Inaugural – Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Naturwissenschaftlich- Mathematischen
Gesamtfakultät

der
Ruprecht- Karls- Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Stephan Laukenmann
aus Steinbächle
2002

Transport und Austausch redoxsensitiver Elemente zwischen Freiwasser und Sediment in einem eutrophen Hartwassersee (Willersinnweiher/Ludwigshafen), unter besonderer Berücksichtigung des geochemischen Verhaltens von Uran

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini
Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Tag der mündlichen Prüfung: 2.8.2002

1 Motivation und Zielsetzung 5

1.1 Zusammenarbeit mit anderen Forschungsprojekten 6

2 Grundlagen 7

2.1 Schichtung und Stofftransport in Seen 7

2.2 Frühdiagenese in Sedimenten 9

2.3 Geochemie des Urans 13

2.4 Geochemie von Eisen, Mangan und Schwefel 17

2.4.1 Eisen 18

2.4.2 Mangan 20

2.4.3 Schwefel 22

2.5 Biogeochemisches Verhalten von Molybdän und Antimon 23

3 Der Willersinnweiher 25

4 Ergebnisse und Diskussion 28

4.1 Entwicklung der Schichtung im Untersuchungszeitraum 28

4.2 Entwicklung der biotischen und geochemischen Verhältnisse 30

4.3 Verlauf von Fe, Mn, SO_4^{2-} und S(-II) im Seewasser 31

4.3.1 Schwefel 31

4.3.2 Mangan 33

4.3.3 Eisen 35

4.4 Verlauf der Urangehalte im Seewasser 38

4.5 Molybdän, Antimon und Barium im Seewasser 41

4.5.1 Molybdän 41

4.5.2 Antimon 41

4.6 Grundwasser, benachbarte Seen 44

4.7 Porenwasserprofile Winter/Sommer 47

4.7.1 Winter 47

4.7.2 Sommer 49

4.7.3 Zusammenfassung der Porenwasserprofile 52

4.8 Sedimentprofile 53

4.8.1 Porosität 53

4.8.2 Organischer Kohlenstoff und Carbonatgehalt 54

4.8.3 Uran, Eisen, Mangan, Molybdän und Antimon 55

4.9 Simulation der Sensitivität von Porenwasserprofilen gegenüber einer Variation der Hauptparameter 61

4.10 Vergleich der simulierten mit den gemessenen Porenwasserprofilen 65

4.11 Stoffflüsse zwischen Sediment und Freiwasser 73

4.11.1 Sedimentationsrate und partikuläre Flüsse 73

4.11.2 Diffusive Flüsse 74
4.11.3 Vergleich der gemessenen Gesamtflüsse mit dem Inventar im Sediment und im Seewasser 77

4.12 Vertikaler Transport von Uran im Seewasser 84
4.12.1 Partikuläres Uran im Seewasser? 84
4.12.2 Transportverhalten an der Redoxcline 86

4.13 Bindungsformen bzw. Mobilität von Uran im Sediment 87
4.13.1 Sensitivität des im Sediment gebundenen authigenen Uran gegenüber Oxidation 88
4.13.2 Ergebnisse aus dem sequentiellen Extraktionsverfahren 90

5 Zusammenfassung 96

6 Anhang 98

6.1 Probennahme und analytische Methoden 98
6.1.1 Probennahme 98
6.1.2 Probenaufbereitung 103
6.1.3 Messung der physikalisch chemischen Parameter 105
6.1.4 Messung der verschiedenen Elemente und Stoffe 106

6.2 Numerisches Diffusions-Reaktionsmodell 108
6.2.1 Grundannahmen 108
6.2.2 Aufbau und Funktionsweise 111
6.2.3 Modellparameter 112

7 Literatur 116

8 Danksagung 124

1 Motivation und Zielsetzung

Mit der Erforschung des anthropogen beeinflussten globalen Klimawandels gelangte die Klimaforschung immer mehr in das Blickfeld der Naturwissenschaftler. Neben der Untersuchung der aktuellen Geschehnisse und Prozesse ist die Erforschung der Klimageschichte unseres Planeten von besonderem Interesse. Anhand verschiedener Archive (Tiefsee- und Seesedimente, Kalksinter, Tropfsteine, ...) wird dabei versucht, mithilfe geeigneter Klimatracer das Paläoklima zu rekonstruieren und die Mechanismen, die zu den Klimaschwankungen führen, zu entschlüsseln. Eine zentrale Rolle kommt dabei der Datierung der untersuchten Archive zu; denn ohne eine zeitliche Einordnung der Klimasignale können immer nur relative Aussagen über Klimawechsel und -zyklen gemacht werden.
Die verschiedenen Datierungsmethoden unterscheiden sich dabei zum einen hinsichtlich ihrer maximal datierbaren Zeiträume, zum anderen in Bezug auf ihre Anwendbarkeit auf die verschiedenen Arten der Archive. Zum Beispiel ist die maximale Einsetzbarkeit der Methoden, die auf den radioaktiven Zerfall eines Isotops zurückgehen, durch die Halbwertszeit des jeweiligen Isotops begrenzt. So ist die Radiokarbonmethode (^{14}C-Methode) bis zu einem Probenalter von ca. 40 000 Jahren einsetzbar, während man mit der Uran-Thorium-Zerfallsreihenmethode Archive bis zu einem Alter von ca. 450 000 Jahren datieren kann. Die Anwendbarkeit der Methoden hängt aber auch von der Beschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung der Proben ab, z.B. sind nicht in allen Probenmaterialien genügend hohe Konzentrationen des Datierungsisotops (^{14}C, U, Th, ...) enthalten, um mit den gegebenen Messmethoden gemessen werden zu können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem geochemischen Verhalten von Uran in limnischen Systemen, dessen Verständnis unabdingbar für die Anwendbarkeit der Uran-Thorium-Datierung an Seesedimenten ist. Voraussetzung für die Datierung ist eine Anreicherung von Uran im Sediment möglichst zum Zeitpunkt der Deposition und anschließender endgültiger Fixierung an dieser Stelle.
Ziel der Arbeit ist es, anhand des Beispiels Willersinnweiher/Ludwigshafen, die Quellen und Senken von Uran in Seen zu bestimmen und mögliche Mechanismen der Anreicherung von Uran im Sediment zu erfassen. Außerdem werden die jahreszeitlichen Flüsse von Uran zwischen dem Freiwasser und dem Sediment mit Hilfe von Seewasser-, Porenwasser- und Sedimentmessungen bestimmt und daraus die Nettoflüsse errechnet. Insbesondere soll untersucht werden, inwiefern die Sedimente eine Senke für Uran darstellen und wie fest das Uran in den Sedimenten gebunden ist. Dazu wird mit Hilfe sequentieller Extraktionstechniken die Kopplung der Uranmobilisierung an andere Mineralphasen des Sediments untersucht. Schließlich sollen mit einem numerischen Transport-Reaktionsmodell die gemessenen Sediment- und Porenwasserprofile nachgebildet werden, um so die bestimmenden Prozessparameter abschätzen zu können. Mit Sensitivitätstests

soll dabei die Relevanz der einzelnen Prozesse untersucht werden, um zu evaluieren, welche davon das System dominieren.

1.1 Zusammenarbeit mit anderen Forschungsprojekten

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Teilbereichs A („Wechselwirkung fluider Phasen zwischen Locker- und Festgestein“) des Graduiertenkollegs GRK 273 in enger Zusammenarbeit mit weiteren Stipendiaten und Instituten durchgeführt. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt:

Jens Pracht untersuchte in der Phase II des Graduiertenkollegs die Bedeutung des Eisen- und Mangankreislaufs bei der Hydrogeochemie des Urans und konnte dadurch die ersten Grundlagen für die Diskussion in dieser Arbeit liefern (Pracht 2001). Die Eisen- und Mangandaten des Jahres 2000 wurden in Zusammenarbeit mit ihm erhoben.

Johannes Schmid beschäftigte sich am Institut für Geographie mit der Calcitfällung und Phosphorkopräzipitation im Willersinnweiher und konnte wichtige Erkenntnisse zur Nährstoffbilanz gewinnen (Schmid 2002). Eine frühere Arbeit an diesem Institut befasste sich mit den Auswirkungen von Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen auf die Nährstoffströme und die biotische Dynamik in dem See (Sandler 2000). Vom Geographischen Institut wurde dankenswerterweise die Grundausrüstung für die Seenbeprobung zur Verfügung gestellt.

Ute Wollschläger untersuchte die Grundwasserströmung im Rheingraben und konnte mit Hilfe numerisch gestützter Grundwassermodellierung Austauschzeiten des Seewassers und Strömungsrichtungen des Grundwassers im Umfeld des Willersinnweihers bestimmen (Wollschläger 2002). Dies stellt ein wichtiger Aspekt dar, da der Chemismus des Willersinnweihers stark vom Grundwasser geprägt ist.

Im Rahmen einer Diplomarbeit untersuchte Volker Wild die jahreszeitlichen Veränderungen der Redoxbedingungen im Willersinnweiher und ihre Auswirkungen auf die Redoxkreisläufe von Schwefel, Eisen und Mangan. Er beschäftigte sich besonders mit der Verlagerung von Redoxfronten aus dem Sediment ins Freiwasser und den damit verbundenen Stoffbilanzen von Schwefel und Mangan. Aus seiner Arbeit stammen insbesondere die hier verwendeten Sulfat- und Sulfiddaten des See- und Porenwassers des Jahres 2001 (Wild 2002).

Patricia Zimmermann (Zimmermann, 2002) beschäftigte sich während ihrer Staatsexamensarbeit mit der Korrelation zwischen dem sedimentierten Uran und den anderen Mineralbestandteilen des Sediments. Die Ergebnisse ihrer am Sediment durchgeführten sequenziellen Extraktionen fanden hier bei der Diskussion der Bindungsformen von Uran im Sediment Verwendung.

2 Grundlagen

2.1 Schichtung und Stofftransport in Seen

In Seen, die eine genügend hohe maximale Tiefe besitzen, kommt es aufgrund der Dichteanomalie des Wassers in ausgeprägten Hoch- und Tieftemperaturphasen zu einer Temperatur- bzw. Dichteschichtung des Seewasserkörpers (Stagnation). Sie ist durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Temperatursprung (Thermokline) in einer bestimmten Wassertiefe gekennzeichnet. Die Stabilität der Schichtung gegenüber windinduzierter Mischung hängt dabei zum einen von dem Temperaturgradienten zwischen dem Epilimnion (obere Wasserschicht) und Hypolimnion (untere Wasserschicht), zum anderen von der Morphologie des Sees ab. In unseren Breiten baut sich die Schichtung je nach Wetterverhältnissen typischerweise zwischen Mitte April und Ende Mai auf. Im Laufe des Sommers wird sie immer stabiler und erreicht gegen Anfang bis Mitte November ihren Höhepunkt. Gegen Ende der Wärmeperiode kühlt sich das Epilimnion immer mehr ab, so dass bei stark windigen Wetterlagen das Wasser im Epilimnion von oben nach unten gemischt wird. Am Ende der Sommerstagnation kann daher ein sehr scharfes Metalimnion (Sprungschicht) beobachtet werden, dessen Lage mit fortschreitender Mischung langsam nach unten wandert und schließlich mit dem Zusammenbruch der Schichtung ganz verschwindet. Kommt es während der Kältephase zu einer Eisbedeckung des Sees, kann es zu einer weiteren Schichtung mit inversem Temperaturprofil kommen, welche jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Abb. 2-1 zeigt einen Jahresverlauf der Schichtung für Seen mit zwei Zirkulations- und zwei Stagnationsphasen (dimiktische Seen).

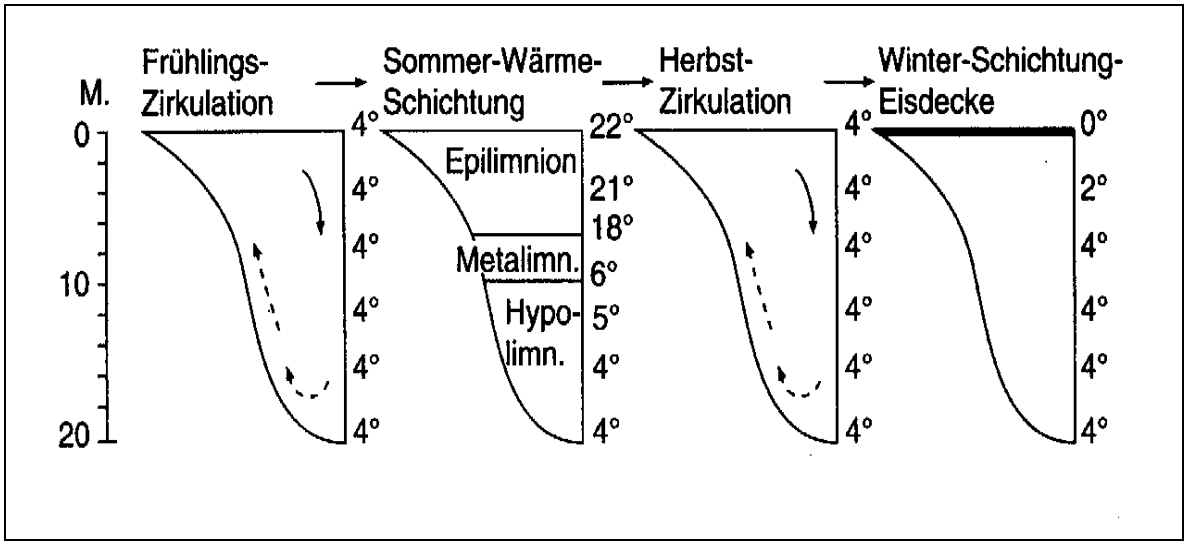

Abb. 2-1 Jahresverlauf der Schichtung in dimiktischen Seen (Schwörbel, 1999)

Transportmechanismen im Wasser:
Der Transport von gelösten Stoffen in Wasser wird prinzipiell als eine Kombination aus Advektion und Diffusion betrachtet. Dabei wird der diffusive Fluss eines Stoffes durch eine Fläche mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes beschrieben:

$$J = \frac{\Delta C}{\Delta x} * D \qquad \left[\frac{mol}{m^2 * s}\right] \qquad \textbf{(1)}$$

Die Flussdichte J ist also proportional zum stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten D und dem Konzentrationsgradienten $\Delta C / \Delta x$ über der betrachteten Fläche. Die Konzentrationsänderung mit der Zeit an einem bestimmten Ort x beschreibt das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{dC_x}{dt} = -\frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} * D \qquad \left[\frac{mol}{s}\right] \qquad \textbf{(2)}$$

Unter Berücksichtigung der Advektion erhält man:

$$\frac{dC_x}{dt} = -\frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} * D \quad \pm \frac{\partial C_x}{\partial x} * v_x \qquad \left[\frac{mol}{s}\right] \qquad v = Advekt.geschw. \qquad \textbf{(3)}$$

Der zweite Term beschreibt die Konzentrationsänderung am Ort x die durch die Fließgeschwindigkeit v des Transportmediums (z.B. Grundwasser) verursacht wird (Boudreau, 1996). Insgesamt ist die Konzentrationsänderung an einem bestimmten Ort somit zum einen von der Fließgeschwindigkeit des Wasserkörpers, zum anderen von der Änderung des Konzentrationsgradienten, sowie dem Diffusionskoeffizienten an diesem Ort abhängig. Je nach Strömungs- und Mischungszustand kann in dem betrachteten Wasserkörper der eine Term gegenüber dem anderen dominieren.

Der vertikale Transport gelöster Stoffe in der Seewassersäule wird als turbulente Diffusion beschrieben, wobei der turbulente Diffusionskoeffizient nicht mehr stoffspezifisch ist und um Größenordnungen größer sein kann als der molekulare Diffusionskoeffizient. Während der Sommerstagnation erreicht die Diffusion über die Thermokline hinweg fast molekulares Niveau. Da während der Stagnation die mittleren molekularen Diffusionslängen pro Jahr nur wenige Dezimeter betragen, findet fast kein Austausch zwischen Epilimnion und Hypolimnion statt. Der horizontale Transport innerhalb einer Wasserschicht wird oft durch Strömung bzw. Advektion in dieser Schicht verursacht und ist damit um viele Größenordnungen schneller als die Diffusion. Daher findet eine gute Durchmischung innerhalb dieses Horizonts statt.

Die Schichtung des Seewasserkörpers hat daher einen ganz entscheidenden Einfluss auf den Stoffhaushalt und den Chemismus des Sees. Während der Sommerstagnation steht nur

das Epilimnion im Austausch mit der Atmosphäre. Zum Beispiel kommt es infolge hoher biogener Primärproduktion und der Freisetzung reduzierender Stoffe (z.B. Mn^{2+}, S(-II)) aus dem Sediment zu einer damit verbundenen Sauerstoffzehrung im Seewasser. Da Sauerstoff aufgrund der Schichtung nicht mehr ins Hypolimnion transportiert wird, kann es dadurch zu einem komplett anoxischen bzw. anaeroben Hypolimnion im Sommer führen. An der sich so gebildeten Redoxkline können sich Redoxkreisläufe verschiedener Elemente ausbilden, die mit zunehmender Schärfe der Schichtung (s.o.) zum Ende der Stagnation hin immer ausgeprägter werden.

2.2 Frühdiagenese in Sedimenten

Unter Diagenese versteht man allgemein die verschiedenen Prozesse, die zur Bildung und Verfestigung von Sedimenten führen. Die Frühdiagenese bezeichnet Prozesse, die unmittelbar nach der Ablagerung des Sediments stattfinden. In Seen beginnen diese bei der Bildung von partikulärem Material, welches schon während der Akkumulation chemischen und biologischen Umwandlungen unterworfen sein kann. Nach erfolgter Akkumulation findet eine Reihe von Prozessen statt, die über verschiedene Redoxreaktionen, physikalische Prozesse (Resuspension, lateraler Partikeltransport, Kompaktion...) bis hin zur biologischen Aktivität von Kleinstlebewesen und Mikroorganismen schließlich zum Aufbau wachsender Sedimentschichten führen. Bei den chemischen Reaktionen werden die Stoffkreisläufe beispielsweise von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel sowie von zahlreichen Metallen stark beeinflusst. Besonderes Augenmerk gilt dabei den abiotischen und biotischen Redoxprozessen, sowie den verschiedenen Mineralisationsprozessen.

Das grundlegende Verständnis der frühdiagenetischen Redoxprozesse in Sedimenten geht auf Arbeiten von Berner (1981) und Frölich et al. (1979) zurück. Frölich et al. (1979) fanden heraus, dass in marinen Sedimenten mit hoher Bioproduktion in bestimmten Tiefen bestimmte Oxidationsmittel vorkommen, andere jedoch nicht. Sie entwickelten daraus ein thermodynamisch geprägtes Modell, nach dem der oxidative Abbau von organischem Material jeweils mit dem Oxidationsmittel abläuft, welches bei der Reaktion die größte Gibb`sche freie Energie liefert. Ist das Oxidationsmittel aufgebraucht, findet die weitere Oxidation mit dem nächst schwächeren Oxidationsmittel statt. Aufgrund dieser energetischen „Konkurrenzbedingungen“ leitete er eine Sequenz von Redoxreaktionen ab, welche er in verschiedenen marinen Sedimenten wiederfand (Abb. 2-2). Vergleicht man jedoch z.B. die Energieausbeute der O_2, NO_3^- und MnO_2- Reduktion, ergeben sich nur kleine relative Unterschiede, die eine grundsätzliche strikte Sequenzierung der Redoxreaktionen in Frage stellt (s.u.).

		ΔG (kJ mol^{-1})
Aerober Abbau		
$(CH_20)_{106}(NH3)_{16}(H_3P0_4)$ + 138 **0_2**	→ 106 $C0_2$ + 16 $HN0_3$ + H_3P0_4 + 122 H_20	-3190
Denitrifikation		
$(CH_20)_{106}(NH_3)_{16}(H_3P0_4)$ + 94,4 **NO_3^-**	→ 106 $C0_2$ + 55,2 N_2 + H_3P0_4 + 177,2 H_20	-3030
Manganreduktion		
$(CH_20)_{106}(NH_3)_{16}(H_3P0_4)$ + 236 **MnO_2** + 472 H^+	→ 106 $C0_2$ + 236 Mn_2^+ + 8 N_2 + H_3P0_4 + 366 H_20	-2920
Eisenreduktion		
$(CH_20)_{106}(NH_3)_{16}$+(H_3P0_4) + 424 **Fe00H** + 848 H^+	→ 106 $C0_2$ + 424 Fe_2^+ + 16 NH_3 + H_3P0_4 +742 H_20	-1330
Sulfatreduktion		
$(CH_20)_{106}(NH_3)_{16}(H_3P0_4)$ + 54 **SO_4^{2-}**	→106 C02 + 54 S^{2-} + 16 NH_3 + H_3P0_4 +106 H_20	- 380
Methanogenese		
$(CH_20)_{106}(NH_3)_{16}(H_3P0_4)$	→53 $C0_2$ + 53 CH_4 + 16 NH_3 + H_3P0_4	-350

Abb. 2-2 Energieausbeute verschiedener Oxidationsmittel beim Abbau von organischem Material in Sedimenten (nach Frölich et al., 1979)

Berner (1980, 1981) unterteilte Sedimente in verschiedene chemische Milieus in Abhängigkeit der An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff und Sulfid. Sie werden als oxische, suboxische und anoxische Zone bezeichnet, wobei die anoxische Zone sulfidisch oder nicht sulfidisch sein kann.

Sauerstoff wird in der Regel über diffusive und advektive Prozesse aus oxischem Bodenwasser ins Sediment nachgeliefert. Das Verhältnis zwischen Nachlieferung und Verbrauch, das von der Menge und Reaktivität des org. Materials abhängt, bestimmt dabei die Mächtigkeit der oxischen Zone. Sie reicht von wenigen Millimetern in organikreichen limnischen Sedimenten bis zu mehreren Metern in organikarmen Tiefseesedimenten. Die verschiedenen Zonen sind von geringen oder hohen Konzentrationen der spezifischen Stoffe gekennzeichnet. Beispielsweise verschwindet Sulfat in der Sulfatreduktionszone, während Sulfid zunimmt.

Prinzipielle Unterschiede bezüglich der verschiedenen Reaktionen bestehen auch darin, in welchen Phasen die entsprechenden Reaktanden vorliegen, v.a. kann es während der Reaktion zu Phasenübergängen kommen. So wird bei der Eisenreduktion festes FeOOH zu

Fe^{2+} reduziert, welches ins Porenwasser des Sediments freigesetzt wird. Die Fe-Reduktionszone wird also von relativ hohen Fe^{2+}-Gehalten bestimmt (Abb. 2-3).

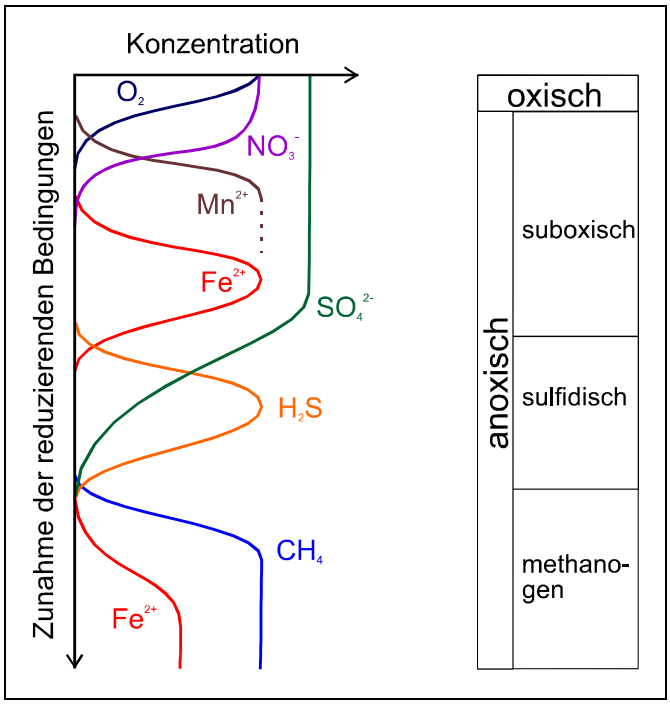

Abb. 2-3 Redoxsequenz beim Abbau von organischem Material in Sedimenten (verändert nach Appello & Postma, 1996)

Aus heutiger Sicht ist diese Darstellung der Prozesse jedoch zu einfach. Weitergehende Modelle berücksichtigen zusätzlich sowohl Mischungs- und Transportprozesse als auch die Möglichkeit, dass es zwischen den Produkten der verschiedenen Abbaureaktionen ihrerseits wieder zu Redoxreaktionen und Fällungs- bzw. Auflösungsprozessen kommen kann (s.u.) (Lovley & Chapelle, 1995; Postma & Jakobsen, 1996; Jakobsen et al., 1998). Eine Reihe dieser sog. Sekundärreaktionen ist in Abb. 2-4 dargestellt.

$$Mn^{2+} + 1/2\,O_2 + 2\,HCO_3^- \rightarrow MnO_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$

$$Fe^{2+} + 1/4\,O_2 + 2\,HCO_3^- + 1/2\,H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2\,CO_2$$

$$2\,Fe^{2+} + MnO_2 + 2\,HCO_3^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 2\,CO_2$$

$$NH_4^+ + 2O_2 + 2\,HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2\,CO_2 + 3H_2O$$

$$H_2S + 2O_2 + 2\,HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,CO_2 + 2H_2O$$

$$H_2S + MnO_2 + 2\,CO_2 \rightarrow Mn^{2+} + 2\,HCO_3^- + S^o$$

$$H_2S + 2\,Fe(OH)_3 + 4\,CO_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,HCO_3^- + S^o + 2\,H_2O$$

$$FeS + 2\,O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

$$CH_4 + CO_2 + SO_4^{2-} \rightarrow 2\,HCO_3^- + H_2S$$

$$Mn^{2+} + 2\,HCO_3^- \rightarrow MnCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Fe^{2+} + 2\,HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Fe^{2+} + 2\,HCO_3^- + H_2S \rightarrow FeS + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Abb. 2-4 Verschiedene mögliche Sekundärreaktionen wie sie in Sedimenten vorkommen (Van Capellen & Wang, 1995 aus Boudreau, 1996)

Eine entscheidende Erweiterung der Sichtweise geht auf Arbeiten zurück, die sich mit der Kopplung zwischen mikrobieller Aktivität und dem Abbau organischer Substanz und damit verbundenen Redoxreaktionen beschäftigten. So wurde das thermodynamisch geprägte Bild der Frühdiagenese um kinetische Ansätze erweitert. Postma (1996) erklärte die Fermentation org. Substanz durch Mikroorganismen zu einem wichtigen Schritt frühdiagenetischer Redoxreaktionen. Dabei werden aus den hochmolekularen organischen Molekülen kurzkettige Fettsäuren, Acetat, Formiat, andere org. Säureanionen und H_2 gebildet. Diese Stoffe bilden die reaktiven Elemente der org. Substanz und werden bei den anschließenden Oxidationsprozessen in großen Mengen verbraucht. Neu gebildetem H_2

wird eine besonders wichtige Rolle als Elektronendonator zugeschrieben (Tab. 2-1), da es sehr reaktiv ist und die Folgereaktionen dadurch relativ schnell ablaufen.

			ΔG (kJ mol^{-1}H$_2$)
$H_2 + 0{,}5\ O_2$	→	H_2O	-237
$5\ H_2 + 2\ NO_3 + 2\ H^+$	→	$N_2 + H_2O$	-224
$H_2 + 2Fe(OH)_3 + 4\ H^+$	→	$2\ Fe^{2+} + 6\ H_2O$	-50
$4\ H_2 + SO_4^{2-} + H^+$	→	$HS^- + 4\ H_2O$	-38
$4\ H_2 + H^+ + HCO_3^-$	→	$CH_4 + 3\ H_2O$	-34

Tab. 2-1 Reaktionen von Oxidationsmittel mit dem Fermentationsprodukt H_2 (Postma & Jakobsen, 1996; aus Pracht, 2001))

Da die Fermentationsprodukte aber nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden können, stellt die Fermentation den kinetisch limitierenden Schritt dar. Wird dagegen bei hohen reaktiven C_{org}-Gehalten eine große Menge an Fermentationsprodukten geliefert, können innerhalb eines Horizonts durchaus mehrere verschiedene Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Dies fanden Postma & Jakobsen (1996) als Erklärung für das gleichzeitige Auftreten von Sulfat- und Eisenreduktion in verschiedenen Sedimenten.
Daraus ergibt sich, dass der Prozess dominiert, welcher die höchsten Stoffumsätze liefert. Je nach der stofflichen Beschaffenheit des Sediments und des umgebenden Wassers kann das Reaktionschema des Systems z.B. von Eisen oder von Schwefel dominiert werden (im Unterschied zu Frölich et al., 1979, (s.o.)).

2.3 Geochemie des Urans

In natürlichen Systemen liegt Uran hauptsächlich in zwei Oxidationsstufen vor: in der +IV-wertigen reduzierten Form bildet es schwerlösliches Urandioxid (UO_2, Uraninit), während die oxidierte Form (U +VI) stabile und gut wasserlösliche Uranylkomplexe (UO_2^{2+}, Uranyl) bildet (Langmuir,1978). Die Reduktion des Uranylions erfolgt vermutlich über ein metastabiles Mischoxid U_3O_8. Dieses ist relativ leicht oxidierbar und wandelt sich erst langsam durch Disproportionierung in das schwerer oxidierbare UO_2 um. In den natürlichen hydrologischen Kreislauf gelangt Uran durch Verwitterung von Gestein, wobei

es in Wässern entweder als gelöstes Uranyl oder absorbiert an suspendierte Partikel bzw. detritische Phasen transportiert werden kann. Über das Wasser gelangt Uran schließlich in die Flüsse, Seen und zum Schluss in die Ozeane (Gascoyne, 1992).

Typ	Urangehalt (µg/g) o. (µg/l)
Granit	2,2 - 6,1
Kalkstein	ca. 2
Sand- und Tonminerale	0,7 - 4
Kohle	10 - 6000
Grundwasser	0,01-10
große Flüsse	0,8 – 10
Ozean	3,3

Tab. 2-2 Typische Urangehalte in verschiedenen Gesteinen und Gewässern (Gascoyne, 1992; Osmond & Cowart, 1992)

Typische Konzentrationen in verschieden Gesteinen und Gewässern zeigt Tab. 2-2. Wie hoch die Konzentrationen in natürlichen Wässern sind, hängt von verschiedenen Faktoren ab, z.B. Kontaktdauer zwischen dem Wasser und dem Gestein, Urangehalt im Gestein selber, Redoxbedingungen, Verfügbarkeit an komplexierenden Ionen im Wasser, usw.

In rezenten Sedimenten findet man Uran hauptsächlich in solchen angereichert, die viel organisches Matrial enthalten (Zielinski u. Meier, 1988). Besonders Huminstoffen (Humate und Vulmate) wird dabei ein großer Effekt bei der Adsorption von Uran aus Wasser zugesprochen (Zielinski et al, 1987). Sie entstehen bei der Verrottung von Zellulose und Pflanzenmaterial und bestehen hauptsächlich aus polyaromatischen Makromolekülen mit funktionellen Gruppen wie –COOH und –OH. Diese Gruppen besitzen stark komplexierende Eigenschaften und ermöglichen die komplexive Adsorption von Uran an dem Huminstoffmolekül. Nach erfolgter Adsorption können die Uranyl-ionen je nach Redoxbedingungen schrittweise bis zum UO_2 reduziert werden. Das kann entweder im reduzierenden Milieu von organikreichen anoxischen Sedimenten geschehen, oder anhand direkter Reduktion durch H_2S, welches beim anaeroben Abbau organischer Substanz mit Sulfat entsteht (Langmuir, 1978; Lovely, 1993):

$$4(UO_2(CO_3)_3^{4-})_{(l)} + HS^- + 15H^+ \rightarrow 4UO_{2(s)} + SO_4^{2-} + 12\,CO_2 + 8H_2O \quad \textbf{(4)}$$

Für höhere Anreicherungen von Uran in geologischen Depositionen schlagen Doi et al. (1975) einen sich öfters wiederholenden Lösungs-Reduktions-Ausfällungs-Mechanismus vor, im Unterschied zu einem einmaligen Depositionsereignis.

Durch die Oxidation von Uranoxiden kann Uran geochemisch mobilisiert werden (Langmuir 1978):

$$U^{4+}_{(s)} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+}{}_{(l)} + 4H^+ + 2e^- , \qquad E^0 = 0{,}27\ V \qquad \textbf{(5)}$$

In Abhängigkeit des pH-Werts und des Redoxpotentials ergibt sich ein Phasendiagramm wie es in Abb. 2-5 dargestellt ist.

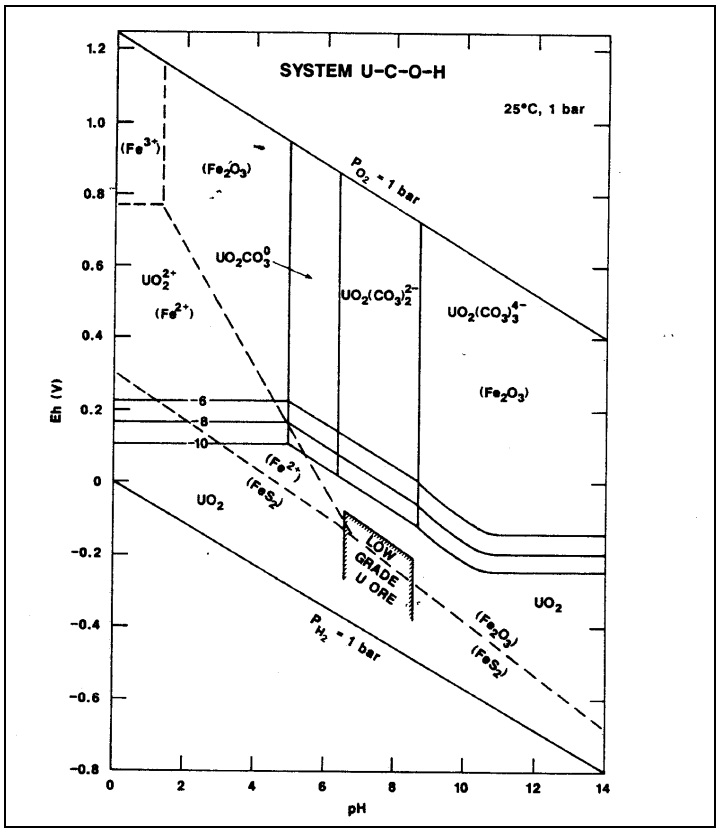

Abb. 2-5 Eh-pH Diagramm von Uran; angenommene Aktivitäten der gelösten Spezies: $U=10^{-6-8-10}$, $C=10^{-3}$, $F=10^{-6}$, $S=10^{-3}$; (Brookins, 1988)

Die Komplexierung des Uranyls erfolgt in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts und dem Vorhandensein entsprechender Liganden. In CO_3^{2-}-gesättigtem Wasser ist die dominante Spezies der Uranyldicarbonatkomplex **(**Abb. 2-6**a)**.

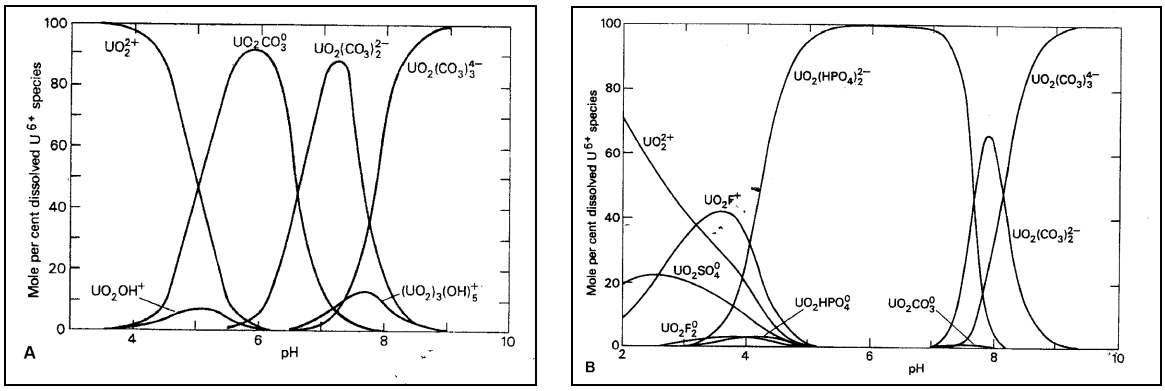

Abb. 2-6 Verschiedene Spezies von Uranylkomplexen; a) Carbonatisches Milieu; b) Natürliche Gewässer (Ivanovich, 1992)

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des Urans vom Gehalt an Carbonat- bzw. Bicarbonationen untersuchten Mangini et al (1979). Abb. 2-7 zeigt für verschiedene Flüsse eine Zunahme der Urankonzentration mit zunehmendem HCO_3^--Gehalt.

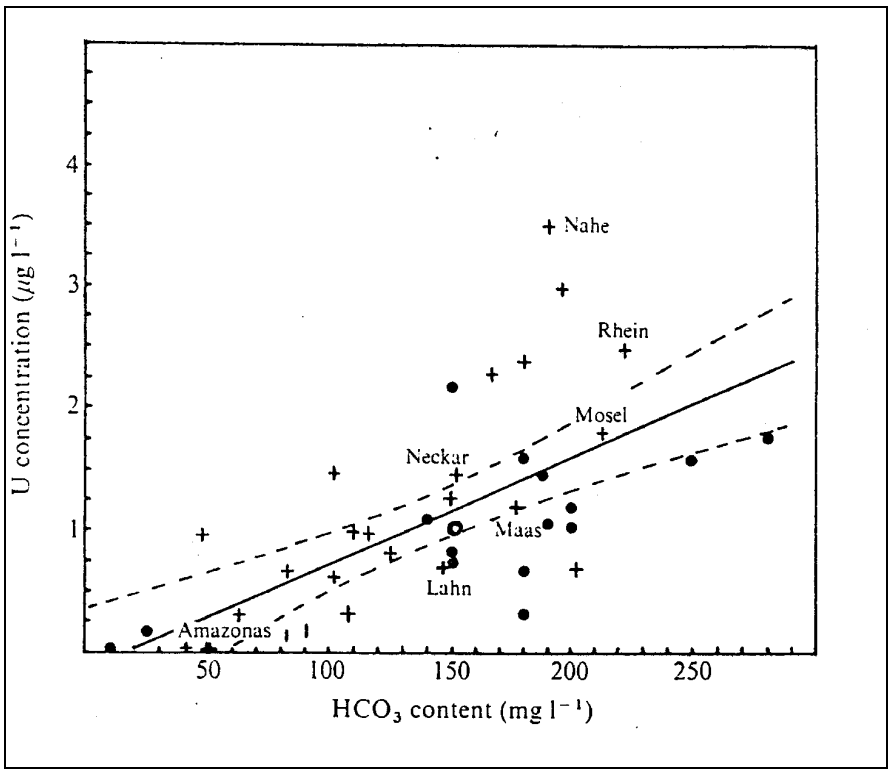

Abb. 2-7 Abhängigkeit der Urankonzentration in Flüssen vom HCO_3^-Gehalt (Mangini et al.,1979)

Allerdings sind in natürlichen Wässern noch andere Liganden als CO_3^{2-} enthalten, wodurch sich eine durchschnittliche Verteilung der Spezies wie in Abb. 2-6b ergibt (Tripathi, 1979).

Demnach liegt Uranyl im pH-Bereich von ca. 4-7,5 als sehr stabiler Phosphatkomplex und erst oberhalb pH 7,5 als Carbonatkomplex vor.
Wie oben schon erwähnt, sind Huminsäure und Vulvinsäure ebenfalls gute Komplexliganden. Diese sind allerdings bei pH-Werten unter 6,5 und geringen bzw. fehlenden CO_3^{2-} Konzentrationen als Uranylhumate und -fulmate schwer löslich und können daher Uran selbst unter oxidierenden Bedingungen aus der Lösung fällen.

Die Ausfällung von Uranyl aus natürlichen Wässern kann auf verschiedene Wege erfolgen.
Im oxischen Milieu:
Liegt das Uranyl als Karbonatspezies vor, kann eine Ausfällung z.B. durch Ausgasen von CO_2 erfolgen, wie sie auch in Porenwässern bei der Probennahme von Tiefseesedimenten erfolgt (inzwischen bekanntes Probennahmeartefakt). Üblicherweise erfolgt die Fällung als Kopräzipitat mit anderen Mineralen, wie z.B. Aragonit und Calcit. In Meerwasser ist das einer der Hauptfällungsprozesse, wobei hier das Uran meistens in das carbonatische oder silikatische Skelett von Organismen z.T. schon zu deren Lebzeiten eingebaut wird (biogene Ausfällung). Bekannte Beispiele sind Muscheln, Korallen, Pteropoden, Foraminiferen und Diatomeen (Algen) (Kaufmann et al, 1971; Schroeder et al, 1970; Gascoyne, 1992). Die Copräzipitation an Eisen- und Manganhydroxiden ist ein wichtiger Prozess vor allem in limnischen Systemen (Bargar et al., 2000; Fredrickson et al., 2000; Andersson et al., 1998; Bruno et al., 1995). Im Labor wird die Mitfällung von Uranyl mit FeOOH zum Abscheiden aus wässriger Lösung benutzt (Ivanovich, 1992).

Im reduzierenden Milieu:
Neben der oben schon erwähnten Absorption von Uranyl an organischem Material und anschließender Reduktion zu unlöslichem Uraninit zeigte Langmuir (1978) Möglichkeiten der Uranylreduktion mit verschiedenen sekundärer Elektronenakzeptoren. Dies sind v.a. HS^- zu SO_4^{2-}, FeS_2 zu Fe^{2+} und SO_4^{2-} (s.a. Loveley, 1991,1993; Abdelouas, 1998), Fe^{2+} zu FeOOH und CH_4 zu CO_2. Nach erfolgter Reduktion wird das Uraninit schnell durch Sedimentation verschiedener Minerale aus der wässrigen Phase entfernt.

2.4 Geochemie von Eisen, Mangan und Schwefel

Die Geochemie von Fe, Mn und S ist in limnischen Systemen schon seit Jahrzehnten Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Eisen- und Manganminerale spielen eine wichtige Rolle als Trägerphasen für ein Reihe von Spurenelementen wie z.B. Uran, Molybdän, Antimon, Zink, Kupfer, Blei, Cadmium u.a., wodurch ihnen eine weitreichende Bedeutung in Bezug auf die biogeochemischen Kreisläufe dieser Elemente zukommt (Kepkay, 1985, Burdige, 1993). Besonders autochtone Mn- und Fe-(Hydr)Oxide verfügen mit ihren großen Partikeloberflächen über ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften, die maßgeblich die Konzentrationsverteilung gelöster Spurenelemente bestimmen (Sigg, 1985, 1994). Viele Arbeiten fanden daher auch unter umweltökonomischen Fragestellungen statt (Verhalten

von Schwermetallen in aquatischen Systemen). So liegt bei diesen Elementen schon ein weitaus detaillierteres Verständnis vor. Da sie außerdem die Hauptträger der Redoxprozesse (neben organischem Material) im Willersinnweiher darstellen, wird an dieser Stelle näher auf ihre Wirkung eingegangen.

2.4.1 Eisen

Obwohl das Eisen eines der am weitesten verbreiteten Elemente auf der Erde ist (Lepp, 1975), kommt es wegen seiner spezifischen Lösungseigenschaften im Gewässer nur in geringen Mengen vor (Schwörbel, 1999). In der Natur kommt es in der +II und +III-wertigen Oxidationsstufe vor, wobei die verschiedenen Verbindungen des dreiwertigen Eisens in Wasser fast unlöslich sind. Die Hauptformen sind hier Oxy-Hydroxide, welche je nach Kristallinität verschiedene Minerale bilden. Die Verfügbarkeit für respiratorische Redoxprozesse nimmt dabei vom wenig kristallinen Ferrihydrit zum kristallinen Goethit hin ab (Leventhal u. Taylor, 1990; Wallmann et al, 1993). Löslichkeiten in Wasser liegen zwischen 5×10^{-10} und 5×10^{-12} mol/l (Davison, 1993). Meistens liegen die Oxy-Hydroxide in Seen jedoch als amorphe, kaum kristalline Partikel vor, mit typischen Größen von 0,05-0,5 µm (Davison, 1993) und können aufgrund ihrer Reaktivität unter anoxischen Bedingungen relativ schnell wieder reduziert werden.

Im Gegensatz zum dreiwertigen sind viele Verbindungen des zweiwertigen Eisens, wie z.B. Sulfate, in Wasser gut löslich, wobei es je nach Überschreiten der Löslichkeitsprodukte auch zu Ausfällungen von Siderit ($FeCO_3$), amorphen Eisensulfiden (FeS) oder -Phosphaten (Vivianit, $Fe(PO_4)_2$) kommen kann. Insgesamt wird die Löslichkeit von Eisen in natürlichen Wässern in erster Linie vom Sauerstoffgehalt und dem vorherrschenden pH-Wert bestimmt:
Abb. 2-8 zeigt die verschiedenen Phasen von Fe in Bezug auf den pH-Wert und das Redoxpotential (Eh-Wert). Es zeigt sich, dass gelöstes Eisen nur unter schwach oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen und niedrigen pH-Werten vorkommt. In der Natur spielt der Übergang zwischen den beiden Oxidationsstufen eine bedeutende Rolle, da das Fe hier oft als Elektronentransmitter auftritt und damit viele biochemische Reaktionen katalysieren kann, wie z.B. bei der Photosynthese, Nitrifizierung/ Denitrifizierung oder beim Abbau organischer Substanz (Schwörbel, 1999, Holleman-Wiberg, 1999).

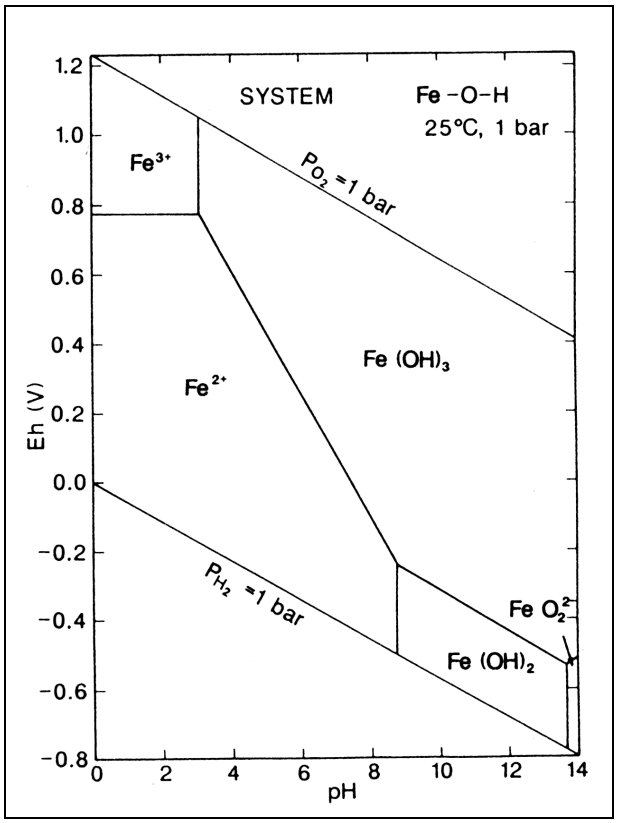

Abb. 2-8 Eh-pH Diagramm von Eisen , angenommene Aktivität der gelösten Fe-Spezies: Fe=10^{-6}(Brookins, 1988)

Die Oxidation der zweiwertigen gelösten Spezies kann sowohl abiotisch als auch mikrobiell verlaufen. Als Oxidationsmittel kommen vor allem O_2, MnO_2 und NO_3^- in Frage; dem Sauerstoff kommt dabei die entscheidende Rolle zu. In oxischen Wässern bewirkt die schnelle Oxidationskinetik gegenüber O_2 in der Regel eine Ausfällung von Eisenoxyd/Hydroxiden und Sedimentation derselben (Stumm & Morgan, 1981; Davison, 1993; u.a.). Davison (1993) untersuchte die Lebensdauer von Fe^{2+} in synthetischem, sauerstoffgesättigtem Wasser und fand für hartes Wasser und bei pH-Werten zwischen 7 und 8 Fe^{2+}-Halbwertszeiten von 0,55 bis 380 Minuten. In natürlichem Seewasser kann die Oxidation von Fe^{2+} um Größenordnungen schneller ablaufen, was auf mikrobielle Prozesse, photochemische und katalytische Effekte (z.B. Oberflächenkatalyse an Mineraloberflächen) zurückgeführt wird. Hohe Gehalte an Humin- und Fulvinsäuren können diese Fällung durch Komplexbildung jedoch verhindern. Dies tritt aber selten in Erscheinung (Zeiler, 1996, Schwörbel, 1999). Oxisches Wasser hat demnach meistens nur geringe Gehalte an Eisen.

Neben O_2 spielen auch noch Manganoxide eine wichtige Rolle bei der Geochemie von Fe (Aller, 1994). So zeigten Van Capellen & Wang (1996), dass ins Sediment akkumuliertes MnO_2 hauptsächlich durch im Porenwasser gelöstes Fe^{2+} reduziert wird (s.a. Myers & Nealson, 1990). Die Oxidation durch NO_3^- tritt in der Regel erst dann auf, wenn keine

leichter reduzierbaren Oxidationsmittel wie O_2 und MnO_2 zur Verfügung stehen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist dabei um Größenordnungen kleiner als bei der Oxidation mit O_2. Letztlich entscheidet in natürlichen Systemen aber die Verfügbarkeit der einzelnen Oxidationsmittel, welche Reaktion abläuft (s.u.) (Postma & Jakobsen, 1996).

