

Schwefelisotope in Grundwässern und Tagebaurestseen

Kay Knöller

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Arbeitsgruppe Isotopenhydrologie, Theodor-Lieser-Str-4, D-06120 Halle/Saale; E-mail: knoeller@ul2.hdg.ufz.de

Einleitung

Schwefel tritt im natürlichen Umfeld in vier stabilen Isotopen auf, deren relative Häufigkeiten 95,02 % (^{32}S), 0,75 % (^{33}S), 4,21 % (^{34}S) und 0,02% (^{36}S) betragen (MACNAMARA & THODE 1950). Das breit gefächerte Vorkommen des Schwefels in Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre sowie die zahlreichen Bindungsformen eröffnen ein weites Feld der Einsatzmöglichkeiten von Schwefelisotopenuntersuchungen.

Aufgrund ihrer relativen Häufigkeiten und der relativ großen prozentualen Massendifferenz lassen sich die Isotopenuntersuchungen am besten mit ^{32}S und ^{34}S durchführen.

Die geowissenschaftliche Nutzung der Schwefelisotope begann in den späten 40er Jahren des letzten Jahrhunderts z. B. mit den Arbeiten von TROFIMOV (1949) und THODE et al. (1949), wo erstmalig die Variationsbreite der Häufigkeiten der Schwefelisotope aufgezeigt wurde. Die höchsten jemals gemessenen Werte wurden bei Sulfaten bestimmt und betragen +120‰, während die niedrigsten Werte von -65‰ bei sedimentären Sulfiden gefunden wurden (HOEFS 1997).

Zunächst beschränkten sich die Schwefelisotopenuntersuchungen auf rein geochemische Prozesse, die insbesondere mit Erzbildung, Sedimentation und Diagenese verbunden sind. Von besonderem Interesse war dabei die im Zusammenhang mit der sedimentären Sulfidbildung stehende dissimilatorische Sulfatreduktion (z. B. HARRISON & THODE 1958, KAPLAN & RITTENBERG 1964, KEMP & THODE 1968, REES 1973). In den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts fanden die Schwefelisotope zunehmend Anwen-

dung in umweltrelevanten Problematiken (z. B. KROUSE 1980, KROUSE & CASE 1983, KROUSE et al.1984), unter anderem auch in der Bewertung von Zuständen und Prozessen in unterirdischen und oberirdischen Wässern.

Da auf Grund der großen Variabilität der Schwefelisotopenzusammensetzung oftmals nur beschränkte Aussagen über die Mechanismen der Umsetzungsprozesse möglich sind, wurde Ende der 60er Jahre damit begonnen, die Sauerstoffisotopenzusammensetzung der oxidierten Schwefelverbindungen in die Untersuchungen einzubeziehen (RAFTER 1967, TAYLOR et al. 1984, TORAN & HARRIS 1989, FRITZ et al. 1989, TAYLOR & WHEELER 1994, KNÖLLER 2000). Anhand der Sauerstoffisotope war es einerseits möglich, Oxidationsprozesse von reduzierten Schwefelspezies bestimmten Milieus und Mechanismen zuzuordnen, andererseits konnte das Ausmaß des Abbaus oxidiertener Schwefelformen quantifiziert werden.

In diesem Beitrag soll an zwei Fallbeispielen, dem Trinkwassereinzugsgebiet Torgau Mockritz und dem Tagebaurestsee 111 in der Lausitz, gezeigt werden, wie die isotopische Zusammensetzung schwefelhaltiger Verbindungen in Grund- und Oberflächenwässern bzw. in benachbarten Sedimenten dazu verwendet wird,

- Einzugsgebiet-typische Schwefelquellen isotopisch zu definieren und zu lokalisieren,
- Schwefeltransferpfade aufzuzeigen,
- Schwefeltransformationsprozesse wie Oxidation und Reduktion insbesondere im Grundwasserumfeld zu identifizieren
- und Stoffeinträge in Oberflächengewässer hydrochemisch zu bilanzieren.

