



**Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung
der Universität Osnabrück**

Herausgeber: Prof. Dr. Michael Matthies

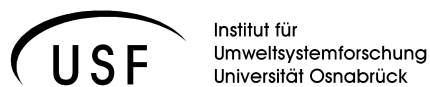
Beitrag Nr. 30

Modellierung von Arsen in der Mulde

<http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/texte/030-diplom-zarfl.pdf>

Christiane Zarfl

Juli 2005



ISSN-Nr. 1433-3805

**Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung
der Universität Osnabrück**

ISSN 1433-3805

Herausgeber

Prof. Dr. Michael Matthies
Universität Osnabrück
Institut für Umweltsystemforschung
Artilleriestr. 34

D-49069 Osnabrück

Tel. 0541/969-2575

Fax. 0541/969-2599

E-Mail: matthies@uos.de

<http://www.usf.uni-osnabrueck.de>

© USF – Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück

Der Text dieser Diplomarbeit wurde mit **VIM - Vi IMPROVED 6.3** als **L^AT_EX**-Dokument erstellt.
Die Literaturverwaltung erfolgte mit **BibTeX**. Die abgebildeten Karten wurden mit **ArcView GIS 3.2** und die Grafiken mit **Microsoft Excel 2002** erstellt.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die auf ihre Weise zur Erstellung der vorliegenden Diplomarbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. M. Matthies danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, seine hilfreiche und engagierte Unterstützung und sein stetes Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Klasmeier für die freundliche Begleitung und Förderung während meines Studiums und während der Diplomarbeit und vor allem für die stets offene Tür, die ich bei Bedarf immer in Anspruch nehmen durfte. Ich danke auch allen Mitarbeitern des Instituts für Umweltsystemforschung für die angenehme Atmosphäre in der „Villa“ und die offene Hilfsbereitschaft.

Desweiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. W. von Tümpling vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Department für Fließgewässerökologie in Magdeburg für die ausführliche Einführung in die Problematik der Schwermetall- und Arsenbelastung im Einzugsgebiet der Elbe, für die Überlassung der Daten des Elbis Muldeprojektes und für die geduldige Beantwortung meiner Fragen. Frau H. Mitzschke vom Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie in Dresden danke ich für die Zusammenstellung der mittleren Tagesdurchflüsse der Hauptpegel des Mulde Einzugsgebietes.

Außerdem danke ich Herrn Dr. M. Schulz für die hilfreichen Anregungen bei der Formulierung der vorliegenden Arbeit. Sehr herzlich bedanke ich mich bei Ole Benjamin Schroeder und Karina Rasche für die aufschlussreichen Diskussionen über unsere Diplomarbeitsthemen und dafür, dass sie mir immer mit freundschaftlichem Rat zur Seite stehen.

Julia Schröder danke ich für die kreative und engagierte Unterstützung bei der Gestaltung der im Anhang befindlichen CD. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Sylvia Schick für die hilfreichen Hinweise bezüglich der Niederschrift meiner Arbeit und vor allem für die zahlreichen wertvollen Gespräche. Meinen Freunden danke ich für ihre verständnisvollen und aufmunternden Worte, die mich während der Zeit meiner Diplomprüfungen sehr unterstützt haben.

Schließlich möchte ich mich bei denjenigen Menschen bedanken, durch die die Erstellung meiner Diplomarbeit erst möglich geworden ist: Ich danke meiner Familie und besonders meinen Eltern dafür, dass sie mir meine Ausbildung ermöglichen und dass sie mich in meinen Entscheidungen immer unterstützen und begleiten. Ich danke ihnen für ihre Liebe,

ihr Vertrauen und dafür, dass sie immer für mich da sind und an mich glauben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergründe	1
1.2	Ziel der Untersuchung	2
2	Grundlagen	7
2.1	Beschreibung des Untersuchungsgebietes	7
2.2	Arsen	10
2.3	Bedeutung der Schwebstoffe	11
3	Methoden	13
3.1	Systemanalyse: Arsen in der Mulde	13
3.1.1	Datenanalyse	13
3.1.2	Quantitative Beschreibung der Sorptionsmechanismen	14
3.2	Massenbilanzmodell	16
3.2.1	Ziel des Modells	16
3.2.2	Annahmen und Aufbau	16
3.2.3	Implementation	18
3.3	Modellerweiterung	22
3.4	Modellanwendung	24
3.4.1	Untersuchung der Dynamik des Arseneintrages	24
3.4.2	Definition eines Basisszenarios	25
3.4.3	Vergleich des Basisszenarios mit der Situation nach dem Elbe- Hochwasser	26
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Systemanalyse	29
4.1.1	Betrachtung der Arsenkonzentrationen in der Mulde	29
4.1.2	Verfeinerung der Konzentrationsanalyse	32
4.1.2.1	Freiberger Mulde	32
4.1.2.2	Zwickauer Mulde	34

4.1.2.3	Vereinigte Mulde	37
4.1.3	Eisengehalt der Schwebstoffe als Einflussfaktor auf die Sorptionsmechanismen	42
4.1.3.1	Analyse des Eisengehaltes in der Mulde	42
4.2	Systemdiagramm und Massenbilanzmodell	45
4.3	Anwendung des Modells	47
4.3.1	Ergebnis der inversen Modellierung	47
4.3.2	Ereignisbezogene Betrachtung des Arsens	48
4.3.3	Basisszenario	52
4.3.4	Vergleich des Basisszenarios mit der Situation nach dem Elbehochwasser	56
5	Schlussfolgerung und Ausblick	59
A	Datenverwaltung	65

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gemessene Konzentrationen und Grenzwerte von Schadstoffen in verschiedenen Böden des Elbe-Einzugsgebietes	4
2.1	Einzugsgebiet der Mulde	8
3.1	Skizze zur Erläuterung der Konsistenzüberprüfung im Modell	20
4.1	Arsenkonzentration (gelöst + partikulär gebunden) in der Freiburger Mulde	29
4.2	Arsenkonzentration (gelöst + partikulär gebunden) in der Zwickauer Mulde	30
4.3	Konzentrationen des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Vereinigten Mulde	31
4.4	Konzentrationen des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Freiburger Mulde	33
4.5	Verhältnis von partikulär gebundenem zu gelöstem Arsen und Schwebstofffracht der Freiburger Mulde	34
4.6	Frachten und Konzentrationen des gesamten Arsens (gelöst+partikulär gebunden) in der Zwickauer Mulde (Herbst 1992)	36
4.7	Frachten des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Vereinigten Mulde	40
4.8	Schwebstoffkonzentration in der Vereinigten Mulde	40
4.9	Arsenkonzentration am Schwebstoff in der Vereinigten Mulde	40
4.10	Konzentrationsverhältnis des Arsens in Abhängigkeit von dem Eisenanteil der Partikel	41
4.11	Eisengehalte am Schwebstoff der Vereinigten Mulde vor und ab der Messstelle Muldenstein	43
4.12	Konzentrationen des gelösten Eisens und Eisenfrachten in der Vereinigten Mulde vor und ab der Messstelle Muldenstein	44
4.13	Systemdiagramm zur Modellierung von Arsen in der Mulde	46
4.14	Arseneinträge als Ergebnis der inversen Modellierung	48

4.15	Darstellung der geographischen Lage der Arsenquellen und Klimastationen	49
4.16	Qualitative Auswirkung der Dispersion und Advektion auf den Schadstoffpeak	52
4.17	Vergleich des Basisszenarios mit den Messwerten des Muldeprojektes (1992/1993)	55
4.18	Vergleich des Basisszenarios mit den Messwerten des Ad-hoc-Verbundprojektes (2003)	57
A.1	Beziehung und Parameter der einzelnen Tabellen der Datenbank des Mulde-Einzugsgebietes	66

Tabellenverzeichnis

4.1	Sedimentationsrate k , Sedimentwachstum S und sedimentierte Partikelfracht I im Muldestausee	39
4.2	Erhöhung der Schwebstoffkonzentration bei Muldenstein	44
4.3	Gemittelte Tagesniederschläge und berechnete Arseneinträge im Bereich der durch den Altbergbau verursachten Arsenquellen	50
4.4	Eingabewerte für das Basisszenario	54

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde für die Mulde, einen Nebenfluss der Elbe, eine Systemanalyse durchgeführt, die die Arsenquellen im Einzugsgebiet lokalisiert und quantifiziert, sowie die relevanten Prozesse des Arsens im Fließgewässer beschreibt. Auf der Basis einer Datenanalyse, die die Messergebnisse aus vier Kampagnen des Muldeprojektes von 1992 und 1993 umfasst, ergab sich neben der geogen erhöhten Hintergrundbelastung als Arsenquelle vor allem der Altbergbau. So kommt es bei Freiberg über die Halden der Bergbau- und Verhüttungsregion Muldenhütten zu einem direkten Arseneintrag durch Erosion, Abschwemmung und Auslaugung in die Freiburger Mulde. Auch die weiteren Einträge erfolgen auf diesem Weg, allerdings befinden sich in diesen Fällen die Bergbaugebiete an Nebenflüssen der Freiburger und Zwickauer Mulde. Dazu gehört einerseits die Zschopau, die Arsenfrachten aus der das Bergbauggebiet Ehrenfriedersdorf entwässernden Wilisch in die Freiburger Mulde einträgt, und andererseits der Schlemabach und das Schwarzwasser, in dessen Oberlauf sich die Halden und somit die Arsenquellen befinden. Beide münden zwischen Aue und Niederschlema in die Zwickauer Mulde.

Da die Arseneinträge über Halden stattfinden, wurde untersucht, inwiefern die vorliegenden Daten einen Zusammenhang zwischen Niederschlag und Größe der Arsenfracht implizieren. Aufgrund mangelnder Niederschläge an den Messtagen des Muldeprojektes konnte dieser Zusammenhang weder widerlegt noch bestätigt werden. Allerdings ergab sich hieraus, dass auch an trockenen Tagen eine Grundfracht an Arsen vorhanden ist, die in das Fließgewässer eingetragen wird. In diesem Fall scheinen die Zschopau und das Schwarzwasser nach den vorliegenden Daten mit 5 bis 11 kg Arsen/d bzw. 6 bis 9 kg Arsen/d die wesentlichen Eintragspfade im Einzugsgebiet darzustellen.

Der Muldestausee in der Vereinigten Mulde stellt bei Bitterfeld eine Schwebstoffsenke und somit auch eine Senke für das partikulär gebundene Arsen dar, das mit dem Schwebstoff zu 63 % im See sedimentiert. Ein weiterer Arsenverlust findet hinter Niederschlema statt. Allerdings konnte hier auf der Grundlage der vorliegenden Daten und der Informationen der zuständigen Landestalsperrenverwaltung nicht der Prozess der Sedimentation bestätigt werden.

Hinter Muldenstein hat sich als Einflussfaktor auf die Verteilung des Arsens zwischen

der gelösten und der im Schwebstoff gebundenen Phase in der Vereinigten Mulde die Erhöhung des Eisengehaltes an den Partikeln durch den Zufluss des Leinedurchstichs aus Bitterfeld herausgestellt. Diese Erhöhung bewirkt, dass sich der vor Muldenstein ergebende K_d von $34 \text{ m}^3/\text{kg}$ deutlich zum partikulär gebundenen verschiebt, so dass der K_d hier um eine Größenordnung auf $388 \text{ m}^3/\text{kg}$ ansteigt.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde ein datenbasiertes Massenbilanzmodell erstellt, das einerseits durch inverse Modellierung die Eintragsfrachten des Arsens aus den gegebenen Konzentrations- und Durchflussmessungen bestimmt, andererseits mit Hilfe der Eingabeparameter Durchflussmenge, Schwebstoffgehalt, eingetragene Arsenfracht sowie K_d und Sedimentationsrate den Konzentrationsverlauf des Arsens in Zwickauer, Freiburger und Vereinigte Mulde berechnet. In dem Modell wird dabei nur advektiver Transport (Sedimentation eingeschlossen) des Arsens angenommen. Es wurde ein Basisszenario definiert, das von langjährigen mittleren Durchflussmessungen, mittleren Schwebstoffgehalten und den Grundfrachten ausgeht. Dieses Szenario hat die gemessenen Konzentrationsverläufe des Arsens differenziert nach der gelösten und der partikulär gebundenen Phase in der Zwickauer und Vereinigten Mulde gut abgebildet. Der Vergleich der gemessenen Konzentrationen des gelösten Arsens in der Freiburger Mulde mit den Modellergebnissen lässt weitere, diffuse Arseneinträge in das Fließgewässer vermuten.

Die Messergebnisse des Ad-hoc-Verbundprojektes wurden in der Zwickauer Mulde durch das Basisszenario des Massenbilanzmodells sowohl qualitativ als auch quantitativ gut abgebildet. In der Freiburger Mulde ergab sich eine analoge Situation wie im Vergleich des Basisszenarios mit den Messergebnissen des Muldeprojektes, das heißt, dass die gemessenen Arsenkonzentrationen von dem Modell deutlich unterschätzt wurden, so dass weitere Arsenquellen vermutet werden können.

Da im Rahmen des Ad-hoc-Verbundprojektes die Messungen nicht die Vereinigte Mulde mit abdecken, müsste für eine Modellierung der heutigen Situation untersucht werden, inwiefern die veränderten Bedingungen durch die Schließung der Bergwerke sowie durch das Elbe-Hochwasser von 2002 auch in der Vereinigten Mulde berücksichtigt werden müssen. Weitere Untersuchungen in Form von Hochwasserszenarien benötigen zudem eine höher aufgelöste Datenbasis, die u. a. die Ableitung ortsspezifischer Sedimentationsraten ermöglicht.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Hintergründe

Im Sommer 2002 zog das Extremerhochwasser im Einzugsgebiet der Elbe die Aufmerksamkeit der Medien auf sich. Seit Anfang August 2002 hatten häufige Niederschläge im gesamten Einzugsgebiet zu einer weitgehenden Wassersättigung des Bodens geführt hatten. Daher konnten die Wassermassen des Starkregens, der am 12. August Sachsen erreichte, nicht durch Versickerung und technische Einrichtungen, wie Talsperren und Rückhaltebecken, kompensiert werden. Das Ausmaß dieser Niederschläge wird besonders daran deutlich, dass allein während der Zeit vom 12. bis 14. August bis zu einem Drittel der mittleren Jahresniederschlagsmenge gemessen wurde [1]. Diese Tatsache und ihre Folgen für die Elbe und ihre Nebenflüsse führten zur Prägung des Begriffes „Jahrhunderthochwasser“.

Das Hochwasser verursachte nicht nur große landschaftliche Schäden und zerstörte weite Bereiche der Infrastruktur, private Eigentümer und kulturelle Güter, sondern auch zahlreiche Menschenleben fielen den Wassermassen zum Opfer (20 in Sachsen). Damit übertraf diese Flutkatastrophe alle bisherigen Überschwemmungen in Mitteleuropa bei weitem und rückte die Hochwasserproblematik wieder in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Obwohl die Gefahr, die von der Verbauung und Besiedlung ehemaliger Flussauen ausgeht, bekannt ist, beschränkte sich der vorbeugende Hochwasserschutz in der jüngeren Vergangenheit hauptsächlich auf bautechnische Maßnahmen [2]. Hochwasserschutz bedarf jedoch vorausschauender politischer Handlungen und kontinuierlicher Information der Öffentlichkeit.

Auch die Schadstoffproblematik wurde in diesem Zusammenhang thematisiert, denn durch Unterspülung und Erosion führte die Überschwemmung 2002 dazu, dass zahlreiche Schadstoffe und Schwermetalle in die Überflutungsgebiete eingetragen wurden. Hauptsächlich Quellen dieser Emission waren Halden des über Jahrhunder-

te betriebenen Erzbergbaus, gefährliche industrielle Altlasten aus dem Großraum Bitterfeld-Wolfen im Einzugsgebiet der Mulde, Abfälle chemischer Produktionsbetriebe und zusätzlich Schadstoffe aus überfluteten Wohngebieten und Kläranlagen. Daher wurde in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) das sogenannte Ad-hoc-Projekt durchgeführt, welches viele Forschungseinrichtungen und Umweltbehörden vereinte. Ziel dieser Arbeit war es, umfangreiche Untersuchungen und Messungen durchzuführen, die sowohl die Schadstoffe in den verschiedenen Kompartimenten Wasser, Sediment und Boden quantifizieren, als auch eine Abschätzung der daraus resultierenden Risiken für Mensch und Umwelt ermöglichen sollen [2]. Erste Ergebnisse dieses Projektes liegen vor, doch bleiben vor allem im Bezug auf die Belastung durch Schwermetalle und die Mobilisierung dieser Ionen aus dem Sediment noch Fragen offen.

1.2 Ziel der Untersuchung

Schadstoffe, die in einen Fluss gelangen, werden entweder in gelöster Form oder an Schwebstoffen gebunden mit dem Wasser transportiert. Je nach hydrologischen Bedingungen können sie mit den Partikeln sedimentieren und später aus dem Flussbett wieder resuspendiert werden. Abbau- und Transformationsreaktionen können unter Umständen zur Entstehung toxischer Metabolite beitragen. Von großem Interesse ist bei Untersuchungen, die eine Risikoabschätzung der betrachteten Substanz ermöglichen, unter anderem das Kompartiment Wasser. Der Grund hierfür liegt darin, dass Wasser zahlreiche Funktionen im menschlichen Alltag einnimmt. So ist es in Privathaushalten, Landwirtschaft und Industrie unverzichtbar, da es u. a. der Kühlung und der Reinigung dient und einen wichtigen Verkehrsweg darstellt. Ebenso leistet es als Medium für zahlreiche Freizeitaktivitäten einen entscheidenden Beitrag zur Lebensqualität. Seine Bedeutung als Trinkwasser und Nahrungsquelle ist jedoch sicherlich die für den Menschen wichtigste. Die Reinhaltung des Wassers, und zwar sowohl des Oberflächen- als auch des Grundwassers, nimmt daher eine entscheidende Rolle in Wissenschaft und Forschung ein.

Kommt es allerdings zu Hochwasserereignissen, so verliert für die Schadstoffbelastung die Rolle des Wassers gegenüber der des Sediments an Bedeutung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unter diesen extremen Wetterbedingungen das Sediment im Flussbett mechanisch mobilisiert und als Schwebstoff durch Advektion transportiert wird. Wenn anschließend das Wasser wieder abfließt, ein Prozess, der normalerweise von einer deutlich geringeren Geschwindigkeit ist als die Überspülung, bleiben viele der sedimentierten Partikel zurück und bilden die oberste Bodenschicht des gefluteten Gebietes.

Abhängig von den Substanzeigenschaften und den spezifischen Umweltbedingungen ist diese Bodenschicht häufig mit unterschiedlich hohen Konzentrationen von Schwermetallen (z. B. Arsen, Cadmium) belastet. Abbildung 1.1 vergleicht gemessene Werte von solchen Schadstoffen in den Überflutungsgebieten des Elbe-Einzugsgebietes mit den zugehörigen Grenzwerten der Bundes-Bodenschutzverordnung [3, 4]. Diese Verordnung stellt sowohl die Anforderungen an Analytik und Probenahmen dar als auch die Anforderungen zur Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen. Die Abbildung verdeutlicht, dass alle gemessenen Konzentrationen über den Grenzwerten, die für Kinderspielflächen gelten, liegen. Arsen erreicht sogar Konzentrationen, die die oberste Grenze für Böden der Industrie- und Gewerbegrundstücke teilweise um mehr als das Doppelte übersteigen. Somit wird noch einmal die Wichtigkeit weiterer Untersuchungen von Hochwasserprozessen unterstrichen, damit vorsorgende Maßnahmen getroffen werden können. Ein umfassendes BMBF-Projekt, welches sowohl praktische als auch theoretische Forschung im Bereich der Schadstoffe beinhaltet, ist hierzu bereits in der Planung.

Die vorliegende Diplomarbeit soll als eine Vorbereitung dieses Projektes dienen und die Grundbelastung mit Arsen im Einzugsgebiet der Mulde, einem stark betroffenen Nebenfluss der Elbe, anhand der Ergebnisse von vier Messkampagnen in den Jahren 1992 und 1993 beschreiben, da zur Einschätzung der zusätzlichen Gefahr durch die Mobilisierung des Schadstoffes in Folge von Extremereignissen zunächst die Grundbelastung bei mittleren Normalbedingungen bekannt sein muss. Im einzelnen werden durch eine Datenanalyse die Arsenquellen analysiert, lokalisiert und zumindest semi-quantitativ erfasst, die zur Belastung des Mulde-Fließgewässers beitragen. Darüber hinaus sollen erste Aussagen über mögliche ereignisbezogene Erhöhungen ermöglicht werden. Außerdem werden eventuelle Austrags- oder Verlustpfade aufgezeigt oder ausgeschlossen. Das Vorgehen beinhaltet zunächst eine Auswertung der Daten selbst, die auf ihre Konsistenz und ihr Potential für eine Systemanalyse untersucht werden. Auch der Einfluss der Bindung an Schwebpartikel unter Berücksichtigung der Schwebstoffkonzentration und der Verteilung des Arsens zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase wird analysiert.

Diese entscheidenden Grundlagen ermöglichen erste Ansätze einer Modellierung des Arsens im Einzugsgebiet der Mulde in Form eines Massentransportmodells, das von Fließgleichgewicht ausgeht und auf einfachen Annahmen und den vorliegenden Daten des Elbis Muldeprojektes basiert. Mit Hilfe dieses Modells wird einerseits eine Überprüfung der Konsistenz der Messdaten der vier Kampagnen ermöglicht und andererseits wird analysiert, ob anhand dieser Messungen erste Aussagen über ereignisbezogene Variationen der Quellstärke des Arsens gemacht werden können. Dabei wird die Quellstärke der Arsenemissionen mit Hilfe von inverser Modellierung erfasst. Es wird

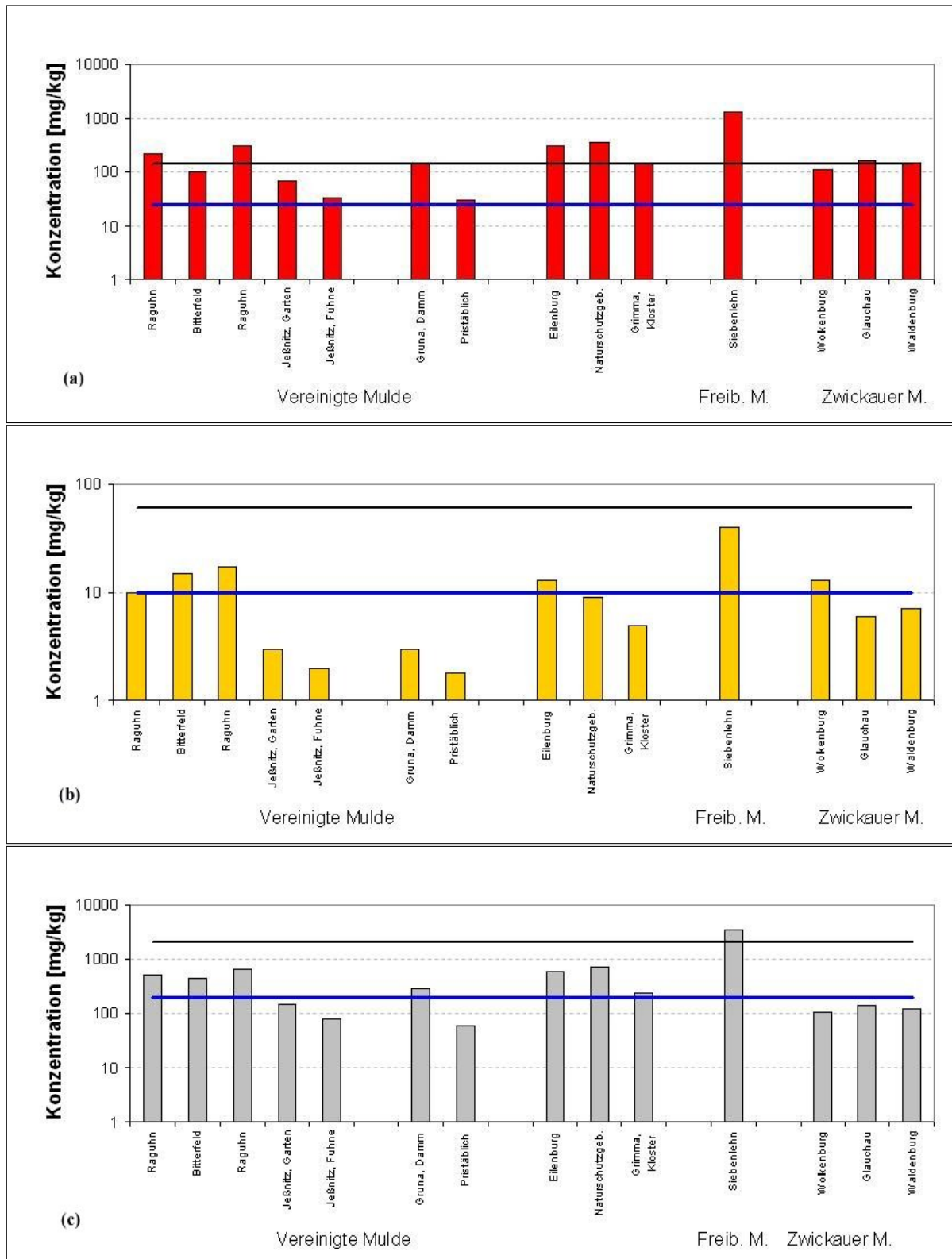


Abbildung 1.1: Gemessene Konzentrationen und Grenzwerte von Schadstoffen in verschiedenen Böden des Elbe-Einzugsgebietes: (a) Arsen; (b) Cadmium; (c) Blei; Die schwarze Linie markiert den jeweiligen Grenzwert der Bodenschutzverordnung für Industrieflächen, die blaue den Grenzwert für Kinderspielplätze.

ein Basisszenario definiert, das die durchschnittliche Situation und die Grundbelastung des Einzugsgebietes der Mulde mit Arsen durch geogenen Hintergrund und kontinuierlichen Eintrag aus Altstandorten in den einzelnen Muldeabschnitten beschreibt. Dieses Basisszenario wird schließlich mit Messergebnissen des Jahres 2003 verglichen, um eventuelle Änderungen des Systems durch das Elbe-Hochwasser analysieren zu können. In welchem Maße ein Hochwasser zu einer zusätzlichen Belastung führt, kann dann darauf aufbauend in dem oben angesprochenen Projekt untersucht werden.