Die Oxidation zweiwertiger Eisenminerale ist stark von der Kristallinität der jeweiligen Fe-Minerale abhängig. So sind amorphe Fe-monosulfide wesentlich instabiler gegenüber O_2-Oxidation als Pyrit. Die Unterschiede der Halbwertszeiten dieser Minerale liegen im Bereich von Größenordnungen (Minuten - Stunden im Vergleich zu mehreren Jahren). Die FeS Oxidation erfolgt dabei in zwei Schritten: In einem ersten Schritt findet eine komplexive Lösung des amorphen Monosulfides statt und anschließend wird das Sulfid zu elementarem Schwefel oder bis zu Sulfat oxidiert. In dem zweiten Schritt wird dann das freiwerdende Fe^{2+} oxidiert (Berner, 1984, Pyzik, 1981, u.a.).

Für die Reduktion von Fe^{3+} wird in natürlichen Wässern vor allem organische Substanz, bzw. organische Liganden verantwortlich gemacht. Besonders die Fermentationsprodukte beim biogenen Abbau von C_{org}, z.B. Oxalate, Acetate, Tartrate, H_2, Formiate u.a. sind sehr reaktive Reduktionsmittel (Loveley and Chapelle, 1995). Dabei formen Hydroxyl- und Carboxylgruppen Oberflächenkomplexe mit Fe^{3+}, wobei anschließend der Elektronentransfer stattfindet. Das resultierende, ebenso komplex gebundene Fe^{2+} kann mit partikulärem Fe^{3+} weiter reagieren und es auflösen. Dieses kann dann mit anderen Reduktionsmitteln reagieren (Davis, 1993). Taillefert et al. (2000) fanden z.B. extrem reaktive gelöste Fe^{3+}-Komplexe im Porenwasser von Sedimenten. Als weiteres wichtiges Reduktionsmittel kommt gelöster Schwefelwasserstoff (S^{2-} u. HS^-) in Frage.
Zur Kinetik der Reduktion ergaben Studien, dass die Reduktionsrate insgesamt von der Reaktivität der Fe(+III)-Phase (v.a. vom Kristallisationsgrad) und der Stärke des Reduktionsmittels abhängt (s. Taillefert et al., 2000). Meistens verläuft die Reduktion von Fe^{3+} auf biotischem Weg, wobei es für die Mikroorganismen als terminaler Elektronenakzeptor fungiert.

2.4.2 Mangan

Mn kommt in der Natur vor allem in der +II- und +IV- wertigen Form vor. In gut belüftetem Wasser ist Mn(+IV) als MnO_2 die thermodynamisch stabile Form, wobei es aufgrund kinetischer Effekte jedoch auch metastabile Oxidationsprodukte geben kann (De Vitre u. Davidson, 1993). Mn(+III) kommt in der Regel nicht vor, da es schnell in Mn^{2+} und MnO_2 disproportioniert. In natürlichen oxischen Gewässern findet man meist (je nach Zusammensetzung des Wassers und herrschender Temperatur) γ-MnOOH und Birnessit (MnO_2) (Lind et al., 1987).
Prinzipiell ist partikuläres Mn nur mit aufwendigen Techniken zu identifizieren, da es v.a. amorph kristalliert und dazu tendiert, mit anderen Mineralen zu coexistieren bzw. Überzüge (sog. coatings) zu bilden.

Unter anoxischen, bzw. reduzierenden Bedingungen liegt Mn in der zweiwertigen Form vor. Meistens ist es hierbei gelöst. Allerdings kommt es unter bestimmten Bedingungen vor, dass das Löslichkeitsprodukt z.B. von $MnCO_3$ überschritten wird und so Rhodochrosite ausfallen (Davison, 1993).

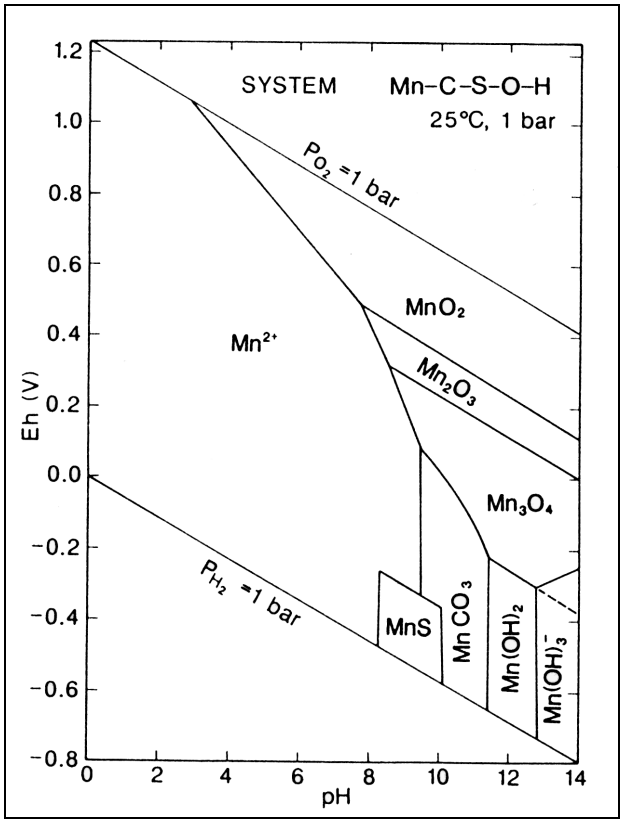

Abb. 2-9 Eh-pH Diagramm von Mangan, angenommene Aktivitäten der gelösten Spezies: Mn=10^{-6}, C=10^{-3}, S=10^{-3}; (Brookins, 1988)

Unter oxidierenden Bedingungen liegt es, ähnlich wie Eisen, eher partikulär als Oxid, unter reduzierenden gelöst als Mn^{2+}-Ion vor. Auch bei Mn findet man eine starke Abhängigkeit der Speziierung vom pH-Wert und vom Redoxpotential (Abb. 2-9).

Die Mn^{2+}-Oxidation ist sehr sensitiv bezüglich Katalyse. Unter abiotischen Bedingungen verläuft sie wesentlich langsamer als die des Fe^{2+} und könnte je nach pH-Wert mehrere hundert Jahre dauern. Direkte Messungen in Seewasser zeigen jedoch Halbwertszeiten von Mn^{2+} von 0,9-69 Tage (Tipping et al., 1984, Wehrli et al., 1995). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oxidation von Mn^{2+} in natürlichen aquatischen Systemen in der Regel biotisch abläuft. Außerdem wird auch hier von einem Oberflächen katalysierten Prozess ausgegangen; unter dem Ausschluss katalysierender Oberflächen fanden Diem und Stumm (1984) eine Mn^{2+} -Lebensdauer von ca. 7 Jahren.

Unter reduzierenden Bedingungen können die Mn-Oxide entweder chemisch, d.h. abiotisch, oder direkt von Mikroorganismen reduziert werden. Da die meisten chemischen Reduktionsmittel wie Fe^{2+}, S^{2-}, Oxalate usw. selbst mikrobielle Abbauprodukte darstellen, spricht man hier oft von indirekter mikrobieller Reduktion (Davison, 1993). In Sedimenten kann Mn auch als Elektronentransmitter zwischen O_2 und S^{2-} dienen (Nealson et al. 1988). Die Hauptreduktionsmittel für partikuläre Mn-Oxide sind jedoch wie beim Fe die verschiedenen Fermentationsprodukte beim biogenen Abbau von organischem Material (Stone u. Morgan, 1986) s.o.. Die Lebensdauer von Mn-Oxiden unter reduzierenden Bedingungen hängt stark von dem jeweiligen Reduktionsmittel und dem Konzentrationsverhältnis ab. Bei der Reduktion mit organischem Material und H_2S liegen die durchschnittlichen Halbwertszeiten in natürlichen aquatischen Systemen bei ca. 5-20 min. (De Vitre, 1986, Burdige & Nealson, 1986, Aller & Rude, 1988).

2.4.3 Schwefel

In der Natur kommt Schwefel sowohl in positiven als auch negativen Oxidationsstufen und auch als elementarer Schwefel vor. Die zwei wichtigsten Spezies sind das +VI-wertige Sulfat (SO_4^{2-}) und das –II-wertige Sulfid (S^{2-}) (in dieser Arbeit wird S(-II) für Gesamtsulfid verwendet). Neben dem S^0 gibt es dazwischen einige Übergangsstufen, bei denen es sich jedoch meist um kurzlebige Oxidationsstufen handelt, die daher (für die in dieser Arbeit diskutierte Fragestellung) nicht berücksichtigt wurden. Die Speziesverteilung von Schwefel in Abhängigkeit von Eh- und pH-Wert zeigt Abb. 2-10.

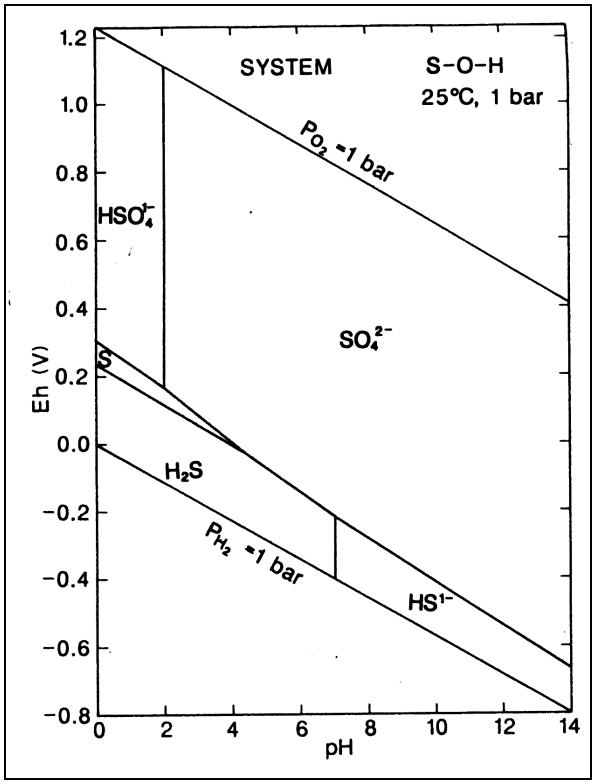

Abb. 2-10 Eh-pH Diagramm von Schwefel, angenommene Aktivität der gelösten Spezies: $S=10^{-3}$

Je nach Bedingungen liegt der Schwefel in anorganischer Form (gelöst oder gebunden in Minerale) oder in organischem Material gebunden vor; Steinmann u. Shotyk (1997) fanden z.B. in Mooren z.T. weniger als 1 % anorganischen Schwefel.

Rein chemische Vorgänge im Schwefelhaushalt der Gewässer sind die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel bzw. Sulfat durch molekularen Sauerstoff, Mn- und Fe-Oxide, sowie die Ausfällung von Sulfiden, besonders Eisensulfid im Sediment (Schwörbel, 1999). Die Halbwertszeit der durch O_2 verursachten Oxidation liegt dabei im Bereich von Minuten bis wenigen Stunden. Unter anoxischen Bedingungen kann H_2S auch durch Mn- oder Fe-Oxide oxidiert werden. Die Oxidationskinetik wurde hierfür oben schon näher beschrieben. Bemerkenswert ist noch die Rolle der teilweisen H_2S-Oxidation durch reaktive Fe-Oxide bei der Bildung von Pyrit in Sedimenten. Peiffer (1994) schlug einen Prozess vor, bei dem die Fe-Oxide H_2S nur bis zur Bildung von Polysulfiden oxidieren, welche wiederum mit schon vorliegendem amorphen FeS Pyrit bilden können (Berner, 1984).

Die Reduktion von Sulfat ist meistens mikrobiell katalysiert und an den Abbau von organischem Material geknüpft (Jorgensen, 1982). Eine wichtige Rolle spielen dabei schwefelreduzierende Bakterien (Desulfurikanten), die einen großen Teil des Sulfats auch zu organisch gebundenem Schwefel reduzieren (Schwörbel, 1999). Zusätzlich wird Sulfat von Pflanzen durch assimilatorische Reduktion zur Produktion schwefelhaltiger Zellkomponenten genutzt. Bei der Messung der Reduktionsraten stieß man immer wieder auf unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem welche Methode verwendet wurde. Grundsätzlich lieferten die aus einfachen Porenwasseruntersuchungen abgeleiteten Reduktionsraten um bis zu einer Größenordnung geringere Werte als die durch Messungen mit radioaktiv markiertem Schwefel ermittelten Raten (Urban et al.1994). Als Ursache wird dafür vor allem die schnelle Reoxidation von H_2S zu Sulfat und dessen erneuter Reduktion gesehen, was durch die Nettoflussdichten um einiges unterschätzt wird.

2.5 Biogeochemisches Verhalten von Molybdän und Antimon

Mo und Sb werden in dieser Arbeit mituntersucht, da sie sich redoxgeochemisch ähnlich verhalten wie Uran und daher möglicherweise als zusätzliche Indikatoren für die Urandynamik verwendet werden können. Bei beiden Elemente verändert sich die Mobilität im Wasser beim Übergang von oxischen zu anoxischen Bedingungen:
Unter oxidierenden Bedingungen liegt Mo stark hydrolysiert, bzw. gelöst als sechswertiger MoO_4^{2-} Komplex (Molybdat) vor (Holleman & Wiberg, 1995). Unter reduzierenden Bedingungen ist Mo^{+IV} die thermodynamisch stabilere Spezies und kann in Anwesenheit von H_2S Thiomolybdate bilden, die von Partikel fixiert und als MoS_2 („Molybdänglanz“) ausgefällt werden können (Emerson u. Huested, 1991; Adelson et al., 2001; Erickson & Helz, 2000). MoO_4^{2-} kann aber auch von organischer Substanz zu

$Mo^{(V)}O_2^+$ reduziert und gebunden werden. Für den saisonal anoxischen Greifensee wurde von Magyar (1993) für die Akkumulation von Mo ins Sediment eine Kombination aus drei Mechanismen vorgeschlagen: 1. Mitfällung von Mo^{+VI} als $FeS*MoS_3$ im sulfidischen Milieu; 2. zusätzlich ein niedriger aber konstanter partikulärer Fluss durch Kopräzipitation mit Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden; 3. diffusiver Transport von gelöstem M^{+VI} ins Sediment mit anschließender reduktiven Fällung. Zheng et al. (2000) fanden vor allem letzteren als Hauptprozess authigener Mo-Anreicherung in Sedimenten mit anoxischem Bodenwasser.

Sb liegt in den Oxidationsstufen +III und +V vor und zeigt ähnliche chemische und toxikologische Eigenschaften wie As (Elbaz-Poulichet et al., 1997; Cutter et al., 2001, Cutter & Cutter, 1998). Es verhält sich relativ partikelreaktiv gegenüber Fe- und Mn-oxid/hydroxiden und kann über diese Trägerphasen aus der Wassersäule abgereichert werden. Bei der Diagenese dieser Trägerphasen (z.B. Reduktion in anoxischen Sedimenten) kann es ins Bodenwasser freigesetzt und dort angereichert werden (Shokes & Moller, 1997; Cutter & Cutter, 1998).

3 Der Willersinnweiher

Der Willersinnweiher ist ein eutropher Hartwasserbaggersee und liegt nordwestlich von Ludwigshafen zwischen Friesenheim und Oppau. Er entstand ursprünglich durch Ausbaggern und Fördern von Kies Anfang der 30er Jahre, wird aber schon seit über 25 Jahren ausschließlich als Freizeitsee genutzt. Westlich und südwestlich schließen sich ihm drei weitere Baggerseen an, aus denen teilweise heute noch Kies gefördert wird. Alle diese Seen liegen im oberen Grundwasserleiter der Rheinebene, der in diesem Gebiet bis zu einer Tiefe von 25 m reicht. Da der Willersinnweiher keinen oberirdischen Zu- oder Abfluss besitzt, wird sein Wasserhaushalt durch das Grund- und Regenwasser bestimmt. Der Einfluss von Niederschlägen (ca. 550 mm/a) ist jedoch als gering anzusehen, da die jährlichen Verdunstungsraten über der Wasserfläche genauso groß sind (Hydrologische Kartierung, 1999). Allerdings können über diesen Depositionsweg auch Nähr- und Spurenstoffe eingetragen werden. In Tab. 3-1 sind die wesentlichen geographischen, hydrologischen und chemischen Parameter dargestellt.

Geographische und hydrologische. Parameter		**typische Ionengehalte des Seewassers**	
Gesamtvolumen	$1{,}3*10^6$ m^3	Sulfat	2,4 mmol/l
Seefläche	16-17 ha	Hydrogencarbonat	2,3 mmol/l
Mittlere Tiefe	7,7 m	Chlorid	2,2 mmol/l
Maximale Tiefe	20 m	Natrium	1,9 mmol/l
Maximale Länge	850 m	Calcium	2,5 mmol/l
Maximale Breite	325 m	Nitrat	30 µmol/l
Theoretischer Zufluss	940 m^3/d	Phosphat	0-3,2 µmol/l
modellierte Austauschzeit	2,1-8,6 a		

Tab. 3-1 Kenndaten des Willersinnweihers (Sandler, 2000; Schmid, 2002)

Nach einer aktuellen Modellierung (Wollschläger, 2002) strömt das Grundwasser aus südwestlicher Richtung in die Seengruppe, das Seewasser infiltriert in den Grundwasserleiter in nordöstlicher Richtung (Abb. 3-1). Da die benachbarten Seen im Anstrom des Willersinnweihers liegen, wird dessen chemische und isotopische (z.B. $\delta^{18}O$, $\delta^{234}U/^{238}U$) Signatur stark von diesen Seen geprägt.

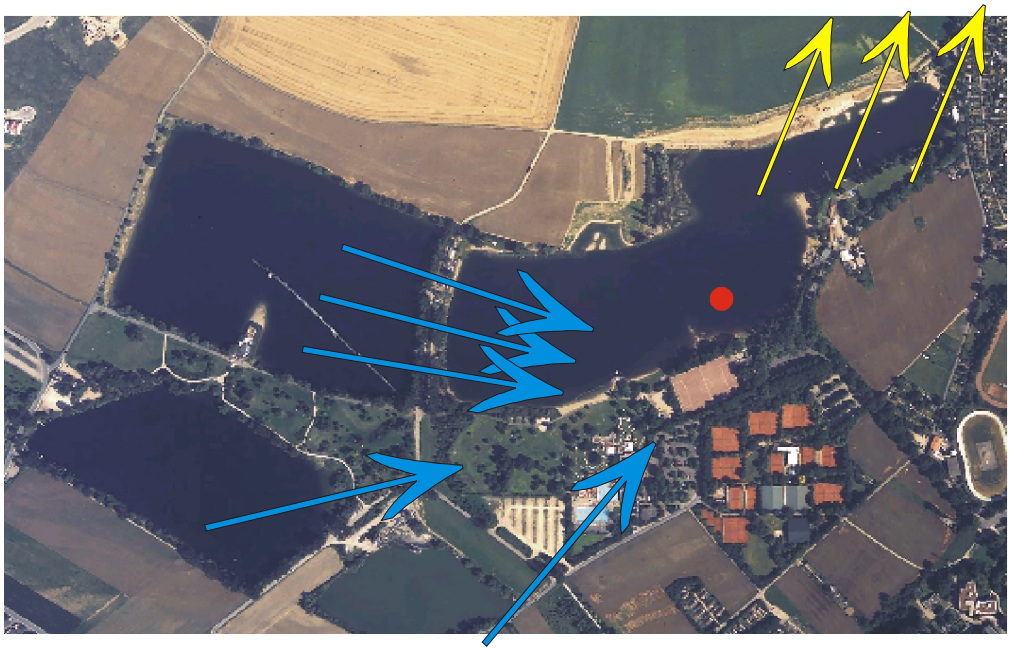

Abb. 3-1 Luftbild mit Strömungsrichtungen des Grundwassers (Schmid, 2002; Wollschläger, 2002)

Die Fläche des Willersinnweihers beträgt ca. 16 ha, das Gesamtvolumen kann mit ca. 1,3 Mio. m^3 angegeben werden. Er hat eine Länge von 850 m und eine Breite von 325 m. Der Wasserstand kann durch die Unregelmäßigkeit der Niederschläge und durch Grundwasserspiegelschwankungen um bis zu 40 cm schwanken. Daraus ergibt sich eine Volumenänderung, die bis zu 5 % des Gesamtvolumens entspricht.

Abb. 3-2 zeigt die Morphologie, aus der man erkennen kann, dass sich der See in zwei Becken gliedern lässt. Das Hauptbecken hat eine maximale Wassertiefe von etwa 20 m, während der kleinere östliche Seeteil bis zu 13 m Tiefe aufweist. Beide Seeteile sind durch eine ca. 8 m tiefe Schwelle getrennt, welche den Tiefenwasseraustausch der Becken erschwert. Die Morphologie des Sees ist außerdem durch steil abfallende Ufer gekennzeichnet. Die Flachwasserbereiche wurden erst vor wenigen Jahren im Rahmen von Sanierungs- und Restaurierungsarbeiten angelegt.

Aufgrund der intensiven landwirtschaftlichen Bewirtschaftung der umgebenden Ackerflächen und dem damit verbundenen hohen Eintrag an Düngemitteln über das Grundwasser liegt der Willersinnweiher heute in einem Eutrophen Zustand vor. Die Eutrophierung äußert sich dabei vor allem in einer ausgeprägten Frühjahrsalgenblüte (Schmid, 2002) und somit hohen biologischen Primärproduktion im oberen Seewasserkörper. Die im Laufe des Sommers akkumulierende abgestorbene Biomasse hat eine entscheidende Auswirkung auf die chemische Zusammensetzung im Tiefenwasser (s.u.).

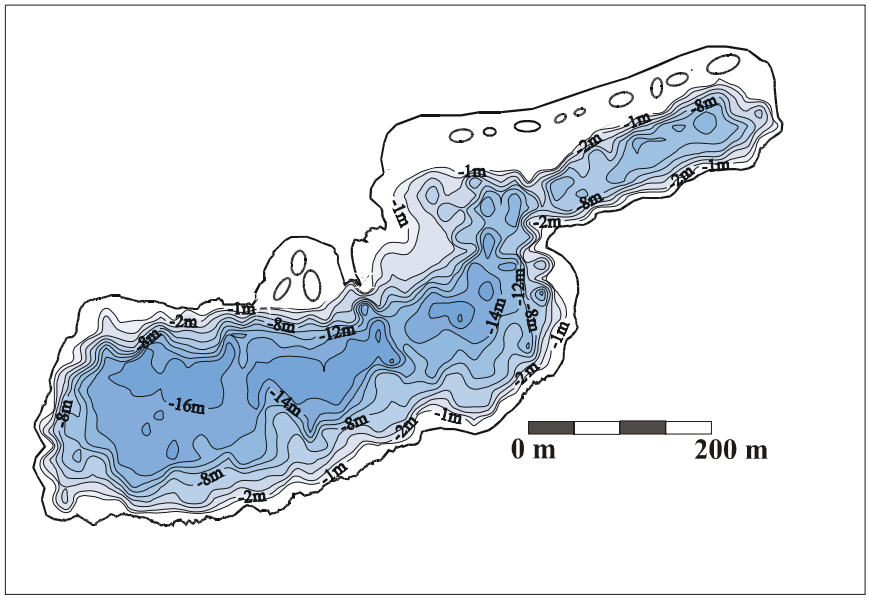

Abb. 3-2 Morphologie des Willersinnweihers (Schmid, 2002)

Der Willersinnweiher zeigt meist ein typisches dimiktisches Mischungsverhalten, wobei die Unterbrechung der Zirkulationsphase im Winter nur bei länger anhaltenden niedrigen Temperaturen und Eisbedeckung auftritt. Je nach Verlauf der klimatischen Verhältnisse wurden in den vergangenen Jahren z.T. nur kurze oder unvollständige Zirkulationsphasen beobachtet. Die daraus resultierenden geringeren Sauerstoffkonzentrationen des Tiefenwassers bestimmten den Chemismus der darauf folgenden Periode maßgeblich mit. Dies kann im Extremfall dazu führen, dass durch biogene Sauerstoffzehrung (Abbau der abgestorbenen Biomasse (organisches Material)) die Sauerstoffkonzentrationen in der gesamten Wassersäule am Ende des Sommers sehr niedrig werden, weshalb im Herbst 1995 beinahe eine Notbelüftung des Wasserkörpers vorgenommen werden musste.
Ende der Siebziger Jahre wurde während einer Umstrukturierungsmaßnahme das Sediment des tiefen Seebeckens ausgebaggert und der See damit auf die heutige maximale Tiefe von 20 m vertieft. Die beprobbaren autochtonen Sedimente reichen daher bis maximal 30 Jahre zurück, wobei sich damit aus der Mächtigkeit der Sedimente entsprechende jährliche Akkumulationsraten bei der jeweiligen Lokation berechnen lassen (s. Kap. 4.11)
Eine weitergehende ausführliche Beschreibung des Willersinnweihers findet sich in Sandler 2000.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung der Schichtung im Untersuchungszeitraum

Der Willersinnweiher ist von Mitte Mai bis Mitte/Ende November thermisch geschichtet (Abb. 4-1). Die Thermokline verändert im Verlauf der Sommerstagnation ihre Mächtigkeit und erstreckt sich Anfang Juni von der Seeoberfläche bis ca. 9 m Tiefe. Gegen Ende Oktober ist ihre Tiefenausbreitung am geringsten und rückt etwas tiefer (8-10,5 m).

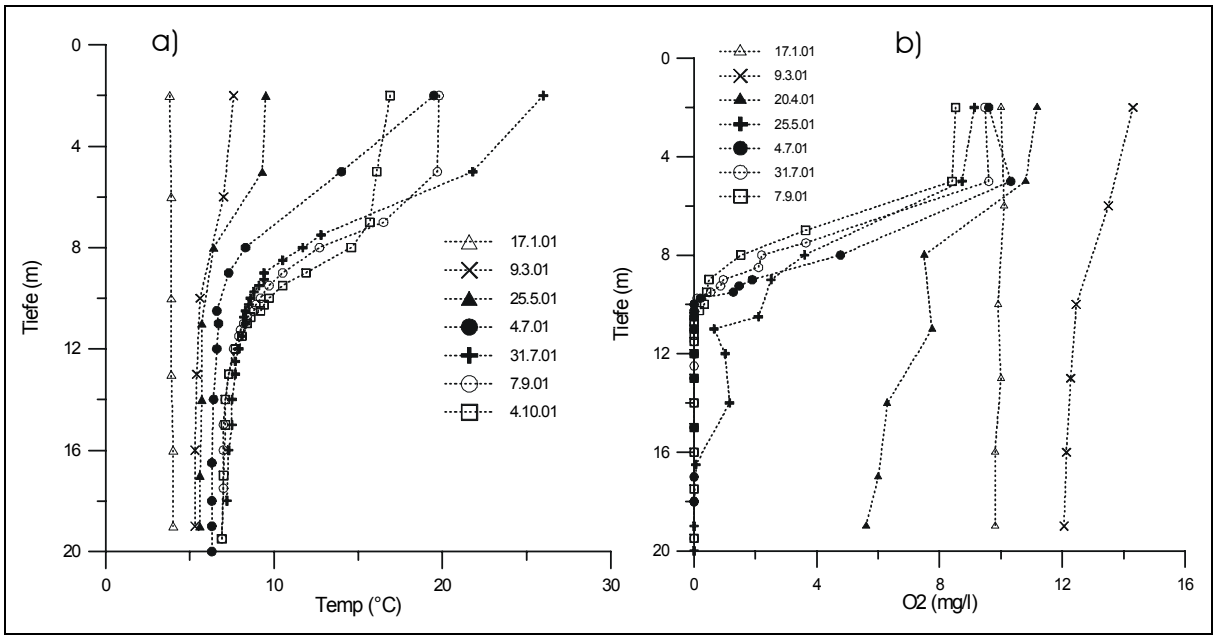

Abb. 4-1 a) Temperaturprofile b) Sauerstoffprofile des Seewassers

Im Verlauf der Stagnation bildet sich ein ca. 7-8 m dickes Epilimnion aus, mit sommerlichen Temperaturen bis zu 26 °C und ein ca. 10 m mächtiges Hypolimnion mit konstanten Temperaturen bis zu 7 °C. Aufgrund der durch Eutrophierung verursachten hohen Primärproduktion und der mangelnden Durchmischung des Wasserkörpers kommt es während der Stagnation zu einer Sauerstoffzehrung unterhalb der Thermokline, die schließlich zu anoxischen Bedingungen führt. Abb. 4-1 zeigt den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen, an denen der Beginn der Sauerstoffzehrung im Mai deutlich erkennbar ist. Schon ab Juli liegen ab 10m Wassertiefe komplett anoxische Bedingungen vor. Die isothermischen Verhältnisse im Herbst und Winter ermöglichen bereits bei niedrigen Windstärken ein Durchmischen der gesamten Wassersäule und führen damit zu einer gleichmäßigen Sauerstoffverteilung von 10-12 mg/l, bzw. 300-400 µmol/l.

Die Eh-Werte (Abb. 4-2) zeigen, dass schon im Mai ab ca. 16,5 m reduzierende Bedingungen herrschen. Im weiteren Verlauf der Stagnation liegen im kompletten Hypolimnion stark reduzierende Bedingungen vor, die sich bei Werten von -300-340 mV befinden. Besonders die Eh-Werte zeigen mit dem steilen Gradienten an der Redoxcline die große Stabilität der Schichtung gegenüber dem Sauerstofftransport aus dem Epilimnion ins Hypolimnion.
Der pH-Wert des Willersinnweihers ist vor allem durch die Geologie seines Einzugsgebietes gekennzeichnet. Die kalkreichen Rheinschotter im Oberrheingraben bewirken hier meist leicht alkalische Verhältnisse (Sandler, 2000).

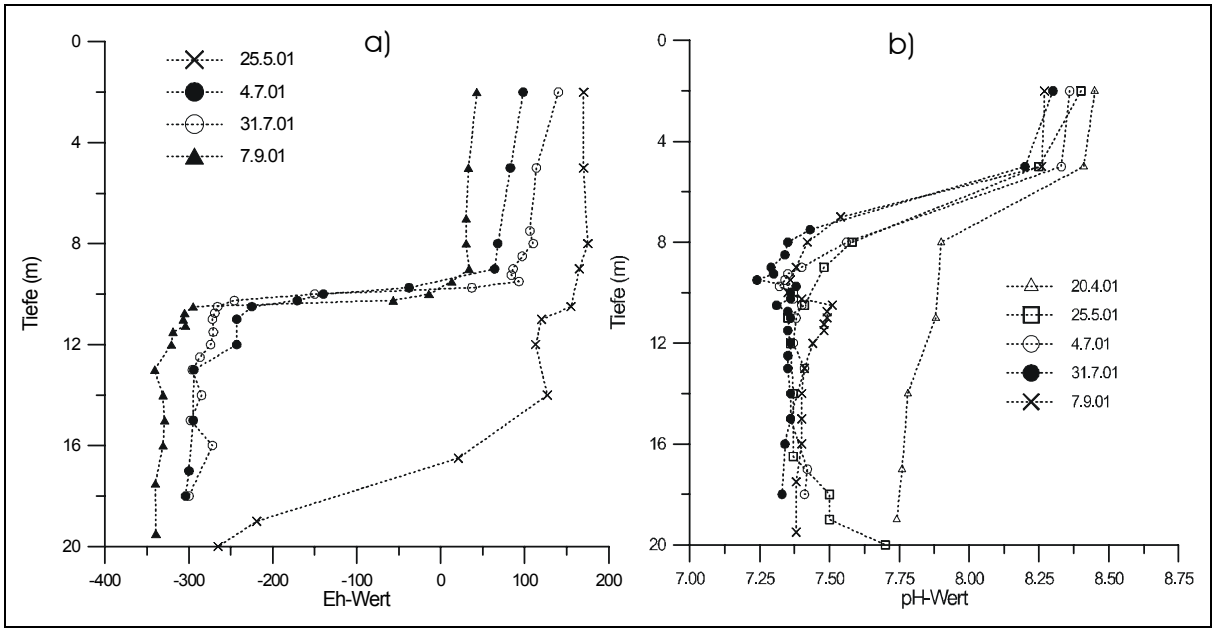

Abb. 4-2 a) Eh-Wert-Profile b) pH-Wert-Profile des Seewassers

Der Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen im Hypolimnion hat auch Auswirkungen auf die saisonale Dynamik des pH-Werts (Abb. 4-2). Aufgrund der Photosynthese des Phytoplanktons werden dem Wasser durch Veratmung CO_2 und damit auch Protonen entzogen, wodurch der pH-Wert ansteigt. Das natürliche Karbonat-Puffersystem fängt diese pH-Wert Erhöhung bis zu einem gewissen Grad ab. Die hohen pH-Werte bis zu 8,5 deuten daher auf eine große Bioproduktivität hin. Im Hypolimnion werden dagegen durch den biotischen Organikabbau Protonen freigesetzt, was ein Absinken des pH-Werts bewirkt. Das Auflösen von Calcit wirkt diesem Prozess entgegen, wodurch im Sommer die Werte nicht unter 7,3 fallen. Bemerkenswert sind jedoch kleine Schwankungen des pH-Werts von ca. 0,17 im Bereich der Redoxcline Ende Juli und Anfang September. Dies deutet auf einen redoxinduzierten Stoffkreislauf an dieser Stelle hin, wobei es durch die verschiedenen Redoxreaktionen (Abb. 2-4) zu einer pH-Wert

Änderung kommen kann. Insgesamt herrschen aber im Sommer nahezu neutrale Bedingungen im Hypolimnion.

4.2 Entwicklung der biotischen und geochemischen Verhältnisse

Da neben den Redoxprozessen vor allem auch biologische Prozesse die endogene Partikelbildung sowie das Sedimentationsverhalten von Seen beeinflussen, kommt ihnen eine besondere Bedeutung zu. Die hier beschriebenen Messergebnisse und Auswertungen gehen auf die Arbeiten von Sandler (2000) und Schmid (2002) zurück, die den Willersinnweiher besonders im Hinblick auf die Nährstoffströme und die biotische Dynamik, sowie die Auswirkungen natürlicher Calcitpräzipitationen auf den Nährstoffkreislauf untersucht haben.

Entsprechend der biotischen Aktivität werden im Willersinnweiher die höchsten Phytoplanktongehalte jeweils im Frühjahr und Herbst gemessen. Während des Sommers sedimentiert abgestorbene Biomasse in das Hypolimnion und führt dadurch Nährstoffe aus dem Epilimnion ab. Mit der immer stärker werdenden Limitierung der Nährstoffe nimmt die Primärproduktion im Laufe des Sommers wieder ab. Im Herbst, wenn langsam nährstoffreiches Tiefenwasser aus dem Hypolimnion nach oben gemischt wird, kommt es zu einer zweiten, wenn auch weniger ausgeprägten Algenblüte (Sandler, 2000). Die daraus resultierenden Sedimentationsevents im Frühsommer und Herbst werden von Calcitfällungen, verursacht durch Algenwachstum, noch verstärkt:
Der photosyntetische CO_2 Entzug, der durch intensives Phytoplanktonwachstum bewirkt wird, verschiebt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Richtung des Carbonats. Der infolge der kalkreichen Rheinschotter relativ hohe durchschnittliche Calcium-Gehalt von 100 mg/l verursacht zusammen mit der Erhöhung der Carbonatkonzentrationen eine Übersättigung des Seewassers an $CaCO_3$. Im weiteren Verlauf können Phytoplanktonorganismen als Kristallisationskeime dienen und somit eine Calcitfällung auslösen. Vor allem im Pelagial kontrolliert die Calcitfällung die Akkumulationsraten. Das Auftreten solcher Fällungsevents ist auch an der Laminierung der Sedimente erkennbar (s.u.). Insgesamt zeigen die Sedimente im Willersinnweiher Carbonatgehalte bis zu 80 %.
Die biologische Aktivität wird auch gut durch die Hydrogencarbonat-Konzentrationen belegt. Durchschnittliche Werte liegen hier bei ca. 140 mg/l (2,3 mmol/l). Im Sommer kommt es aufgrund der durch die biologische Aktivität verursachten CO_2-Zehrung zu einer Abnahme der HCO_3^- Werte im Epilimnion, während im Hypolimnion Abbauprozesse CO_2 freisetzen und dieses eine teilweise Rücklösung von Calcit aus dem Sediment bewirkt. Als Folge davon steigen die HCO_3^- Werte im Hypolimnion im Sommer stark an.

Insgesamt stellen solche Fällungsprozesse einen relevanten Prozess bei der Dynamik von Spurenelementen im Seewasser dar. Durch Kopräzipitation von Phosphaten und Oxiden entstehen Partikel mit zum Teil sehr guten Sorptionseigenschaften, die z.B. Uran effektiv

aus der Wassersäule ins Sediment mittransportieren könnten. Bei einer anschließenden Wiederauflösung des Calcit kann es zu einer Freisetzung der copräzipitierten Elemente kommen (Shaw et al., 1994) (s.u.).

4.3 Verlauf von Fe, Mn, SO_4^{2-} und S(-II) im Seewasser

4.3.1 Schwefel

Im Willersinnweiher ist Sulfat quantitativ das wichtigste Oxidationsmittel beim Abbau organischer Substanz. Die hohen durchschnittlichen Gehalte von ca. 2400 µmol/l werden vor allem durch eine im Grundwasseranstrom liegende Bauschuttdeponie verursacht. Das Calciumsulfat (Gips) des Bauschutts wird durch das anoxische Grundwasser gelöst und gelangt so in das Seewasser. Das Sulfat ist Teil des mikrobiellen Schwefelkreislaufs, wobei im anaeroben Tiefenwasser bzw. im Sediment durch die bakterielle Sulfatreduktion und durch den Abbau organischer Substanz Schwefelwasserstoff gebildet wird (vgl. Grundlagen).

Abb. 4-3 zeigt den Verlauf der SO_4^{2-}- und Gesamtsulfid (S(-II))- zusammen mit den O_2-Konzentrationen während der Sommerstagnation 2001. Es zeigt sich, dass schon zu Beginn der Stagnation eine Sulfidfreisetzung im unteren Hypolimnion stattfindet (Abb. 2-3 a)), die mit dem völligen Verschwinden von O_2 ab 16,5 m Tiefe einhergeht. Im weiteren Verlauf nehmen die S(-II)-Werte von ca. 9 µmol/l bis über 600 µmol/l im Tiefenwasser zu, wobei die Grenze zwischen oxischem und sulfidischem Milieu den ganzen Sommer über bei 10 m liegt (Abb. 2-3 b),c),d)). An der Redoxcline wird das nach oben diffundierende S(-II) mit Halbwertszeiten von wenigen Stunden wieder zu SO_4^{2-} oxidiert.
Die Abnahme des SO_4^{2-} im Hypolimnion spiegelt den Verbrauch des SO_4^{2-} durch die im Sediment ablaufende Sulfatreduktion wider. Dass die SO_4^{2-} Reduktion vornehmlich im Sediment abläuft, wird durch die hohen Konzentrationen von S(-II) im Bodenwasser und dem S(-II) Konzentrationsgradienten zur Redoxcline hin belegt. Allerdings kann im Rahmen des Messfehlers der Sulfatmessung von 10 % nicht von einer signifikanten SO_4^{2-} Abnahme gesprochen werden. Der Vergleich des Inventars von SO_4^{2-} und S(-II) im Seewasser (Abb. 4-35) zeigt, dass der Abbau von SO_4^{2-} im Verhältnis zum SO_4^{2-} Inventar relativ gering ist: Obwohl das Inventar des aus dem Sulfat gebildeten S(-II) im Verlauf der Stagnation auf über 300 µmol/cm^2 steigt, beträgt es nur maximal 7 % des SO_4^{2-}-Budgets in der Wassersäule. Dieses bleibt dagegen im Rahmen des Fehlers konstant bei ca. 4500 µmol/cm^2.

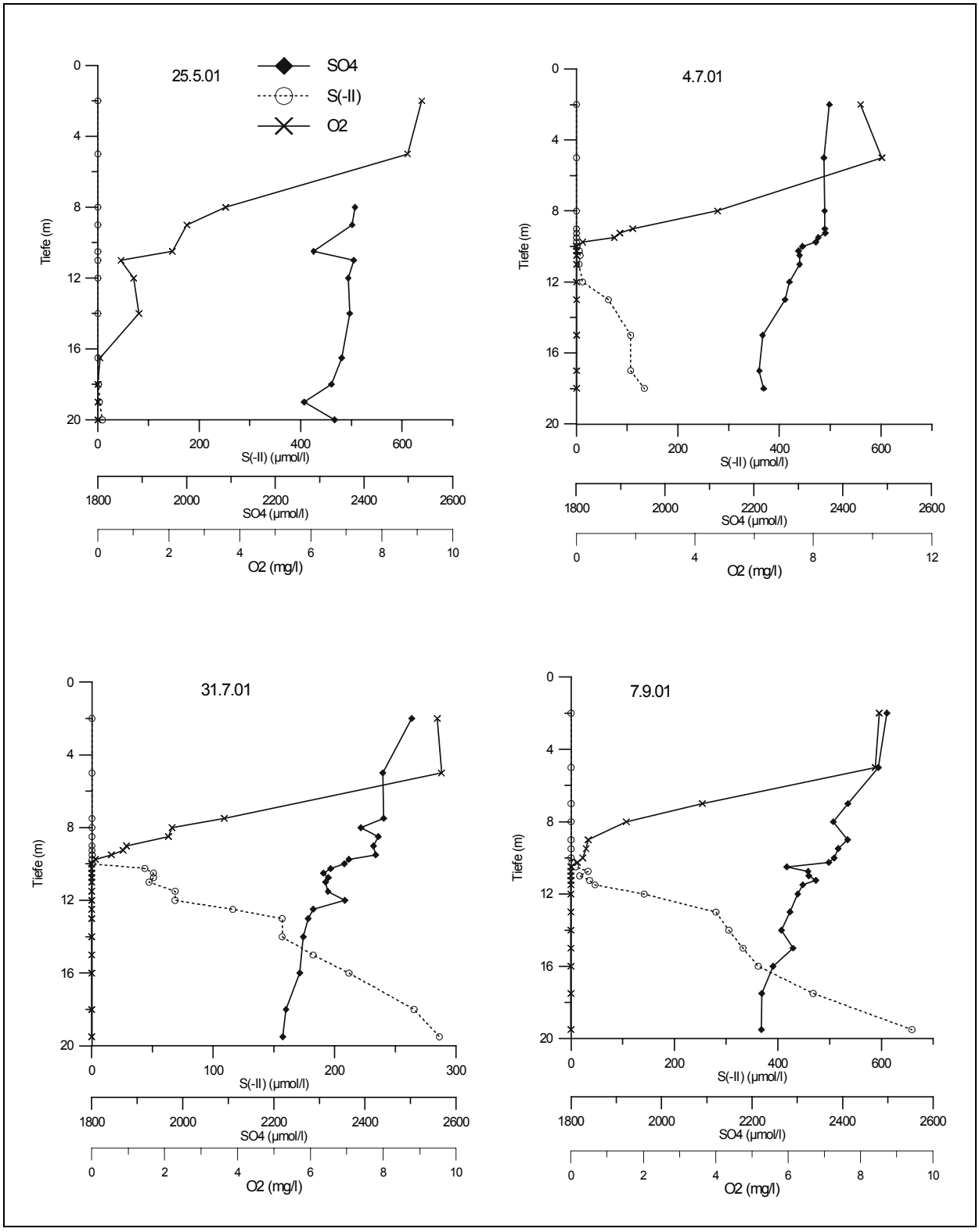

Abb. 4-3 Verlauf der SO_4^{2-}-, S^{2-}- und O_2-Konzentrationen während der Sommerstagnation 2001 im Seewasser

4.3.2 Mangan

Viel besser als beim Schwefel kann man bei Mangan die Entwicklung der redox- und geochemischen Verhältnisse im Verlauf der Stagnation verfolgen (Abb. 4-4).

Am Ende der Kälteperiode findet man kaum Mn in der oxischen Wassersäule, da nahezu alles Mn als partikuläres MnO_2 vorliegt und dieses schnell absedimentiert. Obwohl die Wassersäule auch hier noch oxisch ist, befinden sich am 20.4.01 im Tiefenwasser Gesamtgehalte von annähernd 10 µmol/l Mn, wovon die Hälfte als partikuläres Mn vorliegt. Vermutlich kommt es hier infolge einer heftiger Frühjahrszirkulation zu einer teilweisen Resuspension von im Winter akkumuliertem MnO_2. Jung (1997) zog außerdem die Möglichkeit einer reduktiven Mn-Freisetzung bei leicht oxischem Bodenwasser, gepaart mit einer langsameren Oxidationskinetik in Betracht.

Am 25.5.01 ist die reduktive Mn-Freisetzung schon in vollem Gange. Zu diesem Termin wurden auch die höchsten Gehalte im jetzt schon anoxischen Bodenwasser von ca. 45 µmol/l gemessen. Die Gesamtkonzentration nimmt nach oben zum oxischen hin kontinuierlich ab. Im anoxischen Bodenwasser liegt Mn nur noch als gelöstes Mn^{2+} vor, im suboxischen Bereich zwischen 16,5 und 14m wurden schon bis zu 50 % partikuläres Mn gemessen, und oberhalb 14m findet man nur noch partikuläres MnO_2.

Mitte Juni ist die Mn-Freisetzung fortgeschritten, d.h. der größte Teil des während der Herbst-Winterzirkulation absedimentierten MnO_2 wurde im Sediment schon reduziert und ins Freiwasser gemischt. Aufgrund der hier schon erhöhten Stabilität der Schichtung hat sich inzwischen ein steiler Konzentrationsgradient an der Redoxcline aufgebaut. Oberhalb der Redoxcline wurde annähernd kein Mn gemessen, im Hypolimnion liegt das gesamte Mn als Mn^{2+} gelöst vor.
Hier ist der Beginn des redoxinduzierten Mn-Kreislaufs zu beobachten, gekennzeichnet durch den Konzentrationspeak in 13,5 m Tiefe. Dabei diffundiert gelöstes Mn^{2+} entlang des Konzentrationsgradienten nach oben, wo es durch O_2 reoxidiert wird und als MnO_2-Partikel wieder ins anoxische Hypolimnion absedimentiert. Anschließend findet erneut eine reduktive Auflösung statt. Dieser Prozess und die zusätzliche dauerhafte Akkumulation von partikulärem MnO_2 aus dem Epilimnion führen schließlich zu einer Anreicherung von Mn in der Wassersäule unmittelbar unterhalb der Redoxcline.
Direkt im Übergangsbereich liegt bis zu 50 % des Mn in der partikulären Form vor, bevor es nach dem Absinken weniger Dezimeter wieder reduziert wird. Am deutlichsten ist dieser Effekt im September zu erkennen, wo eine maximale Mn-Konzentration von 45 µmol/l gemessen wurde. Bemerkenswert ist die Schärfe und die geringe Ausdehnung des Peaks, welche nur durch eine Tiefenauflösung von 25 cm bei der Probennahme erfasst werden konnte. In vielen Arbeiten wird mit wesentlich geringeren Auflösungen gearbeitet, wodurch diese Prozesse oft unerkannt bleiben.

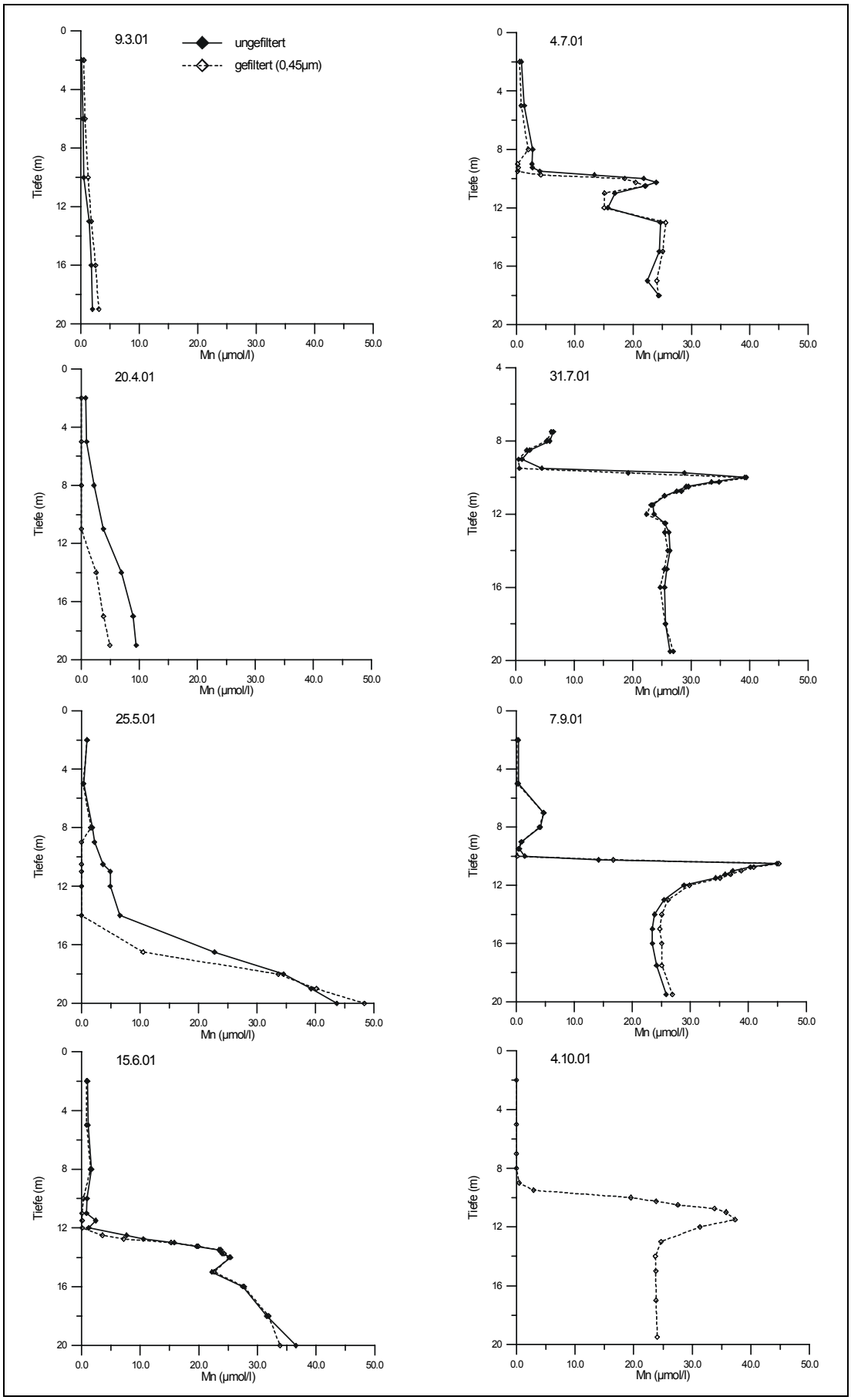

Abb. 4-4 Konzentrationsverläufe von Mangan im Seewasser

Zwischen Juli und September ist ein zweiter, aber kleinerer Konzentrationspeak bei ca. 8 m beobachtbar, bei dem trotz oxischer Bedingungen ausschließlich gelöste Mn-Konzentrationen bis zu 6 µmol/l gemessen wurden. Dieser Peak wird auf erhöhte biologische Aktivität im in sich geschichteten Metalimnion im Spätsommer zurückgeführt. Dabei kann es zu makroskopischen Zusammenschlüssen zwischen Phytoplankton und Mineralpartikeln kommen, die Größenordnungen bis in den Submillimeterbereich erreichen können („lake snow“, Grossart, 1993). Innerhalb dieser Konkretionen herrschen oft anoxische Bedingungen, die gelöste Elemente wie z.B. Mn^{2+} anreichern können. Beim Einsetzen der Herbstzirkulation wird dieser Konzentrationspeak sukzessive von oben nach unten weggemischt (Abb. 4-4).