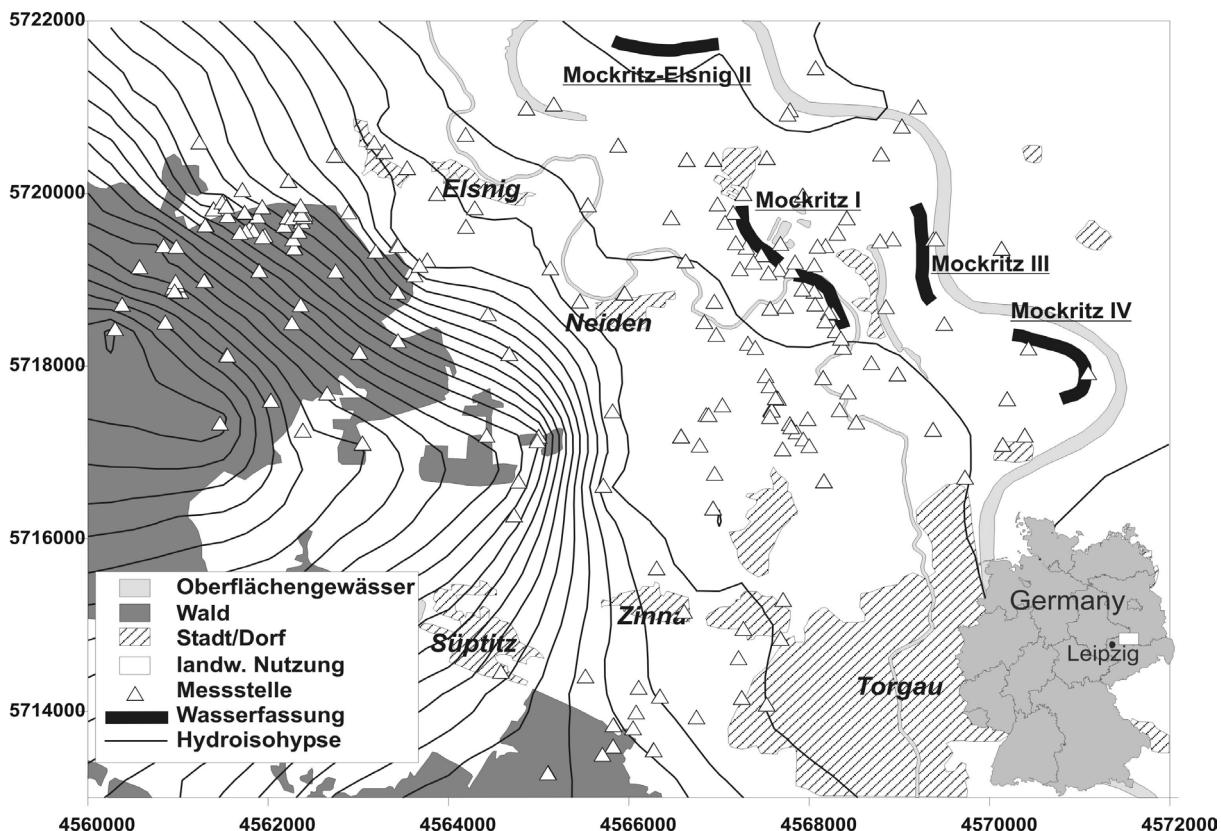


Abb. 1: Übersichtskarte des Trinkwassereinzugsgebietes Torgau-Mockritz

Untersuchungen zur Ermittlung der Gründe für die erhöhten Sulfatgehalte im Trinkwassereinzugsgebiet Torgau Mockritz

Anliegen

Mitte der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde aufgrund des gesunkenen Wasserbedarfs die Trinkwasserproduktion im Wasserwerk Torgau-Mockritz stark reduziert. Etwa zur gleichen Zeit kam es zu einer deutlichen Erhöhung der Sulfatgehalte im geförderten Rohwasser. Obwohl von Sulfat keine toxische Wirkung ausgeht und auch der ehemals geltende Trinkwassergrenzwert von 240 mg/l nicht mehr vorgeschrieben ist, sind die Wasserwerksbetreiber aus Qualitätsgründen daran interessiert, die Sulfatgehalte auf einem möglichst niedrigen Niveau zu halten. Zu hohe Konzentrationen verursachen Korrosion in Anlagen und Wasserleitungen bzw. beeinträchtigen den Wassergeschmack erheblich.