Kapitel 2

Grundlagen der Untersuchung

2.1 Beschreibung des Untersuchungsgebietes

Das Einzugsgebiet der Mulde befindet sich im östlichen Teil Deutschlands in den Bundesländern Sachsen und Sachsen-Anhalt und weist eine Fläche von etwa 7600 km^2 auf. Im Süden ist dieses Gebiet durch das Erzgebirge begrenzt, im Norden durch die Stadt Dessau und den Lauf der Elbe, im Westen durch die Stadt Zwickau, und im Osten grenzt es an die Stadt Freiberg. Der südliche Teil des Muldesystems besteht aus den Flüssen Freiburger Mulde im Osten und Zwickauer Mulde im Westen, die beide im Erzgebirge entspringen. Diese beiden Flüsse fließen südlich von Grimma in der Stadt Sermuth zusammen und bilden dort die Vereinigte Mulde, die nördlich von Dessau in die Elbe mündet [5]. Eine Karte des Gebietes ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Das Einzugsgebiet der Freiburger Mulde umfasst eine Fläche von 2985 km^2 . Dieser Fluss weist auf einer Länge von $123,9 \text{ km}$ ein mittleres Gefälle von $5,5 \text{ ‰}$ auf. Die Zwickauer Mulde, deren Einzugsgebiet 2361 km^2 umfasst, zeigt mit einer Länge von $166,2 \text{ km}$ und einem mittleren Gefälle von 4 ‰ eine ähnliche Morphometrie, die bei beiden Flüssen durch ihren Ursprung im Erzgebirge bedingt ist [6]. Im Vergleich hierzu zeigt die Vereinigte Mulde auf einer Strecke von $120,7 \text{ km}$ im Mittel ein deutlich geringeres Gefälle von nur $0,7 \text{ ‰}$ [7]. Da die Zwickauer Mulde sowohl länger ist als die Freiburger Mulde als auch einen höheren Durchfluss aufweist, stellt sie den Quellfluss des Systems dar. Dies ist dann von Bedeutung, wenn bei Messungen und entsprechenden grafischen Darstellungen bei der Flusskilometerangabe auf die Zwickauer Mulde Bezug genommen wird. Diese Angabe beginnt an der Quelle und wird dann in Fließrichtung gemessen.

Einer der größten Nebenflüsse des betrachteten Fließgewässersystems ist die Zschopau, die in die Freiburger Mulde mündet. Mit einem Einzugsgebiet von 1845 km^2 und

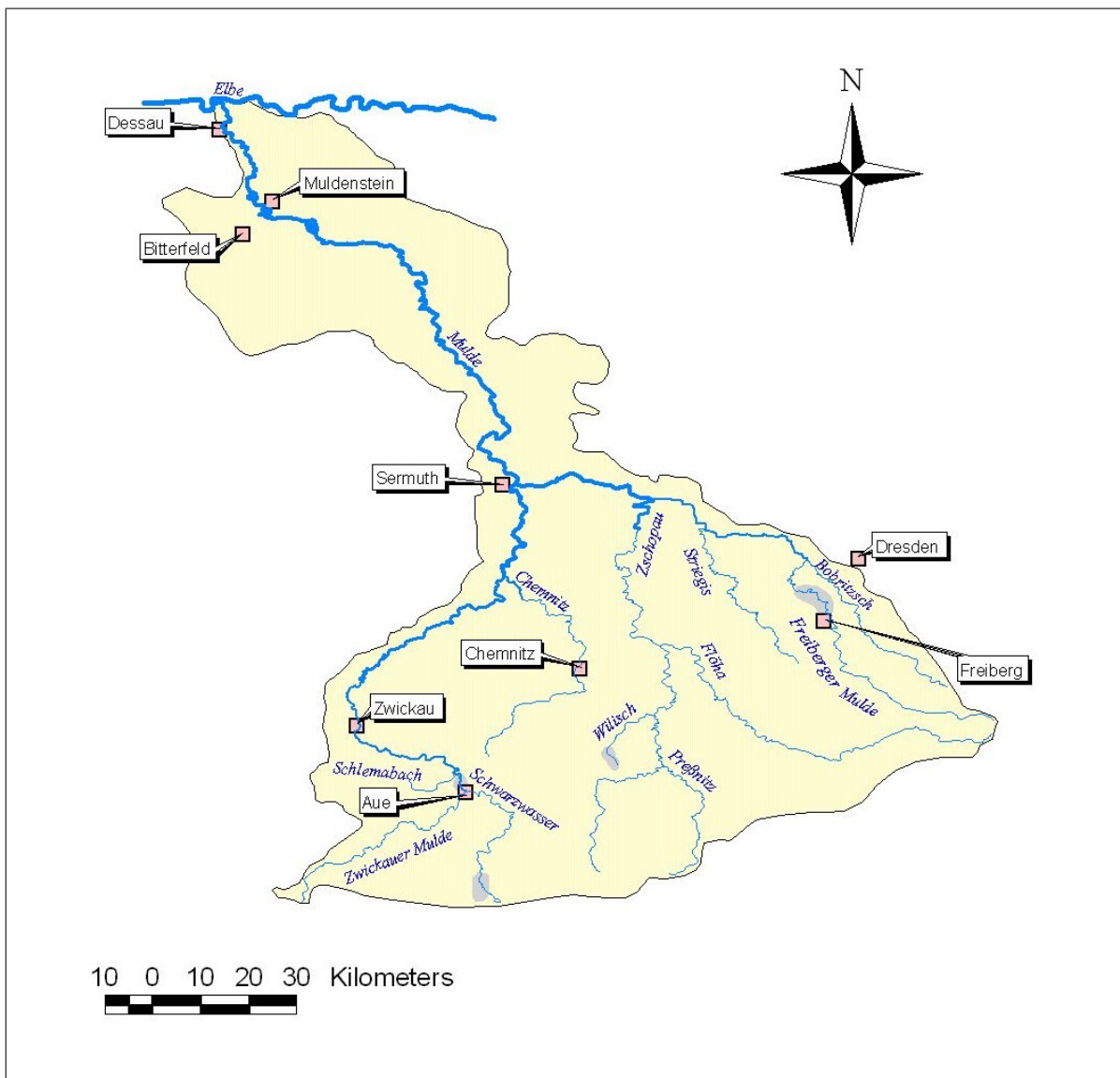


Abbildung 2.1: **Einzugsgebiet der Mulde:** Dargestellt sind der Hauptlauf, bestehend aus Zwickauer, Freiberger und Vereinigter Mulde, sowie die für die Untersuchung relevanten Nebenflüsse. Die angegebenen Städte spezifizieren die geographische Lage des Einzugsgebietes.

einem mittleren Durchfluss von $25,4 \text{ m}^3/\text{s}$ bewirkt sie eine erhebliche Verdünnung zahlreicher Substanzkonzentrationen des Hauptlaufs, wie zum Beispiel von Arsen, Cadmium, Cobalt und Zink. In diesem Zusammenhang ebenfalls zu erwähnen sind die beiden größeren Nebenflüsse der Zwickauer Mulde, Schwarzwasser und Chemnitz, die ein Einzugsgebiet von 364 km^2 bzw. 334 km^2 aufweisen und durch mittlere Durchflussmengen von $6,21 \text{ m}^3/\text{s}$ und $7,47 \text{ m}^3/\text{s}$ in analoger Weise eine Reduktion der Konzentrationen in der Mulde bewirken [8].

Der Lauf der Vereinigten Mulde enthält einen künstlich angelegten Stausee, den Muldestausee, dessen Ursprung in der industriellen Geschichte der Region Bitterfeld liegt. Der Tagebau Muldenstein befand sich im Nord-Osten der Stadt Bitterfeld zwischen den Ortschaften Muldenstein, Friedersdorf, Mühlbeck, Pouch und Schlaitz. Der Erzabbau und die Aufbereitung begannen im Jahr 1952 und wurden 1975 beendet. Bereits im Frühjahr 1975 wurde mit der Flutung des stillgelegten Tagebaus Muldenstein begonnen, indem der Lauf der Vereinigten Mulde verlegt wurde. Der so entstandene See besteht aus zwei Becken: einem größeren im Süden, das 3 km lang und 2 km breit ist, und einem kleineren, das ungefähr 1 km lang und $0,5 \text{ km}$ breit ist. Beide Becken sind durch einen schmalen Kanal miteinander verbunden, so dass der Stausee insgesamt eine Länge von $5,8 \text{ km}$ aufweist. Die mittlere Tiefe beträgt 15 m , die maximale 30 m [9]. Der Muldestausee stellt damit eine Senke für Schwebstoffe dar und spielt so eine wichtige Rolle für den Verbleib des partikulär gebundenen Arsens.

Bis 1990 waren Metallgewinnung (Abbau, Verhüttung und Aufbereitung), Metallverarbeitung und Textil- und Papierindustrie die vorherrschenden Industriezweige im betrachteten Einzugsgebiet der Mulde. In den Jahren 1990 und 1991 wurden die letzten Stollen und zugehörigen Aufbereitungsanlagen geschlossen, so dass derzeit nur noch geringe Kapazitäten an Eisen- und Stahlwerken, metallverarbeitender Industrie und Papierindustrie existieren. Da außerdem die Technologie mittlerweile deutlich verbessert wurde, konnte das Ausmaß an Schwermetallverschmutzungen der Umwelt durch Punktemissionen reduziert werden. Im Gegensatz dazu erlangen diffuse Einträge die hauptsächliche Bedeutung. Diese Emissionen erfolgen aus Halden und Absatzbecken aller historischer Epochen entlang des Fließgewässersystems. In Bezug auf Arsen muss auch besonders die in diesem Einzugsgebiet deutlich erhöhte Hintergrundbelastung [3] im Fließgewässer berücksichtigt werden. Diese Hintergrundbelastung ist nicht anthropogenen, sondern kontinuierlichen lithogenen Ursprungs und steht in Zusammenhang mit den speziellen Böden des Erzgebirges. Die natürlichen Belastungen resultieren aus der Erosion und Verwitterung von Gesteinen. Daher sind hohe Hintergrundfrachten eine Folge der geologischen Eigenschaften des Einzugsgebietes und müssen bei der Differenzierung von Schwermetall-

und Arsenkonzentrationen im Flusssystem zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen berücksichtigt werden. Die Relevanz dieser Information wird zusätzlich dadurch hervorgehoben, dass allein schon die Hintergrundbelastung in der Freiburger Mulde die mittleren globalen Werte um 80 % übersteigt [6]. Jedoch sind in der Regel bei konstanter Eintragsmenge die Konzentrationen der Hintergrundbelastung im Wasser nur im Oberlauf signifikant erhöht. Mit zunehmender Wasserführung ab dem Mittellauf erfolgt einerseits eine Verdünnung und andererseits kommen weitere mengenmäßig bedeutsamere Einträge hinzu.

2.2 Arsen

Arsen ist ein ubiquitäres Halbmetall, das sich weltweit in fast allen Umweltkompartimenten nachweisen lässt. Die Belastung der Umwelt ist vor allem auf die Verarbeitung von arsenhaltigen Erzen und Metallen zurückzuführen. Außerdem wird Arsen zur Herstellung von Glas und Keramik, bei Blei- und Kupferlegierungen und der Produktion von Mikrochips eingesetzt. In einigen Ländern findet es auch in Form seiner Verbindungen in Schädlingsbekämpfungsmitteln im Weinbau, in Fungiziden in der Holzwirtschaft, in Holzschutzmitteln und Rattengift Verwendung. Da der Einsatz jedoch wegen der hohen Toxizität (vor allem des Arsentrioxids) sehr umstritten ist, ist in Deutschland seit 1976 Arsen in Pflanzenschutzmitteln verboten [10, 11].

Das in dieser Untersuchung relevante anorganische Arsen (As(III) und As(V)) weist eine hohe Toxizität auf, weil es biochemische Prozesse wie die DNS-Reparatur, den zellulären Energiestoffwechsel und rezeptorvermittelte Transportvorgänge stören kann. Die Einnahme von 60 bis 170 mg Arsen gilt für Menschen als lethale Dosis. Darüber hinaus ist die kanzerogene Wirkung beim Menschen sowohl bei oraler als auch bei inhalativer Aufnahme nachgewiesen. Eine chronische Arsenbelastung führt zu bösartigen Tumoren der Haut und Lunge. Trotzdem ist noch nicht vollständig geklärt, ob Arsen ein Spurenelement ist, das heißt, ob es für lebensnotwendige Körperfunktionen anwesend sein muss. Der nötige Bedarf läge dann aber bei weniger als 0,01 mg pro Tag, dem eine tägliche durchschnittliche menschliche Aufnahme von bis zu 1 mg gegenübersteht. Die Menge der Aufnahme hängt von der Wahl der Nahrungsmittel ab und wird daher hauptsächlich durch den Fischkonsum bestimmt [12], da Arsen in der marinen und limnischen Nahrungskette angereichert wird.

2.3 Bedeutung der Schwebstoffe

Das Wasser natürlicher Fließgewässer führt immer suspendiertes Material mit sich, z. B. Algen oder aufgewirbeltes Sediment. Welche Menge dabei transportiert wird, hängt von der Fließgeschwindigkeit und von den regional bedingten Einträgen ab. Nach DIN 4049 [8] sind diese Schwebstoffe wie folgt definiert:

„Schwebstoffe sind Feststoffe, die mit dem Wasser im Gleichgewicht stehen oder durch Turbulenz in Schwebelage gehalten werden.“

Diese Definition verdeutlicht die Dynamik des Schwebstofftransports. Im Fließgewässer stehen die Schwebstoffe bezüglich des gelösten und gebundenen Arsens mit dem Wasser in einem thermodynamischen Gleichgewicht, da es zu einer schnellen Sorption und Desorption der Substanz kommt. Über lange Zeit betrachtet ist die Wasserphase auch mit dem Sediment in einem thermodynamischen Gleichgewicht, wenn über diffusiven Austausch, einen deutlich langsameren Prozess als die Sorption, die Substanzkonzentration näherungsweise konstant ist. Bezogen auf die Sedimentation und Resuspension ist das Sediment unter Normalbedingungen träge. Das bedeutet, dass die Arsenkonzentration an den Sedimentpartikeln mit derjenigen am Schwebstoff übereinstimmt. Solange der Substanz- bzw. der Schwebstoffaustrag bezogen auf die Wasserphase gering ist, ist dieser Prozess vernachlässigbar. In Stillwasserbereichen stehen die Arsenkonzentrationen im Sediment langfristig mit denjenigen im Wasser im Fließgleichgewicht. Hier erfolgt der sorptive und desorptive Austausch über Diffusion. Die Schwankungen sind somit sehr gering. Kommt es andererseits zu Turbulenzen, z. B. durch erhöhte Fließgeschwindigkeiten bei Hochwasserereignissen, so können Sedimente resuspendiert und als Schwebstoffe transportiert werden, um schließlich in Bereichen geringer Turbulenzen wieder als Sedimente abgelagert zu werden.

Die Größe der Schwebstoffpartikel ist durch die DIN allerdings nicht festgelegt. Eine international übliche untere Grenze sind $0,45 \mu\text{m}$, bei Partikeln mit einem kleineren Durchmesser wird dann von Lösungstransport gesprochen [8]. Die obere Grenze ergibt sich durch die Transportkraft des Fließgewässers, die von der hydrologischen Parametern wie Fließgeschwindigkeit, Turbulenz und Dispersion abhängt.

Die Relevanz der Schwebstoffe bei der Betrachtung von Schadstoffen in Fließgewässern liegt darin, dass dieses Partikelgemisch aus mineralischen und organischen Anteilen eine große spezifische Oberfläche aufweist, die in der Lage ist, organische und anorganische Substanzen zu sorbieren. Auf diese Weise und durch den Antagonismus zwischen Sedimentation und Resuspension stellen die Schwebstoffe ein Bindeglied

zwischen dem Flusssediment und dem Wasser dar.

Hieraus ergibt sich auch die Motivation, warum bei der Untersuchung eines Schadstoffes in einem Fließgewässersystem zwischen der gelösten Form der Substanz und der an Partikeln gebundenen Form unterschieden werden sollte, denn der Prozess der Sorption (sowohl Adsorption, also Bindung *an* eine zweidimensionale Oberfläche, als auch Absorption, das heißt Bindung *in* einer dreidimensionalen Matrix) kann das Transportverhalten des Schadstoffes entscheidend beeinflussen. Der Transport einer Substanz kann sich zwischen gelösten Molekülen von dem der sorptiv gebundenen unterscheiden, da letztere zusammen mit den Partikeln sedimentieren können. Außerdem stehen nur die gelösten Moleküle im Austausch mit der Grenzschicht Wasser-Luft und können dort ausgasen. Hinzu kommt, dass die gebundene Spezies nicht bioverfügbar ist und auch als nicht photoreaktiv gilt. Das heißt, dass im Vergleich gelöste Substanzen stärker der Sonnenstrahlung, anderen gelösten Chemikalien und Mikroorganismen ausgesetzt sind als gebundene [13]. Welche Prozesse schließlich relevant sind, hängt sowohl von der betrachteten Substanz als auch von der Zusammensetzung der Schwebstoffe ab.

Zu einer besseren Einschätzung der Schwebstoffe als Schadstoffträger müssen Herkunft und Weg der Schwebstoffe in die Fließgewässer analysiert werden. Von besonderer Bedeutung im Einzugsgebiet der Mulde sind [8]:

- Prozesse der Erosion kontaminierter Böden durch Niederschläge/Oberflächenabfluss und Wind
- Abspülungen von Staubdepositionen durch Niederschläge/Oberflächenabfluss
- Einträge aus dem Bergbau

Im Fließgewässer selbst sind folgende Prozesse für die Schwebstoffdynamik entscheidend:

- Erosion im Flussbett
- Baggerungen und Verklappung des Baggerguts
- Aufwirbelungen durch die Schifffahrt
- Algen, tierische Kleinstlebewesen, Pflanzenteile und ihre Zersetzungsprodukte

Die Quellen unterliegen damit nicht nur regionalen, sondern auch starken saisonalen Schwankungen, was die Komplexität der Untersuchung einer Substanz in einem Fließgewässer unterstreicht.

Kapitel 3

Methoden

3.1 Systemanalyse: Arsen in der Mulde

3.1.1 Datenanalyse

Um durch ein Modell ein besseres Prozess- und Systemverständnis zu erlangen, müssen das Ziel und die Aufgabenstellung der Untersuchung klar abgegrenzt sein. Das bedeutet, dass zunächst analysiert werden muss, wie das System räumlich und zeitlich gegliedert ist, das heißt, wie und wo die Emissionen stattfinden, welche Prozesse berücksichtigt werden müssen und welcher räumlicher und zeitlicher Detaillierungsgrad dabei von Nutzen ist.

Die Systemgrenze wird dabei so festgelegt, dass in die Untersuchung der Hauptlauf, bestehend aus Freiburger, Zwickauer und Vereinigter Mulde, sowie die Mündungen der Nebenflüsse mit einbezogen werden, da diese Fließstrecken durch die vorliegenden Daten abgedeckt werden. Die Grundlage der Systemanalyse bezüglich des Arsens im Einzugsgebiet der Mulde bildet eine Datenanalyse, die unter anderem auf dem Elbis Muldeprojekt basiert, einem Verbundprojekt des Instituts für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg mit dem Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg [14]. Hierbei handelt es sich um eine Bestandsaufnahme der Schwermetallsituation in Zwickauer, Freiburger und Vereinigter Mulde mit dem Ziel, eine zukünftige Verbesserung der Gewässergüte zu erlangen. Die Messungen gliedern sich in vier Kampagnen, die in den Jahren 1992 und 1993 jeweils im Mai und Herbst durchgeführt wurden und zahlreiche Umweltparameter (Luft- und Wassertemperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, . . .) sowie Schwermetallgehalte in Wasser, Schwebstoff und Sediment erfassten. Anhand der hierdurch gewonnenen Informationen über mögliche Arsenquellen (Halden, Tagebau) und Senken (Muldestausee) wird das Fließgewässernetz in einzelne Abschnitte grob unterteilt, unter der Annahme, dass der entstandene Flussabschnitt als chemisch und hydro-

logisch homogen und durchmischt angesehen werden kann. Eine Verfeinerung der räumlichen Einteilung wird aufgrund der Schlussfolgerungen aus der Analyse der Messkampagnen ermöglicht, die in Hinblick auf die räumliche Ausbreitung der Arsenkonzentration untersucht werden. Das bedeutet, dass immer dann eine feinere Segmentierung durchgeführt wird, wenn die Annahme, konstanter Verhältnisse in dem betrachteten Segment verletzt ist.

Die Analysen basieren auf Durchflussmessungen, Messungen der Schwebstoffgehalte und der gelösten und gebundenen Arsenkonzentrationen an Probenahmestellen in den drei Mulden und den Mündungsbereichen der relevanten Nebenflüsse sowie auf Ergebnissen vorangegangener Studien [8, 9]. Die Konzentrationsmessungen weisen einen räumlichen und zeitlichen Bezug auf. Bei Annahme eines Fließgleichgewichtes oder zeitlicher Koinzidenz der Messkampagnen kann der räumliche Aspekt ausgewertet werden. Dazu sind allerdings Massenbilanzen bzw. Frachtbetrachtungen besser geeignet als Konzentrationsangaben. Die Umrechnung ergibt sich wie folgt über die Volumenflüsse und die erhobenen Konzentrationen in den betrachteten Medien Wasser und Schwebstoff, die vorher auf Plausibilität im Raum geprüft und eventuell angepasst werden müssen:

$$N_{Schweb} = Q \cdot C_{Schweb} \quad (3.1)$$

$$N_{As_{gel}} = Q \cdot C_{As_{gel}} \quad (3.2)$$

$$N_{As_{geb}} = Q \cdot C_{Schweb} \cdot C_{As_{geb}} / 1000 \quad (3.3)$$

mit

N_{Schweb}	Schwebfracht in g/s
$N_{As_{gel/geb}}$	Arsenfracht gelöst/gebunden in mg/s
Q	Durchfluss in m^3/s
C_{Schweb}	Schwebstoffkonzentration in mg/L
$C_{As_{gel}}$	Arsenkonzentration gelöst in $\mu g/L$
$C_{As_{geb}}$	Arsenkonzentration gebunden in mg/kg
1000	Einheitenfaktor

Mit Hilfe der vorhandenen Daten sollen Quellen, Transportmechanismen und Prozesse des Arsens in der Mulde identifiziert werden.

3.1.2 Quantitative Beschreibung der Sorptionsmechanismen

Nach den Untersuchungen von Beuge et al. [8] im Einzugsgebiet der Mulde hängt die Konzentration des sorbierten Arsens unter anderem davon ab, wie hoch der Eisengehalt der Partikel ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Arsen eine hohe Affinität für eisenhaltigen Schwebstoff aufweist und somit auch besser an diejenigen Partikel

binden kann, die durch eine hohe Eisenkonzentration charakterisiert sind.

Für den Austausch zwischen Wasser und Feststoff wird auf das Konzept des Verteilungskoeffizienten K_d zurückgegriffen, um zu untersuchen, ob diese Tatsache auch durch die Datenlage wiedergegeben werden kann. Grundlage der Verteilungskoeffizienten ist die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts, das heißt des Systemzustandes, in dem kein Nettomassenfluss mehr stattfindet und das System ein Energieminimum erreicht hat. Hier wird die Sorption an Feststoffe durch die Freundlich-Beziehung [15] beschrieben:

$$C_M = K \cdot C_W^{1/n} \quad (3.4)$$

mit

C_M	Gleichgewichtskonzentration am Sorbens, hier an den Schwebstoffen in mg/kg
K	Proportionalitätsfaktor (Freundlich-Konstante) in m^3/kg
C_W	Gleichgewichtskonzentration im Wasser in mg/m^3
n	Maß für die Nichtlinearität der Beziehung

Da bei geringen Konzentrationen die Werte von n nahe 1 liegen [15], kann die Freundlich-Konstante als Steigung der linearen Adsorptions/Desorptions-Isothermen aufgefasst werden und wird dann als K_d bezeichnet [16]. Der K_d beschreibt somit das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration einer Substanz im Wasser zu derjenigen am Feststoff. Dieses Konzept ist jedoch nicht allgemein anwendbar, da sich Feststoffe wie zum Beispiel Sediment und Schwebstoff sowohl unterschiedlich zusammensetzen als auch eine unterschiedlich große spezifische Oberfläche aufweisen können, die sich zur Sorption eignet. Bei der Untersuchung organischer Substanzen wird daher zur quantitativen Beschreibung der Sorptionsmechanismen auf den Verteilungskoeffizienten K_{OC} zurückgegriffen, der das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration der betrachteten Substanz im Wasser zu derjenigen am organischen Kohlenstoff (*organic carbon*) beschreibt. In dieser Untersuchung wird allerdings davon ausgegangen, dass die Sorption nicht auf unspezifische van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, die mit dem K_{OC} -Konzept erfasst werden. Stattdessen spielen andere Faktoren eine Rolle, wie z. B. der Eisengehalt.

