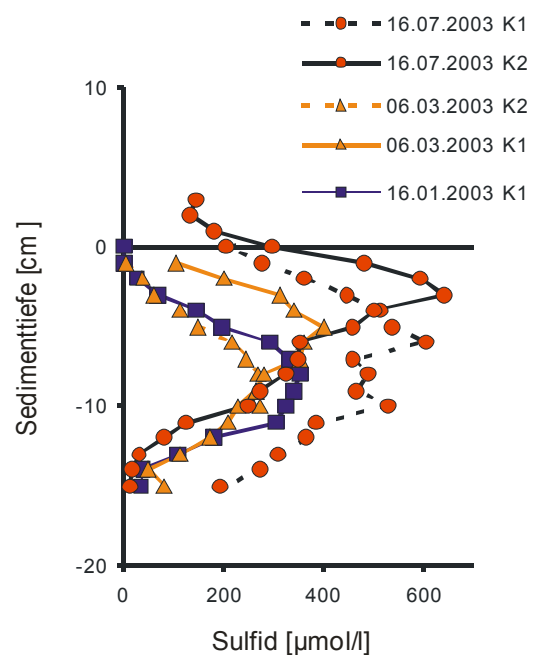


Abbildung 3.13: Über drei Werte gemittelte Sulfidverteilungsprofile. Sie zeigen, dass sich das Sulfidmaximum im Sommer zur Sedimentoberfläche verlagert.

Abbildung 3.14 zeigt die Sulfatreduktionsraten im Sediment. Das Produktionsmaximum liegt 1 bis 2 cm unter der Sediment-Wassergrenzschicht. Die Werte dieser Tiefe sind in guter Übereinstimmung mit den Sulfatmessungen im Porenwasser.

Die Proben wurden mit nur wenigen Metern Entfernung zueinander genommen, dennoch ergeben sich im Produktionsmaximum für den Kern C um das 3fache höhere Reduktionsraten als in den beiden anderen Kernen. Das heißt, dass die Streuung sehr groß ist und die Fehler bei einer kleinen Stichprobe nur geschätzt werden können.

Rechnet man die Reduktionsraten auf Sulfidflüsse um, dann ergeben sich für die Maxima der drei Sedimentkerne Werte von  $1500 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  bis  $4000 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . Zur Berechnung kann man vereinfacht annehmen, dass alles Sulfid, das innerhalb des Volumens vom Maximum bis zur Sediment-Wassergrenze in dem angegebenen Zeitraum gebildet wird, das Sediment verlässt und so zum Sulfidstofffluss beiträgt. Diese Abschätzung ist nur möglich, wenn sich ein Fließgleichgewicht zwischen neu gebildetem Sulfid und dem Sulfidfluss aus dem Sediment eingestellt hat.

Vergleicht man den Sulfidfluss von März 2003 mit dem aus den Reduktionsraten berechneten Sulfidfluss der Kerne von März 2004, dann stellt man fest, dass mehr Sulfid durch Sulfatreduktion gebildet wird als letztlich durch molekulare Diffusion das Sediment verlässt. Der Sulfatfluss ins Sediment, so wie er sich aus den Porenwasserprofilen ergibt, hat ebenfalls geringere Werte als der Stofffluss aus den Reduktionsraten. Offenbar wird ein Teil des Sulfids im Sediment sofort wieder gebunden oder reoxidiert. Das Sulfat aus der Reoxidation steht der Sulfatreduktion wieder zur Verfügung und kann so nur schwer bilanziert werden. Damit wäre auch der Unterschied zwischen dem Sulfatfluss ins Sediment und dem hypothetischen Sulfidfluss aus dem Sediment, wie er sich aus den Reduktionsraten ergibt, zu erklären. Zusammenfassend kann man feststellen, dass nur ein geringer Teil von geschätzten 20 – 30 % des gebildeten Sulfids das Sediment verlässt. Bis zu 80 % werden reoxidiert oder im Sediment gebunden.

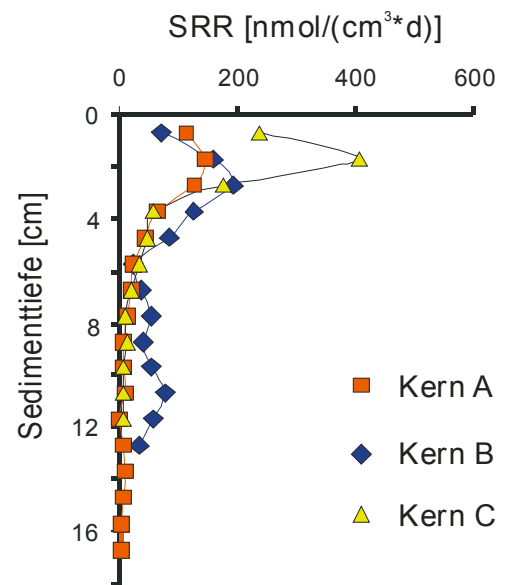


Abbildung 3.14: Sulfatreduktionsraten im Sediment des Willersinnweihers. Die Proben wurden am 08.03.2004 genommen und inkubiert.

## Schwefel- und Sauerstoffisotope

An ausgewählten Proben aus dem See- und Grundwasser wurden Schwefelisotopenverhältnisse des gelösten Sulfats bestimmt, um die Oxidations- und Reduktionsprozesse der beiden Schwefelspezies im Willersinnweiher und dem Grundwasser besser beschreiben zu können. Es wurden zu diesem Zweck an zwei Terminen Seewasser- und an einem Termin Grundwasserproben genommen.

Die erste Probennahme fand im Spätsommer 2003 und die zweite im Winter 2004 nach der Zirkulation statt. Ferner wurde an zwei Seewasserproben aus dem Hypolimnion die Schwefelisotopie des Sulfids bestimmt. Bei der ersten Probennahme während der Stagnationsphase gelang es, repräsentative Isotopenverhältnisse der einzelnen Wasserschichten zu erhalten (vgl. Abbildung 3.15). Die Isotopenverhältnisse des Sulfids im Seewasser und die des Sulfats im Grundwasser sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Während die Winterproben über den gesamten Profilverlauf hinweg keine signifikanten Unterschiede in der Schwefelisotopie zeigen, erkennt man an den  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Werten während der Stagnation einen deutlichen Unterschied zwischen Epi- und Hypolimnion. Zwischen den Sauerstoffisotopenwerten der Proben aus dem Epilimnion und denen des Hypolimnions sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Sowohl die  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ - und die  $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ -Werte des Sulfats zeigen zwischen der Stagnationsphase und der Phase nach der Zirkulation eine Zunahme an isotopisch leichterem Schwefel bzw. Sauerstoff. Offenbar ist leichter Schwefel bzw. Sauerstoff dem Sulfatpool hinzugefügt worden.

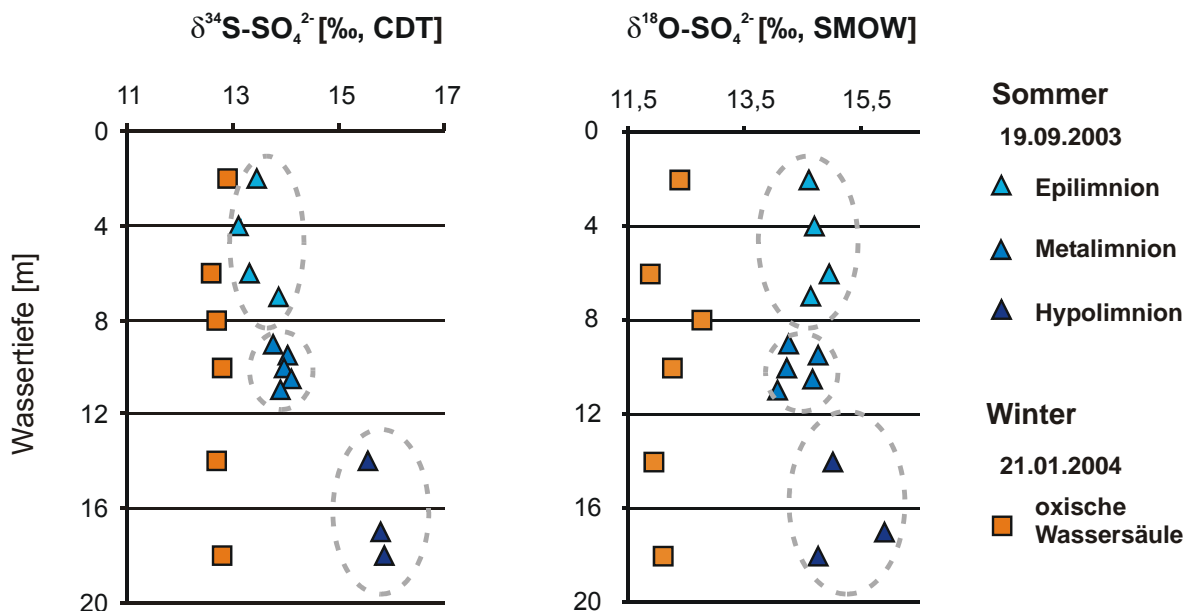


Abbildung 3.15: Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des geschichteten und des ungeschichteten Wasserkörpers. Die Probennahmen fanden am 19.09.2003 während der Stagnationsphase und am 21.01.2004 nach der Zirkulation statt.

Im Anstrom des Sees, also an GWM-D (vgl. Abbildung 1.1), liegen die Signaturen für Schwefel nahe bei den Werten, die an den Seewasserproben im Epilimnion gemessen wurden. Die  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Werte des Grundwassers im Abstrom zeigen gegenüber dem Seewasser und dem Grundwasser an Messstelle D eine Verarmung an leichtem Schwefel an. Das bedeutet, dass der See eine Senke für isotopisch leichteren Schwefel darstellt. Dies ist vor allem auf die mikrobielle Sulfatreduktion zurückzuführen. Das  $\delta^{34}\text{S-Sulfid}$  im Hypolimnion ist gegenüber dem Schwefel im Sulfat um bis zu 30 ‰ abgereichert. Wird dieser leichte Schwefel mit Eisen(II) als schwer lösliches Sulfid ausgefällt, ist das verbleibende Wasser, das das Grundwasser im Abstrom bildet, isotopisch schwerer. In dieser Betrachtung bleiben Reoxidationsprozesse noch unberücksichtigt.

Tabelle 3.3: Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse der Grundwasserproben sowie des Sulfids des Seewassers während der Stagnation.

	Ion	$\delta^{34}\text{S}$ [CDT]	$\delta^{18}\text{O}$ [SMOW]
GWM-A	$\text{SO}_4^{2-}$	+17,9 ‰	+16,3 ‰
GWM-A	$\text{SO}_4^{2-}$	+18,0 ‰	+16 ‰
GWM-D	$\text{SO}_4^{2-}$	+14,2 ‰	+15,1 ‰
GWM-D	$\text{SO}_4^{2-}$	+14,5 ‰	+15,1 ‰
Hyp-30.10.'03 15m	$\text{S}^{2-}$	-14,1 ‰	
Hyp-30.10.'03 18 m	$\text{S}^{2-}$	-12,9 ‰	

## Eisen und Mangan in See- und Porenwasser

### Seewasser

Wie bereits gezeigt werden konnte (Kapitel 3.1), sind die Eisengehalte im Sediment um den Faktor 10 höher als die Mangangehalte. Im Grundwasser ist vier- bis fünfmal soviel Eisen gelöst wie Mangan. In den Seewasserproben ist das Verhältnis umgekehrt. Während das gelöste Eisen dort selten mehr als 6  $\mu\text{mol/l}$  erreicht, misst man Mangangehalte im Seewasser von bis zu 100  $\mu\text{mol/l}$ .

Im Epilimnion sind der Eisen- und Mangangehalt im Vergleich zu den Werten im Hypolimnion gering. Dies ist auf den höheren Sauerstoffgehalt zurückzuführen, der zu einer schnellen Oxidation vor allem von Eisen führt. Mangan reagiert etwas langsamer mit dem Sauerstoff. So ist es zu erklären, dass an der Grenze zwischen dem oxischen und suboxischen Wasserkörper in einer Tiefe von etwa 8 m häufig gelöstes Mangan mit Konzentrationen von bis zu 7  $\mu\text{mol/l}$  nachgewiesen wurde. Vereinzelt wurden in dieser Tiefe auch geringe Konzentrationen an gelöstem Eisen gemessen (vgl. Abbildung 3.16, Profile: 06.08.2002, 28.08.2002 und 19.08.2002).

Die höchsten Konzentrationen beider Elemente wurden in einer Tiefe zwischen 10 und 13 m gemessen. Es bildete sich dort ein lokales Maximum aus, das über die Sommermonate bis zum Beginn der Herbstzirkulation zu beobachten war. Es wurden dort Mangan(II)gehalte von 30 bis 40  $\mu\text{mol/l}$  und Eisen(II)gehalte von bis zu 4  $\mu\text{mol/l}$  gemessen. Mit dem Einsetzen der Zirkulation wurden die beiden Konzentrationsmaxima nach unten verschoben. Dieser Prozess ist deutlich in dem Tiefenprofil vom 19.11.2002 (vgl. Abbildung 3.16) zu sehen. Während die Konzentration des gelösten Eisens im Hypolimnion schnell auf Werte unter 1  $\mu\text{mol/l}$  sinkt, steigen die Mangan(II)gehalte an.

Für die Konzentrationsverteilung des Sulfids in der Wassersäule wurde bereits eine Besonderheit des Willersinnweiher beschrieben, die auch für Mangan und Eisen beobachtet werden konnte. Die Ausbildung eines Konzentrationsminimums in der Tiefe von etwa 12 m während des Spätsommers, wenn die *Redoxfront* eine Wassertiefe von etwa 9 m erreicht hat. Auch die Konzentrationsprofile für gelöstes Eisen und Mangan zeigen ein Minimum in dieser Tiefe (vgl. Abbildung 3.16, Profil: 06.08.2002). Im Fall des Eisens ist es ausgeprägter und über einen längeren Zeitraum stabil als das Konzentrationsminimum von Mangan.

Unterhalb des Minimums verhalten sich die Eisen(II)- und Mangan(II)gehalte unterschiedlich. Mangan zeigt zu Beginn der Stagnation einen hohen Gradienten vom Sediment in die Wassersäule. Offenbar wird zu Beginn der Stagnation viel Mangan aus dem Sediment freigesetzt (vgl. Abbildung 3.16, Profil 20.05.2001). Bereits wenige Wochen später ist der Gradient deutlich flacher. Im Juli kommt schließlich der Manganfluss aus dem Sediment zum Erliegen.

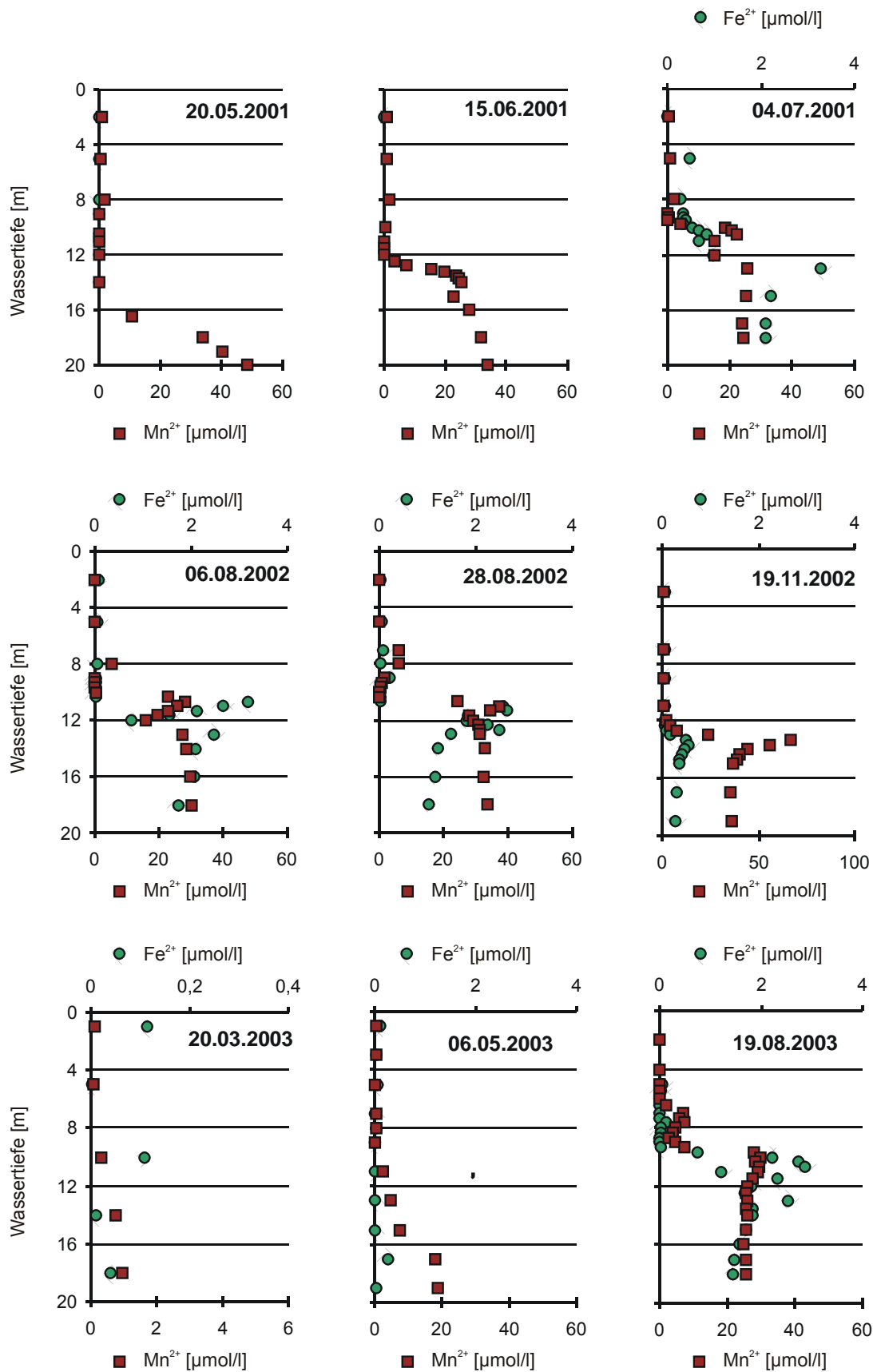


Abbildung 3.16: Auswahl einiger Mangan(II)- und Eisen(II)profile des Seewassers. Die drei Profile von 2001 zeigen, wie unterhalb der sich verlagernden *Redoxfront* allmählich der Mangangehalt ansteigt. Das Profil vom 19.11.2002 zeigt, wie sich die vertikale Mangan- und Eisenverteilung im Seewasser mit der beginnenden Zirkulation verändert. Die Daten von 2001 stammen von WILD (2002).



Bei den Konzentrationsprofilen des gelösten Eisens kann man erkennen, dass Eisen aus der Wassersäule entfernt wird, sobald eine bestimmte Konzentration überschritten ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich gering lösliches FeS in der Wassersäule bildet. Ergebnisse der Sättigungsberechnungen mit PHREEQC stützen die Annahme der Ausfällung von Mackinawit (FeS) in der Wassersäule.

### Partikelgebundenes Mangan

Neben den gefilterten Proben wurden in den Jahren 2001 und 2002 zusätzlich ungefilterte Proben genommen. Ziel war es, aus der Differenz der gefilterten und ungefilterten Probe die Menge an Mangan bzw. Eisen zu bestimmen, die an Partikel  $>0,45 \mu\text{m}$  gebunden ist. Tatsächlich war dies aber nur für wenige Fälle möglich, da meist nur geringe Manganmengen an Partikel gebunden waren oder das Konzentrationsmaximum der partikelgebundenen Phase nur durch einen Punkt repräsentiert war. Abbildung 3.17 zeigt für zwei Probennahmen den partikelgebundenen Mangananteil in der Wassersäule. Das Maximum des partikulärgebundenen Mangans ist in beiden Profilen durch mehrere Einzelmessungen repräsentiert.

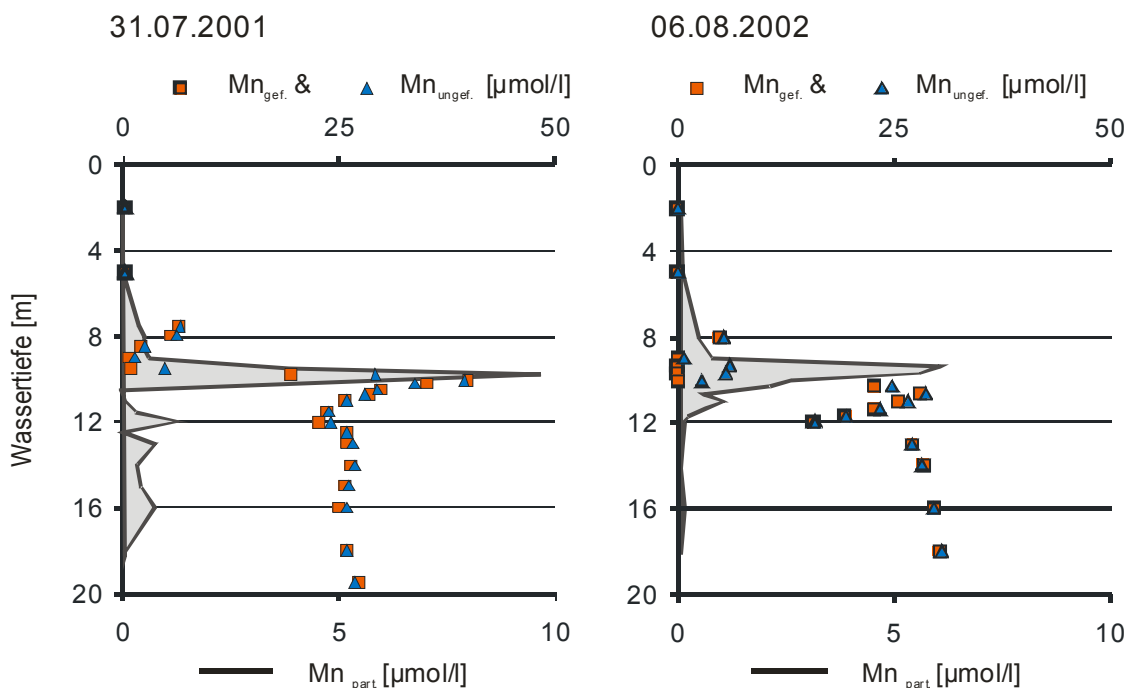


Abbildung 3.17: Die beiden Wasserprofile zeigen das Mangan aus den gefilterten Proben (Quadrate) und das der ungefilterten Proben (Dreiecke). Aus der Differenz der beiden Werte ergibt sich das partikuläre Mangan, das in der Abbildung als grau unterlegtes Feld dargestellt ist (das linke Profil stammt von WILD (2002)).

**Porenwasser**

Die Porenwasserprofile von gelöstem Mangan und Eisen werden in Abbildung 3.18 dargestellt. Die zeitliche Variation des Kurvenverlaufs der Manganprofile bestätigt die Annahme, dass der Manganfluss vom Sediment ins Seewasser in den Sommermonaten zum Erliegen kommt. Im Winter und Frühjahr ist ein deutliches Manganmaximum an der Sediment-Wassergrenze erkennbar. Im Sommer dagegen ist dieses Maximum merklich kleiner und befindet sich einige Zentimeter tiefer im Sediment. Es scheint also zu einer pulsartigen Manganfreisetzung zu Beginn der Stagnation zu kommen, die schnell wieder zurückgeht.