Insgesamt kann der ausgeprägte Redoxzyklus von Mangan, der an einen Phasenübergang zwischen fester und gelöster Phase gekoppelt ist, somit einen großen Einfluss auf die Verteilung der Uran- und sonstigen Spurenelementkonzentrationen in der Wassersäule bewirken.

4.3.3 Eisen

Eisen zeigt prinzipiell ähnliche Verläufe wie Mangan, da beide Elemente geochemisch einige Gemeinsamkeiten haben (siehe Grundlagen). Während der Herbst-Frühjahrszirkulation ist annähernd kein Fe in der oxischen Wassersäule vorhanden, da es unter diesen Bedingungen ebenso wie Mn als Oxid-Hydroxidpartikel vorliegt, schnell absedimentiert und aus der Wassersäule entfernt wird (Abb. 4-5).
Im Verlauf der Sommerstagnation kommt es auch bei Fe zu einer reduktiven Freisetzung im anoxischen Hypolimnion, mit einer signifikanten Anreicherung unterhalb der Redoxcline. Die Mechanismen die zu dieser Anreicherung führen, sind auf die selben Prozesse wie beim Mn zurückzuführen (s.o.).

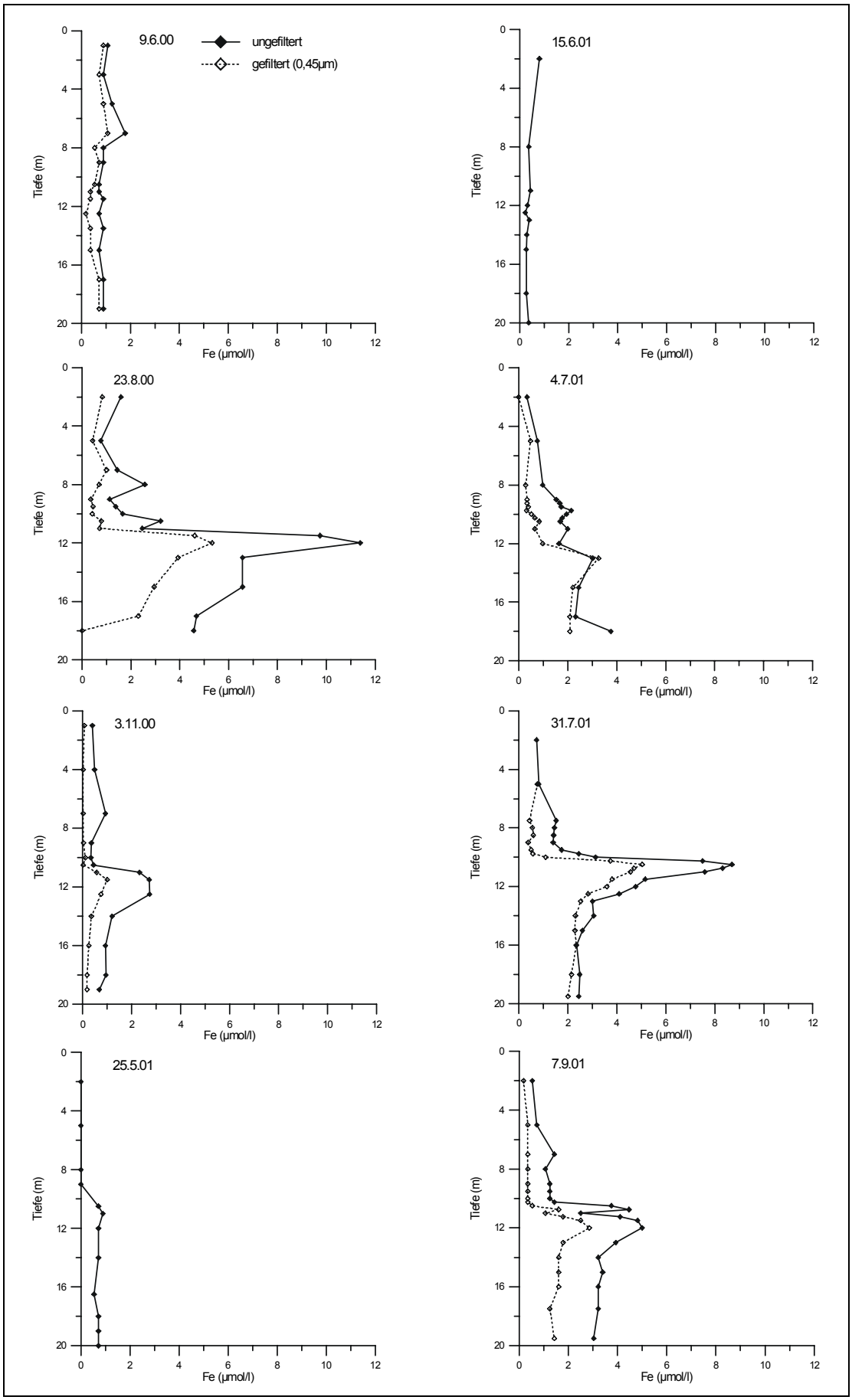

Abb. 4-5 Verläufe der Eisenkonzentrationen im Seewasser

Insgesamt findet man jedoch einige Unterschiede zum Mn:

- Die reduktive Freisetzung von Fe findet erst zu einem späteren Zeitpunkt statt. Dies kann mit dem thermodynamischen Ansatz von Frölich et al. (1979) erklärt werden: Demnach findet der C_{org}-Abbau erst mit MnO_2 statt, da diese Reaktion mit einem größeren Energiegewinn verbunden ist. Tatsächlich beginnt die Fe-Freisetzung erst, nachdem die Mn-Freisetzung schon weitestgehend abgeschlossen ist (4.7.01). Die ansteigenden Konzentrationen zum Sediment hin am 4.7.01 deuten auf das Sediment als Fe-Quelle hin. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass an diesem Termin unterhalb 12m nahezu alles Fe als gelöstes Fe^{2+} vorliegt, während im Bereich zwischen 8m und 12m das meiste Fe in der partikulären Phase gemessen wurde.
- Der Konzentrationspeak von Fe in der Wassersäule zwischen Ende Juli und September liegt ca. 50 cm unterhalb des Mn Peaks (vergl. Abb. 4-4). Dies ist auf eine thermodynamisch induzierte Redoxzonierung zurückzuführen, die zusätzlich durch die im Vergleich zu Mn^{2+} wesentlich schneller ablaufende Fe^{2+} Oxidation unterstützt wird. Sie bewirkt, dass nach oben diffundierendes gelöstes Fe^{2+} schon bei geringsten O_2 Gehalten zu partikulärem FeOOH oxidiert und wieder absedimentiert wird. Andererseits verläuft die Reduktion der absinkenden Fe-Oxid-Hydroxide nicht so schnell wie bei MnO_2, weshalb der Fe- Peak breiter und weniger „scharf" im Vergleich zu Mn ist.
- Im anoxischen Hypolimnion findet man beim Fe in der Mitte der Stagnationsperiode partikuläre Gehalte von bis zu 50 % des Gesamtgehalts. Der Vergleich mit den Sulfidgehalten deutet auf das Auftreten einer Fe-Sulfidfällung im Sommer hin. Als mögliche Phasen kommen amorphe Eisensulfide (FeS), sowie Pyrit (FeS_2) in Frage. Peiffer (1997) beobachtet in eutrophen Seen vor allem FeS als initiale Präzipitationsphase, welches sich nach erfolgter Sedimentation langsam in Pyrit umwandeln kann (Berner, 1984; Pyzik & Sommer, 1981, Boesen & Postma, 1988). Der Vergleich der Löslichkeitsprodukte von Pyrit und Eisenmonosulfid mit den gemessenen S^{2-} und Fe^{2+} Konzentrationen im Willersinnweiher wirft jedoch Fragen hinsichtlich der ausgefallenen Eisensulfidphase auf. Nach Davison (1991) liegt der log(K)-Wert für amorphes FeS bei –2,95 und für Pyrit bei –16,5. Am 31.7.01 findet man bei 11m Tiefe einen Wert von: $\log([Fe^{2+}]*[S^{2-}]) \approx -9{,}35$. Dies bedeutet eine Übersättigung des Wassers für Pyrit von ca. fünf Größenordnungen und für amorphes FeS eine Untersättigung von über sechs Größenordnungen. Nach thermodynamischen Gesichtspunkten dürfte im sulfidischen Hypolimnion gelöstes Fe^{2+} nur weit unterhalb der AAS-Nachweisgrenze von 0,18 µmol/l vorliegen. Es wurden jedoch Konzentrationen bis zu 5 µmol/l gemessen (23.8.00, 31.7.01). Dafür gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten: Einerseits könnte eine langsame Kinetik der Eisensulfidfällung dafür verantwortlich sein. Davison (1993) schlug beispielsweise einen Mechanismus vor, nachdem die Eisensulfide durch eine relativ langsame Reaktion von gelöstem Sulfid mit herabsinkenden FeOOH Partikel gebildet werden. Andererseits muss die Porengröße der Filter für die gefilterten Wasserproben berücksichtigt werden. Obwohl die Porengröße von 0,45µm der DIN-Norm für

partikelfreies Wasser entspricht, kann davon ausgegangen werden, dass kolloidale Eisensulfide (<0,45µm) durch den Filter in die gefilterte Fraktion gelangten (Tipping et al., 1981) Dadurch könnten die Gehalte an gelöstem Fe überschätzt werden.

- Gegen Ende der Stagnationsphase (3.11.00, 7.9.01) nehmen die Fe Gehalte in der Wassersäule insgesamt wieder ab, was auf die fortgeschrittene Akkumulation von Eisensulfiden zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu Mn spielen die Umsätze von Fe an der Redoxcline bei der Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Uran, an dieser Stelle keine nennenswerte Rolle. Die maximalen Fe Gehalte machen ca. 5 % der gemessenen Mn Gehalte aus. Außerdem ist der Konzentrationsgradient von Mn an der Redoxcline wesentlich größer, was den (diffusiven) Stoffffluss von Mn an der Redoxcline zusätzlich erhöht.
Eisen spielt jedoch eine Entscheidende Rolle beim Scavenging (Abtransport) von Spurenelementen aus dem Hypolimnion ins Sediment. Im Gegensatz zu Mn treten ab der Mitte der Stagnationsphase partikuläre Eisenflüsse zum Sediment hin auf, die durch Copräzipitation und Absorption Spurenmetalle mit ins Sediment transportieren können (s.u.).

4.4 Verlauf der Urangehalte im Seewasser

Die Urangehalte im Willersinnweiher liegen mit durchschnittlich 0,33±0,03 ppb eher im unteren Bereich für grundwassergespeiste Seen (Gasycoyne, 1992; Osmond & Cowart, 1992). Während der Herbst-Frühjahrszirkulation findet man in der Wassersäule relativ homogene Konzentrationsverteilungen von Uran von 0,36±0,015ppb vor (Abb. 4-6).

Nach Beginn der Stagnation im Jahr 2000 nehmen die Konzentrationen mit zunehmender Wassertiefe leicht ab: am 9.6.00 reichen die Werte von ca. 0,37ppb im oberen Epilimnion, bis ca. 0,32ppb im unteren Hypolimnion. Im Rahmen der Fehler von 5 % kann jedoch nur von einem Trend, nicht aber von einer signifikanten Abnahme gesprochen werden. Im darauf folgenden Jahr kann dieser Trend erst im Juli (31.7.01) beobachtet werden.
Die Abnahme der Konzentration mit zunehmender Wassertiefe deutet auf das Sediment als eine Senke für Uran hin. Dies wird jedoch erst am Ende der sommerlichen Stagnationsphase deutlich erkennbar. Am 3.11.00 nimmt die Konzentration zwischen 10m und 19m Tiefe von 0,34ppb auf 0,26ppb ab. Im November des folgenden Jahres geht die Konzentration sogar bis auf 0,23ppb in Sedimentnähe zurück.

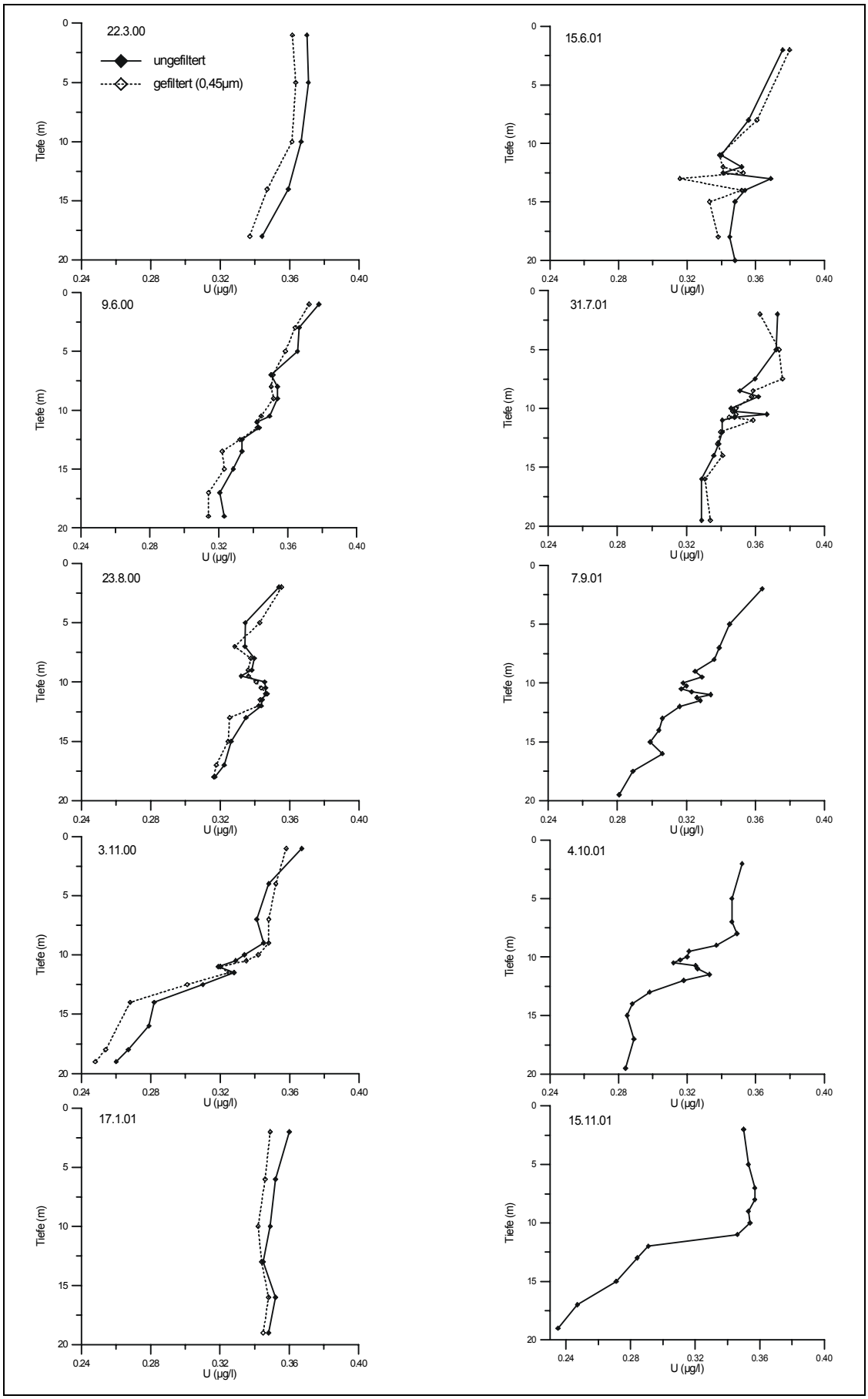

Abb. 4-6 Verlauf der Urangehalte im Seewasser

Gegen Ende beider Stagnationsphasen ist auch ein deutlicher Unterschied zwischen Epilimnion und Hypolimnion zu sehen. Abb. 4-7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Urangehalte in drei verschiedenen Wassertiefen: 5m (ganzjährlich oxisch), 14m (während der Stagnation unterhalb der Redoxcline) und 19m (direkt über dem Sediment).

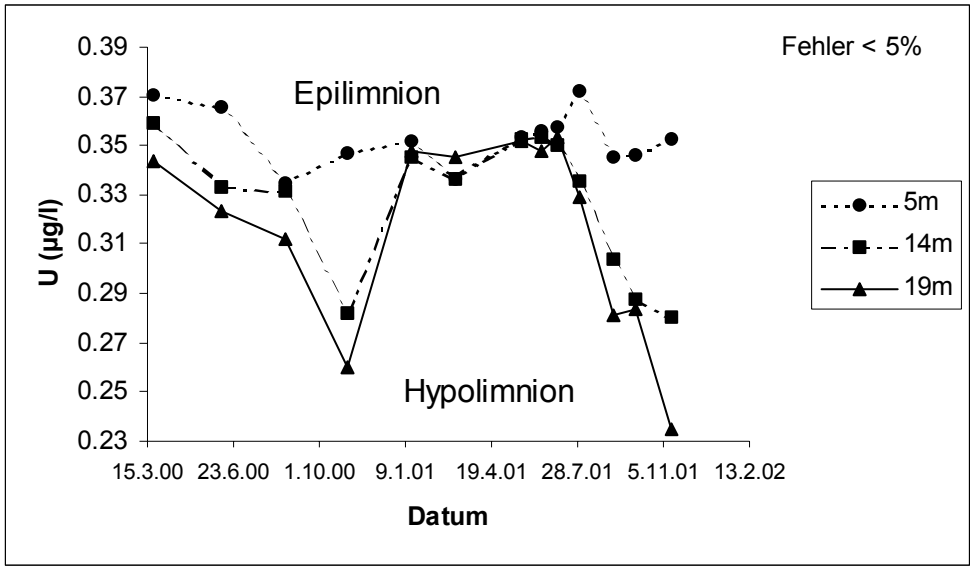

Abb. 4-7 Zeitlicher Verlauf der Urangehalte in drei unterschiedlichen Wassertiefen

Die Abreicherung von Uran im Seewasser findet im Wesentlichen im anoxischen Hypolimnion statt, während die Konzentrationen im oxischen Epilimnion nahezu konstant bleiben. Außerdem erkennt man hier deutlich, dass die Abreicherung erst Mitte bis Ende der Sommerstagnation auftritt. Aus dieser Abbildung wird weiterhin ersichtlich, dass die Abnahme der Urankonzentrationen im sommerlichen Hypolimnion keinen signifikanten Einfluss auf das Gesamtbudget des Urans im Willersinnweiher hat. Nach Schmid (2002) macht das Wasservolumen unterhalb 10m gerade 20 % der Gesamtwassermenge im Willersinnweiher aus. Nach erfolgter Herbstzirkulation wird die Uranabreicherung im Hypolimnion also fünffach „verdünnt“. Somit stellt sich im neu durchmischten Wasserkörper praktisch die Konzentration des Epilimnions der vorhergehenden Stagnationsphase ein (Jan. 2001).

In Abb. 4-6 sind vom Anfang der Beprobung im März 2000 bis zum Juli 2001 zusätzlich zu den Gesamtgehalten die Konzentrationen der 0,45µm gefilterten Fraktion aufgetragen. Der Vergleich zwischen dem Gesamtgehalt und der gefilterten Fraktion zeigt, dass bei allen Probennahmeterminen das Uran in der gesamten Wassersäule im Rahmen der Fehler in der gefilterten Fraktion, d.h. gelösten Phase vorliegt.

4.5 Molybdän, Antimon und Barium im Seewasser

4.5.1 Molybdän

Während der Zirkulationsphase liegt im Seewasser eine homogene Konzentrationsverteilung von Mo von ca. 0,4 µg/l vor (Abb. 4-8). Unter oxischen Bedingungen liegt Mo gelöst als Molybdat (MO_4^{2-}) vor und ist kaum partikelreaktiv. Zum Teil wird es während der Zirkulationsphase über Sorption von Mn-oxid/hydroxiden und Sedimentation aus der Wassersäule entfernt (Adelson et al., 2001). Am Beginn der Stagnationsphase kann am 15.6.01 (Abb. 4-8) eine Freisetzung von Mo aus dem Sediment beobachtet werden. Diese ist auf die beginnende Reduktion der MnO_2 Trägerphasen und einer damit verbundenen Freisetzung zurückzuführen. Im weiteren Verlauf der Sommerstagnation findet eine Anreicherung von Mo unterhalb der Redoxcline statt, die einen deutlichen Hinweiß auf die Kopplung des Transportverhaltens an akkumulierende MnO_2 Partikel liefert. Da die akkumulierenden MnO_2 Partikel unterhalb der Redoxcline schnell reduziert und so gelöst werden, findet an dieser Stelle auch eine Freisetzung des an diese Partikel gebundenen Mo statt.

Im sulfidischen Hypolimnion sind während der Stagnation erhöhte Gehalte an partikulärem Mo festzustellen. Nach Magyar et al. (1993) sind dafür Kopräzipitate aus $FeS*MoS_3$ verantwortlich (s.a. Adelson et al., 2001, Erickson & Helz, 2000, Zheng et al., 2000). Sie führen im Verlauf der Stagnation zu einem Scavenging von Mo aus dem Hypolimnion und damit zu einer Abnahme der Mo Konzentrationen im Tiefenwasser (Abb. 4-8) (Elbaz-Poulichet et al., 1997). Am 15.11.01 hat bereits die Zirkulation eingesetzt, die den oberen Wasserkörper bis 11m schon durchmischt hat. Daher ist der Konzentrationspeak bei 10m Tiefe an diesem Termin nicht mehr beobachtbar (vgl. Kap. 4.4).

4.5.2 Antimon

Die Konzentrationen von Antimon im Willersinnweiher liegen nur drei bis vier Faktoren über dem Blank (ca. 0,015µg/l) der Messung. Der Fehler der Messwerte wurde auf bis zu 30 % abgeschätzt. Prinzipiell wird für Antimon ein ähnliches geochemisches Transportverhalten wie für Molybdän angenommen. Auch für dieses Element stellen die reaktiven Oberflächen von Mn-oxi/hydroxiden und Fe-sulfiden gute Trägerphasen dar (Zeiler, 1996).

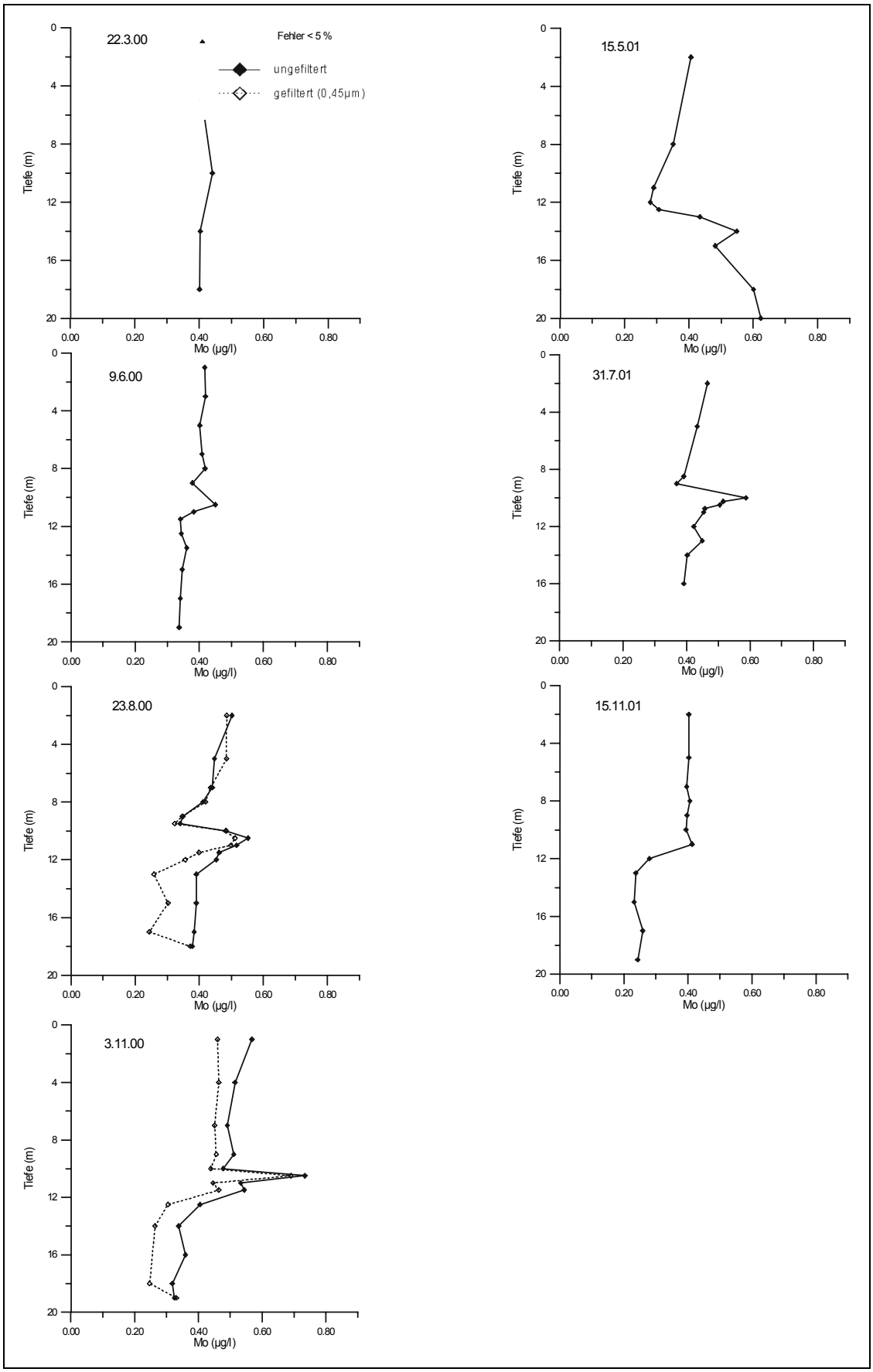

Abb. 4-8 Verlauf der Mo Konzentrationen im Seewasser

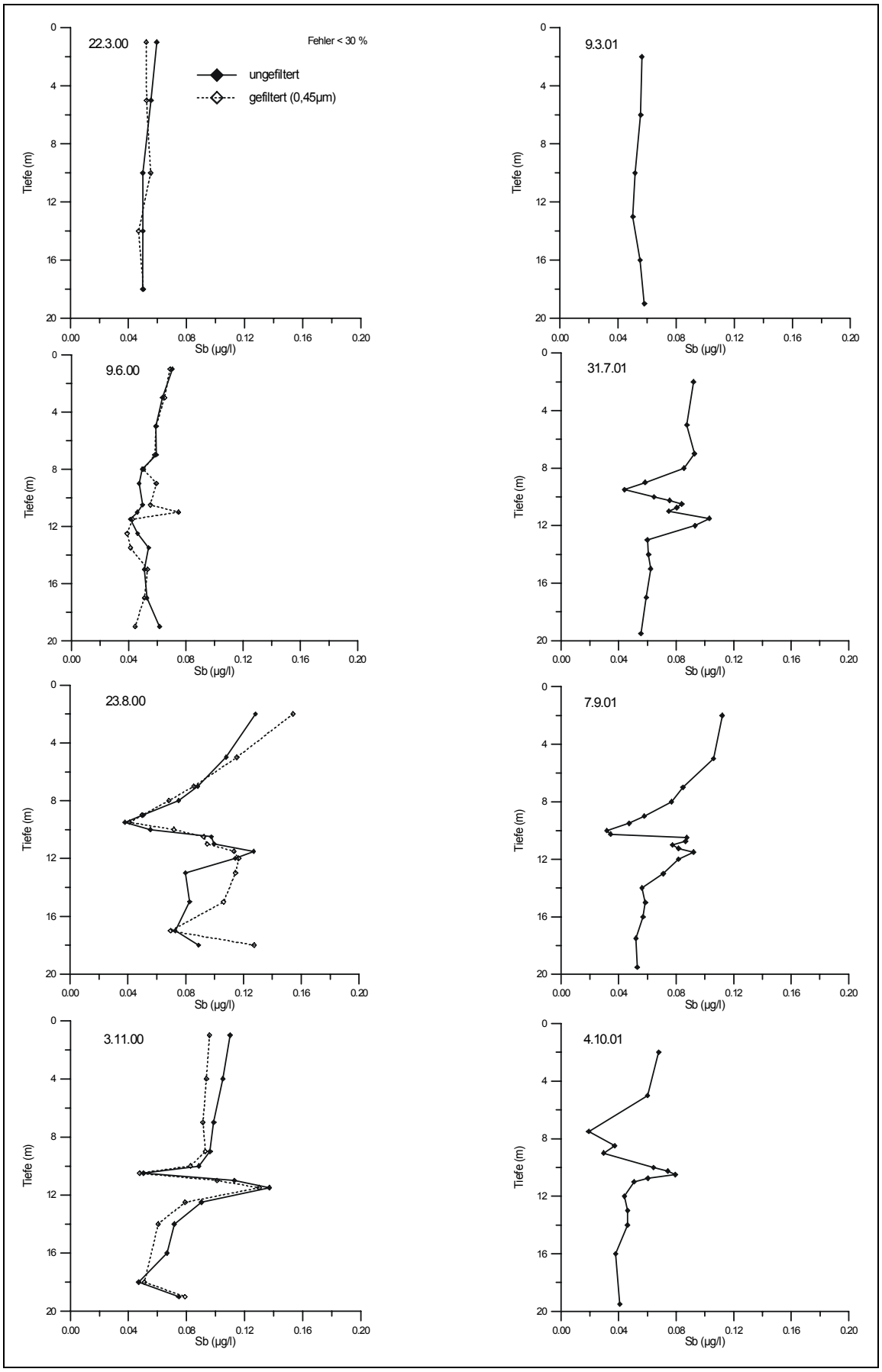

Abb. 4-9 Verlauf der Sb Konzentrationen im Seewasser

Im gut durchmischten und oxischen Wasserkörper findet man homogen verteilte Konzentrationen von ca. 0,05ppb vor (Abb. 4-9). Im Rahmen der Fehler ist das gesamte Sb in gelöster Form vorhanden. Während der Sommerstagnation kommt es zu einem ausgeprägten Redoxcycling in 10 – 12m Wassertiefe: unterhalb der Redoxcline ist eine Anreicherung von Sb zu beobachten, während direkt über der Redoxcline eine Abreicherung stattfindet (Abb. 4-9). Genauso wie beim Mo ist dieser Prozess wahrscheinlich auf die Kopplung des Transports an die Redoxdynamik des Mn zurückzuführen. Sb zeigt ein ausgeprägteres Verhalten als Mo. Andererseits kann im Gegensatz zu Mo keine signifikante Abnahme der Konzentrationen im sulfidischen Hypolimnion gegen Ende der Stagnation beobachtet werden. Die Unterscheidung zwischen gelöster (gefilterter, 0,45 µm) und Gesamtfraktion gibt keinen Hinweiß auf die Phasenverteilung im Hypolimnion, im Rahmen des Fehlers liegt alles Sb in Lösung vor. Van der Weijden et al. (1990) zeichnen dafür gut lösliche Sb-sulfidkomplexe verantwortlich, wobei nach Spycher & Reed (1989) und Krupp(1988) dimerische $Sb_2S_2(SH)_2^0$ bis $Sb_2S_4^{2-}$ dominierende Spezies in H_2S-haltigen Lösungen sind. Am 23.8.00 wurden in vier Proben höhere gelöste als Gesamtfraktionen gemessen, was zusätzlich zum Messfehler möglicherweise auch auf eine Kontamination bei der Probennahme zurückzuführen ist.

4.6 Grundwasser, benachbarte Seen

Da der Willersinnweiher ausschließlich grundwassergespeist ist und der Seewasserchemismus auch von dem benachbarten Begütenweiher beeinflusst wird, wurden je einmal die vier Grundwassermessstellen (GWM) um den See und der Begütenweiher beprobt. Die Beprobung der GWM erfolgte dabei in unterschiedlichen Tiefen, um etwaige Differenzen bei verschiedenen wasserführenden Schichten zu zeigen. Die Lage der Grundwassermessstellen ist in Abb. 4-10 und die Strömungsrichtung des Grundwassers (Wollschläger, 2002) in Abb. 3-1 dargestellt.

Tab. 4-1 zeigt die Ergebnisse der Grundwassermessung vom 9.4.01. Die O_2-Gehalte mit durchschnittlichen Werten von ca. 10 µmol/l liegen nahe bei der Nachweisgrenze des WTW-Oximeters und deuten mit Ausnahme von GWM C 4m (145 µmol/l) auf annähernd anoxische Verhältnisse hin. Die pH-Werte liegen bei allen GWM mit 7-7,5 im unteren Bereich der Seewasserwerte (Abb. 4-2) und sind typisch für durch Carbonat gepufferte Grundwässer.
Mit Ausnahme der gesamten GWM B und der oxischen GWM C 4m findet man im Grundwasser mit 30-55 µmol/l durchweg wesentlich höhere Fe-Konzentrationen, als im anoxischen Hypolimnion des Seewassers (vergl. Abb. 4-6). GWM B liegt als einzige direkt im Grundwasserabstrom des Willersinnweihers, weshalb mit einem Einfluss des Seewassers zu rechnen ist. Die Messwerte liegen hier mit 1,5-9 µmol/l am niedrigsten, insgesamt aber im Bereich der Seewasserkonzentrationen. Da die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers (einige Dezimeter pro Tag (Wollschläger, 2002)) gegenüber der Entfernung

von GWM B zum Ufer (ca. 40 m) relativ klein ist, kann kein zeitlich direkter Zusammenhang zwischen dem Seewasser und den Grundwasserproben hergestellt werden.

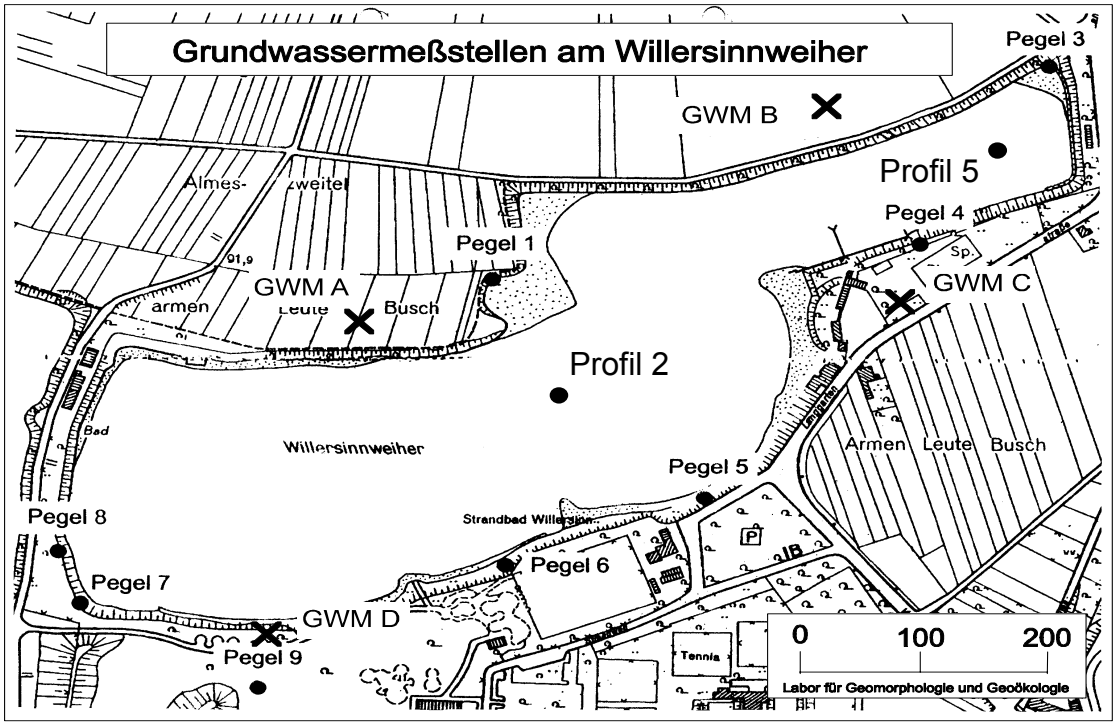

Abb. 4-10 Lage der Grundwassermessstellen um den Willersinnweiher

Bemerkenswert sind die hohen Fe-Konzentrationen von bis zu 300 µmol/l bei GWM C 13m und 22m. Nach Wollschläger (2002) kommt bei dieser Lokation der Grundwasserfluss praktisch zum Erliegen, wodurch sich vermehrt Fe aus dem umliegenden Sediment lösen und damit im Grundwasser anreichern kann. Die Mn-, SO_4^{2-} und Leitfähigkeitswerte bestätigen durch die hier am höchsten gemessenen Werte diesen Sachverhalt. In den übrigen Messstellen liegen die SO_4^{2-} - und Mn-Gehalte im Bereich der Seewasserkonzentrationen.

Die Uranmesswerte zeigen vor allem Unterschiede zwischen den GWM, die im Abstrom und im Anstrom des Sees liegen. GWM A und GWM B liegen im Abstrom des Willersinn- und des benachbarten Begütenweihers und zeigen U-Konzentrationen zwischen 0,65 und 1,5 µg/l. Im Vergleich zum Seewasser liegen die Werte um bis zu einem Faktor 4 höher, was auf den Einfluss oxischen Seewassers zurückzuführen ist, welches vermehrt U aus dem umliegenden Sediment des Grundwassers freisetzt. GWM C 4m besitzt mit seinem relativ hohen O_2-Gehalt von 145 µmol/l sogar den höchsten U-Gehalt von ca. 2,9 µg/l. Die U-Werte von GWM C 13 und 22m liegen zwischen 0,08 und 0,23 µg/l. GWM D liegt im Anstrom des Willersinnweihers und besitzt die niedrigsten Konzentrationen von 0,01-0,02 µg/l.

GWM	Tiefe (m)	U (µg/l) Fehler < 5 %
A	6	0,73
A	14	0,9
A	23	1,5
B	5	0,8
B	12	0,65
B	17	0,97
C	4	2,86
C	13	0,23
C	22	0,08
D	5	0,02
D	18	0,01

Tab. 4-1 Grundwassermessung vom 9.4.01

Die Urangehalte des Begütenweihers zeigen im Vergleich zu den Grundwasserdaten einen direkten Zusammenhang zum Willersinnweiher. Dieser wurde im August 2001 beprobt und war zu diesem Termin ebenso wie der Willersinnweiher geschichtet und besaß ein anoxisches Hypolimnion. Tab. 4-2 zeigt die Urangehalte im Epilimnion und Hypolimnion, jeweils gefiltert (0,45 µm) und ungefiltert. Die Werte liegen ca. 10-15 % niedriger als im Willersinnweiher, zeigen aber die gleiche Abreicherung von U im anoxischen Hypolimnion (vergl. Abb. 4-7). Nach Wollschläger (2002) liegt die Austauschzeit des Willersinnseewassers zwischen ca. 2,1 und 8,6 Jahren und stammt teilweise aus dem Begütenweiher. Man kann daher davon ausgehen, dass die U-Konzentrationen des Willersinnwassers vom benachbarten Begütenweiher beeinflusst sind. Andererseits sind die geochemischen Mechanismen in beiden Seen aufgrund der morphologischen Ähnlichkeit (Größe, Tiefe, Beschaffenheit) sicherlich ähnlich, wodurch der Großteil der in dieser Arbeit gemachten Aussagen auch auf den Begütenweiher übertragbar ist.

Tiefe	U (µg/l) Fehler < 5 %
1 m	0,32
1 m filtriert	0,32
16 m	0,24
16 m filtriert	0,24

Tab. 4-2 Urankonzentrationen des (zum Willersinn-benachbarten) Begütenweihers

4.7 Porenwasserprofile Winter/Sommer

Insgesamt wurden an vier Terminen Peeper zur Porenwasserbeprobung im Willersinnweiher eingesetzt und daraus Porenwasserprofile erstellt. Ein Peeper wurde gegen Ende der Zirkulationsphase Anfang Februar `01 gesetzt und am 15.2.01 geborgen. Die anderen Profile wurden im Verlauf der Sommerstagnation `01 genommen (2.5., 27.6., 18.10.). An einem Porenwasserprofil wurde exemplarisch der Verlauf des pH-Werts gemessen, die Werte lagen dabei zwischen 7,4 und 7,9. Es zeigte sich jedoch, dass kein systematischer Zusammenhang mit den gemessenen Stoffen besteht.

4.7.1 Winter

Abb. 4-11 zeigt die Porenwasserprofile von Fe, Mn, SO_4^{2-}, S(-II) und U am 15.2.01. An diesem Termin ist das Bodenwasser im See mit Sauerstoff gesättigt, wobei die Konzentrationen zwischen 315 und 375 µmol/l betragen. Unter diesen Bedingungen dringt O_2 in die oberen Schichten des Sediments ein und bestimmt maßgeblich die Konzentrationsverläufe der anderen gelösten Ionen mit. Wegen des geringen Probenvolumens und da nur herkömmliche Sauerstoffsonden zum Einsatz kamen, konnte im Porenwasser kein O_2 Profil aufgenommen werden

Die SO_4^{2-} Konzentrationen zeigen eine Abnahme von ca. 2300 µmol/l auf unter 250 µmol/l in 10 cm Sedimenttiefe die auf den mikrobiellen Abbau von organischem Material durch SO_4^{2-} zurückzuführen ist. Als Reaktionsprodukt entsteht Schwefelwasserstoff (H_2S) welcher bei dem gemessenen durchschnittlichen pH-Wert von 7,6 als HS^- und S^{2-} vorliegt. Die Maximalkonzentration von Gesamtsulfid liegt hier bei 50 µmol/l. Direkt oberhalb des Sulfidpeaks findet eine Freisetzung von Fe^{2+}, Mn^{2+} und UO_2^{2+} ins Porenwasser statt. Die Maximalkonzentrationen liegen hier bei 35 µmol/l für Fe, 200 µmol/l für Mn und 1,85 µg/l für Uran. Alle drei Konzentrationspeaks treten an der selben Stelle in 5 cm Tiefe auf. Dies wirft Fragen hinsichtlich der stattfindenden Reaktionen auf:
Unter der Annahme, dass Fe und Mn durch Reduktion der entsprechenden Oxide freigesetzt werden, sollte nach dem Frölich`schen Ansatz (Frölich et al., 1979) zuerst die MnO_2 Reduktion und erst darunter die FeOOH Reduktion stattfinden und dementsprechend auch ein räumlicher Unterschied der Freisetzung vorhanden sein. Eine reduktive Freisetzung die in 5 cm Tiefe erfolgt, erfordert außerdem das Vorhandensein von Fe- und Mn-oxi/hydroxiden in dieser Sedimenttiefe. Diese können jedoch hauptsächlich nur durch die Akkumulation von Mn und Fe aus dem oxischen Seewasser der gleichen Zirkulationsphase in das Sediment gelangen (vergl. Kap. 4.3), da bei der vorangegangenen Stagnationsphase die meisten Oxide im Sediment reduziert wurden. Das bedeutet, die frisch akkumulierten Fe- und Mn-oxid/hydroxide sind daher wahrscheinlich nur an der Sedimentoberfläche anzutreffen (s.a. Mn-Sedimentdaten,
Abb. 4-18).

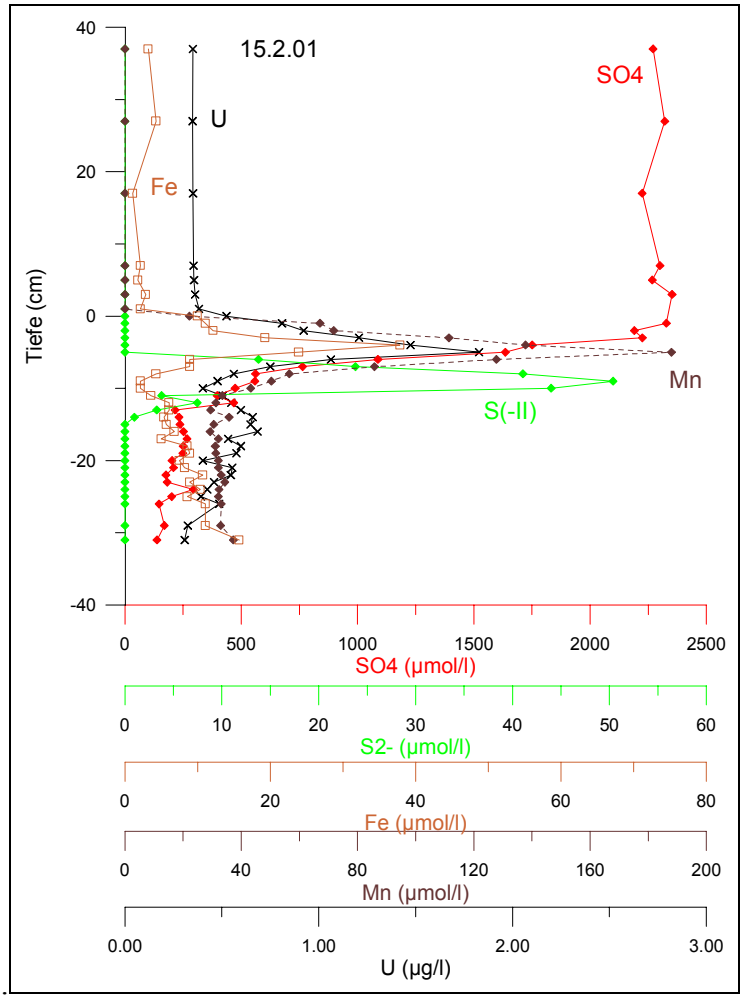

Abb. 4-11 Porenwasserkonzentrationen am 15.2.01 (Zirkulationsphase)

Die Höhe der Sedimentauflage, die während der Zirkulationsphase entstand, lässt sich wie folgt abschätzen: Bei einer jährlichen Massenakkumulationsrate von 0,1 g/cm^2 (Schmid, 2002, s.a. Kap. 4.11.1), einer Porosität von 99 % und Trockensedimentdichte von 2 g/cm^3 ergibt sich nach Glg. 10 (Kap. 4.11.1) eine maximale Sedimentationsrate von 5 cm pro Jahr. Für eine Akkumulationsdauer von drei Monaten, vom Anfang der Winterzirkulation bis zur Probennahme am 15.2., errechnet sich daraus eine Sedimenthöhe von frischem Sediment, das aus oxischem Seewasser stammt, von 1,25 cm. Möglicherweise wurde jedoch das Sediment beim Einbringen des Peepers teilweise vermischt und dadurch ein Transport von frischem Sediment und Fe- und Mn-oxid/hydroxiden in tiefere Schichten verursacht.

Des weiteren wird in der Literatur die Freisetzung von Uran im Sediment mit der Oxidation von partikulärem UO_2 zu gelöstem UO_2^{2+} oder mit der Oxidation von Trägerphasen (C_{org}, FeS) durch Sauerstoff beschrieben (Mangini et al., 2001; Shaw et al., 1994, Anderson et al., 1989; u.a.). Der Peak von Fe^{2+} tritt an der gleichen Stelle wie der Uranpeak auf. Da Fe^{2+} gegenüber O_2 eine Lebensdauer von nur einigen Minuten besitzt (s. Kap. 2.4.1) und daher unter oxischen Bedingungen nur kurz existiert, kann das gleichzeitige Auftreten der Fe- und U-Freisetzung zunächst nicht erklärt werden. Der

Beantwortung dieser Frage wird mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten numerischen Diffusions-Reaktionsmodells in einem späteren Kapitel dieser Arbeit nachgegangen (s Kap. 4.10).