Aus den gemessenen Konzentrationen des oben erwähnten Elbis Muldeprojektes lässt sich das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen des Arsens im Wasser der Mulde zu derjenigen am Schwebstoff bestimmen. Ebenso ergibt sich der Eisenanteil f_{Fe} am Schwebstoff aus den Konzentrationsmessungen des partikulär gebundenen Eisens. Für die Freiburger, Zwickauer und Vereinigte Mulde wird schließlich das Konzentrationsverhältnis gegen den f_{Fe} -Wert aufgetragen, um den Zusammenhang zwischen Eisengehalt der Partikel und der Verteilung des Arsens zwischen Wasser und Schwebstoff zu bestimmen.

3.2 Massenbilanzmodell als Hilfsmittel zur Datenauswertung

3.2.1 Ziel des Modells

Die Fließgewässermodellierung hat u. a. zum Ziel, die Konzentrationen einer Substanz und die Wasserqualität entlang der Hauptläufe zu berechnen. In dieser Untersuchung soll zunächst eine erste Analyse mit Hilfe der Messwerte und der Ergebnisse des Muldeprojektes [14, 8] durchgeführt werden und dann anhand eines einfachen datenbasierten Modells die Massenbilanz im Muldesystem für die folgenden Parameter überprüft werden, um weitere eventuelle Auffälligkeiten herauszuarbeiten:

- Durchfluss [m^3/s]
- Schwebfracht [g/s]
- gelöste Arsenfracht [mg/s]
- partikulär gebundene Arsenfracht [mg/s]

Ein weiteres Ziel, das durch dieses Modell erreicht werden soll, ist die quantitative Erfassung der Quellen durch eine inverse Berechnung der entsprechenden Arsenfrachten. Die inverse Modellierung berechnet die Arsenfrachten, die theoretisch benötigt werden, um im Modell die gemessenen Konzentrationen reproduzieren zu können. In einem weiteren Schritt können die so gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt werden, das vorhandene Modell so anzupassen und zu erweitern, dass Szenarien gerechnet und mit den Messergebnissen verglichen werden können. Auf diese Weise lässt sich schließlich eine erste Aussage über die nötige Komplexität des Modells und die Signifikanz einzelner Prozesse machen.

3.2.2 Annahmen und Aufbau

Ein Modell ist ein abstrahiertes Abbild der Wirklichkeit. Die Kunst des Modellierens, also des Erschaffens dieses Abbildes, liegt nun darin, alle wesentlichen Systemelemente und Wechselwirkungen zu berücksichtigen, so dass bezüglich der *Fragestellung* eine Übereinstimmung des Modells mit der Realität gegeben ist. Leitsatz dieses Prozesses ist immer [17]:

„So einfach wie möglich und so komplex wie nötig.“

Daher werden einem Modell Annahmen zugrunde gelegt, die die Wirklichkeit zwar

vereinfachen, aber dennoch die nötige Komplexität aufweisen, um sie auf dem Hintergrund der Fragestellung korrekt abzubilden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich bei der Modellierung für die in Kapitel 3.2.1 dargestellten Zielsetzungen das im Folgenden beschriebene Vorgehen.

Grundlage dieser Arbeit ist ein deterministisches Massenbilanz-Flussmodell, welches Fließgleichgewicht (Steady-State) annimmt. Die Betrachtung des Systems erfolgt eindimensional in Fließrichtung, wobei der Transport durch Advektion beschrieben wird. Natürliche Fließgewässer sind in ihrer Hydrologie nicht homogen. Daher wird die Mulde, bestehend aus den beiden Quellflüssen Zwickauer und Freiburger Mulde sowie der Vereinigten Mulde, nach bestimmten, noch zu spezifizierenden Kriterien in Segmente unterteilt. Entscheidend dabei ist, dass diese Unterteilungen immer dort vorgenommen werden, wo sich die hydrologische oder chemische Situation des Fließgewässers signifikant ändert. Da dies unter natürlichen Bedingungen jedoch überwiegend kontinuierlich stattfindet (River-Continuum-Concept [18]), wird hier eine grobe Diskretisierung und somit modellhafte Abbildung erstellt. Die Annahme ist hierbei, dass über große räumliche Gebiete gemittelt werden kann und ein kontinuierlicher Arseneintrag aus geogenen (Hintergrund) und anthropogenen Quellen vorliegt.

Bei dieser Untersuchung wird ein Segment durch Arseneinleitungen abgegrenzt, die zu einer Erhöhung der Substanzfracht in der Mulde führen, aber auch durch größere Zuflüsse, die eine Verdünnung der Konzentrationen nach sich ziehen. Als „größere“ Zuflüsse werden hier diejenigen Nebenflüsse definiert, die mehr als 10 % des Durchflusses führen, den der Hauptlauf aufweist.

Innerhalb eines Segmentes können folgende Verlustprozesse stattfinden: Abbau, Ausgasung, Sorption und Desorption, Sedimentation und Resuspension, sowie Bioakkumulation. Die Raten dieser Prozesse werden aus den Substanzeigenschaften und den hydrologischen Parametern berechnet bzw. abgeschätzt [19]. Für Arsen wird davon ausgegangen, dass es sich konservativ verhält, das heißt, es finden weder Abbau noch Verflüchtigung statt. Berücksichtigt werden nur advektiver Transport in Fließrichtung und Sedimentation. Dabei ist die Annahme, dass zwischen Schwebstoff und Wasser sowie zwischen Wasser und Sediment ein ständiges Gleichgewicht herrscht. Innerhalb der Flussabschnitte wird die Netto-Sedimentationsrate als Null angesehen, da bezüglich Arsen ein Fließgleichgewicht zwischen Schwebstoff und Sedimentkörper vorliegt, so dass sich Sedimentation und Resuspension gegenseitig quantitativ aufheben und kein Nettomassenfluss der Schwebstoffpartikel und damit der gebundenen Substanz zwischen Sediment und Wasserkörper stattfindet. Für den Schwebstoff gilt daher wie auch für den Durchfluss, dass die jeweilige Fracht in Fließrichtung nicht abnimmt, sondern sich vielmehr stromabwärts erhöht. Die Ausnahme bilden der als

Schwebstoffsenke geltende Muldestausee und die Region bei Niederschlema, so dass die Annahme für die Schwebstofffracht des jeweils darauffolgenden Segmentes nicht gehalten werden kann, da diese von der hohen Nettosedimentation im See bzw. von dem noch näher zu untersuchenden Verlustprozess bei Niederschlema abhängt.

Zwar kann es durch eine Verdünnung zu einer Konzentrationsänderung kommen, allerdings gilt in dem Massenbilanzmodell das Prinzip der Massenerhaltung. Über lange Abschnitte können die Frachten und somit auch die Konzentrationen, die als Quotient der Substanzfracht und des mittleren Durchflusses berechnet werden, als konstant angesehen werden, wenn der Durchfluss in dem jeweiligen Abschnitt über die Fließstrecke als konstant angenommen werden kann und wenn es weder zu Einträgen noch zu Austrägen des Arsens kommt. Diese Annahme bildet die Grundlage für die Segmentierung.

Innerhalb eines Flussstückes findet eine weitere, vertikale Kompartimentierung statt. Sie umfasst einerseits das Wasser und andererseits den Schwebstoff, während das Sediment als drittes Kompartiment vernachlässigt wird. Die Bilanzgröße, über die die Transportflüsse modelliert werden, bildet die *Arsenmasse* in dem entsprechenden Kompartiment. Als Modellergebnis werden für einen Vergleich mit den Messungen Konzentrationen dargestellt.

3.2.3 Implementation

In dem Massenbilanzmodell sind die oben genannten Annahmen bezüglich der Arsenquellen in der Weise integriert, dass an den punktuellen Quellen und den Zuflüssen die Segmentierung erfolgt. Daher muss bei der Implementation vor allem die Massenerhaltung der betrachteten Parameter Durchfluss, Schweb- und Arsenfracht beachtet werden.

Da keine Verlustprozesse eingehen und somit auch keine Kinetik zu berücksichtigen ist, handelt es sich bei den Berechnungen dieses Modells um eine einfache Addition der Substanzfrachten. Daher wird zur Implementation das Programm *Microsoft Excel for Windows* verwendet. Die Datei, die das Modell enthält, gliedert sich in vier Excel-Blätter. Das erste, genannt „*Darstellung*“, präsentiert die für die Fragestellung relevanten Ergebnisse, das heißt, dass die invers berechneten Arseneinträge an den in Kapitel 3.2.2 angegebenen Quellen in kg/d für die gesamte, also ohne Differenzierung in die gelöste und die partikulär gebundene Fracht, aufgeführt werden. Ferner werden zur Erleichterung einer weiteren Analyse der ebenfalls invers bestimmte Arsenverlust bei Niederschlema und der Partikelverlust im Muldestausee sowie die gemessenen Konzentrationswerte des Arsens jeweils für die gelöste und

die gebundene Phase einerseits in der Zwickauer und der Vereinigten Mulde und andererseits in der Freiburger Mulde dargestellt. Die Werte werden für die Vereinigte Mulde gemeinsam mit den Messergebnissen der Zwickauer Mulde in einem Diagramm gezeigt, da die Zwickauer Mulde als Quellfluss des Muldesystems gilt. Ferner wird bei der Darstellung zwischen gelöster und partikulär gebundener Phase unterschieden, um bei einer Konzentrationsberechnung des Arsens anhand von Eintragsfrachten die Auswirkung des K_d -Wertes auf die gelöste Arsenkonzentration beobachten zu können. Darauf wird in dem nächsten Kapitel 3.3 näher eingegangen. Im Hinblick auf eine solche Erweiterung des Modells um die Möglichkeit einer Szenarienberechnung besteht auf diesem Blatt analog zu der Ausgabe der Quellgröße eine Eingabemaske, über die für die einzelnen Eintragungspunkte die jeweiligen Arsenemissionen eingegeben werden können.

Ein wichtiges Hilfsmittel der Darstellung ist die Möglichkeit, über ein Steuerelement die zu untersuchende Messkampagne auszuwählen, auf deren Grundlage die Berechnungen erfolgen. Die einzelnen Messwerte sind in dem Blatt „Szenarien“ aufgeführt, auf das unten noch genauer eingegangen wird. Der Zugriff auf diese Messungen erfolgt anhand des in Excel integrierten Befehls „VERWEIS“.

Das zweite Blatt „Rechnung“ enthält die notwendigen Berechnungen für

- die Konsistenzüberprüfung der Messkampagnen,
- die Frachtumrechnung aus den gemessenen Konzentrationen,
- die inversen Bestimmungen der Arsenquellen und
- eventuelle Szenarien.

Die interne Konsistenzüberprüfung der Messwerte ist insofern notwendig als durch Messfehler und Einzelmessungen des Durchflusses, des Schwebstoffes und auch des Arsens die Massenbilanz nicht erfüllt ist. In dem Modell wird angenommen, dass die zugehörigen Flüsse über die Zeit konstant sind, das heißt, dass die Massenbilanzen eine Steady-State Situation beschreiben und somit jahreszeitlich bedingte Schwankungen vernachlässigt werden können. Sind aber einzelne Massenbilanzen nicht konsistent, so gilt auch die Annahme des Fließgleichgewichtes nicht mehr.

Die Konsistenz der jeweiligen Messkampagne wird so überprüft, dass bei einer Verletzung der Annahme der Massenerhaltung durch die Messwerte eine automatische Korrektur der Werte erfolgt. Konkret bedeutet das Folgendes: Betrachtet wird ein Segment B, das Nachfolger des Segments A ist und dessen Anfangspunkt durch einen Zufluss AB gekennzeichnet ist (Abb. 3.1). Dann muss für den Durchfluss gelten:

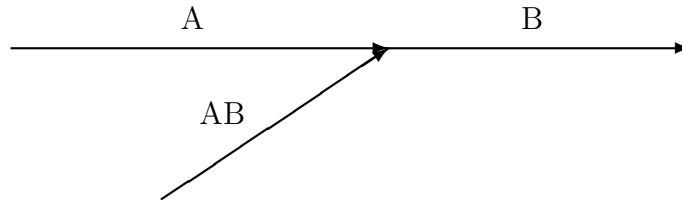


Abbildung 3.1: **Skizze zur Erläuterung der Konsistenzüberprüfung im Modell:** Die Pfeile der Segmente A, B und AB geben die Fließrichtung an.

$$Q_A + Q_{AB} \leq Q_B \quad (3.5)$$

mit

Q_A gemessener Durchfluss an der Segment A zugeordneten Messstelle (m^3/s)

Q_{AB} gemessener Durchfluss an der Segment AB zugeordneten Messstelle (m^3/s)

Q_B gemessener Durchfluss an der Segment B zugeordneten Messstelle (m^3/s)

Dass nur „ $\leq$ “ und nicht Gleichheit gegeben sein muss, liegt darin begründet, dass die betrachtete Messstelle nicht direkt am Zusammenfluss der Segmente A und AB gelegen ist, sondern dass sie in Wirklichkeit über die Länge des Segments B ein größeres Zwischeneinzugsgebiet mit weiteren kleineren Nebenflüssen erfasst, die die Wassermassen zusätzlich zu Q_A und Q_{AB} erhöhen. Gleichung 3.5 gilt auch in den Sonderfällen, in denen die Segmentierung zwischen A und B z. B. aufgrund einer Arsenquelle erfolgte und hier kein Zufluss vorliegt, bzw. in denen es sich bei Segment B um ein Quellsegment handelt. Dann nimmt Q_{AB} bzw. Q_A den Wert Null an, so dass die Massenbilanz wieder gewährleistet ist.

Ist Gleichung 3.5 nicht erfüllt, erfolgt eine Korrektur in der Weise, dass Segment B der Durchfluss $Q_A + Q_{AB}$ zugeordnet wird. Dieses Vorgehen wird iterativ auf die Messungen in den Quellsegmenten der Zwickauer und Freiburger Mulde bis zum Mündungssegment der Vereinigten Mulde angewendet. Ergänzend kommt für jedes Segment die Angabe der prozentualen Abweichung des korrigierten Durchflusses vom eigentlichen Messwert hinzu, so dass eine Auswertung der Konsistenz der Messkampagnen ermöglicht wird.

Analog wird mit den Messwerten der Schwebfracht verfahren. Einzige Ausnahme ist in diesem Fall das Segment 12 stromabwärts des Muldestausees, das bei der Konsistenzüberprüfung wie ein Quellsegment behandelt wird, da durch die Sedimentation im See die Annahme, dass keine Verlustprozesse stattfinden, nicht gültig ist. Mit Hilfe des Modells soll dieser Prozess im Muldestausee näher untersucht werden. Anzumerken ist schließlich noch, dass für die Umrechnung der gemessenen Schweb- und

Arsenkonzentrationen in Frachten (wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt) die bereits korrigierten Durchfluss- und folglich auch Schwebstofffrachten verwendet werden. Ein ähnliches Vorgehen wie bei der Konsistenzüberprüfung wird bei der Untersuchung der Messwerte des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens angewendet. Allerdings besteht hier die Annahme, dass bei der Massenbilanz Gleichheit gilt, das heißt, dass sich die direkt eingetragenen Arsenfrachten über die Halden oder die (indirekt) eingetragenen Frachten aus den Nebenflüssen bis zur Mündung in die Elbe addieren. Hinzu kommt die aus der Hintergrundbelastung bestimmbare Fracht geogener Herkunft, die von der Quelle aus durch die einzelnen Muldesegmente hindurchpropagiert wird. Mit diesen Überlegungen lässt sich eine „theoretische“ Arsenfracht bestimmen, die nur auf Hintergrundbelastungen und den sich aus den Messwerten der Nebenflüsse ergebenden Einträgen basiert. Analog zu dem bereits für die Konsistenzüberprüfung des Durchflusses skizzierten Beispiels gilt:

$$N_{As,gel_B} = N_{As,gel_A} + N_{As,gel_{AB}} \quad (3.6)$$

mit

N_{As,gel_B}	gelöste Arsenfracht an der Segment B zugeordneten Messstelle (mg/s)
N_{As,gel_A}	gelöste Arsenfracht an der Segment A zugeordneten Messstelle (mg/s)
$N_{As,gel_{AB}}$	gelöste Arsenfracht an der Segment AB zugeordneten Messstelle (mg/s)

Das bedeutet, dass sich die Arsenfracht in Segment B aus der Summe der Einträge der Segmente A und AB errechnet. Die Gleichung für die partikulär gebundene Arsenfracht wird analog zu Gleichung 3.6 aufgestellt. Wie jedoch bereits für die Schwebfracht erläutert, wird auch in diesem Fall das Segment 12 stromabwärts des Muldestausees wie ein Quellsegment behandelt, so dass hier die gemessene Arsenfracht selbst angenommen wird.

Die Betrachtung der relativen Abweichung der „theoretischen“ Arsenfracht eines Segments von dem entsprechenden Messwert kann eventuelle Substanzquellen und -senken aufzeigen. Den in der Systemanalyse herausgearbeiteten Arsenquellen lassen sich Frachten zuordnen, die sich für die Nebenflüsse direkt aus den Konzentrationsmessungen an der Mündung ergeben oder bei direkten Einträgen invers bestimmt werden können. Liegt z. B. die Segmentierung zwischen A und B darin begründet, dass es an dieser Stelle zu einem Arseneintrag durch eine Einleitung kommt, so folgt die Größe der eingetragenen Fracht aus der Differenz der gemessenen Frachten N_{As,gel_B} und N_{As,gel_A} . Hier sei wieder auf Gleichung 3.6 verwiesen, die, wird sie nach $N_{As,gel_{AB}}$ aufgelöst, genau das beschriebene Vorgehen widerspiegelt, wenn $N_{As,gel_{AB}}$ in diesem Fall für einen generellen und noch zu bestimmenden Arseneintrag steht. Der prozentuale Partikelverlust im Muldestausee ergibt sich ebenfalls aus der Diffe-

renz der Schwebstofffrachten, die den Segmenten stromaufwärts (Segment 11) und stromabwärts (Segment 12) des Sees zugeordnet wurden. Mit Hilfe dieser grundlegenden Berechnungen kann das Modell nach Abschluss der detaillierten Systemanalyse um weitere Szenarien und Modellrechnungen ergänzt werden.

Das dritte Excel-Blatt „*Szenarien*“ zu dem Massenbilanzmodell verwaltet die einzelnen Szenarien. Zu jedem Szenario, welches durch eine eindeutige Kennnummer charakterisiert werden muss, existiert eine Spalte mit Daten, die die einzelnen Segmente parametrisieren. Das heißt, für jeden im Modell integrierten Flussabschnitt werden der Durchfluss in m^3/s , der Schwebstoffgehalt in mg/L und, wenn vorhanden, Konzentrationsangaben zu partikulär gebundenem und gelöstem Arsen in $\mu\text{g}/\text{L}$ aufgeführt. Der Aufbau erfolgt deshalb in Listen, da auf diese Weise über den Excel-Befehl „VERWEIS“ in der Rechnung auf die entsprechenden Werte des in der „*Darstellung*“ ausgewählten Szenarios zugegriffen werden kann.

Schließlich befinden sich auf dem vierten Excel-Blatt mit der Bezeichnung „*Erläuterungen*“ nähere Erklärungen zu der Wahl der Segmente und den Annahmen hinter dem Modell, damit die Anwendbarkeit des Modells verdeutlicht wird.

3.3 Modellerweiterung

Das Massenbilanzmodell muss zur Berechnung von Szenarien, die auf der Eingabe des Durchflusses und des Schwebstoffgehaltes für die einzelnen Segmente, der eingetragenen Arsenfrachten an den bereits beschriebenen Quellen und den beiden benötigten K_d -Werten basieren, ergänzt werden. Die Idee dahinter ist, dass sich die eingetragenen Arsenfrachten über die Segmente addieren bzw. bei Niederschlema und im Muldestausee auch einem Verlustprozess unterliegen. Dabei werden sie mit Hilfe der angegebenen K_d -Werte auf die gelöste und partikulär gebundene Phase verteilt.

Die Berücksichtigung der Hintergrundbelastung als bereits im Modell integrierte Quellgröße erfolgt durch die Auswertung der vorliegenden Daten der Messkampagnen des Muldeprojektes. Eine grundlegende Annahme dabei ist, dass die Hintergrundbelastung eines Flussabschnittes proportional mit dessen Einzugsgebietsfläche ansteigt, da diese Frachten geogenen Ursprungs sind und mit dem Grundwasser flächenhaft eingetragen werden. Mit steigendem Durchfluss des Fließgewässers ist die Bedeutung der Hintergrundfrachten bezogen auf die Substanzkonzentration jedoch zu vernachlässigen, da das hinzukommende Wasser im Laufe des Flusses mehrheitlich nicht mehr geogenen Ursprungs ist, sondern hauptsächlich den Niederschlag des Einzugsgebietes umfasst.

Zunächst wird für die beiden Quellsegmente **1** und **5** jeweils die gelöste und die partikulär gebundene Arsenfracht aus den vier Konzentrationsmessungen bestimmt und auf die Fläche des Zwischeneinzugsgebietes bezogen, die das jeweilige Segment charakterisiert. Anschließend wird jeweils für die gelöste und die gebundene Phase über die acht erhaltenen Arsenfrachten pro Flächeneinheit gemittelt. Die beiden Mittelwerte werden mit den Einzugsgebietsflächen der Quellsegmente und derjenigen Nebenflüsse multipliziert, deren Arsenfrachten signifikant zur Hintergrundbelastung beitragen. Die Flächen werden hierfür aus den Werten der im Mulde-Einzugsgebiet befindlichen Pegelstammdaten entnommen. Schließlich ergeben sich daraus die für das Modell benötigten Arsenfrachten in den Flüssen Chemnitz, Bobritzsch und Striegis sowie die geogene Belastung in den Quellsegmenten der Zwickauer und Freiburger Mulde. Die Parameter Einzugsgebietsfläche und mittlere gelöste und partikulär gebundene Arsenfracht pro Flächeneinheit sind keine Eingabegrößen, sondern sie sind intern in dem Modell integriert und werden bei der Szenarienberechnung verwendet. Die als Eingabe geforderten Arsenfrachten an den Quellen Schwarzwasser, Schlembach, Muldenhütten und Zschopau liegen als Gesamteintrag vor und müssen daher über den K_d zunächst auf die partikulär gebundene Phase umgerechnet werden. Gegeben sei die gesamte Arsenfracht $N_{As,tot}$, die Schwebstofffracht N_P und der Durchfluss Q , sowie der K_d . Aus der Definition des K_d ergibt sich:

$$K_d = \frac{C_P}{C_W} = \frac{N_{As,geb}/(N_P/1000)}{N_{As,gel}/Q} \quad (3.7)$$

$$= \frac{1000 \cdot N_{As,geb}/N_P}{\frac{1}{Q}(N_{As,tot} - N_{As,geb})}$$

$$= \frac{1000 \cdot Q \cdot N_{As,geb}}{N_P(N_{As,tot} - N_{As,geb})}$$

$$\iff N_{As,geb} = \frac{N_P \cdot N_{As,tot} \cdot K_d}{N_P \cdot K_d + 1000 \cdot Q} \quad (3.8)$$

mit

K_d	Verteilungskoeffizient zwischen Feststoff und Wasser (m^3/kg)
C_P	Arsenkonzentration an Partikeln (mg/kg)
C_W	Arsenkonzentration im Wasser (mg/m^3)
$N_{As,geb}$	partikulär gebundene Arsenfracht (mg/s)
$N_{As,gel}$	gelöste Arsenfracht (mg/s)
$N_{As,tot}$	gesamte Arsenfracht (mg/s)
N_P	Schwebfracht (g/s)
Q	Durchfluss (m^3/s)
1000	Faktor zur Einheitenumrechnung (g/kg)

Auf diese Weise wird durch Addition der Arsenfrachten, beginnend mit der Hintergrundbelastung, für jedes Segment die partikulär gebundene Substanzmenge bestimmt, wobei der Verlust bei Niederschlema und die Sedimentation im Muldestausee berücksichtigt werden. Über die gebundene Konzentration wird anschließend mit Hilfe des K_d auch die Konzentration des gelösten Arsens berechnet. Die Ergebnisse werden schließlich auf dem Excel-Blatt „Darstellung“ in den Grafiken als Konzentrationswerte in den drei Mulden zusammen mit den Messwerten aufgezeichnet, so dass eine vergleichende Analyse möglich ist.