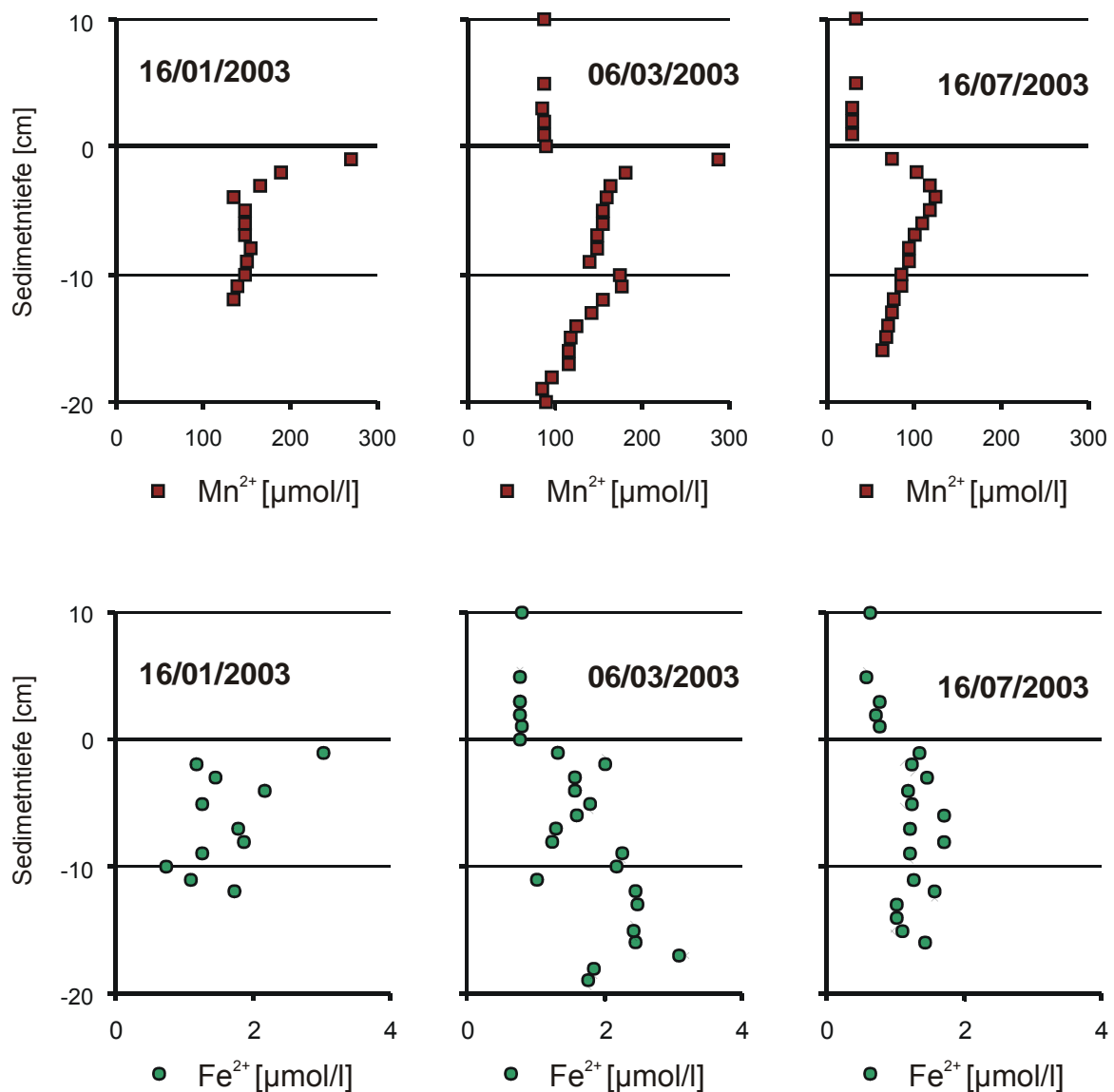


Abbildung 3.18: Porenwasserprofile des gelösten Mangans und Eisens. Vor allem bei Mangan wird deutlich, dass die Gradienten vom Frühjahr zum Sommer flacher werden. Die Eisen(II)gehalte zeigen, dass es nur zu Beginn der Stagnation zu einem nennenswerten Eisenstofffluss kommt.

Die Werte für gelöstes Eisen im Porenwasser streuen stark, da wahrscheinlich bei der Probenvorbereitung ein Teil des Eisens oxidiert wurde. Dennoch kann man feststellen, dass sich Eisen ähnlich wie Mangan verhält und die Gradienten nach Beginn der Stagnation allmählich kleiner werden. Der Konzentrationsunterschied zwischen Poren- und Seewasser gleicht sich allmählich aus.

### Stoffflüsse

Die Berechnung des Manganflusses für eine sauerstoffgesättigte Wassersäule im Winter kann nicht durchgeführt werden, weil der Sauerstoff zwei Millimeter tief in das Sediment eindringt und das gelöste Mangan dort vom Sauerstoff oxidiert wird. Die hohen Gradienten im Winter sind vor allem darauf zurückzuführen, dass sich oxidiertes Mangan und Eisen auf der Sedimentoberfläche ablagern und zum Teil unter den bereits nach 1 bis 2 mm wieder reduzierenden Bedingungen im Porenwasser gelöst werden. Dies führt zu einer Akkumulation von Mangan und Eisen an der Sediment-Wassergrenze im Winter. Diese Akkumulation von Mangan und Eisen spielt eine wichtige Rolle bei der Reoxidation des Sulfids im Porenwasser im Winter und Frühjahr.

Tabelle 3.4: Der Eisen- und Manganfluss mit den zugehörigen Gradienten, wie sie sich aus den Porenwasserproben ergeben.

Datum & Probenname	Mn(II)-Gradient $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{cm})$	Mn(II)-Fluss $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$	Fe(II)-Gradient $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{cm})$	Fe(II)-Fluss $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$
16.01.03 Kern 1	etwa 200	Bis zu -946	2	-3,2
20.03.03 Kern 1 & Kern 2	200 bis 300	-630 bis -950	1 bis 2	-3,2 bis -6,4
16.07.03 Kern 1 & Kern 2	20	-63	<0,5	Kein Fluss

## 3.4 Weitere Messergebnisse aus dem See- und Porenwasser

Im folgenden Kapitel werden weitere für das Verständnis des geochemischen Milieus wichtige Messergebnisse vorgestellt. Die Auswahl beschränkt sich auf die Wasserinhaltsstoffe, die für die nachfolgende Diskussion von Bedeutung sind. Die See- und Porenwasserprofile werden gemeinsam diskutiert. Der Text ist aus diesem Grund abweichend von den vorangegangenen Kapiteln nach Elementen gegliedert.

### **Phosphor**

Durch das Sorptionsverhalten von Orthophosphat an Eisenhydroxidoberflächen kann man mit Hilfe der Phosphorgehalte in See- und Porenwasser Aussagen über die vorliegenden Eisenspezies im Wasser treffen. Nicht zuletzt ist Phosphat einer der wichtigsten Nährstoffe in Seen. Man erkennt anhand der zeitlichen Variation der Phosphorkonzentration im Seewasser, dass der größte Anteil des Phosphats aus dem Porenwasser stammt (Abbildung 3.19). Im Winter ist der Gradient an der Sediment-Wassergrenze noch klein (Abbildung 3.20) und der Phosphorgehalt im Seewasser gering. Dies ändert sich mit beginnender Schichtung. Der Stofffluss an der Sediment-Wassergrenze ist nun hoch.

Die Konzentration im Seewasser im Juli 2003 nimmt gegenüber März 2003 nur noch geringfügig zu, d.h. dass der Phosphorfluss vom Sediment ins Seewasser zurückgeht im Sommer. Diese saisonalen Schwankungen des Phosphorstoffflusses aus dem Sediment ins Seewasser sind eng mit der Ablagerung von Eisenhydroxiden an der Sediment-Wassergrenze verknüpft. Erst wenn das oxidierte Eisen an der Sediment-Wassergrenze reduziert ist, kann das Phosphat ins Seewasser gelangen.

Dass die Freisetzungsprozesse von Eisen, Mangan und Phosphat aber auch von Sulfid, eng mit einander verknüpft sind, zeigt sich auch in einer anderen Beobachtung: In Abbildung 3.19 (Profil 19.08.2003) ist, ähnlich wie bei den Mangan-, Eisen- und Sulfidprofilen das Konzentrationsminimum in einer Tiefe von etwa 11 m erkennbar. Möglicherweise kann man die Bildung des Minimums auf eine gemeinsame Ursache zurückführen.

### **Calcium und anorganischer Kohlenstoff**

Calcium wird vor allem von Prozessen im Oberflächenwasser gesteuert (vgl. Abbildung 3.19). Seine Abnahme im Epilimnion vom Frühjahr bis zur Herbstzirkulation geht auf die Bildung von Calcit durch planktonische Organismen, aber auch auf chemische Fällung aus dem gesättigten Seewasser zurück (SCHMID 2002). Aus diesem Grund geht im Epilimnion während des Sommers die Konzentration an anorganischem Kohlenstoff zurück. Der Anstieg anorganischen Kohlenstoffs im Hypolimnion geht auf die Oxidation von organischem Material zurück (Abbildung 3.7). Ein erheblicher Teil des anorganischen Kohlenstoffs im Freiwasser stammt auch aus dem anaeroben Abbau im Porenwasser.

Während der Phosphatfluss ins Seewasser im Sommer geringer wird, steigt der Stofffluss des anorganischen Kohlenstoffs vom Sediment ins Seewasser im Sommer an, ein deutliches Zeichen für den Abbau von organischem Material. Vor allem weil die Konzentrationsgradienten von im Porenwasser gelöstem Calcium deutlich kleiner sind (Abbildung 3.20), geht nur ein geringer Teil des Karbonatflusses auf die Auflösung von Calcit zurück. Alleine mit den zur Verfügung stehenden Porenwasserdaten kann keine Aussage über die saisonale Variation des Calciumflusses gemacht werden.

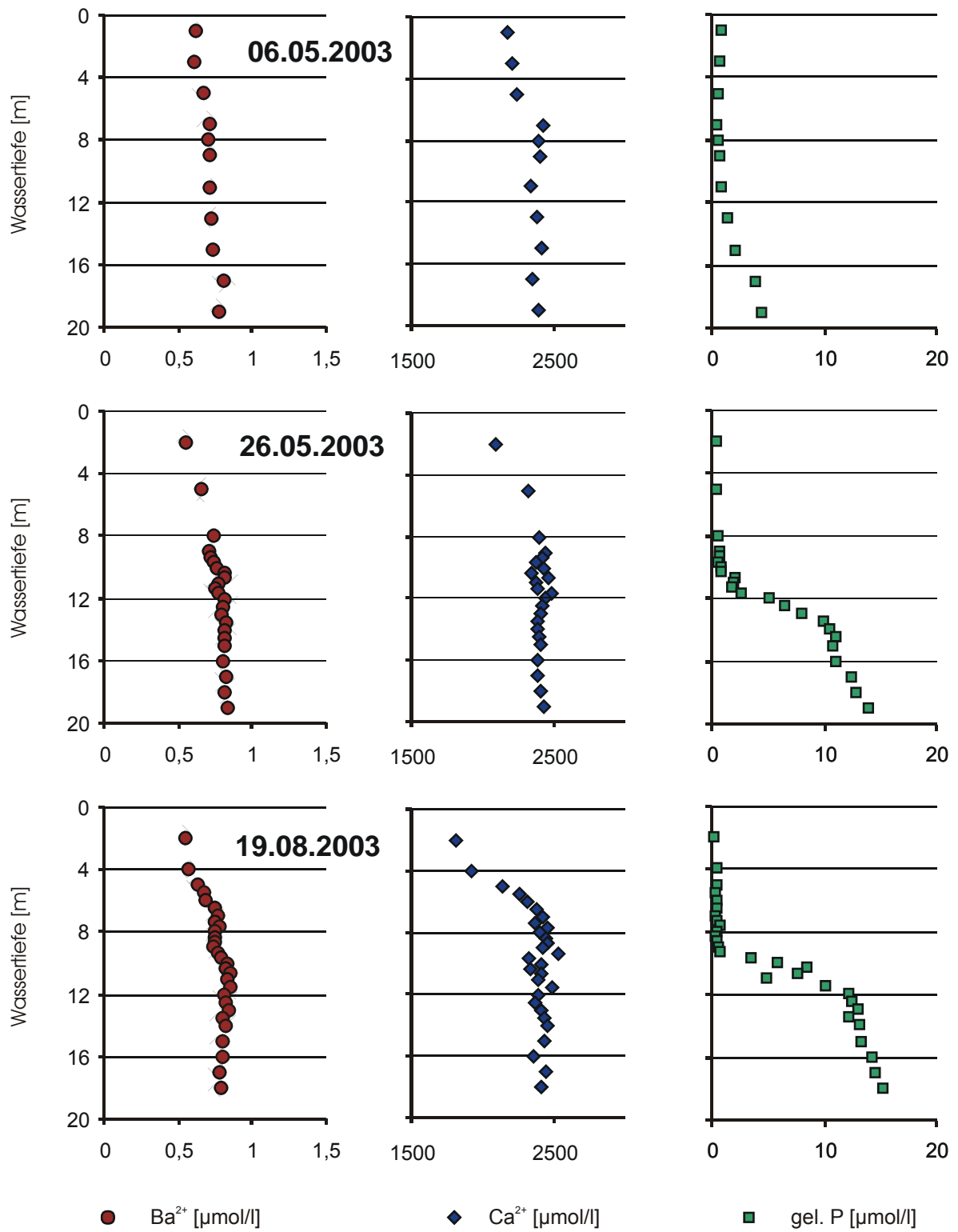


Abbildung 3.19: Drei Seewasserprofile aus Frühjahr und Sommer. Das Phosphat stammt aus dem Sediment und reichert sich im Hypolimnion an. Barium und Calcium werden durch Prozesse im Epilimnion gesteuert.

## Barium

Barium bildet in übersättigten Lösungen zusammen Sulfat  $\text{BaSO}_4$ . Aus diesem Grund ist es wichtig, dieses Element mit in die Interpretation des Schwefelkreislaufs mit einzubeziehen. Anhand der Bariumverteilung der Porenwasserprofile in Abbildung 3.20 erkennt man einen Bariumfluss vom Sediment ins Seewasser. Eine saisonale Abhängigkeit ist, wie für das gelöste Calcium, nicht zu erkennen. Der Einfluss des Bariums auf den Schwefelkreislauf ist wahrscheinlich relativ gering, da die Sulfatkonzentration um den Faktor 1000 höher ist.

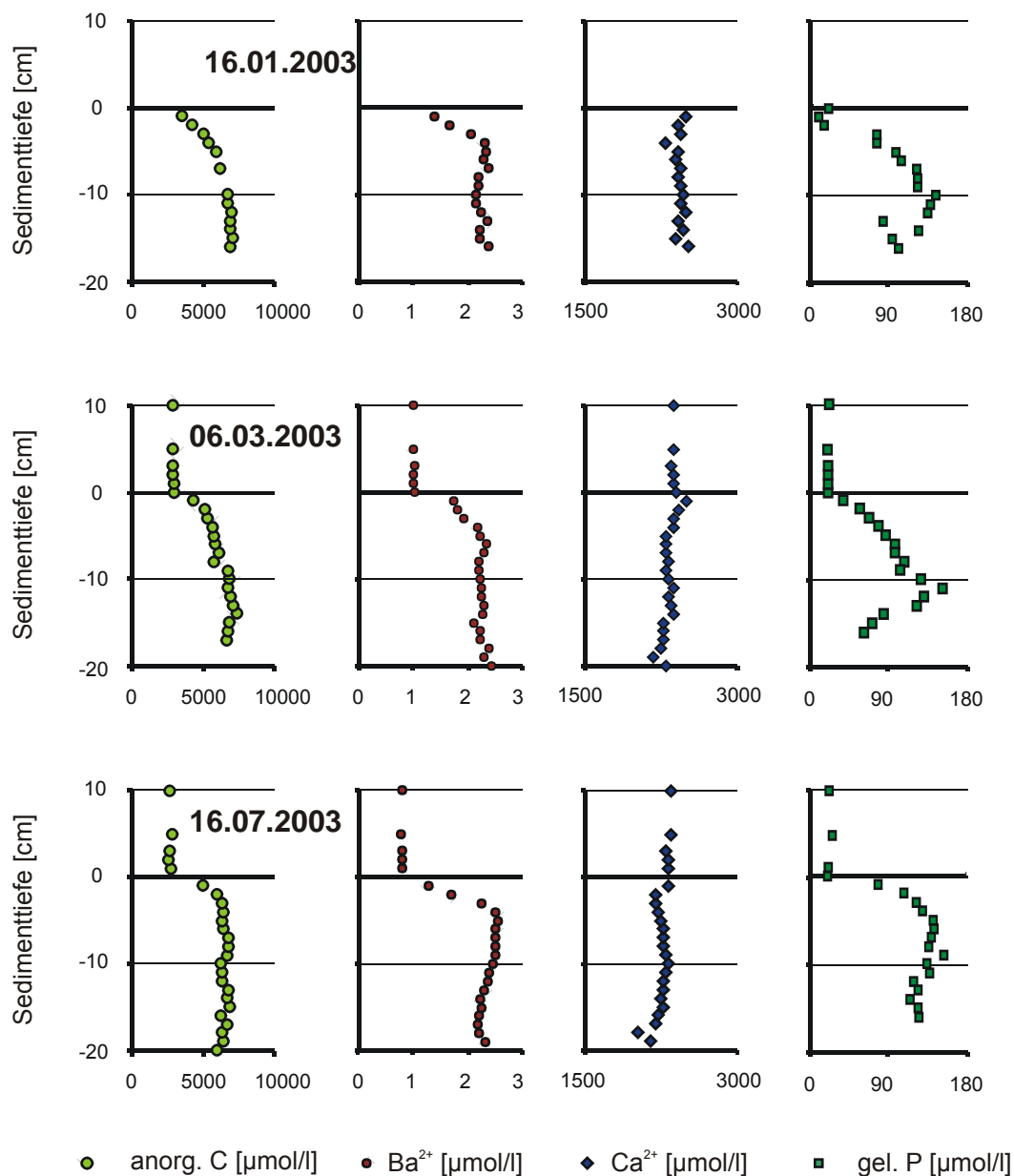


Abbildung 3.20: Porenwasserprofile des Willersinnweihers. Barium, anorganischer Kohlenstoff und Phosphat zeigen jeweils einen Stofffluss vom Sediment ins Seewasser an. Der diffusive Stofffluss von Calcium im Sediment des Willersinnweihers ist offenbar entgegengesetzt gerichtet.

## PHREEQC-Berechnungen

Um zu erfahren, in welcher Form das Eisen im Sediment akkumuliert, wurden Sättigungsindizes einzelner Seewasserzusammensetzungen gerechnet. Die thermodynamischen Gleichgewichte von drei Wasseranalysen wurden mit Hilfe von PHREEQC berechnet. Das ausgewählte Profil wurde am 19.08.2003 genommen und eine umfassende Wassergesamtanalyse erstellt. Die Werte, die in die Berechnung eingehen, können im Anhang II (Seewasser) eingesehen werden.

Die Berechnung für das oxische Oberflächenwasser zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Übersättigungen an, die zur Fällung von Mineralen führen könnte. Die zweite Modellierung wurde für den Bereich der Wassersäule durchgeführt, der die höchsten Eisengehalte aufwies. Dort ist eine leichte Übersättigung für Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ) und Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) sowie eine stärkere Übersättigung für Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) festzustellen. Die berechneten Sättigungsindizes (SI) waren in diesem Fall für Rhodochrosit 0,62, für Baryt 0,97 und Mackinawit 1,77.

In einem dritten Rechenlauf wurde die Sättigung für den Bereich des Hypolimnions 1 bis 2 m über dem Seeboden quantifiziert. Die Sättigungsindizes zeigen weiterhin eine Übersättigung an. Im Fall von Mackinawit nimmt dieser allerdings von 1,77 auf 1,12 ab. Die Werte für Baryt (1,00) und Rhodochrosit (0,58) bleiben fast unverändert. Die Bildung aller drei genannten Minerale ist demnach für das Hypolimnion des Willersinnweiher wahrscheinlich. Die leichte Übersättigung für  $\text{MnCO}_3$  zeigt, dass die Manganlöslichkeit durch diese Festphase begrenzt ist. Zur Nukleierung reicht die Übersättigung vermutlich nicht aus.

### 3.5 Boxmodell zur Simulation der vertikalen Elementverteilung

Bisher wurden die gemessenen Stoffkonzentrationen vor dem Hintergrund geochemischer Prozesse betrachtet. Der Einfluss physikalischer Rahmenbedingungen blieb weitgehend unberücksichtigt. Im Folgenden wird ein Boxmodell entwickelt, das die physikalischen Aspekte der Konzentrationsprofile im Willersinnweiher berücksichtigt.

Die ungewöhnlichen Konzentrationsprofile der Wassersäule, wie sie für die redoxsensitiven Elemente Mangan, Eisen und Schwefel sowie Phosphat beschrieben wurden, waren der Grund für die Entwicklung eines Boxmodells. Die Konzentrationsminima in einer Tiefe von 10 bis 12 m sind mit Modellvorstellungen, die lediglich vertikalen Transport berücksichtigen, nicht zu erklären. Der vertikale Transport in der Wassersäule müsste ungewöhnlich hoch sein, um die gelösten Ionen innerhalb der Wassersäule über mehrere Meter bis an die Grenze zum Epilimnion zu transportieren. Einem hohen vertikalen Transport zwischen den einzelnen Horizonten widerspricht allerdings die Beobachtung, dass ein Konzentrationsminimum über einen längeren Zeitraum in der Wassersäule stabil ist.

Mit dem Boxmodell wird der physikalische vertikale Transport der redoxsensitiven Elemente vom Porenwasser in die Wassersäule und innerhalb der Wassersäule bei einer sich nach oben verlagernden *Redoxfront* simuliert. Die Konzentrationen der Boxen unterhalb der *Redoxfront* werden mit der folgenden Funktion berechnet:

$$C(t, x) = \left( \sum_t F(t) \right) \cdot \frac{A(x)}{V(x)} \quad (3.1)$$

Wobei  $x$  die Box ist und  $t$  die Zeit [Wochen]. Das Boxmodell rechnet mit einwöchigen Zeitschritten.  $F(t)$  beschreibt als Funktion der Zeit die Freisetzung des Stoffes aus dem Sediment in das Seewasser und wird im Folgenden auch als Freisetzungskurve bezeichnet (vgl. Abbildung 3.23).  $A(x)$  [ $\text{m}^2$ ] und  $V(x)$  [ $\text{m}^3$ ] beschreiben die Sedimentflächen und das Wasservolumen der einzelnen Boxen. Die Konzentration eines Stoffes in einer Box berechnet sich im ersten Schritt aus der über die Sedimentfläche eingetragenen Stoffmenge dividiert durch das Wasservolumen der Box, also  $F(t) \cdot A(x)/V(x)$ . Für die nächsten Schritte wird der Fluss  $F(t)$  bis zum Zeitpunkt  $t$  auf summiert und anschließend mit dem Verhältnis aus Boxfläche zu Volumen multipliziert.

Entlang der Boxgrenzen findet entsprechend dem Fick'schen Gesetz (wie Gleichung 2.8 aber ohne  $\Phi$ ) bei Konzentrationsunterschieden vertikaler diffusiver Transport statt. Dieser Ausgleich zwischen den Boxen wird vom Modell mitberücksichtigt, ist aber in Gleichung 3.1 nicht berücksichtigt. Der Diffusionskoeffizient  $D_w$  für den vertikalen Stofftransport wurde von der limnophysikalischen Arbeitsgruppe des Instituts für Umwelphysik (Heidelberg) aus dem Wärmetransport innerhalb der Wassersäule des Willersinnweihers berechnet. Für das Modell wurde ein konstanter Wert für die gesamte Wassersäule von  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  eingesetzt.



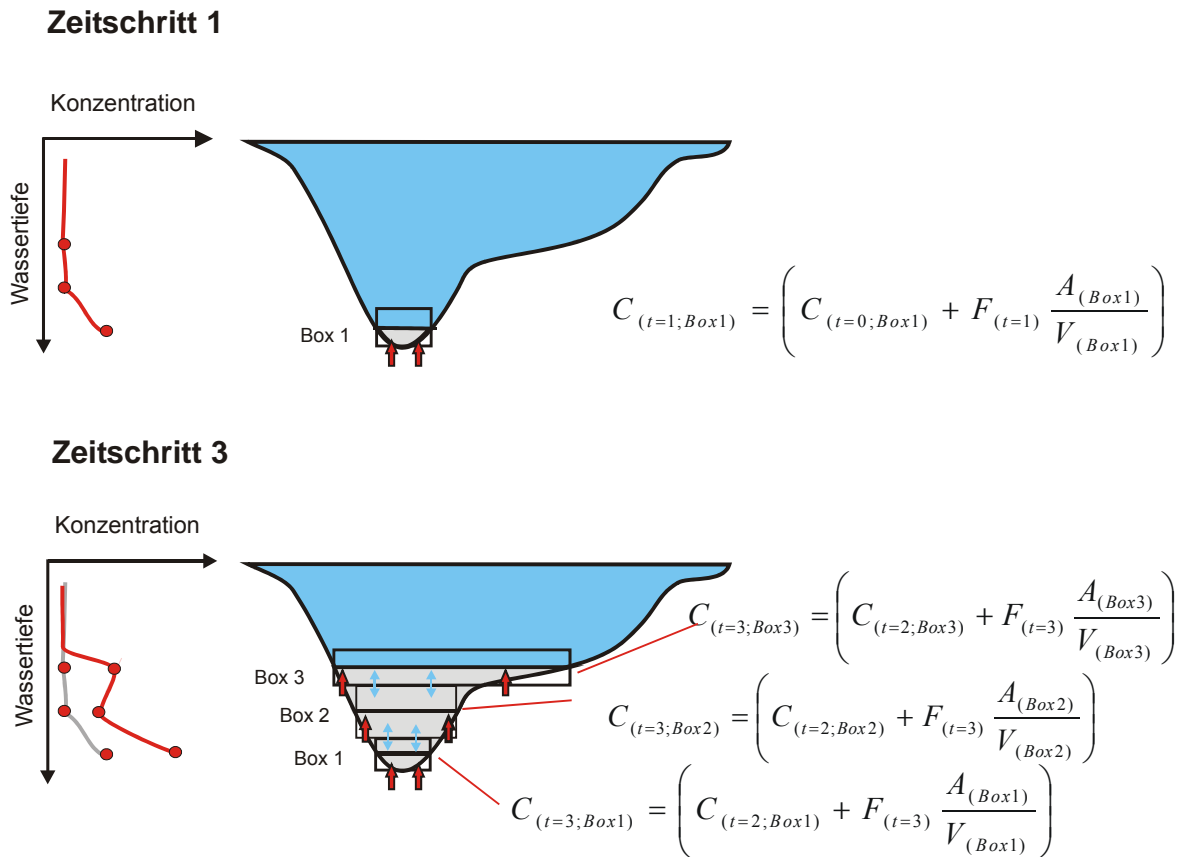


Abbildung 3.21: Vereinfachtes Beispiel des Freisetzungmodells mit drei Boxen. Links werden die Konzentrationsprofile gezeigt, die sich aus dieser Seeform ergeben könnten. Rechts ist der Modellsee mit den Boxen und der für die Berechnung notwendigen Formel dargestellt.