Prinzipiell verursachen die Konzentrationsgradienten an den Flanken der Peaks einen Transport von gelöstem Fe, Mn, S(-II) und U nach oben in Richtung oxisches Freiwasser und nach unten in tiefere Schichten des Sediments. An der Sediment-Freiwassergrenze findet eine Reoxidation des von unten nach oben diffundiernden Fe^{2+} und Mn^{2+} statt, die Konzentrationen gehen dabei bis auf annähernd null zurück. Uran diffundiert ins Freiwasser und wird sofort in die Wassersäule gemischt. Die Oxidation von Sulfid findet schon ca. 5 cm unterhalb der Sediment-Wassergrenze statt, wobei als Oxidationsmittel sowohl O_2 als auch MnO_2 und FeOOH in Frage kommen.
Im unteren Sedimentbereich gehen die Konzentrationen vor allem von S^{2-} stark zurück, was auf eine reaktive Senke im tieferen Sediment hindeutet. Dies könnte durch den Zustrom von Grundwasser verursacht werden, welches Fe^{2+} und CO_3^{2-} mit sich führt und so Sulfid als FeS und teilweise Mn^{2+} als $MnCO_3$ ausfällt (s.a. Kapitel Modellierung). Das Uranprofil zeigt direkt unterhalb des Peaks eine Senke, die an der gleichen Stelle wie der Sulfidpeak auftritt. Der Transport von Uran ins tiefere Sediment führt im Bereich der Sulfidfreisetzung zu einer Festlegung des gelösten U im Sediment. Auch das Fe zeigt im Porenwasser eine Senke an der Stelle des S(-II) Peaks, die auf die Ausfällung von FeS an dieser Stelle hindeutet, wobei an diesen Prozess möglicherweise auch die U-Ausfällung gekoppelt ist (Lovley, 1991; Wersin et al., 1994).

4.7.2 Sommer

Beim Porenwasserprofil vom 2.5.01 liegen schon anoxische Bodenwasserverhältnisse vor (Abb. 4-12). Auch hier findet eine, durch den Abbau von organischer Substanz verursachte Abnahme von SO_4^{2-} mit zunehmender Sedimenttiefe statt. Die Eindringtiefe liegt bei ca. 6 cm. Die Sulfid Konzentrationen erreichen hier Werte von bis zu 750 µmol/l, insgesamt ist der Sulfidpeak auch wesentlich breiter als am 15.2.01.

Dies kann wahrscheinlich auf die nun ausbleibende Reoxidation von S(-II) mit O_2 in den oberen Sedimentschichten zurückgeführt werden. Aufgrund der relativ hohen Sulfidkonzentrationen bis 20 cm Sedimenttiefe, konnte kein gelöstes Fe im Porenwasser nachgewiesen werden, bzw. die Konzentrationen lagen unterhalb der Messgrenze von 0,1 µmol/l. Auch unterhalb 20 cm konnte im Gegensatz zum 15.2. kein Fe gemessen werden. Dies spricht für einen geringen Grundwassereintrag. Die Manganfreisetzung wird an der gleichen Stelle wie im Februar festgestellt, als Maximalkonzentrationen wurden jedoch nur 90 µmol/l gemessen.

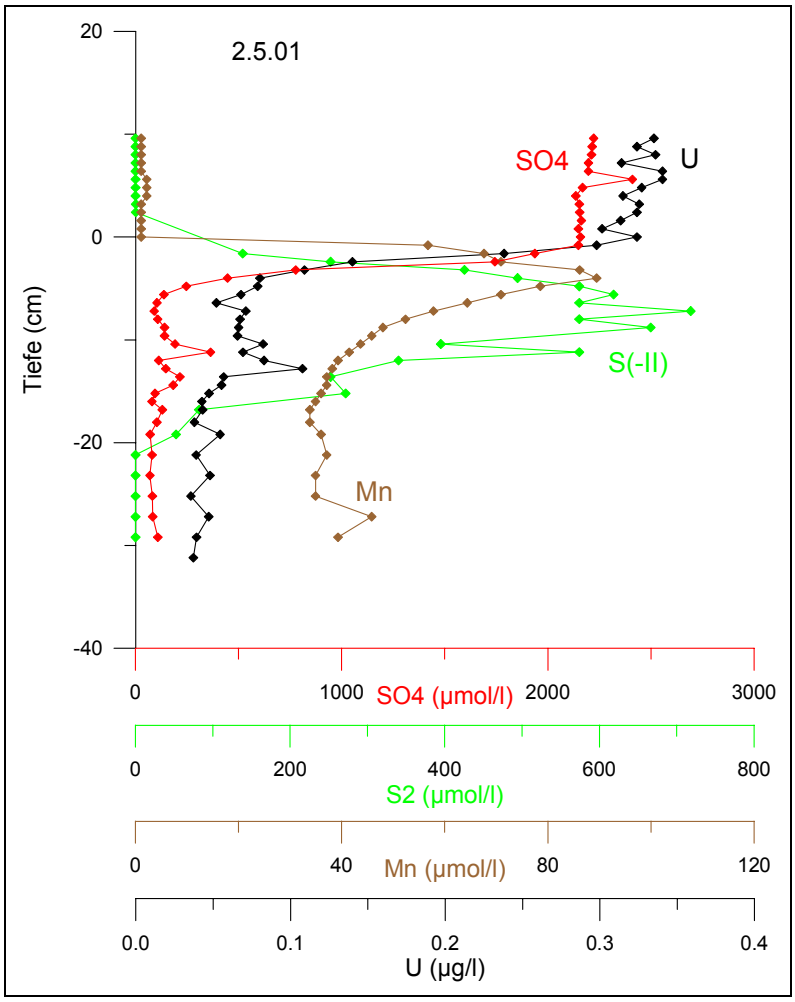

Abb. 4-12 Porenwasserkonzentrationen am 2.5.01 (Beginn der Stagnation)

Uran zeigt ein völlig anderes Bild als während der Zirkulationsphase mit oxischem Bodenwasser: Es findet nun keine Freisetzung im Sediment mehr statt, sondern es diffundiert aus dem Freiwasser ins Sediment und wird dort innerhalb der obersten 5 cm aus der gelösten in die feste Phase überführt und fixiert (vergl. a. Klinkhammer & Palmer, 1991; Thomson et al., 1990). Die Fixierung findet dabei an der gleichen Stelle wie die SO_4^{2-} Reduktion statt (s.a. Morford & Emerson, 1999). Nach Lovley (1991) und Lovley & Phillips (1992) kann für die Immobilisierung die mikrobielle Reduktion von UO_2^{2+} zu UO_2 durch sulfatreduzierende Bakterien verantwortlich gemacht werden (s.a. Barnes & Cochran, 1993; Anderson et al., 1989).

Die Porenwasserprofile im weiteren Verlauf der Sommerstagnation sehen prinzipiell ähnlich aus. Die Sulfatreduktion und die diffusive Uranfixierung tritt immer in den oberen 5 cm des Sediments auf und die Mn^{2+} und S(-II) Freisetzung findet an der gleichen Stelle statt. Die Mn^{2+} und S(-II) Konzentrationen gehen bei allen Sommerprofilen in 21-23 cm auf gleichbleibende Werte (S(-II) auf null, Mn^{2+} auf 35-50 µmol) zurück. Dies lässt auf stationäre Zustände des Stofftransports und der Reaktionen in den tieferen Sedimentschichten schließen.

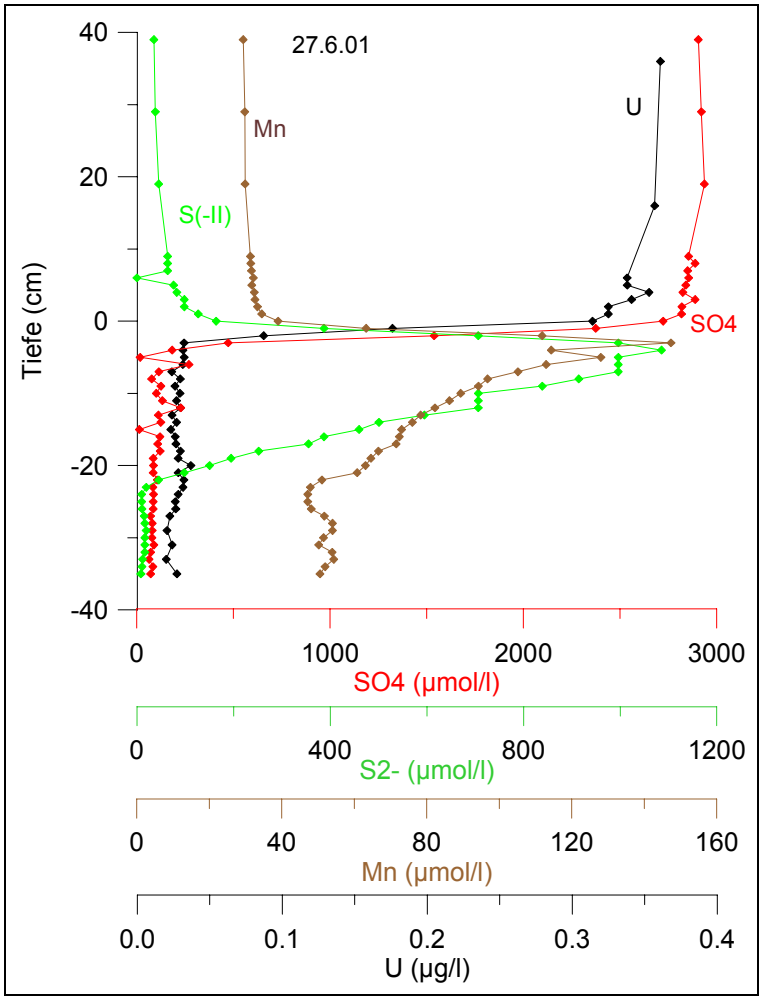

Abb. 4-13 Porenwasserkonzentrationen am 27.6.01 (Mitte Stagnation)

In Folge der fortgeschrittenen Sulfatreduktion bei anoxischem Bodenwasser, treten am 27.6.01 (Abb. 4-13) S(-II) Konzentrationen von bis zu 1100 µmol/l auf. Mangan erreicht Werte von maximal 155 µmol/l. Bei beiden Elementen ist inzwischen die Anreicherung im anoxischen Bodenwasser zu erkennen. Die gemessenen Peeper Konzentrationen stimmen dabei gut mit den Bodenwasserwerten des Seewasserprofils vom 15.6.01 überein.
Am 18.10.01 (Abb. 4-14) ist die Mn-Reduktion und –Freisetzung ins Bodenwasser schon soweit fortgeschritten, dass das meiste reduzierbare MnO_2 verbraucht ist und so der Mn^{2+} Peak nur noch Werte von 60 µmol/l erreicht. Bemerkenswert sind die niedrigeren Bodenwasserkonzentrationen von Sulfat und Uran, wie sie schon bei den Seewasserprofilen gezeigt wurden. Trotz gleichbleibender Eindringtiefe resultieren daraus geringere diffusive Stoffflüsse ins Sediment. Als Folge daraus hat die Sulfidkonzentration im Sediment im Vergleich zu Ende Juni wieder leicht abgenommen.

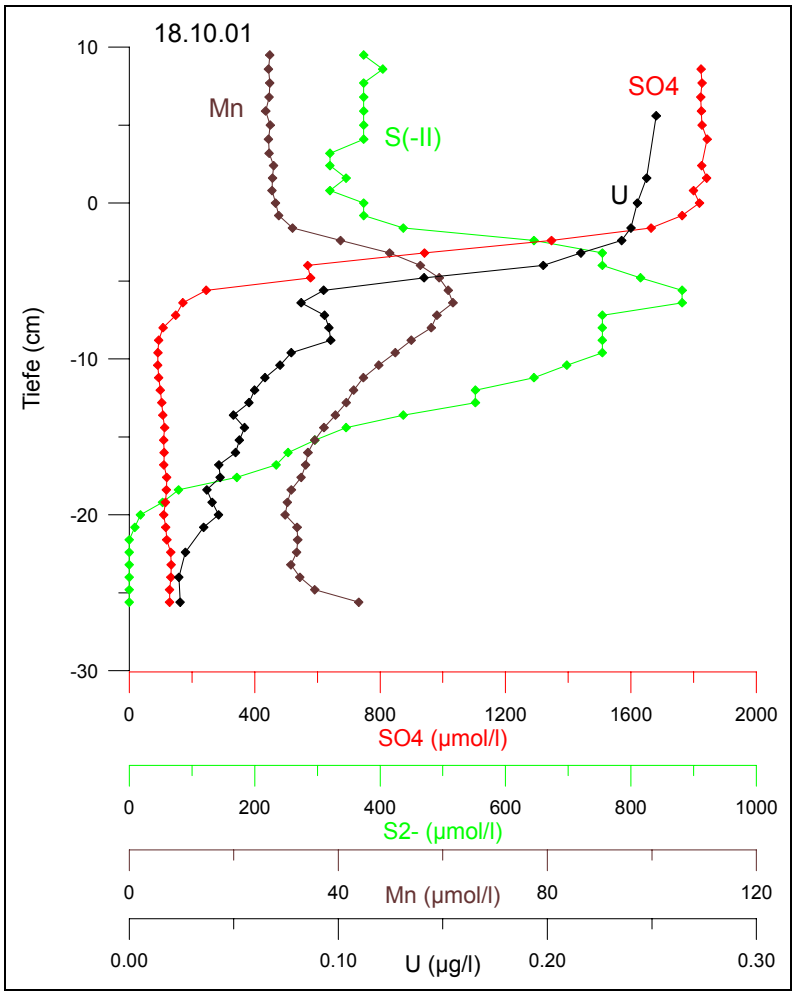

Abb. 4-14 Porenwasserkonzentrationen am 18.10.01 (Ende Stagnationsphase)

4.7.3 Zusammenfassung der Porenwasserprofile

Im Verlauf der Sommerstagnation, bei anoxischem Bodenwasser, resultiert die Sulfatreduktion in einer SO_4^{2-} Eindringtiefe von konstant 5-6 cm. Die Reduktionsrate und damit die Freisetzungsrate von Sulfid hängt daher in erster Linie nur von der SO_4^{2-} Konzentration im Bodenwasser ab. Unter diesen Bedingungen findet eine diffusive Fixierung von Uran in den oberen cm des Sediments statt, die an der gleichen Stelle wie die Sulfatreduktion auftritt. Gleichzeitig kommt es zu einer Reduktion der im Winter akkumulierten Mn-oxide und damit verbundenen Freisetzung von gelöstem Mn ins Hypolimnion. Gegen Ende der Stagnation wurden die Mn-oxide weitestgehend abgebaut, was in wesentlich niedrigeren Porenwasserkonzentrationen gegenüber der Mitte der Stagnationsphase resultiert. Aufgrund der hohen Sulfidgehalte konnte während der gesamten Stagnation kein Fe im Porenwasser gemessen werden.

Unter den oxischen Verhältnissen der Winterzirkulation, dringt Sauerstoff in die oberen Sedimentschichten. Die SO_4^{2-} Reduktion im Sediment findet auch hier statt, die

Eindringtiefe des Sulfats liegt jedoch 4-5 cm tiefer als bei der Stagnationsphase. Es kann eine signifikante Freisetzung von Fe, Mn und U ins Porenwasser beobachtet werden, wobei alle drei Konzentrationspeaks bei 5-6 cm Tiefe liegen. Die Konzentration von Uran im Porenwasser liegt bei 1,85 µg/l, etwa 5 mal so hoch wie der Freiwasserwert. Entlang der Konzentrationsgradienten diffundieren U, Fe und Mn in Richtung oxisches Freiwasser und in tiefere Sedimentschichten, wo es zu einer erneuten Fixierung dieser Elemente im Sediment kommt. Wahrscheinlich ist bei diesem Profil mit einem Grundwasserzustrom zu rechnen, in welcher Größenordnung er liegt und welche genauen Auswirkungen er hat kann an dieser Stelle noch nicht beantwortet werden (s. Kapitel Modellierung).

4.8 Sedimentprofile

4.8.1 Porosität

An einem Sedimentkern wurde in 3 cm Schritten die Porosität bzw. der Wassergehalt gemessen (s. Kap. 6.1.2.2). Abb. 4-15 zeigt den Verlauf der Porosität mit zunehmender Kerntiefe. In den oberen 3 cm liegt die Porosität bei über 0,97, wobei davon ausgegangen werden kann, dass in den oberen 1,5 cm die Porosität bei über 0,99 liegt. Mit zunehmender Kerntiefe nehmen die Werte erwartungsgemäß ab, da sich das Sediment aufgrund von Kompaktion in den tieferen Schichten immer mehr verdichtet (Soetaert et al., 1996). In 15 und 18 cm Tiefe nimmt die Porosität sprunghaft ab. Dies lässt auf eine andere bzw. wesentlich dichtere Sedimentzusammensetzung schließen. Es ist wahrscheinlich, dass in Folge der letzten großen Sanierungsbaggerung 1977 die unteren Sedimentschichten aus einer Mischung von aufgewühltem alten Sediment und relativ schwerem Sand besteht und erst darüber die eigentliche natürliche Sedimentation begann. Aus diesem Grund werden bei der Interpretation der Sedimentdaten nur die oberen 15 cm berücksichtigt. In Abb. 4-15 wurde an die oberen vier Messpunkte folgende Exponentialfunktion angepasst (Rabouille & Gaillard, 1991):

$$\phi(x) = 0.3 * e^{(-0.035*x)} + 0.7 \qquad \textbf{(6)}$$

Hierbei ist $\phi(x)$ die tiefenabhängige Porosität. Diese Funktion kommt in dem später diskutierten Diffusionsreaktionsmodell zum Tragen.

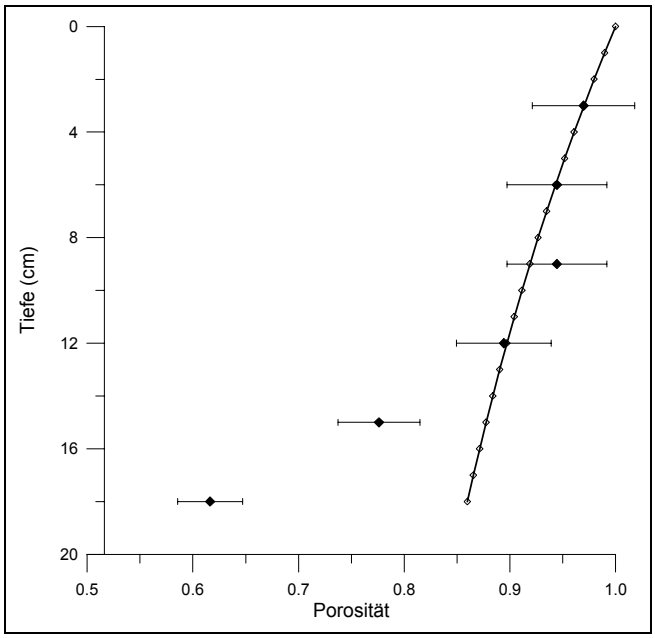

Abb. 4-15 Porositätsprofil des Sediments

4.8.2 Organischer Kohlenstoff und Carbonatgehalt

Die Calciumcarbonatgehalte nehmen von annähernd 80 % im oberen Sedimentbereich auf ca. 20 % in 18 cm Tiefe ab. Die niedrigen Werte der beiden unteren Proben deuten ebenso wie die Porosität (s.o.) auf einen hohen nicht autochtonen Sedimentanteil im tieferen Sediment hin (
Abb. 4-16). Durch einen erhöhten Anteil an Sand wird das carbonatreiche Sediment quasi verdünnt. Die hohen Carbonatkonzentrationen im oberen Bereich spiegeln die Hartwassercharakteristik des Sees wieder, die durch permanente Akkumulation von biogenem (Zoo – und Phytoplankton) und anorganischem (Calcit) Carbonat gekennzeichnet ist (Sandler, 2000, Schmid, 2002).

Die Konzentration des organischen Kohlenstoffs von bis zu 7 % in den oberen Sedimentschichten ist typisch für eutrophe Hartwasserseen (
Abb. 4-16). Die Bioproduktivität sorgt für C_{org} Akkumulationsraten von bis zu 900 µmol/(cm^2*a), bei einer gesamt Massenakkumulationsrate von ca. 0,09 g/(cm^2*a) (s. Kap. 4.11.1). Im Ganzen zeigen die C_{org} Gehalte einen ähnlichen Tiefenverlauf, auch hier kann im tieferen Sediment auf eine Verdünnung durch Sand geschlossen werden. Zusätzlich ist die Abnahme aber noch durch die fortgeschrittene Mineralisation bzw. Abbau des organischen Materials im tieferen Sediment geprägt.

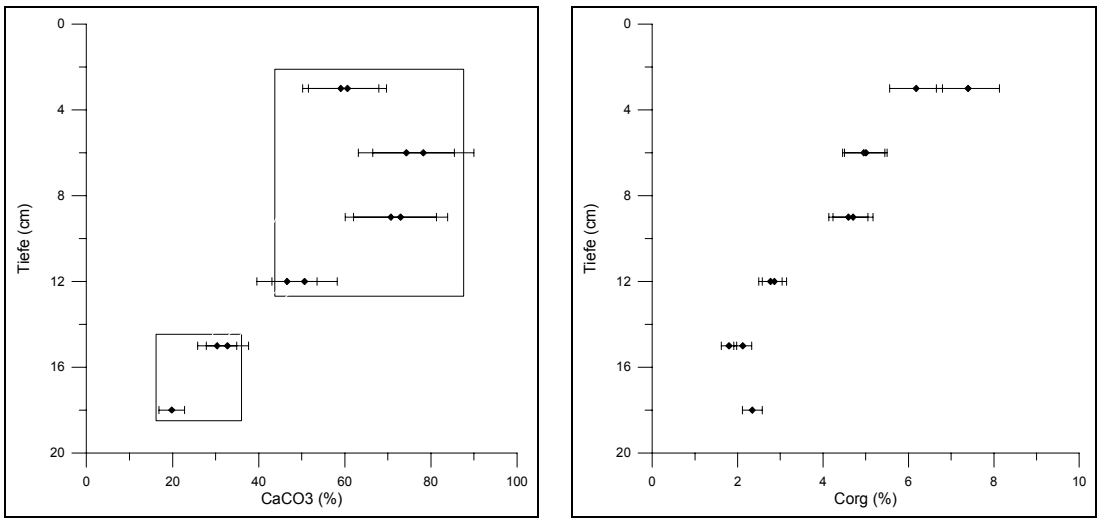

Abb. 4-16 Calciumcarbonatgehalt und C_{org}-Gehalt der Sedimente

4.8.3 Uran, Eisen, Mangan, Molybdän und Antimon

Die Aufbereitung der Sedimentproben erfolgte nach zwei Standardmethoden, dem Vollaufschluss und dem Königswasseraufschluss. Im Vergleich zum Königswasseraufschluss werden beim Vollaufschluss auch sämtliche nicht autochtone (detritische) Minerale gelöst. Dies sind hier vor allem Silikate (Sand) und extrem schwer lösliche Oxide.

4.8.3.1 Vollaufschluss

Abb. 4-17 zeigt den Verlauf der Uran- und ^{232}Th-Konzentrationen beim Vollaufschluss. Uran steigt von ca. 1,7 µg/g bis auf über 4 µg/g in 10 cm Kerntiefe an und fällt dann wieder auf ca. 3 µg/g ab. Der ^{232}Th-Gehalt fällt von 23 µg/g im oberen Kernbereich auf unter 10 µg/g in 6 cm Tiefe ab und steigt dann bis auf annähernd 40 µg/g in 14 cm Tiefe an. ^{232}Th ist ein Indikator für den nicht authigenen Anteil im Sediment, da es nur über detritisches Material ins Sediment gelangt und nicht an den Stoffumsätzen im Seewasser teilnimmt. Da davon ausgegangen wird, dass in detritischem Material ^{232}Th und Uran in einem bestimmten Verhältnis stehen, kann daraus der nicht authigene Urananteil im Sediment abgeschätzt werden (Gascoyne, 1992).

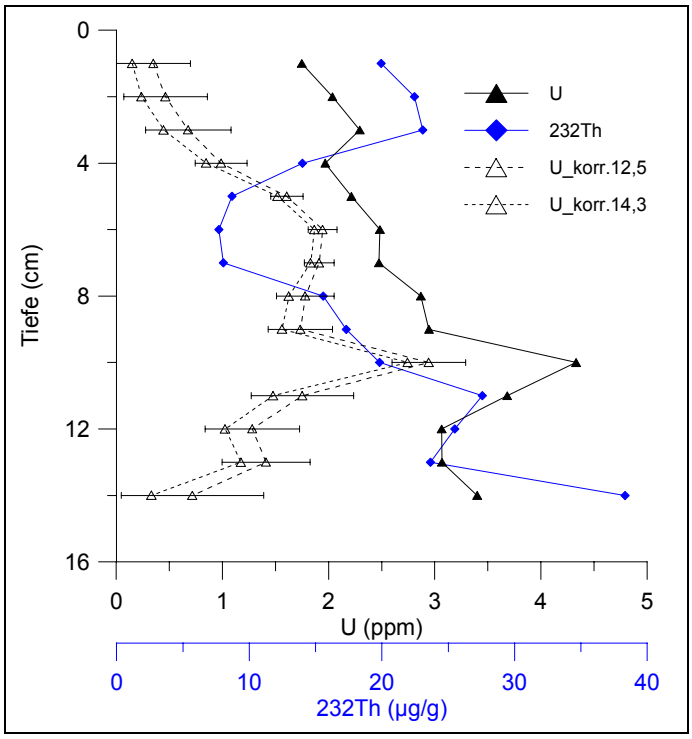

Abb. 4-17 Uran- und ^{232}Thorium-Konzentrationen im vollaufgeschlossenen Sediment

Je nach Art der mineralischen Zusammensetzung und der Entstehungsgeschichte findet man in verschiedenen mineralogischen Systemen unterschiedliche ^{232}Th/U-Konzentrationsverhältnisse. Sie reichen dabei von sehr kleinen Werten (annähernd Null) bei sehr reinen Carbonaten, die nur U enthalten, bis zu 30 bei verschiedenen Sandtypen, Tonmineralen und Gneis. Würde man das Th/U-Verhältnis von 3,85±0,75, wie es für die Detrituskorrektur bei marinen Sedimenten eingesetzt wird (Anderson et al., 1989), verwenden, würden sich mit den Konzentrationen aus
Abb. 4-17 durchweg negative Urankonzentrationen ergeben. Da die Detritusfraktion des Willersinnsediments vor allem aus Sand besteht, ist daher mit einem wesentlich höheren Faktor zu rechnen. Die gestrichelten Profile in
Abb. 4-17 wurden mit einem Korrekturfaktor von 12,5 und 14,3 korrigiert und zeigen wesentlich realistischere Urankonzentrationen, die gut mit den Ergebnissen der Königswasseraufschlüsse übereinstimmen (vergl. Abb. 4-21). Da die Detrituskorrektur mit einem großen Fehler behaftet ist, wurden im Folgenden die Sedimente mit einem Königswasseraufschluss aufbereitet. Diese Aufschlussart ist auch insofern sinnvoll, als dass dadurch vor allem autochtone Minerale gelöst werden, schwerstlösliche Oxide und Silikate die nicht an den geochemischen Prozessen des Sees teilnehmen jedoch ungelöst bleiben.

4.8.3.2 Königswasseraufschlüsse

Insgesamt wurden an 5 verschiedenen Sedimentkernen Königswasseraufschlüsse vorgenommen. Davon wurden drei während der Stagnation im Sommer und zwei während der Zirkulationsphase im Winter genommen. Alle Kerne stammen aus der Mitte des großen Seebeckens aus einer Tiefe von ca. 17 m. Einer der Sommerkerne wurde in ½ cm Schritten beprobt und daran Eisen- und Schwefelkonzentrationen gemessen. Die anderen Kerne wurden in cm Schritten beprobt und daran Fe, Mn, U, Sb und Mo gemessen.

Abb. 4-18 zeigt die Mn-Konzentrationen von je zwei Sommer- und Winter-Sedimentkernen. Im Mittel liegen die Konzentrationen aller vier Kerne zwischen 15 und 40 µmol/g. Dabei ist vor allem ein Merkmal bemerkenswert:
Bei den Winterkernen fallen die erhöhten Konzentrationen mit bis zu 70 µmol/g in den oberen 1-2 cm auf. Sie belegen das oxidative Ausfällen des Mangans aus dem Seewasser während der Zirkulationsphase, welches sich im Laufe der Stagnationsphase im anoxischen Hypolimnion angereichert hatte (vergl. Abb. 4-4). Im Sommer kommt es zu einer Rücklösung der im Winter gefällten Mn-oxide aus dem oberen Bereich des Sediments, weshalb dort bei den Sommerkernen keine erhöhten Konzentrationen mehr gemessen werden.
Dass trotz der weitestgehend anoxischen Verhältnisse im Sediment trotzdem partikuläres Mn enthalten ist, deutet darauf hin, dass es sich dabei um Mn(II)-Carbonate handelt (vergl. Kap. 4.13.2).

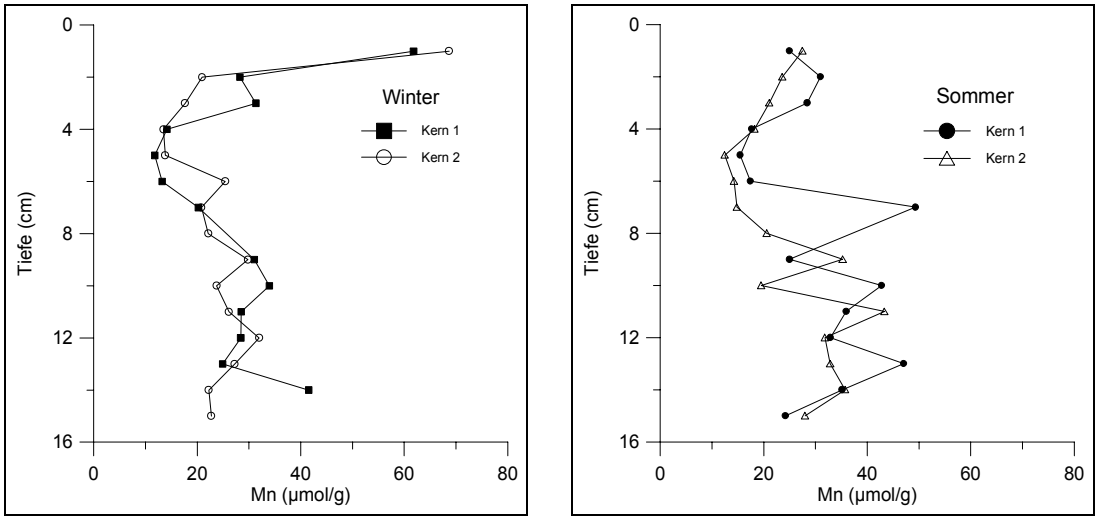

Abb. 4-18 Mn-Konzentrationen im Sediment, Königswasseraufschluss

In Abb. 4-19 sind die Fe-Konzentrationen der zwei Sommer- und Winterkerne dargestellt. Die Werte liegen durchschnittlich eine Größenordnung höher als bei Mn. Dies macht den Unterschied bei der Festlegung von Fe und Mn im Sediment deutlich: Mn akkumuliert hauptsächlich nur während der Zirkulation als Mn-oxid/hydroxid und wird zur Stagnation zum größten Teil wieder remobilisiert und ins Seewasser freigesetzt. Fe akkumuliert dagegen ganzjährig, im oxischen Milieu als FeOOH und im anoxischen Milieu als amorphe Fe-sulfide. Nur zu Beginn der Stagnation, wenn das Seewasser schon anoxisch ist und die Sulfidkonzentrationen jedoch noch zu gering für die Sulfidfällung sind, findet möglicherweise kurzfristig eine reduktive Fe-Freisetzung der im Winter akkumulierten Fe-oxid/hydroxide statt. Schmid (2002) fand, außer von Dezember 2000 bis Januar 2001, während eines Jahreszyklus durchweg höhere Fe- als Mn-Akkumulationsraten. Die Konzentrationsverteilung im Seewasser zeigen dagegen ein umgekehrtes Verhältnis; die Werte von Mn liegen um einen Faktor fünf höher als die des Fe (vergl. Kap. 4.3). Die niedrigen Fe-Konzentrationen im Seewasser bedingen auch das Ausbleiben einer, im Vergleich zum Mn, signifikanten winterlichen Akkumulationsanreicherung der oberen Sedimentschichten.

Bemerkenswert ist die dreimalige Schwankung der Konzentrationen mit der Kerntiefe um bis zu 50 % bei den beiden Sommerkernen. Obwohl die Kerne von unterschiedlichen Lokationen stammen, stimmen beide Profile im Gegensatz zu Mn (

Abb. 4-18) sehr gut überein. Bei beiden Kernen müssen also gleiche Fe-Akkumulationsbedingungen geherrscht haben. Eine jährliche Variation der Redoxbedingungen kann jedoch nicht die Ursache des zyklischen Profilverlaufs sein, da die oberen 15 cm des Sediments bereits ca. 25 Jahreszyklen beinhalten. Die Konzentrationsprofile der beiden Winterkerne zeigen dagegen keine zyklischen Schwankungen. Zum aktuellen Stand der Arbeit konnte dafür keine weitergehende Erklärung gefunden werden.

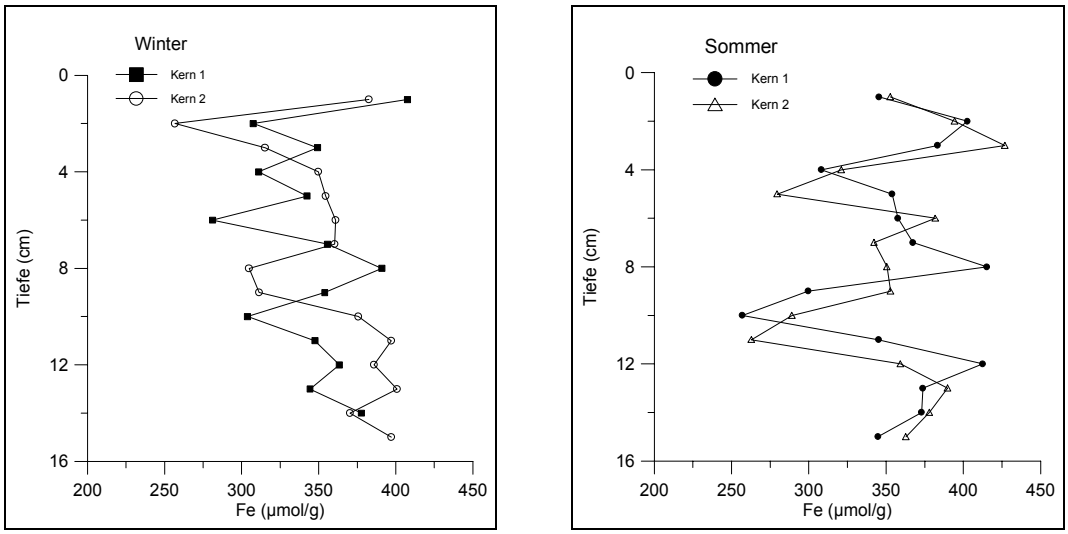

Abb. 4-19 Fe-Konzentrationen im Sediment, Königswasseraufschluss

Bei der Frage nach den Bindungsformen des autochtonen Fe im Sediment kommen bei anoxischen Sedimenten, wie dem hier besprochenem, im Wesentlichen nur Sulfide und Carbonate in Betracht. Da im Sediment ein stark sulfidisches Milieu dominiert, ist von einer Festlegung als amorphes oder kristallines Eisensulfid auszugehen. Tatsächlich zeigen die Fe- und S-Konzentrationen des Sommerkerns der in ½ cm Schritten beprobt wurde eine sehr gute Korrelation. Im Rahmen der Fehler stimmen die mol-Verhältnisse in weiten Bereichen des Sediments überein. In den oberen 5 cm findet man jedoch bis zu 50 % mehr Schwefel. Eine Erklärung dafür wäre einerseits der höhere Schwefelgehalt in frischem organischem Material, der sich im Verlauf der Diagenese von C_{org} stark abbaut und andererseits das Vorhandensein weiterer Schwefelspezies (z.B. S^0) die bei der Diagenese der oberen Sedimentschichten entstehen können.

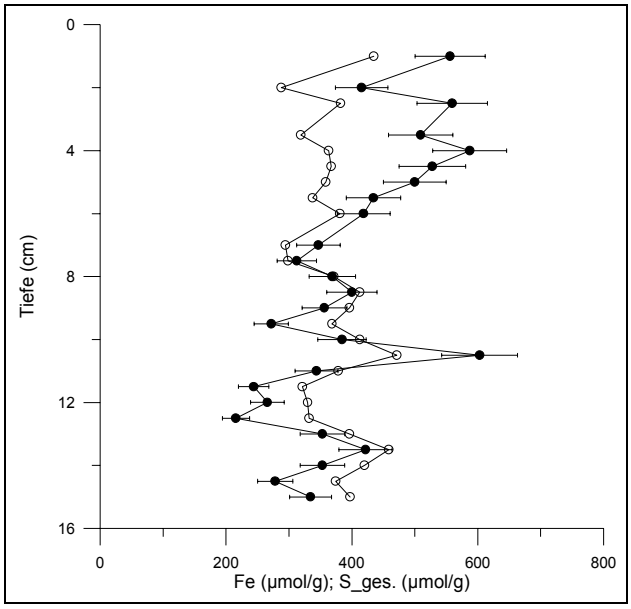

Abb. 4-20 Fe- verglichen mit S-Konzentrationen im Sediment

Die Konzentrationsprofile von Uran im Sediment (Abb. 4-21) zeigen deutlich andere Verläufe wie Fe und Mn. Bei allen vier Kernen nimmt die Konzentration von ca. 0,75 µg/g an der Kernoberfläche auf bis zu 2,5 µg/g in 8-10 cm Tiefe zu und nimmt dann wieder auf ca. 1 µg/g in 14-15 cm Tiefe ab. Insgesamt liegen die Werte 1-1,5 µg/g niedriger als beim Vollaufschluss (
Abb. 4-17). Auch die ^{232}Th-Konzentrationen (Abb. 4-21) liegen bei den Königswasseraufschlüssen signifikant niedriger als beim Vollaufschluss; alle vier Kerne zeigen dabei, ebenso wie bei Uran, ein ähnliches Tiefenprofil. Dies zeigt ganz klar den Einfluss des detritischen Materials bei der Uranmessung von Sedimenten nach Vollaufschlüssen. Abb. 4-22 zeigt für zwei Königswasserkerne den Vergleich zwischen unkorrigierten und auf ^{232}Th korrigierte U-Konzentrationen, wobei für die Detrituskorrektur ein Th/U-Faktor von 14,3 (s.o.) angesetzt wurde. Im Vergleich zum

Vollaufschluss zeigen die U-Konzentrationen der Königswasseraufschlüsse nur noch geringe Einflüsse durch Detritus. Nur im unteren Kernbereich, wo der Sandanteil stark zunimmt, liegen die korrigierten Werte ca. 35 % niedriger als die unkorrigierten.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die hier gemessenen U-Konzentrationen auf autochtones Uran zurückzuführen sind. Insgesamt ist eine signifikante Anreicherung von Uran im Sediment, insbesondere in 8-10 cm Kerntiefe zu beobachten, wobei bei allen Sedimentkernen der gleiche Mechanismus für die Anreicherung Rechnung trägt.

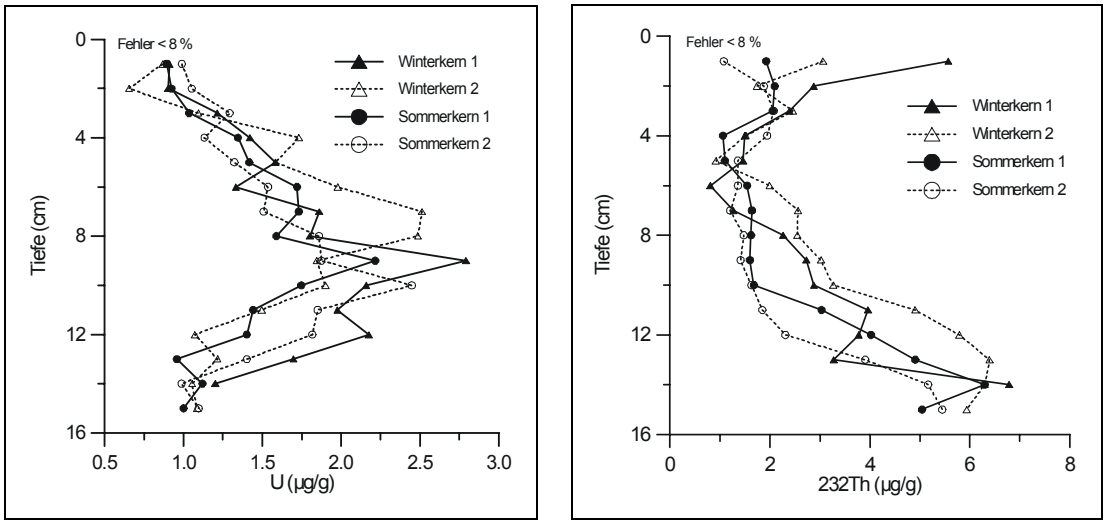

Abb. 4-21 Uran- und Thoriumkonzentrationen im Sediment, Königswasseraufschluss

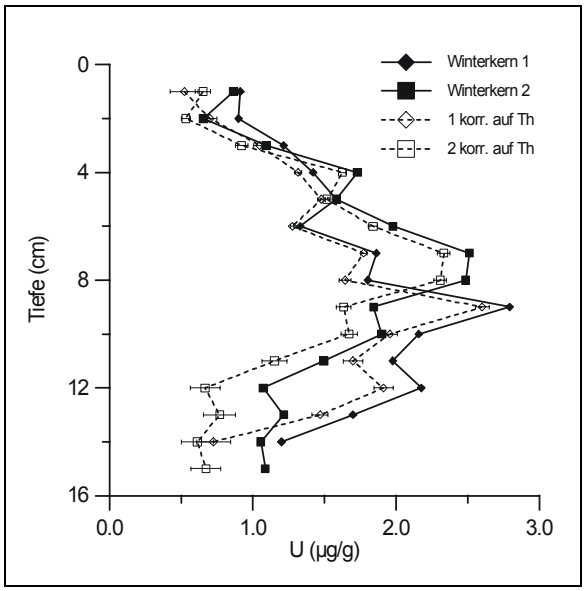

Abb. 4-22 Auf Detritus korrigierte U-Konzentrationen im Sediment, Königswasseraufschluss

Der Vergleich zwischen U, Sb und Mo zeigt, dass alle drei Elemente die gleiche Charakteristik zeigen. Auch Mo und Sb nehmen bei allen vier Kernen mit der Tiefe zu und besitzen ein Konzentrationsmaximum an der gleichen Stelle wie Uran.

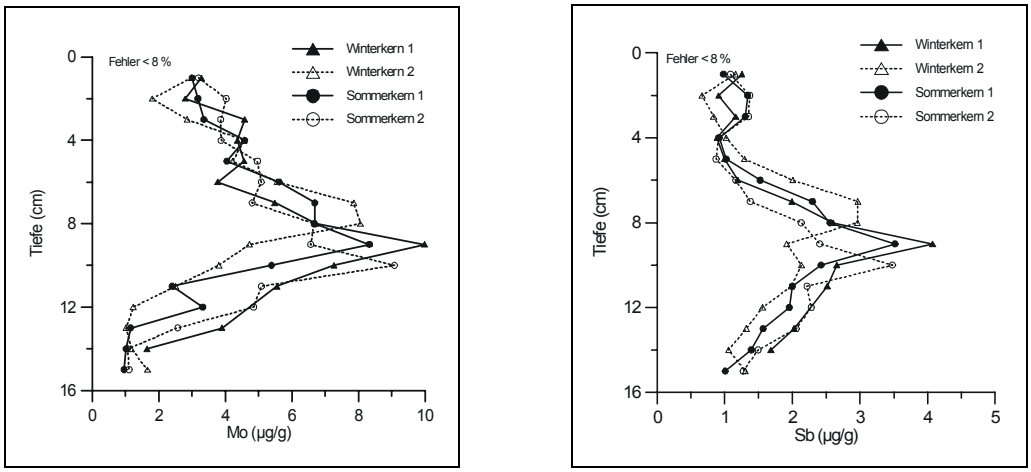

Abb. 4-23 Mo- und Sb-Konzentrationen im Sediment, Königswasseraufschlüsse

4.9 Simulation der Sensitivität von Porenwasserprofilen gegenüber einer Variation der Hauptparameter

Da man aus den Porenwasserprofilen die Bedeutung der einzelnen Prozesse für den Gesamtstoffhaushalt des Sediments nur schwer direkt ableiten kann, wurden mit Hilfe des Diffusions-Reaktionsmodells die Relevanz der einzelnen Prozesse gesondert untersucht. Hierzu wurden mittels Sensitivitätstests die Auswirkung einer Variation der Hauptparameter (s.o.) und der Randbedingungen (Bodenwasserkonzentrationen, Sedimentation, Stoffflüsse) auf die Porenwasser- und Sedimentprofile untersucht.
Durch entsprechende Wahl der Parameter wurde dabei sukzessive von der einfachsten Situation, dem Abbau von C_{org} durch nur ein Oxidationsmittel (z.B. O_2 oder SO_4^{2-}), bis zu komplizierten Situationen, wie dem gleichzeitigen Abbau von C_{org} durch mehrere Oxidationsmittel plus entsprechender Rückreaktionen, vorgegangen. Durch das Nullsetzen von Reaktionskonstanten und bestimmter Rand- und Startbedingungen werden die verschiedenen Reaktionen dazu ein- oder ausgeschaltet.

Zuerst wurde die O_2-Eindringtiefe ins Sediment beim alleinigen Abbau von C_{org} durch O_2 untersucht. Alle anderen Reaktionen einschließlich der Sedimentation sind ausgeschaltet. Die Simulation wurde nur bis zum Erreichen eines statischen Konzentrationsverlaufs durchgeführt, d.h. sie wurde definitionsgemäß abgebrochen, nachdem sich das O_2-Budget im Porenwasser weniger als 3,2 % pro Tag veränderte. Dieser Wert erwies sich als praktikabel, das sich die Eindringtiefe bei weitergehender Rechnung praktisch nicht mehr veränderte. Der statische Zustand wurde schon nach wenigen simulierten Tagen erreicht. Abb. 4-24 zeigt die Eindringtiefe in Abhängigkeit der Reaktionskonstante von C_{org}, für C_{org}-Konzentrationen von 1000-6000 µmol/g im Sediment. Die O_2-Konzentration im Bodenwasser wurde auf 200 µmol/l gesetzt.

Als erstes fällt auf, dass die Eindringtiefe, relativ unabhängig von der C_{org}-Konzentration im Sediment ist. Viel wichtiger ist die Reaktionskonstante bzw. Reaktivität des organischen Materials. Hierbei zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit: Zwischen k_1=1 1/d und k_1=0,001 1/d vergrößert sich die Eindringtiefe von wenigen Millimetern auf ca. 2 cm. Nimmt die Reaktivität weitere 3 Größenordnungen ab, erreicht O_2 bereits eine Eindringtiefe von über 10 cm. Im Vergleich dazu nimmt sie bei $k_1=10^{-6}$ 1/d von dem höchsten zum niedrigsten C_{org}-Gehalt nur um ca. 1 cm zu. Dies macht deutlich, dass die Unsicherheit bei der C_{org}-Startkonzentration vernachlässigt werden kann.

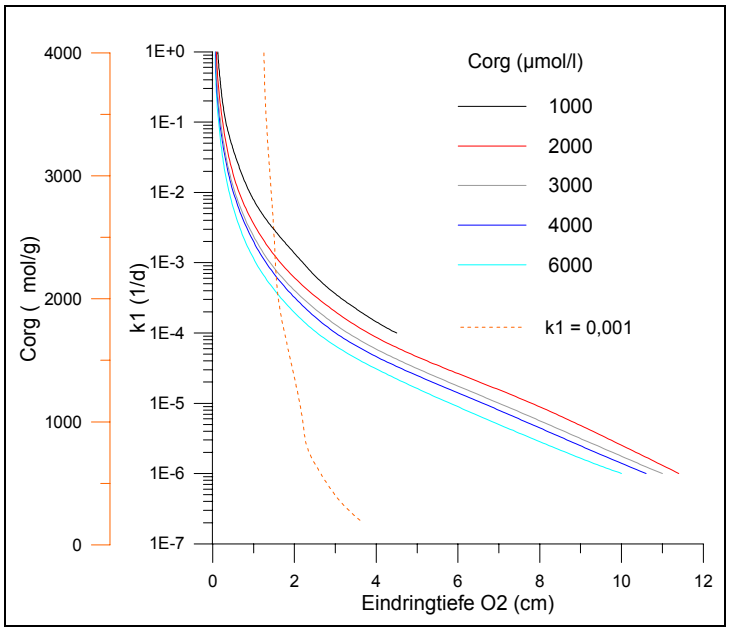

Abb. 4-24 Eindringtiefe von O_2 beim alleinigen Abbau von C_{org} durch O_2

Die Messungen des Organikgehalts im Willersinnsediment ergaben eine durchschnittliche Konzentration in den oberen 10 cm von 4000-5000 µmol/g (5-6 % C_{org}) (vergl. Abb. 4-16). Nach dem MultiG-Ansatz (Boudreau, 1996) kann dabei die Hälfte als reaktiv, die andere Hälfte als weniger reaktiv angesehen werden. Bei den folgenden Simulationen wurde eine C_{org}-Konzentration von 2500 µmol/g im Sediment angesetzt.

Abb. 4-25a zeigt Porenwasserprofile von Sauerstoff für verschiedene C_{org}-Abbaukonstanten jeweils mit und ohne gleichzeitiger Sulfatreduktion. Die Simulationen wurden mit einer Laufzeit von 30 Tagen durchgeführt und liegt damit wesentlich höher als bei der steady state Abbruchbedingung. Bei dieser Abbildung wird deutlich, dass die O_2-Eindringtiefe wesentlich vom Vorhandensein einer SO_4^{2-}-Reduktion abhängt: mit gleichzeitig ablaufender SO_4^{2-}-Reduktion gelangt der Sauerstoff ca. nur noch halb so weit ins Sediment. Die Erklärung dafür liefert Abb. 4-25b: Das durch die Sulfatreduktion gebildete S^{2-} diffundiert nach oben dem Sauerstoff entgegen und führt mit diesem eine Rückreaktion zu SO_4^{2-} aus. Dadurch wird das O_2-Profil nach oben gedrängt.