3.4 Anwendung des Massenbilanzmodells

3.4.1 Untersuchung der Dynamik des Arseneintrages

Der Arseneintrag in das zu untersuchende Muldesystem erfolgt, wie anhand der Systemanalyse herausgearbeitet, hauptsächlich in ehemaligen Bergbaugebieten. Da diese durch Halden gekennzeichnet sind, über die Arsen in das Fließgewässer gelangt, soll in der folgenden Analyse überprüft werden, ob und inwiefern der partikulär gebundene Arseneintrag dynamisch von der Niederschlagsmenge im jeweiligen Zwischeneinzugsgebiet abhängen könnte.

Es werden die bereits identifizierten Eintragsorte Niederschlema an der Zwickauer Mulde, der eine hohe partikulär gebundene Arsenfracht über das Schwarzwasser zugeführt wird, der Zufluss des Schlemabachs in die Zwickauer Mulde, das Bergbau- und Hüttengebiet Muldenhütten bei Freiberg und der Zufluss der Zschopau in die Freiburger Mulde untersucht. Für jede dieser Arsenquellen wird mit Hilfe des in Kapitel 3.2 beschriebenen Massenbilanzmodells invers die eingetragene Arsenfracht aus den vier Messkampagnen des Muldeprojektes [14] bestimmt. Dabei wird nicht

nach gelöstem und partikulär gebundenem Arsen differenziert, da beispielsweise an den Mündungsmessungen nicht mehr unterschieden werden kann, ob der Eintrag flussaufwärts durch Abschwemmung von Partikeln und/oder Auslaugung erfolgt ist, wenn an der Mündung jeweils die Schwebstoff- und Wasserphase bezüglich des Arsens wieder im Gleichgewicht ist.

Diese Ergebnisse werden qualitativ mit der Niederschlagsmenge des Probenahmezeitraumes in Verbindung gebracht. Dafür werden zu jedem Eintragsort drei Klimastationen gewählt, die diese Quelle abdecken. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Arsenfrachten, die über die Nebenflüsse Schwarzwasser und Zschopau in die Mulde gelangen, ihren Ursprung in den südlich der Mündung gelegenen Bergbaugebieten von Johanngeorgenstadt bis Erla bzw. in Ehrenfriedersdorf haben. In diesen Fällen werden die Klimastationen [20] im Bereich der tatsächlichen Arsenquelle gewählt. Somit werden für die Analyse von Muldenhütten die Klimastationen Öderan, Oberbobritzsch und Rosswein betrachtet, für die Analyse der Einträge über die Zschopau die Stationen Tannenberg, Schönbrunn und Burkhardtsdorf, für die Untersuchung der Substanzeinträge über das Schwarzwasser werden die Niederschlagsmengen der Stationen Bockau, Carlsfeld und Rittersgrün herangezogen und für die Analyse der Einträge über den Schlemabach werden die Stationen Wildbach, Schneeberg und Bockau betrachtet. Zu jeder Messung wird schließlich die Niederschlagsmenge am Tag der Messung selbst und am Tag vor dieser Messung bestimmt. Für die Nebenflüsse liegt die Begründung dieses Ansatzes darin, dass an der Mündung aufgrund der Länge des Flusslaufes und der Fließgeschwindigkeit diejenige Arsenfracht gemessen wird, die eventuell bereits einen Tag vorher aus den Halden des Altbergbaus in den Nebenfluss eingetragen wurde. Bei Muldenhütten werden beide Tage berücksichtigt, da zur Berechnung der eingetragenen Fracht nur Messungen vorliegen, die an zwei aufeinanderfolgenden Tagen stattgefunden haben. Zur Darstellung eines Zusammenhangs zwischen dem Niederschlag und dem gebundenen Arseneintrag in die Mulde wird letzterer in Abhängigkeit der Niederschlagsmenge grafisch aufgetragen.

3.4.2 Definition eines Basisszenarios

Ziel des Basisszenarios ist es, die durchschnittlichen Arsenkonzentrationen unter Normalbedingungen im Einzugsgebiet der Mulde widerzuspiegeln. Dazu müssen zunächst die wie in Kapitel 3.3 erwähnten Eingabeparameter Durchfluss und Schwebstoffkonzentration für jedes Segment sowie die eingetragene Arsenfracht an den Quellen Schwarzwasser, Schlemabach, Muldenhütten und Zschopau definiert werden.

Als Grundlage zur Bestimmung der Durchflusswerte der einzelnen Segmente dient das für GREAT-ER aufbereitete Fließgewässernetz des DSS-Elbe. Hier wurden die

einzelnen und im Vergleich mit dem Massenbilanzmodell deutlich kürzeren Flussabschnitte über langjährige Pegeldata mit einem mittleren Durchfluss und einem Niedrigwasserdurchfluss versehen. Einem Segment des Massenbilanzmodells wird derjenige mittlere Durchfluss zugewiesen, der genau das DSS-Elbe-Segment charakterisiert, das mit der Messstelle des Muldeprojektes zusammenfällt.

Hingegen liegen für das betrachtete Einzugsgebiet keine langjährigen Messungen der Schwebstoffgehalte vor [3]. Da diese Information für das Modell jedoch erforderlich ist, wird an jeder Messstelle des Muldeprojektes die Konzentration des Schwebstoffes über die vier Kampagnen gemittelt und als Modellparameter für das Basisszenario verwendet.

Der Eingabewert für den Arseneintrag sowie der Partikelverlust im Muldestausee ergeben sich jeweils als Mittelwert der invers berechneten eingetragenen Frachten bzw. der invers bestimmten Partikelfracht, die im See verbleibt, aus den vier Messkampagnen des Muldeprojektes. Darüber hinaus werden die beiden benötigten K_d -Werte ebenfalls aus den vorliegenden Daten des Muldeprojektes bestimmt, indem der K_d -Wert an allen Messstellen der Vereinigten Mulde bestimmt wird, die durch einen stabilen Konzentrationsverlauf gekennzeichnet sind. Anschließend wird einerseits über alle Werte stromaufwärts von Muldenstein (bis einschließlich Flusskilometer 250) und andererseits über die Ergebnisse stromabwärts von Muldenstein gemittelt, so dass jeweils ein K_d -Wert zur Charakterisierung der unterschiedlichen Eisengehalte im Schwebstoff vorliegt.

3.4.3 Vergleich des Basisszenarios mit der Situation nach dem Elbe-Hochwasser

Im Einzugsgebiet der Mulde kam es durch die Schließung der Bergwerke sowie durch das Elbe-Hochwasser von 2002 zu veränderten Bedingungen. So wurde z. B. ab 1998 mit dem Wasser der Mulde die Goitzsche, ein ehemaliger Braunkohletagebau bei Bitterfeld geflutet [21]. Das Hochwasser wiederum mobilisierte Schadstoffe aus Halden und der Industrie, die gelöst und partikulär gebunden auch in Wohngebiete transportiert wurden.

Das Basisszenario, für das die Messergebnisse des Muldeprojektes aus den Jahren 1992 und 1993 grundlegend sind, wird mit Arsenkonzentrationen verglichen, die nach dem Elbe-Hochwasser im Mai 2003 während des Ad-hoc-Verbundprojektes des Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle [2] in der Freiburger und der Zwickauer Mulde erhoben wurden. Hieran wird überprüft, ob sich eine deutliche Änderung der Arsenkonzentrationen im Muldesystem ablesen lässt und welche Konsequenzen

dieses Ergebnis auf die Modellierung des Arsens in der Mulde hat. Da bei dieser Messkampagne der Durchfluss an den Probenahmestellen nicht erfasst wurde, werden die jeweiligen Tagesmittelwerte an den Hauptpegeln des Einzugsgebietes der Mulde betrachtet [22], so dass anhand dieser Daten und im Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Durchflussmessungen des Elbis-Muldeprojektes die Durchflüsse für die einzelnen Segmente abgeschätzt werden können. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Information lassen sich die gemessenen Arsenkonzentrationen im Schwebstoff (in mg/kg) auf die Wasserphase (in $\mu\text{g/L}$) umrechnen, so dass ein Vergleich mit den Modellergebnissen ermöglicht wird.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Systemanalyse

4.1.1 Betrachtung der Arsenkonzentrationen in der Mulde

Für eine Grobsegmentierung des Fließgewässernetzes werden zunächst die Arsenkonzentrationen in Freiburger, Zwickauer und Vereinigter Mulde betrachtet, um Verdünnungen und Einträge herauszuarbeiten.

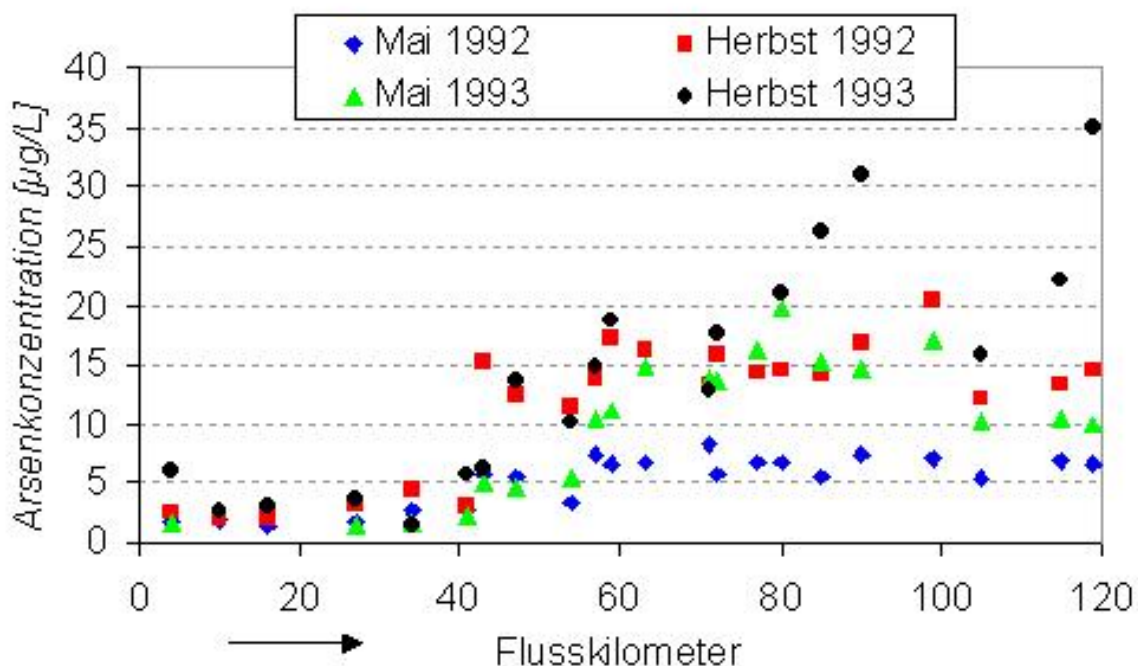


Abbildung 4.1: **Arsenkonzentration (gelöst + partikulär gebunden) in der Freiburger Mulde:** Messergebnisse des Muldeprojektes 1992/1993

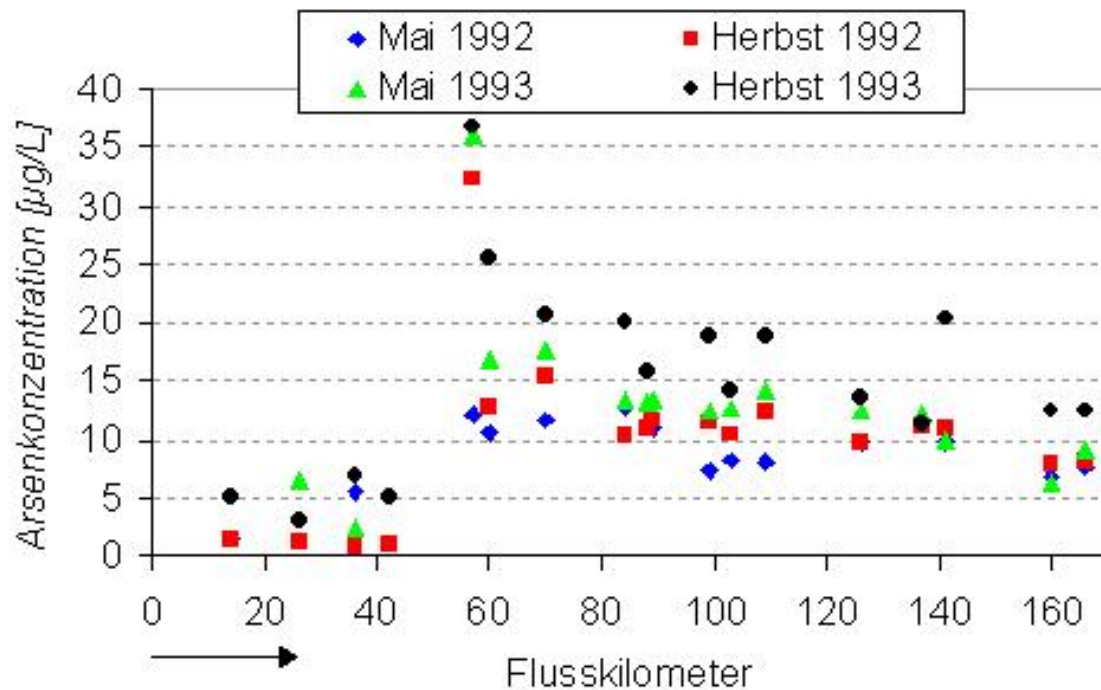


Abbildung 4.2: **Arsenkonzentration (gelöst + partikulär gebunden) in der Zwickauer Mulde:** Messergebnisse des Muldeprojektes 1992/1993

Die Messungen der Gesamtkonzentration des Arsens in der Freiburger Mulde (Abb. 4.1) weisen auf den ersten 40 Flusskilometern relativ stabile Verhältnisse mit Konzentrationswerten zwischen 1,4 und 5,3 $\mu\text{g/L}$ in der gelösten Phase, 44 bis 241 mg/kg am Schwebstoff und 60 bis 262 mg/kg im Sediment auf. Diese Messergebnisse stellen die Hintergrundbelastung des Fließgewässers dar. Der weitere Verlauf zeigt einen Arseneintrag in allen vier Kampagnen bei Flusskilometer 43 und eine Verdünnung nach Flusskilometer 105. Letztere ist auf den größten Nebenfluss der Freiburger Mulde, die Zschopau, zurückzuführen, die zwischen den Messstellen bei Flusskilometer 99 und 105 mündet. Dort führt sie etwa den 2,5-fachen Durchfluss der Freiburger Mulde bei Flusskilometer 99, so dass die mittlere Konzentration [14] des gesamten Arsens im Hauptlauf von 14,9 $\mu\text{g/L}$ nach der Einmündung auf 9,2 $\mu\text{g/L}$ zurückgeht. Der genannte Konzentrationsanstieg nach 43 Flusskilometern ist auf einen partikulären Eintrag durch die Halden der Bergbau- und Verhüttungsregion Muldenhütten bei Freiberg zurückzuführen [8, 23]. Die Schlackehalden befinden sich direkt am Flusssufer und erstrecken sich über etwa 500 m Fließlänge [3]. Hier gelangen einerseits durch Erosion kontinuierlich Partikel in das Fließgewässer, was durch die Lage der Halden am Flusssufer begünstigt wird, andererseits kommt es durch Niederschlag zu episodischen Abschwemmungen und Auslaugungen, die ebenfalls zu einem Partikel- bzw. zu einem gelösten Eintrag führen. Dieser Prozess ist ereignisbezogen

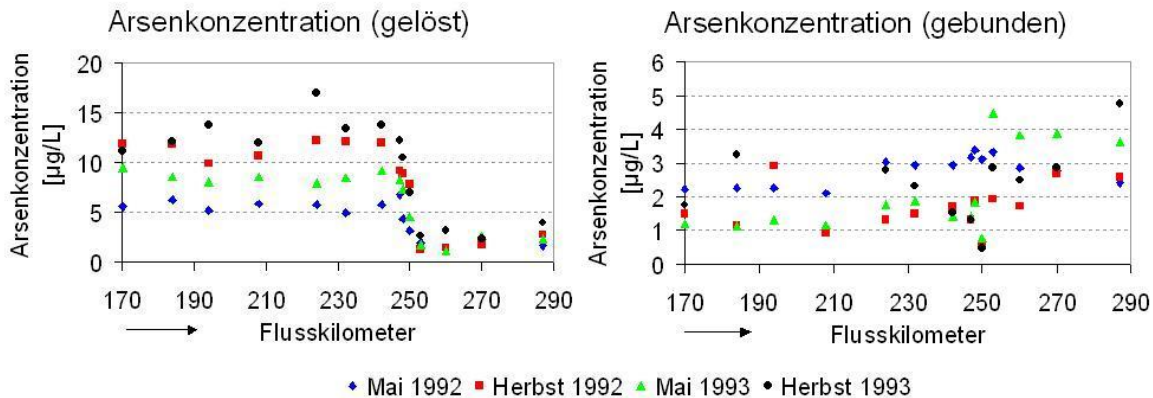


Abbildung 4.3: **Konzentrationen des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Vereinigten Mulde:** Messergebnisse des Muldeprojektes 1992/1993

und müsste streng genommen dynamisch betrachtet werden. Hinzu kommt, dass über Stollenwässer des Freiburger Bergbaubereiches zusätzlich eine gelöste Arsenfracht von 42 kg/a eingetragen wird [8]. Der Freiburger Bergbau ist aus ökonomischen Gründen seit 1969 geschlossen [24].

In der Zwickauer Mulde zeigt der Konzentrationsverlauf (Abb. 4.2) des gesamten Arsens bis Flusskilometer 42 bereits Konzentrationen dieses Elements, die gelöst zwischen 0,4 und 5,6 µg/L liegen, am Schwebstoff zwischen 93 und 321 mg/kg und im Sediment zwischen 73 und 452 mg/kg betragen und somit analog zu der Freiburger Mulde eine hohe Hintergrundbelastung aufzeigen. Zwischen Flusskilometer 42 und 57 weisen die Messergebnisse in allen vier Kampagnen des Muldeprojektes [14] einen deutlichen Eintrag auf, der im weiteren Flussverlauf durch hinzukommendes Wasser aus Nebenflüssen und aus dem Einzugsgebiet wieder verdünnt wird. Dabei ist auffallend, dass es direkt nach dem Eintrag wieder zu einem starken Konzentrationsrückgang kommt. An der Einmündung der Chemnitz in die Zwickauer Mulde bei Flusskilometer 141 ergibt sich die Situation, dass es mit Ausnahme der Kampagne im Herbst 1993, wo auch keine Messungen für die Chemnitz selbst vorliegen, zu einem geringen Konzentrationsrückgang des Arsens kommt.

Die Freiburger und Zwickauer Mulde fließen schließlich bei Sermuth zusammen und bilden die Vereinigte Mulde. Hier ist der Konzentrationsverlauf des Arsens bis Flusskilometer 248 stabil, das heißt, dass weder eine große Dynamik stattfindet noch deutliche Einträge erkennbar sind (siehe Abb. 4.3). Stromabwärts des Sees (Flusskilometer 250) ist in der gelösten Phase ein Rückgang der Konzentration erkennbar. Auch in der partikulär gebundenen Phase geht mit Ausnahme der Konzentrationsumrechnungen aus der Messkampagne im Mai 1992 die Arsenkonzentration stromabwärts des Stausees zurück, was auf eine im See stattfindende Sedimentation der

Partikel bei unverändertem K_d -Wert zurückzuführen ist. Während bei Muldenstein (Flusskilometer 253) die Konzentration des partikulär gebundenen Arsens signifikant ansteigt, kommt es in der gelösten Phase zu einem weiteren Rückgang der Arsenkonzentration.

Um nach dieser ersten Segmentierung anhand von Verdünnungen und Arseneinträgen die vorliegenden Verhältnisse räumlich genauer aufzulösen, wird im Folgenden differenziert nach der gelösten und der gebundenen Phase des Arsens und einzeln auf die Hauptläufe eingegangen. Dabei werden neben den Konzentrationen auch Arsenfrachten betrachtet, um die Emissionen zu bestimmen und eine Verfeinerung der Segmentierung zu ermöglichen.

4.1.2 Verfeinerung der Konzentrationsanalyse

4.1.2.1 Freiburger Mulde

Differenziert nach der gelösten und der partikulär gebundenen Phase werden bei der Betrachtung der Konzentrationen des gelösten Arsens Einträge zwischen Flusskilometer 43 und 63 erkennbar, die aus dem Bergbaugebiet Muldenhütten resultieren (Abb. 4.4). Stromabwärts kommt es zu einer leichten Verdünnung durch die Bobritzsch, deren gelöste Arsenkonzentrationen zwischen 3,0 und 5,6 $\mu\text{g/L}$ unter den Konzentrationen in der Freiburger Mulde von 11,2 bis 27,1 $\mu\text{g/L}$ liegen. Auch die Zschopau führt mit gelösten Arsenkonzentrationen von 3,3 bis 13,6 $\mu\text{g/L}$ zu einer deutlichen Verdünnung im Hauptlauf, dessen Werte von 5,6 (Mai 1992) bis 23,3 $\mu\text{g/L}$ (Herbst 1993) stromabwärts auf 3,3 bis 13,8 $\mu\text{g/L}$ zurückgehen.

Der Konzentrationsverlauf des partikulär gebundenen Arsens (Abb. 4.4) zeigt analog zu den obigen Betrachtungen in allen vier Messkampagnen des Muldeprojektes [14] einen deutlichen Arseneintrag bei Flusskilometer 43. Die Nebenflüsse Bobritzsch und Striegis bewirken aufgrund der geringen gebundenen Arsenkonzentrationen zwischen 0,2 und 0,9 $\mu\text{g/L}$ in ihrem Flusslauf eine Verdünnung in der Freiburger Mulde. Es findet jedoch ein Eintrag des partikulären Arsens über die Zschopau statt, der eine leichte Konzentrationserhöhung des Arsens mit sich bringt.

Der Grund dafür, dass die Verdünnung durch die Zschopau nicht stärker ausgeprägt ist, liegt darin, dass dieser Nebenfluss selbst eine erhöhte mittlere Arsenkonzentration von 7,3 $\mu\text{g/L}$ aufweist. Als mögliche Quelle hierfür kommt die Wilisch in Frage, die bei der Messung im Herbst 1992 eine hohe Arsenkonzentration von 78 $\mu\text{g/L}$ in der gelösten und 16,9 $\mu\text{g/L}$ in der partikulär gebundenen Form in die Zschopau eingetragen hat [14]. Die Untersuchungen von Beuge et al. [8] geben einen Hinweis darauf, dass der Ursprung dieses Arsens in dem von der Wilisch entwässerten Bergbaugebiet Ehrenfriedersdorf liegt. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass die Ar-

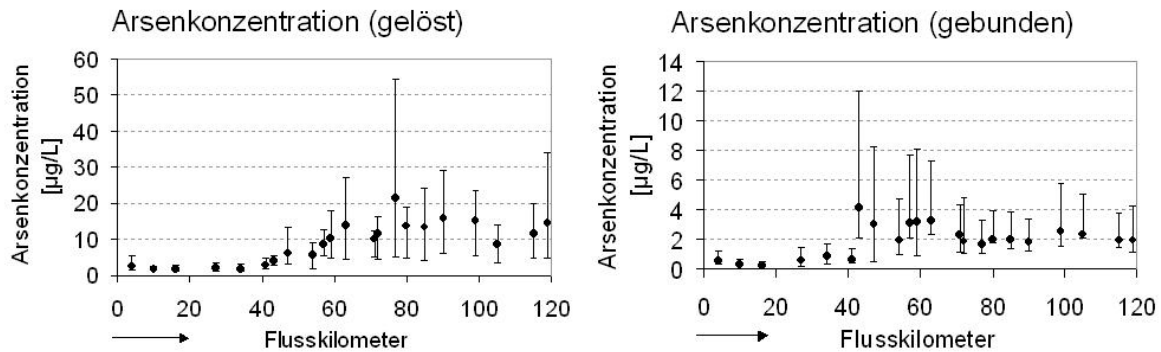


Abbildung 4.4: **Konzentrationen des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Freiberger Mulde:** Konzentrationsmessungen und Umrechnung aus den Messergebnissen des Muldeprojektes 1992/1993 zu Durchfluss, Schwebgehalt und Arsenkonzentration im Schwebstoff. Dargestellt sind jeweils Mittelwert sowie Minimum und Maximum der vier Ergebnisse.

senkonzentrationen der größeren Nebenflüsse der Zschopau, Preßnitz und Flöha, in demselben Wertebereich von 1,4 bis 5,3 $\mu\text{g/L}$ liegen, den auch die Freiberger Mulde stromaufwärts ihres ersten Eintrags aufweist. Daraus ergibt sich, dass es sich hierbei um eine erhöhte Hintergrundbelastung handeln könnte, die nicht durch zusätzliche Quellen bedingt ist [3].