Anhand von Isotopenuntersuchungen sollte herausgefunden werden, welche Ursachen der Erhöhung der Sulfatkonzentrationen zu Grunde liegen, insbesondere welche Sulfatquellen in wel-

chem regionalen Ausmaß im Einzugsgebiet wirksam waren und wie der Transport des Sulfats in den Bereich der Wasserfassung erfolgt.

Übersicht über das Untersuchungsgebiet Torgau Mockritz

Abbildung 1 zeigt eine Übersichtskarte des Untersuchungsgebietes. Das Einzugsgebiet kann geologisch in zwei verschiedene Einheiten geteilt werden. Im Osten erstreckt sich die elsterglazial exarativ angelegte Elbtalwanne mit ihren bis zu 50m mächtigen Schmelzwassersanden und fluviatilen Schüttungen, im Westen befindet sich eine überwiegend saaleglazial geprägte, glazialtektonisch stark beanspruchte pleistozäne Hochfläche. Die Landnutzung ist vornehmlich landwirtschaftlich. Die allgemeine Grundwasserfließrichtung ist von der Hochfläche im Westen zur Elbe im Osten.

Trinkwasser wird zurzeit in drei Wasserfassungen gefördert. Die beiden elbnahen Fassungen Mockritz III und IV zeigen keine erhöhten Sulfatgehalte, das sie hauptsächlich gering sulfatbelastetes Uferfiltrat der Elbe fördern. Mockritz I hingegen ist stark belastet, hier stammt das Wasser ausschließlich aus dem westlichen Grundwasserzustrom.

Für die Untersuchungen standen mehr als 100 Messstellen zur Verfügung, von denen die meisten einen Multilevel-Ausbau (2 oder 3 Teufen) aufweisen. Diese hohe Messpunktdichte ermöglicht die statistisch einigermaßen gesicherte Konstruktion von Isopenverteilungskarten.

Isotopische Definition der Sulfatquellen

Bodenschwefel

An insgesamt 24 Sondierungsprofilen (0...7 m) wurde horizontbezogen die isotopische Zusammensetzung des anorganischen Sulfatschwefels und des Disulfidschwefels bestimmt.

Generell wurden zwei Profiltypen unterschieden: Profiltyp 1 ohne reduzierte Bodenschwefelspezies (8 Sondierungen) und Profiltyp 2 mit reduzierten Bodenschwefelspezies (16 Sondierungen). Für beide Profiltypen wurden alle Daten des Untersuchungsgebietes horizontbezogen zusammengefasst und statistisch gemittelt, so dass am Ende isotopische Normalprofile konstruiert werden konnten (Abb. 2).

Wie erwartet zeigt sich beim Profiltyp 1 (ohne Disulfid) die geringste Profildifferenzierung. Bis zu einer Teufe von 3m liegen leicht positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Bodensulfats vor. In diesem Bereich erfolgt eine isotopisch undifferenzierte Verlagerung des oberflächlich eingetragenen Sulfats. Unterhalb von 3 m, im Bereich des mittleren Grundwasserstandes, erhöht sich deutlich die Variabilität der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Dies ist maßgeblich dadurch begründet, dass mit dem Grundwasserstrom isotopisch sehr variables gelöstes Sulfat herantransportiert werden kann, das die Isopensignatur des anorganischen Bodensulfats definiert. Sulfat, das aus diesem Profiltyp in die gesättigte Zone gelangt, weist leicht positive $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf.

Wesentlich deutlichere Differenzierungen zeigt das Normalprofil der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Bodensulfats im Profiltyp 2 (mit Disulfid). Das oberflächlich eingetragene Sulfat wird also nicht direkt nach unten verlagert, vielmehr kommt es durch die lokal stark variierenden Wechselbeziehungen von Sulfatreduktion und Sulfidoxidation zu einer signifikanten Differenzierung der Isopensignatur des anorganischen Bodensulfats.