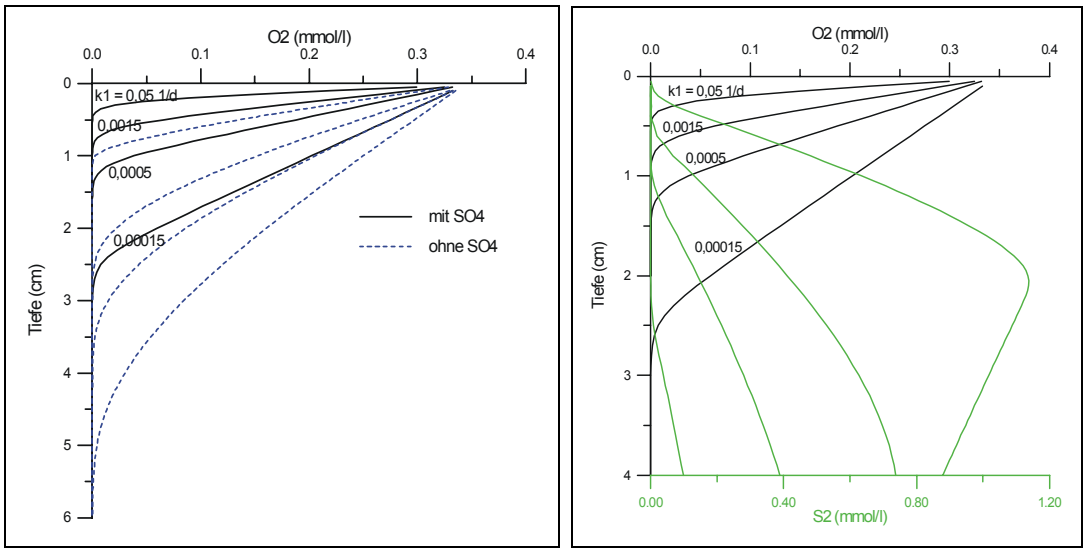

Abb. 4-25 O_2-Porenwasserprofile für verschiedene k_1 nach 30 Tagen, mit und ohne SO_4^{2-}-Reduktion

In Abb. 4-26 sind die dazugehörigen SO_4^{2-}-Profile dargestellt. Sie zeigen zum einen, dass die Eindringtiefe von Sulfat ca. doppelt so hoch ist, wie bei den O_2-Profilen ohne SO_4^{2-}-Reduktion. Dies ist sowohl auf die gegenüber O_2 fast eine Größenordnung höhere Konzentration, als auch auf das doppelt so große stöchiometrische Reaktionsverhältnis von SO_4^{2-} zurückzuführen. Zum anderen wird deutlich, dass aus dem gleichen Grund Sulfat beinahe unbeeinflusst von einer gleichzeitig auftretenden O_2-Reduktion bleibt.

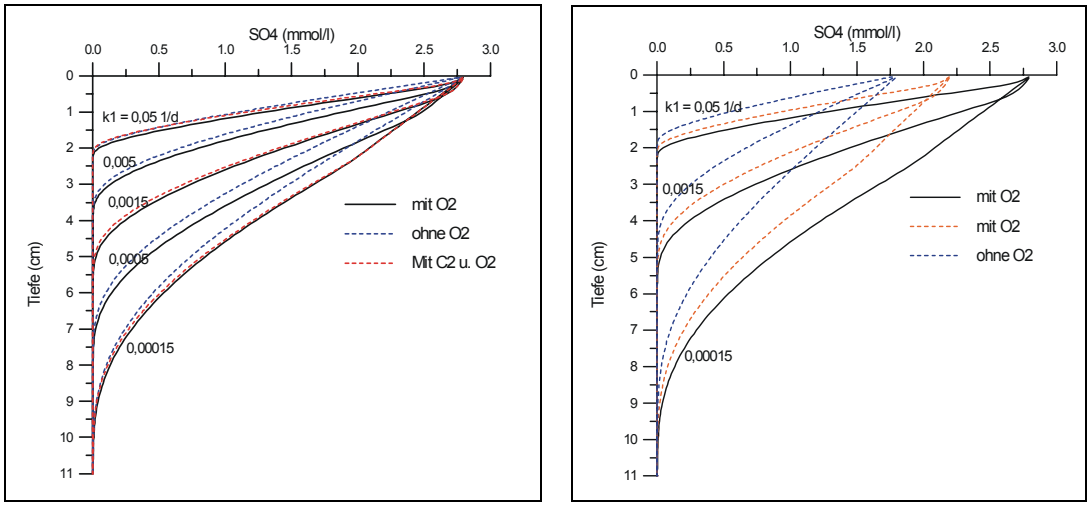

Abb. 4-26 SO_4^{2-} -Porenwasserprofile für verschiedene k_1 nach 30 Tagen, mit und ohne O_2-Reduktion

Des weiteren sind in Abb. 4-26 Sulfatprofile dargestellt, bei denen zusätzlich zur gleichzeitigen O_2-Reduktion eine zweite weniger reaktive C_{org} Komponente berücksichtigt wurde. Die Reaktionskonstanten k_2 wurden dabei auf $1/10*k_1$ gesetzt. Diese zweite C_{org}

Komponente hat aber, genauso wie O_2, praktisch keinen Einfluss auf den Profilverlauf von Sulfat (vergl. auch Abb. 4-24).

In weiteren Tests wurde die Sensitivität der Eindringtiefe von SO_4^{2-} und des C_{org} Budgets im Sediment gegenüber verschiedenen Porositäten (Φ) getestet. Die Erkenntnis darüber ist wichtig, da bei der Simulation von Sedimentation oder Grundwasserdurchfluss mit einer konstanten tiefenunabhängigen Porosität gerechnet wird (s.o.).
Die Simulation ergibt, dass die Eindringtiefe von SO_4^{2-} entscheidend von der Porosität des Sediments abhängt (Abb. 4-27). Besonders bei einer hohen Porosität nimmt die Eindringtiefe stark zu. Die Differenz kann dabei zwischen $\Phi = 0{,}85$ und $\Phi = 0{,}99$ bei mehreren Faktoren liegen. Die Erklärung kann wie folgt skizziert werden: Die Eindringtiefe hängt von der Reaktionsrate der SO_4^{2-} Reduktion ab. Diese ist wiederum eine Funktion der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe (hier SO_4^{2-} u. C_{org}). Da die Porosität die relative Konzentrationsverteilung zwischen gelöster (SO_4^{2-}) und fester Phase (C_{org}) (s.o.) bestimmt, geht sie indirekt in die Reaktionsrate mit ein. Beispielsweise liegt die relative Konzentrationsänderung von $\Phi = 0{,}99$ gegenüber $\Phi = 0{,}85$ bei einem Faktor von 0,057.

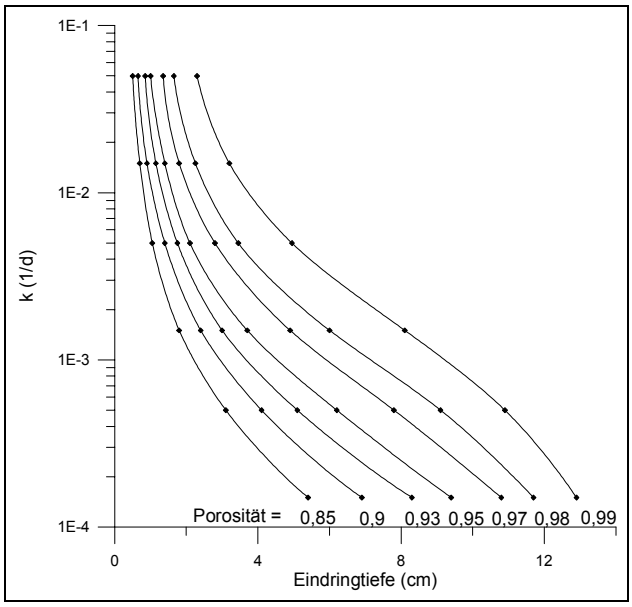

Abb. 4-27 Eindringtiefe von SO_4^{2-} in Abhängigkeit der Porosität

Der Vergleich mit dem nach 30 Tagen abgebauten C_{org} pro cm^2 und 15 cm Sediment bestätigt diese Argumentation. Der absolute Inventarverlust nimmt mit abnehmender Porosität stark zu, da aufgrund der höheren relativen Konzentration von C_{org} die Reaktionsraten wesentlich größer sind als bei hohen Porositäten (Abb. 4-28). Dagegen ist der relative Inventarverlust bei der höchsten Porosität am größten.
Bei der Wahl einer durchschnittlichen Porosität für die ganze Sedimentsäule, muss also vor allem im Bereich hoher Porositäten mit einem relativ großen Fehler der Simulation gerechnet werden.

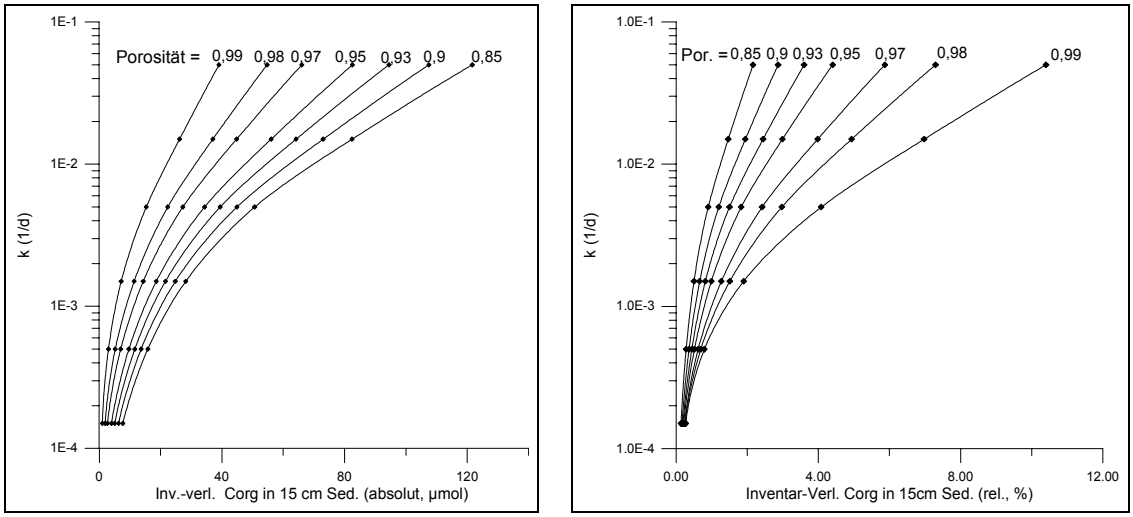

Abb. 4-28 Inventarverlust von C_{org} in 15 cm Sediment nach einer Reaktionszeit von 30 Tagen

4.10 Vergleich der simulierten mit den gemessenen Porenwasserprofilen

Aus den gemessenen Porenwasser- und Sedimentprofilen lassen sich einerseits Stoffflüsse gut berechnen und Stoffbilanzen erstellen, andererseits können damit nur bedingt Aussagen über die Prozesse getroffen werden, die zu den gemessenen Profilen führen. Mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Transport-Reaktions-Modells wird versucht verschiedene Prozesse abzubilden und zusammen mit den daraus ermittelten Parameter zu interpretieren.
Hierfür wurde die Modellvariante mit dem tiefenabhängigen Porositätsprofil (Glg. 6) und der Möglichkeit einer Advektion der wässrigen Phase (Grundwasserstrom) gewählt, die sich aus den Sensitivitätstests als die geeignetste ergab (vergl. Kap. 4.9). Da jeweils nur eine Zirkulations- und eine Stagnationsphase (max. 7 Monate) modelliert wurde, konnte dafür auf die Advektion der Festphase (Sedimentation und –Akkumulation) verzichtet werden. Bei der Modellierung relativ kurzer Zeiträume hat sie nur geringe Auswirkungen auf die Ergebnisse. Die Auswahl der Reaktionskonstanten erfolgte wie in Kap. 4.9 und ist im Anhang aufgelistet.

Zunächst wurde anhand der Porenwasserprofile vom Sommer die Abbaukonstante von C_{org} (k_1) bestimmt. Sie wurde dazu so lange variiert, bis das simulierte SO_4^{2-}-Reduktionsprofil gut mit den gemessenen Daten übereinstimmte. Abb. 4-29 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen Porenwasserprofilen von SO_4^{2-} und S(-II) am 27.6.01 und entsprechenden Modellergebnissen. Bei einem k_1 von 0,001 1/d und einer SO_4^{2-} Bodenwasserkonzentration von 2,8 mmol/l ergibt sich ein identischer Verlauf zwischen dem gemessenen und simulierten SO_4^{2-} Profil. Der k_1-Wert liegt jedoch ca. 1/3 niedriger als der von Westrich u.

Berner (1984) ermittelte Wert für 40-50 Tage altes Plankton aus marinen Sedimenten. Bei ganz frischem organischen Material fanden Westrich u. Berner (1984) Abbaukonstanten die noch eine Größenordnung größer sind. Eine mögliche Erklärung könnte in der Tiefenauflösung der Peeper liegen, die möglicherweise zu gering ist um noch steilere Konzentrationsgradienten aufzulösen. Dadurch würden die tatsächlichen Gradienten und die, durch Anpassung des Modells an die gemessenen Profile ermittelten Abbaukonstanten unterschätzt. Die simulierten S(-II) Profile stimmen aber gut mit den gemessenen überein. Ausgehend von einer S(-II) Startkonzentration im Sediment und einer Bodenwasserkonzentration von Null (entspricht dem Beginn der Stagnation Ende März) baut sich sukzessive der S(-II) Peak auf (30 d) und erreicht nach drei simulierten Monaten (90 d) den gleichen Profilverlauf wie die gemessenen Werte am 27.6.01. Bei einer größeren Abbaukonstante k_1 und damit verbundenem steileren SO_4^{2-} Gradienten wäre jedoch ein größerer S(-II) Peak die Folge. Andererseits konnte in dem Modell aus technischen Gründen nicht die S(-II) Oxidation durch im Winter akkumulierte Mn-oxid/hydroxide im Oberflächensediment berücksichtigt werden. Diese, bis zur Mitte der Stagnation vorhandene S(-II) Senke im Oberflächensediment, könnte eine höhere S(-II) Produktion gerade kompensieren, was doch für ein größeres k_1 spricht.
Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass die gemessenen Porenwassergradienten die tatsächlichen Gradienten etwas unterschätzen. Beispielsweise ergibt sich bei einer Vergrößerung von k_1 um eine Größenordnung nach Abb. 4-26 eine um ca. 50 % reduzierte Eindringtiefe von SO_4^{2-}. Da der Stoffffluss nach dem 1. Fick`schen Gesetz (Glg. 1) umgekehrt proportional zum Konzentrationsgradienten ist würde der SO_4^{2-} Fluss dadurch ca. verdoppelt.

Ein weiterer Modelllauf zeigt den simulierten S(-II) Peak am Ende der Stagnation (Abb. 4-30). Da zu diesem Zeitpunkt (18.10.01) die SO_4^{2-} Konzentration im Bodenwasser aufgrund der SO_4^{2-} Reduktion auf unter 2000 µmol/l zurück ging, wurde für die Simulation ein durchschnittlicher SO_4^{2-} Bodenwassergehalt von 2200 µmol/l angenommen.
Die Höhe des Peaks stimmt relativ gut mit den gemessenen Werten überein, allerdings reichen die simulierten S(-II) Konzentrationen im Vergleich zu den gemessenen um über 20 cm tiefer ins Sediment. Die Messwerte gehen bereits bei ca. 21 cm auf Null, während das simulierte Profil erst bei ca. 50 cm den Nullpunkt erreicht. Dies deutet darauf hin, dass sich in ca. 20 cm Tiefe eine Senke für Sulfid befindet. Dafür kommt im Wesentlichen nur Grundwasser mit einem bestimmten Fe-Gehalt (s.u.) in Frage, wobei aufgrund des niedrigen Löslichkeitsprodukts von FeS schon geringe Fe Konzentrationen für eine FeS-Fällung ausreichen.

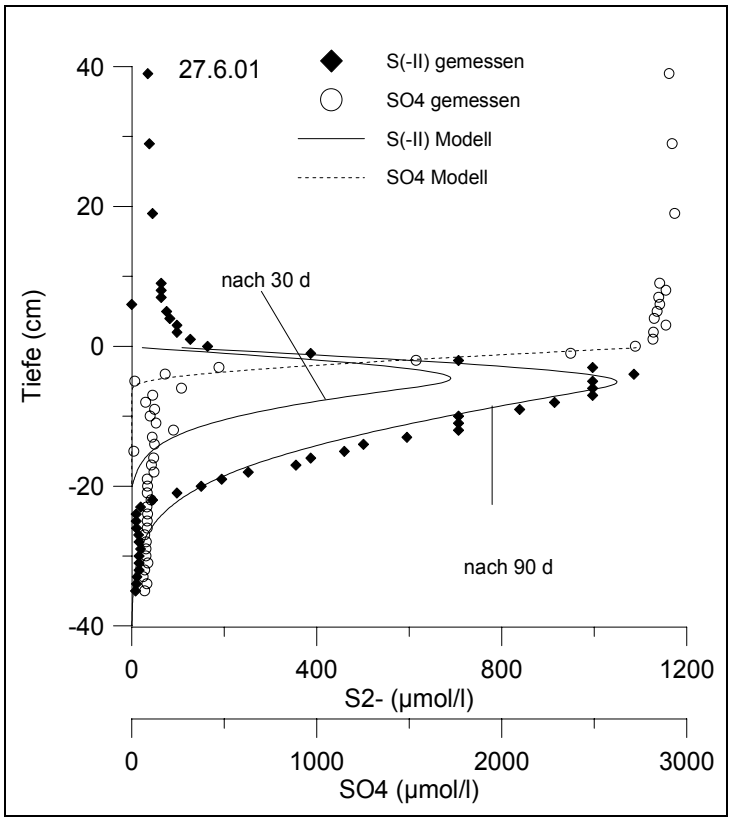

Abb. 4-29 Vergleich der SO_4^{2-} und S(-II) Porenwasserprofile vom 27.6.01 mit Modellergebnissen nach 30 Tagen (30 d) und drei Monaten (90 d)

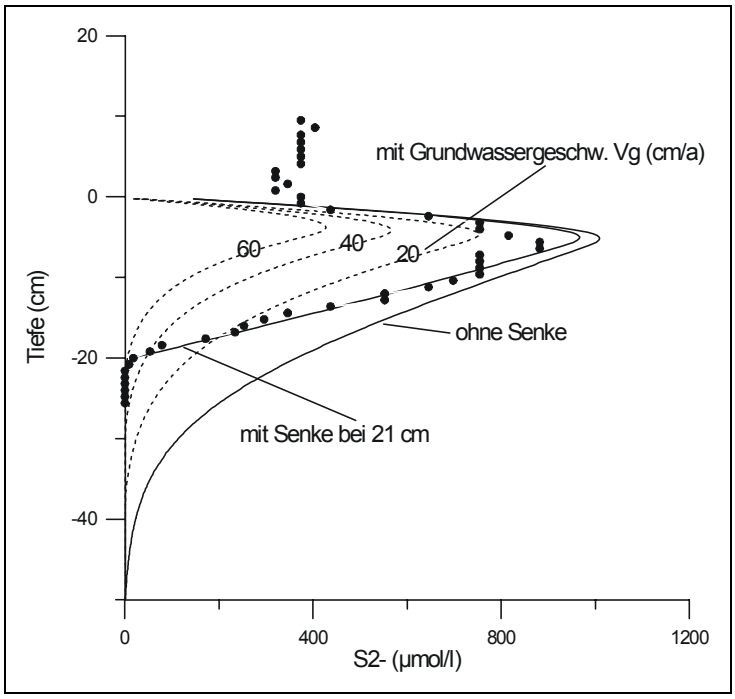

Abb. 4-30 Vergleich der SO_4^{2-} und S(-II) Porenwasserprofile vom 18.10.01 mit Modellergebnissen nach 6,5 Monaten (195 d)

In Abb. 4-30 sind die simulierten Sulfidprofile für verschiedene Grundwasserströmungsgeschwindigkeiten V_G (20, 40, 60 cm/a) dargestellt. Wollschläger ermittelte horizontale Fließgeschwindigkeiten im Grundwasserleiter von z.T. mehreren Dezimeter pro Tag. Da die Porenwasserprofile vom tiefen Seegrund stammen, ist hier sicher nur mit geringen vertikalen Strömungsgeschwindigkeiten zu rechnen. Die oben genannten Werte stellen daher nur sehr grobe Schätzwerte dar, mit denen aber trotzdem die Sensitivität des Systems auf Grundwassereinfluss gut getestet werden kann. Die Fe Konzentration im Grundwasser wurde bei der Simulation auf 20 µmol/l gesetzt, und liegt damit im gleichen Bereich wie die gemessene Porenwasserkonzentration im tiefen Sediment am 15.2.01 (s. Abb. 4-11).

In der Abbildung (Abb. 4-30) zeigt sich nun, dass mit zunehmender V_G der gesamte Sulfidpeak nach oben verschoben wird und gleichzeitig die Maximalwerte stark abnehmen. Bei einer V_G von 60 cm/a geht die S(-II) Konzentration zwar wie bei den gemessenen Werten bei ca. 20 cm auf Null, die Maximalkonzentration liegt hier jedoch nur bei ca. 50 % der gemessenen Werte. Auch durch eine Variation des Fe-Gehalts im Grundwasser konnte das gemessene Profil nicht nachgebildet werden.
In einer weiteren Simulation wurde eine künstliche Senke bei ca. 21 cm erzeugt, indem die Sulfidkonzentration an dieser Stelle auf Null fixiert wurde. Hier findet sich die beste Übereinstimmung des simulierten mit dem gemessenen Porenwasserprofil (Abb. 4-30c)).
Es erscheint damit unwahrscheinlich, dass ein vertikaler Grundwasserstrom durch das Sediment für das Verschwinden von S(-II) in ca. 21 cm Tiefe verantwortlich ist. Die gute Übereinstimmung bei der Simulation mit der künstlich erzeugten Senke deutet darauf hin, dass exakt an der Stelle der Senke das S(-II) durch einen sehr schnellen Transport- oder Reaktionsmechanismus verbraucht wird. Eine mögliche Erklärung könnte ein horizontaler Grundwasserstrom in dieser Tiefe sein:
Zwischen im Durchschnitt 20 cm und 30 cm Sedimenttiefe trifft man auf die sandigen, kiesigen Rheinschotter des oberen Grundwasserleiters der Rheinebene. Diese besitzen eine wesentlich größere hydraulische Durchlässigkeit im Vergleich zu dem darüber liegenden authochtonen Sediment des Willersinnweihers. Ein vertikaler Durchfluss durch das Sediment ist damit weitestgehend unterbunden. Da die Porenwasserprofile praktisch von der Sohle des Willersinnweihers gewonnen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Grundwasser im sandigen Grundwasserleiter horizontal und somit senkrecht zur darüber liegenden Sedimentsäule fließt. Die Fließgeschwindigkeit ist dabei um mehrere Größenordnungen größer als die Diffusionsgeschwindigkeit im Sediment. Trifft nach unten diffundierendes S(-II) schließlich auf den Grundwasserleiter wird es sofort horizontal wegtransportiert und kann im weiteren Verlauf durch im Grundwasser gelöstes Fe zu FeS gefällt werden.

Zusätzlich zu der Reduktion von SO_4^{2-} und damit verbundenen Freisetzung von S(-II) wurde die diffusive Festlegung von Uran im Sommer (kein O_2 im Bodenwasser) mit dem Modell abgebildet. Abb. 4-31 zeigt den Vergleich des am 27.6.01 gemessenen Porenwasserprofils mit verschiedenen simulierten Profilen. Bei den Simulationen wurden lediglich die U-Festlegungskonstanten (k_{U_Red}) zwischen 0,1 und 10 1/d variiert. Bei einem

k_{U_Red} von 2,5 1/d stimmt das gemessene gut mit dem simulierten Profil überein. Bemerkenswerterweise gehen die gemessenen U-Konzentrationen im tieferen Sediment nicht ganz auf Null zurück. Das geht wahrscheinlich auf den Umstand zurück, dass sich diese Konzentrationen im Bereich des Blanks (0,01 µg/l) befinden und aufgrund eines sogenannten Memoryeffekts des Messgeräts gegenüber höheren Konzentrationen nicht ganz auf Null zurückgehen.

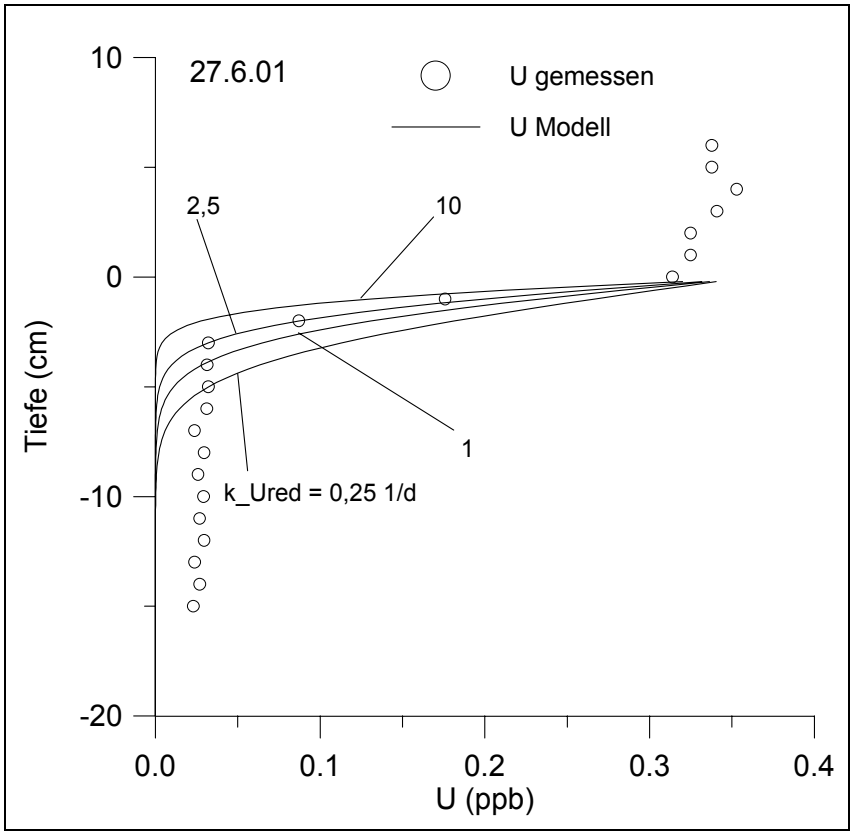

Abb. 4-31 Vergleich der gemessenen mit der simulierten diffusiven Uranfestlegung im Sediment im Sommer

Da die verwendete Reaktionskinetik der Uranfestlegung und der Oxidation erster Ordnung ist (s. Kap. 6.2), lassen sich die Lebensdauer u. Halbwertszeit des Urans im Sediment einfach mit folgenden Gleichungen bestimmen:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \qquad \tau = \frac{1}{k} \qquad [d] \qquad (7)$$

Mit einer Festlegungskonstanten von k_{U_Red} = 2,5 1/d ergibt sich damit für die diffusive Uranfestlegung eine Lebensdauer von ca. 9,6 h. Im Vergleich dazu liegt die Reduktion von Mn-oxid/hydroxiden durch S(-II) im Bereich von bis zu wenigen Minuten.

Die Simulation der Porenwasserprofile während der Zirkulation konnte mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell nicht zufriedenstellend quantitativ simuliert werden:

Bei den Startkonzentrationen im Sediment können für jeden Stoff jeweils nur konstante Werte vorgegeben werden. Während der Zirkulation, wenn sich die Redoxcline in dem oberen Bereich des Sediments befindet, liegen z.B. Fe und Mn oberhalb der Redoxcline im Sediment als Oxide und unterhalb gelöst (Mn^{2+}) oder in einer anderen festen Phase ($Mn(CO_3)_2$, FeS) vor. Das bedeutet, es können keine realistischen Startbedingungen geschaffen werden. Man könnte zwar auf die Modellvariante mit eingebauter Sedimentation und Akkumulation zurückgreifen und damit die partikulären Stoffflüsse aus dem oxischen Seewasser simulieren, allerdings kann hier aus technischen Gründen (vergl. Kap. 6.2) nur mit einer konstanten Porosität für alle Tiefen gerechnet werden. Die Sensitivitätsanalysen zeigten eine starke Abhängigkeit der Modellergebnisse von der Porosität, weshalb mit einem konstanten Porositätsprofil ebenso nur begrenzt quantitativ modelliert werden kann. Daher werden hier nur zwei Szenarien simuliert und qualitativ interpretiert: die Oxidation von im Sommer akkumuliertem FeS und die oxidative Freisetzung von Uran im Sediment. In beiden Fällen wurde als Startkonzentration im Sediment in etwa die durchschnittlichen Konzentrationen eingesetzt wie sie in den oberen Zentimetern des Sediments gemessen wurden (s. Abb. 4-19 u. Abb. 4-21).

Abb. 4-32 zeigt die O_2, FeS, Fe-oxid/hydroxid und Fe^{2+} Konzentrationsprofile nach 2,5 simulierten Monaten (75 d). Der Abbau der amorphen Fe-sulfide im oberen Sedimentbereich geht mit der Bildung der Fe-oxide einher. Überraschend ist das Auftreten eines Fe^{2+} Peaks im zum Teil oxischen Porenwasser, welcher auch im Porenwasserprofil vom 15.2.01 beobachtet wird. Die Erklärung liegt in dem Oxidationsmechanismus des FeS: hier wird zunächst das S(-II) oxidiert und das Fe^{2+} ins Porenwasser abgegeben. Obwohl es eine schnelle Oxidationskinetik gegenüber O_2 besitzt, hat es doch eine gewisse Lebensdauer gegenüber der O_2-oxidation, so dass an der Stelle der FeS-Oxidation ein Fe^{2+} Peak entsteht. Das Fe im Porenwasser diffundiert dann nach oben in Richtung O_2 und nach unten ins tiefere Sediment. Oberhalb der Redoxcline bildet sich ein leichter Fe-oxid/hydroxid Peak, während unterhalb der Redoxcline das Fe^{2+} wieder als FeS ausgefällt wird. Bei der Fe_{gesamt}-Festphase entsteht an der Redoxcline ein Konzentrationsminimum, wie es bei den Wintersedimentkernen ansatzweise beobachtet werden kann (s. Abb. 4-19).

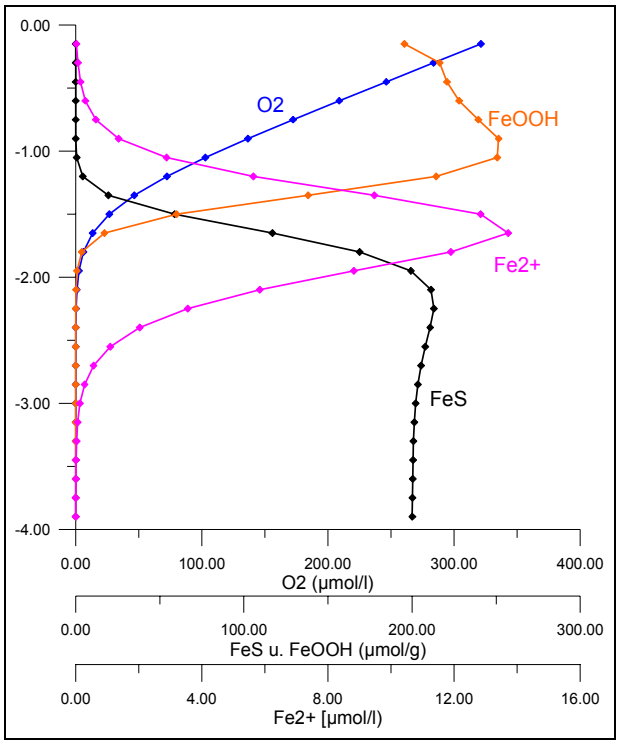

Abb. 4-32 Simulation der Oxidation von im Sommer akkumuliertem FeS

Für die Simulation der oxidativen Uranfreisetzung im Sediment wurde die Reaktionskonstante der U-Freisetzung (k_{U_Ox}) aus dem Oxidationsexperiment ermittelt (s. Kap. 4.13.1). Hierfür wurde aus der Abb. 4-40 eine Halbwertszeit für die Uranfreisetzung von ca. 65 h abgeschätzt. Dieser Wert ist aufgrund der Streuung der Datenpunkte in Abb. 4-40 mit einem relativ großen Fehler behaftet und stellt nur eine untere Grenze dar. Mit Hilfe der Glg. 7 lässt sich nun daraus die Reaktionskonstante errechnen. Es ergab sich eine obere Grenze für k_{U_Ox} von ca. 0,26 1/d. Die Reaktionskonstante für die Uranfestlegung im tieferen Sediment wurde von der Simulation des Sommerprofils übernommen (s.o., k_{U_Red}=2,5 1/d). In Abb. 4-33 ist die Simulation des zeitlichen Verlaufs der oxidativen U-Freisetzung im Sediment für eine simulierte Freisetzungsdauer von 10, 30 und 75 Tagen dargestellt. Am Anfang (nach 10 d) dringt der Sauerstoff relativ weit ins Sediment und setzt schnell große Mengen Uran ins Porenwasser frei was sich in einem U-Konzentrationspeak an der Redoxcline äußert. Fast das gesamte partikuläre Uran oberhalb der Redoxcline ist nach 10 Tagen schon freigesetzt. Nach 30 Tagen ist oberhalb der Redoxcline kein partikuläres Uran mehr vorhanden, da inzwischen alles Uran ins Porenwasser freigesetzt wurde. Inzwischen ist schon ein Teil des U des Porenwassers ins Freiwasser und ins tiefere Sediment diffundiert, wodurch sich die Peakhöhe um ein Drittel verringert hat. Das nach unten diffundierende Uran wurde unterhalb der Redoxcline wieder festgelegt was zu einer Anreicherung im partikulären U an dieser Stelle führt (Uranpeak in der Festphase). Nach 75 Tagen ist die Urankonzentration im Porenwasser um fast eine Größenordnung zurück gegangen. Die Redoxcline hat sich aufgrund der Rückreaktion des Sauerstoffs mit dem inzwischen entstandenen S(-II) (aus der SO_4^{2-} Reduktion) nach oben verschoben. Der U-Peak in der Festphase unterhalb der Redoxcline hat weiter

zugenommen, wobei die Zunahme im Verhältnis nicht mehr so ausgeprägt ist wie zwischen 10 und 30 Tagen. Das bedeutet, dass ein Großteil des ins Porenwasser freigesetzten U nach oben ins Freiwasser entschwunden ist.

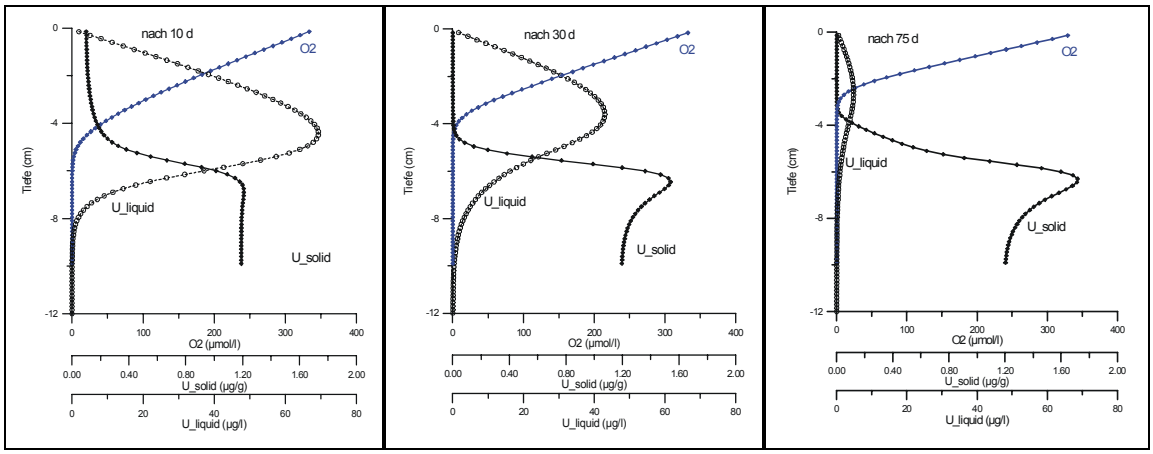

Abb. 4-33 Simulation des zeitlichen Verlaufs der oxidativen U-Freisetzung und –Festlegung im Sediment

Insgesamt macht diese Simulation den Mechanismus deutlich, der einen Teil des während der Stagnation auf die Sedimentoberfläche akkumulierten Urans durch eine oxidative Freisetzung ins tiefere Sediment transportiert und dort wieder festlegt. Dieser Mechanismus wurde auch bei der Diskussion der Porenwasserprofile (s. Kap. 4.7) und bei der Bilanzierung der Stoffflüsse vorgeschlagen. Mangini et al. (2001) machen den gleichen Mechanismus bei der Bildung authigener U-Peaks in marinen Sedimenten mitverantwortlich. Bei dem Vergleich des U-Budgets im tiefen Sediment mit dem, durch den diffusiven U-Fluss bewirkten Inventaränderung, wie er aus dem Porenwasserprofil vom 15.2.01 berechnet wurde, fiel auf, dass die so berechnete diffusive U-Inventaränderung über eine Größenordnung kleiner ist als für den Aufbau das U-Inventars im Sediment benötigt wird. Der Vergleich des Porenwasserprofils vom 15.2.01 mit den hier gemachten Simulationen zeigt, dass die Probennahme praktisch am Ende der U-Freisetzungsperiode stattfand. Nach der Simulation zu schließen ist hier jedoch über eine Größenordnung weniger Uran im Porenwasser als zu Beginn der Freisetzung. Die aus dem Porenwasserprofil vom 15.2.01 berechnete Inventaränderung unterschätzt daher bei weitem die tatsächliche U-Inventaränderung im tiefen Sediment während dieser Periode. Vom Anfang der Freisetzungsperiode ist kein Porenwasserprofil vorhanden, womit der direkte Vergleich zwischen Simulation und Messung eine interessante Aufgabe für nachfolgende Arbeiten darstellt.

Abschließend zeigt der Vergleich der durch die Simulation und das Oxidationsexperiment ermittelten U-Freisetzungs- und Festlegungskonstanten, dass im frischen Oberflächensediment des Willersinnweihers die Uranfestlegung ca. eine Größenordnung schneller abläuft als die oxidative Freisetzung. Die Lebensdauer des gelösten Urans

gegenüber der Festlegung liegt bei ca. 9,6 h. Das partikuläre, feste Uran besitzt gegenüber der oxidativen Freisetzung eine Lebensdauer von mindestens 90 h.

4.11 Stoffflüsse zwischen Sediment und Freiwasser

4.11.1 Sedimentationsrate und partikuläre Flüsse

Die Sedimentationsrate und die Massenakkumulationsrate (MAR) wurden zum einen aus dem Verlauf der Porosität und dem maximalen Alter des Sediments (ca. 23 Jahre, s. Kap. 3), zum anderen aus Sedimentfallendaten von Schmid (2002) ermittelt.

a) Berechnung der MAR über die Porosität:
Aus dem Porositätsprofil wurde eine autochtone Sedimentdicke von ca. 15 cm ermittelt (Kap. 4.8.1). Mit Hilfe des angepassten Porositätsprofils Φ_x und einer Trockensedimentdichte von $\rho = 2$ g/cm^3 wurde anschließend für jeden Tiefenzentimeter das dazugehörige Inventar berechnet und dieses danach über die 15 cm summiert. Der Quotient des ermittelten Gesamtinventars und der Gesamtsedimentationszeit von $T_{max} = 23$ Jahren ergibt dann eine durchschnittliche jährliche MAR:

$$MAR = \frac{\sum_{x=1}^{15cm}(1-\phi_x)*\rho}{T_{\max}} = \frac{1{,}06*2}{23} = 0{,}092 \quad \left[\frac{g}{cm^2*a}\right] \qquad \textbf{(8)}$$

b) Berechnung aus den Sedimentfallendaten:

Schmid (2002) ermittelte im Zeitraum von 2000-2001 eine jährliche $CaCO_3$-Akkumulationsrate von 0,03±0,006 g/cm^2/a. Mit einem durchschnittlichen $CaCO_3$-Gehalt im Sediment von 70±10 Gew.% (s.
Abb. 4-16) und einer, wegen der Morphologie des Sees („Trichtereffekt“) effektiven Sedimentfläche von ca. 8±1 ha, gegenüber 17 ha Seefläche, ergibt sich schließlich eine

$$MAR = \frac{0{,}03\pm0{,}006}{0{,}7\pm0{,}1} * \frac{17}{8\pm1} = 0{,}091\pm0{,}03 \quad \left[\frac{g}{cm^2*a}\right] \qquad \textbf{(9)}$$

MAR von:

Die beiden, aus völlig unterschiedlichen Ansätzen berechneten MAR stimmen im Rahmen des Fehlers sehr gut überein. Umgekehrt lassen sich nun aus der MAR, der gefitteten Porositätsfunktion und der Trockensedimentdichte ein tiefenabhängiges Sedimentationsgeschwindigkeitsprofil erstellen. Die Sedimentationsrate ergibt sich dabei aus:

$$\omega(x) = \frac{MAR}{(1-\phi_x)*\rho}; \quad \left[\frac{cm}{a}\right] \qquad \textbf{(10)}$$

Der Quotient aus dem Gesamtinventar pro Tiefe (s.o.) und der ermittelten MAR ergibt außerdem das Alter des Sediments in der jeweiligen Tiefe. Abb. 4-34 zeigt den Verlauf der tiefenanhängigen Sedimentationsraten und den Altersverlauf im Sediment des Willersinnweihers. Aufgrund der hohen Porosität nahe der Sediment-Freiwasser-Grenze kommt es dort zu hohen Sedimentationsraten. Mit zunehmender Tiefe wird das Sediment kompaktiert, wodurch die Porosität und damit auch die Sedimentationsraten abnehmen. Das Alter des Sediments nimmt demnach oben am Sediment nur langsam und mit zunehmender Tiefe immer schneller zu. Die Abb. 4-34 macht deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Tiefe und dem Alter des Sediments besteht

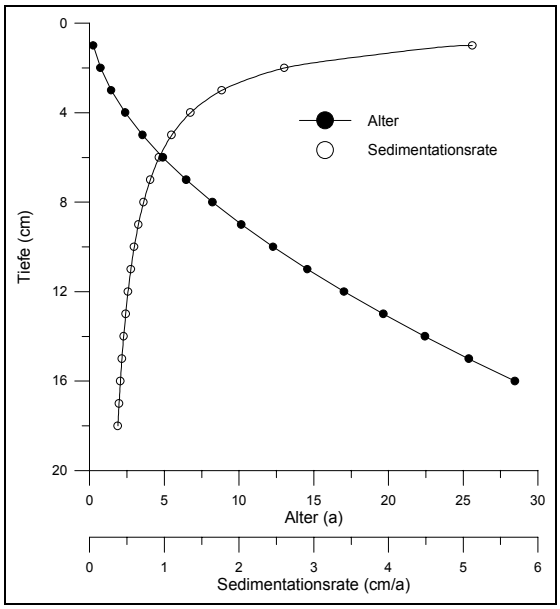

Abb. 4-34 Berechnete Sedimentationsrate und Alter mit der Tiefe

4.11.2 Diffusive Flüsse

Die diffusiven Stoffflussdichten im Sediment und an der Sediment-Freiwassergrenze wurden mit Hilfe des 1. Fick`schen Gesetzes (Glg. 1) und den in Kapitel 4.7 vorgestellten Porenwasserprofilen für jeden Beprobungstermin berechnet. Hierzu wurden von jedem Porenwasserprofil die maximal auftretenden Konzentrationsgradienten gewählt. Die molekularen Diffusionskonstanten sind die gleichen wie sie im Modell verwendet wurden (s. Kap. 6.2.3). Für die Porosität (nahe der Sediment-Wasser-Grenze) wurde ein Wert von $\Phi = 0{,}95$ angesetzt (Abb. 4-15) und nach Gleichung 15 daraus die Diffusionskonstanten im Sediment berechnet. Geht man davon aus, dass dabei die Porosität um $\Phi = 0{,}02$ über- oder unterschätzt werden kann, ergibt sich daraus ein Fehler von 4 %. Er kann gegenüber dem Fehler der Konzentrationsgradienten der Porenwasserprofile, die meistens über 20 % lagen (s.u.), vernachlässigt werden. Zum Teil treten diffusive Flüsse in beide Richtungen der Sedimentsäule, d.h. nach oben Richtung Freiwasser und nach unten in tiefere Schichten,

auf. Dies passiert bei den Stoffen, die durch eine entsprechende geochemische Reaktion an einer bestimmten Stelle ins Porenwasser freigesetzt werden und dadurch an der Stelle ein Konzentrationsmaximum besitzen. Die beiden abfallenden Flanken der Maxima induzieren dann Flüsse in jeweils entgegengesetzter Richtung.
Am 2.5.01 und 27.6.01 wurden jeweils mehrere verschiedene Peeper beprobt. Aus der Mittelung der maximalen Gradienten der einzelnen Profile wurden so Mittelwerte mit entsprechenden Fehlern für jeden Termin errechnet. Am 15.2.01 und 18.10.01 wurde jeweils nur ein Peeper vollständig ausgewertet und weitere nur zur Kontrolle stichprobenartig mituntersucht. Da bei diesen Peepern daher keine Fehlerermittlung möglich war, wurden dafür die relativen Fehler der Porenwasserprofile vom 2.5.01 und 27.6.01 verwendet.

Die Ergebnisse der Flussdichtenberechnungen sind in Tab. 4-3 dargestellt.
Angefangen bei den Sulfatflussdichten zeigt sich, dass das ganze Jahr über eine fast konstant verlaufende Sulfatreduktion im Sediment stattfindet, die eine durchschnittliche SO_4^{2-} Flussdichte vom Freiwasser ins Sediment von ca. 325 nmol/cm^2/d induziert. Vom Anfang bis zum Ende der Stagnation ist dabei eine leicht abnehmende Tendenz sichtbar, die im Sommer auf die niedriger werdenden SO_4^{2-} Konzentrationen im Bodenwasser zurückzuführen sind (vergl. Abb. 4-13 u. Abb. 4-14). Im Winter ist wahrscheinlich die Inhibition der SO_4^{2-} Reduktion durch O_2, MnO_2 und FeOOH (s. Kap. 2.2) in den oberen Zentimetern des Sediments für die etwas niedrigere Sulfatflussdichte verantwortlich. Sie bewirkt ein tieferes Eindringen von SO_4^{2-} ins Sediment und damit verbunden eine niedrigere Sulfatflussdichte.

Bei den Sulfidflussdichten fallen zuerst die um fast eine Größenordnung größeren Flussdichten im Sommer gegenüber dem Winter auf. Dies ist, ähnlich wie beim Sulfat, auf das Vorhandensein der oben genannten Oxidationsmitteln in den oberen Zentimetern des Sediments zurückzuführen. Diese reoxidieren den Großteil des durch die Sulfatreduktion gebildeten S(-II). Dadurch erreichen die S(-II) Porenwasserkonzentrationen im Winter nur ca. 1/10 der sommerlichen Werte, wodurch die Flussdichten entsprechend kleiner werden.

Während der Stagnation sind keine Reoxidationsmittel für S(-II) im Sediment enthalten, da in dieser Zeit das Bodenwasser anoxisch ist und die Fe- und Mn-oxid/hydroxide schon zu Beginn der Stagnation reduktiv freigesetzt wurden (s. Kap. 4.3) Daher sind diese Senken für S(-II) im oberen Sediment nicht mehr vorhanden. Dies zeigt sich beim Vergleich der SO_4^{2-} mit den S(-II) Flussdichten: hier stimmen die Summen der S^{2-} Flüsse im Rahmen der Fehler gut mit den entsprechenden SO_4^{2-} Flüssen überein.