Auch wenn nach dem genannten Projektbericht neben der Wilisch die übrigen Zschopauzuflüsse keine nennenswerten Arsenkonzentrationen in das System eintragen [8], so ergibt sich bei Betrachtung der Arsenfrachten ein anderes Bild. Die Umrechnung der mittleren Arsenkonzentration der Zschopau führen auf Frachten von 69 mg/s gelöstem und 27 mg/s partikulär gebundenem Arsen, die dieser Nebenfluss in die Freiberger Mulde einträgt. Dagegen leitet die Wilisch mit einem Durchfluss von 0,22 m^3/s nur insgesamt 3,7 mg/s gelöstes und gebundenes Arsen in die Zschopau ein, wodurch sich die oben angeführten Frachten in diesem Fluss nicht erklären lassen. Hinzu kommt jedoch unter anderem die Einleitung der Flöha, die zwar mit 2 $\mu\text{g/L}$ deutlich geringere Konzentrationen des gelösten Arsens als die Wilisch aufweist, allerdings unter Berücksichtigung des höheren Abflusses von 3,5 m^3/s eine nicht zu vernachlässigende gelöste Arsenfracht von 11,9 mg/s einträgt. Aufgrund fehlender Messwerte kann diese Betrachtung nicht analog für den gebundenen Arsenanteil durchgeführt werden, jedoch ist auffällig, dass selbst die Summe der Arsenfrachten in den Nebenflüssen nicht diejenige in der Zschopau selbst erklären kann, so dass es noch weitere Arsenquellen als die von Beuge et al. [8] vermuteten geben müsste. Bei der Umrechnung der Messwerte auf Arsenfrachten muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse mit einem höheren Fehler behaftet sind als die Konzentrationswerte, da insbesondere die Schwebstoffbetrachtung bei kleinen

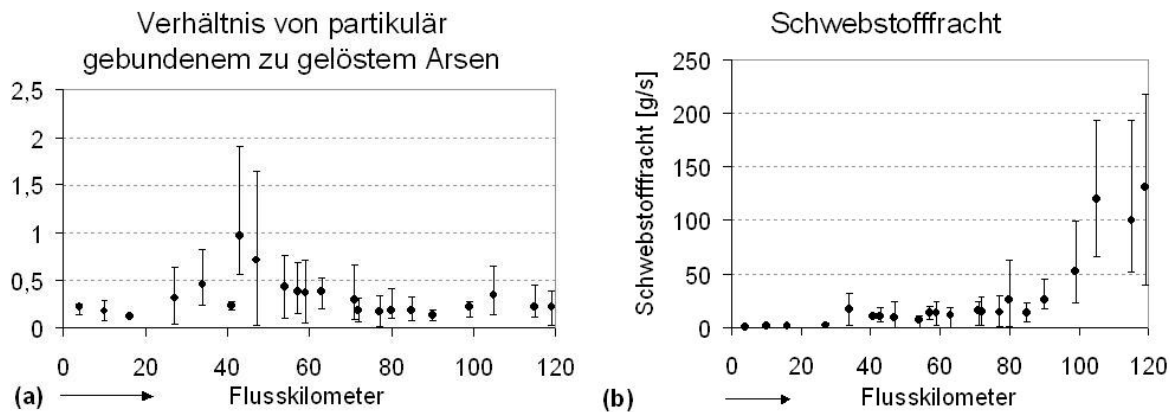


Abbildung 4.5: **Verhältnis von partikulär gebundenem zu gelöstem Arsen und Schwebstofffracht der Freiburger Mulde.** Beide Abbildungen basieren auf den Messergebnissen des Muldeprojektes 1992/1993. Dargestellt sind jeweils Mittelwert sowie Minimum und Maximum der vier Ergebnisse.

Schwebstoffkonzentrationen unsicher ist.

Zu einer näheren Analyse des Arseneintrags bei Flusskilometer 43 wird das Konzentrationsverhältnis zwischen partikulär gebundenem und gelöstem Arsen im Flussverlauf der Freiburger Mulde betrachtet. In Abbildung 4.5 (a) kann man erkennen, dass sich dieses Verhältnis an der Einleiterstelle erst deutlich zum partikelgebundenen hin verschiebt, bevor es sich stromabwärts wieder im Bereich der Ausgangswerte stabilisiert. Allerdings zeigt Abbildung 4.5 (b) an der gleichen Einleiterstelle keine erkennbare Erhöhung der Schwebstofffracht. Erst durch den Zufluss der Zschopau kommt es zu einem deutlichen Schwebstoffeintrag. Somit kann nicht gesagt werden, ob der Arseneintrag bei Muldenhütten hauptsächlich partikulären Ursprungs ist.

4.1.2.2 Zwickauer Mulde

Anhand der Gesamtkonzentrationen des Arsens in der Zwickauer Mulde hat sich gezeigt, dass es bei Niederschlema (Flusskilometer 57) zu einem Arseneintrag kommt. Dieser kann analog zur Situation an der Freiburger Mulde jedoch nicht eindeutig als partikulär charakterisiert werden. Vielmehr weisen die berechneten Frachten darauf hin, dass das Arsen hauptsächlich über die Nebenflüsse Schwarzwasser und Schlemabach eingetragen wird (vgl. Abb. 4.6). Die Emissionen finden vermutlich über Halden in den Oberlauf des Schwarzwassers zwischen Johanngeorgenstadt und Er-la bzw. ebenfalls aus dem Altbergbau in den Schlemabach und nicht direkt in die Zwickauer Mulde statt [8]. Wie in der Freiburger Mulde sind auch hier der kontinuierliche Prozess Erosion und die vom Niederschlag abhängigen Prozesse Abschwem-

mung und Auslaugung relevant.

Folgende Überlegungen bestätigen ferner, dass im Vergleich zu dem Arseneintrag über das Schwarzwasser und den Schlemabach die diffusen Emissionen der unmittelbar an den Ufern der Zwickauer Mulde gelegenen Bergbauhalden stromaufwärts von Niederschlema [8] vernachlässigt werden können. Hierzu ist allerdings eine Frachtbetrachtung nötig, die die Massenbilanz beschreibt. Die gemessenen Konzentrationen von Arsen am Mündungspegel des Schwarzwassers (Herbst 1992) betragen für die gelöste Phase $9,9 \mu\text{g/L}$ und für die partikuläre Phase 910 mg/kg . Zusammen mit der Schwebstoffkonzentration folgt für die partikuläre Arsenkonzentration bezogen auf das Wasservolumen ein Wert von $19 \mu\text{g/L}$, der die Werte des Hauptlaufs um das ca. Sechsfache übersteigt. Daraus errechnet sich eine Fracht von 29 mg/s in der gelösten Phase und $55,6 \text{ mg/s}$ in der partikulären Phase als Eintrag in die Zwickauer Mulde. Hinzu kommt die Fracht aus dem Schlemabach, die eines Vergleiches halber ebenfalls für die Messkampagne Herbst 1992 betrachtet wird. So ergeben sich aus den gemessenen Konzentrationen von $111,3 \mu\text{g Arsen/L}$ und 1172 mg Arsen/kg Schwebstoff eine gelöste Arsenfracht von $13,4 \text{ mg/s}$ und eine partikulär gebundene von $57,6 \text{ mg/s}$. An der ersten Messstelle stromabwärts der Mündung ist die berechnete Fracht mit 106 mg/s geringfügig oberhalb der summierten Eintragsfracht von 100 mg/s , so dass die gemessene Konzentrationserhöhung von $31,9 \mu\text{g/L}$ zwischen den Messstellen bei Flusskilometer 42 und 57 gut mit der aus der summierten Eintragsfracht berechneten Konzentrationserhöhung von $30,4 \mu\text{g/L}$ übereinstimmt (Abb. 4.6). Stromabwärts der zweiten Messstelle treten jedoch Gesamtfrachten des Arsens auf ($40\text{-}60 \text{ mg/s}$), die deutlich unter diesen Werten liegen. Da der signifikante Konzentrationsrückgang im Hauptlauf sowohl in der Messkampagne Herbst 1992 als auch in den Kampagnen Mai und Herbst 1993 beobachtet werden kann, deutet dies darauf hin, dass stromabwärts von Niederschlema wahrscheinlich ein Verlustprozess stattfindet, da sich der Konzentrationsrückgang an dieser Stelle nicht durch Verdünnungseffekte erklären lässt. Laut Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen [25] liegt hier allerdings auch keine Talsperre vor, die einen Verlust über Sedimentation hätte erklären können.

Zwar korrespondiert die *summierte* Eintragsfracht des Arsens mit der gemessenen Konzentration, aber bei einer differenzierten Betrachtung nach gelöstem und partikulär gebundenem Arsen ergibt sich, dass letztere Fracht im Schwarzwasser mit $55,6 \text{ mg/s}$ deutlich über der in der Zwickauer Mulde bestimmten Arsenfracht ($20,6 \text{ mg/s}$) liegt. Dies ist auf die Schwebstofffracht zurückzuführen, die an der Messstelle vor der Mündung des Schwarzwassers $4,8 \text{ g/s}$ und an der Messstelle bei Niederschlema $7,5 \text{ g/s}$ beträgt. Summiert über die Schwebstoffeinträge aus dem Schwarzwasser und dem Schlemabach ergäbe sich hier jedoch ein deutlich höherer Wert von

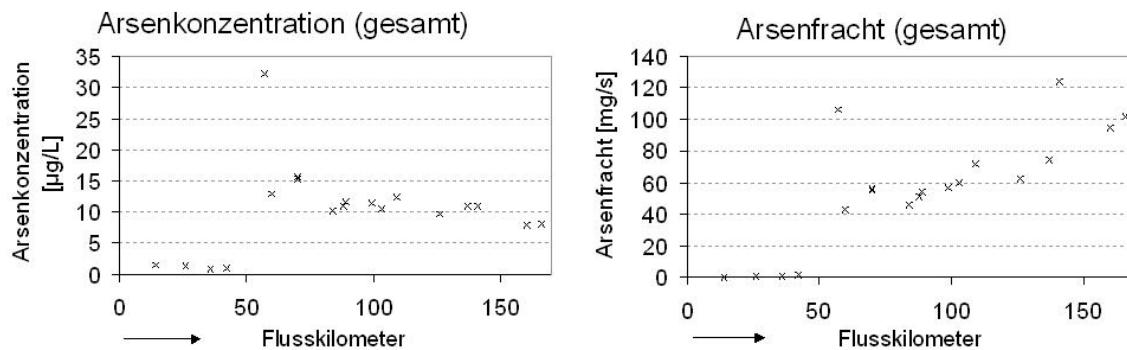


Abbildung 4.6: **Frachten und Konzentrationen des gesamten Arsens (gelöst+partikulär gebunden) in der Zwickauer Mulde (Herbst 1992).**

67.6 g/s. Da für die anderen drei Messkampagnen keine Messung im Schwarzwasser selbst durchgeführt wurde, kann kein direkter Vergleich erfolgen. Allerdings lassen die Erhöhungen der Schwebstofffrachten zwischen der Messstelle stromaufwärts und derjenigen stromabwärts der Einmündung der beiden Nebenflüsse Schwarzwasser und Schlemabach von 19 auf 218 g/s im Mai 1992, von 0.6 auf 11 g/s im Mai 1993 und von 6.7 auf 40 g/s im Herbst 1993 vermuten, dass der geringe Anstieg der Schwebstofffracht im Herbst 1992 nicht repräsentativ ist. Folglich trägt das Schwarzwasser große Mengen an Schwebstoff in die Zwickauer Mulde ein. Die Inkonsistenz in der Messreihe muss bei der inversen Berechnung der Arseneinträge berücksichtigt werden und wird im Massenbilanzmodell dargestellt.

Dem weiteren Flussverlauf folgend findet nach dem Bericht von Beuge et al. [8] ein weiterer Arseneintrag über die Uran-Aufbereitungsanlage Crossen stromabwärts von Flusskilometer 88 statt, der jedoch in der vorliegenden Analyse nicht anhand der Daten bestätigt werden kann. Nach 1990 wurden in Mitteldeutschland diese Betriebe wegen Unwirtschaftlichkeit geschlossen.

Für die Chemnitz, die nach der ersten groben Analyse zu einer leichten Verdünnung der Arsenkonzentration in der Zwickauer Mulde führt, wurden während der Kampagne im Herbst 1992 $3,7 \mu\text{g/L}$ in der gelösten Phase und 25 mg/kg in der partikulären Phase gemessen. Diese Werte liegen im Bereich der gemessenen Werte in der Zwickauer Mulde stromaufwärts des ersten Eintrages und könnten somit eine Hintergrundbelastung darstellen. Folglich kommt es an dieser Stelle zu der beobachteten Verdünnung in der Zwickauer Mulde, die durch die Abflussverhältnisse jedoch gering ausfällt. Analog zu dem Vorgehen, das bei der Auswertung des Schwarzwassers angewendet wurde, lässt sich mit Hilfe des mittleren Durchflusses von $2,66 \text{ m}^3/\text{s}$ und einem Schwebstoffgehalt von $13,2 \text{ mg/L}$ die Gesamtfracht von Arsen bestimmen, die durch die Chemnitz in die Zwickauer Mulde eingetragen wird. Daraus folgt

ein errechneter Wert von 11 mg/s, der, bezogen auf die Arsenfracht an der Messstelle vor der Einmündung der Chemnitz, zu einer Gesamtfracht von 85 mg/s führen müsste. Die Abweichung dieses Ergebnisses bezüglich der Messung von 124 mg/s stromabwärts der Einmündung lässt sich damit erklären, dass es bei Messungen besonders in Mündungsbereichen zu einer Verletzung der zugrunde liegenden Annahme kommt, dass homogene Durchmischung vorliegt, da diese bei den zusammenfließenden Wassermassen tatsächlich noch nicht vollständig erfolgt ist. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass sowohl die Konzentrationswerte von ca. 11 $\mu\text{g/L}$ auf ca. 8 $\mu\text{g/L}$ zurückgehen als auch die Arsenfrachten im weiteren Verlauf der Zwickauer Mulde mit 95 mg/s und 101 mg/s wieder deutlich absinken, ohne dass auf dieser Strecke mit echten Verlusten zu rechnen ist (Abb. 4.6).

Nachdem das Schwarzwasser und der Schlemabach als Eintragspfade für Arsen in die Zwickauer Mulde analysiert worden sind sowie die Chemnitz offensichtlich zu einer Verdünnung der Substanzkonzentration im Hauptlauf führt, wird aus den Messwerten das Verhältnis zwischen partikulärem und gelöstem Anteil berechnet. Dieses Verhältnis ist in der Zwickauer Mulde nach dem Eintrag durch das Schwarzwasser annähernd konstant, was darauf hindeutet, dass sich relativ schnell ein Gleichgewicht einstellt. Das Gleichgewicht wird unter den hydrologischen Bedingungen im Fluss bis zur Mündung aufrechterhalten und kann durch einen Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben werden.

Gemittelt über die vier Kampagnen Mai 1992, Herbst 1992 sowie Mai und Herbst 1993 ergibt sich für diesen K_d ein Wert von 34 m^3/kg . Dabei ist auffallend, dass sich vor der Schwarzwasser-Mündung bei analogem Vorgehen ein um den Faktor 6 höherer K_d -Wert von 195 m^3/kg errechnen lässt. Eine Erklärung für diese Differenz könnten die geringen gelösten Arsenkonzentrationen sein, die vor der Mündung des Schwarzwassers unter bzw. nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 $\mu\text{g/L}$ bei der hier eingesetzten ASS-Hydridtechnik (DIN 38405-D18) liegen [26]. Werden diejenigen Messungen vernachlässigt, bei denen die gelöste Konzentration des Arsens unter der Bestimmungsgrenze liegt, so ergibt sich ein K_d -Wert von 78 m^3/kg , der deutlich besser mit den flussabwärts ermittelten Werten korrespondiert.

4.1.2.3 Vereinigte Mulde

Wie schon am Konzentrationsverlauf des Arsens deutlich erkennbar wird, ändert sich die zunächst stabile Situation in der Vereinigten Mulde durch den Muldestausee, der bereits als Schadstoffsene ausführlich untersucht wurde [27]. Hier erfolgt einerseits ein Eintrag aus der Haldenentwässerung in den Stausee [9], andererseits findet ver-

mutlich auch ein Austrag durch Sedimentation von Partikeln und die entsprechende Verlagerung von partikulär gebundenem Arsen ins Sediment statt. Verdeutlicht wird dies bei einem Vergleich der Arsenkonzentration im Schwebstoff stromaufwärts der Mündung der Mulde in den Stausee mit der Konzentration dieser Substanz im Seesediment. Gemittelt über die vier Kampagnen und die Messstellen der Vereinigten Mulde bis zur Mündung in den See ergibt sich für das partikulär gebundene Arsen eine Konzentration von 243 mg/kg und im Seesediment nach den Untersuchungen von Born [9] eine mittlere Arsenkonzentration von 231 mg/kg. Die kaum voneinander abweichenden Werte weisen auf die Verlagerung des Arsens durch Sedimentation hin.

Auf der Grundlage der Messergebnisse stromauf- und stromabwärts des Stausees lässt sich daher für jede Kampagne eine Sedimentationsrate und das Sedimentwachstum abschätzen, um das Ausmaß des Verlustprozesses zu bestimmen und die Konsistenz zu überprüfen. Annahmen sind, dass das Seevolumen im See konstant ist. Dann ergibt sich für die Sedimentationsrate k (in 1/s):

$$k = \frac{I}{C \cdot V} \quad (4.1)$$

mit

- I sedimentierte Partikelfracht (g/s)
- C mittlere Partikelkonzentration im See (g/m³)
- V Volumen des Muldestausees: 110 Mio. m³ [28]

Die sedimentierte Partikelfracht I wird aus der Differenz der berechneten Schwebstofffrachten stromauf- und stromabwärts des Muldestausees bestimmt.

Das Sedimentwachstum S errechnet sich aus der Sedimentdichte und der Porosität des Sediments [16]:

$$\begin{aligned} S &= \frac{k \cdot h \cdot C}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot 1000} \\ &= \frac{I/A}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot 1000} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Tabelle 4.1: **Sedimentationsrate k , Sedimentwachstum S und sedimentierte Partikelfracht I im Muldestausee:** Abschätzung aus den Messungen der Schwebstoffkonzentration stromauf- und stromabwärts des Muldestausees während des Elbis Muldeprojektes 1992/1993

	k	S	I	Durchfluss Q
	[1/s]	[mm/a]	[g/s]	[m ³ /s]
Mai 1992	1.04E-6	2.9	409	57.6
Sept./Okt. 1992	4.08E-7	0.36	51	23.0
Mai 1993	4.86E-7	1.6	227	28.6
Sept./Okt. 1993	3.50E-7	0.44	63	19.4

mit

S	Sedimentwachstum (m/s)
k	Sedimentationsrate (1/s)
h	mittlere Wassertiefe: 19.5 m [27]
C	mittlere Partikelkonzentration im See (g/m ³)
ρ	Sedimentdichte (trocken): 2000 kg/m ³ (default-Wert) [16]
ε	Porosität des Sediments: 0.6 m ³ /m ³ (default-Wert) [16]
1000	Faktor zur Einheitenumrechnung (g/kg)

Die Ergebnisse der einzelnen Kampagnen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Über das jeweilige Jahr gemittelt ergibt sich, dass das Sedimentwachstum im Bereich der Richtwerte von 1 mm/a bis 3 mm/a für eine mittlere Deposition in Seen liegt [16]. Ferner wird deutlich, dass der Unterschied der Sedimentationsrate um den Faktor 2.5 zwischen der Berechnung für Mai 1992 und den Ergebnissen der drei anderen Kampagnen auf Unterschiede in der sedimentierten Partikelfracht I um mindestens den Faktor 2 zurückzuführen ist. Diese Partikelfracht wurde wiederum aus Konzentrationsmessungen des Schwebstoffes und aus Durchflussmessungen berechnet, so dass die Fracht für Mai 1992 eventuell um den Faktor 2 überschätzt wird. Damit ergibt sich jeweils ein äquivalenter Wert für das Sedimentwachstum S im Mai bzw. in den Monaten September und Oktober. Die Messkampagnen spiegeln somit die Situation realistisch wider. Die theoretische Verweilzeit im Muldestausee kann zwischen 19 bis 20 Tagen bei Vollzirkulation und 7 Tagen bei Stagnation schwanken [27]. Daher sind für diese Analyse tägliche Messungen notwendig, die sich über einen langen Zeitraum, z. B. über ein Jahr, erstrecken oder zumindest während der verschiedenen Stagnationsphasen, also auch im Sommer und im Winter, unterschied-

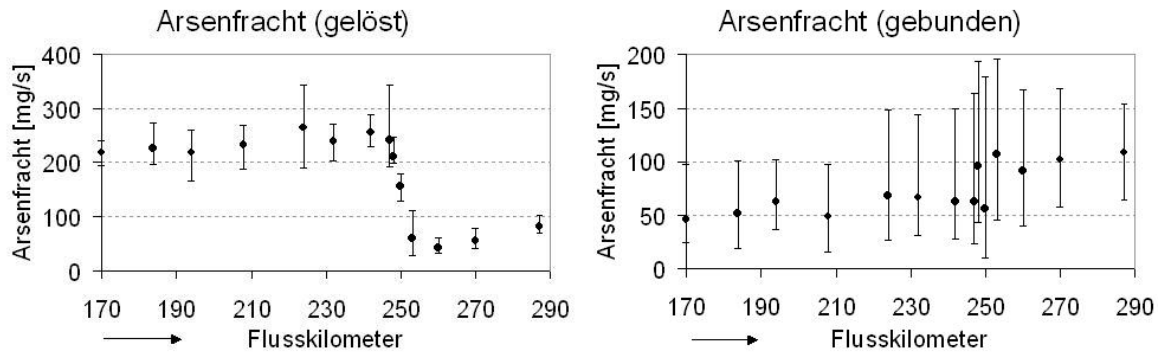


Abbildung 4.7: Frachten des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens in der Vereinigten Mulde. Umrechnung aus den Messergebnissen des Muldeprojektes 1992/1993 zu Durchfluss, Schwebgehalt und Arsenkonzentration im Schwebstoff. Dargestellt sind Mittelwert sowie Minimum und Maximum der vier Ergebnisse.

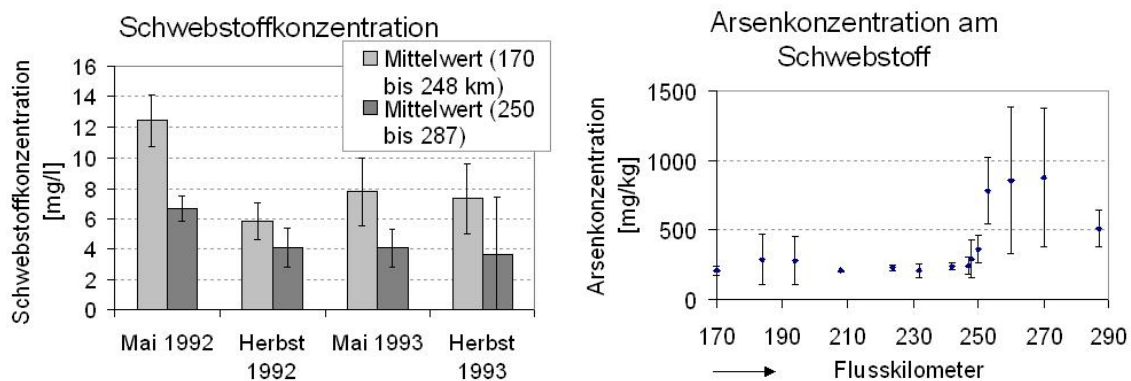


Abbildung 4.8: Schwebstoffkonzentration in der Vereinigten Mulde: Messergebnisse des Muldeprojektes 1992/1993

Abbildung 4.9: Arsenkonzentration am Schwebstoff in der Vereinigten Mulde: Messergebnisse des Muldeprojektes 1992/1993. Dargestellt sind Mittelwert sowie Minimum und Maximum der vier Messwerte.

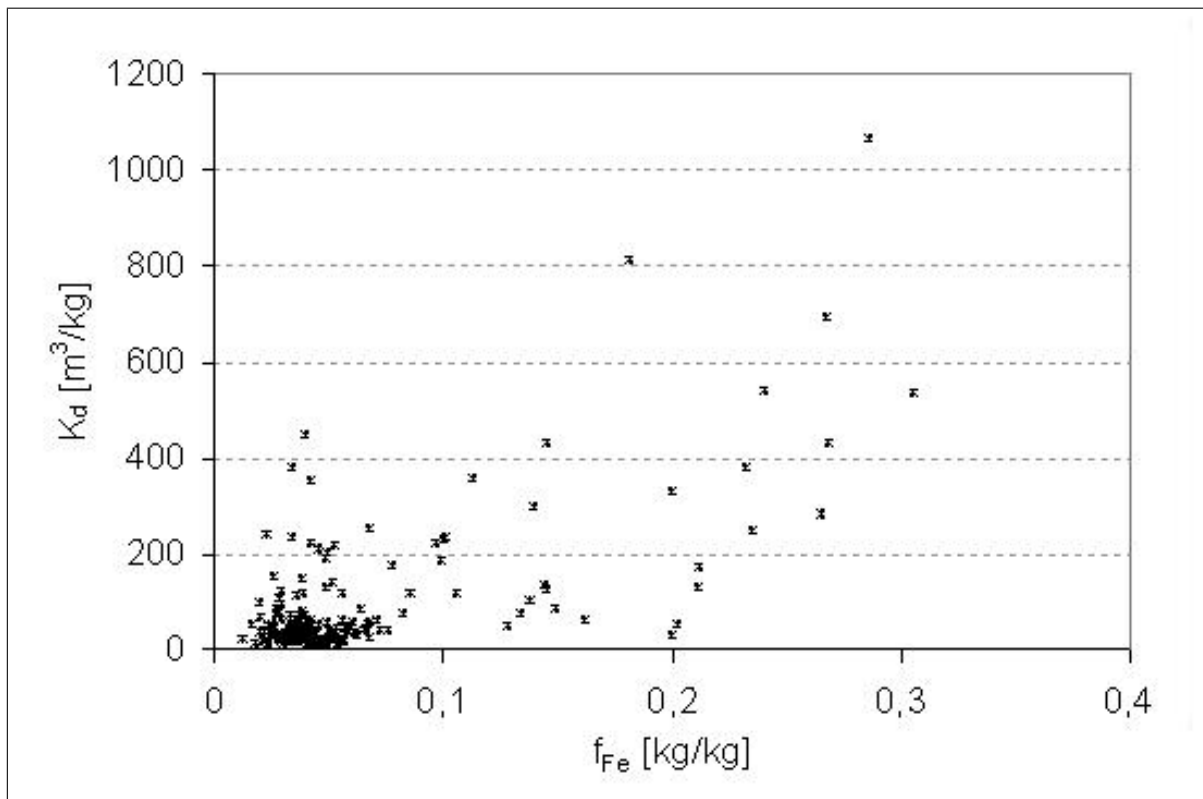


Abbildung 4.10: **Konzentrationsverhältnis des Arsens in Abhängigkeit von dem Eisenanteil der Partikel.** Betrachtet wird das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration von partikulär gebundenem Arsen zu der Gleichgewichtskonzentration des im Wasser gelösten Arsens. Dieses Verhältnis, welches auch als K_d bezeichnet wird, ist in Abhängigkeit von dem Eisenanteil der Partikel aufgetragen. Die verwendeten Werte sind die Messergebnisse des Elbis Muldeprojektes für die Zwickauer, Freiburger und Vereinigte Mulde.

liche Aufenthaltszeiten abdecken.