Noch deutlicher kommt die Differenziertheit des Profiltyps 2 beim $\delta^{34}\text{S}$ -Normalprofil der Disulfide zum Tragen, bei dem eine Variationsbreite von 40‰ zu beobachten ist. Ausgehend von der

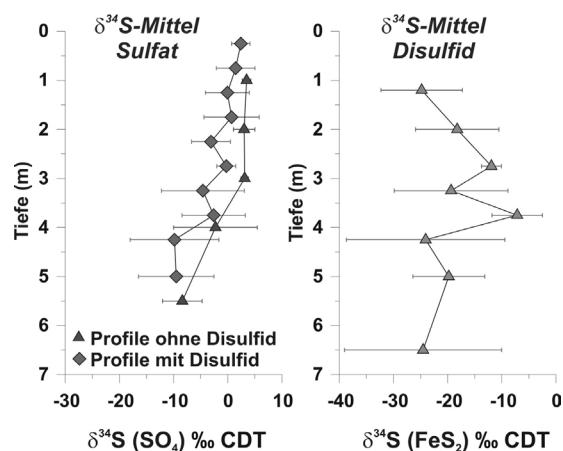


Abb. 2: Isotopische Normalprofile für anorganische Bodenschwefelspezies in Bodenproben aus Mockritz

Annahme, dass es sich um überwiegend sekundäre Bildungen handelt, sind zwei Faktoren für die große isotopische Streuung verantwortlich. Erstens überträgt sich die isotopische Variabilität der primären Phase (gelöstes Sulfat) auf die sekundäre Bildung und zweitens können wechselnde physiko-chemische Bedingungen, wie sie im Grundwasserschwankungsbereich vorliegen, eine große Streuung der durch Sulfatreduktion verursachten isotopischen Fraktionierung hervorrufen. Sulfat, mobilisiert aus diesem Profiltyp, hat eine deutlich negative Isopensignatur.

Sulfat aus Mineraldüngern

Von 12 verschiedenen, gegenwärtig eingesetzten Mineraldüngern wurde die isotopische Sulfatzusammensetzung ermittelt. Aufgrund des unterschiedlichen Ausgangsmaterials und unterschiedlicher Verfahrenstechniken bei der Düngerherstellung ergab sich ein großer Streubereich der Isopenwerte. Während die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 0 und +12 ‰ CDT schwankten, lagen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats zwischen +10 und +15 ‰ VSMOW.

Sulfat aus der atmosphärischen Deposition

Die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des Depositionssulfats fand im Rahmen dieser Untersuchungen nicht statt. Aus diesem Grunde wurden Literaturdaten zur Ermittlung des isotopischen Bereichs herangezogen. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Depositionssulfats liegen zwischen 0 und +6 ‰, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen +7 und +15 ‰ (MAYER et al., 1995; KNIEF, 1998)

Weitere Schwefelquellen

Im nördlichen Untersuchungsgebiet befindet sich eine Gipsdeponie, die zu Produktionszeiten des WASAG-Elsnig Sprengstoffbetriebes abgelagert wurde. Die Auflösung des Gipses führt zu gelöstem Sulfat mit einer Schwefelisotopensignatur von +7...+10 ‰. Allerdings muss man davon ausgehen, dass aufgrund der hydrologischen Situation im Deponieumfeld nur ein geringer Einfluss auf das gesamte Einzugsgebiet gegeben ist.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der ermittelten Isotopensignaturen im Untersuchungsgebiet relevanter Sulfatquellen zeigt sich, dass zwischen den drei anthropogenen Quellen (Deposition, Dünger, Deponie) keine eindeutige isotopische Unterscheidung möglich ist. Eine deutliche Differenzierung besteht aber zwischen anthropogenem Sulfat und Sulfat aus der Pyritoxidation. Darüber hinaus erzeugt die Mobilisierung organischer sedimentärer Schwefelspezies typische Isotopensignaturen, die in Abbildung 3 zu erkennen sind. Allerdings spielt organischer Schwefel in den Sedimenten des Untersuchungsgebietes nur eine untergeordnete Rolle.