Datum	Richtung	15.2.01	2.5.01	27.6.01	18.10.01
		Winter	Sommer		
SO_4^{2-} (nmol/(cm^2*d))	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Downarrow}}$	258 ±75	460 ±110	343 ±118	237 ±69
S(-II) (nmol/(cm^2*d))	$\overset{5-10cm}{\underset{10-20cm}{\downarrow}}$	37,1 ±10,5	197 ±65	126 ±30	134 ±38
	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Uparrow}}$	16 ±3,2	234 ±37	238 ±56	241 ±48
	Σ	53,1 ±13,7	431 ±102	364 ±86	375 ±86
Mn^{2+} (nmol/(cm^2*d))	$\overset{5-10cm}{\underset{10-20cm}{\downarrow}}$	18,5 ±4,3	1,3 ±1	2,4 ±1	1,4 ±1
	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Uparrow}}$	15,5 ±3,6	24,8 ±3,4	12,2 ±4	3,6 ±1
Fe^{2+} (nmol/(cm^2*d))	$\overset{5-10cm}{\underset{10-20cm}{\downarrow}}$	4,35 ±1	n.a.	n.a.	n.a.
	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Uparrow}}$	5,4 ±1			
UO_2^{2+} (ng/(cm^2*d))	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Downarrow}}$		0,017 ±0,001	0,017 ±0,003	0,011 ±0,001
	$\overset{5-10cm}{\underset{10-20cm}{\downarrow}}$	0,112 ±0,013	--	--	--
	$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Uparrow}}$	0,05 ±0,006	--	--	--

Tab. 4-3 Diffusive Stoffflussdichten zwischen Sediment und Freiwasser; die Pfeile geben die Flussrichtung relativ zur Sedimentsäule an:

$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Downarrow}}$ **aus dem Freiwasser ins Sediment (SO_4^{2-} ganzjährig u. U im Sommer)**

$\overset{0cm}{\underset{5-10cm}{\Uparrow}}$ **aus dem Sediment ins Freiwasser (Mn^{2+} ganzjährig, Fe^{2+} u. U im Winter)**

$\overset{5-10cm}{\underset{10-20cm}{\downarrow}}$ **vom Freisetzungsort im Sediment ins tiefere Sediment (Mn^{2+} ganzjährig, Fe^{2+} u. U im Winter)**

Bei Mangan findet man im Winter Flussdichten ins Freiwasser und tiefere Sediment von im Mittel jeweils ca. 17 nmol/cm^2/d. Im Vergleich dazu kommt es während der Stagnation nur zu geringen Flussdichten von ca. 1,7 nmol/cm^2/d nach unten ins Sediment. Dieser größere Konzentrationsgradient im Winter zur Tiefe hin ist zum einen auf das im Vergleich zum Sommer höhere Konzentrationsmaximum und zum anderen möglicherweise auf den Einfluss von carbonatreichem Grundwasser und damit gekoppelter

$MnCO_3$-Fällung zurückzuführen. Zu Beginn der sommerlichen Schichtung findet ein erhöhter Fluss von Mn^{2+} mit einer Flussdichte von ca. 25 nmol/cm^2/d ins Freiwasser statt, der jedoch im Verlauf der Stagnation um fast eine Größenordnung abnimmt. Offensichtlich findet besonders am Anfang der Stagnation eine relativ schnelle reduktive Freisetzung der im Winter akkumulierten Mn-Oxid/Hydroxide statt (wahrscheinlich durch die schnelle S(-II) Oxidation). Gegen Ende der Stagnation sind nur noch geringe Mengen an reduzierbarem MnO_2 vorhanden und damit findet nur noch eine geringe Freisetzung statt.

Eine Freisetzung von Fe^{2+} ins Porenwasser findet nur im Winter statt, wobei die Flussdichten ins Freiwasser und tiefere Sediment von im Mittel ca. 4,9 nmol/cm/d im Vergleich zum Fe- Budget (s.u.) nur gering ausfallen. Während der gesamten Stagnationsphase konnte kein Fe^{2+} im Porenwasser nachgewiesen werden, was mit den hohen Sulfidgehalten in dieser Phase begründet werden kann.

Die reduktive Fixierung von Uran im Sediment während der Sommerstagnation verursacht eine konstante Flussdichte von 0,017 ng/cm^2/d, die erst gegen Ende der Stagnation aufgrund der niedrigeren Bodenwasserkonzentration (Abb. 4-14) um ca. 30 % geringer wird. Bei der Zirkulationsphase findet eine oxidative Freisetzung ins Porenwasser statt. Dabei werden Teile des vorher akkumulierten Urans ins Bodenwasser freigesetzt und gleichzeitig ins tiefere Sediment transportiert, wo es wieder fixiert wird. Allein die Freisetzungsflussdichte ins Bodenwasser erreicht im Vergleich zur sommerlichen Flussdichte ins Sediment einen um einen Faktor 3 höheren Wert. Der diffusive Transport in die tieferen Sedimentschichten ist sogar fast um einen Faktor 7 größer als die sommerliche Diffusion vom Freiwasser ins Sediment. Schon daraus wird deutlich, dass die Akkumulation von Uran im Sommer kein rein diffusiver Prozess sein kann. Dies wird bei der Bilanzierung der Inventaränderungen, die durch die Flussdichten in den entsprechenden Zeiträumen verursacht werden, gegenüber dem Budget im Sediment noch deutlicher.

4.11.3 Vergleich der, aus den gemessenen Flussdichten berechneten Inventaränderungen, mit dem Inventar im Sediment und im Seewasser

Um die ermittelten diffusiven und partikulären Stoffflussdichten mit dem Inventar im Sediment und im Seewasser vergleichen zu können, wurde jeweils für die Zirkulations- und die Stagnationszeit die Inventaränderung aus den gemessenen Flussdichten berechnet:

$$\Delta Inv^{diffusiv}_{t1-t2} = J * \Delta t \qquad \left[\frac{mol}{cm^2}\right] \qquad ; \qquad J = Flussdichte$$

Die Inventaränderungen in der Winterperiode (Zirkulation) wurden aus dem Peeperprofil vom 15.2.01 berechnet. Die Inventaränderungen im Sommer (Stagnation) wurden aus den Mittelwerten der verschiedenen Peeper während des Sommers und den

dazwischenliegenden Zeiträumen berechnet. In Tab. 4-4 sind die gemessenen Inventaränderungen für die zwei Zeiträume Zirkulation und Stagnation aufgelistet.

	Richtung	Zirkulation 15.11. – 15.4.	Stagnation 16.4. – 14.11.
SO_4^{2-} µmol/cm^2	$\overset{0cm}{\Downarrow}_{5-10cm}$	38,7 ±8,7	68,5 ±18,6
S^{2-} µmol/cm^2	$\overset{5-10cm}{\downarrow}_{10-20cm}$	5,57 ±1	29,1 ±5,2
	$\overset{0cm}{\Uparrow}_{5-10cm}$	2,4 ±0,5	50 ±8,4
	Σ		
Mn^{2+} µmol/cm^2	$\overset{5-10cm}{\downarrow}_{10-20cm}$	2,78 ±0,9	0,41 ±0,14
	$\overset{0cm}{\Uparrow}_{5-10cm}$	2,33 ±0,8	2,36 ±0,68
Fe^{2+} µmol/cm^2	$\overset{5-10cm}{\downarrow}_{10-20cm}$	0,65 ±0,15	--
	$\overset{0cm}{\Uparrow}_{5-10cm}$	0,81 ±0,2	--
UO_2^{2+} ng/cm^2	$\overset{0cm}{\Downarrow}_{5-10cm}$	--	3,19 ±0,55
	$\overset{5-10cm}{\downarrow}_{10-20cm}$	16,8 ±3,4	--
	$\overset{0cm}{\Uparrow}_{5-10cm}$	7,5 ±1,5	--

Tab. 4-4 Aus den Flussdichten (Tab. 4-3) berechnete Inventaränderungen für verschiedene Zeiträume; die Pfeile geben die Flussrichtung relativ zur Sedimentsäule an:

$\overset{0cm}{\Downarrow}_{5-10cm}$ **aus dem Freiwasser ins Sediment (SO_4^{2-} ganzjährig u. U im Sommer)**

$\overset{0cm}{\Uparrow}_{5-10cm}$ **aus dem Sediment ins Freiwasser (Mn^{2+} ganzjährig, Fe^{2+} u. U im Winter)**

$\overset{5-10cm}{\downarrow}_{10-20cm}$ **vom Freisetzungsort im Sediment ins tiefere Sediment (Mn^{2+} ganzjährig, Fe^{2+} u. U im Winter)**

Die tiefenabhängigen Inventare im Sediment wurden aus den gemessenen Feststoffkonzentrationen (C_x) pro Tiefe aus Kap. 4.8.3, dem ermittelten Porositätsprofil und einer Trockensedimentdichte von 2 g/cm^3 berechnet. Das Inventar pro Tiefenzentimeterabschnitt ergibt sich demnach zu:

$$Inv_x^{Sed} = C_x * (1-\phi_x) * \rho * \Delta x \;; \qquad \Delta x = 1cm \qquad \left[\frac{g}{cm^2}\right] \tag{11}$$

Die Inventare in der Wassersäule beziehen sich auf eine Wassertiefe von 17 m, entsprechend der Tiefe aus der die Sedimentkerne stammen. Sie errechnen sich aus dem Produkt der Wassermenge über einer bestimmten Sedimentfläche (1 cm^2) und der darin enthaltenen durchschnittlichen Konzentration der jeweiligen Stoffe. Prinzipiell wurden sie durch einfache Integration der Seewasserprofile (Kap. 4.3 u. 4.4) ermittelt, wobei die Konzentrationen zwischen zwei benachbarten Probentiefen jeweils linear interpoliert wurden (Abb. 4-35).

Die Inventare von S(-II), Mn und Fe wurden für die gesamte Wassersäule von 0-17 m (Epilimnion + Hypolimnion) berechnet, wobei die geringen Konzentrationen im oxischen Epilimnion kaum zum Inventar beitragen. Beim Uran wurde nur das Inventar des Hypolimnions (10-17 m) berechnet, da Uran im Wesentlichen aus dem Hypolimnion abgereichert wird (s. Abb. 4-6 u. Abb. 4-7).

Die partikulären Inventaränderungen ergaben sich aus dem Produkt der oben berechneten jährlichen MAR, des Anteils der jeweiligen Akkumulationsdauer pro Jahr und der entsprechenden Konzentration in den Sinkstofffallendaten aus Schmid (2002) (Tab. 4-5).

	Zirkulation 15.11. – 15.4.	Anfang Stagnation 16.4. – 30.6.	Mitte – Ende Stagnation 1.7. – 14.11.
Fe µmol/cm^2	9 ±4,5	4 ±2	8 ±4
Mn^{2+} µmol/cm^2	21 ±10	0,4 ±0,2	0,7 ±0,4

Tab. 4-5 Partikuläre Inventaränderungen an der Sedimentoberfläche für verschiedene Zeiträume (Sedimentfallendaten, Schmid (2002))

Der zeitliche Verlauf des SO_4^{2-} Inventars im Seewasser bleibt mit ca. 4000 µmol/cm^2 annähernd konstant und wurde daher nicht graphisch dargestellt. Als erstes zeigt sich, dass die SO_4^{2-} Flussdichte ins Sediment während der Stagnation eine Inventaränderung von 68,5±18,6 µmol/cm^2 ergibt und nur ca. 1,7 % des Gesamtinventars in der Wassersäule von ca. 4000 µmol/cm^2 ausmacht. Selbst auf die 7 m des Hypolimnions bezogen ergibt sich eine relative Abreicherung in der Wassersäule von ca. 4 % und ist damit im Rahmen des Messfehlers von 10 % nicht signifikant (s.a. Abb. 4-3). Andererseits ist das Sulfidinventar im Seewasser von 140-165 µmol/cm^2 etwa drei mal größer als die Inventaränderung, die

durch den Fluss von S(-II) aus dem Sediment bewirkt wird. Dies lässt darauf schließen, dass im Sommer die Sulfatreduktion auch direkt im Freiwasser und nicht nur im Sediment stattfindet. Die Fällung von FeS spielt in dieser Bilanz nur eine untergeordnete Rolle (Tab. 4-5), da die Inventaränderung durch den partikulären FeS-Fluss während der Stagnation nur 8±4 % des Gesamtsulfidinventars des Seewassers ausmacht. Bemerkenswert ist der S^{2-} Fluss ins tiefere Sediment der ca. 35 µmol/cm^2 Inventaränderung pro Jahr ergibt. Er wird durch das Vorhandensein einer Senke in 20-25 cm Sedimenttiefe verursacht. Da hierfür wahrscheinlich nur Fe^{2+} durch Grundwassereintrag in Frage kommt, ist mit einer FeS-, bzw. Pyritbildung in diesem Bereich zu rechnen. Dieser Aspekt wird an dieser Stelle nicht weiter diskutiert, weil der Bereich schon in der sandigen, nicht mehr allochtonen Tiefe liegt.

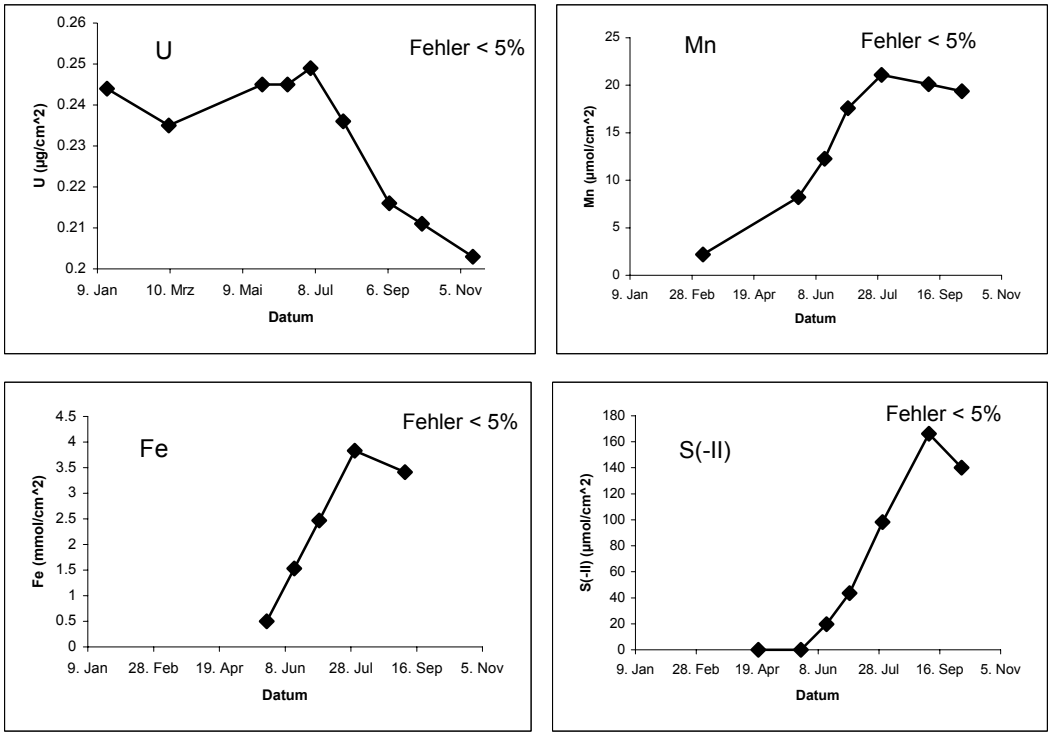

Abb. 4-35 Zeitlicher Verlauf der Inventare im Seewasser; Wassertiefe 17 m

Der Vergleich des sommerlichen Mn- Inventaränderung (2,36±0,68 µmol/cm^2 (Fluss aus dem Sediment ins Freiwasser)) mit dem Seewasserinventar am Ende der Stagnation (ca. 20 µmol/cm^2) ergibt ein Verhältnis von ca. 1:9. Vergleicht man jedoch die diffusive Mn-2,36±0,68 µmol/cm^2 mit dem Inventar der oberen zwei Zentimeter des Sediments von ca. 2 µmol/cm^2 (dies entspricht dem akkumulierten MnO_2 aus der vorigen Zirkulationsphase; (Abb. 4-36 u. Abb. 4-34) findet man eine gute Übereinstimmung. Das bedeutet, dass das meiste im Winter unterhalb 10 m akkumulierte MnO_2 im darauf folgenden Sommer wieder in die Wassersäule bzw. anoxische Hypolimnion freigesetzt wird. Allerdings kann das Mn des Seewassers nicht nur von der reduktiven Freisetzung aus dem Sediment stammen (s.o.). Auf der anderen Seite stimmt dagegen die Inventaränderung während der

Zirkulation mit 21±10 µmol/cm^2 (partikulärer Mn-Fluss, aus den Sedimentfallen berechnet) gut mit dem Seewasserinventar gegen Ende der Stagnation (s.o.) überein. Dies bestätigt wiederum das komplette oxidative Ausfällen des gelösten Mn^{2+} am Ende der Stagnation im Seewasser in der darauf folgenden Zirkulationsphase. Warum der aus den Sedimentfallen berechnete winterliche Mn-Fluss nur zu einem kleinen Teil im Sediment in 17 m Tiefe ankommt (2 µmol/cm^2, s.o.) und wie der Mn-Anreicherungsmechanismus im sommerlichen Hypolimnion genau abläuft kann noch nicht beantwortet werden. Der Vergleich mit Fe liefert jedoch einige Anhaltspunkte:

Eisen zeigt im Vergleich zu Mn ein ganz anderes Bild:
Im Gegensatz zu Mn findet im Sommer keine Freisetzung ins Freiwasser statt, da dies durch die hohen Sulfidgehalte im Seewasser verhindert wird. Hier findet man dagegen das ganze Jahr über eine relativ konstante partikuläre Fe-Flussdichte. Daraus ergab sich eine Inventaränderung von 9 µmol/cm^2 während der Zirkulation, 4 µmol/cm^2 während dem Anfang der Stagnation und 8 µmol/cm^2 von Mitte bis Ende der Stagnation (Tab. 4-5). Die Summe dieser Inventaränderungen, 21±10,5 µmol/cm^2, stimmt im Gegensatz zu Mn gut mit dem Inventar der oberen zwei Zentimeter des Sediments überein. Im Vergleich dazu ist das Seewasserinventar mit ca. 4 µmol/cm^2 wiederum einige Faktoren kleiner.

Es lässt sich damit auf folgendes Szenario schließen: Ein Teil des sommerlichen im Hypolimnion gelösten Mn wird aus dem Sediment reduktiv freigesetzt. Ein anderer Teil gelangt als gelöstes Mn^{2+} über das Grundwasser ins Seewasser. Im oxischen Epilimnion wird es zunächst zu Mn-oxid/hydroxid Partikeln oxidiert und sedimentiert ab. Zusätzlich werden aus dem epilimnischen Sediment Mn-oxid/hydroxid Partikel resuspendiert und auch absedimentiert. An der Redoxcline werden die sedimentierenden Mn-oxid/hydroxide wieder reduziert und reichern sich dort an. Dieser Prozess verstärkt zusätzlich den redoxinduzierten Mn-Kreislauf an der Redoxcline (s. Kap. 4.3.2). Durch die im Herbst einsetzende Durchmischung des Seewassers wird das gelöste Mn aus dem Hypolimnion auf das gesamte Seewasser verteilt und gelangt so auch in die oberen Wasserschichten. Dies belegen auch die Sedimentfallendaten von Schmid (2002), der im Winter die gleich hohen partikulären Mn-Flüsse in 2 m und 19 m Wassertiefe fand. Das nach oben gemischte Mn akkumuliert nun auf der gesamten Seefläche, die im Verhältnis zur epilimnischen Sedimentfläche wesentlich größer ist. Durch die Zirkulation kann es sogar zu bevorzugter Akkumulation in den Flachwasserbereichen kommen.
Über das Grundwasser und durch Resuspension gelangt auch Fe in das Seewasser. Im Unterschied zu Mn wird es im sulfidischen Hypolimnion jedoch nicht gelöst, sondern akkumuliert nun weiter als FeS und hat damit ganzjährig verhältnismäßig gleichbleibende partikuläre Fe-Flüsse zur Folge. Im Winter wird zwar der hypolimnische Fe-Anteil auch nach oben gemischt und dort akkumuliert, da sich im anoxischen Hypolimnion aber nur verhältnismäßig wenig gelöstes Fe befindet, ist dies im Vergleich zum Mn nur von untergeordneter Rolle.

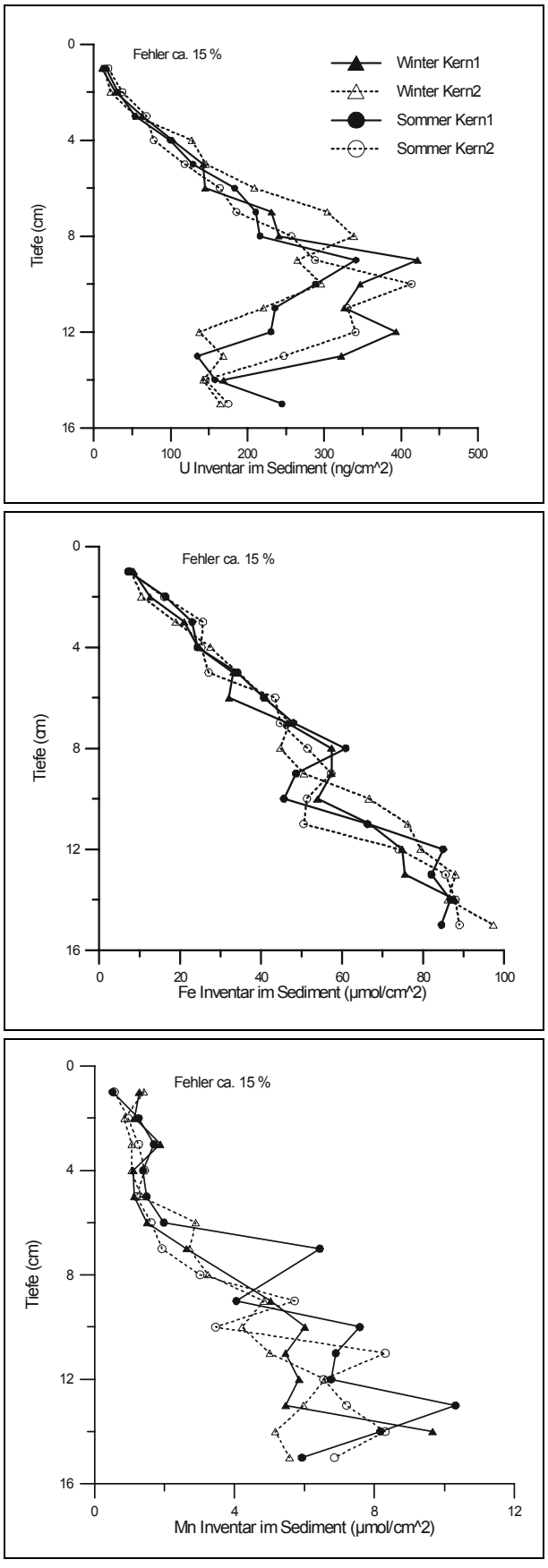

Abb. 4-36 Mn, Fe und U-Inventar für jeden Tiefenzentimeter im Sediment

Beim Uran zeigt der Verlauf des Seewasserbudgets im Hypolimnion (10-17 m) deutlich die Abreicherung des Seewassers vor allem am Ende der Sommerstagnation. Die Abreicherung beginnt Mitte Juli bei einem Inventarwert von ca. 0,245 µg/cm^2 und erreicht kurz vor der Zirkulation einen Wert von ca. 0,2 µg/cm^2. Im Verlauf des Sommers wurden somit 45±22 ng/cm^2 aus dem Seewasser entfernt. Geht man von einer kompletten Festlegung der 45 ng/cm^2 ins Sediment aus, errechnet sich mit einer sommerlichen MAR von ca. 0,04 g/cm^2 (Zeitdauer Mitte bis Ende Stagnation) eine Konzentration von 1,123µg/g Uran an der Sedimentoberfläche. Die durchschnittlich gemessene Konzentration in den vier Sedimentkernen (Königswasseraufschluss) liegt im oberen Zentimeter bei 0,91±0,05 µg/g unkorrigiert und bei 0,71±0,17 µg/g für die auf Detritus korrigierten Werte. Der wesentlich größere Fehler des auf Detritus korrigierten Wertes spiegelt hier die sehr unterschiedlichen Th-Gehalte im oberen Sedimentbereich wider und deutet auf eine mögliche Nichtlinearität der Detrituskorrektur hin (s. Kap. 4.8.3).
Wenn man davon aus geht, dass alles akkumulierte Uran im Sediment verbleibt, ergibt sich bei einer Gesamtdepositionsdauer von ca. 23 Jahren ein Budget von 1035±506 ng. Das durchschnittliche Inventar in den oberen 15 cm der Sedimentsäule des Detritus korrigierten Urangehalts liegt bei 2748±185 ng/cm^2. Die Abweichung des Sedimentinventars kann mit möglichen Schwankungen der Deposition während der 23 Jahre und einem möglichen Grundwassereinfluss erklärt werden.
Vergleicht man auf der anderen Seite die so ermittelte sommerliche Inventaränderung von 70±22 ng/cm^2 Uran mit der, aus den diffusiven Flussdichten berechneten Inventaränderung, wird deutlich, dass das Uran auf keinen Fall über den diffusiven U-Fluss im Sommer ins Sediment gelangt. Die diffusive Inventaränderung ist mit 3,19±0,55 ng/cm^2 sogar noch kleiner als, allein die diffusive Uranfreisetzung ins Freiwasser während der Zirkulation mit einer Inventaränderung von 7,5±1,5 ng/cm^2. Es muss daher von einem partikulären U-Fluss als dem Haupttransportprozess von Uran aus dem Seewasser ausgegangen werden. Als Trägerphasen kommen dafür hauptsächlich nur organisches Material (Alberic et al., 2000), im Seewasser gebildetes Calcit (Ivanovich, 1992) oder amorphe Eisensulfide in Frage. Im Gegensatz zur FeS-Akkumulation findet die C_{org} und Calcit-Akkumulation weitestgehend ganzjährig statt (Schmid, 2002). Obwohl die Schichtung schon ab Mai stabil ist und infolge dessen der Stofftransport zwischen Epi- und Hypolimnion kaum mehr stattfindet, kann hier jedoch noch keine Abreicherung des Hypolimnions beobachtet werden. Der Vergleich des Inventarverlaufs von Uran mit Sulfid und Eisen zeigt andererseits, dass die Uranabreicherung im Seewasser erst bei fortgeschrittener Sulfidfreisetzung und entsprechenden Fe-Gehalten erfolgt. Daraus lässt sich vor allem auf amorphe Fe-Sulfide als Trägerphasen schließen (Lovley, 1991; Lovley et al. 1993, Wersin et al., 1994, Elbaz-Poulichet et al., 1997).
Dieser Mechanismus steht jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen von Anderson et al. (1989), die im sulfidischen Bodenwasser des Schwarzen Meers keine signifikante Abreicherung und partikuläre Sedimentation von Uran fanden. Sie machten dagegen die Diffusion von U aus dem Bodenwasser ins Sediment und anschließender reduktiven Fixierung als Hauptprozess für die Urananreicherung im Sediment verantwortlich .

Während der Winterzirkulation kommt aber ein weiterer Prozess zum Tragen. Durch die oxidative Uranfreisetzung (und den dadurch induzierten Flüssen, s.o.) im oberen Sedimentbereich wird eine Inventaränderung von 16,8±3,4 ng/cm^2 im tieferen Sediment verursacht. Das Porenwasserprofil vom 15.2.01 (Abb. 4-11) zeigt die Festlegung des nach unten diffundierenden Uran bei ca. 10 cm Tiefe. Alle Sedimentkerne zeigen auch eine Anreicherung von Uran im Bereich zwischen 8-10 cm. Aus den Inventarprofilen (Abb. 4-36) lässt sich der für eine diffusive Anreicherung notwendige Fluss abschätzen. Bei einer Sedimentationsrate in 10 cm Tiefe von ca. 0,6 cm/a (Abb. 4-34) ergibt sich ein jährlicher „Inventarfluss“ in dieser Tiefe von ca. 200 ng/cm^2/a Uran. Die aus dem Porenwasserprofil berechnete diffusive Inventaränderung ist demgegenüber jedoch mehr als eine Größenordnung kleiner. Der Vergleich mit dem Verlauf der Mn-Flussdichten während der Stagnation liefert den Hinweis für eine Erklärung. Am Anfang der Stagnation ist die Mn-Freisetzung und damit auch die Flussdichte am größten (Tab. 4-3). Gegen Ende der Stagnation ist die Mn-Flussdichte fast eine Größenordnung kleiner, da hier das meiste Mn schon freigesetzt und wegtransportiert wurde. Der Peeper vom 15.2.01 wurde fast am Ende der Freisetzungsperiode für Uran genommen, womit die daraus berechnete diffusive Inventaränderung die tatsächliche Inventaränderung dieser Periode stark unterschätzt. Eine zusätzliche Unsicherheit bei der Berechnung des Uraninventars des Sediments liegt in der Detrituskorrektur. Für die Korrektur wurde auf die Daten der Königswasseraufschlüsse der aus dem Vollaufschluss ermittelte Th/U-Faktor angewandt. Es ist jedoch möglich, dass bei dem Königswasseraufschluss im Verhältnis mehr Uran als Thorium aus dem detritischen Material gelöst wird, wodurch der authigene Urananteil überschätzt würde. Außerdem kann auch über das Grundwasser Uran ins Sediment gelangen, dieser Prozess konnte jedoch nicht quantifiziert werden.

4.12 Vertikaler Transport von Uran im Seewasser

4.12.1 Partikuläres Uran im Seewasser?

Beim Vergleich der durch die diffusiven Uranflüsse an der Freiwasser-Sediment-Grenze verursachten Inventaränderungen mit dem Seewasser- und Sedimentinventar (s. Kap. 4.11) wurde deutlich, dass der Transport von Uran ins Sediment über die partikuläre Phase erfolgen muss. Als Trägerphasen werden vor allem amorphe Eisensulfide in Betracht gezogen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Seewasserproben jeweils ungefiltert und gefiltert (0,45 µm) gewonnen. Die gefilterte Probe wurde dabei definitionsgemäß als die gelöste Fraktion angesehen.

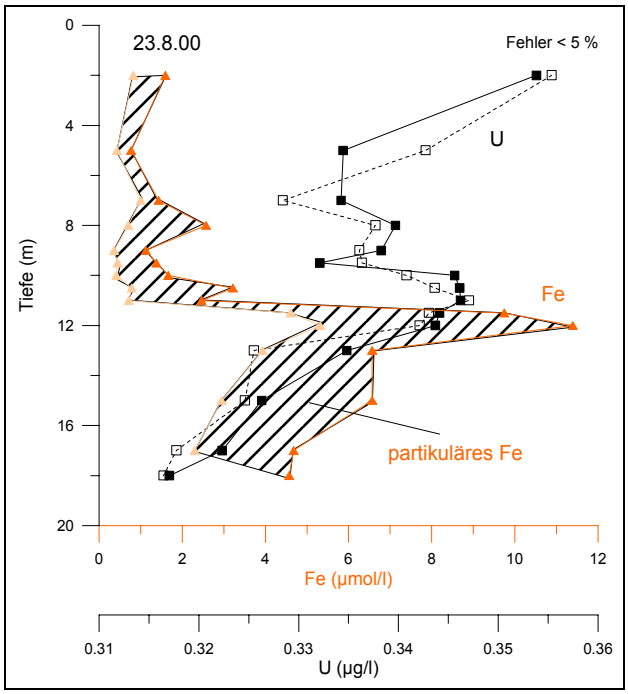

Abb. 4-37 Vergleich der gefilterten mit der Gesamtfraktion von U und Fe im Seewasser am 23.8.00

Abb. 4-37 zeigt den Verlauf der gesamten und gelösten Fe und U-Konzentrationen am 23.8.00. An diesem Termin waren die Fe-Gehalte im Seewasser mit über 11 µmol/l am höchsten. Der Verlauf zeigt einen Konzentrationspeak bei ca. 12 m, welcher auf den redoxinduzierten Fe-Kreislauf an der Redoxcline und zusätzlicher Akkumulation von Fe-oxid/hydroxiden aus dem oxischen Epilimnion zurückzuführen ist (vergl. Kap. 4.3.3). Fast 50 % des Fe liegt unterhalb der Redoxcline in partikulärer Form vor. Der Vergleich der gesamt- mit den gelösten U-Konzentrationen deutet im Rahmen der Fehler von 5 % darauf hin, dass das gesamte Uran in der gelösten Phase vorliegt. Der Konzentrationsverlauf von Uran zeigt ca. 1 m über dem Fe-Peak tendenziell auch eine Anreicherung im Seewasser, diese ist aber nicht signifikant.

Das Verhältnis von Fe zu U im Sediment liegt in den oberen 2-3 cm bei ca. 440 (µmol Fe/µg U). Wendet man dieses Verhältnis auf die Messwerte im Seewasser an, ergibt sich bei einer partikulären Fe-Konzentration (unterhalb 13 m Tiefe) von ca. 3,5 µmol/l eine dazugehörige partikuläre U-Konzentration von 0,008 µmol/l. Der Messfehler von U liegt bei einer Konzentration im Seewasser von ca. 0,36 µg/l bei ca. 0,018 µg/l. Der Unterschied zwischen den beiden Uranphasen ist damit selbst bei einer möglichen Unterschätzung bei der Rechnung um 100 % nicht erkennbar. Es besteht jedoch die Möglichkeit des Vorhandenseins einer partikulären kolloiden U- und Fe-phase (Partikelgröße 0,001-1 µm), die von den 0,45 µm Filtern nicht zurückgehalten werden und so der gelösten Phase zugeordnet wurden (Gariepy et al., 1994, Andersson et al., 2001).

4.12.2 Transportverhalten an der Redoxcline

Im ersten Beprobungsjahr konnte kein signifikanter, möglicherweise an die Stoffkreisläufe von Fe und Mn gekoppelter Urankreislauf an der Redoxcline festgestellt werden (s. Abb. 4-6). Im zweiten Beprobungsjahr fanden sich jedoch Anzeichen einer Urananreicherung im Bereich der Redoxcline. In Abb. 4-38 sind die Seewasserprofile von Uran und Mangan vom 7.9.01 und 4.10.01 dargestellt. Bei beiden Profilen ist ein leichter Uranpeak bei ca. 11 m sichtbar, der jeweils mit dem Konzentrationspeak von Mn zusammenfällt. Obwohl innerhalb eines Profils im Rahmen des Uranmessfehlers kaum von einem signifikanten Ereignis gesprochen werden kann, muss das Auftreten des Uranpeaks bei zwei aufeinander folgenden Beprobungsterminen als systematisch angesehen werden. Die Korrelation von U und Mn deutet dabei auf eine Kopplung der beiden Stoffkreisläufe hin. Eisen wurde hier nicht abgebildet, da der Profilverlauf ähnlich ist wie bei Mn. Aufgrund der wesentlich größeren Umsatzraten (und Konzentration) von Mn ist dieses hier der dominierende Prozess.

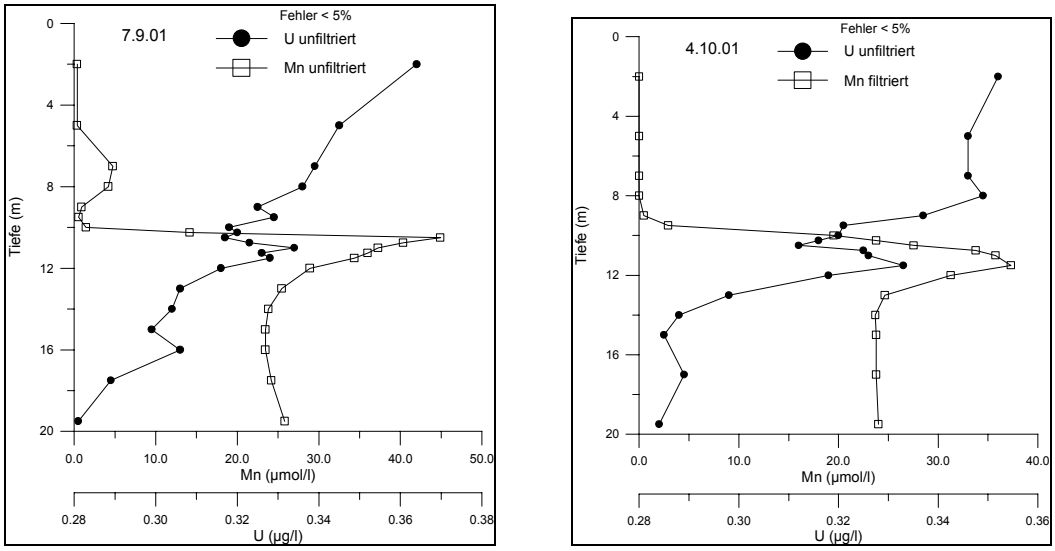

Abb. 4-38 Vergleich Mn- und U-Konzentrationsprofile an der Redoxcline im Seewasser (7.9.01 u. 4.10.01)

Der redoxinduzierte Mn-Kreislauf dient an der Redoxcline offensichtlich als Transportmechanismus für Uran zwischen dem oxischen Meta/Epilimnion und dem anoxischen Hypolimnion: das aus dem Hypolimnion nach oben diffundierende Mn^{2+} wird kurz oberhalb der Redoxcline zu partikulären Mn-oxid/hydroxiden oxidiert. Diese absorbieren bei der Entstehung und auch anschließend gelöstes U aus dem Seewasser (Anderson, 1982; Andersson et al., 1998; Moyes et al., 2000). Die Mn-Partikel sinken dann nach unten ins Hypolimnion wo sie schnell reduziert werden (z.B. durch S(-II) oder C_{org}) und geben dabei das absorbierte Uran wieder an die gelöste Phase ab. Es kann sich so nach und nach ein Uranpeak an der gleichen Stelle wie der Mn-Peak ausbilden. Im direkt

darüber liegenden oxischen Metalimnion kommt es dagegen zu einer relativen Abreicherung von Uran aus der Wassersäule. Dies wird besonders deutlich am Ende der Sommerstagnation, kurz vor dem Einsetzen der Zirkulation. Dass dieser Effekt nicht auch im Beprobungsjahr davor schon zu erkennen war, kann an der etwas niedrigeren räumlichen als auch zeitlichen Profilauflösung in diesem Jahr liegen.
Der Vergleich von Uran mit Molybdän und Antimon an der Redoxcline Abb. 4-39 zeigt deutlich, dass sich Mo und Sb wesentlich sensitiver bezüglich dieses Transportmechanismus verhalten. Beim Uran liegt die Konzentration des Peaks ca. 8 % über dem darüber liegenden Minimum, Mo liegt ca. 30 % höher und Sb sogar fast 150 % höher als das jeweilige Minimum. Im Rahmen dieser Arbeit kann jedoch keine quantitative vergleichende Aussage über die Sorptionsmechanismen dieser drei Elemente gemacht werden.

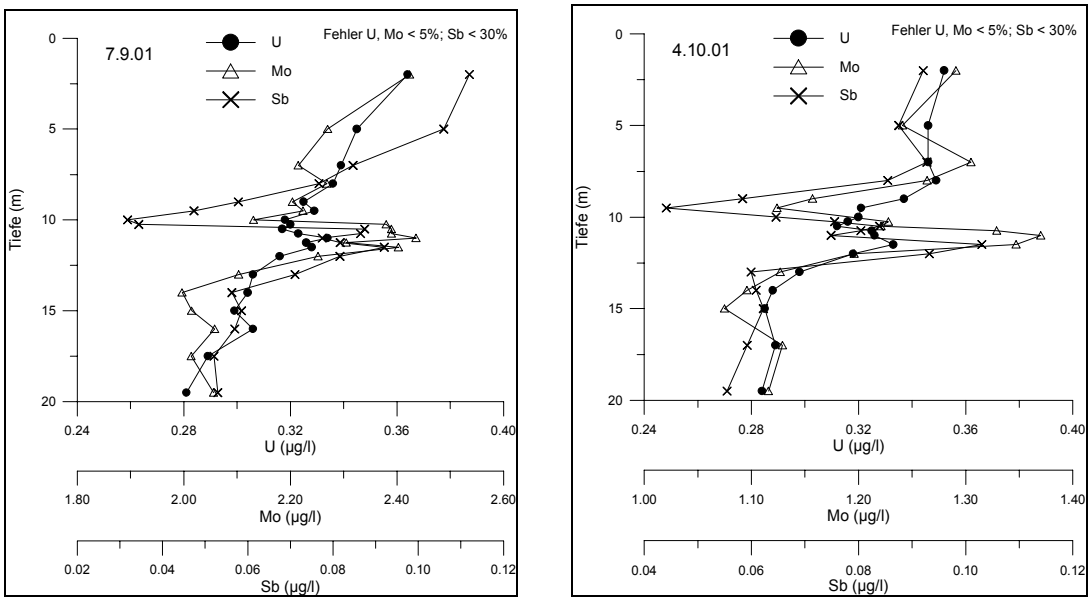

Abb. 4-39 Vergleich von U, Mo und Sb an der Redoxcline im Seewasser (7.9.01 u. 4.10.01)

4.13 Bindungsformen bzw. Mobilität von Uran im Sediment

Wie schon im Kapitel 4.7 gezeigt wurde, findet während der Zirkulationsphase eine oxidative Freisetzung von Uran ins Porenwasser statt. Als Trägerphase für Uran im Sediment wurde vor allem amorphes Eisensulfid in Betracht gezogen. Aus den Porenwasser- und Sedimentprofilen können jedoch noch keine direkten Aussagen über die Bindungsform und die Mobilität von Uran im Sediment getroffen werden. Hierzu wurde an einem Sedimentkern ein Oxidationsexperiment und an zwei weiteren Sedimentkernen ein sequentielles Lösungsverfahren durchgeführt.

4.13.1 Sensitivität des im Sediment gebundenen authigenen Uran gegenüber Oxidation

Bei diesem Experiment wurde der Verlauf der oxidativen U- und SO_4^{2-}-Freisetzung aus dem Sediment für verschiedene Sedimenttiefen untersucht. Der genaue Experimentaufbau und –Ablauf ist eingehend in Kap. 6.1.2.2 beschrieben. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Konzentrationen in den einzelnen Tiefenabschnitten auf die in dieser Tiefe vorhandenen durchschnittlichen Werte normiert. Die Durchschnittswerte wurden aus den Sedimentprofilen (Kap. 4.8.3) ermittelt.

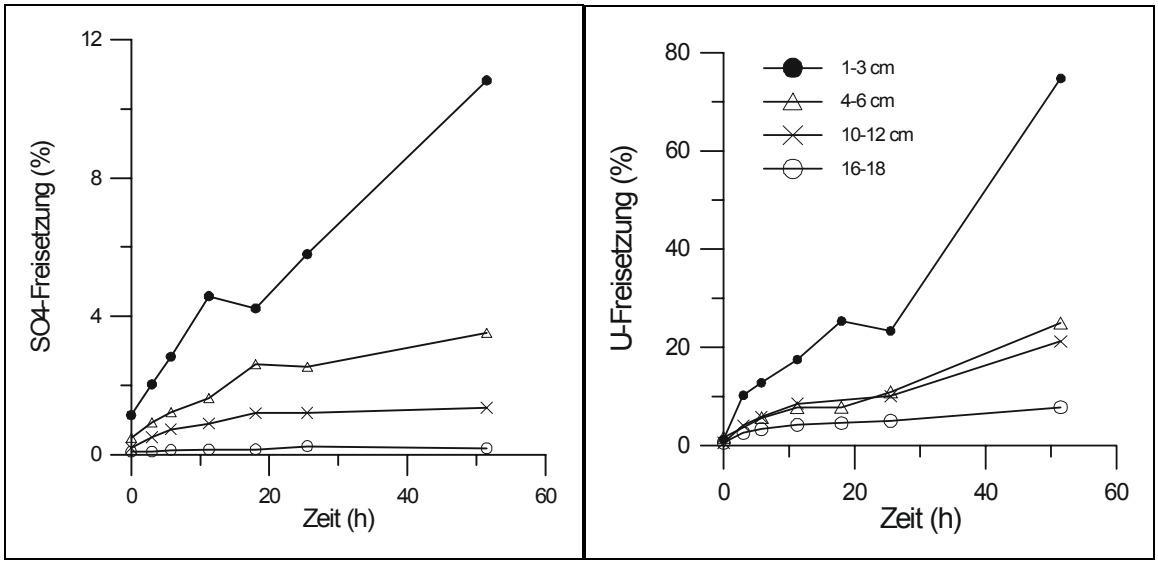

Abb. 4-40 relative SO_4^{2-}- und U- Freisetzung bei der Oxidation durch Luftsauerstoff von frischem Sedimentmaterial

Abb. 4-40 zeigt den zeitlichen Verlauf der auf das Festmaterial bezogene relativen Freisetzung von Uran und Schwefel (als Sulfat) für verschiedene Sedimenttiefen. Bei beiden Stoffen erkennt man deutlich eine mit der Zeit fortschreitende oxidative Freisetzung, die stark vom Alter des Sediments bzw. der Tiefe aus welcher das Sediment stammt, abhängt. Die größte und schnellste Freisetzung findet beim jungen Sediment der oberen drei Zentimeter statt. In 15-18 cm kann bei annähernd gleichbleibenden Gesamtkonzentrationen dieser Stoffe fast keine Freisetzung von SO_4^{2-} und U beobachtet werden. Dies ist ein Indiz für die unterschiedliche Reaktivität zwischen junger und älterer Sedimente, die bei Schwefel einfach erklärt werden kann: Im frisch akkumulierten Sediment finden sich verschiedene reaktive Schwefelspezies v.a. in Form amorpher Fe-sulfide und zusätzlich verschiedene Zwischenprodukte, die bei der mikrobiellen SO_4^{2-} Reduktion durch C_{org} (S(-II), S(0), S(+III), S(+IV)) (vergl. auch Kap. 4.8.3) entstehen. Sie können durch Luftsauerstoff zu Sulfat oxidiert werden. In den tieferen Sedimentschichten haben sich die Schwefelspezies wahrscheinlich im Rahmen der Diagenese des Sediments in weniger reaktive, kristalline Minerale umgewandelt (vergl. Kap. 2).

Die Verläufe der Freisetzung deuten auf eine Korrelation von U und SO_4^{2-} hin. Der Unterschied liegt jedoch in der Menge der Freisetzung: Nach ca. 50 h sind fast 80 % Uran im oberen Kernabschnitt freigesetzt, gegenüber ca. 11 % SO_4^{2-}. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Betracht: entweder das Uran ist vor allem an den Partikeloberflächen der amorphen Fe-sulfide gebunden und wird daher gegenüber dem Schwefel schneller freigesetzt, oder die Fe-Sulfide sind keine Trägerphasen und das Uran besitzt eine schnellere Freisetzungskinetik. Als weitere Trägerphase kommt für Uran organisches Material in Frage (Rossberg et al., 2000). Die Oxidation von C_{org} wurde jedoch nicht gemessen und kann daher hier nicht weiter interpretiert werden. Prinzipiell ist es auch denkbar, dass Uran als eigenständiges Mineral (U_3O_8) akkumuliert und damit eine von anderen Mineralen unabhängige Oxidationskinetik besitzen könnte (Duff et al., 1997, Duff et al. 1999). Ob das Uran bei der Freisetzung grundsätzlich seine Oxidationsstufe ändert und ob es sich um eine oxidative Freisetzung handelt kann hier nicht beantwortet werden.

In Abb. 4-41 ist die Uran- gegen die Sulfatfreisetzung aufgetragen. Für alle vier Sedimenttiefen zeigen sich annähernd lineare Beziehungen zwischen Uran und Sulfat, was darauf hindeutet, dass beide Freisetzungen die gleiche Reaktionsordnung haben. Das Verhältnis der Freisetzung verändert sich jedoch mit der Tiefe: die beiden oberen Kernabschnitte haben die gleiche Steigung von ca. 5,5 U/SO_4^{2-} und nimmt beim untersten Abschnitt (16-18 cm) auf über 30 zu. Hier ist zwar auch die Uranfreisetzung mit ca. 8 % nach 50 h gegenüber den obersten drei Zentimeter relativ gering, es kann jedoch aufgrund des wesentlich größeren U/SO_4^{2-} Verhältnisses von einer fast ausschließlichen Oberflächenreaktion (s.o.) bzw. Entkopplung der Uran- von der Schwefelfreisetzung ausgegangen werden.
Dies bestätigt die Ergebnisse aus Kap. 4.11. Demnach sedimentiert das Uran zunächst partikulär auf die Sedimentoberfläche. Ein Großteil des so sedimentierten Urans aus dem oberen Sediment gelangt dann über diffusiven Transport ins tiefere, ältere Sediment. Hier wird es wahrscheinlich bevorzugt an vorhandene Mineraloberflächen sorbiert oder bildet eigenständige Minerale. Dies ist möglicherweise auch ein Indiz dafür, dass Uran zwischen dem oberen und unteren Sediment in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt

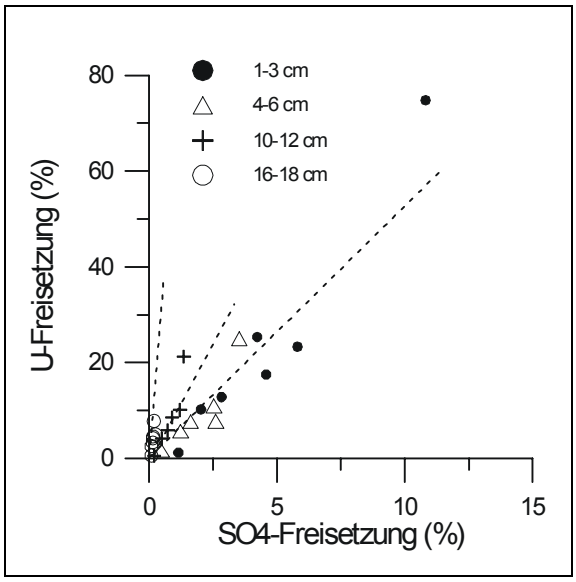

Abb. 4-41 Verhältnis zwischen U- und oxidativer SO_4^{2-} Freisetzung

4.13.2 Ergebnisse aus dem sequentiellen Extraktionsverfahren

Zusätzlich zu dem Oxidationsexperiment, wurde an zwei Sedimentkernen ein sequentielles Extraktionsverfahren angewendet (s. Kap. 6.1.2.2) (s.a. Lord (1988). Die vier verschieden Lösungsmittel (LM) wurden speziell unter dem Gesichtspunkt der möglichen Bindungsformen von Uran im Sediment ausgewählt. Die $NH_4(CO3)_2$-Lsg. ist das schwächste LM und löst vor allem an Oberflächen komplex gebundenes Uran (Duff et al. 1997). Die NH_4-acetat-Lsg. löst vor allem Carbonate (Koschinski & Halbach, 1995) und die anschließend eingesetzte 1N HCl ist ein gutes LM für leichtlösliche Sulfide und Oxide. Als letzter Schritt wurde das übrige, noch nicht gelöste Sediment mit Königswasser versetzt, um die schwerlöslichen Sulfide und Oxide zu lösen. (Lord, 1988) Bei beiden Kernen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Der Übersicht halber werden daher hier nur die Ergebnisse eines Kerns vorgestellt werden. Die Kerne wurden am Ende der Stagnation Anfang November 2001 genommen.