Abbildung 4.7 verdeutlicht, dass die gelöste Arsenfracht stromabwärts des Sees geringer wird, die partikulär gebundene Fracht jedoch kaum verändert ist, obwohl sich die Schwebstoffkonzentration auf etwa die Hälfte reduziert (Abb. 4.8). Dies ist aber konsistent mit der gleichzeitigen Erhöhung der Arsenkonzentration am Schwebstoff (Abb. 4.9). Der Konzentrationsanstieg ist begründet durch einen erhöhten Eisengehalt der Partikel stromabwärts der Messstelle Muldenstein bei Flusskilometer 253, da sich Arsen besonders gut an eisenhaltigen Schwebstoff bindet [8]. Auf diesen Zusammenhang wird in dem folgenden Kapitel näher eingegangen.

4.1.3 Eisengehalt der Schwebstoffe als Einflussfaktor auf die Sorptionsmechanismen

Bei der Analyse der Eisen- und Arsengehalte der Schwebstoffe wird deutlich, dass im Verhältnis zu der gelösten Arsenkonzentration die sorbierte Arsenkonzentration mit wachsendem Eisenanteil im Schwebstoff ansteigt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Messungen in Bereichen sehr geringer Konzentrationen, die nahe der Bestimmungsgrenze liegen und somit hohen Fehlerschwankungen unterliegen, dazu führen, dass hier nur eine qualitative Aussage möglich ist. Nach Abbildung 4.10 ist davon auszugehen, dass Arsen allerdings in geringem Maße auch dann an Partikel gebunden wird, wenn kein Eisen enthalten ist. Liegt der Eisenanteil unter 15 %, so ist der K_d -Wert auch kleiner als $500 \text{ m}^3/\text{kg}$. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Fehlerschwankungen liegt der K_d -Wert vermutlich sogar unter $200 \text{ m}^3/\text{kg}$. Mit zunehmendem Eisenanteil (15 bis 30 %) kann der K_d -Wert um den Faktor zwei bis fünf größer werden. Da keine weiteren Messungen vorliegen, die über den dargestellten Eisenanteil hinausgehen, kann zu dem weiteren Verlauf der Sorptionszusammenhänge keine Aussage gemacht werden.

4.1.3.1 Analyse des Eisengehaltes in der Mulde

Für die Gleichgewichtsverteilung von Arsen zwischen der gelösten und der partikulär gebundenen Phase in der Mulde spielt, wie in Kapitel 4.1.2.3 bereits erwähnt, der Eisenanteil im Schwebstoff eine wichtige Rolle. Auf dem Hintergrund des Zusammenhangs zwischen dem Eisengehalt im Schweb und der partikulär gebundenen Arsenkonzentration ist eine nähere Untersuchung der Eisenkonzentration in der Vereinigten Mulde notwendig.

Nach den Messergebnissen des Muldeprojektes [14] ist der Konzentrationsverlauf des im Schwebstoff enthaltenen Eisens in der Vereinigten Mulde bis zur Messstelle Muldenstein (Flusskilometer 253) stabil. An dieser Messstelle kommt es jedoch zu einem deutlichen Anstieg von etwa 20 auf $180 \text{ g Eisen/kg Schweb}$. Daher wird einerseits für jede der vier Messkampagnen über die partikulär gebundenen Eisenkonzentrationen an allen Messstellen vor Muldenstein, andererseits für die Werte der nachfolgenden Messstellen gemittelt und die jeweilige Standardabweichung bestimmt. Das Ergebnis dieser Transformation ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Daran wird deutlich, dass es bei Muldenstein zu einer signifikanten Erhöhung der Eisenkonzentration kommt, die die gemessene Konzentration im Flussabschnitt von der Vereinigung der Freiburger und der Zwickauer Mulde bis stromabwärts des Muldestausees um einen Faktor von 5 übersteigt.

Wird in Analogie zu diesem Vorgehen die Untersuchung auch für die gelöste Eisen-

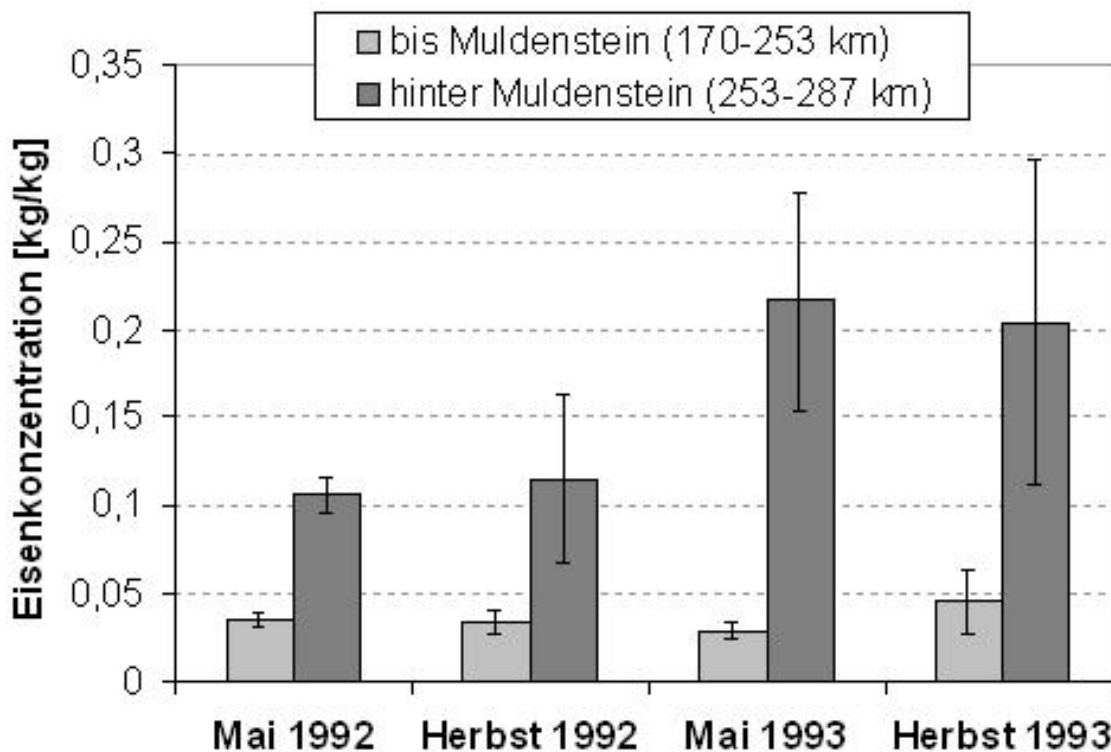


Abbildung 4.11: **Eisengehalte am Schwebstoff der Vereinigten Mulde vor und ab der Messstelle Muldenstein.** Dargestellt sind das arithmetische Mittel und die Standardabweichung der Messwerte des Muldeprojektes 1992/1993.

konzentration der Vereinigten Mulde durchgeführt, so ergibt sich an der Messstelle Muldenstein eine durchschnittliche Reduktion der Konzentration von 43 % im Vergleich zu den Gehalten stromaufwärts dieser Messstelle (Abb. 4.12 (a)). Gleichzeitig erhöht sich die gesamte Eisenfracht um das 2,5-fache (Abb. 4.12 (b)). Folglich kommt es unterhalb des Muldestausees bei Muldenstein zu einem Eintrag eisenhaltiger Partikel über einen Zufluss. Dabei führen die hinzukommenden Wassermassen einerseits zu einer Verdünnung der Eisenkonzentration in der gelösten Phase, andererseits wird Schwebstoff eingetragen, der einen deutlich höheren Gehalt an Eisen aufweist als die Vereinigte Mulde selbst. Ein Vergleich der Schwebstoffkonzentrationen bei Flusskilometer 250 (Messstelle Speicher Muldenstein) und 253 (Messstelle Muldenstein) bestätigt diese Vermutung, da es bei Muldenstein zu einem durchschnittlichen Konzentrationsanstieg von etwa 130 % kommt. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Der Muldestausee stellt für die Schwebstoffgehalte der Vereinigten Mulde eine Senke dar, und daher liegt kein stabiler Verlauf der Partikelkonzentration bis Flusskilometer 250 vor. Eine Stabilität, wie sie in dem Fall der Eisenkonzentration gegeben ist, ist jedoch Voraussetzung dafür, dass die Bildung des Mittelwertes sinnvoll ist. Daher werden in Tabelle 4.2 Einzelmesswerte dargestellt. Nach Beuge et

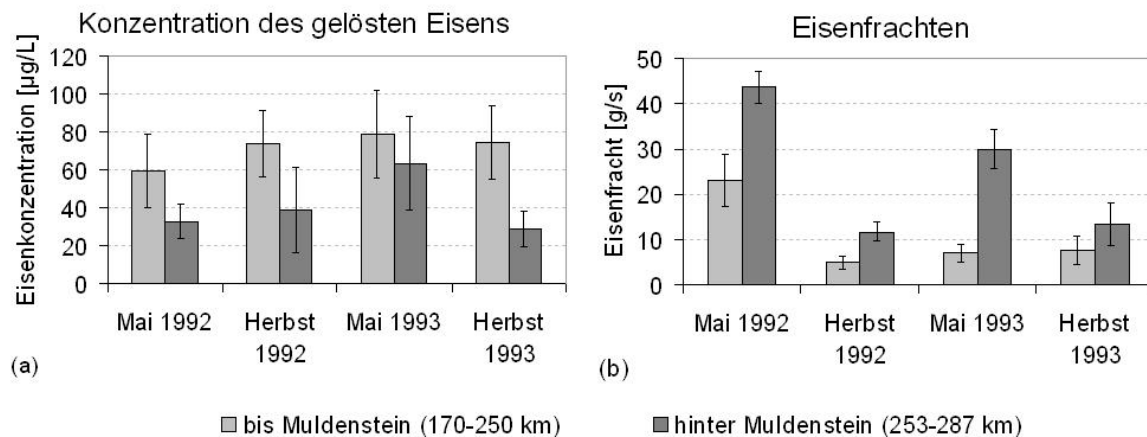


Abbildung 4.12: **Konzentrationen des gelösten Eisens in der Vereinigten Mulde stromauf- und stromabwärts der Messstelle Muldenstein.** Dargestellt sind das arithmetische Mittel und die Standardabweichung der Messwerte des Muldeprojektes 1992/1993.

Tabelle 4.2: **Erhöhung der Schwebstoffkonzentration [mg/L] bei Muldenstein.** Aufgeführt sind die Einzelmessungen während der vier Kampagnen des Muldeprojektes 1992/1993 jeweils stromauf- und stromabwärts des Zuflusses des Leinedurchstichs bei Muldenstein.

Messstelle	stromaufwärts von Muldenstein	stromabwärts von Muldenstein	Erhöhung
Flusskilometer	250	253	[%]
Mai 1992	5,72	7,6	33
Sept./Okt. 1992	2,04	4,86	138
Mai 1993	2,01	4,91	144
Sept./Okt. 1993	1,19	3,54	198

al. [8] kommt es durch den Zufluss des Leinedurchstichs aus Bitterfeld zu der oben beschriebenen Situation bei Muldenstein. Demzufolge seien die hohen Eisenkonzentrationen, die im Lober-Leine-Kanal durchschnittlich etwa 340 g/kg Schwebstoff betragen, darauf zurückzuführen, dass Pyrit zu Eisen(III)sulfat oxidiert wird und es in Braunkohletagebauen zu einer Hydrolyse zu Eisenhydroxid kommt. Darüber hinaus können auch industrielle Einleiter zu diesen hohen Gehalten beitragen.

Als Ergebnis dieser Untersuchung ist im Hinblick auf die Fragestellung nach den relevanten Prozessen des Arsens hervorzuheben, dass die Erhöhung des Eisengehaltes am Schwebstoff und die damit einhergehende Konzentrationserhöhung des partikulär gebundenen Arsens erst **stromabwärts** des Muldestausees stattfindet und daher höchstwahrscheinlich nicht auf chemischen Reaktionen im Wasserkörper des Sees beruht.

4.2 Systemdiagramm und Massenbilanzmodell

Grundlage des Massenbilanzmodells ist die grobe Segmentierung des Mulde-Fließgewässers in längere Abschnitte, deren hydrologische und chemische Parameter als homogen angesehen werden können. So ergibt sich basierend auf der vorangegangenen Systemanalyse das in Abbildung 4.13 dargestellte Systemdiagramm, das die Annahmen des Modells und folgende Segmentierung verdeutlicht:

In der Zwickauer Mulde repräsentiert das Segment **1** den Flussverlauf von der Quelle bis zur Einmündung des Schwarzwassers. Über den Nebenfluss und den kurz dahinter einmündenden Schlemabach kommen hier nicht nur signifikante Wassermengen hinzu, sondern es gelangt auch partikulär gebundenes und gelöstes Arsen in die Mulde. Das davon beeinflusste Segment **2** ist begrenzt durch die erste Messstelle stromabwärts der Einmündungen der Nebenflüsse, damit der in der Systemanalyse herausgestellte Verlustprozess in den Daten erfasst wird. Für das dritte Segment bildet das Gebiet der Uran-Aufbereitungsanlage Crossen den zweiten Endpunkt, da an dieser Stelle diffuse Arseneinträge über Halden stattfinden. Sie sind jedoch vermutlich aufgrund der bereits erhöhten Fracht in der Zwickauer Mulde zu vernachlässigen. Der Zufluss der Chemnitz begrenzt das Segment **4**. Hier kommen hauptsächlich große Wassermassen hinzu, die zu einer deutlichen Konzentrationsverdünnung führen. Das Segment **5** stellt schließlich den letzten Abschnitt der Zwickauer Mulde bis zum Zusammenfluss mit der Freiburger Mulde dar.

Ein analoges Vorgehen ergibt sich bei der Segmentierung der Freiburger Mulde. So repräsentiert das Segment **6** den Abschnitt von der Quelle bis Freiberg, wo die Halden des Bergbauggebietes Muldenhütten eine Eintragsquelle für partikulär gebun-

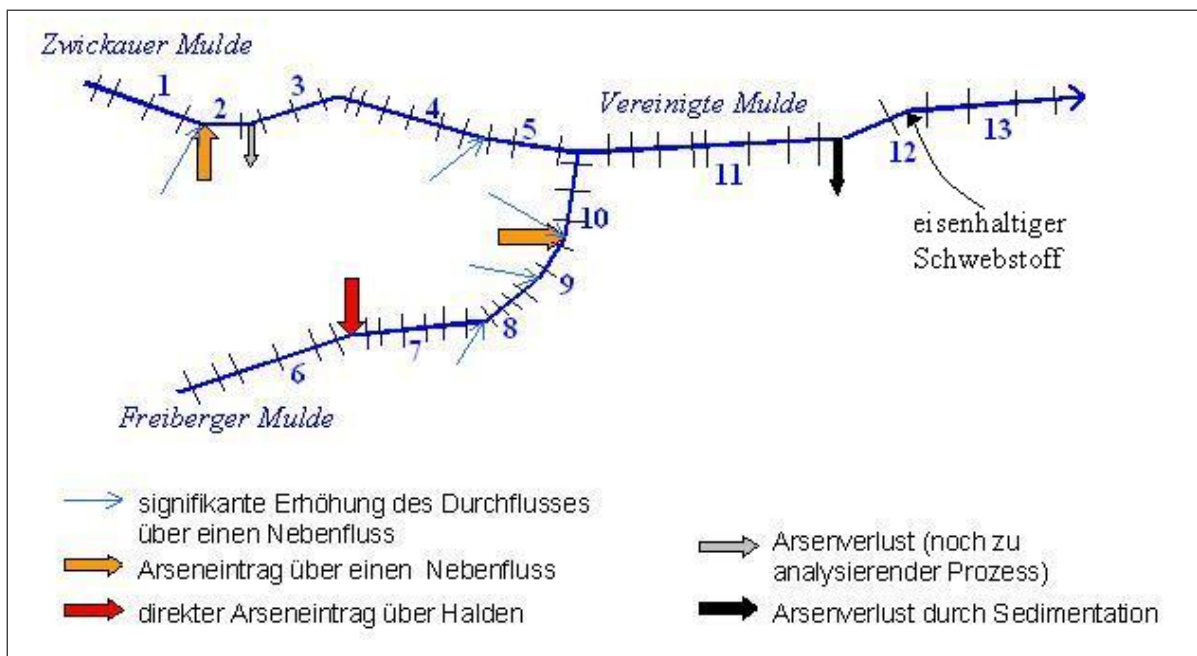


Abbildung 4.13: **Systemdiagramm zur Modellierung von Arsen in der Mulde:** Die durchnummerierten Segmente repräsentieren die Flussabschnitte des Hauptlaufs, die durch Nebenflüsse (blaue Pfeile) beeinflusst werden. Zusätzlich kennzeichnen Blockpfeile Arseneinträge bzw. Verlustprozesse. Die zu den Segmenten senkrechten Linien verdeutlichen die Lage der Messstellen des Muldeprojektes, das die Grundlage der Systemanalyse bildet.

denes Arsen darstellen. Die Einmündung der Bobritzsch begrenzt das Segment 7, da dieser Nebenfluss durch die Wassermassen zu einer Verdünnung der Arsenkonzentrationen im Hauptlauf führt. Auch das Ende des Segments 8 ist durch einen Nebenfluss, die Striegis, charakterisiert. Gleiches gilt für das Segment 9, das durch die Zschopau begrenzt wird, einem Nebenfluss, der hohe Abflüsse aufweist, aber auch hohe Schwebstoff- und Arsenfrachten mit sich bringt. Das Segment 10 stellt wiederum den letzten Abschnitt der Freiberger Mulde bis zum Zusammenfluss mit der Zwickauer Mulde dar. Segment 11 repräsentiert den obersten Abschnitt der Vereinigten Mulde bis zur Mündung in den Muldestausee, der zu einer Veränderung der hydrologischen Situation führt. Stromabwärts des Muldestausees beginnt das Segment 12, welches bei Muldenstein endet, wo der Zufluss des Leinedurchstichs in Bitterfeld eisenhaltigen Schwebstoff einträgt. Dieser Eintrag beeinflusst das Verhältnis von partikulär gebundenem zu gelöstem Arsen. Segment 13 stellt schließlich den letzten Flussabschnitt bis zur Mündung in die Elbe dar.

Die Auswahl der Messstellen, deren Parametermessungen die einzelnen Segmente charakterisieren, ist nicht willkürlich und ergibt sich teilweise aus den oben aufgeführten Erläuterungen zu der Festlegung der Segmente. Zusätzlich ist die Annahme der Homogenität innerhalb eines Flussabschnittes zu berücksichtigen. Das bedeutet,

dass diejenigen Messwerte für das betrachtete Segment ausgewählt werden, die die gegenüber dem oberen Segment veränderte Situation repräsentativ widerspiegeln. Es wird basierend auf der Annahme der Durchmischung für die betrachteten Parameter über die Messungen derjenigen Messstellen gemittelt, die innerhalb desselben Segmentes angeordnet sind. Für eine Überprüfung der Messreihen und für anschließende Rechnungen müssen die Frachten der Nebenflüsse berücksichtigt werden. Die Kennnummer des jeweiligen Mündungssegments setzt sich aus den Nummern derjenigen Segmente des Hauptlaufs zusammen, die sich stromauf- und stromabwärts der Einmündung befinden. Damit ergeben sich in folgenden Nebenflüssen zusätzliche Messpunkte, die in die Untersuchung mit einbezogen werden müssen:

Schwarzwasser (**120**), Schlemabach (**120b**) und Chemnitz (**450**) als Nebenflüsse der Zwickauer Mulde, sowie Bobritzsch (**780**), Striegis (**890**) und Zschopau (**910**) als Nebenflüsse der Freiburger Mulde.

Ferner wird auf der Grundlage der Ergebnisse der Systemanalyse noch die Annahme aufgestellt, dass nur über folgende Quellen Arsen in das Muldesystem eingetragen wird:

- das Schwarzwasser und die Halden bei Niederschlema,
- der Schlemabach,
- das Freiburger Bergbaurevier Muldenhütten und
- die Zschopau.

Schließlich muss in dem Modell noch berücksichtigt werden, dass der erhöhte Eisen-gehalt der Partikel bei Muldenstein das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen von Arsen in der partikulär gebundenen und der gelösten Phase beeinflusst (s. Kapitel 4.1.3). So ergibt sich aus den Messungen des Muldeprojektes für das Fließgewässer bis Muldenstein ein K_d -Wert von $34 \text{ m}^3/\text{kg}$, während sich stromabwärts von Muldenstein der K_d -Wert um eine Größenordnung auf $388 \text{ m}^3/\text{kg}$ erhöht.

4.3 Anwendung des Modells

4.3.1 Ergebnis der inversen Modellierung

Die inverse Modellierung ermöglicht anhand gemessener Durchflusswerte, Schwebstoff- und Arsenkonzentrationen, die Eintragsfrachten des Arsens an den vier identifizierten Quellen zu bestimmen. In Abbildung 4.14 sind die mit Hilfe des Modells berechneten Arseneinträge für die einzelnen Kampagnen aufgetragen. Da die Messungen

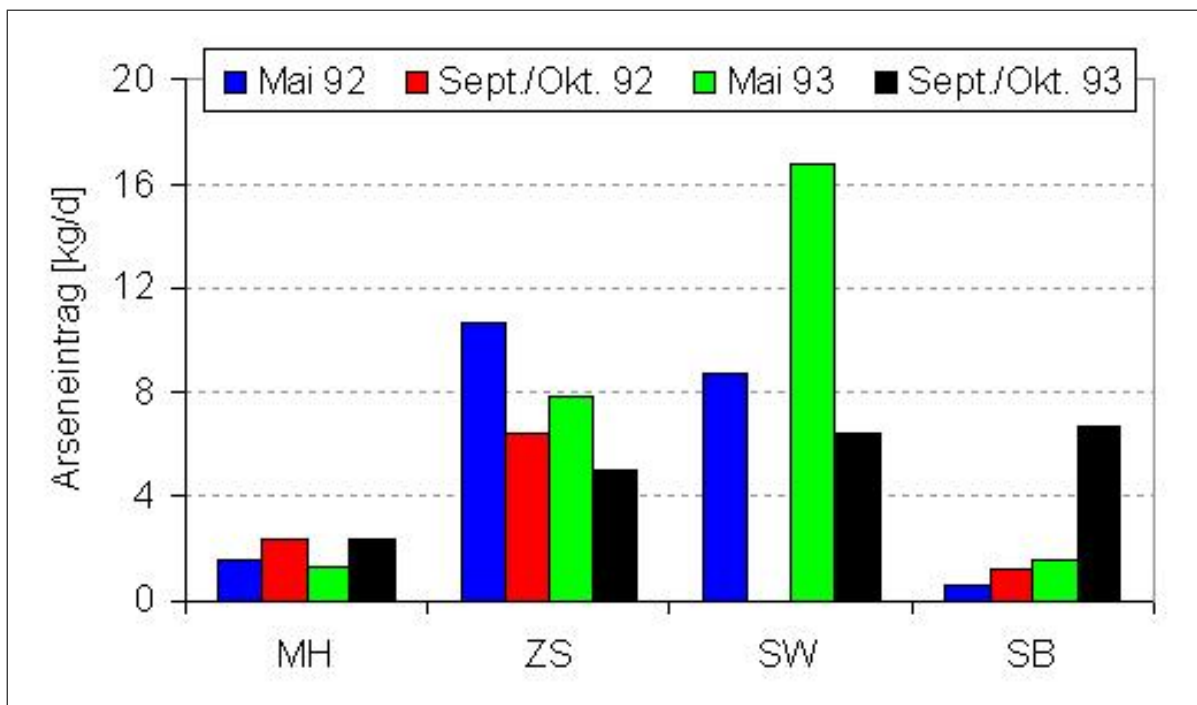


Abbildung 4.14: **Arseneinträge als Ergebnis der inversen Modellierung:** MH: Muldenhütten, ZS: Zschopau, SW: Schwarzwasser und Niederschlema, SB: Schlemabach. Die eingetragenen Frachten ergeben sich aus Messungen des Durchflusses sowie der Schwebstoff- und Arsenkonzentrationen während des Muldeprojektes 1992/1993.

im Bereich der Mündung des Schwarzwassers während der Kampagne im September und Oktober 1992 nicht konsistent sind, wird dieses Ergebnis hier vernachlässigt. Die Darstellung verdeutlicht, dass hauptsächlich die durch einen hohen Durchfluss gekennzeichneten Nebenflüsse Zschopau und Schwarzwasser zu einem Arseneintrag in die Mulde beitragen, der um einen Faktor 2 bis 6 höher ausfällt als bei Muldenhütten und über den Schlemabach. Die signifikante Abweichung der Arsenfracht, die im Herbst 1993 über den Schlemabach eingetragen wurde, könnte auf Unsicherheiten bei der Frachtabschätzung beruhen. Allerdings sind auch im Schwarzwasser und in der Zschopau Unterschiede in der eingetragenen Arsenfracht zwischen den einzelnen Kampagnen zu erkennen. Deshalb wird in dem folgenden Kapitel näher untersucht, ob diese Abweichungen auf einen Zusammenhang mit Niederschlagsereignissen zurückzuführen sind.