Isotopische Zusammensetzung des Grundwassersulfats

Abbildung 3 zeigt die Gegenüberstellung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats für über 250 Grundwasserproben. Man erkennt, dass sich in jedem der möglichen isotopischen Bereiche eine gewisse Anzahl von Proben gruppiert. Die meisten Proben können durch anthropogene Quellen beschrieben werden. Ebenfalls ein sehr großer Anteil der Proben, insbesondere aus den oberen Beprobungshorizonten, liegt im für Pyritoxidation typischen Feld. Eine untergeordnete Rolle spielen Sulfate, die aus der Mobilisierung organischen Schwefels stammen.

Die ursprünglichen Isotopenverhältnisse können durch sekundäre Prozesse wie Mischung und Sulfatreduktion verändert werden. Dadurch muss man bei der Quellenzuweisung eine gewisse Vorsicht walten lassen. Abbildung 3 liefert nur ein qualitatives Bild über die Relevanz der einzelnen Quellen.

Interessanter ist es herauszufinden, welche Quelle die höchsten Konzentrationen verursacht. In der Gegenüberstellung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und Sulfatgehalte in Abbildung 4 wird deutlich, dass die höchsten Konzentrationen (>600 mg/l) der Pyritoxidation entstammen. Während mittlere Kon-

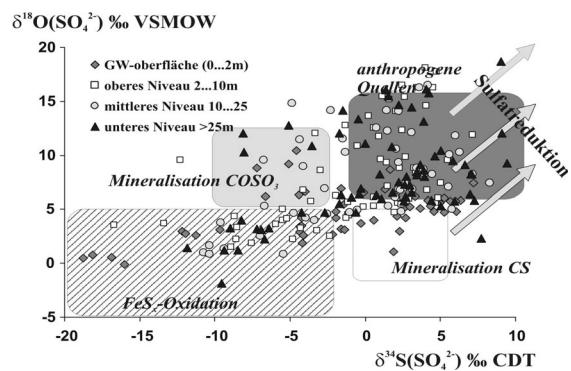


Abb. 3: Isotopische Zusammensetzung von gelöstem Sulfat aus Grundwasserproben Torgau-Mockritz

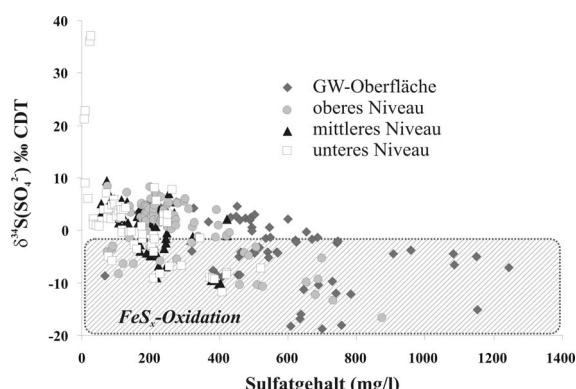


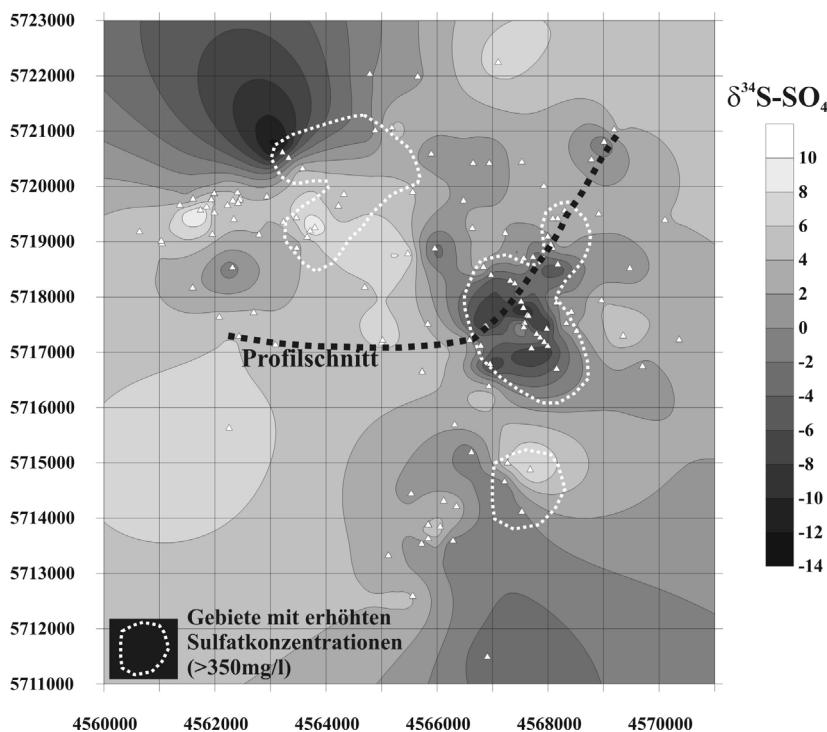
Abb. 4: Zusammenhang zwischen $\delta^{34}\text{S}$ -Werten und Sulfatgehalten für Grundwasserproben Mockritz