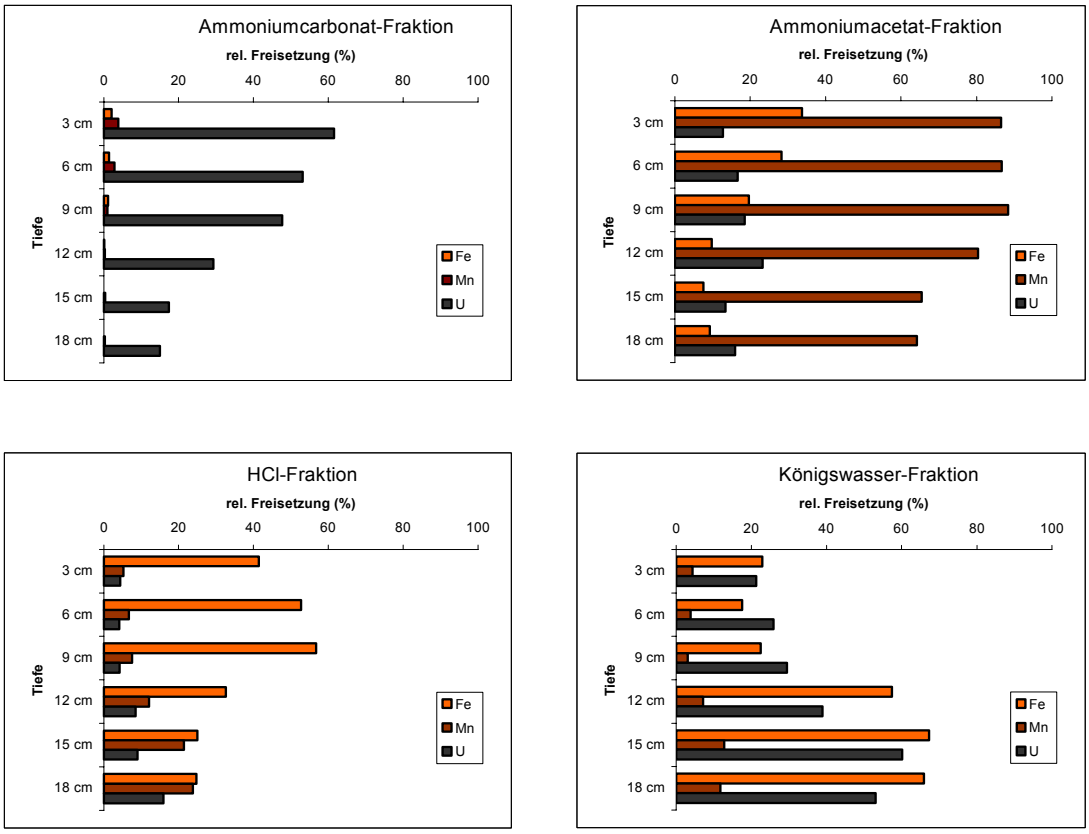

Abb. 4-42 Relative Freisetzung von Fe, Mn, und U unter Verwendung verschieden starker Lösungsmittel

In Abb. 4-42 sind die relativen Freisetzungen von Fe, Mn und U in den verschiedenen Extraktionslösungen dargestellt. Die Konzentrationen wurden auf den Gesamtgehalt in der jeweiligen Tiefe normiert.

In der $NH_4(CO_3)_2$ Fraktion findet eine signifikante Uranfreisetzung statt, die jedoch mit der Tiefe stark abnimmt. In den obersten drei Zentimeter werden über 60 % gelöst, während es im Bereich zwischen 16-18 cm nur noch ca. 15 % sind. Fe und Mn werden praktisch nicht freigesetzt. Die NH_4-acetat-Fraktion löst vor allem Mangan, wobei die Werte zwischen 65 % und 85 % liegen und somit den Hauptanteil des sedimentären Mn enthält. Fe wird in der obersten Sedimentschicht zu ca. 35 % gelöst und nimmt zur Tiefe hin auf ca. 10 % ab. Eine Uranfreisetzung findet nur moderat statt, mit Werten zwischen 12 % und 22 %, wobei hier keine Tiefenabhängigkeit auftritt. In der HCl Fraktion findet in den oberen 9 cm die Hauptfreisetzung von Fe mit Werten von 40-60 % statt. Im tieferen Sediment geht die Freisetzung dann auf ca. 25 % zurück. Bei Uran und Mangan können dagegen nur leichte Freisetzungen beobachtet werden. Sie nehmen dabei beide mit der Tiefe leicht zu. Bei der Königswasserfraktion wird kaum noch Mn gelöst, da es schon weitestgehend bei den vorherigen Extraktionsschritten in Lösung ging. Bei Fe und U findet man jedoch

interessante Freisetzungsprofile: Fe besitzt fast den spiegelbildlichen Verlauf wie bei der HCl Fraktion und U verhält sich spiegelbildlich zur Ammoniumcarbonatfraktion.
Um eventuelle Korrelationen zwischen Fe, Mn und U besser erkennen zu können, wurden die Werte jeweils gegeneinander aufgetragen. Es zeigt sich, dass zwischen der Uran und der Mn-Freisetzung lediglich bei der HCl Fraktion ein deutlicher proportionaler Trend besteht, während bei den anderen Fraktionen keine direkten Zusammenhänge erkennbar sind (Abb. 4-43). Allerdings sind bei beiden Elementen die Freisetzungen in der HCl Fraktion relativ gering. Gegenüber Fe zeigt Uran erst in der Königswasserfraktion einen linearen Zusammenhang, hier erreichen beide Elemente Freisetzungen über 60 %. Bei allen anderen Fraktionen können keine Proportionalitäten beobachtet werden.

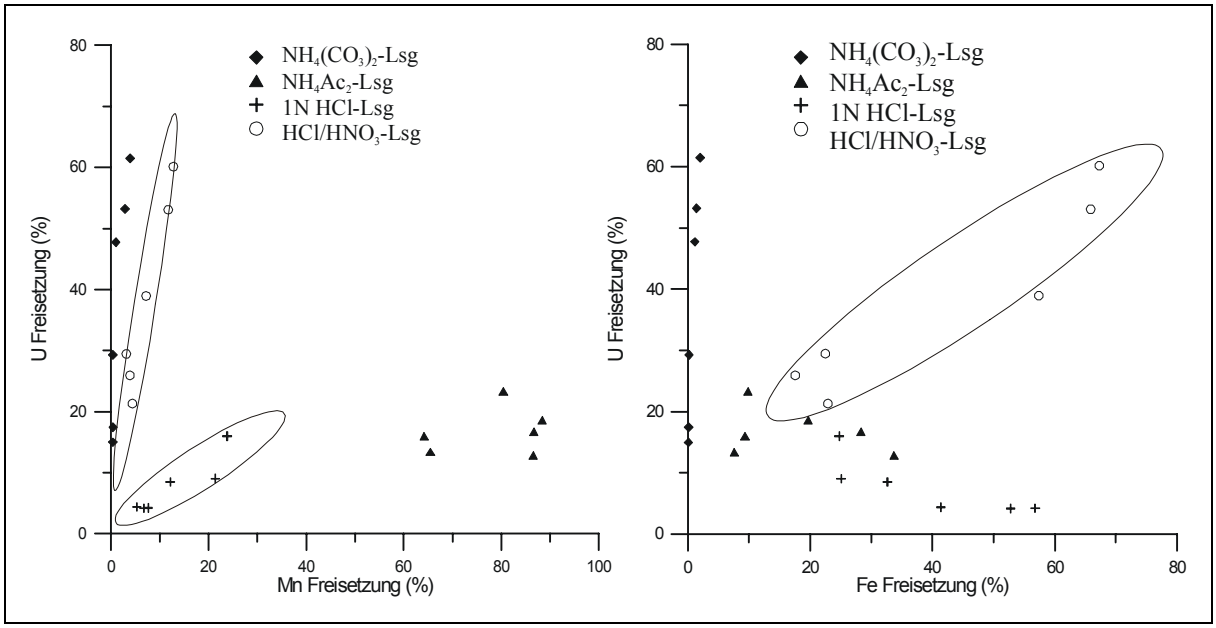

Abb. 4-43 Korrelation der Mn-U und Fe-U Freisetzung

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren:
Die Hauptfraktion von Mn liegt als Mn-carbonat vor (Ammoniumacetatfraktion). Da der Kern am Ende der Sommerstagnation genommen wurde, konnte auch im oberen Sedimentbereich kein Mn-oxid/hydroxid nachgewiesen werden. Beim Fe findet man im oberen Sedimentbereich hauptsächlich leicht lösliche Fe-sulfide (HCl-Fraktion). Ein kleinerer Teil des Fe könnte in diesem Bereich auch in Form von Fe-carbonat vorliegen, worauf die 30 % Fe-Freisetzung der oberen 6 cm in der $NH_4(CO_3)_2$-Fraktion hindeuten. Die hohen Fe-Gehalte der Königswasserfraktion im tiefen Sedimentbereich bestätigen die Ergebnisse des Oxidationsexperiments, nach denen es sich hier um schwerlösliche Fe-sulfide handelt. Beim Uran ist ein Großteil in den oberen 9 cm des Sediments sehr leicht gebunden und verfügt damit über eine hohe Mobilität in diesem Bereich. Da Carbonationen sehr gute Komplexbildner für Uran darstellen (vergl. Kap. 2), deutet es darauf hin, dass Uran hier wahrscheinlich als Oberflächenkomplex an organischem

Material (Rossberg et al., 2000) und amorphen Fe-sulfiden vorliegt (Wersin et al., 1994). Ein geringerer Teil zeigt eine Korrelation mit schwerer löslichen Mn-mineralen (s.a. Moyes et al., 2000). Im tieferen und älteren Sediment ist es vor allem in schwerlöslicher und damit immobiler Form gebunden, wobei die Korrelation mit Fe dabei auf eine Verbindung mit sehr stabilen Sulfiden hinweist. Dabei könnte es sich jedoch auch um den erhöhten Einfluss von detritischem Material im tieferen Sediment handeln. Hierzu zeigt Abb. 4-44 den direkten Vergleich zwischen der U- und der Th-Freisetzung. Es wird deutlich, dass mit den ersten drei Extraktionslösungen relativ wenig detritisches Th freigesetzt wird und der Urangehalt in diesen Lösungen wahrscheinlich weitestgehend auf authigenes U zurückzuführen ist. In der Königswasserfraktion sind dagegen vor allem in den unteren drei Sedimentproben (12-18 cm) höhere Th-Gehalte festzustellen.

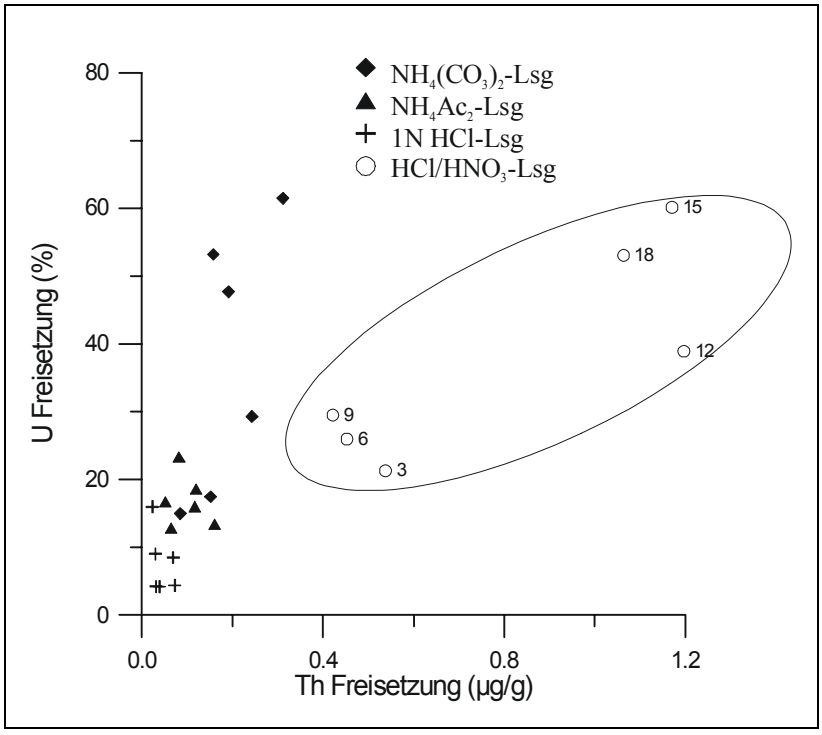

Abb. 4-44 U-Freisetzung in Vergleich mit der Th-Freisetzung

Um den Einfluss des detritischen Materials besser abschätzen zu können, wurde in einer Kerntiefe an den vier Extraktionslösungen das $^{234}U/^{238}U$ Aktivitätsverhältnis (AU) gemessen. Die Messung wurde mit einem Sektorfeldmassenspektrometer (TIMS, Fa. Finnigan MAT) durchgeführt, der Messfehler lag dabei unter einem Prozent. Das AU wird als qualitatives Maß für den detritischen Einfluss benutzt. Grundsätzlich unterscheiden sich die AUs in natürlichen Wässern von denen des Detritus. Während man im Wasser in der Regel Werte zwischen 1,0 und 1,4 findet, liegen die Werte von detritischem Material unter 1 (Ivanovich, 1992). Durch Vergleich der Aktivitätsverhältnisse des Seewassers mit denen der verschiedenen Extraktionslösungen lassen sich somit Rückschlüsse auf die Quelle des

Urans im Sediment ziehen. Für eine weitergehende theoretische Einführung über die Isotopengeochemie von Uran sei auf Ivanovich (1992) verwiesen.

Da für die Messung des Aktivitätsverhältnisses eine bestimmte Mindestmenge an Uran benötigt wird und bei den unteren Sedimentproben nur wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden exemplarisch die Extraktionslösungen der Tiefe 7-9 cm gemessen. Hier war genug Probenmaterial vorhanden. Zusätzlich wurde zum Vergleich das AU von einer gefilterten und ungefilterten Seewasserprobe vom 7.9.01 aus 11,5 m Tiefe gemessen.

	$NH_4(CO_3)$	NH_4-Ac	HCl	HCl/HNO_3	Seewasser unfiltriert	Seewasser filtriert
Th (µg/g)	0,19	0,12	0,03	0,42		
U (µg/g), bzw. (µg/l)	0,91	0,35	0,08	0,56	0,33	0,33
AU	1,204±0,007	1,189±0,005	1,175±0,014	1,168±0,002	1,210±0,01	1,185±0,014

Tab. 4-6 U/^{232}Th-Konzentrationsverhältnisse und ^{234}U/^{238}U-Aktivitätsverhältnisse für die verschiedenen Extraktionslösungen in der Tiefenprobe 7-9 cm

Das AU der gefilterten Seewasserprobe liegt mit 1,210±0,010 im typischen Bereich für oberflächennahe Gewässer (Osmond & Cowart, 1992). Der Vergleich mit der ungefilterten Probe deutet auf einen leichten Einfluss von detritischem, nicht authigenem Uran hin. Der Wert liegt hier bei 1,185±0,014. Das AU der ersten Extraktionslösung ($NH_4(CO_3)_2$-Lsg.) stimmt mit 1,204±0,007 mit dem Wert der gefilterten Seewasserprobe überein, woraus sich schließen lässt, dass es sich bei dem hier extrahierten Uran um authigenes Uran aus dem Seewasser handelt. Im Verlauf der Extraktion nehmen die U/^{232}Th-Verhältnisse stark ab. Die Aktivitätsverhältnisse von Uran gehen aber, unter der Voraussetzung, dass detritisches Material ein AU von 0,8-0,9 besitzt, nur moderat von 1,204±0,007 auf 1,168±0,002 zurück. Der Einfluss von Detritus, hat somit selbst bei den dreifach höheren ^{232}Th-Gehalten im tiefen Sediment, wahrscheinlich nur geringe Auswirkungen auf die verschiedenen Extraktionen von Uran aus dem Sediment. Dies bestätigt auch den kleinen Detrituskorrekturfaktor, wie er im Kapitel 4.8.3 für eine Detrituskorrektur angenommen wurde.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Korrelation von Uran mit Eisen in der Königswasserfraktion im tiefen Sediment auf authigenen Sedimentbestandteilen beruht. Ob Uran dabei in direkter mineralogischer Beziehung zu Fe steht, oder ob es eigenständige Minerale bildet bleibt jedoch ungeklärt.

In dieser Hinsicht stellt sich auch die Frage nach der Oxidationsstufe des im Sediment gebundenen Urans. Bei dem vor allem im oberen Sedimentbereich leicht bzw. an Oberflächen komplex gebundenen Uran handelt es sich wahrscheinlich um die oxidierte,

sechswertige Form UO_2^{2+}, da die reduzierten Formen UO_2 und U_3O_8 keine Komplexbildner sind und gegenüber Carbonationen (s.o.) als unlöslich angesehen werden (s. Grundlagen). Ob es sich bei dem schwerlöslichen Uran im tiefen Sediment um die reduzierte Form handelt, oder ob hier eine Verbindung zwischen dem sechswertigen Uran und Fe-Mineralen vorliegt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und ist aktuell Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

5 Zusammenfassung

Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das geochemische Verhalten von Uran und dessen Kopplung an vorherrschende Stoffkreisläufe im Willersinnweiher zu untersuchen. Zusätzlich sollten die Quellen und Senken sowie das Transportverhalten von Uran bestimmt und quantifiziert werden.

Es zeigte sich, dass der vertikale Transport von Uran im Seewasser und Porenwasser des Sediments maßgeblich von den redoxchemischen Bedingungen in der Wassersäule beeinflusst wird. Diese werden im Willersinnweiher zum einen durch die ausgeprägten Stagnations- und Zirkulationsphasen des Seewasserkörpers und zum anderen durch die für limnische Systeme extrem hohen Sulfatgehalte von im Mittel 2400 µmol/l bestimmt:
Der Schwefelkreislauf ist der dominierende Redoxkreislauf in diesem See. Die hohen Gesamtsulfidgehalte im sommerlichen Hypolimnion von über 300 µmol/l führen in Verbindung mit einem lateralen Einstrom von Fe-haltigem Grundwasser im Sommer zu einer ständigen Akkumulation von Fe-Sulfiden ins Sediment. Bei Mangan wird während der Sommerstagnation eine reduktive Freisetzung im Hypolimnion festgestellt. Die gelösten Mn-Konzentrationen sind mit bis zu 40 µmol/l ca. achtmal größer als die gelösten Fe-Gehalte. Der redoxinduzierte Mn-Kreislauf führt an der Redoxcline im Seewasser (10 m Wassertiefe) zu hohen Stoffumsätzen, wobei die akkumulierenden Mn-Oxid/Hydroxide durch das S(-II) im Hypolimnion sehr schnell wieder zu Mn^{2+} reduziert werden. Aufgrund des Phasenübergangs zwischen den festen Mn-Oxid/Hydroxiden im oxischen Metalimnion und gelöstem Mn^{2+} im anoxischen Hypolimnion, sowie dem hohen Sorptionsvermögen der Mn-oxid/hydroxide, wird das Transportverhalten von U, Mo und Sb an der Redoxcline stark beeinflusst: Oberhalb der Redoxcline kommt es zu einer Abreicherung, direkt unterhalb zu einer Freisetzung und Anreicherung dieser Spurenelemente im Seewasser.

Die anoxischen, organikreichen Sedimente stellen eine Senke für das Uran des Seewassers dar. Die heutigen, 23 Jahre alten Sedimente verfügen über ein durchschnittliches authigenes Uraninventar von 2,7±0,2 µg/cm^2. Im Untersuchungsjahr 2001 wurden von dem gemessenen Seewasserinventar (Höhe der Wassersäule 17 m) von ca. 0,6 µg/cm^2 insgesamt etwa 7,5 % (0,045 µg/cm^2) aus der Wassersäule entfernt und ins Sediment akkumuliert. Über das Grundwasser gelangt ständig gelöstes Uran in das Seewasser, wodurch sich der Seewassergehalt in einem mehr oder weniger stabilen Gleichgewicht mit dem umliegenden Grundwasser befindet. Der Wert für die Abreicherung der Wassersäule stellt wahrscheinlich nur eine untere Grenze dar, da der Einfluss des Grundwassers bei der Bilanzierung nicht quantifiziert werden konnte.

Für die U-Akkumulation ins Sediment wird nach den bisherigen Ergebnissen folgender Mechanismus postuliert:
Von Mitte bis Ende der sommerlichen Stagnationsphase kommt es im sulfidischen Hypolimnion zu einer Akkumulation von partikulärem Uran auf die Oberfläche des Sediments. Als Trägerphasen werden vor allem amorphe Fe-Sulfide aber auch partikuläres organisches Material vermutet, wobei Uran hauptsächlich in Form leicht gebundener Oberflächenkomplexe vorliegt. Zusätzlich diffundiert gelöstes U aus dem Bodenwasser ins Sediment und wird dort im Bereich der oberen 5 cm fixiert. Dieser Prozess ist gegenüber der partikulären Akkumulation aber nur von geringer Bedeutung. Im Verlauf der Zirkulationsphase findet eine signifikante oxidative Freisetzung des im Sommer akkumulierten Urans ins Porenwasser des Oberflächensediments statt, die zu einem U-Konzentrationspeak im Porenwasser führt. Der durch die Freisetzung induzierte U-Fluss transportiert den Großteil des Urans von der Sedimentoberfläche ins tiefere Sediment, wo es zwischen 8 cm und 10 cm Tiefe wieder festgelegt wird. In dieser Tiefe steigt die U-Konzentration bzw. das Inventar pro Tiefenzentimeter im Sediment auf ca. 2,3 µg/g bzw. 0,35-0,4 µg/cm^2 an.
Sowohl während der Stagnation als auch während der Zirkulation findet die diffusive U-Festlegung im Sediment im Bereich der Sulfatreduktionszone statt, was als ein Indiz für eine mikrobiell katalysierte Uranreduktion durch Sulfat reduzierende Bakterien angesehen wird. Für die Lebensdauer von Uran gegenüber der Festlegung konnte mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Diffusions-Reaktions-Modells ein Wert von ca. 10 Stunden ermittelt werden. Für das im oberen Sediment gebundenen Uran ergab sich gegenüber der oxidativen Freisetzung ein Wert von ca. 4 Tagen.

Die Untersuchung der Bindungsformen und Mobilität von Uran im Sediment (Oxidations- und Extraktionsexperiment) ergaben deutliche Unterschiede zwischen dem jungen Oberflächensediment (0-3 cm) und dem ca. 20 Jahre alten tieferen Sediment (12-15 cm): Im jungen Sediment liegt es hauptsächlich an Partikeloberflächen komplex gebunden vor und kann durch CO_3^{2-} haltiges Wasser und durch Oxidation mit Luftsauerstoff einfach mobilisiert bzw. gelöst werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die einfach mobilisierbare sechswertige Form (U(+VI)) oder das relativ leicht oxidierbare Mischoxid U_3O_8 des Urans. Im tieferen und älteren Sediment ist der Großteil des Urans wesentlich fester gebunden und kann erst durch starke Lösungsmittel (Königswasser beim Extraktionsexperiment) gelöst werden. Eisen zeigt in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten: Im jungen Sediment besteht das meiste Fe aus leichtlöslichen amorphen Fe-Sulfiden, die sich im Laufe der Diagenese mit zunehmender Sedimenttiefe in sehr schwer lösliche, kristalline Fe-Sulfide umwandeln. In welcher Oxidationsstufe das schwerlösliche U im tiefen Sediment vorliegt und ob es dabei in direkter mineralogischer Beziehung zu Fe steht, oder eigene Minerale bildet, bleibt jedoch ungeklärt.

6 Anhang

6.1 Probennahme und analytische Methoden

6.1.1 Probennahme

6.1.1.1 Seewasserproben

Die Beprobung erfolgte am Profil 2 des Hauptbeckens, welches einen repräsentativen Punkt des Willersinnweihers markiert **(**Abb. 3-1**)**. Die Tiefenauflösung der Profile richtete sich nach den jeweiligen Schichtungsverhältnissen im See. In der Herbst-Frühjahrszirkulationsphase wurde die gesamte Wassersäule nur alle 4 m beprobt (5 Proben), während zu den Stagnationszeiten besonders der Bereich um die Redoxcline wesentlich dichter beprobt wurde (bis zu 15 verschiedene Tiefen, mit einer Auflösung von z.T. 25 cm).

Das Wasser wurde mit einer 12V-Saugpumpe über ein variables Schlauchsystem aus der entsprechenden Tiefe gepumpt und über ein Durchflussmesssystem geleitet. Hier wurden gleichzeitig Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Eh-Wert und Sauerstoffgehalt des Wassers gemessen. Aus dem Sauerstoffgehalt ließ sich direkt die Lage der Redoxcline bestimmen, um daran die Intervalle der Probennahme anzupassen.

Das Wasser wurde mit einer 60-ml Spritze unter Ausschluss von Sauerstoff aus der Durchflussmesszelle entnommen und ein Teil davon sofort über einen 0,45µ-Vorsatzmembranfilter (Einweg, steril) filtriert. Davon wurden 20 ml in PE-Fläschchen gefüllt und ein anderer Teil in Fläschchen mit H_2S-Stabilisatorlösung gegeben. Der andere Teil der Proben wurde unfiltriert abgefüllt. Im Labor wurde ein Teil der gefilterten Proben zur Messung der Anionen 1:10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und bis zur Messung gekühlt aufbewahrt. Die Proben zur Kationenbestimmung wurden mit konzentrierter HNO3 (analyt. Grade) auf 5 % angesäuert, um alle Kationen in Lösung zu halten.

6.1.1.2 Sedimentproben

Der erste Sedimentkern wurde nach der Gefrierschwertmethode gewonnen. Hierbei wird von einer fest verankerten Plattform ein aus Edelstahl gefertigtes, hohles Schwert über ein Gestänge in das Sediment gerammt und anschließend mehrere Stunden lang durch ein wärmeisoliertes Schlauchsystem mit flüssigem Stickstoff gespült. Das Sediment friert dann am Schwert fest und kann anschließend damit herausgezogen werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, absolut ungestörte Sedimente gewinnen zu können, was besonders bei der Erstellung hochaufgelöster (mm-Bereich) Sedimentprofile von Bedeutung ist. Nachteilig ist jedoch der immense technische und zeitliche Aufwand und nicht zuletzt der Verbrauch von jeweils mehreren hundert Litern Flüssigstickstoff.

Unter Berücksichtigung der hier untersuchten Fragestellung, die keine absolut zerstörungsfreie Sedimentgewinnung benötigt, wurden die folgenden Kerne mit einem Rammkernlot gewonnen. Im Rahmen der Porenwasserprobennahme erfolgte manche Sedimentkernnahme auch mit einfachen Plexiglaszylindern unter Mithilfe von Tauchern. Beide Methoden sind relativ einfach und schnell, haben jedoch den Nachteil, dass das Sediment beim Eintauchen des Zylinders am Zylinderrand leicht verwischt wird. Der daraus entstehende Fehler wird bei der Fehlerbetrachtung berücksichtigt.

Die in den Zylindern befindlichen Sedimentkerne wurden unter Sauerstoffabschluss ins Labor transportiert und dort sofort weiterverarbeitet. Hierbei wurde das überstehende Bodenwasser mit einem dünnen Schlauch vorsichtig abgesaugt und anschließend das Sediment mithilfe eines Stempels aus dem Zylinder geschoben und in 10 bzw. 5mm dicke Scheiben geschnitten. Je nach anschließendem Aufschlussverfahren wurde es dann nass weiterverarbeitet oder bei 70°C getrocknet und danach in einem Achatmörser staubfein pulverisiert.

6.1.1.3 Porenwasserproben

Auf die Porenwasserbeprobung wird an dieser Stelle näher eingegangen, da diese immer mit großen potentiellen Fehlerquellen behaftet ist und sich die verschiedenen Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit stark unterscheiden.

Hauptfehlerquelle ist die Aufoxidation anoxischer Porenwässer durch Luftsauerstoff. Loder et al. (1978) und Lyons et al.(1979) fanden eine Ausfällung von Fe-Oxy/Hydroxyden, nachdem sie anoxische Porenwässer der Laboratmosphäre ausgesetzt hatten. Diese führte bereits nach 10 Minuten zu einem Verlust von Fe^{2+} von bis zu 80 % Eary und Schramke (1990) simulierten die Fe^{2+} Oxidationskinetik in Abhängigkeit vom pH-Wert und ermittelten für pH-Werte über 6,5 Fe^{2+} Halbwertszeiten von wenigen Minuten. Durch Mitfällungs- und Adsorptionsprozesse können die gelösten Gehalte vieler Spurenelemente, sowie Phosphat und Silikat ebenso herabgesetzt werden. Die Oxidation von gelöstem Sulfid und Hydrogensulfid findet ebenso relativ schnell statt; hier liegen die Halbwertszeiten jedoch bei mehreren Stunden (bei H_2S muss auch der Verlust durch Ausgasen berücksichtigt werden). Aus diesen Gründen ist der Kontakt von Porenwässer mit Sauerstoff unbedingt zu vermeiden, bevor diese nicht komplett gewonnen und chemisch stabilisiert wurden.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ergibt sich, wenn das Porenwasser nicht bei der in situ-Temperatur gewonnen wird, da das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Sediment und Porenwasser stark temperaturabhängig ist. Genauso kann Dekompression des Sediments die Porenwassergehalte beeinflussen, da sich aufgrund der Ausgasung gelöster Gase (CO_2, H_2S) die Löslichkeiten damit verbundener Salze verändern. Dieser Effekt kommt jedoch

nur bei Probennahme aus großen Wassertiefen (Ozean) zum Tragen und findet hier daher keine weitere Beachtung.

Die gebräuchlichste ex situ-Methode ist die Gewinnung eines Sedimentkerns (s.o.) und sofortige Abtrennung des Porenwassers unter Schutzgasatmosphäre mittels Zentrifugieren oder Abpressen. Dabei muss besonders darauf geachtet werden, dass es beim Sedimentgewinnen und -verarbeiten nicht zu einer Vermischung zwischen oxischen und anoxischen Sedimentteilen kommt: kommen anoxische Sedimente mit Sauerstoff in Kontakt, ist die Veränderung im Porenwasser besonders gravierend (aus diesem Grund sind z.B. Kastengreifer nur sehr bedingt für die Gewinnung von Porenwasserproben geeignet). Die Bereitstellung der Schutzgasatmosphäre zur Verarbeitung des Sediments ist im Gelände jedoch mit besonderem Aufwand verbunden, da sämtliche Arbeiten bis zur Stabilisierung der Porenwasserproben darin ausgeführt werden müssen.

Bei den in situ-Methoden gibt es v.a. zwei gebräuchliche Techniken:

a) Bei der in situ-Filtration wird ein Filtersystem in das Sediment eingebracht und über einen Schlauch das Porenwasser abgesaugt. Um eine entsprechende Tiefenauflösung zu erreichen, können multi-level-Beprober zum Einsatz kommen. Diese Methode kann allerdings nur bei relativ grobkörnigen Sedimenten angewendet werden, da gutdurchlässige (großporige) Filter verwendet werden müssen und so bei feinkörnigen Sedimenten zu viele Partikel in die Porenwasserprobe gelangen. Außerdem ist das Absaugen mit einem Schlauch nicht über größere Distanzen möglich (Druckverlust im Schlauch), so dass bei größeren Wassertiefen mit technisch sehr aufwändigen Landersystemen gearbeitet werden muss.
b) Die zweite in situ-Methode ist die Probenahme mittels Dialyse. Das Prinzip beruht auf dem diffusiven Austausch des Porenwassers mit einem bestimmten Volumen an deionisiertem und destilliertem Wasser bis zur Gleichgewichtseinstellung der chemischen Konzentrationen. Der Probennehmer, oft auch als peeper bezeichnet, besteht aus einer Plexiglasplatte in die in äquidistanten Abständen Kammern gefräst sind. Die Kammern sind mit destilliertem Wasser gefüllt und mit einer semipermeablen Membran abgedeckt. Diese wird von einer weiteren dünnen Platte, ebenfalls mit Aussparungen versehen, fixiert. Die Platte wird zur Probennahme in das Sediment eingebracht. Nach erfolgter Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts wird der Peeper geborgen und das Wasser aus den Kammern gewonnen, wobei unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden muss, um Oxidationsartefakte zu verhindern (s.o.). Entscheidend bei dieser Methode ist die Einhaltung einer erforderlichen Mindestzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung.

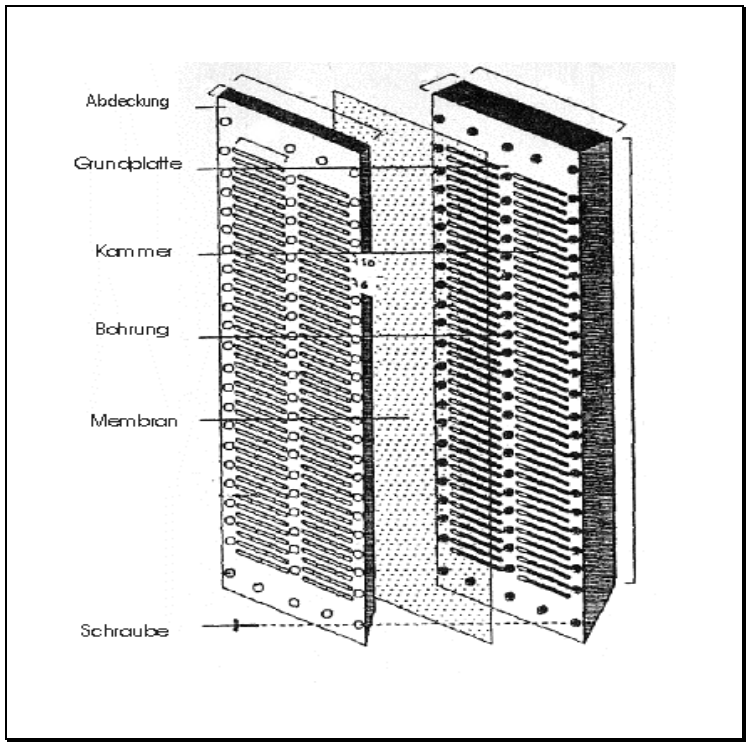

Abb. 6-1 Darstellung des verwendeten Porenwassersamplers (Peeper)

Ein Nachteil der in situ Methoden liegt darin, dass das Sediment beim Einbringen der Probennehmer an deren Rändern mehr oder weniger gestört wird
Zusammenfassend wird daraus aber ersichtlich, dass besonders ex situ-Methoden mit großen Problemen verbunden sind Daher wurde in dieser Arbeit eine in situ-Technik verwendet, wobei sich aufgrund der Probennahmetiefe von bis zu 20 m ein Peeper besonders eignet.

Die hier verwendeten Peeper gehen auf ein Design von Hesslein (1976) zurück, die Abmessungen wurden aber an die erforderliche Tiefenauflösung und Probenmenge angepasst. Die ursprünglich benötigte Austauschzeit liegt bei ca. 10 Tagen (Bufflap u Allen, 1995). Da sie jedoch stark von der Kammertiefe abhängt und diese hier verändert wurde, erfolgte mittels eines numerischen Diffusionsmodells die Berechnung der benötigten Austauschzeit. Dem Modell liegt rein diffusiver Stofftransport nach dem Fickschen Gesetz zugrunde, der nach einem geeigneten Lösungsalgoritmus iterativ berechnet wird (s. Kap. 6.2). Dabei wird die Konzentration an der einen Seite der Peeperkammer konstant gehalten, während sich die Konzentration am anderen Ende der Kammer aufsummieren kann. Da der am langsamsten diffundierende Stoff die längste Austauschzeit benötigt, wurde dessen Diffusionskonstante in der Berechnung verwendet. Uran hat von den hier untersuchten Stoffen die kleinste molekulare Diffusionskonstante mit 0,16 cm^2/d. Die Simulationen ergaben, dass sich ein völliges Gleichgewicht theoretisch erst bei sehr großen Austauschzeiten ergibt. Als praktikabel erwies sich ein Wert von 95 %, danach galt der Peeper definitionsgemäß als im Gleichgewicht. Es wurde ersichtlich, dass für vertretbare Austauschzeiten (bis zu drei Wochen) die Kammertiefe ein bestimmtes

Maß nicht überschreiten darf. Infolge dessen ist dem erzielbaren Probenvolumen bei vorgegebener Tiefenauflösung eine Grenze gesetzt, da auch das Verbreitern der Kammern nur bedingt möglich ist (Tiefenfehler durch schräg gesetzten Peeper). Insgesamt ergab sich damit für eine Austauschzeit von 14 Tagen eine Kammertiefe von 20 mm.

Es kamen zwei peeper mit einer Tiefenauflösung von 1 cm und 0,4 cm zum Einsatz. Um eine Auflösung von 0,4 cm zu erreichen, mussten für die technische Realisierbarkeit die Kammern in zwei Reihen jeweils um 0,4 cm versetzt zueinander angeordnet werden. In der Praxis konnte diese Auflösung jedoch nicht erreicht werden, da schon bei leicht unebenem Seegrund oder schräg gesetztem Peeper ein Tiefenfehler (Parallaxe) zwischen den Reihen von mindestens einer Kammerbreite auftrat und damit die nebeneinander liegenden Kammerreihen nicht mehr miteinander kombiniert werden konnten
Aus diesem Grund wurden im Folgenden zwar beide Kammerreihen beprobt, jedoch nur noch eine vollständig ausgewertet, d.h. die hierbei realisierte Tiefenauflösung lag bei 0.8 cm.

Vor dem Füllen mit destilliertem Wasser wurden die Peeper zum Reinigen mehrere Tage in verdünnter HNO3 eingelegt und anschließend mehrfach mit VE-Wasser gespült. Nach dem Befüllen der Kammern wurden diese mit einer Polycarbonatmembran (0.2 µm, nucleopore COSTAR) abgeschlossen und mit der Frontplatte fixiert. Das Einbringen der Peeper ins Sediment erfolgte durch Taucher. Nach 18 Tagen wurden die Peeper geborgen und die Kammern sofort beprobt. Dabei wurde in einer Stickstoffbox gearbeitet und diese während der Arbeit immer wieder mit Stickstoff gespült. Nach dem Filtrieren wurde ein Teil der Proben 1:10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt und bis zur Anionenbestimmung gekühlt aufbewahrt. Ein weiterer Teil wurde in PE-Fläschchen mit H_2S Stabilisatorlösung gegeben an denen im Labor sofort die H_2S-Gehalte gemessen wurden. Der Rest der Proben wurde mit 5 % HNO_3 angesäuert, um die Kationen zu stabilisieren.

6.1.1.4 Grundwasserproben

Im Rahmen der verschiedenen Projekte des Graduiertenkollegs GRK 273, wurden am Willersinnweiher vier vollverfilterte Brunnen gebohrt, die fast den gesamten Grundwasserleiter bis zu einer Tiefe von ca. 20 m durchteufen. Aus diesen Messstellen wurden mit drei simultan laufenden Tauchpumpen Proben aus drei verschiedenen Tiefen entnommen. Eine höhere Tiefenauflösung ist nicht sinnvoll, da es aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten und des inhomogenen Grundwasserzutritts im Brunnenrohr wahrscheinlich zu einer teilweisen Durchmischung der einzelnen Tiefen kommt. Um wirklich frisches Grundwasser zu bekommen wurden die Brunnen zunächst eine halbe Stunde leer gepumpt, bevor die Beprobung erfolgte. Die Behandlung erfolgte dann anschließend wie bei den Seewasserproben.

6.1.1.5 Beprobung der angrenzenden Seen

Da die angrenzenden Seen den Chemismus des Willersinnweihers maßgeblich mit beeinflussen (vgl. Wollschläger, 2002), wurden diese einmal (Mitte Oktober 2001) beprobt (um ihren Einfluss abschätzen zu können). Hierzu wurden von einem Boot aus mit Hilfe eines Wasserschöpfers aus drei unterschiedlichen Tiefen Wasserproben entnommen und genauso weiterverarbeitet wie die Seewasserproben des Willersinn. Eine Beprobung der Sedimente ist nicht sinnvoll, da die Seen zur Zeit noch bebaggert werden.

6.1.2 Probenaufbereitung

6.1.2.1 Aufbereitung der verschiedenen Wasserproben

Wie schon im Kapitel 6.1.1 erläutert, wurden die See-, Poren- und Grundwasserproben je nach anschließender Analysenform entweder mit 5 % konzentrierter HNO_3 (suprapur) angesäuert (Kationenbestimmung) oder lediglich gekühlt (Anionenbestimmung) und jeweils bis zur Messung gelagert.

6.1.2.2 Aufbereitung der Sedimentproben

An den Sedimentproben kamen je nach Teilfragestellung verschiedene Aufbereitungsmethoden zum Einsatz:

a) Zur Bestimmung der Gesamtgehalte der Kationen wurde mit einem Sedimentkern ein Vollaufschluss (Mikrowellenaufschlussverfahren) durchgeführt. Dazu werden getrocknete und fein pulverisierte Sedimentproben (s. Probennahme) mit einer Mischung von konzentrierter HCl, HNO_3, und HF versetzt und mehrere Stunden in der Mikrowelle erhitzt. HCl und HNO_3 lösen sämtliche Oxide, Karbonate, Sulfide und oxidierbare Substanzen (z.B. C_{org}), während das HF alle Silikate, insbesondere Quarz, aufschließt. Dadurch werden sämtliche Minerale und organischen Bestandteile des Sediments gelöst. Nach der Messung zeigte sich jedoch, dass aufgrund der hohen Anteile an Silikaten mit zunehmender Sedimenttiefe große Korrekturen erforderlich sind, um z.B. Uran auf detritische Anteile hin zu korrigieren. Diese Korrekturen sind jedoch mit einem starken Fehler behaftet (s. Kap. 4.8.3). Im Folgenden wurden daher bei weiteren Sedimentproben nur einfache Königswasseraufschlüsse vorgenommen, da die in Königswasser löslichen Bestandteile die gesamten geochemisch maximal verfügbaren Gehalte darstellen und nur diese für die in dieser Arbeit diskutierten Fragestellung benötigt werden.
b) Für die Königswasseraufschlüsse wurden 0,5 bis 1g getrocknete Probe in einem Becherglas mit 30 ml Königswasser (HCl/HNO_3 im Verhältnis von 1:3) versetzt und 24 h unter mehrmaligem Rühren stehen gelassen. Anschließend wurde mit MilliQ-Wasser auf 500 ml verdünnt und davon 20 ml filtriert (0,45 µm, Einweg, Fa.Nucleopore) und in PE-Fläschchen gefüllt.

c) Zur Untersuchung der oxidativen Uranfreisetzung aus dem Sediment wurde mit einem Sedimentkern ein Oxidationsexperiment durchgeführt. Hierbei wurde ein frischer Sedimentkern in sechs 3 cm dicke Scheiben unterteilt und diese direkt und ohne zu trocknen in 1 l Glasflaschen gegeben und mit MilliQ-Wasser auf 600 ml aufgefüllt. Die Flaschen wurden anschließend mit einem Schlauchsystem versehen (ähnlich dem Prinzip einer Gaswaschflasche) und kräftig mit Druckluft durchspült. Durch das Eintauchen des Schlauches in die Probenemulsion und den kräftigen Luftstrom wurde die Probe zusätzlich ständig gerührt. In regelmäßigen Abständen wurde eine Wasserprobe entnommen (40 ml) und pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit gemessen. Die Proben wurden filtriert und in zwei Fraktionen für die Bestimmung der An- und Kationen geteilt, wobei die Kationenproben wieder auf 5 % HNO3 (suprapur) angesäuert wurden. Nach der Probenahme wurden die fehlenden 40 ml in den Flaschen wieder mit MilliQ-Wasser aufgefüllt. Im Laufe des Experiments verdunsteten durch das ständige Durchblasen von Luft zusätzlich beträchtliche Mengen von Wasser aus den Flaschen, welches ebenso immer wieder regelmäßig nachgefüllt wurde. Da die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stark von der Temperatur abhängt, wurden die Proben während der Dauer des Experiments auf einer Temperatur von 2-5°C gehalten, um die gleichen Bedingungen zu behalten wie sie am Seegrund herrschen.

d) Zur Frage der Bindungsformen von Uran im Sediment wurde an mehreren Kernen ein eigens dafür entwickeltes sequentielles Extraktionsverfahren angewendet. Hierzu wurde ein frischer Sedimentkern in sechs 3 cm dicke Scheiben geteilt und die Hälfte davon in Bechergläser gegeben. Diese kamen in eine mit Stickstoff gespülte Kiste, da der erste Lösungsschritt unter O_2 freier Atmosphäre stattfinden muss. Die andere Hälfte wurde getrocknet und gewogen und so die Einwaage des im nassen Sedimentmaterials enthaltenen festen Sediments bestimmt. Als erstes Extraktionsmittel wurden 200 ml einer NH_4CO_3-Lösung verwendet, die vorher durch Spülen mit N_2 (ca. 1 h) O_2-frei gemacht wurde. Nach 24 h und mehrmaligem Rühren wurde das Sediment abzentrifugiert, die Lösung abdekantiert, filtriert und in PE-Fläschchen gefüllt. Das übrige Sediment wurde im zweiten Schritt mit 160 ml einer NH_4COOH-Lösung versetzt und anschließend genauso verfahren wie bei dem Schritt davor. Ab diesem Extraktionsschritt wurde jedoch unter normaler O_2-Atmosphäre gearbeitet. Als drittes Extraktionsmittel wurden 100 ml 1 N HCl verwendet und schließlich der Sedimentrest zuletzt mit 60 ml Königswasser aufgeschlossen. Diese Fraktion wurde nach dem Leaching auf 500 ml aufgefüllt und daraus die Probe gewonnen.

e) Für die Bestimmung des organischen (TOC) sowie des anorganischen Kohlenstoffgehalts (TIC) wurden ca. 0,4 bis 0,5 g getrocknetes Sediment in einen Porzellantiegel eingewogen und eine Stunde auf 500°C geglüht. Nach dem Abkühlen wurden die Tiegel erneut gewogen, wobei die Gewichtsdifferenz den Glühverlust darstellt. Auf die Molmasse von Kohlenstoff umgerechnet kann dieser als C_{org}-Gehalt (TOC) definiert werden. Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) und Gesamtschwefelgehalt (TS) wurden an der Geologischen und Geochemischen Fakultät der Universität Karlsruhe mit einem CS-Analycer gemessen. Aus der Differenz der TC- und TOC-

Gehalte ließen sich die TIC-Gehalte bestimmen. Bezogen auf die Molmasse von $CaCO_3$ ergaben sich daraus die Calciumcarbonatgehalte in Gew.%.

f) An zwei Sedimentkernen wurde neben der chemischen Analytik noch die Porosität, bzw. der Wassergehalt bestimmt. Hierzu wurde das Sediment in definierten Volumina, z.B 1 cm dicke Scheiben aus einem Stechzylinder mit 5 cm Durchmesser, in Bechergläser gegeben, gewogen, getrocknet und danach wieder gewogen. Der Gewichtsverlust in g entspricht gleichzeitig dem Porenvolumen in ml, woraus sich mit dem Gesamtvolumen der Probe die Porosität berechnen lässt.

6.1.3 Messung der physikalisch chemischen Parameter

Während der Seewasserprobennahme wurde das aus der entsprechenden Tiefe gepumpte Wasser durch eine Durchflussmesszelle geleitet und dabei simultan Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Eh-Wert, und die Leitfähigkeit gemessen. Sauerstoff- und pH-Sonden mussten vor jeder Messreihe neu kalibriert werden. Der im Feld gemessene Eh-Wert wurde um ein sondenspezifisches Potential (220 mV) korrigiert. Bei der Eh-Messung musste darauf geachtet werden, dass während einer gesamten Probennahme nur einmal von hohen (oxischen) nach niedrigen (anoxischen) Werten gemessen werden kann, da die Elektrode in der anderen Richtung einen sehr großen Memoryeffekt hat. Die verwendeten Messgeräte sind in Tab. 6-1 aufgelistet.

PARAMETER	MESSGERÄT
Sauerstoffgehalt	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten(WTW) Oxi 323A
pH	WTW ph340
Eh	WTW ph330 Eh Elektrode
Leitfähigkeit	WTW LF 330
Temperatur	WTW LF 330

Tab. 6-1 Verwendete Messgeräte für die Messung der physikalisch-chemischen Parameter im Feld

6.1.4 Messung der verschiedenen Elemente und Stoffe

6.1.4.1 Kationen

Die Bestimmung der Fe- und Mn- Gehalte erfolgte mittels eines Atomabsorptionsspektrometers (AAS), wobei für höhere Konzentrationen ein Flammen-AAS (PE-4100 Fa. Perkin Elmer) und für niedrigere Konzentrationen (oder geringe Probenmengen) ein Graphitrohr-AAS (AAS 5EA, Fa. Zeiss Jena) zum Einsatz kam. Aufgrund der prinzipiell guten Messbarkeit der hier gemessenen Elemente wurde auf eine Matrixkorrektur bei der Messung verzichtet. See-, Grundwasser- und Sedimentproben bzw. –aufschlüsse, sowie die Mn-Gehalte der Porenwasserproben (1:4 verdünnt) wurden mit dem Flammen-AAS gemessen. Die Fe-Konzentrationen der Porenwasserproben mussten mit dem Graphitrohr-AAS gemessen werden, da sie prinzipiell sehr niedrig waren und außerdem nur wenig Probenmaterial (max. 0,25 ml) zur Verfügung stand.
Uran, Th, Ba, Mo und Sb wurden im Auftrag mit einem Quadrupol-ICP-MS am Institut F.A. Forel in Genf gemessen. Hierbei wird die flüssige Probe über eine Kapillare angesaugt und in einem Zerstäuber vernebelt. Anschließend wird der Probentröpfchenstrahl durch ein Argonplasma geleitet, wobei die Probe vollständig ionisiert wird. Der Ionenstrahl wird danach durch ein mechanisches Blendensystem in ein Hochvakuum geleitet, in dem sich die Massentrenneinheit (Quadrupolfilter) befindet. Nach erfolgter Beschleunigung der Ionen auf mehrere keV, durchläuft der Ionenstrahl ein elektrostatisches Linsensystem und gelangt schließlich in den Massenfilter. Hier werden die Ionen bezüglich ihres e/m-Verhältnisses getrennt. Da Quadrupolmassenfilter eine relativ geringe Massenauflösung besitzen, können von Uran und Thorium nur die am häufigsten vorkommenden Isotope gemessen werden, d.h. ^{238}U (entspricht ca. 99,9 % Gesamt-U) und ^{232}Th. Bei der Probenbereitung muss noch darauf geachtet werden, dass der Gesamtgehalt aller gelösten Feststoffe nicht höher als 500 ppm liegt, da es sonst aufgrund von Verschmutzungseffekten innerhalb einer Messreihe zu einem mehr oder weniger starken Drift und damit zu großen Messfehler kommen kann.