Abbildung 3.21 zeigt vereinfacht einzelne Rechenschritte des Modells. Wichtig ist vor allem, dass die Konzentration einer Box erst berechnet wird, wenn die zugehörige Sedimentfläche der Box anoxisch ist. Im Modell ist das der Bereich der Wassersäule, der unterhalb der *Redoxfront* liegt. Aus diesem Grund muss vor dem Modellstart für jeden Zeitschritt die Lage der *Redoxfront* definiert werden. Abbildung 3.22 (links) zeigt diese Kurve für das folgende Beispiel für die Mangan- und Sulfidfreisetzung.

Bevor die Freisetzung von Mangan und Sulfid aus den Sedimenten des Willersinnweihers simuliert werden konnte, mussten verschiedene Parameter festgelegt werden (vgl. Anhang III). Jede der Boxen hat ein bestimmtes Wasservolumen und eine zugehörige Sedimentfläche, über die das Mangan bzw. Sulfid in die Box gelangt. Ferner musste der Stofffluss zwischen Sediment und Seewasser sowie zwischen den Boxen festgelegt werden. Die Boxen sind 1 bis 2 m mächtig. Ihre Anzahl wurde entsprechend der Probenabstände in den gemessenen Konzentrationsprofilen gewählt. Bei den vom Modell berechneten Konzentrationen handelt es sich um Mittelwerte der Boxen, die in  $\mu\text{mol/l}$  angegeben werden.

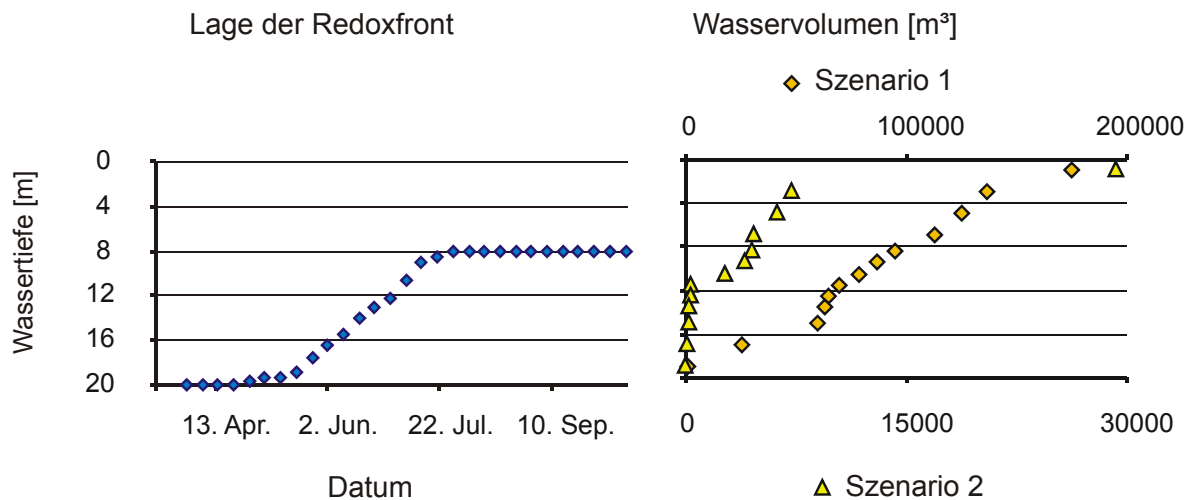


Abbildung 3.22: Lage der *Redoxfront* (links) und das Wasservolumen der einzelnen Boxen (rechts). Die Rauten stellen das gesamte südwestliche Becken dar. Die Dreiecke geben die Seeform im Nahbereich der Probennahmestelle wieder.

Das Modell simuliert den Zeitraum vom Beginn der Stagnation bis zum Spätsommer. Der Stofffluss wurden aus den Konzentrationsgradienten der drei Porenwasserprofile berechnet und die Werte dazwischen unter Berücksichtigung der saisonalen Variation der Freisetzung abgeschätzt (Abbildung 3.23). Die Freisetzung von gelöstem Mangan und Sulfid beginnt, sobald sich an der Sediment-Wassergrenze anoxische Bedingungen einstellen. Die räumliche wie zeitliche Lage der *Redoxfront* wird dem Modell vorgegeben und wurde aus den Sulfid- und Sauerstoffmessungen abgeleitet (vgl. Abbildung 3.9 und Abbildung 3.22 links).

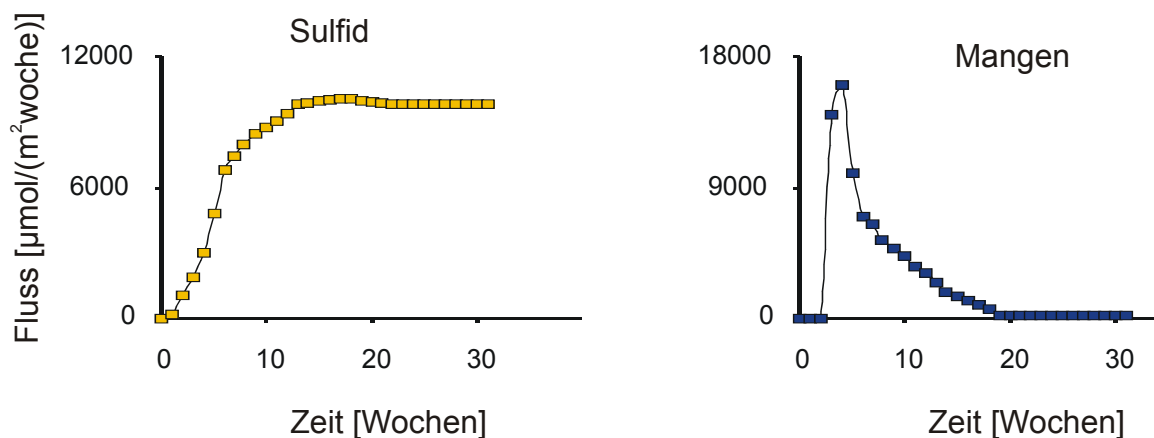


Abbildung 3.23: Freisetzungskurven für Mangan und Sulfid, wie sie sich aus den Flussberechnungen ergeben.

## Szenario 1

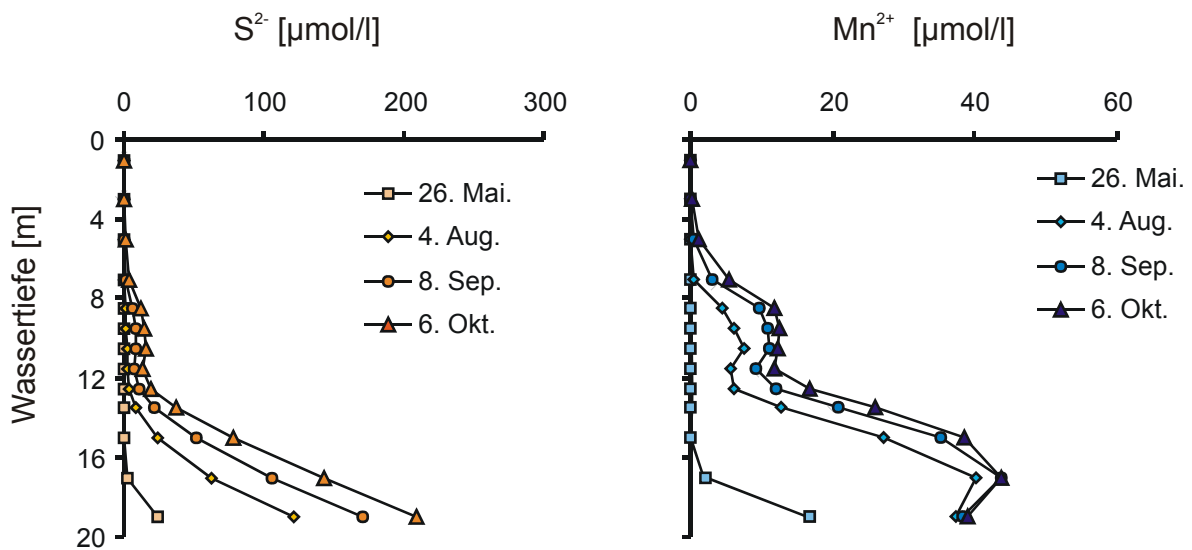


Abbildung 3.24: Konzentrationsverteilung des ersten Szenarios für das große Becken. Simuliert wurde die Freisetzung von gelöstem Mangan und Sulfid im Seewasser.

In einem ersten Szenario wurde die Freisetzung von Sulfid und Mangan(II) aus dem Sediment ins Seewasser für das große südwestliche Becken simuliert. Die Beckengröße ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Abbildung 3.24 zeigt die simulierte Konzentrationsverteilung der beiden Elemente. Zunächst ist festzustellen, dass der Konzentrationsbereich sehr gut mit den Messergebnissen übereinstimmt, der abgeschätzte Stofffluss spiegelt die Verhältnisse im Willersinnweiher sehr gut wider. Ebenfalls stimmen die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsprofile und die Steigung der Kurven im unteren Bereich sehr gut mit den Messungen überein. Allerdings gelang es in diesem ersten Szenario, nicht, das lokale Mangan- bzw. Sulfidminimum in der Tiefe von 12 m zu simulieren. In Kapitel 4.3 werden die Modellergebnisse zusammen mit den Messwerten in Abbildung 4.8 gezeigt.

In der Tiefenverteilungskarte des Willersinnweihers ist in der Nähe der Probennahmestelle eine morphologische Stufe in der Tiefe von 8 bis 10 m erkennbar. Unterhalb fällt die Böschung steil zur Seemitte hin ab. Möglicherweise ist dieser Bereich für die Bildung des Minimums verantwortlich, da steile Böschungen ein kleineres Sedimentfläche/Volumen-Verhältnis aufweisen, was zu einer geringeren Stofffreisetzung führt. Die flachere Region oberhalb davon hat ein größeres Sedimentfläche/Volumen-Verhältnis und setzt mehr Stoff frei.

## Szenario 2

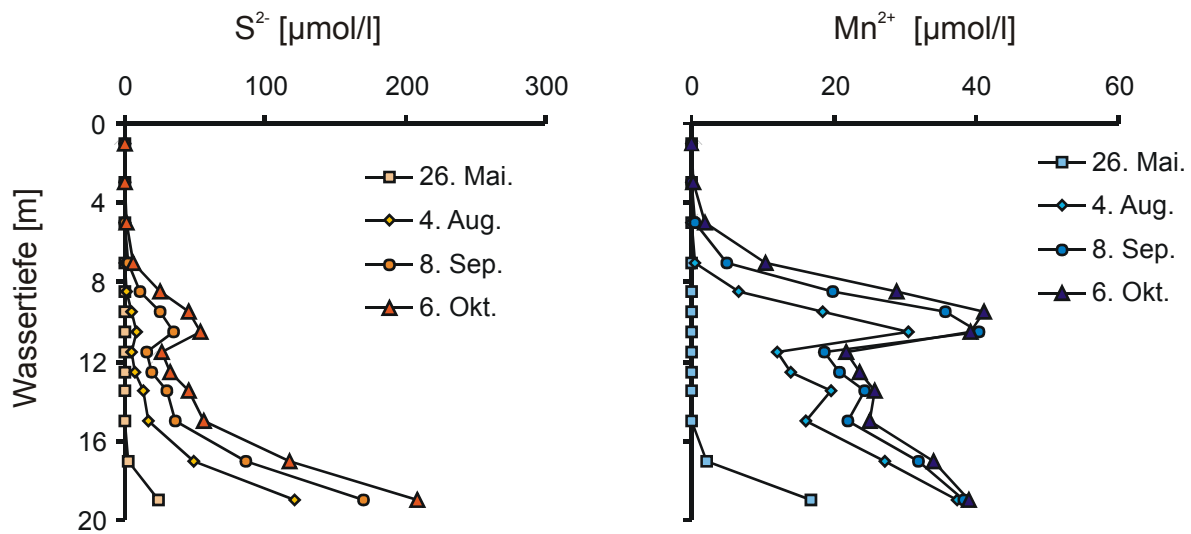


Abbildung 3.25: Simulation des zweiten Szenarios im Nahbereich der Probennahmestelle. Es bildet sich für beide Stoffe das Konzentrationsminimum und das darüber liegende -maximum aus.

In einem zweiten Szenario wurde dieser Einfluss simuliert. Dabei wurden die Konzentrationen der Boxen mit den Daten der Sedimentfläche und das Wasservolumen im Bereich zwischen dem südlichen Ufer und der Probennahmestelle berechnet. Die Konzentrationsprofile der Simulation des Nahbereichs zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Konzentrationsbereich der gemessenen Ergebnisse und der zeitlichen Entwicklung des Kurvenverlaufs, wenn auch die Konzentrationen unterhalb von 10 m etwas niedriger sind als in den Seewasserprofilen. Vor allem aber stimmt der Bereich zwischen 10 und 12 m sehr gut mit der Realität überein. Es bilden sich das beschriebene Konzentrationsminimum und ein deutliches Maximum für die beiden Stoffe aus. Durch die individuelle Freisetzungsdynamik von Sulfid und Mangan sind die Konzentrationsmaxima unterschiedlich stark ausgeprägt, was zu erwarten war (vgl. Abbildung 3.25, Abbildung 4.8).

Das Modell zeigt, dass die Seemorphologie einen großen Einfluss auf die Verteilung von redoxsensitiven Elementen in der Wassersäule hat. Auch für gelösten Phosphor, dessen Freisetzung aus dem Sediment ebenfalls saisonalen Schwankungen unterliegt, scheint dieses Modell anwendbar zu sein. Das Modell scheint vor allem auf kleine Seen anwendbar zu sein, da dort die horizontale Mischung sehr wahrscheinlich ausgeglichener ist als bei großen Seen. Leider stand kein Datensatz für andere Seen mit hinreichend hoher Auflösung der Seewasserprofile zur Verfügung, mit dem das Phänomen hätte bestätigt werden können.

## 4 Diskussion

Zentrale Frage der vorliegenden Arbeit ist die Quantifizierung der abiotischen Stoffumsätze der gekoppelten Kreisläufe von Mangan, Eisen und Schwefel im Willersinnweiher. Für die quantitative Beurteilung der Stoffkreisläufe wurden die Bilanzen der einzelnen Elemente im Willersinnweiher berechnet.

### 4.1 Kreisläufe der einzelnen Elemente im Willersinnweiher

Die jährliche Akkumulation von partikulärem Mangan, Eisen und Schwefel im Sediment kann aus der Konzentration des Stoffs im Sediment und der bekannten Massenakkumulationsrate von  $0,08 \pm 0,01 \text{ g/cm}^2$  berechnet werden. Für die Berechnung des jährlichen Eintrags an gelöstem Mangan, Eisen und Sulfat über das Grundwasser wurde eine Austauschzeit des Seewassers von zwei bis acht Jahren angenommen (WOLLSCHLÄGER, 2003). Die große Unsicherheit der Austauschzeit führte bei der Fehlerberechnung zum Teil zu unrealistischen Fehlern, so hätte beispielsweise negativer Stoffeintrag im Fehlerbereich gelegen. Aus diesem Grund wurden die Ober- und die Untergrenze des Schwankungsbereichs berechnet. Außerdem gingen das Wasservolumen des großen Seebeckens mit  $1050000 \text{ m}^3 \pm 20 \%$  und die Fläche des anoxischen Sedimentes im Hypolimnion mit  $50000 \text{ m}^2 \pm 20 \%$  in die Bilanz ein (vgl. Werte siehe Anhang III). Der Stofffluss an der Sediment-Wassergrenze wurde entsprechend den Annahmen, die in Kapitel 3.3 getroffen wurden, abgeschätzt. Für ihn wurde ein Fehler von 25 % angenommen. Die Abschätzungen sind im Literaturvergleich realistisch. URBAN et al. (1994) kamen z.B. bei der Berechnung des Stoffflusses am Sempacher See zu einer Fehlerabschätzung von 35 % bei einem zum Teil deutlich geringeren Stofffluss.

#### Mangan

Der Mangangehalt im Sediment des Willersinnweihers ist im Vergleich zum Eisengehalt gering. Die Akkumulation von Mangan im Sediment beträgt  $0,80 \pm 0,4 \text{ kmol/a}$ . Es entspricht damit innerhalb der Fehler dem jährlichen Eintrag an Mangan über das Grundwasser. Der Stofffluss aus dem Sediment ins Seewasser dagegen übersteigt den jährlichen Eintrag um den Faktor 5 bis 10 (vgl. Tabelle 4.1). Dies liegt daran, dass das gesamte Manganinventar des Sees bei der Herbstzirkulation oxidiert und im Frühjahr durch Reduktion wieder an die Wassersäule abgegeben wird. Aus diesem Grund ist der Fluss zwischen dem Sediment und dem Seewasser höher als der jährliche Eintrag über das Grundwasser. Es handelt sich in diesem Sinn um internes Mangan.

Zu Anfang der Schichtung im Frühsommer ist der Manganfluss am höchsten. Im Vergleich mit dem Manganfluss des Sempacher Sees in der Schweiz, ist der Fluss im Willersinnweiher bis zu viermal höher (URBAN et al., 1997). Der Manganfluss aus küstennahen Osteseesedimenten in 15 m Wassertiefe ist dagegen in guter Übereinstimmung mit den Werten des Willersinnweihers (THAMDRUP et al., 1994).

### Eisen

Mit Hilfe der Sättigungsberechnung und den Sedimentuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass im anoxischen Hypolimnion des Sees sulfidisches Eisen gebildet wird, das sich am Seegrund ablagert. Mit der Massenakkumulation von  $0,08 \pm 0,01 \text{ g/cm}^2$  und einer Eisenkonzentration von  $300 \pm 18 \text{ } \mu\text{mol/g}$  im Sediment kann die Eisenakkumulation bestimmt werden (vgl. Kapitel 3.1). Im Willersinnweiher akkumulieren so jährlich  $12,0 \pm 4,6 \text{ kmol}$  Eisen im anoxischen Sediment. Über das Grundwasser fließen 6,3 bis  $33,6 \text{ kmol}$  Eisen pro Jahr in den See. Diese Werte stimmen gut mit dem Eisenexport ins Sediment überein. Das über das Grundwasser eingetragene Eisen lagert sich demnach vollständig im Seesediment ab. Allerdings ist der Schwankungsbereich so groß, dass ein nicht unerheblicher Teil des Eisens den See im Abstrom verlassen könnte. Dadurch, dass das Eisen allerdings entweder beim Eintritt in den See sofort oxidiert wird oder mit Sulfid zu FeS reagiert, verlässt nur ein geringer Teil den See im Abstrom.

Da bekannt ist, dass die Proben der Grundwassermessstelle-C Eisengehalte von bis zu  $300 \text{ } \mu\text{mol/l}$  aufweisen (WILD, 2002), wurde für die Eisenkonzentration im Anstrom des großen Beckens ein relativ großer Fehler angenommen. Die Berechnungen wurden mit einer Eisenkonzentration von  $40 \pm 20 \text{ } \mu\text{mol/l}$  durchgeführt. Es scheint aber, dass der Wert von  $40 \text{ } \mu\text{mol/l}$  im Anstrom für das große Becken realistisch ist. Der Stofffluss aus dem Sediment ins Seewasser ist mit  $0,02 \pm 0,009 \text{ kmol/a}$  extrem gering. Das bedeutet, dass das Sulfid aus der Sulfatreduktion im Sediment das gelöste Eisen sehr schnell fixiert. Für den nicht schwefeldominierten Sempacher See wurde ein weit höherer Eisenfluss entlang der Sediment-Wassergrenze bestimmt (URBAN et al., 1997).

### Schwefel

Die Kreisläufe des Eisens und des Schwefels sind eng mit einander verknüpft. Aus den Schwefelgehalten im Sediment ergibt sich eine jährliche Schwefelakkumulation von  $22,0 \pm 10 \text{ kmol}$  in den anoxischen Sedimenten des Willersinnweihers. Dieser Wert übersteigt den Wert des jährlichen Sulfidflusses aus dem Sediment ins Seewasser um den Faktor 2 (vgl. Tabelle 4.1). Obwohl die Eisenakkumulationsrate gut mit dem jährlichen Sulfidfluss aus dem Sediment übereinstimmt. Der sedimentäre Schwefel ist also gegenüber dem Eisen um den Faktor 2 im Sediment angereichert. In Kapitel 3.1 wurde angeführt, dass das Eisen/Schwefel-Verhältnis im Sediment stöchiometrisch dem Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) entsprechen würde, möglicherweise findet kurz nach der Ablagerung des FeS in dem an Sulfid stark übersättigten Milieu eine Umkristallisation statt.

Sicherlich wird aber ein großer Anteil des Sulfids bereits im Sediment gebunden, möglicherweise durch die Entstehung von FeS<sub>2</sub>. Auch die Sulfatreduktionsraten sind wesentlich höher als der Sulfidfluss an der Sediment-Wassergrenze, auch dies spricht für eine Sulfidsenke im Sediment (vgl. Kapitel 3.3). Aus der Differenz der Schwefelakkumulation von 22,0 ±10 kmol/a und der FeS-Akkumulation von nur 12, ±4,6 kmol/a ergeben sich 10 kmol/a Schwefel, die nach der Sulfatreduktion bereits im Sediment ausgefällt werden (vgl. Bilanz in Tabelle 4.1). Ein kleiner Beitrag kommt auch vom Bariumsulfat und dem organisch gebundenen Schwefel im Sediment, die beiden Spezies werden in der Bilanz nicht berücksichtigt. Eine nennenswerte Sulfidbildung im Seewasser kommt nicht in Betracht, da sonst die Fe-Akkumulation nicht so gut mit dem Sulfidfluss ins Seewasser übereinstimmen würde.

Der Sulfatzufluss über das Grundwasser ist erwartungsgemäß groß. Zur Berechnung wurde ein Sulfatgehalt im Anstrom von 2200 ±100 µmol/l angenommen. Vergleicht man diesen Wert mit den 1600 ±200 µmol/l Sulfatgehalt im Abstrom, zeigt sich, dass der See eine Senke für Schwefel darstellt. Dies ist auch nach den geochemischen Bedingungen zu erwarten. Allerdings kann aus der Bilanz des Sulfatein- und Sulfataustrags nicht auf die Menge des im See verbliebenen Schwefels geschlossen werden. Für die Berechnung des Nettoflusses für Sulfat in den See würde man die Differenz aus dem Sulfatzu- und -abstrom bilden (siehe Tabelle 4.1). Die beiden Werte haben allerdings ein so großen Schwankungsbereich, dass genaue Rückschlüsse auf die im See verbliebene Menge Schwefel nicht möglich sind.

Zusammenfassend kann für den Schwefelkreislauf festgestellt werden, dass die Differenzen in den Schwefelbilanzen und die hohen Sulfatreduktionsraten ein Zeichen dafür sind, dass im anaeroben Sediment eine erhebliche Reoxidation des Sulfids stattfindet und dass etwa 50 % des Sulfids aus der Sulfatreduktion bereits im Sediment gebunden werden. URBAN et al. (1994) stellten in ihren Untersuchungen fest, dass die Reoxidationsraten fast so hoch sein können wie die Sulfatreduktionsraten selbst.

Tabelle 4.1: Jährliche Stoffflüsse der einzelnen Elemente und deren Berechnungen.

Element	Jährlicher Zufluss via Grundwasser [kmol/a]	Jährlicher Abfluss via Grundwasser [kmol/a]	Jähr. Akkumulation im Sediment [kmol/a]	Stofffluss aus dem bzw. ins anoxische Sediment [kmol/a]
Formeln	$= (C_{Gw} \cdot V) / T$	$= (C_{Gw} \cdot V) / T$	$= MAR \cdot C_{Sed} \cdot A_{anox.}$	$= F \cdot A_{anox.} \cdot t$
Mangan	1,6 bis 5	0	0,8 ±0,4	-4,0 ±2
Eisen	6,3 bis 33,6	0	12,0 ±4,6	-0,02 ±0,009
Schwefel	330 bis 960	220 bis 760	22,0 ±10	15,7 ±13 davon HS <sup>-</sup> -11,8 ±5 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 27,5 ±12
Kohlenstoff	unbekannt		org.-C 360 ±130	anorg. C -75 ±34

Abkürzungen: C<sub>Gw</sub> bzw. C<sub>Sed</sub>: Konzentration im Grundwasser bzw. Sediment; V: Wasservolumen; T: Austauschzeit; MAR: Massenakkumulation; F: Stofffluss; t: Zeit (anoxische Phase)

## Organischer Kohlenstoff

Im Oberflächenwasser des Willersinnweiher wird das organische Material gebildet, das zum Teil bereits in der Wassersäule abgebaut wird oder zum Seeboden sinkt, wo es schließlich unter sub- bzw. anoxischen Bedingung mikrobiell zersetzt wird. Leider stehen dieser Arbeit keine Abschätzungen zur Bioproduktion im Oberflächenwasser zur Verfügung. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur der Abbau des organischen Kohlenstoffs im Sediment diskutiert und bilanziert. Ähnlich wie für die Eisenakkumulation wurde die Akkumulation des organischen Materials im Sediment abgeschätzt.

Aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des Karbonats der Sedimentproben wurde der organische Kohlenstoffanteil berechnet. Er beträgt im obersten Sedimentzentimeter etwa  $9000 \pm 250 \mu\text{mol/g}$ . Mit zunehmender Tiefe geht die Konzentration in Folge des Abbaus von organischem Material zurück. Die Konzentration von  $9000 \pm 250 \mu\text{mol/g}$  im oberen Sediment entspricht einer Akkumulation von  $7200 \pm 1100 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ . Daraus lässt sich auf eine jährliche  $C_{\text{org}}$ -Akkumulation von  $360 \text{ kmol}$  für das gesamte anoxische Sediment schließen.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 4.1 ergibt sich eine jährliche Abbaurrate des organischen Kohlenstoffs von  $350 \pm 50 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$ . Das entspricht einem Abbau im ersten Jahr von  $14,4 \pm 7,6 \text{ kmol}$  organischem Kohlenstoff für das gesamte anoxische Sediment. Entsprechend der REDFIELD-Summenformel (vgl. Gleichung 4.1 und STUMM & MORGAN, 1996) für organisches Material ergeben sich für den jährlichen Export ins Sediment  $6,2 \cdot 10^3 \text{ kg}$ , wobei im ersten Jahr davon etwa  $2,5 \cdot 10^2 \text{ kg}$  abgebaut werden.

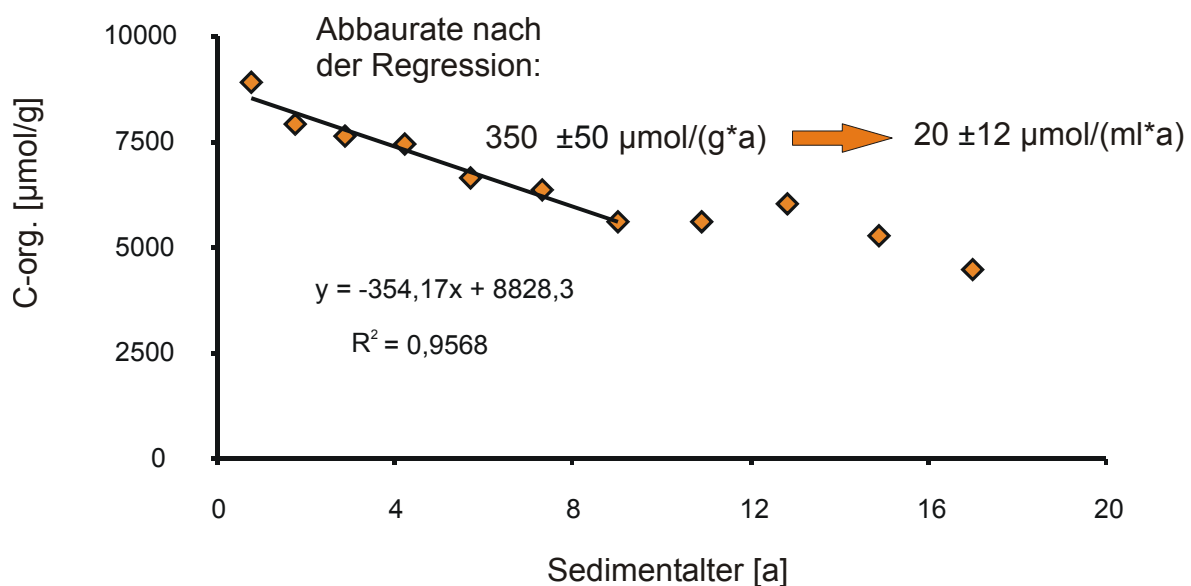
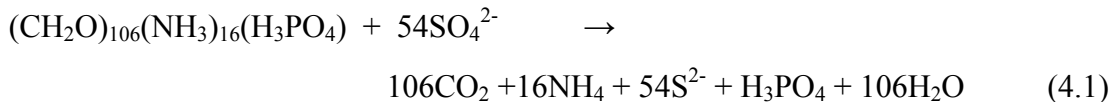


Abbildung 4.1: In der Grafik ist der organische Kohlenstoff des Sediments gegen das Sedimentalter dargestellt. Die Abbaurrate ergibt sich aus der Regressionsgeraden.



Will man die Abbaurrate des organischen Materials mit den Raten aus dem Sulfatreduktionsexperiment vergleichen, dann müssen die Werte auf  $\mu\text{mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{a})$  umgerechnet werden. Hierbei geht die Porosität mit einem Wert von  $0,97 \pm 0,01$  in die Berechnung ein. Es ergibt sich eine durchschnittliche Abbaurrate von  $20 \pm 12 \mu\text{mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{a})$ . Entsprechend folgender Gleichung (das Kohlenwasserstoffmolekül entspricht der REDFIELD-Summenformel (STUMM & MORGAN, 1996)) sind 54 Mol Sulfationen nötig, um 106 Mol organischen Materials zu oxidieren:



Daraus folgt, dass bei der Sulfatreduktion pro Mol Sulfat ca. zwei Mol Kohlendioxid entstehen. Man erwartet also eine Sulfatreduktionsrate von ca.  $10 \mu\text{mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{a})$ . Die Werte, die sich aus dem Sulfatreduktionsexperiment ergeben, liegen allerdings zwischen 10 und  $150 \mu\text{mol}/(\text{cm}^3\cdot\text{a})$ .

Für die Abweichung der Werte nach oben sind verschiedene Ursachen denkbar: Erstens, es existiert eine zusätzliche Kohlenstoffquelle, die in den Bilanzen nicht erfasst ist, z.B. Methan. Wäre das der Fall, würde eine anaerobe Methanoxidation, wie sie für marine Sedimente beschrieben ist, stattfinden (HINRICHS et al., 1999; JORGENSEN et al., 2001; BOETIUS et al., 2000). Zweitens, die Sulfatreduktionsraten im anoxischen Sediment sind nicht konstant sondern variieren räumlich und zeitlich stärker als angenommen. Drittens, das Reduktionsexperiment überschätzt die Raten, da dabei zusätzliches Sulfat dem Sediment zugeführt wird, was zu einer Erhöhung der Umsatzraten führen kann.

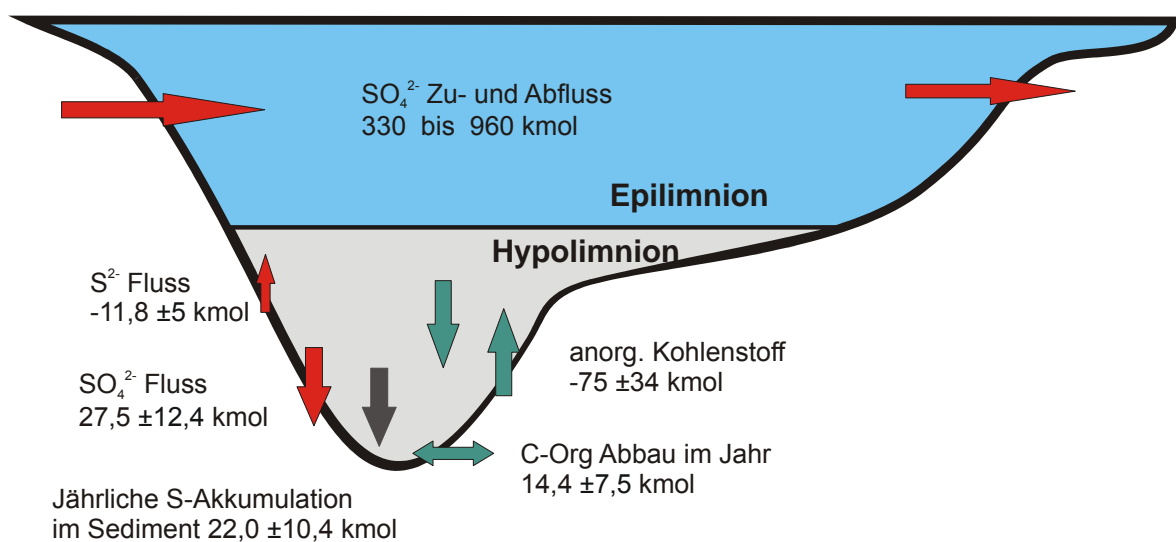


Abbildung 4.2: Stoffflüsse des Kohlenstoff- und Schwefelkreislaufs im Willersinnweiher. Die roten Pfeile zeigen die Schwefel Flüsse, die grünen die des Kohlenstoffes und der schwarze Pfeil stellt den Export von FeS ins Sediment dar, wobei ein Teil des sedimentären FeS im Porenwasser gebildet wird. Ein direkter Vergleich zwischen Sulfatfluss und anorganischem Kohlenstofffluss ist möglich, wenn man den Kohlenstofffluss durch zwei teilt (siehe Text).

Der anorganische Kohlenstofffluss aus dem Sediment, also das in Gleichung 4.1 entstehende  $\text{CO}_2$ , beträgt im Willersinnweiher  $75 \pm 34$  kmol/a. Entsprechend der Gleichung 4.1 für den anaeroben Abbau von organischem Material durch mikrobielle Sulfatreduktion würden dabei im anoxischen Sediment  $38 \pm 10$  kmol/a Sulfat verbraucht werden (Abbildung 4.2). Demgegenüber stehen aber nur  $27,5 \pm 12,4$  kmol/a Sulfatfluss ins Sediment. Dieser Wert ist im Mittel etwa 30 % geringer als der berechnete Wert. Diese Diskrepanz von 30 % kann mit der in Kapitel 3.3 festgestellten Reoxidation von Sulfid im Porenwasser von bis zu 80 % im Frühjahr geschlossen werden, da so eine zusätzliche Sulfatquelle für die Sulfatreduktion im Sediment entsteht. Allerdings würde die oben diskutierte zusätzliche Kohlenstoffquelle Methan die Diskrepanz in der Bilanz vergrößern und damit den Anteil der Reoxidation auf über 30 % anwachsen lassen. Zusammenfassend kann man feststellen, dass der Kohlenstoffkreislauf im Sediment die Ergebnisse des Schwefelkreislaufs hinsichtlich der Reoxidation von Sulfid und den Sulfatreduktionsraten stützt. In Abbildung 4.2 sind die Stoffflüsse der beiden Kreisläufe gezeigt.

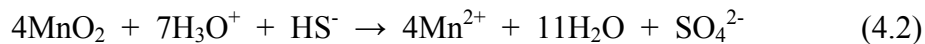
## 4.2 Porenwassergeochemie

### Reoxidation im Porenwasser

Bei der Herbstzirkulation wird das gesamte Manganinventar der Wassersäule oxidiert und als Mangan(III/IV)oxid auf dem Sediment abgelagert. Einen kleineren Anteil im Sediment stellen die Eisenoxide, da der Gehalt von gelöstem Eisen in der Wassersäule geringer ist. Solange die Wassersäule im Winter gut gemischt und mit Sauerstoff gesättigt ist, ist diese Oxidlage auf dem Sediment stabil und bildet eine Barriere für im Porenwasser gelöstes Sulfid und gelösten Phosphor. Der Sulfatfluss vom See- ins Porenwasser ist im Winter etwas geringer. Durch die Sulfatreduktion im Sediment wird weiterhin Sulfid gebildet, wahrscheinlich sind dabei die Reduktionsraten im Winter geringer, da weniger frisches organisches Material verfügbar ist (vgl. Kapitel 1.3).

Ein Teil des Sulfids aus der Sulfatreduktion und der Eisensulfide wird im Winter und im Frühjahr von Manganoxiden reoxidiert (vgl. Gleichung 4.2; CANFIELD et al., 1993). Es bildet sich eine suboxische Zone wenige Millimeter unterhalb der Sediment-Wassergrenze aus. Die obersten beiden Millimeter des Sediments bleiben oxisch. Das reduktiv gelöste Mangan diffundiert ins Seewasser zurück und wird dort zum Teil reoxidiert. Dieses Recycling an der Sediment-Wassergrenze wurde von SCHLIEKER et al. (2001) in einem Säulenexperiment gezeigt. Sie stellten in ihrem Experiment fest, dass die Mangan- und Eisenoxide eine abiotische Senke für Sulfid sind.

Dieses Recycling verursacht eine große Unsicherheit bei der Abschätzung der Stoffumsätze. Im Folgenden wird über das Manganinventar des Sees das Ausmaß der Sulfidreoxidation im Porenwasser abgeschätzt. Wegen des Recyclings kann allerdings nur die Untergrenze des Stoffumsatzes angegeben werden. Aus den beiden Halbreaktionen 1.4 und 1.6 ergibt sich die abiotische Oxidation von Sulfid durch  $\text{MnO}_2$ :



Aus der Stöchiometrie folgt, dass bei der Oxidation von einem Mol Sulfid vier Mol Mangan(IV)oxid verbraucht werden. Die Menge von  $4,0 \pm 2$  kmol Mangan(IV)oxid, die jährlich vom Sediment an die Wassersäule abgegeben wird, kann demnach  $1,0 \pm 0,5$  kmol Sulfid oxidieren. Wird das dabei in Lösung gehende Mangan(II) in der Wassersäule reoxidiert, entsteht ein gekoppelter Kreislauf.

Der entscheidende Prozess in dieser Zeit ist allerdings die wieder einsetzende Sedimentation von organischem Material. Dadurch gelangen die Manganoxide von der oxischen bis suboxischen Zone in die Sulfatreduktionszone. Dort, in etwa 1 cm Sedimenttiefe, kommt es zu einer ausgeprägten Reoxidation des Sulfids durch Manganoxide. Die Reoxidation in dieser Sedimenttiefe zu dieser Zeit würde die im Vergleich zum Sulfat- und Sulfidfluss hohen Reduktionsraten erklären.

### Oxidation von sulfidischem Eisen

Das gelöste Eisen bildet in der Wassersäule mit gelöstem Sulfid wahrscheinlich Mackinawit. Das amorphe Eisensulfid lagert sich während des Sommers im Sediment ab. Im Winter, wenn die oberen 2 - 3 mm des Sediments oxisch sind (vgl. Abbildung 3.8), wird ein Teil der Eisensulfide vom im Seewasser gelösten Sauerstoff oxidiert. Nun liegt eine dünne Eisenoxidschicht auf dem sonst anoxischen Sediment. Wird die Wassersäule im Frühjahr wieder anoxisch, werden die Eisen(III)oxide reduziert. Dieses Phänomen wurde in der Vergangenheit für verschiedene eutrophe Seen beschrieben (DAVISON, 1984).

Die Vermutung, dass sich im Winter eine „Rostschicht“ auf dem Sediment bildet, wird durch die Ergebnisse der Phosphormessungen im Poren- und im Seewasser gestützt. Im Winter befinden sich bis zu  $140 \mu\text{mol/l}$  gelöster Phosphor im Porenwasser, wobei der Gradient an der Sediment-Wassergrenze so klein ist, dass anzunehmen ist, dass kein gelöster Phosphor vom Porenwasser ins Seewasser gelangt (vgl. Abbildung 3.20). Im Sommer beobachtet man dagegen große Gradienten und einen hohen Stofffluss.

Der Kurvenverlauf des gelösten Phosphors im Winter deutet auf eine Orthophosphatsenke an der Sedimentgrenze hin. Die Senke ist das oxidierte Eisen, an dessen Oberfläche das Orthophosphat adsorbiert ist. Das Phosphat würde ungehindert vom Porenwasser ins Seewasser gelangen, wenn die Eisenhydroxidlage keine Barriere an der Sediment-Wassergrenze bilden würde. Vor allem wären keine saisonalen Schwankungen bei der Freisetzung von gelöstem Phosphor zu beobachten. Die Adsorptionsaffinität von Phosphor an Eisenhydroxiden wurde von GUNNARS et al. (2002) für Süßwasser und brackisches Wasser beschrieben. Sie berechneten ein Fe/P Mol-Verhältnis von 2.

Eine Abschätzung, wie viel Eisenhydroxid im Winter gebildet wird, ergibt sich aus der Seefläche und der Eindringtiefe des Sauerstoffs ins Sediment im Winter. Dabei oxidieren sehr wahrscheinlich die Manganoxide das sulfidische Eisen (MYERS & NEALSON, 1988). Unter der Voraussetzung, dass etwa 20 % des FeS oxidiert wird, bilden sich so  $0,42 \pm 0,32$  kmol Eisenhydroxid in den oberen zwei Sedimentmillimetern. Das oxidierte Eisen könnte wie die Manganoxide zur Reoxidation beitragen, allerdings zu einem entsprechend geringeren Anteil. Außerdem wäre durch das Phosphat im Porenwasser die Reduktion von Eisen(III) kinetisch zunächst gehemmt (YAO & MILLERO, 1995).

Die Porenwasserprofile für gelösten Phosphor zeigen im Winter, dass der Fluss in den oberen beiden Zentimetern im Sediment zum Erliegen kommt. Anhand der Gradienten kann der Phosphatfluss in diesem Bereich abgeschätzt werden. Bei einem Fluss von  $40 \pm 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  werden im Zeitraum von vier Monaten etwa  $0,24 \pm 0,08$  kmol in die Phosphatsenke transportiert. Demnach würde die oben berechnete Stoffmenge an Eisenhydroxid ausreichen, um das aus dem Porenwasser freigesetzte Phosphat im Sediment zu binden. Als Phosphorquelle kommt vor allem das abgelagerte organische Material in Frage, ein Teil wird bei der Herbstzirkulation mit gefällt (SCHMID 2002).

### 4.3 Geochemie des Seewassers

Die geochemischen Prozesse in der Wassersäule des Willersinnweiher werden an erster Stelle von der Schichtung des Sees und der Verfügbarkeit von Sauerstoff gesteuert. Einen erheblichen Einfluss auf die vertikale Verteilung von gelösten, redoxsensitiven Elementen in der Wassersäule haben physikalische Prozesse. Im Folgenden werden die geochemischen Prozesse in der Wassersäule diskutiert. Vor allem werden die Reoxidationsprozesse entlang der *Redoxfront* genauer beschrieben und wenn möglich bilanziert.

## Eisen- und Manganrecycling an der *Redoxfront*

Das Verteilungsmuster von gelöstem Eisen in der Wassersäule wird vor allem von der schnellen Freisetzung aus dem Sediment und der Bildung von FeS bestimmt. Zusätzlich beobachtet man im Sommer ein relativ ortstables Maximum in einer Wassertiefe von 10 - 12 m. Dieses obere Maximum liegt knapp unterhalb der *Redoxfront* (vgl. Abbildung 4.3). In diesem Bereich wird partikuläres Eisen durch Reduktion gelöst. Wahrscheinlich kommt es entlang der *Redoxfront* zu einem Recycling des Eisens, also einer Oxidation im sauerstoffgesättigten Bereich und einer Reduktion im anoxischen Milieu.

Ein lokaler Eisenkreislauf entlang der *Redoxfront* würde das vom Sediment aufsteigende Sulfid nach oben begrenzen. Das gelöste Eisen(II) bildet im Kontakt mit dem gelösten Sauerstoff in der Wassersäule Eisenhydroxide. Diese sinken ab und oxidieren wenige Zentimeter tiefer verfügbare Redoxpartner. Die abiotische Oxidation von Sulfid, wie sie von verschiedenen Autoren beschrieben wurde, ist eine mögliche Reaktion (PEIFFER, 1994; DAVISON, 1993; PEIFFER et al., 1992; CANFIELD, 1988). Sulfid und oxidiertes Eisen treffen in dieser Wassertiefe aufeinander. Allerdings ist Eisen in weit geringeren Konzentrationen im Wasser enthalten als Mangan, da es im anoxischen als FeS ausfällt und im oxischen Eisenhydroxide bildet.

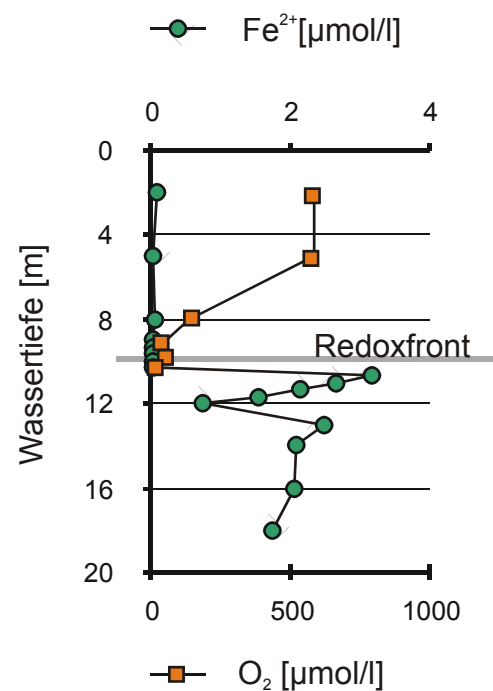


Abbildung 4.3: Seewasserprofil vom 06.08.2002 für gelöstes Eisen und Sauerstoff.

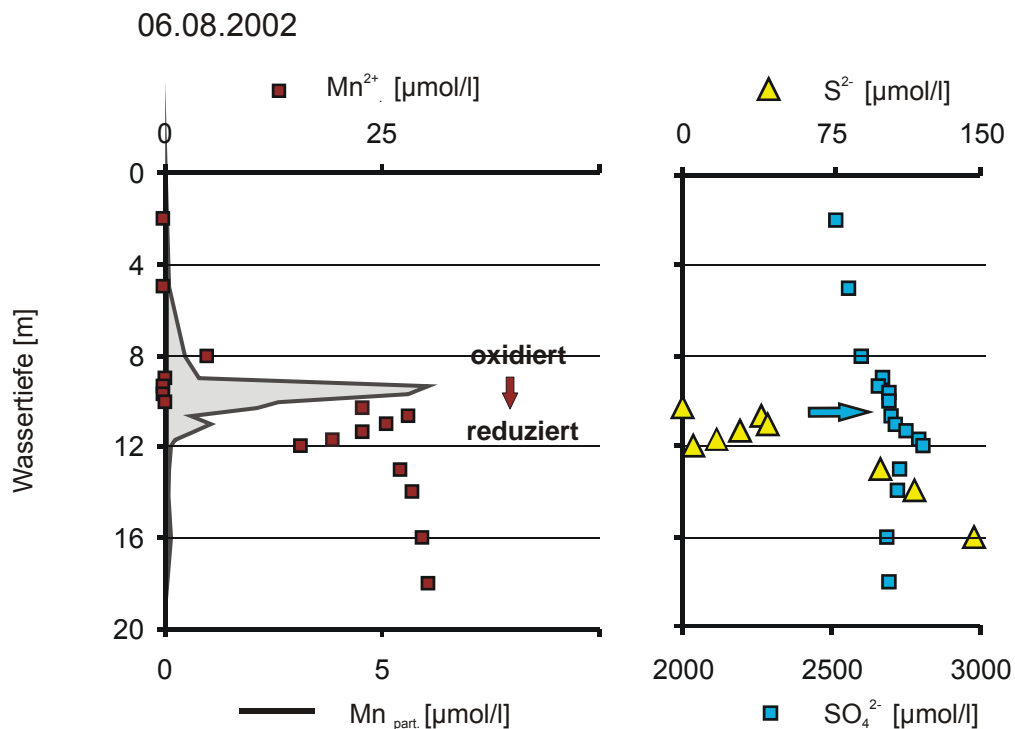


Abbildung 4.4: Manganpartikel und das gelöste Mangan in der Wassersäule. Rechts ist der Konzentrationsverlauf von Sulfid und Sulfat dargestellt.

Manganoxide gelten ebenfalls als potentiell Oxidationsmittel für Sulfide (DAVISON, 1993; DE VITRE, 1988). Die Oxidation von Sulfid im Seewasser findet demnach im Willersinnweiher sehr wahrscheinlich hauptsächlich durch Manganoxide statt. Durch die vergleichsweise hohen Mangangehalte in der Wassersäule des Willersinnweiher war es möglich, Manganpartikelgehalte an zwei Probennahmeterminen zu bestimmen (Abbildung 4.4). Die Beobachtung eines Maximums des partikelgebundenen Mangans direkt oberhalb eines Konzentrationsmaximums von gelöstem Mangan wurde bereits von DAVISON (1993) beschrieben. Diese Partikel gehen entweder auf ein Recycling an der *Redoxfront* zurück oder es findet ein Eintrag von Mangan(II) über das Grundwasser statt. Dieser Prozess wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Abbildung 4.4 zeigt ein Seewasserprofil mit den Konzentrationen des gelösten und des partikelgebundenen Mangans (schwarz unterlegt) sowie die Sulfat- und Sulfidkonzentration. In dem Beispiel wird ein Teil des partikulären Mangans kurz unterhalb der *Redoxfront* reduziert. Dort befindet sich ein ausgeprägtes Mangan(II)maximum in der Wassersäule, das während des ganzen Sommers zu beobachten war. Allerdings konnten nennenswerte Manganpartikelmengen nur für zwei Probennahmeterminen nachgewiesen werden. Es ist also wahrscheinlich, dass es sich dabei um Phänomene handelt, die nur sehr sporadisch Einfluss auf die Geochemie in der Wassersäule haben.

Wenn der vertikale Sulfidfluss in der Wassersäule bekannt ist, kann berechnet werden wieviel Sulfid in einem Jahr durch die Oxidation verbraucht wird. Bei 30  $\mu\text{mol/l}$  Konzentrationsunterschied und einem vertikalen Transportkoeffizienten  $D_w$  von  $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , der vom Institut für Umweltphysik zur Verfügung gestellt wurde, ergibt sich ein großzügig abgeschätzter Sulfidfluss in den Oxidationshorizont von maximal 13  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  pro Woche. Bleibt die Schichtung von Anfang Juni bis Oktober stabil, werden 200  $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$  Sulfid oxidiert. Die Werte sind zu gering, als dass die Oxidation von Sulfid über den Anstieg des ohnehin hohen Sulfatgehaltes in der Wassersäule nachweisbar wäre. Nach dieser Abschätzung werden jährlich 10 mol Sulfid in dieser Tiefe oxidiert. Vergleicht man diesen Wert mit den übrigen Schwefelflüssen im Willersinnweiher wird deutlich, warum sich die Sulfidoxidation nicht in der Sulfatkonzentration niederschlägt (Tabelle 4.1).