zentrationen (300...600 mg/l) nicht vorrangig einer bestimmten Quelle zugeordnet werden können, sind niedrige Konzentrationen wiederum von anthropogenen Quellen dominiert.

Regionale Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte

Die regionale Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (Abb. 5) zeigt die räumliche Dominanz des Sulfats aus anthropogenen Quellen im Gesamteinzugsgebiet. Im zentralen Untersuchungsgebiet, speziell im westlichen Vorfeld der Wasserfassung Mockritz I, existiert jedoch ein ausgedehnter Bereich, der eindeutig durch Pyritoxidation definiert ist.

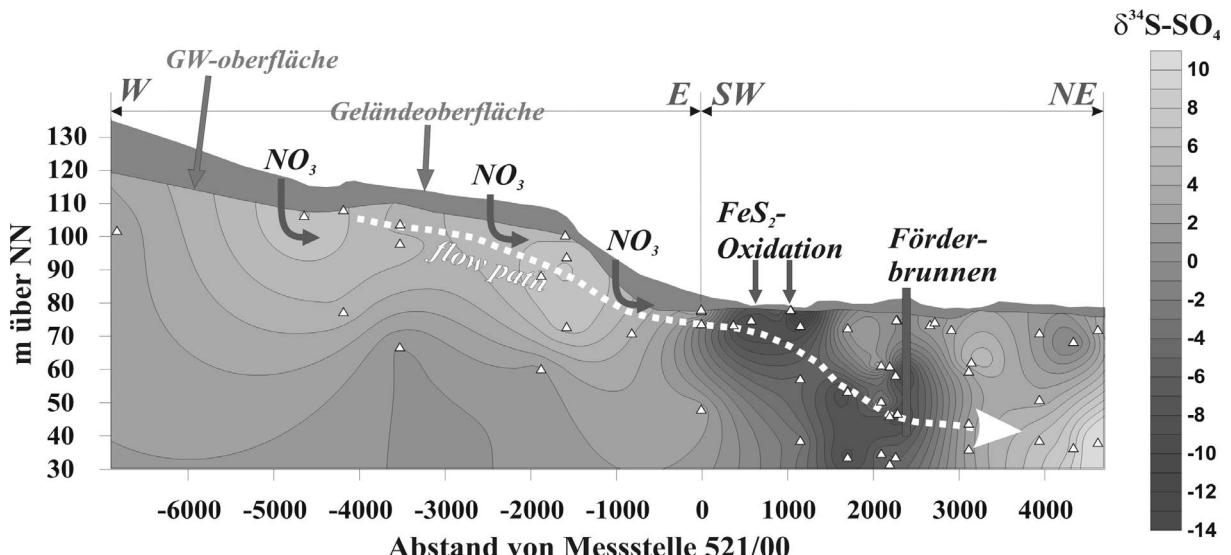
Im Profilschnitt (Abb. 6) wird das Ausmaß dieses Bereiches noch deutlicher. Während er am westlichen Rand der Elbtalwanne oberflächennah auftritt, taucht er in Richtung Wasserfassung zunehmend in tiefere Horizonte des Grundwasserleiters bis in die Filterbereiche der Brunnengalerie ab.

Abb. 5: Räumliche Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Untersuchungsgebiet Mockritz

Aus dieser räumlichen Verteilung kann folgendes Szenario konstruiert werden. Nitrat aus Düngemitteln, die auf der Hochfläche ausgebracht werden, gelangt in die gesättigte Zone und wird mit dem Grundwasserstrom in die Elbtalwanne transportiert. Dort trifft es auf pyritführende Sedimente, so dass es zur autotrophen Denitrifikation bei gleichzeitiger Sulfatfreisetzung kommt. Das freigesetzte Sulfat wird dann weiter mit dem vorliegenden Grundwasserstrom in den Fassungsbereich transportiert.