6.1.4.2 Anionen

Die Konzentrationen an Chlorid und Sulfat wurden mit einem Ionenchromatograph (4000i, Fa. Dionex) gemessen. Das Prinzip der Trennung beruht hier darauf, dass eine Lösung von verschiedenen Ionen eine Ionentauschersäule entlang läuft und wegen unterschiedlich langen Retentionszeiten verschieden schnelle Wanderungsgeschwindigkeiten erreichen. Am Ende der Säule können die verschiedenen Ionen nacheinander z.B. mit einem Leitfähigkeitsdetektor nachgewiesen werden. Als Trennsäule wurde eine AS 14A 4mm verwendet und als Eluent ein HCO_3^-/CO_3^{2-}-Gemisch. Wegen Überschreitung des Messbereichs wurden die Seewasser- und Grundwasserproben 1:4 verdünnt. Die Porenwasserproben mussten 1:19 verdünnt werden, da nicht genügend Probenmaterial zur Verfügung stand.

Die Gehalte an Gesamtsulfid wurden mit einer Silbersulfid-Sonde (Ag500, Fa. WTW) gegenüber einer Referenzelektrode (Toepfer DJM 146 Micro Reference Electrode) gemessen. Das Messsystem wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Volker Wild (2002) aufgebaut und geeicht. Vor jeder Messreihe musste das System mit Standardlösungen verschiedener Konzentrationen kalibriert werden, da das relative Elektrodenpotenzial nicht über längere Zeiträume konstant bleibt.

Standardherstellung:
Für die Stammlösung werden 15 g Na_2S und 5 Plätzchen NaOH in 500 ml H_2O gelöst. Die genaue Sulfidkonzentration erhält man, indem man das Sulfid mit einer 0,1 N Iodlösung oxidativ als Schwefel ausfällt und die noch verbleibenden Iodionen mit einer 0,02 N Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Die Sulfidkonzentration errechnet sich dann aus:

$$S^{2-}(mol/l) = \frac{Iodlsg.(ml) - \frac{Thiosulfatlsg.(ml)}{5}}{Sulfidstammlsg.(ml) * 5} \qquad \textbf{(12)}$$

Die verschiedenen Kalibrationslösungen wurden dann aus dieser Stammlösung hergestellt. Die Messgrenzen der Sulfidsonde liegen zwischen 10^{-7} und 1 mol/l, wobei niedrige Konzentrationen Einstellzeiten von mehreren Minuten benötigen. Alle Proben wurden daher mit einem Magnetrührer dauerhaft gerührt, um eine gute Durchmischung der Proben zu gewährleisten. Die Kalibration ist im Bereich zwischen 0,01 und 1 mmol/l linear und wurde mit einem Feldphotometer (Testsatz Spectroquant, Fa. Merck) verglichen, wobei die Messwerte verschiedener Proben im Rahmen der Fehler gut überein stimmten.

Probenvorbereitung:
Da das gelöste Sulfid in Wasserproben sehr schnell entgast und oxidiert wird, müssen diese sofort nach der Probennahme konserviert werden. Dazu werden 10 ml Probe (je nach vorhandener Menge muss diese noch mit H_2O auf 10 ml verdünnt werden) mit 10 ml der sog. SOAB-II-Stabilisatorlösung versetzt. Sie besteht aus 80 g/l NaOH, 35 g/l Ascorbinsäure und 67 g/l EDTA. Durch den alkalischen pH-Wert liegt das gesamte Sulfid als S^{2-} vor. Die Ascorbinsäure dient als Antioxidationsmittel und das EDTA verhindert das Ausfallen schwerlöslicher Sulfide. Die Proben sind damit einige Stunden gekühlt haltbar, verlieren aber trotzdem schon nach 24 h merklich Sulfid. Daher wurden die Proben noch am Tag der Probennahme mit frisch angesetzten Standards gemessen.

6.2 Numerisches Diffusions-Reaktionsmodell

Da bei der Frühdiagenese in Sedimenten und den geochemischen Reaktionen in der Wassersäule in der Regel eine Vielzahl von Prozessen miteinander gekoppelt sind, ist es extrem schwierig, allein aus den gemessenen Stoffverteilungen die verschiedenen ablaufenden Prozesse zu erkennen und zu quantifizieren. Daher wurde speziell für die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Fragestellungen ein Transport-Reaktionsmodell für das Sediment entwickelt. Mit diesem Modell werden zuerst mit Sensitivitätstests der Einfluss verschiedener Parameter auf die einzelnen Prozesse und deren Kopplungsverhalten untersucht. Damit sollen die dominierenden Prozesse erkannt und quantifiziert werden. Anschließend sollen die gemessenen Sediment- und Porenwasserprofile nachgebildet, bzw. mit bestehenden Vorstellungen der ablaufenden Prozesse verglichen werden, um so die Werte der jeweiligen Prozessparameter abschätzen zu können.

6.2.1 Grundannahmen

Prinzipiell wird die Konzentration eines Stoffes an einer bestimmten Stelle im Sediment durch Transport (Advektion, Dispersion und Diffusion) und durch Reaktionen mit anderen Stoffen bestimmt. In dem hier verwendeten Modell wird die Frühdiagenese der Elemente organischer Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Eisen, Mangan und Uran modelliert.

Transport

Der Transport der gelösten Phasen im Sediment wird mittels molekularer Diffusion und Advektion beschrieben. Da die advektive Strömung durch das Sediment relativ klein ist und nur kleine Sedimenttiefen betrachtet werden, kann auf einen Dispersionsterm verzichtet werden. Damit erhält man (s. Grundlagen) für die Konzentrationsänderung mit der Zeit:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} * D \quad \pm \frac{\partial C}{\partial x} * V_a \qquad \left[\frac{mol}{l * d}\right] \qquad V_a = Advekt.geschw. \qquad \textbf{(13)}$$

Die Advektionsgeschwindigkeit entspricht dabei z.B. der Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers durch die Sedimentsäule. Im Sediment kann nicht der molekulare Diffusionskoeffizient verwendet werden, sondern muss auf die Tortuosität hin korrigiert werden. Dies trägt dem Umstand Rechnung, dass die effektive Diffusionslänge in einem porösen Medium mit abnehmender Porosität kleiner wird. Nach Boudreau (1996) lässt sich die Tortuosität abschätzen mit:

$$\theta^2 = 1 - 2 * \ln(\varphi) \qquad \theta = Tortuosität;\ \varphi = Porosität \qquad \textbf{(14)}$$

Da sich die Porosität mit der Tiefe ändert, erhält man schließlich für den tiefenabhängigen Diffusionskoeffizient im Sediment:

$$D_s(x) = \frac{D}{\theta^2_{(x)}} \qquad \left[\frac{cm^2}{d}\right] \qquad \textbf{(15)}$$

Für die Porosität wurde ein exponentieller Verlauf angenommen (Rabouille & Gaillard, 1991). Hierbei wurden an zwei Sedimentkernen Porositätsprofile gemessen und anschließend eine Exponentialfunktion daran angepasst (vergl. Abb. 4-15).
Der Transport fester Phasen wird üblicherweise auch mit einem Advektionsterms beschrieben. Die Advektionsgeschwindigkeit entspricht hier der Sedimentationsgeschwindigkeit der Festphasen im Sediment.

Reaktionen

Für die Simulation der geochemischen Reaktionen der verschiedenen Stoffe wurde ein kinetischer Ansatz gewählt. Dabei ist die zeitliche Änderung der Konzentration eines Stoffes an einem bestimmten Ort im Sediment (Reaktionsrate) abhängig von einer Reaktionskonstante und der Stoffkonzentration selbst:

$$\frac{dC}{dt} = R \qquad \left[\frac{mol}{l * d}\right] \qquad \textbf{(16)}$$

Für die Primär- und Sekundärreaktionen werden dabei verschiedene Formulierungen bzw. Reaktionskinetiken verwendet (s.u.).

Primärreaktionen

Der Abbau organischer Substanz wird mit einem sogenannten Multi-G-Modell (Boudreau, 1996) beschrieben, welches eine erweiterte Kinetik erster Ordnung benutzt. Dabei wird der gesamte organische Kohlenstoff auf mindestens zwei verschiedene Fraktionen mit verschiedenen Abbauraten verteilt (Multi-G). Dies trägt der Erkenntnis Rechnung, dass das organische Material nicht komplett die gleiche Reaktivität besitzt. Statt dessen besteht es aus unterschiedlich reaktiven Teilen, welche bei der Frühdiagenese progressiv abgebaut werden. In den ersten frühdiagenetischen Modellen wurde die Abbaurate von organischem Material ausschließlich durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben. Es wurde hierbei vorausgesetzt, dass die Netto-Abbaurate lediglich vom Reaktionsvermögen (kinetische Konstante) und der Konzentration des organischen Kohlenstoffs abhängt (analog zum radioakt. Zerfallsgesetz). Die nichtlineare Kopplung zwischen dem organischem Material und dem jeweiligen Oxidationsmittel bei mikrobiell gesteuerten Reaktionen wird besser mit einer sogenannten Monod Kinetik beschrieben (Boudreau, 1996):

$$\frac{dG}{dt} = R = -k * G * \frac{Ox}{K_{ox} + Ox} \qquad \left[\frac{mol}{l * d}\right] \qquad \textbf{(17)}$$

G ist hierbei das übliche Symbol für organischen Kohlenstoff, Ox ist die Konzentration des entsprechenden Oxidationsmittels und K_{ox} ist die stoffspezifische Monodkonstante. Die Reaktion wird also für große Ox-Konzentrationen unabhängig vom Oxidationsmittel (pseudo 1.Ordnung) und für sehr kleine Ox-Konzentrationen ($Ox << K_{ox}$) geht die Reaktionsrate gegen Null.

Da dieser Ansatz jedoch noch nicht die thermodynamische Redoxabfolge nach Froelich (1979) berücksichtigt, wird dem Reaktionsterm noch ein multiplikativer Inhibitionsterm hinzugefügt. Er bewirkt, dass der Abbau des organischen Materials in jeder Tiefe nur durch das energetisch ertragreichste der vorhandenen Oxidationsmittel erfolgt, bis diese verbraucht ist. Beispiel Nitratreduktion:

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{NO_3} = R = -k * G * \frac{NO_3}{K_{NO_3} + NO_3} * \frac{K'_{O_2}}{K'_{O_2} + O_2} \qquad \left[\frac{mol}{l * d}\right] \qquad \textbf{(18)}$$

Der Inhibitionsterm auf der rechten Seite der Gleichung sieht ähnlich aus wie der Monod-Term. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen gegenüber der Inhibitionskonstanten nimmt der Term einen Wert nahe bei null an, und für niedrige Sauerstoffkonzentrationen erreicht er einen Wert nahe eins. Dieses Konzept lässt nur eine teilweise Überlappung der Oxidationszonen zu.

Sekundärreaktionen

Bei den Sekundärreaktionen muss grundsätzlich zwischen Redoxreaktionen und Fällungs- bzw. Lösungsprozessen unterschieden werden. Da die sekundären Redoxreaktionen im Gegensatz zum Abbau von C_{org} häufiger auch abiotisch ablaufen und die Reaktionsraten von beiden Edukten abhängig sind, wurden hierfür Reaktionsterme 2. Ordnung eingesetzt (nach Boudreau, 1996):

$$\frac{dC}{dt} = R = \pm k * C_1 * C_2 \qquad \left[\frac{mol}{l * d}\right] \qquad \textbf{(19)}$$

Minerallösungs und Fällungsprozesse wurden mit einem Prozess erster Ordnung beschrieben. Dabei wird angenommen, dass bei über- bzw. unterschreiten des Löslichkeitsprodukts es zur Fällung, bzw. Auflösung des Minerals mit einer bestimmten Rate kommt. Die Rate hängt hierbei nur von der Reaktionskonstanten ab, welche ihrerseits jedoch vom Verhältnis der Über- bzw. Untersättigung abhängt (Boudreau, 1996).

Modellierung der Übergänge zwischen gelöster und fester Phase und sonstiger Prozesse

Bei den Primär-, als auch bei einigen der Sekundärreaktionen, finden die Reaktionen zwischen einer Festphase (z.B. C_{org}) und einer gelösten Phase (z.B. SO_4^{2-}), oder sogar zwischen zwei Festphasen (z.B. C_{org} u. MnO_2) statt. Die Konzentrationsangabe einer

Festphase ist im chemischen Sinne aber nicht definiert. In Wirklichkeit kommt es bei den Festphasen vor der Reaktion zu einem Phasenübergang in die gelöste Phase. Dieser Phasenübergang ist ebenfalls an eine bestimmte Geschwindigkeit bzw. Rate gebunden. In manchen Modellen wird versucht diese Abhängigkeit gesondert zu berücksichtigen und zu untersuchen. In dem hier vorgestellten Modell wird statt dessen ein vereinfachter Ansatz gemacht. Der Phasenübergang und die anschließende Reaktion wird zusammen gefasst, wobei die Festphase wie eine gelöste Phase behandelt wird. Dies entspricht einer kompletten Verfügbarkeit der festen Phase für die Reaktion. Bei diesem Ansatz muss noch berücksichtigt werden, dass die Konzentrationsangaben auf das gleiche Volumen bezogen werden. Da die feste und die gelöste Phase aufgrund der Porosität ϕ_x (tiefenabhängig) in Sedimenten unterschiedliche Volumina einnehmen, wird die Konzentration der festen auf das Volumen der gelösten (Porenraumvolumen) Phase normiert. Da sich die gemessenen Festphasenkonzentrationen zudem auf das Trockengewicht des Sediments bezieht, muss noch die Trockendichte ρ des Sediments berücksichtigt werden. Man erhält demnach:

$$C_l = C_s * \frac{1-\phi_x}{\phi_x} * \rho \qquad \left[\frac{mol}{l}\right] \qquad \textbf{(20)}$$

Weitere Prozesse, wie Adsorption, Desorption, Koagulation, Katalyse an Oberflächen, usw. werden nicht gesondert in das Modell implementiert, sondern sind in der Reaktionskonstante der jeweiligen Gesamtreaktion zusammengefasst. Diese Vorgehensweise macht insofern Sinn, als dass nun bei dem Modell nur relativ einfach messbare Größen verwendet werden.

Zusammenfassung der Modellgleichungen

Werden die verwendeten Gleichungen für den Transport und die Reaktionen der verschiedenen Stoffe zusammengefügt, erhält man ein System von Differentialgleichungen, die alle miteinander gekoppelt sind. Tab. 6-4 zeigt die verschiedenen Reaktionsgleichungen für den Abbau organischer Substanz. In Tab. 6-3 sind die Geschwindigkeitsgesetze der verwendeten Sekundärreaktionen dargestellt. Die chemischen Reaktionen, die den Gleichungen zugrunde liegen sind in den Grundlagen nachzulesen (Abb. 2-4).

6.2.2 Aufbau und Funktionsweise

Da bei diesem System gekoppelter und räumlich nicht konstanter Differentialgleichungen keine analytische Lösung gefunden werden kann, wurde ein numerisches Lösungsverfahren angewendet. Hierzu werden durch eine räumliche und zeitliche Diskretisierung die Differen*tial*quotienten durch Differen*zen*quotienten ersetzt (sog. finites Differenten Schema). Für die Bildung der Differenzenquotienten wurde ein explitites Lösungsverfahren angewandt (Lapidus & Binder, 1982). Im Ergebnis erhält man so ein vertikales Multiboxmodell der Sedimentsäule. Dabei wird die zu simulierende

Sedimentsäule der Gesamthöhe H in n = H/h Boxen der Boxhöhe h unterteilt. Die Boxhöhe h entspricht dabei der örtlichen Diskretisierung.
Die schrittweise Berechnung der Konzentration jeder Box wird dann nach folgendem Schema vorgenommen:
Zunächst werden die Startbedingungen und die Randbedingungen festgelegt. Das bedeutet, für die gesamte Sedimentsäule muss ein Konzentrationsprofil für den Start der Rechnung vorgegeben werden. Die Konzentration in den Randboxen, d.h. die Bodenwasser- und Grundwasserkonzentration (Randbedingungen) bleiben den gesamten Modelllauf konstant. Ausgehend von der Startkonzentration wird nun für jede Box nach jedem Zeitschritt (zeitliche Diskretisierung), die Summe aus der Konzentration des vorigen Zeitschrittes, dem Austausch mit der Box darüber und darunter und der Reaktionen in dieser Box berechnet. Dieses neu berechnete Konzentrationsprofil ist dann der Ausgangspunkt für den nächsten Zeit-Rechenschritt. Diese Rechenprozedur wird bis zum Erreichen von T_{max} oder eines statischen Zustandes (je nach Fragestellung) wiederholt durchgeführt.
Die Genauigkeit der numerischen Approximation hängt in erster Ordnung von der Größe der Orts- und Zeitdifferenz ab. Daher sollten grundsätzlich so kleine Boxhöhen und so kleine Zeitschritte wie möglich gewählt werden. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass infolge dessen der zeitliche Rechenaufwand erheblich wächst. In der Praxis wird daher oft ein Kompromiss zwischen Rechengenauigkeit und -Aufwand eingegangen.
Die Modellierung der Advektion erfolgte nicht auf dem üblichen Weg der Differenzenbildung des Advektionsterms (s.o.), da diese Methode zu Problemen durch numerische Dispersion führen kann. Statt dessen wandern die Konzentrationsprofile mit der konstanten Advektionsgeschwindigkeit die Boxen entlang. Für eine ausführliche Modellbeschreibung sei auf einschlägige Literatur verwiesen (z.B. Boudreau, 1996; Landenberger, 1998).

6.2.3 Modellparameter

Bei den verwendeten Modellparametern ist grundsätzlich zwischen Konstanten und Variablen zu unterscheiden. Prinzipiell können natürlich alle Parameter variiert werden, die sinnvolle Variation der meisten Parameter bewegt sich jedoch in gewissen Grenzen. Fest vorgegeben sind die molekularen Diffusionskonstanten der simulierten Stoffe, die Trockendichte des Sediments und die Monodkonstanten der Primärreaktionen. Die verwendete Boxhöhe und der Zeitschritt für die numerische Approximation werden für jeden Modelllauf so gewählt, dass eine maximale örtliche Auflösung bei vergleichsweise vertretbarem Rechenaufwand erreicht wird.
Alle Reaktionskonstanten, Inhibitionskonstanten und Löslichkeitsprodukte sind zunächst als freie Variablen anzusehen. Im einzelnen wurden jedoch für die Reaktionskonstanten der Sekundärreaktionen und die Löslichkeitsprodukte wenn möglich Literaturwerte verwendet. Die Inhibitionskonstanten wurden so gewählt, dass praktisch keine Überlappung der Redoxbereiche stattfand.

Als Hauptvariable sind die Abbaukonstante von C_{org}, die verschiedenen Bodenwasser- und Grundwasserkonzentrationen, sowie die Startkonzentrationen im Sediment zu nennen. Feststoffflüsse und die Sedimentationsrate werden ebenfalls variiert, hier liegen die realistischen Werte jedoch in einem engen Bereich. Die verwendeten Parameter und die dazugehörigen Werte sind in Tab. 6-2 aufgelistet.

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Zeitschritt (dt)	ca. 0,01-0,0001	d	diese Arbeit
Boxhöhe	0,05-0,2	cm	d.A.
C_{org} Abbauraten:			
k1	$0,05\text{-}1*10^{-5}$	1/d	Westrich & Berner (1984)
k2	$0,005\text{-}1*10^{-6}$	1/d	dto.
Monodkonstanten:			
K_{O2}	0,003	µmol/cm^3	Dhakar & Burdige (1996)
K_{NO3}	0,02	µmol/cm^3	dto.
K_{SO4}	0,02	µmol/cm^3	dto.
K_{MnO2}	n.m.	µmol/g	d.A.
K_{FeOOH}	n.m.	µmol/g	d.A.
Inhibitionskonstanten:			
In_{O2}	0,006	µmol/cm^3	d.A.
In_{NO3}	1	µmol/cm^3	d.A.
In_{MnO2}	n.m.	1	d.A.
In_{FeOOH}	n.m.	1	d.A.
Sekundärreaktionskonst.:			
$k_{MnO2\text{-}Fe(II)}$	300	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	Wang & Van Cappellen
$k_{Mn\text{-}Ox}$	384	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	dto.
$k_{Fe\text{-}Ox}$	384	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	dto.
$k_{U\text{-}Ox}$	0,1-1	1/d	d.A.
$k_{NH4\text{-}Ox}$	0	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	d.A.
$k_{H2S\text{-}Ox}$	160-1600	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	Wang & Van Cappellen
$k_{FeS\text{-}Ox}$	5-55	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	dto.
$k_{MnO2\text{-}H2S}$	0,00275	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	dto.
$k_{FeOOH\text{-}H2S}$	0,00275	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	dto.
$k_{U\text{-}Red}$	0,1-10	1/d	d.A.
Mineralisation:			
$k_mineral_{Fe}$	1-100	$(\mu mol/cm^3)^{-1}*a^{-1}$	d.A.
L_{FeS}	$1*10^{-4}\text{-}1*10^{-6}$	$(\mu mol/cm^3)^2$	Davison (1993)
molek. Diff.-konstanten:			
Dm_{O2}	1,02	cm^2/d	Boudreau (1996)
Dm_{Mn}	0,29	cm^2/d	dto.
Dm_{Fe}	0,32	cm^2/d	dto.
Dm_{U}	0,16	cm^2/d	Mangini et al. (2001)
Dm_{NO3}	0,91	cm^2/d	dto.
Dm_{NH4}	0,92	cm^2/d	dto.
$Dm_{HS\text{-}}$	1	cm^2/d	dto.

Dm_{SO4}	0,52	cm^2/d	dto.
Startkonzentration:			
$Corg1_{start}$	2500	µmol/g	d.A.
$Corg2_{start}$	2500	µmol/g	d.A.
$MnO2_{start}$	n.m.	µmol/g	d.A.
$FeOOH_{start}$	n.m.	µmol/g	d.A.
FeS_{start}	200	µmol/g	d.A.
$Usolid_{start}$	0,005	µmol/g	d.A.
Seewasserkonzentration:			
$O2_o$	0-0,34	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Mn(II)_o$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Fe(II)_o$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Uliquid_o$	$1,5*10^{-6}$	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$NO3_o$	0,03	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$NH4_o$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$S(-II)_o$	0-1	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$SO4_o$	1,8-2,8	$\mu mol/cm^3$	d.A.
Grundwasserkonzentration:			
$O2_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Mn(II)_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Fe(II)_u$	0,02	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$Uliquid_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$NO3_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$NH4_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$S(-II)_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
$SO4_u$	n.m.	$\mu mol/cm^3$	d.A.
Sedimentation:			
Flussdichte Corg1	2500-5000	$\mu mol/cm^2/a$	d.A.
Sed.rate	0,5-1,5	cm/a	d.A.
Porosität	0,85-0,99	1	d.A.
Trochensedimentdichte	2	g/cm^3	d.A.

Tab. 6-2 Verwendete Modellparameter und –Konstanten

$R_{Mn\text{-}Ox}$	=	$k_{Mn\text{-}Ox} *(Mn^{2+})*(O_2)$
$R_{Fe\text{-}Ox}$	=	$k_{Fe\text{-}Ox} *(Fe^{2+})*(O_2)$
$R_{NH4\text{-}Ox}$	=	$k_{NH4\text{-}Ox} *(NH_4^+)*(O_2)$
$R_{H2S\text{-}Ox}$	=	$k_{H2S\text{-}Ox} *(H_2S)*(O_2)$
$R_{FeS\text{-}Ox}$	=	$k_{FeS\text{-}Ox} *(FeS)*(O_2)$
$R_{MnO2\text{-}Fe(II)}$	=	$k_{MnO2\text{-}Fe(II)} *(MnO_2)*(Fe^{2+})$
$R_{MnO2\text{-}H2S}$	=	$k_{MnO2\text{-}H2S} *(MnO_2)*(H_2S)$
$R_{FeOOH\text{-}H2S}$	=	$k_{FeOOH\text{-}H2S}*(FeOOH)*(H_2S)$
$R_{U\text{-}Ox}$	=	$k_{U\text{-}Ox}*(U)$
$R_{U\text{-}Red}$	=	$k_{U\text{-}Red}*(U)*In_{o2}/(In_{o2}+(O_2)$

Tab. 6-3 Geschwindigkeitsgesetze der verwendeten Sekundärreaktionen (Boudreau, 1996)

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{O_2} = -kG\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2}$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{NO_3} = -kG\ \frac{NO_3}{K_{NO_3} + NO_3} \cdot \frac{K'_{O_2}}{K'_{O_2} + O_2}$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{MnO_2} = -kG\frac{MnO_2}{(MnO_2)_O} \cdot \frac{K'_{O_2}}{K'_{O_2} + O_2} \cdot \frac{K'_{NO_3}}{K'_{NO_3} + NO_3}$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{Fe(III)} = -kG\frac{Fe(III)}{(Fe(III))_O} \cdot \frac{K'_{O_2}}{K'_{O_2} + O_2} \cdot \frac{K'_{NO_3}}{K'_{NO_3} + NO_3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K'_{MnO_2} MnO_2}{(MnO_2)_O}}$$

$$\left(\frac{dG}{dt}\right)_{SO_4} = -kG\frac{SO_4}{K_{SO_4} + SO_4} \cdot \frac{K'_O}{K'_O + O_2} \cdot \frac{K'_{NO_3}}{K'_{NO_3} + NO_3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K'_{MnO_2} MnO_2}{(MnO_2)_O}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K'_{Fe(III)} Fe(III)}{(Fe(III))_O}}$$

Tab. 6-4 Verwendete Reaktionsgleichungen des Abbaus org. Materials (Boudreau, 1996)

7 Literatur

1. Abdelouas, A., Lu, Y.M., Lutze, W., Nuttall, H.E., *Reduction of U(VI) to U(IV) by indegneous bacteria in contaminated ground water.* Journal of Contaminant Hydrology, 1998. **35, (1-3)**: p. 217-233.
2. Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., *Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. **65**: p. 237-252.
3. Albéric, P., Viollier, E., Jézéquel, D., Grosbois, C., Michard, G., *Interactions between trace elements and disolved organic matter in the stagnant anoxic deep layer of a meromictic lake.* Limnol. Oceanogr., 2000. **45(5)**: p. 1088-1096.
4. Aller, R.C., Rude, R.D., *Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1988. **52**: p. 751-765.
5. Aller, R.C., *The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O_2, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances.* Journal of Marine Research, 1994. **52**: p. 259-295.
6. Anderson, R.F., *Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982. **46**: p. 1293-1299.
7. Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., LeHuray, A.P., *Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1989. **53**: p. 2215-2224.
8. Anderson, R.F., LeHuray, A.P., Fleisher, M.Q., Murray, J.W., *Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1989. **53**: p. 2205-2213.
9. Andersson, P.S., Porcelli, D., Wasserburg, G.J., Ingri, J., *Particle transport of ^{234}U-^{238}U in the Kalix River and in the Baltic Sea.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. **62**: p. 385-392.
10. Andersson, P.S., Porcelli,D., Gustafsson, Ö., Wasserburg, G.J., Ingri, J., *The Importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. **65**: p. 13-25.
11. Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Lenhart, J.J., Davis, J.A., *Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. **64**: p. 2737-2749.
12. Barnes, c.E., Cochran, J.K., *Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1993. **57**: p. 555-569.
13. Berner, R.A., *Early Diagenesis. A theoretical Approach*, ed. P.U. Press. 1980, Princetown.
14. Berner, R.A., *A new geochemical classification of sedimentary environments.* J. Sed. Petrol., 1981. **51**: p. 0359-0365.

15. Berner, R.A., *Sedimentary pyrite formation: An update.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1984. **48**: p. 605-615.

16. Boesen, C., Postma, D., *Pyrit formation in anoxic environments of the Baltic.* Amer. J. Sci., 1988. **288**: p. 193-206.

17. Boudreau, B., *Diagenetic modells and their implementation*. 1996, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.

18. Brookins, D.G., *Eh-pH-Diagrams for Geochemistry*. 1988, Berlin: Springer.

19. Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L., Figuerolo, E., *Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)$_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. **59**: p. 4113-4123.

20. Bufflap, S.E., Allen, H.E., *Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review.* Wat. Res., 1995. **29, No. 1**: p. 165-177.

21. Burdige, D.J., Nealson, K.H., *Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction.* Geomicrobiological Journal, 1986. **4**: p. 361-387.

22. Burdige, D.J., *The biogeochemistry of Mn and Fe reduction in marine sediments.* Earth-Science Reviews, 1993. **35**: p. 249-284.

23. Carignan, R., *Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes.* Limnol. Oceanogr., 1984. **29(3)**: p. 667-670.

24. Cutter, G.A., Cutter, L.S., *Metalloids in the high latitude North Atlantic Ocean: Sources and internal cycling.* Marine Chemistry, 1998. **61**: p. 25-36.

25. Cutter, G.A., Cutter, L.S., Featherstone, A.M., Lohrenz, S.E., *Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean.* Deep-Sea Research II, 2001. **48**: p. 2895-2915.

26. Davison, W., *The solubility of iron sulfides in synthetic and natural waters at ambient temperatures.* Aquatic Sciences, 1991. **53/54**: p. 309-329.

27. Davison, W., *Iron and manganese in lakes.* Earth- Science Reviews, 1993. **34**: p. 119-163.

28. De Vitre, R., *Multimethod characterization of the forms of iron, manganese, and sulfur in a eutrophic lake (Bret, Vaud, Switzerland)*, ed. S. Ph.D. diss. Univ. Geneva, Thesis no. 2224. 1986.

29. De Vitre, R., Davison, W., *Manganese particles in freshwater*, in *Environmental Particles*, H.P. Van Leeuwen, Buffle, J., Editor. 1993: Lewis, Boca Raton.

30. Dhakar, S.P., Burdige, D.J., *A coupled, non-linear, steady state model for early diagenetic processes in pelagic sediments.* Amer. J. Sci., 1996. **296**: p. 296-330.

31. Diem, D. and W. Stumm, *Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts ?* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984. **48**: p. 1571-1573.

32. Doi, D., Hirono, S., Sakamaki, Y., *Uranium mineralization by ground water in sedimentary rocks, Japan.* Econ. Geol., 1975. **70**: p. 628-646.

33. Duff, M.C., Amrhein, C., Bertsch, P.M., Hunter, D.B., *The chemistry of uranium in evaporation pond sediment in the San Joaquin Valley, California, USA, using X-ray fluorescence and XANES techniques.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1997. **61**: p. 73-81.

34. Duff, M.C., Hunter, D.B., Bertsch, P.M., Amrhein, C., *Factors influencing uranium reduction and solubility in evaporation pond sediments.* Biochemistry, 1999. **45**: p. 95-114.

35. Duff, M.C., Morris, D.E., Hunter, D.B., Bertsch, P.M., *Spectroscopic characterization of uranium in evaporation basin sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. **64**: p. 1535-1550.

36. Eary, L.E., Schramke, J.A., *Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen*, in *Chemicals Modeling of Aqueous Systems II*, D.C. Melchior, Bassett, R.L., Editor. 1990, Am. Chem. Society: Washington D.C. p. 379-396.

37. Elbaz-Poulichet, F., Nagy, A., Cserny, T., *The Distribution of Redox Sensitive Elements (U, As, Sb, V and Mo) along a River-Wetland-Lake System (Balaton Region, Hungary).* Aquatic Geochemistry, 1997. **3**: p. 267-282.

38. Emerson, S.R., Huested, S.S., *Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater.* Marine Chemistry, 1991. **34**: p. 177-196.

39. Erickson, B.E., Helz, G.R., *Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. **64**: p. 1149-1158.

40. Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Duff, M.C., Gorby, Y.A., Li, S.W. Krupka, K.M., *Reduction of U(VI) in goethite (α-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. **64**: p. 3085-3098.

41. Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., *Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1979. **43**: p. 1075-1090.

42. Gariepy, C., et al., *Aerly diagenetic processes in Labrador Sea sediments: uranium-isotopes geochemistry.* Can. J. Earth Sci., 1994. **31**: p. 28-37.

43. Gascoyne, M., *Geochemistry of the actinides and their daughters*, in *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmantal Sciences*, M. Ivanovich, Harmon, R.S., Editor. 1992, Oxford University Press: Oxford.

44. Grossart, H.P. and M. Simon, *Limnetic macroscopic organic aggregates (lake snow): Occurrence, characteristics, and microbial dynamics in Lake Constance.* Limnology and Oceanography, 1993. **38**: p. 532-546.

45. Hesslein, R.H., *An in situ sampler for close interval pore water studies.* Limnol. Oceanogr., 1976. **21**: p. 912-914.

46. Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Vol. 101. Auflage. 1995, Berlin, New York: Walter de Gruyter.

47. Huerta-Diaz, M.A., Morse, J. W., *A Quantitative Method for Determination of Trace Metal Concentrations in Sedimentary Pyrite.* Marine Chemistry, 1990. **29**: p. 119-144.

48. Ivanovich, M., Harmon, R.S., *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmantal Sciences*. Vol. 2. 1992: Oxford University Press.

49. Jakobsen, R., Albrechtsen, H.J., Rasmussen, M., Bay, H., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., *H_2 concentrations in a landfill leachate plume (Grinsted, Denmark): In situ*

energetics of terminal electron acceptor processes. Environ. Sci. Technol., 1998. **32**: p. 2142-2148.

50. Jorgensen, B.B., *Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with spezial reference to anoxic-oxic interface environments.* Phil. Trans. R. Scoc. Lond., 1982. **B 298**: p. 543-561.

51. Jung, M., *Der Mangankreislauf im Hypolimnion des Überlinger Sees (Bodensee)*. 1997: Dissertation, Universität Heidelberg.

52. Kaufman, A., et al., *The status of U-series methoda of mollusk dating.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971. **35**: p. 1155-1183.

53. Kepkay, P.E., *Kinetics of microbial manganese oxidation and trace metal binding in sediments: Results from an in situ dialysis technique.* Limnology and Oceanography, 1985. **30**: p. 713-726.

54. Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., *Uranium in the Oceans: Where does it goes and why.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1991. **55**(1799-1806).

55. Koschinsky, A. and P. Halbach, *Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications.* Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. **59**(24): p. 5113-5132.

56. Krupp, R.E., *Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350°C.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1988. **52**: p. 3005-3015.

57. Landenberger, H., *CoTReM, ein Multi-Komponenten Transport- und Reaktions-Modell*. Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften, Nr. 110. 1998: Universität Bremen.

58. Langmuir, D., *Uranium solution- mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1978. **42**: p. 571-580.

59. Lapidus, L., Pinder, G.F., *Numerical solution of partial differential equations in science and engineering*. 1982: John Wiley & Sons.

60. Leventhal, J., Taylor, C., *Comparison of methods to determine degree of pyritization.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1990. **54**: p. 2621-2625.

61. Lind, C.J., Hem, J.D., Roberson, C.E., *Reaction products of manganese-bearing waters*, in *Chemical Quality of Water and the Hydrological Cycle*, R.C. Averett, McKnight, D.M., Editor. 1987: Lewis, Chelsea, Michigan. p. 273-301.

62. Loder, T.C., Lyons. W.B., Murray, S., McGuinness, H.D., *Silicate in anoxic pore waters and oxidation effects during sampling.* Nature, 1978. **273**: p. 373-374.

63. Lord, C.J., *A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials.* J. Sed. Petrol., 1982. **50**: p. 1117-1120.

64. Lovley, D., Phillips, E.J.P.,Gorby, Y.A., Landa, E.R., *Microbial reduction of uranium.* Nature, 1991. **350**.

65. Lovley, D., Phillips, E.J.P.. *Bioremediation of Uranium Contamination with Enzymatic Uranium Reduction.* Environ. Sci. Technol., 1992. **26**: p. 2228-2234.

66. Lovley, D., Roden, E. E., Phillips, E., Woodward, J.C., *Enzymatic iron and uranium reduction by sulfate-reducing bacteria.* Marine Geology, 1993. **113**: p. 41-53.

67. Lovley, D., Chapelle, F.H., *Deep surface microbial processes.* Rev. Geophys., 1995. **33**: p. 365-381.

68. Lyons, W.B., Gaudette, H.E., Smith, G.M., *Pore water sampling in anoxic carbonate sediments: oxidation artifacts.* Nature, 1979. **277**: p. 48-49.

69. Magyar, B., Moor, H.C., Sigg, L., *Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonal anoxic hypolimnion.* Limnol. Oceanogr., 1993. **38**: p. 521-531.

70. Mangini, A., Jung, M., Laukenmann, S., *What do we learn from peaks of uranium and of manganese in deep sea sediments?* Marine Geology, 2001. **177**: p. 63-78.

71. Mangini, A., et al., *Evidence for a higher, natural U-content on world rivers.* Nature, 1979. **79**: p. 337-339.

72. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, H.M.f.U., Landwirtschaft und Forsten, Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrsg), *Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum, Fortschreibung 1983-1998*. 1999, Stuttgart, Wiesbaden, Mainz.

73. Morford, J.L., Emerson, S., *The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1999. **63**: p. 1735-1750.

74. Moyes, L.N., Parkman, R.H., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Livens, F.R., Hughes, C.R. , Braithwaite, A., *Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study.* Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 1062-1068.

75. Myers, C.H., Nealson, K.H., *Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulfur.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1988. **52**: p. 2727-2732.

76. Osmond, J.K., Ivanovich, M., *Uranium-series mobilization and surface hydrology*, in *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmantal Sciences*, M. Ivanovich, Harmon, R.S., Editor. 1992, Oxford University Press: Oxford. p. 259-289.

77. Osmond, J.K., Cowart, J.B., *Ground water*, in *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmantal Sciences*, M. Ivanovich, Harmon, R.S., Editor. 1992, Oxford University Press: Oxford.

78. Peiffer, S., *Reaction of H_2S with Ferric Oxides.* American Chemical Society, 1994: p. 371-390.

79. Peiffer, S., *Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten.* Dissertationsschrift, Bayreuther Inst. für terr. Ökosystemforschung (Hrsg), 1997. **Band 47**.

80. Postma, D., Jakobsen, R., *Redox zonation: Equilibrium constrains on the Fe(III)/SO_4-reduction interface.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1996. **60**: p. 3169-3175.

81. Pracht, J., *Abiotische frühdiagenetische Redoxprozesse mit Eisen*. 2001: Dissertation, Universität Heidelberg.

82. Pyzik, A.J., Sommer, S.E., *Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1981. **45**: p. 687-698.

83. Rabouille, C., Gaillard, J-F., *Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O_2, NO_3, Mn, and PO_4.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1991. **55**: p. 2511-2525.

84. Rabouille, C., Gaillard, J-F., *A Coupled Model Representing the Deep-Sea Organic Carbon Mineralization and Oxygen Consumption in Surficial Sediments.* Journal of Geophysical Research, 1991. **96**: p. 2761-2776.

85. Roßberg, A., Baraniak, L., Reich, T., Hennig, C., Bernhard, G., Nitsche, H., *EXAFS structural analysis of aqueous uranium(VI) complexes with lignin degradation products.* Radiochim. Acta, 2000. **88**: p. 593-597.

86. Sandler, B., *Die Wirkung von Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen auf die Nährstoffströme und die biotische Dynamik eines anthropogenen Gewässers am Beispiel des Willersinnweihers/Ludwigshafen*. 2000: Dissertation, geogr. Institut, Universität Heidelberg.

87. Schmid, J., *Calcitfällung und Phosphor-Kopräzipitation im Phosphorhaushalt eines eutrophen Hartwassersees mit anoxischem Hypolimnion (Willersinnweiher, Ludwigshafen am Rhein)*. 2002: Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

88. Schroeder, J.H., Miller, D.S., Friedman, G.M., *Uranium distributions in recent skeletal carbonates.* J. Sed. Petrol., 1970. **40**: p. 672-681.

89. Schwoerbel, J., *Einführung in die Limnologie*. Vol. 8., vollständig überarbeitete Auflage. 1999, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm: Gustav Fischer.

90. Shaw, T.J., Sholkovitz, E.R., Klinkhammer, G., *Redox dynamics in the Chesapeake Bay: The effect on sediment/water uranium exchange.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1994. **58**: p. 2985-2995.

91. Shokes, T.E., Moller, G., *Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal.* Environ. Sci. Technol., 1999. **33(2)**: p. 282-287.

92. Sigg, L., *Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles*, in *Chemical processes in lakes*, W.e. Stumm, Editor. 1985, Wiley: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. p. 283-310.

93. Sigg, L., *Regulation of trace elements in lakes, the role of sedimentation*, in *Chemical and biological regulation of aquatic systems*, J. Buffle, DeVitre, R. (eds), Editor. 1994, Lewis Publishers: Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokio. p. 175-195.

94. Soetaert, D., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., *A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1996. **60**: p. 1019-1040.

95. Spycher, N.F., Reed, M.H., *As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1989. **53**: p. 2185-2194.

96. Steinmann, P., Shotyk, W., *Sampling anoxic pore waters in peatlands using "peepers" for in situ-filtration.* Fresenius J Anal Chem, 1996. **354**: p. 709-713.

97. Stone, A.T., Morgan, J.J., *Reductive dissolution of metal oxides*, in *Aquatic Surface Chemistry*, W.e. Stumm, Editor. 1986: Wiley, New York. p. 221-254.

98. Stumm, W. and J.J.Morgan, *Aquatic Chemistry.* 1981, New York: John Wiley & Sons.

99. Taillefert, M., Bono, A.B., Luther, G.W., *Reactivity of Freshly Formed Fe(III) in Synthetic Solutions and (Pore)Waters: Voltammetric Evidence of an Aging Process.* Environ. Sci. Technol., 2000. **34**: p. 2169-2177.

100. Thomson, J., Wallace, H.E., Colley, S., Toole, J., *Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last Glacial stage - a diagenetic phenomenon.* Earth and Planetary Science Letters, 1990. **98**: p. 220-232.

101. Tipping, E., Woof, c. Cooke, D., *Iron oxide from a seasonally anoxic lake.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1981. **45**: p. 1411-1419.

102. Tipping, E. and M. Ohnstad, *Colloid stability of iron oxide particles from a freshwater lake.* Nature, 1984. **308**: p. 266-268.

103. Tripathi, V.S., *Comments on "Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits".* Geochim. Cosmochim. Acta, 1979. **43**: p. 1989-1990.

104. Urban, N.R., Brezonik, P.L., Baker, L.A., Sherman, L.A., *Sulfate reduction and diffusion in sediments of Little Rock Lake, Wisconsin.* Limnol. Oceanogr., 1994. **39**: p. 797-815.

105. Urban, N.R., Dinkel, C., Wehrli, B., *Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers.* Aquatic Sciences, 1997. **59**: p. 1-25.

106. Van Cappellen, P., Wang, Y., *Metal cycling in surface sediments: modelling the interplay between transport and reaction*, in *Diagenetic Models and Their Implementation*, B. Boudreau, Editor. 1995, Springer: Heidelberg.

107. Van Cappellen, P., Wang, Y., *Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese.* Amer. J. Sci., 1996. **296**: p. 197-243.

108. Van der Weijden, C.H., Middelburg, J.J., DeLange, G.J., Vand der Sloot, H.A., Hoede, D., Woittiez, R.W., *Profiles of the redox sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean).* Marine Chemistry, 1990. **31**: p. 171-186.

109. Wallmann, K., Hennies, K., König, I., Petersen, W., Knauth, H.D., *New procedure for determing reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments.* Limnol. Oceanogr., 1993. **38(8)**: p. 1803-1812.

110. Wang, Y., Van Cappellen, P., *A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1996. **60**: p. 2993-3014.

111. Wehrli, B., Friedl, G., Manceau, A., *Reaction Rates and Products of Manganese Oxidation at the Sediment-Water Interface.* American Chemical Society, 1995: p. 111-132.

112. Wersin, P., Hochella, M.F.jr., Persson, P., Redden, G., Leckie, J.O., Harris, D.W., *Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction.* Geochim. Cosmochim. Acta, 1994. **58**: p. 2829-2843.

113. Westrich, J.T., Berner, R.A., *The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested.* Limnol. Oceanogr., 1984. **29(2)**: p. 236-249.

114. Wild, V., *Jahreszeitliche Veränderungen der Redoxbedingungen im Willersinnweiher und ihre Auswirkungen auf die Redoxkreisläufe von Schwefel, Eisen und Mangan*. 2002: Diplomarbeit, Institut für Umwelt-Geochemie Heidelberg.

115. Wollschläger, U., *aktuelle Arbeit*, ed. U.H. Doktorarbeit. 2002.

116. Zeiler, M., *Nähr- und Spurenelementkreislauf in einem eutrophen Hartwassersee mit saisonal anoxischem Hypolimnion (Belauer See, Schleswig Holstein)*, ed. E. Doktorarbeit, Ökologiezentrum der Universität Kiel. 1996.

117. Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A., Kuwabara, J., *Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2000. **64**: p. 4165-4178.

118. Zielinski, R.A., Otton, J.K., Wanty, R.B., Pierson, C.T., *The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, Northeastern Washington State, U.S.A.* Chem. Geol., 1987. **62**: p. 263-289.

119. Zielinski, R.A., Meier, A.L., *The association of uranium with organic matter in Holocene peat: an experimental leaching study.* Appl. Geochem., 1988. **3**: p. 631-643.

120. Zimmermann, P., *Mobilität und Verteilung von Uran in organikreichen Seesedimenten, am Beispiel des Willersinnweihers*, F.f.C. Wissenschaftliche Arbeit zu Erlangung des Staatsexamens, Universität Heidelberg, Editor. 2002.

8 Danksagung

Ohne die tatkräftige physische und mentale Unterstützung folgender Personen wäre diese Arbeit wohl nie zustande gekommen. Mein Dank gilt:

Meinem Betreuer und Doktorvater Prof. Dr. Augusto Mangini, der einerseits durch das Einräumen vieler Freiräume und andererseits durch bereichernde Diskussionen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Wie schafft er es nur, die vielen Zweifel an der eigenen Arbeit, vor allem in der „hitzigen“ Endphase, sich immer wieder so einfach in Luft auflösen zu lassen?

Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter, die sich viel Zeit genommen hat für die Diskussion um den Aufbau und Inhalt der Arbeit und mir vor allem mit ihrem Verständnis der aquatischen Geochemie immer wieder die Augen öffnete.

Herrn Dr. Johann Ilmberger, der mir mit seinem immer offenen Ohr, seinen kritischen Diskussionen und vor allem bei der Entwicklung des Modells sehr geholfen hat.

Meiner lieben Arbeitsgruppe, die mich überhaupt erst zur Promotion „verführt“ hat. Mit den Kollegen hier war die Zeit einfach zu gut, um schon nach der Staatsexamensarbeit zu gehen.
Vor Marcus (Meister Macke) hab ich wirklich Respekt, wie er die vielen zwangsverordneten Diskussionen mit mir (nicht nur über die Arbeit!) so unbeschadet überstehen konnte! Na ja, obwohl...
Clemens (Clemente), und Du hast mir wirklich gezeigt was die „Leichtigkeit des Seins“ bedeutet (Ich sag jetzt lieber nicht, was ich denke...).
Thierry, ich werd nie die Nächte in San Francisco vergessen ...
Chris Strobl (Strobulus) war der gute Geist der Gruppe und hat mich gleich am Anfang meiner Arbeit auf den rechten Weg geführt.
Lomi, unter dessen Führung ich in die hohe Kunst wissenschaftlichen Arbeitens eingewiesen wurde
Alle anderen: Sibylle (oh je, das Labor ...!), Steffen, Patricia, Denis, Elke, Andrea, Dirk, Rene, Ronzon, ... bestimmt hab ich jemand vergessen, bitte nicht ärgern!

Den Leuten von der Umwelgeochemie, allen voran Jens Pracht (Luigi) und Volker Wild, mit denen ich manche kurzweilige Stunde auf dem See verbrachte...(he Luigi: hoch die Tassen!) Stephan Rheinberger die gute Seele des Hauses wenn’s ums Messen geht. Und Jack: Deine Kritik war wirklich sehr aufbauend (im Ernst)!

Allen Mitarbeitern des physiogeographischen Labors für das ständige Ausleihen der ganzen Probennahmeausrüstung und v.a. dafür, dass diese immer funktionsbereit war.

Herrn Favarger vom Inst. F.A. Forel (Genf), der mir ca. 700 Wasserproben gemessen hat (ohne Ihn wäre die Diskussion wahrscheinlich schon nach der Einführung zu Ende)
Meinen beiden Kollegen und Mitstreitern aus dem Graduiertenkolleg, Ute Wollschläger und Johannes Schmid ... die Zusammenarbeit war wirklich vorbildlich!

Meinen Eltern, Geschwistern, Schwiegereltern und allen Verwandten, die mich mit ihrem Interesse an meiner Arbeit immer wieder motiviert haben.

Und schließlich: Martina! Ohne Deine Unterstützung in so manchen kritischen Phasen würde ich heute wahrscheinlich wo anders stehen. Den größten Respekt, dass Du immer so geduldig meinen begeisterten Ausführungen und neusten Erkenntnissen über die Arbeit zugehört und mitdiskutiert hast (wahrscheinlich hättest Du die Arbeit am Ende auch schreiben können!).