4.3.2 Ereignisbezogene Betrachtung des Arsens

Mit Hilfe des Massenbilanzmodells lässt sich durch inverse Modellierung die Eintragsfracht des Arsens an den in der Systemanalyse bestimmten Quellen berechnen. Diese Werte sollen daraufhin untersucht werden, ob alle Einträge kontinuierlich erfolgen und in allen vier Messkampagnen näherungsweise gleich sind. In diesem Fall

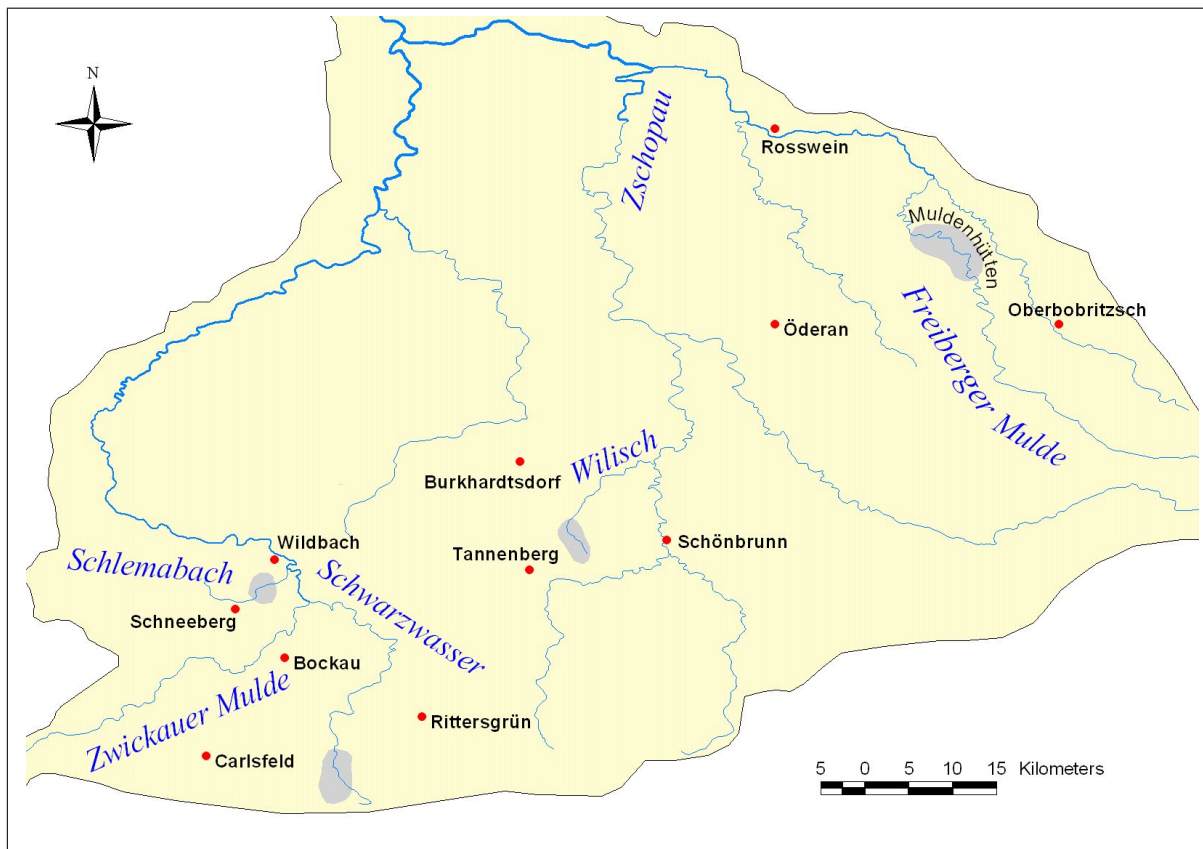


Abbildung 4.15: **Darstellung der geographischen Lage der Arsenquellen und Klimastationen:** Berücksichtigt für die Analyse der Niederschlagsabhängigkeit des Arseneintrags wurden jeweils drei Klimastationen unter der Annahme, dass die daraus gemittelte Tagessumme des gemessenen Niederschlags die Situation an der Eintragsstelle repräsentiert.

ließe sich auf der Grundlage dieser berechneten Eintragsfrachten ein Basisszenario definieren, um zu überprüfen, ob sich mit dieser Information alle Kampagnen näherungsweise abbilden lassen. Ergeben sich allerdings deutliche Abweichungen zwischen den einzelnen Messkampagnen, so soll analysiert werden, ob sich für einzelne Einträge eine Dynamik vermuten und ein Zusammenhang mit Regenereignissen herstellen lässt.

In Tabelle 4.3 sind für jede Arsenquelle im Einzugsgebiet der Mulde die Mittelwerte über die an den je drei Klimastationen gemessenen Niederschlägen aufgeführt, was durch die Angabe der mit Hilfe des Massenbilanzmodells invers berechneten Arsenfracht (umgerechnet auf kg/d) ergänzt wird. Zur besseren Übersicht verdeutlicht Abbildung 4.15 die geographische Lage der Arsenquellen und der berücksichtigten Klimastationen. Für die Betrachtung der Dynamik des Arseneintrags über die Nebenflüsse Zschopau und Schwarzwasser sind aufgrund der Entfernung der Arsenquelle zur Mündung vor allem die Niederschlagsverhältnisse am Tag vor der Messung relevant. Außerdem werden für das Schwarzwasser die Ergebnisse der Messkampagne

Tabelle 4.3: **Gemittelte Tagesniederschläge und berechnete Arseneinträge im Bereich der durch den Altbergbau verursachten Arsenquellen.** Grundlage der Darstellung sind Niederschlagsmessungen des Deutschen Wetterdienstes, die am jeweiligen Tag bzw. Vortag der Arsenmessungen des Elbis Muldeprojektes verzeichnet wurden. Der Arseneintrag ergibt sich aus den Berechnungen der inversen Modellierung und der Umrechnung der gemessenen Arsenkonzentrationen auf *Arsenfrachten*. Da die Messungen im Bereich der Mündung des Schwarzwassers im September/Oktober 1992 nicht konsistent sind, werden diese Ergebnisse hier vernachlässigt. Für das Schwarzwasser liegen keine Konzentrationsmessungen der betrachteten Kampagnen vor.

		Niederschlag		Q [m ³ /s]	Arsen- konzentration [μg/L]	Arsen- eintrag [kg/d]
		Tag vor der Messung [mm]	Tag der Messung [mm]			
Mulden- hütten	Mai 1992	0	0	3.4	6.7	1.6
	Sept./Okt. 1992	0.53	0	1.8	16.1	2.4
	Mai 1993	0	0	1.8	15.2	1.3
	Sept./Okt. 1993	0	0	2.0	36.0	2.3
Zschopau	Mai 1992	0	0	22.5	5.5	10.7
	Sept./Okt. 1992	0	0.13	8.0	9.3	6.4
	Mai 1993	0	4.0	12.5	7.2	7.8
	Sept./Okt. 1993	0	0	4.0	14.5	5.0
Schwarz- wasser/ Nieder- schlema	Mai 1992	15.3	0			8.7
	–	–	–			–
	Mai 1993	0	0			16.7
	Sept./Okt. 1993	0	0			6.4
Schlema- bach	Mai 1992	17.0	0	0.3	22.3	0.58
	Sept./Okt. 1992	0	2.5	0.12	113.0	1.2
	Mai 1993	0	0	0.21	87.4	1.6
	Sept./Okt. 1993	0	0	0.16	483.7	6.7

Herbst 1992 vernachlässigt, da sie, wie in Kapitel 4.1.2.2 gezeigt, nicht konsistent sind.

Aus den Daten der Tabelle 4.3 lässt sich erkennen, dass in der Freiburger Mulde bei Muldenhütten am Messtag kein Niederschlag stattgefunden hat. Trotzdem kommt es zu einem Arseneintrag, der somit eine Grundfracht darstellt. Da die Schwankungsbreite zwischen 1.3 und 2.4 kg/d gering ist, kann die gemittelte Arsenfracht als Eingabewert in einem Basisszenario verwendet werden.

Dies gilt auch analog für die Zschopau. Zwar ist in den Kampagnen September/Oktober 1992 und Mai 1993 jeweils am Messtag etwas Regen gefallen, jedoch hat er aufgrund der Entfernung der Arsenquelle von der Mündung keine Auswirkung, da unter Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeit und der damit verbundenen Transportzeit nur der vorherige Tag relevant ist. Am jeweiligen Vortag ist aber während aller Messkampagnen kein Niederschlag gefallen, so dass wie bei Muldenhütten auch in diesem Fall davon auszugehen ist, dass es sich bei den invers ermittelten Einträgen um eine Grundfracht handelt, die gemittelt für das Basisszenario verwendet werden kann.

An der Zwickauer Mulde ergibt sich ein anderes Bild. Am Tag vor der Messung bei Niederschlema ist es im Mai 1992 zu starken Regenfällen gekommen. Jedoch liegt im Vergleich mit den Kampagnen im Jahr 1993, wo es am Vortag der Messung nicht geregnet hat, keine sichtbare Erhöhung der berechneten Arsenfracht vor. Obwohl mit $9.5 \text{ m}^3/\text{s}$ ein um den Faktor 1.6 bis 2.2 höherer Durchfluss als in den beiden Kampagnen des darauffolgenden Jahres (5.8 bzw. $4.3 \text{ m}^3/\text{s}$) zu verzeichnen ist, beträgt die Arsenkonzentration nur ein Drittel der 1993 gemessenen.

Im Schlemabach lässt sich die Verdünnung der Arsenkonzentration im Mai 1992 durch das Regenereignis und den damit verbundenen höheren Abfluss von $0.3 \text{ m}^3/\text{s}$ erklären. In der Kampagne September/Oktober 1993 ist die Arsenkonzentration bei einem geringen Durchfluss von $0.16 \text{ m}^3/\text{s}$ hingegen extrem hoch. Dies weist insgesamt auf eine konstante Arsenfracht im Schlemabach hin, wobei die Abweichungen auf Unsicherheiten bei der Frachtabschätzung beruhen.

Berücksichtigt werden muss bei dieser Untersuchung, dass es insgesamt nur vier Niederschlagswerte gibt, die auf ein möglicherweise relevantes Niederschlagsereignis hinweisen. Es ist in der Regel kaum möglich, dynamische Analysen anhand von Einzelmessungen durchzuführen. Das wird bei Betrachtung der hier relevanten Dispersions-Advektionsgleichung deutlich: Ein Arseneintrag, der durch Niederschlag deutlich höher ausfällt als die Grundfracht, verursacht zum Zeitpunkt 0 an der Eintragsstelle in dem Fließgewässer einen sogenannten Schadstoffpeak, das heißt zum Zeitpunkt 0 kann an der Eintragsstelle eine hohe Arsenkonzentration gemessen werden. Während das Wasser flussabwärts fließt, verschiebt sich dieser Peak mit der

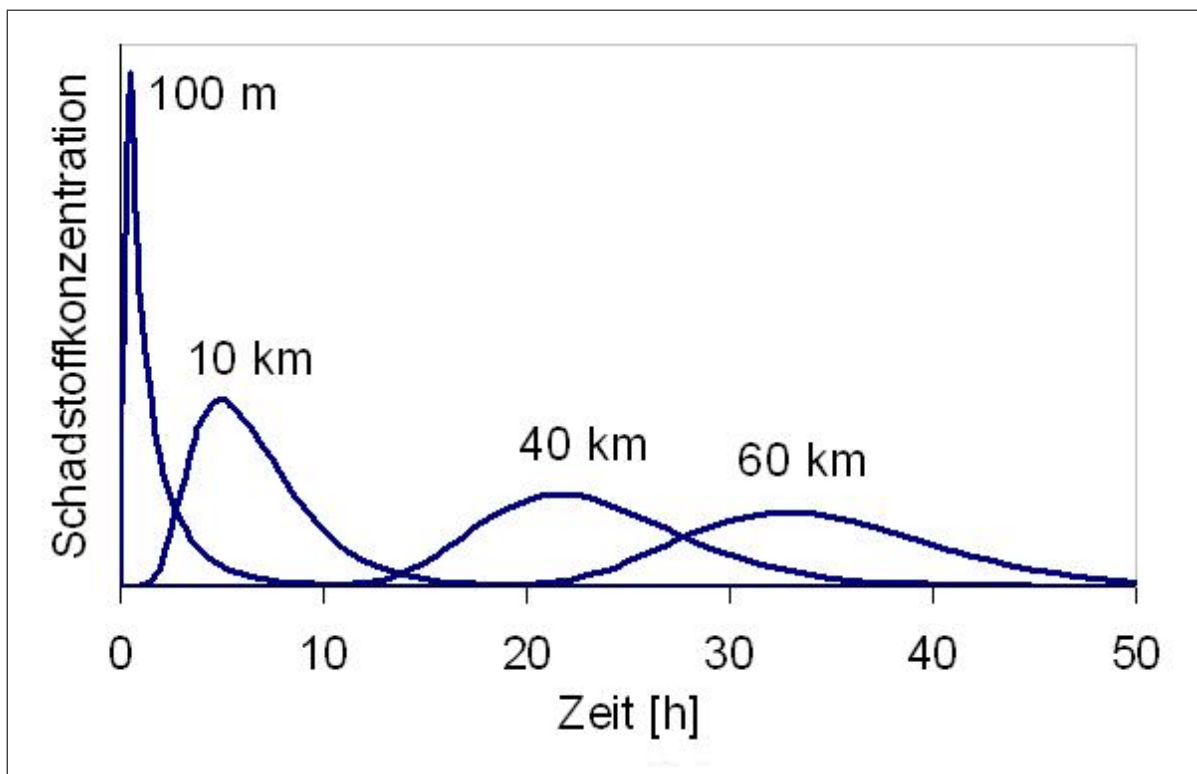


Abbildung 4.16: **Qualitative Auswirkung der Dispersion und Advektion auf den Schadstoffpeak:** Annahme bei diesem Verlauf ist, dass der Dispersionskoeffizient zeitlich und räumlich konstant ist, dass Flussquerschnitt und Fließgeschwindigkeit konstant sind und dass der Substanzeintrag am Punkt $x = 0$ km zur Zeit $t = 0$ h erfolgt.

Zeit durch Advektion, aber er verbreitert sich auch durch Dispersion, also durch mikroskalige Turbulenzen des Wassers. So verringert sich im Stromverlauf die Spitzenkonzentration (s. Abb.4.16). Bezogen auf die Arsenmessungen in der Zwickauer Mulde zur Analyse der Einträge in das Schwarzwasser bedeutet dies, dass insgesamt nur ein kleines Zeitfenster zur Verfügung steht, um an einem bestimmten Ort die maximale Konzentration des Schadstoffpeaks zu messen. Da dieses Zeitfenster von variablen Parametern wie z. B. der Fließgeschwindigkeit abhängt, ist es kaum möglich, mit einer Einzelmessung einen solchen Peak sicher zu erfassen. Daher sind kontinuierliche Messungen über einen längeren Zeitraum notwendig, um zu überprüfen, ob und in welchem Maße die eingetragene Arsenfracht durch Niederschläge erhöht wird.

4.3.3 Basisszenario

Das Basisszenario unterscheidet nicht nach den einzelnen Kampagnen, da hier verallgemeinerte Parameterwerte in das Massenbilanzmodell eingegeben werden (s. Tabelle 4.4). Ein Vergleich mit den jeweiligen Messergebnissen der Arsenkonzentration

on zeigt allerdings, dass die Resultate des Modells sowohl in der gebundenen als auch in der gelösten Phase und in den jeweiligen Flussabschnitten Zwickauer, Freiburger und Vereinigte Mulde den Konzentrationsverlauf gut wiedergeben und die Abweichungen, die in der Zwickauer und Vereinigten Mulde zu beobachten sind, in dem natürlichen Schwankungsbereich der Messkampagnen liegen (Abb. 4.17). Nur in der Freiburger Mulde werden die partikulär gebundenen Arsenkonzentrationen aller Messkampagnen unterschätzt. Mit Hilfe von Simulationen mit dem Massenbilanzmodell lässt sich feststellen, dass die gemessenen Konzentrationen des partikulären Arsens erst dann durch

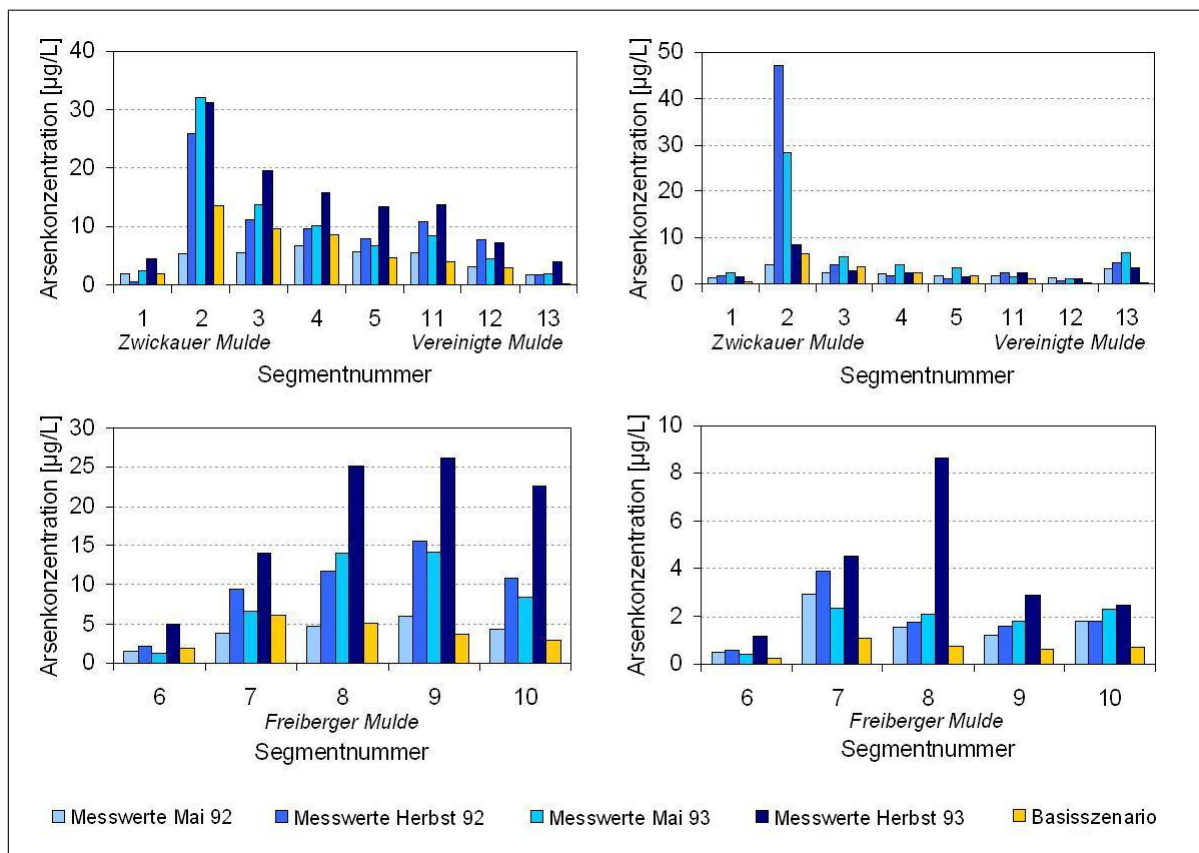


Abbildung 4.17: **Vergleich des Basisszenarios mit den Messwerten des Muldeprojektes (1992/1993):** Das Szenario basiert auf gemittelten langjährigen Durchflusswerten und auf den aus dem Muldeprojekt gemittelten Schwebstoffgehalten und Eintragsfrachten des Arsens. Die Abbildungen auf der linken Seite stellen den Konzentrationsverlauf des gelösten Arsens, diejenigen auf der rechten Seite den Konzentrationsverlauf des partikulär gebundenen Arsens dar.

das Modell auch quantitativ widergespiegelt werden können, wenn die Eintragsfracht des Arsens bei Muldenhütten um den Faktor 4 höher angenommen würde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der langjährig gemittelte Durchfluss, der in dem Basisszenario verwendet wird, die Einzelmessung des Durchflusses während der jeweiligen Messkampagne um den Faktor 3 übersteigt und somit zu einer stärkeren Verdünnung führt. Ebenfalls wird vom Modell nicht der Konzentrationsanstieg in der gelösten Phase erfasst, der stromabwärts des Arseneintrags aus dem Bergbaugebiet Muldenhütten bei Freiberg erfolgt. Dies könnte daran liegen, dass die Zuflüsse Bobritzsch und Striegis entgegen der Annahme weiteres Arsen in die Freiburger Mulde eintragen. Allerdings liegen hier die gemittelten Arseneinträge bei 0.36 kg/d durch den Zufluss der Bobritzsch und bei 1.1 kg/d durch den Zufluss der Striegis. Diese Werte fallen deutlich niedriger aus als die Frachten, die bei Muldenhütten (1.9 kg/d) und vor allem über die Zschopau (7.5 kg/d) in die Freiburger Mulde

gelangen. Jedoch liegen keine Informationen vor, dass über die in Kapitel 4.1.2.3 genannten Arsenquellen hinausgehend noch weitere Einträge im Einzugsgebiet der Mulde vorkommen. Da aber der Konzentrationsverlauf des gebundenen Arsens in der Freiburger Mulde vom Modell wiedergegeben wird und die gelösten Konzentrationen mit Hilfe des K_d -Wertes bestimmt werden, könnte die beobachtete Abweichung bei den Konzentrationen des gelösten Arsens darauf zurückzuführen sein, dass der gewählte K_d -Wert in diesem Fluss nicht repräsentativ ist und die Zuflüsse zu einer Verschiebung des angenommenen Gleichgewichtes führen können.

Analog zu der Freiburger Mulde wird auch der leichte Konzentrationsanstieg des partikulär gebundenen Arsens stromabwärts von Muldenstein in der Vereinigten Mulde nicht vom Modell wiedergegeben. Auch hier könnte ein weiterer Arseneintrag vorliegen. Eine mögliche Quelle wäre der Leinedurchstich aus Bitterfeld, der bereits als Einflussfaktor auf den K_d -Wert des Fließgewässers analysiert wurde. Allerdings läge die Größe dieser Eintragsfracht, die sich durch Simulationen mit dem Massenbilanzmodell einschränken lässt, bei etwa 25 kg/d, was die Arsenfrachten der identifizierten Quellen deutlich übersteigen würde und somit unrealistisch ist.

Mit Hilfe des Basisszenarios lässt sich schließlich eine Bilanz der Arsenfracht bezogen auf die Mündung der Vereinigten Mulde in die Elbe aufstellen. Für die Hintergrundbelastung errechnet sich über die Einzugsgebietsfläche der Mulde von 7600 km² eine Eintragsfracht von 12.7 kg Arsen/d. Diese wird durch die invers modellierten Emissionen der Arsenquellen bei Muldenhütten, der Zschopau, dem Schwarzwasser und dem Schlemabach um 22.5 kg/d erhöht. Im Muldestausee kommt es zu einer Sedimentation, bei der 63 % des gebundenen Arsens im See verbleiben. Da der größere Teil der Arsenfracht hier jedoch in gelöster Form vorliegt, erreichen noch 25.4 kg/d die Mündung der Vereinigten Mulde. Verglichen mit der mittleren berechneten Fracht der Konzentrationsmessungen des Muldeprojektes von 18 kg Arsen/d, liegt die vorangegangene Abschätzung zwar etwas zu hoch, aber im Rahmen der durch die Frachtberechnung begründeten Unsicherheiten.