Die entscheidenden Schlussfolgerungen aus den durchgeführten Untersuchungen sind demzufolge:

- Das Sulfat, welches für die Erhöhten Konzentrationen im geförderten Wasser verantwortlich ist, stammt aus der Oxidation sedimentärer Pyrite.
- Der Oxidationsherd liegt etwa 1 bis 2 km westlich der betroffenen Wasserfassung Mockritz I.

Abb. 6: Räumliche Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in einem Profilschnitt durch das zentrale Untersuchungsgebiet Mockritz

Untersuchungen zum Schwefelkreislauf im Gebiet des Tagebaurestsees RL111 (Lausitz)

Anliegen

Eine wesentliche Hinterlassenschaft des Braunkohlebergbaus in der Lausitz sind zahlreiche saure Bergbaurestseen. Die Oxidation von Sulfiden in während des Tagebaubetriebes belüfteten Sedimenten erzeugt große Mengen Schwefelsäure, die mit dem Grundwasser in die Restseen eingetragen wird und dort anhaltend versauerte Bedingungen hervorruft. Ein markantes Beispiel für diese Prozesse ist das Restloch 111 mit durchschnittlichen pH-Werten von 2,6.

Sanierungsmaßnahmen zielen darauf ab, dissimilatorische Sulfatreduktion im See soweit zu stimulieren, dass das eingetragene Sulfat abgebaut und sulfidisch festgelegt werden kann. Zur genauen Festlegung der Sanierungsstrategie ist es unabdingbar, genaue Kenntnisse über den Schwefelkreislauf im Restsee und den angrenzenden Grundwasserleitern zu erlangen. Anhand von Untersuchungen der isotopischen Zusammensetzung der Schwefelverbindungen im See und seinem Umfeld sollte versucht werden, die Details des Schwefelkreislaufes zu entschlüsseln und insbesondere den Sulfateintrag in den See durch den Grundwasserzufluss zu quantifizieren.

Untersuchungsgebiet

Das Restloch 111 befindet sich auf dem Gelände des ehemaligen Tagebaus Plessa. Der See ist 900 m lang, maximal 140 m breit und gliedert sich in drei Teilbecken, die durch schmale Flachwasserbereiche voneinander getrennt sind. Die tiefste Stelle des Sees liegt im mittleren Becken (10 m). Westlich des Sees stehen angeschnittene gewachsene Sedimente an. Insbesondere handelt es sich dabei um tertiäres Material der Oberen Briesker Folge, da die quartären Deckschichten während des Tagebaubetriebes weitgehend entfernt und 200m westlich auf einer Halde abgelagert worden sind. Südlich, östlich und nördlich des Sees befinden sich ausgedehnte Kippenbereich, die aus stark heterogenem tertiären Material aufgebaut sind. Die tertiären Sedimente enthalten bis zu 5 % Pyrit. Aufgrund des fehlenden Karbonats ist die natürliche Pufferkapazität der Sedimente sehr gering.

Die generelle Grundwasserströmungsrichtung ist von SSW nach NNE. Der Grundwasserzufluss zum See erfolgt über das Südufer (Kippenzu-

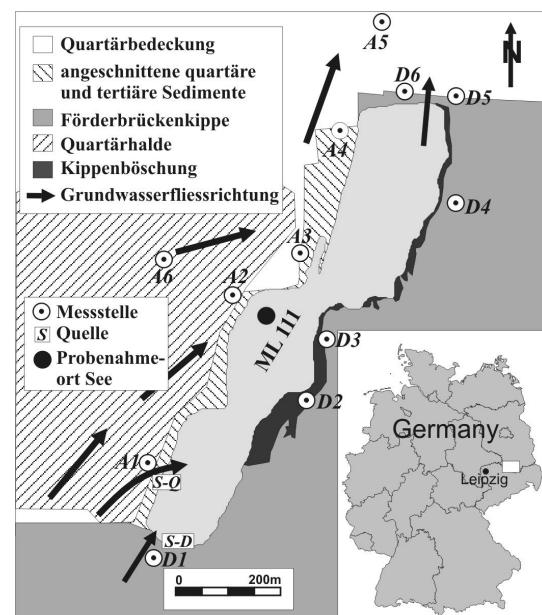


Abb. 7: Übersicht über das Untersuchungsgebiet Restloch 111 (Lausitz)

fluss) und das Westufer (GWL-Zufluss) des südlichen Beckens. Eine Übersicht des Untersuchungsgebietes liefert Abbildung 7.