Anhand der Stöchiometrie der Gleichung 4.2 kann der Verbrauch der Mangan(II)oxide für die Oxidation von 10 mol Sulfid in einem Sommer berechnet werden. Demnach wären dazu 40 mol Manganoxid notwendig. Dieser Wert ist deutlich geringer als der Zustrom an Mangan über das Grundwasser. Die Oxidation von Sulfid durch Eisen- und Manganoxid in der Wassersäule ist in dem beschriebenen Umfang wahrscheinlich, da ausreichend Mangan zur Oxidation in den See eingetragen wird. Allerdings konnte die Oxidation nur in zwei Fällen durch die Messung von partikelgebundenem Mangan bestätigt werden.

### **Oxidation des Sulfids bei der Zirkulation**

Wenngleich in den vorangegangenen Kapiteln betont wurde, dass für eine Sulfidoxidation in der Wassersäule die gesicherten Belege fehlen, ergaben sich durch die Schwefelisotopenmessungen zusätzliche Hinweise auf Sulfidoxidation im Seewasser. Das anoxische Hypolimnion hat leichtere  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Signaturen als die Proben aus dem oberen Wasserkörper (Abbildung 3.15). Im Allgemeinen deuten schwerere Isotopenverhältnisse des Sulfats auf bakterielle Sulfatreduktion und die damit verbundene Verarmung des Sulfatpools an leichten Isotopen hin (HOEFS, 1997). In nicht geschlossenen Systemen, die Mischungsprozessen unterliegen, beschreibt diese einfache Modellvorstellung das System allerdings nicht ausreichend.

Wie die Unterschiede der  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Werte zwischen dem Epi- und Hypolimnion entstehen, wird deutlich, wenn man die Wintersignaturen mit in die Betrachtung einbezieht. Es gibt zwei Möglichkeiten. Erstens, bei der Zirkulation wird das Epilimnion mit dem Hypolimnion gemischt und aus dieser Mischung ergeben sich die  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Werte für die Wassersäule im Winter. Und zweitens, bei der Zirkulation wird zusätzlich zur Mischung noch das leichte Sulfid oxidiert, was zur Gesamtsignatur des Wassers mit leichten Werten beiträgt.

Die aus diesen beiden Prozessen resultierenden  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Werte lassen sich wie folgt berechnen:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{zirk}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{epi-SO}_4^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{epi}}}{V_{\text{ges}}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{epi}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{hyp-SO}_4^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{hyp}}}{V_{\text{ges}}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{hyp}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{hyp-S}^{2-}} \cdot \frac{V_{\text{hyp}}}{V_{\text{ges}}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{hyp}}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ges}}} \quad (4.3)$$

Dabei gehen die  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Werte für das Epilimnion mit +13 ‰, für das Hypolimnion mit +16 ‰ sowie die  $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur des Sulfids mit -16 ‰ und die Wasservolumina des Epi-  $V_{\text{epi}}$  und Hypolimnions  $V_{\text{hyp}}$  ein. Ferner gehen die Sulfat-  $[\text{SO}_4^{2-}]$  bzw. Sulfidkonzentrationen  $[\text{S}^{2-}]$  des Epi- und Hypolimnions sowie die rechnerische Sulfatgesamtkonzentration  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ges}}$  ein. Bei der Berechnung der Mischung ohne die Oxidation des Sulfids wird der letzte Term des Zählers weggelassen.

Für das erste Szenario ergibt sich ein  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Wert von 14 ‰ nach der Mischung des gesamten Wasserkörpers (in Abbildung 4.5 als gestrichelte Linie dargestellt). Wird aber das mit -16 ‰ isotopisch leichte Sulfid bei der Zirkulation oxidiert, würde sich eine  $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur des Sulfats von 12,3 ‰ errechnen. In Abbildung 4.5 sind die berechneten und die gemessenen Werte dargestellt. Demzufolge scheint das Sulfid zu einem erheblichen Anteil bei der Zirkulation oxidiert zu werden.

Geht man von einer Oxidation des Sulfids während der Stagnationsphase entlang der *Redoxfront* aus, dann müsste dem Sulfatpool des Epilimnions fortwährend isotopisch leichter Schwefel zugeführt werden. Dies würde im Sommer bei einem gut durchmischten Epilimnion dazu führen, dass man dort höhere Sulfatgehalte und leichtere  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Werten misst. Die Sulfatgehalte im Oberflächenwasser steigen tatsächlich im Sommer an und stützen die These der Oxidation von Sulfid entlang der *Redoxfront*. Leider stehen keine  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Signaturen des Wassers zu Beginn der Stagnation 2003 zur Verfügung. Die oben aufgestellte These würde nur bei  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Ausgangswerten von etwa 15 bis 16 ‰ zutreffen.

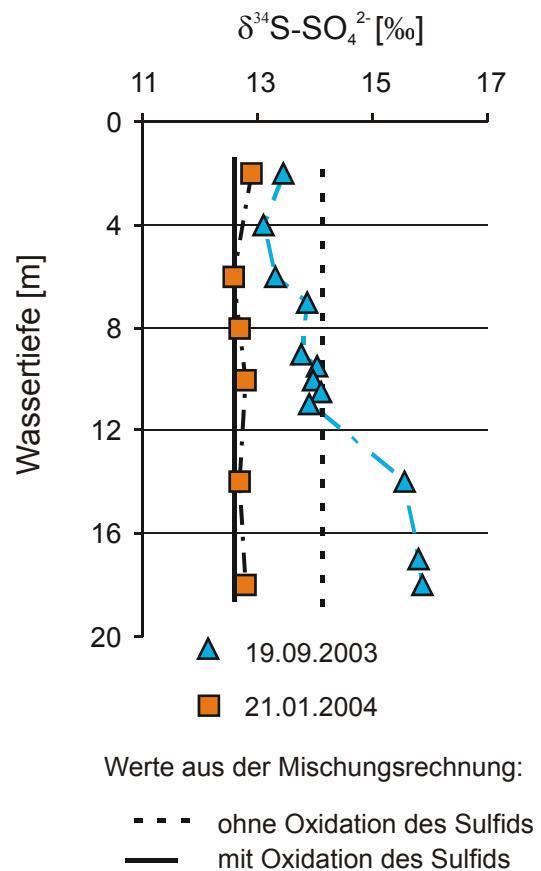


Abbildung 4.5: Schwefelisotopenverhältnisse der Wassersäule im Spätsommer und Winter. Die zusätzlichen Linien zeigen die berechneten Werte.



Für die Grundwasserproben wurden  $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$  -Signaturen von 15 und 14,5 ‰ im Anstrom und 18 ‰ im Abstrom gemessen. Diese hohen Werte im Grundwasserabstrom des Sees zeigen eine hohe Sulfatreduktion an, die zu einer Verarmung des Sulfatpools an leichtem Schwefel führt. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den geringeren Sulfatgehalten in den Proben der Grundwassermessstelle-A.

### **Grundwasserzufluss erzeugt das Mangan- und Eisenmaximum**

Neben der Theorie des Mangan- und Eisenrecycling entlang der *Redoxfront* muss noch ein weiterer Prozess in Betracht gezogen werden, der Oxide in den Bereich der *Redoxfront* transportieren kann bzw. dort ein lokales Mangan – bzw. Eisenmaximum hervorruft. In der Tiefe der Redoxfront zufließendes Grundwasser könnte ebenso für die Bildung des Mangan- bzw. Eisenmaximums verantwortlich sein. Kommt das gelöste Mangan oder Eisen mit dem oxischen Seewasser in Kontakt, werden beide Metalle oxidiert. Dabei bilden sich Kolloide, die sich in einem ihrer Dichte entsprechenden Horizont mit dem Seewasser mischen. Die steile Morphologie des Willersinnweiherbeckens lässt es als wahrscheinlich erscheinen, dass diese Lösung mit den Kolloiden die Böschung hinab gleitet (KREUZER, 2002). Die mineralischen Mangan- und Eisenphasen werden beim Passieren der *Redoxfront* reduziert. Ob die Reduktion nun in der Wassersäule geschieht oder an der Sedimentoberfläche lässt sich mit den verfügbaren Daten nicht entscheiden.

Der beschriebene Prozess hat Konsequenzen für das gelöste Mangan(II) und Eisen(II) sowie andere gelöste Ionen im Seewasser. Im Oberflächenwasser wären nur geringe Spuren an gelöstem aber auch partikulärem Eisen und Mangan nachzuweisen. Entlang der *Redoxfront* würde es zu einem lokalen Anstieg des Mangan(II)- und Eisen(II)gehalts kommen, da dort die absinkenden Oxide reduziert werden. Diese Theorie hat den Vorzug, dass die Oxide schneller nachgeliefert werden, als dies bei dem oben diskutierten Mangan- bzw. Eisenrecycling der Fall wäre. Das Recycling entlang der *Redoxfront*, wie es bei DE VITRE (1988) beschrieben ist, findet vermutlich parallel statt.

Bestätigt wird diese Theorie des Eintrags von Eisenoxiden über das Grundwasser auf Höhe der *Redoxfront* durch die vertikale Verteilung des Phosphors im Seewasser. Abbildung 4.6 zeigt die Seewasserprofile von Oktober 2003. Man erkennt deutlich, dass das Phosphormaximum in einer Tiefe von etwa 10 m sehr gut mit dem Eisenmaximum in derselben Tiefe korreliert ist. Im tieferen Bereich des Profils weichen die Kurven selbstverständlich ab, da dort sulfidisches Eisen ausgefällt wird und die Eisenkonzentration dadurch sinkt.

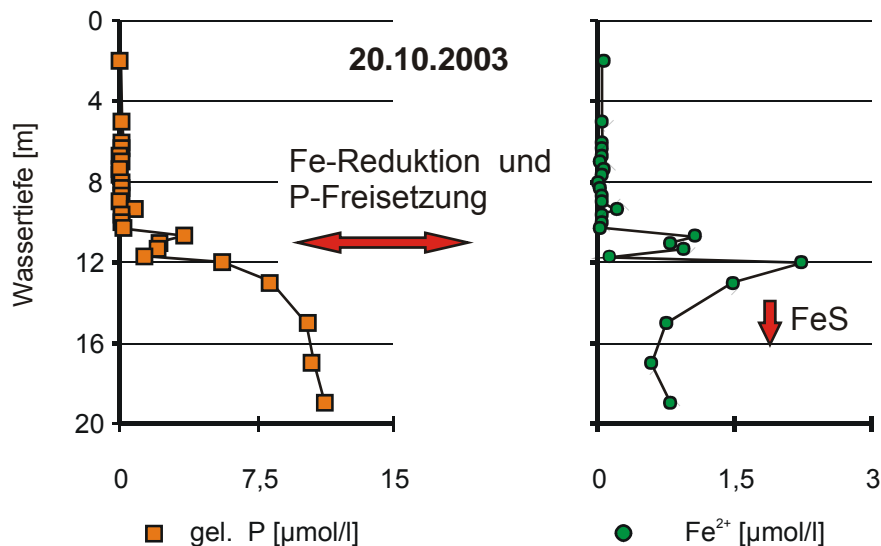


Abbildung 4.6: Gelöster Phosphor und gelöstes Eisen in der Wassersäule. Die beiden Konzentrationsprofile sind im Bereich der Redoxfront (ca. 10 bis 11m) gut korreliert.

Die Verteilung von Phosphat im Seewasser gibt wegen des Sorptionsverhaltens von Phosphationen an Eisenhydroxidoberflächen einen wichtigen Hinweis auf die Reduktion von Eisenhydroxiden. Gelöster Phosphor ist mit einem Gehalt von ca.  $10 \mu\text{mol/l}$  im Grundwasser enthalten. Wird nun das Eisen beim Kontakt mit dem oxischen Seewasser oxidiert, adsorbiert das Orthophosphat an dessen Oberfläche (siehe oben). Wird Eisen(III) nun zu Eisen(II) reduziert, verliert das Orthophosphat seine Sorptionsoberfläche und wird ebenfalls freigesetzt. Die Seewasserprofile des gelösten Phosphors bestätigen dadurch den Zustrom von redoxsensitiven Elementen aus dem Grundwasser. Nachfolgende schematische Darstellung fasst die Prozesse, die zur Bildung des Eisen- und Phosphormaximums führen, zusammen (Abbildung 4.7).

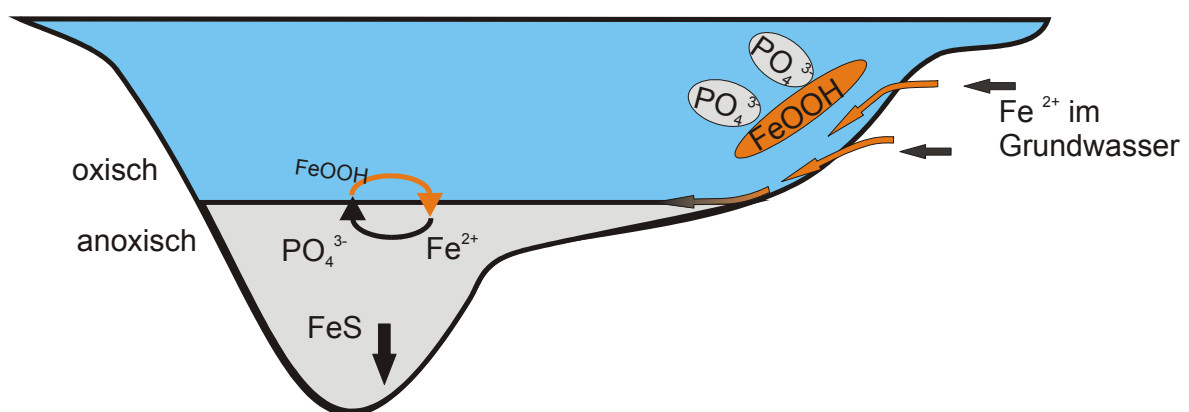


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Eiseneintrags aus dem Grundwasser in den See. Das gelöste Eisen wird beim Eintritt ins Seewasser oxidiert. An der Redoxfront wird es wieder reduziert, dabei werden Phosphationen freigesetzt.

## Mangan- und Sulfidfreisetzungsdynamik

Der Manganfluss aus dem Sediment und die Freisetzungsdynamik des Mangans im Willersinnweiher sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WEHRLI et al. (1994). Sie beobachteten ebenfalls hohe Freisetzungsraten zu Anfang der Stratifizierung und folgerten daraus, dass die Manganoxide kinetisch sehr schnell reduziert werden. Sie berechneten daraus eine Lebensdauer für Manganoxide in der Wassersäule zwischen 0,9 und 69 Tage. Bei der Zirkulation wird das gesamte Manganinventar der Wassersäule oxidiert und lagert sich als Mangan(III/IV)oxid auf der Sedimentoberfläche ab. Dort bleibt es so lange stabil, bis sich im Frühjahr anoxische Bedingungen an der Sediment-Wassergrenze einstellen und es wie beschrieben reduziert wird.

Die schnelle Mangan(II)freisetzung wirkt sich auf die räumliche und zeitliche Verteilung von gelöstem Mangan im Seewasser aus. Das im Ergebnisteil vorgestellte Freisetzungsmodell für Mangan(II) simuliert diese physikalischen Vorgänge und die daraus resultierende vertikale Stoffverteilung im Seewasser. Im Kapitel 3.5 wurden vier Simulationen vorgestellt. Alle vier sind im Vergleich zwischen den modellierten Daten und den gemessenen Ergebnissen in guter Übereinstimmung hinsichtlich der Konzentrationen und der zeitlichen Entwicklung der Profile (Abbildung 4.8).

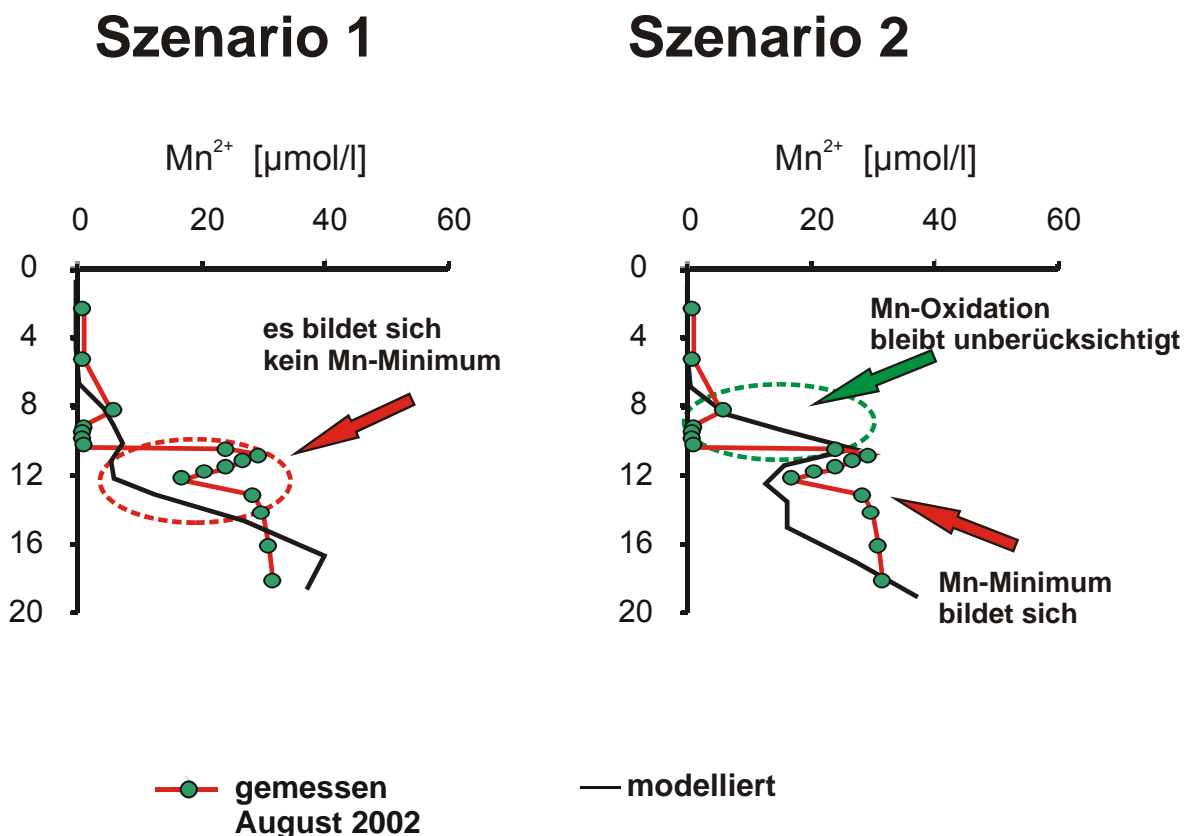


Abbildung 4.8: Die modellierte Freisetzung von Mangan stimmt im ersten Szenario (links) gut mit den Konzentrationen im Seewasser überein, allerdings konnte in dieser Simulation das Maximum in der Wassertiefe von 10 - 11 m nicht abgebildet werden. Rechts wird das zweite Szenario gezeigt, es bildet sich nun auch das Konzentrationsminimum und das -maximum

Der Profilverlauf oberhalb von 12 m weicht in den beiden ersten Simulationen deutlich von den gemessenen Daten ab (vgl. Abbildung 3.24 und Abbildung 4.8). Das Beispiel mit Mangan zeigt, dass sich im August in der Simulation kein Minimum gebildet hat. In einer zweiten Simulation wurde bei gleichen Freisetzungsbedingungen nur ein kleiner Ausschnitt des Sees berücksichtigt. Tatsächlich stimmt das Modell nun auch in der Tiefe von 12 m gut mit den Messergebnissen überein (vgl. Abbildung 3.24 und Abbildung 4.8). Oberhalb der Tiefe von 10 m weicht das Modell erneut von den gemessenen Daten ab (roter Pfeil in Abbildung 4.8 rechts). Der Grund dafür ist, dass das Modell lediglich physikalische Transportprozesse im See simuliert. Der Konzentrationsrückgang in der Wassersäule oberhalb von 10 m geht auf die Oxidation von Mangan(II) in der Wassersäule zurück. Durch dieses Modell besteht die Möglichkeit, die vertikale Verteilung von redoxsensitiven Elementen im Seewasser besser zu verstehen. Man kann so sehr gut die physikalischen Prozesse von den chemischen unterscheiden.

Die Simulation der Sulfidfreisetzung ergab auch im zweiten Lauf eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Offenbar ist also der lokale Einfluss auf die Freisetzung von Sulfid und Mangan groß. Für beide Fälle konnte die aus den Porenwasserprofilen abgeleitete Freisetzungsdynamik bestätigt werden, vor allem hinsichtlich der Konzentrationen der beiden Inhaltsstoffe im Seewasser.

## Kritische Diskussion der Modellergebnisse

So befriedigend die Ergebnisse der Simulation des Boxmodells sind, sie stehen in gewisser Weise im Widerspruch zu anderen Punkten dieser Diskussion. Zum Beispiel erzeugt der Zustrom von Grundwasser entsprechend der These auch ein Maximum für die Elemente Mangan, Eisen und Phosphor. Die vertikale Verteilung dieser drei Elemente könnte auch ohne das Boxmodell erklärt werden. Das Konzentrationsmaximum in 10 m Wassertiefe kann sich auch durch im Grundwasser gelöstes Mangan bilden (siehe oben). Für die Bildung des Sulfidmaximums kann diese Erklärung allerdings nicht herangezogen werden. Hier ist es sehr wahrscheinlich der Fall, dass die Konzentrationsverteilung von der Freisetzungphysik des gelösten Sulfids gesteuert wird. Es scheint so, dass die Konzentrationsverteilung der Elemente Mangan, Eisen und Sulfid zu einem großen Teil - wie durch das Modell gezeigt wurde - durch die Freisetzung aus dem Sediment und die sich verlagernde *Redoxfront* bestimmt werden. Allerdings ist der Eintrag der redoxsensitiven Elemente über das Grundwasser in der beschriebenen Art ebenfalls wahrscheinlich, wobei der Einfluss auf die Konzentrationsprofile geringer ist.

Das Boxmodell birgt verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für Untersuchungen zur Seenchemie. Da die physikalischen Prozesse durch das Boxmodell gut simuliert werden, sind Rückschlüsse auf chemische Prozesse möglich. Allerdings sind dazu exakte Daten zur Seemorphologie und zum saisonalen Stofffluss der einzelnen Elemente vom Sediment in die Wassersäule notwendig. Ferner könnte man künftig in das Modell einfache chemische Reaktionen implementieren. Denkbar wäre hier, z.B. ein Oxidationsterm, der die Manganoxidation an der Grenze zum Epilimnion simuliert oder ein Senkterm, der die Fällung von sulfidischem Eisen unterhalb der Redoxfront beschreibt. Auch für das Verständnis der Verteilung des Nährstoffs Phosphat in Seen ergeben sich durch das Modell neue Möglichkeiten.

## 5 Zusammenfassung der Diskussion

Durch die Bilanzierungen konnten verschiedene Prozesse quantifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass das gesamte Eisen, das über das Grundwasser in den See gelangt, als sulfidisches Eisen ausgefällt wird. Im Wesentlichen sind die Manganoxide für die Reoxidation von Sulfid sowohl in der Wassersäule als auch im Porenwasser verantwortlich. Durch die Steigerung der Sedimentation im Frühjahr gelangen die Manganoxide innerhalb des Sediments in den anoxischen Bereich, dort wirken sie als Oxidationsmittel für das bei der Sulfatreduktion gebildete Sulfid. Durch die Reoxidation im Porenwasser entsteht eine zusätzliche Sulfatquelle, die ihrerseits die Sulfatreduktion beschleunigen kann und möglicherweise eine Erklärung für die widersprüchlichen Sulfatreduktionsraten ist. Der Prozess der Reoxidation von Sulfid durch Mangan im Porenwasser blieb bislang in der Literatur unberücksichtigt.

Hinweise auf eine Reoxidation des Sulfids durch Mangan- oder Eisenoxide ergeben sich auch aus der Kohlenstoffbilanz. Aus dem Vergleich zwischen den Stoffflüssen und Abbauraten des Schwefelkreislaufs und den Abbauraten des organischen Kohlenstoffs im Sediment ergaben sich außerdem Hinweise auf eine zusätzliche Kohlenstoffquelle für die Sulfatreduktion. Sehr wahrscheinlich handelt es bei der Kohlenstoffquelle um Methan. Die Bildungs- und Abbauprozesse von Methan im Sediment des Willersinnweihers sind vor allem vor dem Hintergrund der aktuellen Forschung an marinen Sedimenten und der anaeroben Methanoxidation ausgesprochen interessant und sollten dahingehend weiter verfolgt werden.

Entlang der *Redoxfront* kommt es in den Sommermonaten zu einem Mangan- bzw. Eisenrecycling. Diesem Prozess kommt zusammen mit dem Mangan- und Eiseneintrag über das Grundwasser eine wichtige Rolle bei der Oxidation von Sulfid in der Wassersäule zu. Manganoxide für die Oxidation des Sulfids an der Redoxfront stehen durch den Grundwasserzufluss in ausreichender Menge zur Verfügung. zur Oxidation des Sulfids entlang der *Redoxfront* entspricht dem Zufluss über das Grundwasser. Mit den Schwefelisotopenverhältnissen, konnte die Oxidation des Sulfids in der Wassersäule bei der Zirkulation gezeigt werden. Dabei erwiesen sich die Schwefelisotopenverhältnisse als ein gutes Hilfsmittel, um einzelne Prozesse innerhalb des Schwefelkreislaufs zu unterscheiden.