4.3.4 Vergleich des Basisszenarios mit der Situation nach dem Elbe-Hochwasser

Der Vergleich der berechneten Arsenkonzentrationen des Basisszenarios mit den Messergebnissen des Ad-hoc-Verbundprojekts [2] ist aufgrund fehlender Messungen in der Vereinigten Mulde nur in der Freiburger und Zwickauer Mulde möglich. Da sich an diesen beiden Flüssen die hauptsächlichen Arsenquellen (direkt bzw. indirekt über Nebenflüsse) befinden, ist ein Vergleich dennoch möglich.

Auffallend ist, dass in der Zwickauer Mulde der Verlauf der Arsenkonzentrationen

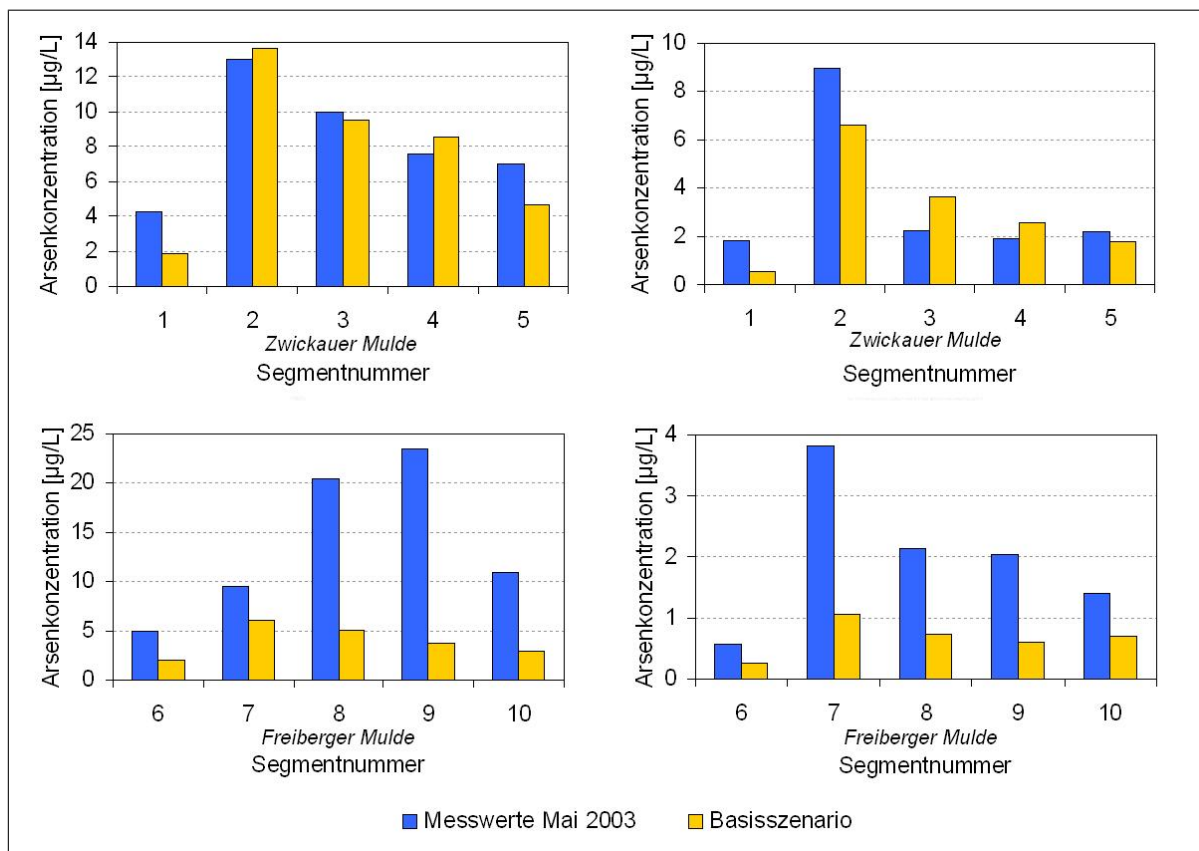


Abbildung 4.18: **Vergleich des Basisszenarios mit den Messwerten des Ad-hoc-Verbundprojektes (2003):** Das Szenario basiert auf gemittelten langjährigen Durchflusswerten und auf den aus dem Muldeprojekt gemittelten Schwebstoffgehalten und Eintragsfrachten des Arsens. Die Abbildungen auf der linken Seite stellen den Konzentrationsverlauf des gelösten Arsens, diejenigen auf der rechten Seite den Konzentrationsverlauf des partikulär gebundenen Arsens dar.

in der gebundenen und in der gelösten Phase sowohl qualitativ als auch quantitativ durch das Basisszenario des Massenbilanzmodells gut abgebildet wird (Abb. 4.18). Das bedeutet, dass das Schwarzwasser und der Schlemabach, die anhand der Messdaten des Muldeprojektes von 1992/1993 als bedeutende Arsenuzuflüsse charakterisiert wurden, auch nach dem Elbe-Hochwasser Arsenquellen darstellen. Darüber hinaus zeigt sich, dass der in der Systemanalyse herausgehobene Verlustprozess stromabwärts von Niederschlema auch im Jahre 2003 nicht zu vernachlässigen ist, so dass es weiterer Untersuchungen bedarf, um diesen Prozess näher zu beschreiben. Die quantitative Übereinstimmung der gebundenen *und* der gelösten Arsenkonzentrationen verdeutlichen, dass sich die Gleichgewichtsverteilung des Arsens zwischen der gelösten und der gebundenen Phase im Mai 2003 verglichen mit den Messergebnissen von 1992/1993 nicht auffallend verändert hat.

In der Freiburger Mulde werden hingegen die Konzentrationsmesswerte des parti-

kulär gebundenen Arsens von den Modellergebnissen deutlich bis zu 80 % bei Muldenhütten unterschätzt. Analog zu dem Vergleich des Basisszenarios mit den Messergebnissen der vier Kampagnen des Muldeprojektes liegt auch bei der Betrachtung der Messungen des Ad-hoc-Verbundprojektes der langjährig gemittelte Durchfluss des Basisszenarios um den Faktor 3 höher als der im Mai 2003 erfasste Durchfluss. Die eingetragene Arsenfracht wird somit in dem Basisszenario stärker verdünnt als aufgrund der Einzelmessung zu schließen wäre. Folglich und da die Umrechnung über den K_d erfolgt, liegen auch die berechneten Werte des gelösten Arsens weit unter den gemessenen Konzentrationen. Berücksichtigt werden muss hier, dass diese Abweichung teilweise auch bei dem Vergleich des Basisszenarios mit den Messergebnissen des Muldeprojektes zu vermerken ist (Abb. 4.17). Analog hierzu liegt in der gelösten Phase auch im Jahr 2003 der bereits für die Messungen der Jahre 1992 und 1993 aufgefallene zusätzliche Konzentrationsanstieg stromabwärts des Arseneintrages aus dem Bergbauggebiet Muldenhütten bei Freiberg vor, er wird vom Modell jedoch nicht erfasst.

Da aufgrund der vorliegenden Daten ein signifikanter Arseneintrag über die Nebenflüsse Bobritzsch und Striegis nicht zu vermuten ist, müsste speziell im Einzugsgebiet der Freiburger Mulde untersucht werden, ob über die analysierten Arsenquellen hinaus noch weitere, eventuell diffuse, Arseneinträge stattfinden, die den Konzentrationsanstieg des gelösten Arsens erklären.

Kapitel 5

Schlussfolgerung und Ausblick

Das Basisszenario des datenbasierten Massenbilanzmodells spiegelt den Verlauf der gemessenen Arsenkonzentrationen des Elbis Muldeprojektes im Einzugsgebiet gut wider. Auch quantitativ gleichen die Simulationsergebnisse den Messwerten, da sowohl Unsicherheiten in den Eingabewerten als auch in den Probenahmen berücksichtigt wurden. Das bedeutet, dass die im Modell integrierten Prozesse advektiver Transport und Sedimentation im Muldestausee sowie mittlere Eintragsfrachten an den analysierten Quellen des Arsens für das Basisszenario ausreichend sind, um die mittlere Belastung der Mulde mit Arsen in den Jahren 1992 und 1993 abzubilden. Weitere wichtige und für dieses System auch sensitive Parameter sind die beiden Werte des K_d , die die Gleichgewichtsverteilung des gelösten und des partikulär gebundenen Arsens stromauf- bzw. stromabwärts von Muldenstein beschreiben.

Die notwendige Betrachtung der Dynamik des Arseneintrags im Einzugsgebiet, die den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, ist auf der vorliegenden Datengrundlage des Muldeprojektes nicht möglich. Daher sollten weitere Untersuchungen kontinuierliche Messungen im Bereich der Arsenquellen über einen längeren Zeitraum umfassen, um zu analysieren, ob und in welchem Maße der Arseneintrag aus den Bergbauhalden vom Niederschlag abhängt. Für diese Messungen müssen die Parameter Durchfluss, Schwebstoffgehalt und Arsenkonzentration in der gelösten und der partikulär gebundenen Phase, sowie Niederschlag am Messtag berücksichtigt werden. Darüber hinaus besteht noch Forschungsbedarf bezüglich des Verlustprozesses des Arsens stromabwärts von Niederschlema, der aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit der Sedimentation zugeordnet werden kann. Allerdings fehlt die Begründung dafür, warum an dieser Stelle eine erhöhte Sedimentation erfolgen sollte.

Für eine Modellierung von Arsen in der Mulde, die den Zustand nach dem Elbe-Hochwasser repräsentiert, spielt sowohl die durch die Flut veränderte Situation als auch das Ende des Bergbaus eine Rolle. Dies konnte mit den vorliegenden Daten jedoch nur an der Freiburger und Zwickauer Mulde untersucht werden, da die Mes-

sergebnisse des Ad-hoc-Verbundprojektes die Vereinigte Mulde nicht erfassen. Aus dem Vergleich der gemessenen Arsenkonzentrationen ergibt sich einerseits, dass im Einzugsgebiet der Freiburger Mulde weitere, vermutlich diffuse, Arseneinträge stattfinden, die vor allem zu einer Erhöhung der Konzentrationen des gelösten Arsens stromabwärts des Bergbaugebietes Muldenhütten führen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Zur Simulation von Hochwasserereignissen werden bei einer Fragestellung nach der Größe der Arsenfracht und nach dem Verbleib des Arsens im Einzugsgebiet der Mulde zusätzliche Informationen benötigt, die z. B. die lokal spezifischen Sedimentationsraten, eventuelle weitere Arsenquellen und Eisenquellen als Einflussfaktor für den K_d -Wert des Arsens betreffen. Die eingetragene Arsenfracht müsste im Falle einer in dieser Arbeit nicht widerlegbaren Abhängigkeit vom Niederschlag bei Hochwasserereignissen deutlich höher als die hier analysierte Grundfracht ausfallen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Ockenfeld. Die Flutkatastrophe im Elbe-Einzugsgebiet 2002 - ein Ereignisüberblick. In *Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 - Endbericht des Ad-hoc-Verbundprojekts*, pages 159–172. W. Geller, K. Ockenfeld, M. Böhme, A. Knöchel, UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH; Magdeburg, 2004.
- [2] W. Geller, K. Ockenfeld, M. Böhme, and A. Knöchel. *Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 - Endbericht des Ad-hoc-Verbundprojekts*. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Dept. Fließgewässerökologie; Magdeburg, 2004.
- [3] W. von Tümpling. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Dept. Fließgewässerökologie; Magdeburg. persönliche Mitteilung.
- [4] Bundes-Bodenschutzverordnung, Anhang 2. www.juris.de.
- [5] P. Beuge, A. Greif, T. Hoppe, and W. Klemm. Erfassung und Beurteilung der Schadstoffbelastung des Muldesystems. In *Die Belastung der Elbe Teil I - Elbenebenflüsse*, pages 27–36. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1994.
- [6] A. Prange, R. Furrer, J. W. Einax, P. Lochovsky, S. Kofalk, and H. Reincke. *Die Elbe und ihre Nebenflüsse - Belastung, Trends, Bewertung, Perspektiven*. ATV-DVWK Forschungsberichte; Hennef, 2000.
- [7] W. Klemm, A. Greif, and U. Knittel. Schwermetall- und Arsenverlagerungen in der Freiburger und Zwickauer Mulde. In *Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002 - Endbericht des Ad-hoc-Verbundprojekts*, pages 159–172. W. Geller, K. Ockenfeld, M. Böhme, A. Knöchel, UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH; Magdeburg, 2004.
- [8] P. Beuge, A. Greif, T. Hoppe, W. Klemm, A. Kluge, M. Martin, U. Mosler, R. Starke, J. Alfaro, B. Anders, K. Behrens, N. Grunwald, M. Haurand,

- A. Knöchel, A. Meyer, H. Potgeter, S. Staub, and M. Stocker. *Die Schwermetallsituation im Muldesystem Band I-III - Schlussbericht zu den Fördervorhaben*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Universität Hamburg, 1999.
- [9] Jochen Born. Sedimentgeochemie des Muldestausees. *Heidelberger Beiträge zur Umwelt-Geochemie 9, Heidelberg*, 1996.
- [10] Umweltlexikon - online: Arsen. www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterials substanz/Arsen.php.
- [11] Abwasserlexikon - Arsen. www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/a/arsen.htm.
- [12] Wikipedia, die freie Enzyklopädie - Arsen. de.wikipedia.org/wiki/Arsen.
- [13] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, and D.M. Imboden. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.; New York, 2003.
- [14] Elbis Muldeprojekt - Verbundprojekt des Instituts für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg mit dem Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg. www.elbis.de/foda/foda.frame.asp?seite=foda_projekte.asp.
- [15] I. J. Tinsley. *Chemical Concepts in Pollutant Behaviour*. John Wiley and Sons, Inc.; New York, 1979.
- [16] S. Trapp and M. Matthies. *Chemodynamics and Environmental Modelling*. Springer Verlag; Berlin, Heidelberg, 1998.
- [17] M. Matthies. Vorlesung Einführung in die Angewandte Systemwissenschaft, Universität Osnabrück. Wintersemester 2000/2001.
- [18] R. L. Vannote, G. W. Minshall, K. W. Cummins, J. R. Sedell, and C. E. Cushing. The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37:130–137, 1980.
- [19] T. Feijtel, G. Boeije, M. Matthies, A. Young, G. Morris, C. Gandolfi, B. Hansen, K. Fox, M. Holt, V. Koch, R. Schroder, G. Cassani, D. Schowanek, J. Rosenblom, and H. Niessen. Development of a Geography-Referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers - GREAT-ER. Contribution to GREAT-ER # 1. *Chemosphere*, 34(11):2351–2373, 1997.
- [20] Deutscher Wetterdienst. Klimadaten. www.dwd.de.

- [21] G. Müller (Internetdienste und Telekommunikation). Goitzsche - Landkreis Bitterfeld. www.goitzsche.de/goitzsche/indexgoi.htm.
- [22] H. Mitzschke. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Abteilung Wasser/Abfall, Referat Landeshochwasserzentrum, Gewässerkunde, Dresden. persönliche Mitteilung.
- [23] W. Geller (Hrsg.). Tagungsband Statusseminar des BMBF-Ad-hoc-Verbundprojektes, Freiberg. 27.-29.08.2003.
- [24] B. J. Merkel, B. Bicher, and H.-J. Peter. Geo- und Umweltportal Freiberg - Bergbau. www.gupf.tu-freiberg.de/bergbau/bergbau_1.html.
- [25] Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen. www.smul.sachsen.de/de/wu/organisation/staatsbetriebe/ltv/index_785.html.
- [26] K. T. von der Trenck and R. Röder. Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen. *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 4(3):168–183, 1999.
- [27] L. Zerling, A. Müller, K. Jendryschik, C. Hanisch, and A. Arnold. Der Bitterfelder Muldestausee als Schadstoffsенke: Entwicklung der Schwermetallbelastung von 1992 bis 1997. *Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig*, 59(4), 2001.
- [28] J. Fröbrich and H. Lehmann. Schadstoffströme im Stausee Muldenstein: Istzustandsanalyse, Bilanzierung und Grundlagen für eine Schadstoffreduzierung. In *Die Belastung der Elbe - Teil I*, pages 37–45. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1995.

Anhang A

Datenverwaltung

Aufgrund der Datenmenge, die zur Auswertung zur Verfügung stand, wurde eine Datenbank eingerichtet, die den Zugriff auf die einzelnen Werte und somit die Erstellung diverser Grafiken erleichtert.

Die Datenbank wurde mit Hilfe von *Microsoft Access* erstellt und enthält zur Gliederung der Informationen folgende Tabellen:

- MONLSITES
- PARAMETERS
- VALUES
- SAMPLE_TYPE
- REF
- STRETCHES

Dabei ermöglicht die Tabelle MONLSITES die Eingabe der wichtigsten Informationen zu den Messstellen, wie den Namen, die Koordinaten in Gauß-Krüger- und geographischer Projektion, das Fließgewässer, in dem sich die Messstelle befindet, und die Flusskilometerangabe. Die Tabelle PARAMETERS listet die in der Datenbank verwalteten Parameter auf, zu denen Messungen erfolgt sind. Vervollständigt wird diese Liste durch die Angabe der Einheit der einzelnen Parameter, die damit für die gesamte Datenbank festgelegt ist und Inkonsistenzen verhindern soll. Die Messwerte selbst sind schließlich in der Tabelle VALUES gespeichert und verweisen jeweils sowohl auf das Parameter-, als auch auf das Messstellendatenblatt. Außerdem kann das Datum, der Name der Messkampagne, die Probenart, die in der Tabelle SAMPLE_TYPE näher aufgeschlüsselt ist, und der Quellenverweis, ebenfalls separat in der Tabelle REF aufgeführt, angegeben werden. Die Liste der Quellen wird durch

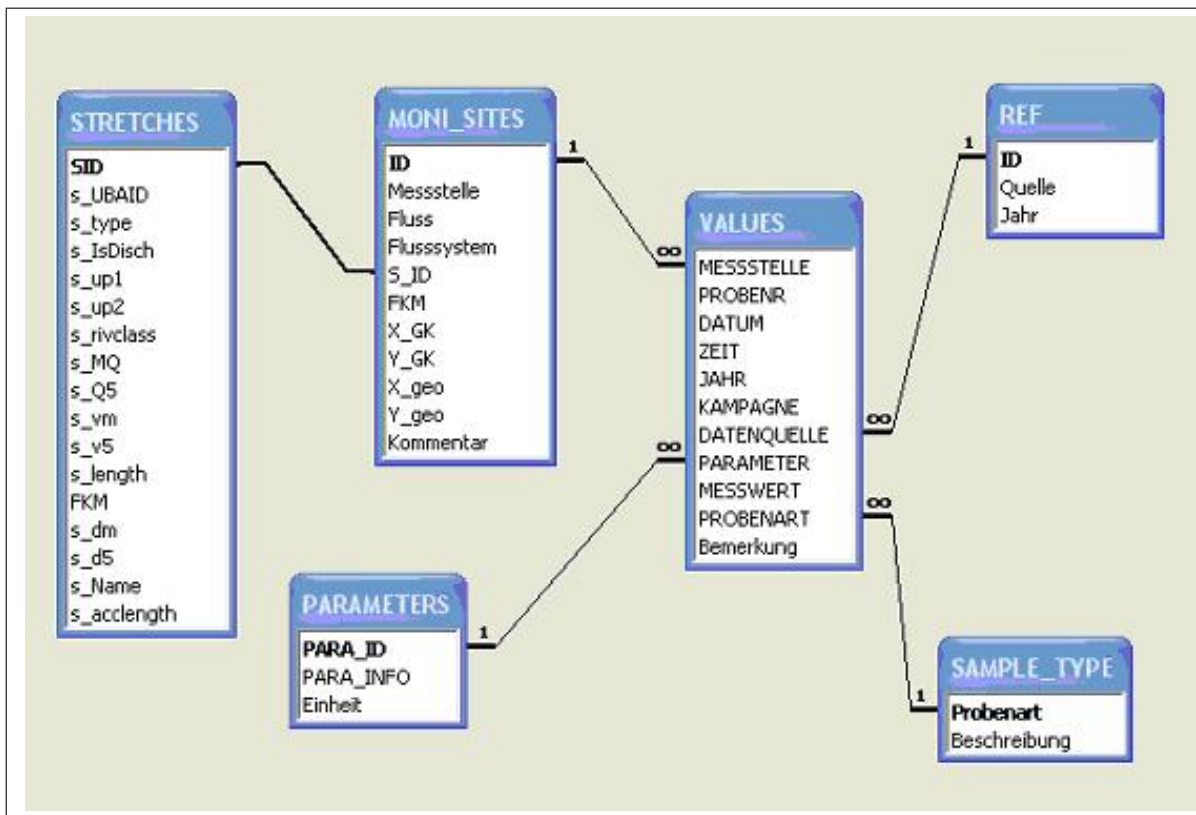


Abbildung A.1: Beziehung und Parameter der einzelnen Tabellen der Datenbank des Mulde-Einzugsgebietes.

die Jahresangabe der Datenerhebung ergänzt. Schließlich enthält das Datenblatt STRETCHES die Segmente des Fließgewässersystems der Mulde, wie sie in GREATER implementiert werden können. Dies beinhaltet ebenfalls die hierfür benötigten hydrologischen Angaben wie Durchflussmenge, Fließgeschwindigkeit, Gewässertiefe und Segmentlänge. In Abbildung A.1 sind die Beziehungen zwischen den einzelnen Tabellen der Datenbank dargestellt.

Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück

- Nr. 01 Eberhard Umbach: Umweltverträgliches Wirtschaftssystem in den Bereichen Abfall und Emissionen. März 1997.
- Nr. 02 Stefan Trapp, Bernhard Reiter, Michael Matthies: Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad - Teilprojekt Transferfaktoren Boden-Pflanze. August 1997.
- Nr. 03 Michael Matthies (Hrsg.): Stoffstromanalyse und Bewertung. September 1997.
- Nr. 04 Dirk Melcher: Quantifizierung, Klassifizierung und Modellierung der Phytotoxizität organischer Chemikalien. Oktober 1997.
- Nr. 05 Stefan Schwartz: Organische Schadstoffe in der Nahrungskette - Vorstudie zur Validierung von Expositionsmodellen. November 1997.
- Nr. 06 Volker Berding: Private Hausbrunnen - Vergleichende Bewertung von Maßnahmen zur Verbesserung der Trinkwasserqualität. Oktober 1997.
- Nr. 07 Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften I. Januar 1998.
- Nr. 08 Birgit Radtke: Bifurkationen in einem Modell mariner Planktodynamik. Januar 1998.
- Nr. 09 Werner Berens: Konzeption eines Umweltinformationssystems für die Universität Osnabrück. Juni 1998.
- Nr. 10 Michael Matthies (Hrsg.): Studienprojekte 1998. September 1998.
- Nr. 11 Michael Matthies (Hrsg.): Globaler Wandel. September 1998.
- Nr. 12 Klaus Brauer (Hrsg.): Institutsbericht. September 1998.
- Nr. 13 Klaus Brauer, Horst Malchow, Michael Matthies, Eberhard Umbach (Hrsg.): Materialien des Arbeitstreffens Systemwissenschaft in der Lehre, Universität Osnabrück, 29./30.9.1998. Dezember 1998.
- Nr. 14 Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften II. Dezember 1998.

- Nr. 15 Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften III. August 1999.
- Nr. 16 Michael Matthies (Hrsg.): Regionale Nachhaltigkeit. September 2000.
- Nr. 17 Markus Klein: Langjähriger Wasserhaushalt von Gras- und Waldbeständen. Entwicklung, Kalibrierung und Anwendung des Modells LYFE am Groß-Lysimeter St. Arnold. Juni 2000.
- Nr. 18 Markus Brune: Multimediale Umweltmodellierung mit Fuzzy-Mengen. Juli 2000.
- Nr. 19 Michael Matthies (Hrsg.): Fraktale in Hydrologie und Biologie. Oktober 2000.
- Nr. 20 Stefan Fuest (Dissertation): Regionale Grundwassergefährdung durch Nitrat. Dezember 2000.
- Nr. 21 Carsten Schulze (Dissertation): Modelling and evaluating the aquatic fate of detergents. Januar 2001.
- Nr. 22 Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften IV. Januar 2001 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 23 Horst Malchow (Hrsg.): Modellbildung und -anwendung in den Wissenschaften V. August 2001 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 24 Kai Lessmann (Diplomarbeit): Probabilistic Exposure Assessment. Parameter Uncertainties and their Effects on Model Output. November 2002 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 25 Frank M. Hilker (Diplomarbeit): Parametrisierung von Metapopulationsmodellen. März 2003 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 26 Nadja Rüger (Diplomarbeit): Habitat suitability for *Populus euphratica* in the Northern Amudarya delta - a fuzzy approach. Juni 2003 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).

- Nr. 27 Claudia Pahl-Wostl, Eva Ebenhöf (Hrsg.): Komplexe Adaptive Systeme.
Juli 2003 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 28 Horst Malchow (Hrsg.): Chaos und Ordnung in Natur und Gesellschaft.
Dezember 2004 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 29 Andreas Focks: Modeling the transfer of antibiotic drug resistance genes between *E.coli* strains
Juni 2005 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).
- Nr. 30 Christiane Zarfl (Diplomarbeit): Modellierung von Arsen in der Mulde
Juni 2005 (download at <http://www.usf.uos.de/usf/beitraege/>).

ISSN 1433-3805

Die Beiträge können gegen einen Selbstkostenpreis (ca. 10 € pro Exemplar) beim Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, 49069 Osnabrück bestellt werden.