Das Boxmodell erwies sich mit kleinen Einschränkungen als gutes Werkzeug, um die physikalischen und indirekt daraus auch die geochemischen Prozesse der Wassersäule besser zu verstehen. Dadurch dass die physikalischen Prozesse simuliert werden, können aus dem Vergleich mit gemessenen Werten der Wassersäule Rückschlüsse auf die geochemischen Prozesse gezogen werden. Außerdem ergibt sich durch das Modell die Möglichkeit, künftig die Verteilung des Nährstoffs Phosphor in der Wassersäule vorherzusagen. Vor allem für das Verständnis von Eutrophierungsprozessen ergeben sich so neue Möglichkeiten.

## 6 Literatur

- Appelo C. A. J. and Postma D. (1999) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema.
- Bergner J. (1997) Räumlich und zeitlich aufgelöste wasserchemische Untersuchungen und Nährstoffbilanzierung des Willersinnweiher in Ludwigshafen. unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis*. University Press, Princeton, N.J..
- Berner R. A. (1981) A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology* **51**(2), 359-365.
- Boetius A., Ravensschlag K., Schubert C. J., Rickert D., Widdel F., Gieseke A., Amann R., Jorgensen B. B., Witte U. and Pfannkuche O. (2000) A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* **407**(6804), 623-626.
- Böttcher M. E. and Thamdrup B. (2001) Anaerobic sulfid oxidation and stable isotope fractionation with bacterial sulfur disproportionation in the presence of MnO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(10), 1573-1581.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic models and their implementation; modelling transport and reactions in aquatic sediments*. Springer.
- Busenberg E. and Plummer L. (2000) Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research* **36**, 3011-3030.
- Canfield D. E., Thamdrup B. and Hansen J. W. (1993) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(16), 3867-3883.
- Davison W. and Tipping E. (1984) Treading in Mortimer's Footsteps: The Geochemical Cycling of Iron and Manganese in Esthwaite Water. *Freshwater Biological Association Annual Report* **52**, 91-101.
- Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews* **34**, 119-163.
- De Vitre R. R., Buffle J., Perret D. and Baudat R. (1988) A study of iron and manganese transformations at the O (sub 2) /S(-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland); a multimethod approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1601-1613.

- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. and Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**(1075-1090).
- Geyh M. A. and Schleicher H. (1990) *Absolute age determination*. Springer.
- Geyh M. A., Amore F. D., Darling G., Paces T., Pang Z. and Šilar J. (2000) Groundwater Saturated and Unsaturated Zone. In *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*, Vol. 4 (ed. W. G. Mook). UNESCO/IAEA Series.
- Haider K. (1996) *Biochemie des Bodens*. Enke Verlag.
- Hecht H. and Kölling M. (2001) A low-cost optode-array measuring system based on 1 mm plastic optical fibers - new technique for in situ detection and quantification of pyrite weathering processes. *Sensor and Actuators B* **81**, 76-82.
- Hinrichs K.-U., Hayes J. M., Sylva S. P., Brewer P. G. and De Long E. F. (1999) Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature* **398**(6730), 802-805.
- Hoefs. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag.
- Hoppe A. and Ballot A. (2001) *Zustand der Baggerseen in der Oberrheinebene*. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG; Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.
- Huber W. (2001) Modifikation von DIN 32645 zur Bestimmung der Nachweis- und Erfassungsgrenze. *GIT Labor Fachzeitschrift* **12**, 1308-1309.
- Ingvorsen K. (1995) Bacterial sulphate reduction in waterlogged soils measured by  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  radiotracer technique. In *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry* (ed. P. Nannipieri and K. Alef), pp. 299-303. Academic Press.
- Jakobsen R. and Postma D. (1999) Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(1), 137-151.
- Jorgensen B. B. and Des Marais D. J. (1986) A simple fiber-optic microprobe for high resolution light measurements; application in marine sediment. *Limnology and Oceanography* **31**(6), 1376-1383.
- Jorgensen B. B., Weber A. and Zopfi J. (2001) Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers* **48**(9), 2097-2120.
- Kallmeyer J. (2003) *Sulfat reduction in the deep biosphere*, Universität Bremen.
- Kessick M. A. and Morgan J. J. (1975) Mechanism of autoxidation of manganese in aqueous solution. *Environmental Science & Technology* **9**, 157-159.



- Klapper H. (1999) Lebensraum stehender Gewässer. In *Wasser und Gewässer* (ed. F. H. Frimmel), pp. 211-246. Spektrum Verlag.
- Klimant I., Meyer V. and Kühl M. (1995) Fiber-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology. *Limnology and Oceanography* **40**, 1159-1165.
- Kreuzer A. (2002) Bestimmung der Grundwasserankopplung des Willersinnweihers mit Hilfe von Schwefelhexafluorid. unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Laukenmann S. (2002) Transport und Austausch redoxsensitiver Elemente zwischen Freiwasser und Sediment in einem eutrophen Hartwassersee (Willersinnweiher/Ludwigshafen), unter besonderer Berücksichtigung des geochemischen Verhaltens von Uran. Dissertation, Universität Heidelberg.
- LfU-BaWü. (2003) *Umweltdaten 2003 Baden-Württemberg*. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG; Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.
- Lovley D. R. and Phillips E. J. P. (1987) Competitive Mechanisms for Inhibition of Sulfate Reduction and Methane Production in the Zone of Ferric Iron Reduction in Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **53**(11), 2636-2641.
- Moore D. M. and Reynolds R. C. (1997) *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. University Press.
- Mortimer C. H. (1941) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes, I and II. *J. Ecol.* **29**, 280-329.
- Müller G. and Gastner M. (1971) The „Karbonatbombe“, a simple device for the determination of carbonate contents in sediments, soils and other materials. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte* **10**, 466- 469.
- Myers C. R. and Nealson K. H. (1988) Microbial reduction of manganese oxides; interactions with iron and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(11), 2727-2732.
- Parkhurst D. L. and 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, pp. 312. U. S. Geological Survey.
- Peiffer S., Dos Santos Afonso M., Wehrli B. and Gaechter R. (1992) Kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen sulfide with lepidocrocite. *Environmental Science & Technology* **26**(12), 2408-2413.
- Peiffer S. (1994) Reaction of H<sub>2</sub>S with ferric oxides. Some Conceptual ideas on its significance for Sediment-water interactions. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, Vol. 237 (ed. B. L.A.), pp. 371-390. American Chemical Society.

- Postma D. and Jakobsen R. (1996) Redox zonation; equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(17), 3169-3175.
- Pracht J. (2001) Abiotische fröhdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen, Universität Heidelberg.
- Ratering S. and Schnell S. (2001) Nitrate-dependent iron(II) oxidation in paddy soil. *Environmental Microbiology* **3**(2), 100-109.
- Sandler B. (2000) Die Wirkung von Sanierungs- und Restaurierungsmassnahmen auf die Nährstoffströme und die biotische Dynamik eines anthropogenen Gewässers, am Beispiel des Willersinnweiher Ludwigshafen, Universität Heidelberg.
- Schlieker M., Schuering J., Hencke J., Mai H. and Schulz H. D. (2001) The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modeling; Part 2, Modeling of the solid phase and secondary redox reactions. *Environmental Geology* **41**(1-2), 17-24.
- Schmid J. (2002) Calcitfällung und Phosphor-Kopräzipitation im Phosphorhaushalt eines eutrophen Hartwassersees mit anoxischem Hypolimnion (Willersinnweiher, Ludwigshafen am Rhein), Universität Heidelberg.
- Schönborn W. (2003) *Lehrbuch der Limnologie*. Schweizbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Schulte U. (1998) Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht, Ruhr-Universität.
- Sigg L. and Stumm W. (1996) *Aquatische Chemie*. Hochschulverlag an der ETH und B.G. Teubner.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic chemistry; chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons.
- Sweerts J.-P. R. A., Bär-Gilissen M. J., Cornelese A. A. and Cappenberg T. E. (1991) Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnology and Oceanography* **36**(6), 1124-1133.
- Thamdrup B., Gludl R. N. and Hansen J. W. (1994) Manganese oxidation and in situ manganese fluxes from a coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(11), 2563-2570.
- Urban N. R. (1994) Retention of Sulfur in Lake Sediments. In *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, Vol. 237 (ed. L. A. Baker), pp. 323-369. American Chemical Society.
- Urban N. R., Brezonik P. L., Baker L. A. and Sherman L. A. (1994) Sulfat reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake, Wisconsin. *Limnology and Oceanography* **39**(4), 797-815.

- Urban N. R., Dinkel C. and Wehrli B. (1997) Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake; I, Porewater profiles from dialysis samplers. *Aquatic Sciences* **59**(1), 1-25.
- Wehrli B., Friedl G. and Manceau A. (1994) Reaction rates and products of manganese oxidation at the sediment-water interface. In *Aquatic chemistry: Principles and Applications of Interfacial and Interspecies Interactions in Aquatic Systems* (ed. C. P. Huang).
- Wersin P., Hoehener P., Giovanoli R. and Stumm W. (1991) Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh-water lake sediment. *Chemical Geology* **90**(3-4), 233-252.
- Wieland E., Santschi P. H., Höhener P. and Sturm M. (1993) Scavenging of chernobyl  $^{137}\text{Cs}$  and natural  $^{210}\text{Pb}$  in Lake Sempach, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2959-2979.
- Wollschläger U. (2003) Kopplung zwischen Oberflächengewässer und Grundwasser: Modellierung und Analyse von Umwelttracern, Universität Heidelberg.
- Yao W. and Millero F. J. (1995) Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Marine Chemistry* **52**(1), 1-16.
- Zeiler M. (1996) *Nähr- und Spurenelementkreislauf in einem eutrophen Hartwassersee mit saisonal anoxischem Hypolimnion (Belauer See, Schleswig-Holstein)*. Christian-Albrechts-Universität.



## Anhang I

### Diffusionskoeffizienten

Tabelle zeigt die nach BOUDREAU (1997) berechnete Diffusionskoeffizienten.

Ionen	D <sub>0</sub> bei 5°C *10 <sup>-6</sup> [cm <sup>2</sup> /s]	D <sub>0</sub> bei 6°C *10 <sup>-6</sup> [cm <sup>2</sup> /s]	D <sub>0</sub> bei 7°C *10 <sup>-6</sup> [cm <sup>2</sup> /s]	D <sub>0</sub> bei 8°C *10 <sup>-6</sup> [cm <sup>2</sup> /s]
Mn <sup>2+</sup>	4,0	4,1	4,3	4,4
Fe <sup>2+</sup>	4,1	4,2	4,4	4,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,0	6,3	6,5	6,7
S <sup>2-</sup>	11,8	12,0	12,3	12,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,4	6,7	7,0	7,3
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,1	4,3	4,5	4,7

## Anhang II

### Seewasser 2001

Feldparameter und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe (WILD, 2002)

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 μ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
09.03.2001																		
2,00	7,60	0,00		0	894						0,00	0,2	0,5	2160	2404	0		
6,00	7,00	0,00		0	844						0,00	0,4	0,7	2197	2437	0		
10,00	5,60	0,00		0	778						0,00	0,5	1,3	2284	2439	0		
13,00	5,40	0,00		0	767						0,00	1,5	1,8	2158	2440	0		
16,00	5,30	0,00		0	758						0,00	1,8	2,5	2242	2494	0		
19,00	5,30	0,00		0	753						0,00	2,0	3,1	2156	2462	0		
20.04.2001																		
2,00	9,50	8,45	99	901	698						0,00	0,0	0,7	2502	2976	0		
5,00	9,30	8,41		910	675						0,00	0,0	0,9	2040	2446	0		
8,00	6,40	7,90		939	469						0,00	0,0	2,2	2091	2501	0		
11,00	5,70	7,88		944	484						0,00	0,0	3,8	2104	2524	0		
14,00	5,70	7,78		946	394						0,00	2,5	6,9	2093	2514	0		
17,00	5,60	7,76		947	375						0,00	3,8	8,9	2086	2509	0		
19,00	5,60	7,74		948	350						0,00	4,9	9,5	2088	2515	0		

# Anhang

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
20.05.2001																		
2,00	19,50	8,40	170	901	571						0,00	0,9	0,9	1942	2282	0		
5,00	14,00	8,25	170	903	546						0,00	0,3	0,4	1794	2122	0		
8,00	8,30	7,58	175	949	225						0,00	1,6	1,8	2055	2432	0		
9,00	7,30	7,48	165	939	157						0,00	0,0	2,2	2046	2425	0		
10,50	6,60	7,41	155	942	131						0,00	0,0	3,6	1986	2337	0		
11,00	6,70	7,35	120	945	41						0,00	0,0	4,9	2063	2429	0		
12,00	6,60	7,36	113	952	63						0,00	0,0	4,9	2056	2416	0		
14,00	6,40	7,37	127	951	73						0,00	0,0	6,6	2049	2420	0		
16,50	6,30	7,37	21	953	4						0,00	10,5	22,8	2052	2401	0		
18,00	6,30	7,50		956	0						0,00	33,7	34,6	2032	2378	1		
19,00	6,30	7,50	-219	957	0						0,00	40,2	39,3	1979	2315	4		
20,00	6,30	7,70	-265	959	0						0,00	48,4	43,7	2075	2385	9		
15.06.2001																		
2,00	20,20	8,41	84	817	586						0,00	0,9	1,0	2008	2468	0		
5,00	18,30	8,18	84	789	512						1,25	0,9	4,2	1963	2447	0		
8,00	11,20	7,60	82	684	261						1,24	1,5	4,2	1952	2457	0		
10,00	10,00	7,40	88	665	80						1,23	0,3	4,2	1941	2447	0		
11,00	10,00	7,36	71	665	67						1,25	0,1	4,2	1966	2457	0		
11,50	9,60	7,36	74	657	37						1,23	0,1	4,2	1938	2457	0		
12,00	9,50	7,36	66	655	46						1,28	0,1	4,2	2023	2457	0		
12,50	9,30	7,37	66	653	15						1,24	3,5	4,2	1949	2447	0		
12,75	9,30	7,39	-17	654	11						1,25	7,2	4,2	1975	2436	0		
13,00	9,20	7,43	-133	654	9						1,24	15,3	4,2	1949	2436	0		
13,25	7,30	7,45	-164	624	0						1,23	19,9	4,1	1944	2426	18		
13,50	7,10	7,48	-205	620	0						1,31	23,8	4,2	2056	2447	26		
13,75	7,10	7,47	-208	620	0						1,32	24,3	4,2	2085	2447	33		
14,00	7,10	7,47	-215	621	0						1,30	25,2	4,1	2048	2426	39		
15,00	7,00	7,46	-225	618	0						1,33	22,6	4,2	2096	2447	39		
16,00	7,00	7,47	-233	619	0						1,29	27,8	4,1	2039	2404	66		
18,00	7,00	7,49	-233	619	0						1,33	31,9	4,0	2093	2362	97		
20,00	6,70	7,46	-244	615	0						1,32	33,9	4,1	2082	2394	105		
04.07.2001																		
2,00	23,80	8,36	98	861	600						0,00	0,5	0,8	2046	2422	0		
5,00	19,40	8,33	83	802	645						0,48	0,8	1,3	2044	2409	0		
8,00	10,30	7,56	68	670	298						0,29	2,0	2,8	2016	2411	0		
9,00	0,00	7,40	64	644	119						0,34	0,2	2,6	2002	2411	0		
9,25	8,70	7,35		642	92						0,34	0,3	2,7	2015	2412	0		
9,50	8,50	7,34		640	80						0,39	0,2	4,0	1986	2396	0		
9,75	8,30	7,32	-38	639	13						0,32	4,2	13,4	1990	2391	0		
10,00	8,20	7,37	-140	639	0						0,52	18,5	21,8	1975	2360	1		
10,25	8,30	7,37	-171	639	0						0,66	20,4	24,0	1975	2351	6		
10,50	8,00	7,40	-225	636	0						0,84	22,1	22,1	1958	2353	7		
11,00	7,80	7,38	-243	632	0						0,66	15,1	16,9	1970	2353	5		
12,00	7,50	7,37	-243	626	0						0,98	15,1	15,7	2024	2330	12		
13,00	7,40	7,41	-294	627	0						3,28	25,6	24,7	1942	2320	63		
15,00	7,10	7,36	-295	621	0						2,22	25,1	24,5	1943	2268	107		
17,00	7,00	7,42	-300	619	0						2,09	24,1	22,5	1927	2261	107		
18,00	6,90	7,41	-304	619	0						2,09	24,4	24,4	1919	2270	134		

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
31.07.2001																		
2,00	26,00	8,30	140	916	593						0,00	0,0	0,0	2400	2557	0		
5,00	21,80	8,20	114	846	600						0,75	0,0	0,0	2260	2493	0		
7,50	12,80	7,43	106	719	228						0,43	6,1	6,4	2228	2495	0		
8,00	11,70	7,35	110	701	138						0,56	5,3	5,8	2166	2444	0		
8,50	10,50	7,34	97	676	131						0,59	1,9	2,4	2306	2483	0		
9,00	9,40	7,29	86	655	59						0,38	0,5	1,1	2333	2471	0		
9,25	9,40	7,30	84	655	54						0,00	0,0	0,0	0	0	0		
9,50	9,10	7,24	93	650	34						0,50	0,6	4,4	2251	2476	0		
9,75	8,80	7,38	37	651	6						0,57	19,2	28,9	2092	2416	0		
10,00	8,60	7,36	-150	650	0						1,09	39,5	39,2	2137	2407	0		
10,25	8,50	7,36	-246	641	0						3,74	34,8	33,5	2098	2375	44		
10,50	8,30	7,31	-266	643	0						5,05	29,6	29,2	2103	2359	51		
10,75	8,20	7,35	-269	642	0						4,71	28,4	27,6	2111	2371	51		
11,00	8,30	7,36	-272	644	0						4,57	25,4	25,5	2089	2364	47		
11,50	8,10	7,35	-271	639	0						3,81	23,2	23,5	2107	2370	69		
12,00	7,90	7,36	-274	635	0						3,60	22,4	23,7	2110	2407	69		
12,50	7,70	7,35	-287	633	0						2,83	25,7	25,5	2100	2336	116		
13,00	7,70	7,35	-296	634	0						2,52	25,5	26,2	2125	2325	157		
14,00	7,50	7,36	-285	630	0						2,31	26,0	26,4	2093	2314	157		
15,00	7,50	7,36	-298	630	0						2,29	25,4	25,9	1134	1255	182		
16,00	7,30	7,34	-272	626	0						2,35	24,7	25,5	2159	2306	212		
18,00	7,20	7,33	-300	626	0						2,15	25,6	25,7	2088	2276	265		
19,50	0,00	0,00		0	0						2,01	27,0	26,4	2087	2268	265		
07.09.2001																		
2,00	19,80	8,27	43	799	533						0,18	0,2	0,4	2154	2553	0		
5,00	19,70	8,26	33	804	526						0,36	0,2	0,4	2014	2534	0		
7,00	16,50	7,54	30	787	227						0,36	4,7	4,7	1993	2465	0		
8,00	12,70	7,42	30	718	96						0,36	4,0	4,2	1975	2432	0		
9,00	10,50	7,38	34	675	30						0,36	0,9	0,9	1884	2464	0		
9,50	9,70	7,36	13	661	26						0,36	0,4	0,5	1900	2443	0		
10,00	9,20	7,35	-14	651	21						0,36	0,2	1,5	1868	2434	0		
10,25	8,90	7,40	-57	648	11						0,36	16,7	14,2	1870	2422	2		
10,50	8,80	7,51	-295	653	0						0,54	45,3	45,0	1829	2327	9		
10,75	8,40	7,49	-305	646	0						1,61	41,0	40,4	1939	2375	33		
11,00	8,20	7,49	-307	641	0						1,07	38,8	37,3	2941	2377	17		
11,25	8,00	7,48	-304	638	0						1,79	36,9	36,0	1891	2392	36		
11,50	7,90	7,48	-319	635	0						2,51	35,1	34,4	1856	2364	46		
12,00	7,60	7,44	-321	631	0						2,86	29,9	28,9	1893	2352	141		
13,00	7,30	7,41	-341	626	0						1,79	26,2	25,5	1864	2334	280		
14,00	7,10	7,40	-331	623	0						1,61	25,1	23,8	1905	2315	305		
15,00	7,00	7,40	-330	622	0						1,61	24,9	23,5	1965	2319	347		
17,50	7,00	7,38	-340	622	0						1,25	25,1	24,2	1860	2270	468		
19,50	6,90	7,38	-339	623	0						1,43	26,9	25,8	1852	2270	659		

## Anhang

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
04.10.2001																		
2,00	16,90	8,10	38	755	584						0,00	0,0	0,0	2206	2528	0		
5,00	16,10	8,02	36	745	559						0,00	0,0	0,0	2170	2538	0		
7,00	15,70	7,90	32	740	486						0,00	0,0	0,0	2169	2509	0		
8,00	14,60	7,59	50	734	274						0,00	0,0	0,0	2136	2495	0		
9,00	11,90	7,36	64	702	26						0,00	0,5	1,2	2090	2455	0		
9,50	10,50	7,32	65	676	9						0,00	2,9	5,4	2175	2448	0		
10,00	9,70	7,39	-96	668	0						0,75	19,5	18,3	2111	2433	8		
10,25	9,40	7,35	-329	666	0						1,52	23,8	24,9	2092	2383	48		
10,50	9,20	7,38	-332	663	0						1,92	27,5	28,0	2040	2314	61		
10,75	8,60	7,40	-321	651	0						1,61	33,8	34,1	2046	2327	36		
11,00	8,40	7,44	-316	646	0						1,02	35,7	35,7	2049	2353	24		
11,50	8,10	7,50	-305	640	0						1,47	37,3	35,4	2047	2344	38		
12,00	7,70	7,47	-329	634	0						2,47	31,3	30,9	2049	2322	111		
13,00	7,30	7,42	-348	628	0						1,24	24,6	24,6	2052	2191	238		
14,00	7,10	7,37	-352	626	0						0,68	23,7	23,8	1928	2035	298		
15,00	7,10	7,36	-350	625	0						0,70	23,8	23,5	2049	2152	277		
17,00	7,00	7,39	-346	624	0						0,68	23,8	23,7	2065	2135	298		
19,50	6,90	7,39	-344	624	0						0,70	24,0	23,9	2062	2120	347		

## Seewasser 2002

### Feldparameter und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sup>2</sup>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
18.07.2002																		
2,00	20,60	8,38	421	872	569	2123	196		1992		0,10	0,0	0,2	2109	2520	0	0	
5,00	20,50	8,52	395	874	585	2125	200		1999		0,04	0,0	0,2	2087	2497	0	0	
7,00	13,60	7,49	393	940	284	2152	200		2306		0,14	4,5	4,8	2028	2443	0	0	
9,00	9,60	7,51	430	942	151	2142	200		2278		0,05	0,7	1,2	2080	2494	0	0	
9,50	9,10	6,96	398	943	125	2125	200		2286		0,30	1,1	4,3	2104	2507	0	0	
10,00	0,00	7,45		948	0	2133	204		2285		0,04	18,1	19,6	2106	2503	0	0	
10,50	8,30	7,45	328	948	0	2140	202		2288		0,19	20,5	20,3	2115	2535	3	0	
11,00	0,00	7,50	91	946	0	2114	203		2286		0,23	15,9	16,2	2127	2540	0	0	
12,00	7,70	7,40	139	945	94	2157	205		2298		0,10	8,6	9,0	2103	2516	0	0	
13,00	7,40	7,50	-53	952	0	2074	202		2364		2,03	28,6	27,8	2119	2441	83	0	
15,00	7,30	7,50	-104	954	0	2076	206		2305		1,76	30,6	29,8	2116	2424	120	0	
17,00	7,10	7,50	-99	954	0	2086	205		2331		1,65	30,6	30,3	2166	2470	161	0	
19,00	7,10	7,50	-115	955	0	2089	209		2333		1,53	32,5	31,6	2122	2389	186	0	
28.08.2002																		
2,00	23,60	8,49	375	866	584	2173	213	1083	2112		0,08	0,1	0,2	2130	2518	0	0	
5,00	21,70	8,33	402	896	589	2110	212	1051	2242		0,04	0,0	0,2	2178	2556	0	0	
8,00	12,90	7,52	347	894	133	2171	218	1087	2579		0,05	5,1	5,6	2235	2601	0	0	
9,00	10,40	7,40	385	979	56	2156	221	1082	2555		0,02	0,2	1,0	2270	2669	0	0	
9,33	9,90	7,34	358	983	20	2165	222	1086	2564		0,03	0,0	6,1	2250	2654	0	0	
9,66	9,50	7,35	377	984	34	2173	220	1087	2561		0,02	0,0	5,6	2329	2695	0	0	
10,00	9,20	7,37	385	984	50	2170	223	1090	2548		0,03	0,3	2,9	2289	2691	0	0	
10,33	9,10	7,40	65	990	1	2209	224	1111	2572		0,04	22,8	24,9	2479	2881	0	0	
10,66	8,80	7,77	-113	996	0	2159	221	1087	2544		3,17	28,2	28,8	2384	2703	40	0	
11,00	8,50	7,46	-131	994	0	2160	226	1082	2560		2,67	25,7	26,8	2374	2716	43	0	



Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sup>2</sup>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
11,33	8,50	7,48	-142	993	0	2182	224	1098	2550		2,13	22,9	23,6	2382	2752	29	0	
11,66	8,30	7,45	-142	991	0	2171	227	1093	2547		1,55	19,5	19,7	2414	2790	17	0	
12,00	8,00	7,43	-133	989	0	2179	227	1097	2535		0,75	15,8	16,0	2469	2808	5	0	
13,00	7,80	7,45	-138	994	0	2209	229	1114	2546		2,47	27,3	27,4	2450	2726	100	0	
14,00	7,60	7,44	-117	995	0	2195	230	1108	2537		2,09	28,6	28,5	2461	2718	117	0	
15,00													29,9					
16,00	7,50	7,46	-143	994	0	2197	230	1110	2544		2,07	29,7		2438	2689	147	0	
18,00	7,40	7,45	-141	996	0	2218	230	1111	2539		1,75	30,4	30,7	2488	2689	171	0	
19,00	7,30	7,45	-167	996	0									0	0	0	0	
28.08.2002																		
2,00	23,30	8,40	393	862	589	2048	164	1118	2212	0,60	0,02	0,0	0,2	2130	2518	0	0	0,1
5,00	22,90	8,30	393	871	576	2095	167	1132	2262	0,62	0,05	0,0	0,3	2178	2556	0	0	0,2
7,00	17,10	7,43	398	977	166	2091	165	1140	2753	0,89	0,08	6,2	6,3	0	0	0	0	0,2
8,00	14,00	7,44	389	983	131	2083	167	1122	2769	0,91	0,03	6,2	6,7	2235	2601	0	0	0,1
9,00	11,50	7,36	414	978	43	2090	168	1134	2762	0,89	0,21	1,5	2,0	2270	2669	0	0	0,2
9,33	10,60	7,36	456	978	38	2110	172	1149	2795	0,90	0,03	0,9	1,2	2250	2654	0	0	0,1
9,66	10,30	7,37	456	980	28	2170	175	1177	2818	0,91	0,02	0,5	0,9	2329	2695	0	0	0,2
10,00	9,90	7,37	454	983	26	2093	173	1139	2793	0,88	0,02	0,1	0,7	2289	2691	0	0	0,1
10,33	9,50	7,37	449	985	20	2146	173	1154	2782	0,89	0,04	0,1	2,1	2479	2881	0	0	0,3
10,66	9,30	7,43	315	991	2	2094	174	1155	2814	0,97	0,03	24,5	0,1	2384	2703	1	0	0,9
11,00	9,00	7,45	-59	996	0	2084	173	1155	2800	1,06	2,56	37,4	22,3	2374	2716	43	0	4,3
11,33	8,70	7,46	-86	995	0	2085	174	1137	2787	1,06	2,65	34,3	38,1	2382	2752	43	0	3,8
11,66	8,40	7,44	-74	993	0	2122	173	1146	2780	0,98	1,83	28,2	31,3	2414	2790	34	0	2,6
12,00	8,20	7,45	-77	992	0	2094	175	1147	2792	1,01	1,82	29,3	32,8	2469	2808	45	0	3,0
12,33	8,10	7,44	-90	994	0	2124	177	1164	2812	1,03	2,23	30,9	34,8	0	0	100	0	4,9
12,66	8,00	7,48	-93	993	0	2110	174	1148	2780	1,02	2,49	31,3	35,9	0	0	96	0	5,3
13,00	7,90	7,44	-130	995	0	2101	175	1151	2775	1,01	1,50	31,4	37,1	2450	2726	147	0	6,4
14,00	7,80	7,41	-124	997	0	2153	180	1177	2832	1,03	1,21	33,0	36,0	2461	2718	192	0	7,1
16,00	7,50	7,43	-131	996	0	2108	176	1154	2776	1,02	1,17	32,6	39,0	2438	2689	207	0	7,1
18,00	7,40	7,40	-133	998	0	2093	174	1152	2750	1,01	1,04	33,6	40,0	2488	2689	251	0	7,9
24.10.2002																		
1,00	12,40	7,97	515	881	768									0	0	0	0	
2,00	12,50	8,11	534	881	763	2082	176	1102	2295	0,70	0,07	0,1	0,4	2134	2379	0	1920	0,0
3,00	12,50	8,12	540	881	663									0	0	0	0	
4,00	12,60	8,12	566	882	750									0	0	0	0	
5,00	12,50	8,10	576	882	755	2066	173	1107	2254	0,71	0,03	0,1	0,4	2133	2387	0	1914	0,1
6,00	12,40	8,09	541	882	739	2085	175	1099	2266	0,69	0,04	0,1	0,4	2149	2388	0	1911	0,1
6,33	12,40	8,11	581	882	744	2048	173	1112	2248	0,71	0,04	0,1		2130	2379	0	1898	0,1
6,66	12,40	8,10	572	883	739	2086	178	1112	2286	0,70	0,05	0,1	0,2	2130	2377	0	1900	0,0
7,00	12,40	8,10	572	882	738	2080	178	1107	2301	0,71	0,03	0,1	0,4	2137	2385	0	1907	0,1
7,33	12,60	8,10	539	883	741	2072	174	1114	2239	0,68	0,07	0,1		2139	2389	0	1931	0,0
7,66	12,60	8,12	535	882	746	2142	179	1091	2301	0,69	0,04	0,1	0,4	2145	2396	0	1877	0,0
8,00	12,70	8,11	518	882	751	2128	184	1144	2352	0,73	0,00	0,1	0,4	2142	2384	0	1941	0,1
8,33	12,60	8,10	499	883	738	2055	177	1097	2289	0,70	0,03	0,1		2156	2401	0	0	0,1
8,66	12,60	8,09	506	883	721	2037	178	1101	2279	0,71	0,04	0,1	0,5	2167	2403	0	0	0,1
9,00	12,60	8,11	497	883	724	2045	177	1106	2274	0,69	0,04	0,1	0,4	2162	2406	0	1951	0,0
9,33	12,70	8,12	492	883	729	2055	179	1102	2281	0,72	0,21	0,1		2146	2394	0	1928	0,9
9,66	12,60	8,12	479	883	741	2050	178	1113	2286	0,70	0,04	0,1	0,4	2140	2390	0	1912	0,1
10,00	12,50	8,04	496	885	703	2052	178	1103	2292	0,71	0,05	0,1	0,7	2144	2404	0	1944	0,1
10,33	11,40	7,57	481	919	173	2037	183	1103	2597	0,86	0,01	1,2	4,9	2148	2393	0	2402	0,3
10,66	10,00	7,49	344	942	56	2034	186	1125	2693	1,11	1,07	50,4	22,4	2160	2380	4	2761	3,5

# Anhang

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sup>2</sup>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO4	S <sup>2-</sup>	IC	P
11,00	9,50	7,48	-86	946	39	2023	178	1106	2605	1,07	0,79	37,9	35,8	2150	2361	3	2892	2,1
11,33	9,20	7,53	-93	947	39	2087	182	1122	2642	1,04	0,95	40,1		2137	2356	4	2910	2,1
11,66	8,90	7,53	-104	947	36	2035	181	1111	2640	0,98	0,12	25,9		2137	2364	0	2919	1,3
12,00	8,50	7,57	-182	951	36	2027	184	1106	2651	1,12	2,23	48,5	45,5	2160	2311	8	2973	5,6
13,00	8,10	7,50	-217	956	0	2035	184	1109	2645	1,03	1,48	39,7	40,5	0	0	0	0	8,2
14,00	7,80	7,48	-230	959	0									0	0	0	0	
15,00	7,60	7,46	-271	961	0	2111	172	1082	2663	0,99	0,75	35,1		2176	2137	48	3040	10,3
16,00	7,60	7,49	-245	962	0									0	0	72	0	
17,00	7,50	7,46	-240	962	0	2093	172	1083	2648	0,98	0,58	34,8		2131	2096	72	3349	10,5
18,00	7,60	7,46	-270	962	0									0	0	0	0	
19,00	7,50	7,44	-279	963	0	2110	172	1072	2637	0,98	0,78	35,0		0	0	200	0	11,2
30.10.2002																		
2,00	11,70	7,88	413	891	558	2063	175	1067	2310		0,03	1,0		0	0	0	0	
5,00	11,70	7,80	407	891	553	2030	179	1065	2357		0,04	1,0		0	0	0	0	
8,00	11,70	7,76	418	892	546	2036	173	1069	2268		0,04	0,9		0	0	0	0	
10,00	11,70	7,80	411	892	533	2043	173	1058	2260		0,03	0,8		0	0	0	0	
11,50	10,80	7,33	418	915	211	2055	179	1065	2453		0,01	3,7		0	0	0	0	
12,00	9,55	7,42	10	942	32	2029	185	1058	2587		0,08	33,1		0	0	4	0	
12,50	8,10	7,60	-60	954	0	2075	186	1095	2687		1,49	54,6		0	0	80	0	
13,00	7,70	7,39	-109	957	0	2014	184	1078	2650		0,91	45,5		0	0	192	0	
14,00	7,40	7,40	-115	959	0	2023	186	1056	2665		0,66	37,8		0	0	275	0	
16,00	8,90	7,51	-131	954	0	1951	184	1068	2645		0,55	35,2		0	0	335	0	
18,00	8,90	7,27	-140	955	0	2011	180	1046	2560		0,55	33,9		0	0	335	0	
19.11.2002																		
3,00	9,90	7,81	364	894	546	2112	179	1065	2392		0,04	0,4	1,2	2085	2362	0	2082	0,5
7,00	10,00	7,82	356	894	561	2109	179	1066	2396		0,04	0,4	1,2	2083	2359	0	2093	0,6
9,00	10,00	7,81	351	893	538	2103	176	1055	2348		0,06	0,5	1,2	2089	2354	0	2096	0,6
11,00	10,10	7,82	322	893	530	2115	178	1058	2368		0,05	0,6	1,3	2072	2341	0	2109	0,5
12,00	10,10	7,81	307	894	518	2067	177	1065	2377		0,05	2,1	2,4	2079	2348	0	2121	0,7
12,33	10,00	7,72	283	896	472	2104	179	1074	2395		0,05	4,0	4,8	2065	2342	0	2175	0,9
12,66	9,90	7,68	293	899	448	2099	175	1069	2361		0,08	7,3	7,6	2078	2341	0	2203	1,2
13,00	9,50	7,57	273	911	211	2110	182	1075	2495		0,16	24,0	20,5	2156	2331	0	2473	2,5
13,33	8,60	7,49		953	11	2125	182	1088	2636		0,50	66,4	67,7	2062	2313	185	3130	8,4
13,66	8,00	7,48	-24	959	0	2103	181	1077	2648		0,54	56,0	53,8	2057	2168	310	3240	10,6
14,00	7,70	7,35	-58	963	0	2105	180	1085	2638		0,45	44,2	43,3	2056	2134	378	3251	11,2
14,33	7,40	7,36	-69	963	0	2065	182	1071	2664		0,40	39,9	39,0	2059	2102	409	3111	11,4
14,66	7,40	7,34	-80	963	0	2076	187	1080	2718		0,37	39,1	38,2	2059	2090	409	3308	11,3
15,00	7,30	7,37	-91	963	0	2089	183	1070	2658		0,35	36,7	36,5	2062	2066	425	3303	11,6
16,00	7,20	7,36	-85	963	0									0	0	409	0	
17,00	7,20	7,35	-94	964	0	2107	184	1075	2655		0,30	35,1	35,1	2057	2026	479	3281	12,2
18,00	7,20	7,35	-92	965	0									0	0	518	0	
19,00	7,20	7,33	-102	967	0	2138	185	1079	2657		0,27	36,3	36,2	2058	1959	584	3543	14,0
17.12.2002																		
1,00	5,20	7,79		924	731	2069	184	1066	2320	0,72	0,16	2,5		2206	2350	0	2218	3,3
8,00	5,20	7,78		924	744	2135	187	1102	2439	0,77	4,04	2,7		0	0	0	2183	11,2
14,00	5,20	7,77		924	756	2180	199	1105	2435	0,75	0,56	2,7		2178	2281	0	2232	6,2
18,00	5,20	7,77		924	769	2077	183	1069	2346	0,72	0,00	2,7		2196	2334	0	2247	3,2

## Seewasser 2003

### Feldparameter und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
20.03.2003																		
1,00	7,00	8,95		909	1100	1984	180	1000	2372	0,69	0,11	0,1		2283	2432	0	0	0,7
2,00	6,90	8,99		909	1113									0	0	0	0	
3,00	6,50	9,00		910	1125									0	0	0	0	
4,00	6,20	8,96		910	1113									0	0	0	0	
5,00	5,50	8,80		914	1019	2070	178	1039	2384	0,68	0,00	0,1		2279	2422	0	0	0,7
6,00	5,30	8,70		916	975									0	0	0	0	
7,00	5,30	8,69		916	981									0	0	0	0	
8,00	5,10	8,66		917	969									0	0	0	0	
9,00	5,00	8,64		919	969									0	0	0	0	
10,00	5,00	8,60		918	969	2044	181	1045	2410	0,69	0,11	0,3		2275	2427	0	0	0,8
11,00	5,00	8,61		918	975									0	0	0	0	
12,00	4,90	8,60		919	981									0	0	0	0	
13,00	4,80	8,51		921	969									0	0	0	0	
14,00	4,70	8,48		922	956	2046	176	1062	2360	0,71	0,01	0,7		2282	2433	0	0	1,0
15,00	4,60	8,47		923	950									0	0	0	0	
16,00	4,50	8,45		924	963									0	0	0	0	
17,00	4,50	8,44		924	963									0	0	0	0	
18,00	4,50	8,43		924	969	2064	181	1064	2419	0,73	0,04	0,9		2295	2444	0	0	1,2
06.05.2003																		
0,00	18,00	8,50		884	8125									0	0	0	0	
1,00	17,90	8,50		884	8063	2085	181	1086	2169	0,62	0,11	0,4		2324	2439	0	1884	0,9
2,00	16,70	8,60		886	8750									0	0	0	0	
3,00	15,90	8,60		884	8000	2100	183	1061	2210	0,61	0,03	0,3		2231	2357	0	1911	0,8
4,00	14,20	8,61		890	9063									0	0	0	0	
5,00	10,80	8,53		899	8250	2024	174	1033	2241	0,67	0,04	0,0		2262	2384	0	2154	0,5
6,00	8,20	7,79		914	4438									0	0	0	0	
7,00	6,80	7,62		926	2813	2059	181	1058	2420	0,71	0,01	0,4		2252	2376	0	2400	0,5
8,00	6,10	7,54		926	2500	2046	181	1053	2388	0,70	0,03	0,3		2154	2279	0	2423	0,6
9,00	6,00	7,53		926	2813	2067	181	1051	2398	0,72	0,01	0,1		2210	2333	0	2398	0,6
10,00	5,80	7,57		927	2813									0	0	0	0	
11,00	5,80	7,54		928	2125	2003	175	1048	2341	0,71	0,01	2,5		2198	2309	0	2407	0,8
12,00	5,80	7,52		927	2375									0	0	0	0	
13,00	5,70	7,51		927	2188	2052	178	1049	2379	0,72	0,01	4,9		2180	2296	0	2371	1,3
14,00	5,60	7,50		928	2188									0	0	0	0	
15,00	5,60	7,50		928	2313	2065	181	1059	2412	0,73	0,01	7,6		2202	2312	0	2419	2,1
16,00	5,60	7,51		928	2188									0	0	0	0	
17,00	5,50	7,51		929	2063	2082	177	1089	2343	0,81	0,26	18,0		2173	2296	0	2355	3,8
18,00	5,50	7,50		930	1938									0	0	0	0	
19,00	5,50	7,50		930	1750	2025	180	1050	2391	0,78	0,04	18,6		2161	2269	0	2483	4,4

# Anhang

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
26.06.2003																		
2,00	18,00	8,53	312	856	0	2136	185	1083	2087	0,54	0,03	0,0		3377	2595	0	1589	0,4
5,00	17,00	7,94	314	873	436	2085	181	1084	2315	0,65	0,02	0,9		3240	2514	0	2095	0,4
8,00	10,10	7,67	356	893	344	2085	176	1077	2391	0,73	0,09	2,9		3210	2488	0	2429	0,6
9,00	7,80	7,74	364	894	225	2086	181	1089	2431	0,70	0,02	0,2		3207	2484	0	2413	0,6
9,33	7,60	7,43	354	896	113	2068	179	1068	2417	0,71	0,01	0,0		3224	2505	0	2450	0,7
9,66	7,40	7,53	227	899	13	2056	176	1059	2369	0,74	0,00	2,4		3171	2442	0	2497	0,6
10,00	7,30	7,56	130	902	0	2083	181	1075	2422	0,76	0,12	16,8		3207	2447	0	2508	0,8
10,33	7,20	7,63	80	902	0	2039	175	1079	2337	0,81	0,22	19,6		3208	2470	0	2513	0,8
10,66	7,20	7,66	77	902	0	2115	183	1056	2457	0,80	0,64	18,4		3205	2442	17	2538	2,1
11,00	7,00	7,60	63	901	0	2058	177	1083	2372	0,76	0,41	12,6		3213	2485	23	2477	2,0
11,33	6,90	7,60		901	0	2017	179	1076	2383	0,74	0,19	10,6		3236	2496	3	2448	1,8
11,66	6,80	7,59	65	904	0	2119	185	1043	2474	0,76	0,18	11,8		3235	2484	4	2517	2,6
12,00	6,80	0,00	30	905	0	2076	182	1069	2431	0,80	0,69	19,8		3245	2475	23	2530	5,1
12,50	6,80	7,62	3	909	0	2121	182	1058	2408	0,80	0,91	21,1		3272	2449	53	2682	6,5
13,00	6,80	7,64	-14	909	0	2078	180	1072	2399	0,79	1,07	22,7		3255	2428	90	2670	7,9
13,50	6,60	7,74	-30	909	0	2069	178	1060	2377	0,82	1,14	24,8		3250	2396	105	2688	10,0
14,00	6,60	7,68	-43	912	0	2052	180	1073	2384	0,81	1,06	25,3		3267	2388	122	2702	10,6
14,50	6,60	7,69	-44	912	0	2102	180	1068	2388	0,80	0,98	25,8		0	0	122	2682	11,0
15,00	6,50	7,71	-56	912	0	2086	181	1083	2398	0,81	0,93	25,3		3207	2376	113	2683	10,8
16,00	6,50	7,60	-55	914	0	2065	180	1056	2385	0,79	0,83	24,7		3196	2371	113	2666	11,0
17,00	6,40	0,00	-65	916	0	2052	180	1038	2384	0,82	0,78	25,6		3230	2373	153	2739	12,4
18,00	6,40	7,65	-75	917	0	2089	182	1062	2399	0,81	0,75	26,1		3223	2342	165	2777	12,8
19,00	6,30	7,73	-82	919	0	2068	183	1042	2421	0,83	0,71	27,4		3241	2333	192	2776	13,9
19.08.2003																		
2,00	25,10	8,82	339	842	723	2096	183	1064	1806	0,55	-0,02	0,0		2542	2637	0	964	0,1
4,00	25,00	8,78	365	842	715	2145	194	1102	1912	0,57	-0,03	0,0		2516	2609	0	961	0,4
5,00	23,10	8,39	387	867	619	2050	178	1039	2129	0,63	0,05	0,0		2446	2555	0	1711	0,4
5,50	20,10	7,86	396	885	468	1988	175	1020	2255	0,67	0,03	0,0		2345	2458	0	2193	0,2
6,00	18,20	7,61	391	894	271	1945	171	995	2310	0,68	0,00	0,0		2358	2471	0	2386	0,4
6,50	16,20	7,41	388	900	139	1949	172	998	2368	0,74	0,00	1,8		2336	2459	0	2526	0,4
7,00	13,90	7,45	378	904	0	1971	174	1003	2413	0,77	0,01	6,8		2353	2467	0	2609	0,3
7,33	12,50	7,40	370	904	144	1947	170	994	2358	0,75	0,01	5,9		2342	2458	0	2585	0,4
7,66	12,00	7,38	363	909	81	1923	174	1006	2443	0,78	0,13	7,2		2347	2457	0	2594	0,7
8,00	11,10	7,38	361	909	39	1908	171	983	2395	0,74	0,03	4,7		2376	2485	0	2626	0,4
8,33	10,50	7,47	355	912	10	1956	173	996	2431	0,75	0,02	3,9		2386	2505	0	2623	0,3
8,66	9,70	7,20	349	913	1	1978	174	988	2442	0,74	-0,01	2,9		2382	2505	0	2628	0,3
9,00	9,40	7,51	340	914	2	1932	172	1008	2411	0,73	0,00	4,7		2346	2463	0	2643	0,5
9,33	9,10	7,40	325	913	0	1996	180	1042	2524	0,76	0,02	7,5		2374	2464	0	2637	0,6
9,66	8,60	7,50	112	914	0	1938	169	965	2312	0,79	0,76	27,7		2377	2458	51	2702	3,4
10,00	8,60	7,58	94	914	0	1930	175	997	2398	0,83	2,23	29,9		2298	2408	59	2729	5,8
10,33	8,30	7,44	36	916	0	1938	171	990	2327	0,82	2,73	28,4		2312	2404	118	2771	8,4
10,66	8,20	7,56	27	914	0	1943	176	1013	2398	0,85	2,87	29,3		2363	2449	86	2713	7,6
11,00	8,00	7,58	20	915	0	1979	175	1023	2378	0,83	1,21	29,1		2279	2380	37	2615	4,8
11,50	7,60	7,55	-13	919	0	2036	183	1031	2481	0,85	2,32	27,7		2256	2321	127	2733	10,1
12,00	7,40	7,56	-34	924	0	1962	175	999	2376	0,81	1,80	25,8		2231	2282	217	2833	12,2
12,50	7,30	7,57	-41	924	0	1985	175	1008	2360	0,82	1,69	25,4		2244	2288	235	2846	12,4
13,00	7,30	7,52	-52	928	0	2045	177	1039	2402	0,84	2,54	25,8		2276	2318	0	2875	12,9
13,50	7,30	7,73	-51	928	0	1990	180	1004	2419	0,79	1,85	25,7		2306	2366	244	2821	12,2
14,00	7,20	7,88	-59	931	0	1987	180	1021	2443	0,82	1,82	25,9		2301	2387	244	2843	13,1
15,00	7,10	7,79	-59	932	0	1999	180	1004	2426	0,80	1,71	25,5		2205	2283	253	2868	13,2

Tiefe	Temp	pH	Eh	Leit	O <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Mn >45 µ	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	P
16,00	6,80	7,72	-60	934	0	1956	174	1009	2344	0,79	1,57	24,7		2312	2382	284	2918	14,2
17,00	6,90	7,66	-63	934	0	1958	181	997	2439	0,78	1,47	25,7		2287	2333	319	2943	14,5
18,00	6,90	7,78	-62	935	0	1995	178	995	2402	0,79	1,45	25,5		2281	2285	345	2945	15,2
19.09.2003																		
2,00	19,40	8,93	328	867	669	2156	197	1100	1976	0,64	0,00	0,0		2505	2603	0	1058	0,5
4,00	19,30	8,93	317	866	625	2146	193	1073	1946	0,62	-0,02	0,0		2499	2599	0	1043	0,5
6,00	18,80	7,88	305	873	490	2094	184	1047	1917	0,62	-0,02	0,0		2492	2591	0	1213	0,4
7,00	14,90	7,65	278	920	27	1986	176	986	2433	0,82	0,02	9,3		2310	2396	0	2657	0,8
8,00	11,80	7,42	264	925	3	1992	180	1031	2522	0,84	0,24	9,9		2313	2410	0	2649	1,5
9,00	9,80	7,44	117	926	0	2015	175	1021	2434	0,79	0,86	14,6		2352	2448	0	2688	2,1
9,50	8,80	7,44	56	928	0	2006	176	1021	2419	0,84	3,86	24,6		2346	2422	0	2733	6,1
10,00	8,50	7,44	35	928	0	2045	179	1018	2455	0,88	3,83	28,6		2332	2411	0	2783	7,8
10,50	8,20	7,40	6	930	0	2013	181	1032	2466	0,87	2,83	28,1		2325	2373	0	2855	10,8
11,00	7,90	7,39	-1	928	0	2030	181	1043	2466	0,89	2,74	31,8		2324	2392	0	2723	8,3
12,00	7,30	7,41	-9	930	0	2010	179	996	2422	0,86	2,22	29,0		2321	2371	0	2819	11,5
14,00	7,10	7,40	-28	933	0	2003	181	1021	2435	0,82	1,30	27,0		2333	2353	0	2835	15,5
17,00	6,90	7,39	-40	933	0	2101	188	1050	2522	0,87	1,31	27,9		2355	2371	0	3020	17,2
18,00	6,90	7,36	-40	929	0	2024	181	1013	2428	0,83	1,23	26,8		2325	2342	0	3023	17,0
29.10.2003																		
2,00	9,50	7,50	410	878	398	4101	195	1057	2245	0,66	0,07	0,0		2421	2497	0	1723	
6,00	9,50	7,70	397	880	391	2250	180	1099	2289	0,68	0,02	0,0		2437	2507	0	1673	
9,00	9,50	7,70	396	881	394	4035	194	1055	2260	0,67	0,38	0,0		2434	2509	0	1647	
10,00	9,30	7,70	381	882	363	2239	182	1073	2289	0,69	0,01	0,0		0	0	0	1721	
11,00	8,50	7,60	50	899	9	2205	179	1063	2480	0,86	0,13	26,8		2332	2385	8	2378	
11,50	7,30	7,60	-65	910	0	2160	175	1044	2696		0,92	36,5		2290	2274	89	2747	
12,00	6,90	7,50	-96	912	0	2217	177	1047	2697	0,91	0,76	33,1		2313	2233	121	2791	
14,00	6,50	7,50	-101	916	0	2121	167	1060	2712	0,85	0,56	28,6		2331	2116	257	2913	
16,00	6,40	7,50	-112	917	0	2161	171	1070	2748	0,86	0,52	28,6		2343	2095	238	2921	
18,00	6,40	7,50	-125	918	0	2201	176	1092	2837	0,87	0,64	28,9		2361	2077	257	2977	
21.01.2004																		
1,00	3,30	7,82	348	921	773									0	0	0	0	
2,00	3,10	7,81	418	921	719	1996	174	1018	2099	0,63	0,00	0,1		2373	2428	0	1931	3,2
6,00	3,30	7,83	459	921	756	2097	190	1074	2293	0,69	-0,01	0,1		2376	2425	0	1934	3,3
8,00	3,30	7,82	467	922	769	2017	178	1026	2135	0,65	-0,03	0,1		2375	2423	0	1969	3,2
10,00	3,30	7,77	440	923	775	2008	180	1026	2163	0,67	-0,03	0,1		2369	2422	0	1969	3,1
14,00	3,30	7,83	436	922	794	2003	182	1042	2180	0,66	-0,01	0,1		2342	2394	0	1966	3,4
18,00	3,30	7,84	455	922	794	2067	187	1064	2242	0,67	-0,01	0,3		2227	2285	0	1963	3,5

## Isotopen des Seewassers

Wasserproben September 2003

Wasserproben Januar 2004

Probe	$\delta^{34}\text{S}$ [‰, V-CDT]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰, SMOW]	Probe	$\delta^{34}\text{S}$ [‰, V-CDT]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰, SMOW]
WiSi 2m	13,5	14,6	WiSi 2m	12,9	12,4
WiSi 4m	13,1	14,7	WiSi 6m	12,6	11,9
WiSi 6m	13,3	15,0	WiSi 8 m	12,7	12,8
WiSi 7 m	13,9	14,6	WiSi 10 m	12,8	12,3
WiSi 9 m	13,8	14,2	WiSi 14 m	12,7	11,9
WiSi 9.5 m	14,1	14,8	WiSi 18 m	12,8	12,1
WiSi 10 m	14,0	14,2			
WiSi 10.5 m	14,1	14,7			
WiSi 11 m	13,9	14,1			
WiSi 14 m	15,6	15,0			
WiSi 17 m	15,8	15,9			
WiSi 18 m	15,9	14,8			

Seewasserproben aus dem Hypolimnion

Ag2S-30/10-15m	-14,1
Ag2S-30/10-18m	-12,9

## Porenwasser

Tiefenangaben sind in Millimeter

Tiefe	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	gel. P
K1 16.01.2003												
-1	2113	208,5	1043	2504	1,39	1,467	132,0	2178	2082,0	1	3490	8,7
-2	2068	252,0	992	2439	1,65	0,568	92,8	2259	1455,5	1	4223	14,5
-3	2118	215,0	1000	2462	2,04	0,705	81,1	2238	905,9	84	4956	73,9
-4	2047	193,6	931	2311	2,30	1,054	66,0	2226	604,5	125	5401	74,4
-5	2059	211,9	965	2420	2,34	0,608	72,1	2325	365,2	235	5888	95,4
-6	2168	214,2	967	2398	2,30	0,869	72,8	2260	240,1	235		101,9
-7	2058	217,8	944	2457	2,39	0,87	72,6	2247	163,9	409	6167	119,6
-8	2029	216,4	953	2428	2,19	0,908	75,7	2285	116,8	349		120,8
-9	2012	209,1	957	2461	2,20	0,616	73,4	2264	83,4	298		120,8
-10	2031	203,3	969	2488	2,15	0,363	72,1	2267	91,7	378	6662	141,0
-11	2352	200,4	954	2466	2,14	0,533	68,1	2248	71,7	298	6681	135,3
-12	2298	221,5	952	2513	2,25	0,838	65,9	2396	54,0	235	6930	131,4
-13	1957	240,0	910	2429	2,36	1,073	47,8	2220	66,1	16	6863	81,0
-14	1938	209,1	957	2477	2,22	1,368	55,5	2215	59,8	84	6917	121,8
-15	1957	221,9	924	2417	2,23	0,681	47,4	2248	34,3	14	7082	91,6
-16	2092	242,2	940	2540	2,37	1,055	49,5	2141	70,7	14	6861	98,5

Tiefe	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	gel. P
<b>K1 06.03.2003</b>												
20	2164	180,9	1064	2417	0,98	0,423	42,9	2102	1427,3	0	2813	19,7
15	2152	179,3	1063	2397	1,00	0,384	42,6	2139	1455,2	0	2823	19,4
10	2140	179,7	1056	2392	0,97	0,38	42,6	2158	1461,1	0	2805	19,5
5	2141	178,3	1054	2376	0,98	0,376	42,2	2185	1465,7	0	2789	19,1
3	2152	177,8	1062	2362	0,99	0,377	41,9	0	0,0	0	2809	19,4
2	2143	178,0	1051	2374	0,98	0,377	42,2	0	0,0	0	2788	19,2
1	2132	180,4	1067	2368	0,97	0,387	42,4	2241	0,0	0	2848	19,6
0	2150	185,4	1072	2414	1,00	0,368	43,4	2262	0,0	0	2870	19,8
-1	2426	232,9	1040	2487	1,95	0,92	101,8	2717	0,0	61	4701	74,8
-2	2118	238,8	994	2406	2,10	1,322	96,1	2350	1499,4	254	5945	92,4
-3	2056	212,8	987	2354	2,13	0,9	88,4	2379	1520,8	284	5990	94,6
-4	2096	204,5	971	2354	2,39	0,827	89,7	2350	850,0	398	6254	107,7
-5	2036	187,6	950	2275	2,31	1,026	89,5	2303	395,2	343	6338	112,3
-6	2024	195,3	924	2252	2,39	0,85	90,8	2304	266,2	462	6093	126,4
-7	2029	191,7	912	2283	2,38	0,755	88,2	2284	216,4	274	6529	115,4
-8	2075	198,9	971	2394	2,27	0,521	88,7	0	158,6	318		135,3
-9	1932	192,6	910	2308	2,21	0,926	83,5	2347	90,1	254	6573	126,1
-10	2016	189,1	919	2334	2,19	1,048	85,4	2361	52,7	219	6685	127,0
-11	2019	190,9	917	2368	2,23	0,492	86,4	2290	0,0	0	6624	151,7
-12	2020	202,6	911	2321	2,22	1,183	75,7	2296	48,2	203	6830	129,9
-13	2010	208,1	902	2358	2,26	1,201	69,6	2284	57,7	111	6958	122,6
-14	2051	215,6	879	2384	2,24	1,303	60,4	2309	48,6	31	7195	85,0
-15	2054	220,6	862	2281	2,07	1,179	57,3	2306	32,5	12	6688	73,1
-16	2066	232,3	852	2292	2,19	1,19	56,4	2313	0,0	0	6603	63,1
-17	2081	236,5	858	2280	2,20	1,495	56,4	2274	0,0	25	6527	99,5
-18	2004	221,5	864	2266	2,36	0,887	47,0	2288	0,0	0		62,5
-19	2049	218,3	824	2193	2,27	0,851	41,3	0	0,0	0		34,7
-20	2058	227,0	878	2312	2,39	0,558	43,7	0	0,0	0		45,8
-21	1955	212,8	865	2357	2,37	0,676	43,3	0	0,0	0		57,9
-22	2044	218,0	874	2354	2,30	0,721	37,2	0	0,0	0		38,5
-23								0	0,0	0		
-24								0	0,0	0		
<b>K2 06.03.2003</b>												
-1	2076	230,8	1036	2536	1,46	0,366	180,1	0	0,0	1	3698	6,2
-2	2081	195,8	998	2472	1,44	0,615	81,9	2479	1178,4	16	4088	25,3
-3	2060	192,8	970	2412	1,66	0,61	70,6	2411	938,5	103	4450	44,6
-4	2072	201,2	951	2411	1,92	0,686	65,9	2362	757,5	71	4780	51,2
-5	2005	191,7	934	2346	2,08	0,707	61,0	2546	599,5	175	4953	64,0
-6	2024	200,6	881	2377	2,22	0,687	60,3	2589	452,9	203	5281	70,0
-7	2047	201,6	917	2337	2,15	0,508	57,0	2533	328,2	274	5450	80,5
-8	1974	192,9	870	2253	2,08	0,687	56,7	2527	245,5	254	5665	82,0
-9	1997	205,6	862	2309	2,14	1,269	52,1	2527	174,9	274		80,9

# Anhang

Tiefe	Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Cl	SO <sub>4</sub>	S <sup>2-</sup>	IC	gel. P
<b>K1 16.07.2003</b>												
20								0	0,0	0		
15								0	0,0	0		
10	2099	197,6	1069	2375	0,80	0,628	32,1	2197	2019,9	369	2638	21,0
5	2140	188,0	1081	2384	0,77	0,589	32,7	2188	1994,6	318	2834	28,4
3	2116	221,4	1055	2383	0,81	0,616	32,3	2218	2025,4	188	2903	26,0
2	2146	245,3	1063	2404	0,79	0,603	32,8	2149	1959,7	369		28,0
1	2090	228,9	1056	2357	0,81	0,617	32,7	2159	1942,0	369	2903	27,6
-1	2099	285,6	997	2365	1,47	1,818	91,8	2165	861,6	42	5020	75,1
-2	2018	255,4	938	2238	1,92	1,43	126,2	2128	227,8	579	6185	107,7
-3	1991	243,9	935	2261	2,32	1,38	140,8	2162	95,6	462	6726	132,2
-4	1986	264,3	957	2322	2,57	0,963	150,5	2112	79,7	295	6693	136,4
-5	2042	239,9	985	2367	2,80	0,912	148,4	2155	4,1	781	6723	188,9
-6	1997	253,2	968	2430	2,86	1,26	125,5	0	0,0	537	6843	165,1
-7	1975	275,3	971	2388	2,82	1,298	118,8	2051	56,0	498	7348	170,4
-8	2005	230,3	978	2387	2,85	1,744	114,4	2080	40,4	343	7305	167,0
-9	1965	271,9	971	2384	2,74	1,302	112,8	1972	49,2	624	7228	196,1
-10	1951	218,4	955	2452	2,73	21,18	107,4	0	0,0	429		183,1
-11	1993	256,0	954	2427	2,64	1,149	104,4	2002	76,3	537		176,0
-12	1990	283,1	960	2390	2,56	1,252	98,4	2021	110,0	188		155,7
-13	2000	251,8	962	2395	2,49	0,945	100,1	2011	55,8	369	7209	178,1
-14	1942	233,5	941	2373	2,41	1,077	96,0	2009	19,8	369	7421	181,6
-15	1956	256,4	916	2388	2,43	1,368	82,8	0	0,0	83	7289	143,9
-16	1943	239,8	918	2325	2,29	1,925	76,0	1917	0,0	129		152,6
-17	1969	257,6	889	2297	2,30	1,218	71,9	2018	9,3	36	7253	143,9
-18	2034	274,9	839	2238	2,25	2,322	68,7	2063	15,7	57	6632	139,2
-19	2037	269,1	837	2188	2,34	1,651	61,6	581	4,2	0	6423	119,9
-20								0	0,0	0		
<b>K2 16.07.2003</b>												
3	2052	179,6	1055	2297	0,82	0,917	24,0	2212	2133,2	150	2539	15,0
2	2089	180,8	1065	2298	0,82	0,835	23,9	2221	2157,6	140	2610	15,2
1	2059	183,2	1068	2340	0,83	0,915	24,4	2273	2203,6	111	2618	14,9
0								0	0,0	0		
-1	2056	233,0	998	2355	1,09	0,873	54,7	0	0,0	480	4911	81,8
-2	2054	225,1	942	2225	1,48	1,08	79,2	0	239,2	673	5751	107,5
-3	2029	222,9	922	2189	2,18	1,543	92,1	2233	87,4	624	6003	112,5
-4	2018	221,4	904	2206	2,44	1,398	96,9	2258	34,7	624	6168	123,8
-5	2009	227,5	912	2210	2,32	1,546	86,5	0	7,8	254	6008	95,2
-6	1985	226,7	885	2199	2,18	2,146	91,1	2204	58,9	498	6031	121,2
-7	1974	213,0	890	2210	2,21	1,14	81,8	2179	53,0	306	6144	109,4
-8	2013	219,0	900	2240	2,17	1,696	74,5	2230	70,6	236	6299	106,9
-9	2063	235,2	886	2276	2,28	1,152	72,7	0	0,0	429	6243	111,5
-10	2018	234,2	896	2280	2,22	1,353	63,1	0	82,1	150	6283	87,0
-11	2019	230,5	892	2230	2,16	1,411	64,1	2194	80,7	162	6334	100,1
-12	2028	250,3	861	2230	2,20	1,875	53,6	2156	49,0	71	6306	82,3
-13	2038	250,5	857	2230	2,12	1,081	48,3	2171	32,1	20	6328	71,2
-14	1997	246,0	843	2207	2,07	0,967	43,1	0	3,9	3	6058	48,3
-15	2010	232,2	876	2238	2,11	0,827	51,4	2137	17,4	25	6503	105,3
-16	2030	236,7	859	2211	2,14	0,938	49,9	2088	17,9	3	6286	99,3
-17	2123	275,5	805	2156	2,10	2,358	52,8	2121	22,7	45	6138	81,3
-18	1869	243,5	735	1880	2,16	0,424	38,6	0	0,0	0	5988	32,4
-19								2057	24,2	1		
-20								0	0,0	0	5988	



## Grundwasser

Feldparameter und Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe

GWM-A und GWM-D

10.04.2004	Probe	Temp	pH	Eh	Leit	O2	IC	SO4	P	
GWM	A 1	12,4	7,35	210		812	0,1	51,5	1448	12,07
	A 2	12,4	7,35	210		812	0,1	51,7	1457	11,72
	D 1	11,7	7,28	210		977	0,29	39,4	2251	10,59
	D 2	11,7	7,28	210		977	0,29	39,8	2232	10,60
		Na	K	Mg	Ca	Ba	Fe	Mn	Cl	
GWM	A 1	1458	73,5	775		2630	1,30	45,0	11,92	52,1
	A 2	1429	72,4	760		2584	1,29	43,9	11,56	52,6
	D 1	2198	129,5	663		3013	2,20	40,8	11,12	93,1
	D 2	2186	131,4	662		2956	2,16	40,3	10,94	91,2

## Isotopen aus dem Grundwasser

	$\delta^{34}\text{S}$ [‰, V-CDT]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰, SMOW]
GWM-A Nr.3	17,9	16,3
GWM-A Nr.4	18,0	16,0
GWM-D Nr.3	14,2	15,1
GWM-D Nr.4	14,5	15,1

## Sedimentkerne

Tiefe	Wasser [Gew.-%]	Trocken- gew. [g]	Wasser [g]	C <sub>ges.</sub> %	S <sub>ges.</sub> %	CaCO <sub>3</sub> %
K1 12.12.2002						
-1	95,4	2,3	47,3			
-3	92,6	2,3	28,5			
-4	90,9	2,5	25,5			
-5	89,0	3,1	25,1			
-6	87,8	3,5	25,3			
-7	86,4	4,2	26,4			
-8	86,2	4,1	25,8			
-9	85,8	3,9	23,4			
-10	83,9	4,7	24,3			
-11	81,3	5,9	25,5			
-12	79,4	6,1	23,3			
-13	77,9	7,9	27,6			
-14	71,8	9,7	24,7			
-15	62,7	13,7	23,1			
-16	52,7	19,2	21,3			
-17	47,1	21,2	18,9			
-17,5	41,6	12,9	9,2			

# Anhang

Tiefe	Wasser [Gew.-%]	Trocken- gew. [g]	Wasser [g]	C <sub>ges.</sub> %	S <sub>ges.</sub> %	CaCO <sub>3</sub> %
<b>K2 12.12.2002</b>						
-1	95,6	2,1	45,6	14,9	2,0	37,0
-3	91,2	2,4	24,5	13,6	1,8	38,0
-4	91,1	2,2	22,9	13,7	2,2	37,9
-5	91,3	2,6	27,6	13,8	2,2	39,6
-6	90,8	2,6	25,6	13,4	2,2	41,8
-7	89,8	2,5	21,9	13,6	2,2	40,0
-8	87,3	3,6	24,9	12,8	1,7	50,0
-9	86,1	3,9	24,5	12,9	1,7	50,1
-10	85,8	3,9	23,3	13,0	1,8	46,8
-11	84,5	4,1	22,2	13,4	1,7	55,8
-12	84,2	4,5	24,1	13,5	1,6	63,3
-13	83,1	5,4	26,5	13,0	1,7	59,9
-14	83,1	4,5	22,2	12,2	1,7	56,9
-15	83,8	4,5	23,4	11,2	1,7	48,1
-16	85,2	4,0	23,0	10,2	1,4	46,4
-17	78,7	6,6	24,3	10,2	1,4	50,9
-18	68,4	12,3	26,6	6,6	1,5	34,8
-19	56,6	12,1	15,8	4,9	1,6	22,8
-20	51,3	18,7	19,7	4,6	1,5	21,7
-21	42,5	23,2	17,2	4,1	1,6	20,5
-22	37,1	29,8	17,6	3,8	1,4	21,2
-23	29,6	30,8	13,0	2,8	0,6	16,8
-24	27,9	33,6	13,0	2,3	0,4	12,9
-25	23,7	46,3	14,4	2,0	0,2	10,7
<b>K1 16.01.2003</b>						
-1	94,9	1,4	26,7	15,1	1,9	35,4
-2	92,6	1,6	20,1	14,4	1,8	37,6
-3	91,6	2,5	26,8	14,1	2,0	41,4
-4	90,2	2,6	24,2	13,8	2,1	40,7
-5	87,8	4,0	28,8	14,0	1,9	52,8
-6	86,6	3,5	22,8	14,0	1,7	61,6
-7	88,5	3,2	24,7	13,7	1,8	58,0
-8	86,3	3,0	19,0	13,4	1,9	57,4
-9	86,5	3,5	22,6	13,5	1,8	53,0
-10	89,9	2,5	21,9	12,0	1,8	50,6
-11	88,1	3,2	23,5	10,4	1,7	46,1
-12	85,2	4,3	24,7	10,5	1,3	46,2
-13	82,9	3,5	17,1	9,1	1,5	44,8
-14	82,1	4,4	20,1	7,5	1,4	41,3
-15	75,8	6,7	21,1	5,8	1,4	35,9
-16	67,9	10,5	22,3		1,4	
<b>K1 06.03.2003</b>						
-1	94,9	1,2	22,1			
-2	92,6	1,6	20,3			
-3	91,5	2,2	23,6			
-4	91,9	2,3	26,1			
-5	91,2	2,2	22,9			
-6	88,6	3,6	28,4			
-7	84,6	5,3	29,2			
-8	84,4	4,2	23,0			
-9	84,8	4,9	27,4			

Tiefe	Wasser [Gew.-%]	Trocken- gew. [g]	Wasser [g]	C <sub>ges.</sub> %	S <sub>ges.</sub> %	CaCO <sub>3</sub> %
-10	85,3	3,4	19,6			
-11	85,3	4,0	23,4			
-12	82,7	5,3	25,5			
-13	79,1	6,1	23,2			
-14	76,1	8,0	25,3			
-15	65,2	11,6	21,7			
-16	53,0	15,5	17,5			
-17	51,7	21,6	23,1			
-18	36,2	24,4	13,9			
-19	31,7	37,0	17,2			
-20	36,9	24,6	14,4			
-21	46,8	22,8	20,1			
-22	38,0	26,9	16,5			
-23	32,6	33,5	16,2			
-24	23,3	39,3	11,9			
K2 06.03.2003						
-1	93,8	1,2	18,5			
-2	92,5	1,9	23,8			
-3	91,2	2,3	23,9			
-4	89,1	3,1	25,3			
-5	85,3	4,6	26,3			
-6	90,5	3,3	32,0			
-7	85,9	4,3	26,4			
-8	84,1	4,6	24,5			
-9	83,3	5,1	25,4			
K1 16.07.2003						
-1	95,0	1,3	25,3			
-2	91,4	2,2	23,7			
-3	90,9	2,6	26,2			
-4	90,7	2,5	24,5			
-5	90,8	2,7	27,0			
-6	90,4	3,0	27,9			
-7	89,4	2,9	24,1			
-8	87,5	3,4	24,2			
-9	83,9	4,9	25,6			
-10	84,1	4,2	22,4			
-11	84,8	5,2	29,0			
-12	85,5	3,7	21,7			
-13	84,6	4,7	25,7			
-14	80,5	5,9	24,2			
-15	77,6	6,7	23,3			
-16	77,5	7,2	24,7			
-17	67,1	9,7	19,7			
-18	52,6	17,7	19,6			
-19	42,5	25,5	18,9			
-20	29,4	29,4	12,2			

# Anhang

Tiefe	Wasser [Gew.-%]	Trocken- gew. [g]	Wasser [g]	C <sub>ges.</sub> %	S <sub>ges.</sub> %	CaCO <sub>3</sub> %
K2 16.07.2003						
-1	94,1	1,5	24,1			
-2	91,8	2,1	23,7			
-3	89,8	2,6	23,0			
-4	90,7	2,7	26,1			
-5	89,6	2,6	22,4			
-6	88,5	3,1	24,0			
-7	84,9	4,4	24,4			
-8	86,7	3,9	25,7			
-9	86,4	4,5	28,7			
-10	86,3	3,7	23,5			
-11	85,0	3,8	21,7			
-12	80,9	6,0	25,6			
-13	78,7	6,6	24,5			
-14	78,7	5,2	19,4			
-15	83,1	4,8	23,6			
-16	71,9	9,0	23,1			
-17	53,9	19,8	23,2			
-18	47,8	15,9	14,5			
-19	44,7	18,5	15,0			
-20	32,8	33,7	16,4			
K1 05.11.2003						
-1	93,3	1,7	23,2			
-2	90,1	2,5	22,3			
-3	91,0	2,7	27,4			
-4	90,5	2,3	22,3			
-5	87,6	3,8	26,8			
-6	84,4	4,7	25,5			
-7	85,0	4,2	23,9			
-8	84,7	4,7	25,8			
-9	85,6	4,0	23,6			
-10	84,4	4,5	24,1			
-11	80,5	6,2	25,4			
-12	78,8	7,3	27,1			
-13	77,3	6,0	20,3			
-14	64,3	12,6	22,7			
-15	47,7	22,2	19,4			
-17	35,5	26,7	14,7			
-18	29,0	36,2	14,8			
-19	25,3	35,7	12,1			
-20	28,0	39,9	15,5			

## Anhang III

### Modellparameter

Boxvolumen  $V(x)$  und Sedimentflächen  $A(x)$  der Boxen

Box-Nr.	von	bis	Szenario 1		Szenario 2	
			Volumen d. Box [m <sup>3</sup> ]	Sed.-Fläche der Box [m <sup>2</sup> ]	Volumen d. Box [m <sup>3</sup> ]	Sed.-Fläche der Box [m <sup>2</sup> ]
Box -1	0	2	210820	19400	33639	11000
Box -2	2	4	172020	5710	11639	487
Box -3	4	6	160600	6200	10665	796
Box -4	6	8	148200	8800	9073	60
Box -5	8	9	65300	8500	4476	517
Box -6	9	10	56800	8000	3959	1359
Box -7	10	11	48800	9200	2600	2286
Box -8	11	12	39600	4600	314	74
Box -9	12	13	35000	2000	240	39
Box -10	13	14	33000	3400	201	71
Box -11	14	16	59200	17400	261	42
Box -12	16	18	24400	12000	176	40
Box -13	18	19	200	200	48	48



## Danksagung

Mein Dank gilt:

Meiner Betreuerin und Doktormutter Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter, die durch die großen Freiräume, die sie mir gelassen hat und ihre versteckten Hinweise dazu beigetragen hat, dass diese Arbeit so vielseitig wurde. Außerdem danke ich ihr für die vielen engagierten Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler für die Übernahme des Koreferats und sein stets offenes Ohr für kritische Diskussionen. Außerdem hat er viele Anregungen zu dieser Arbeit beigetragen.

Allen Verantwortlichen des Graduiertenkollegs, vor allem und ausdrücklich Roswitha Marioth und Tanja van der Beeck für die reibungslose Hilfe bei verschiedensten kleinen und großen Sorgen.

Stefan Rheinberger und Christian Scholz, die wirklich jede Diskussion mit mir bis zum Ende ausgesessen haben und mir dabei einen Haufen guter Ideen gegeben haben.

Jochen Nüster, der mir Tür zu den Labors des Max Planck Instituts für marine Mikrobiologie geöffnet hat und trotz größtem eigenen Stress auch noch eine helfende Hand für andere hat.

Den Jungs aus der Arbeitsgruppe, die in der Schlussphase viel mitgemacht haben. Nils, der mich aus undurchsichtigen Gründen auch eine Woche vor Abgabe noch versuchte zum Sport anzuhalten. Axel, mit dem ich viele sonnige Tage am See verbracht habe und Rouven, der mich durch kritische Bemerkungen von manchem Holzweg abgebracht hat.

Den Mitarbeitern des geographischen Instituts, die stets ein schwimmendes Boot und einen laufenden Motor für mein Probennahem zur Verfügung stellten. Ibi und Ellen, die auch mal eine Probe für mich genommen haben, wenn ich grade unabhkömmlich war.

Schließlich Patricia, die auch einen ganz erheblichen Teil beigetragen hat.





## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, den .....

.....