Pyritoxidation

Die isotopische Zusammensetzung der sedimentären Pyrite, die an insgesamt 10 Proben untersucht wurde, ist extrem variabel und liegt in einem Bereich von -23.4 bis +16.5 ‰. Bei der Pyritoxidation ist keine (TAYLOR & WHEELER 1994) oder allenfalls eine geringe (TORAN & HARRIS 1989) isotopische Fraktionierung zwischen Ausgangsulfid und resultierendem Sulfat zu erwarten. Bei einer sehr heterogenen regionalen Verteilung der isotopischen Zusammensetzung des Pyrits ist demzufolge die lokale Übereinstimmung von $\delta^{34}\text{S}$ -Pyrit und $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat ein Indiz für in-situ-Oxidation. Im westlichen Grundwasserbereich ist diese Übereinstimmung nur in der Messstelle A1 (Abb. 7) gegeben. In diesem Bereich sind die gewachsenen Sedimente besonders großflächig angeschnitten, so dass nach wie vor eine Belüftung und folglich eine rezente Pyritoxidation erfolgen kann. Alle übrigen Grundwassermessstellen westlich des Sees weisen deutliche isotopische Unterschiede zwischen Pyrit und Sulfat auf, wodurch eine in-situ-Oxidation ausgeschlossen ist.

Bei den Grundwassermessstellen auf der Kippe gibt es ebenfalls keine isotopische Übereinstimmung zwischen Pyrit und Sulfat. Allerdings streuen aufgrund der extremen Materialinhomo-

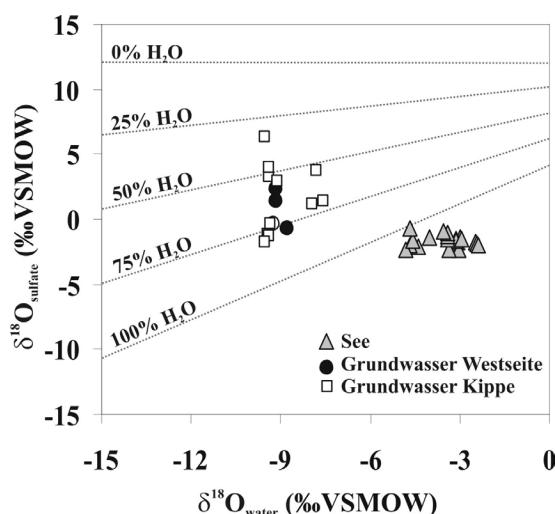


Abb. 8: Sauerstoffisotopenzusammensetzung im Wasser und Sulfat im Restloch 111-Gebiet

genität die $\delta^{34}\text{S}$ -Pyrit-Werte selbst im dm-Bereich erheblich, so dass schon geringe Fließwege ausreichen, um eine deutliche Isotopendifferenz hervorzurufen. Sehr hohe Sulfat- und Eisengehalte sowie niedrige pH-Werte in den meisten Kippenmessstellen deuten aber eindeutig auf rezente Pyritoxidation hin.

In Bergbaufolgelandschaften kann Pyritoxidation entweder im aeroben Milieu mittels gelösten Sauerstoffs oder anaerob durch dreiwertiges Eisen vollzogen werden. Beide Prozesse erzeugen charakteristische Sauerstoffisotopensignaturen im neu gebildeten Sulfat, da jeweils unterschiedliche Anteile von Wasser- und Luftsauerstoff ins Sulfatmolekül eingebaut werden. Die Abhängigkeit des $\delta^{18}\text{O}$ -Sulfat-Wertes von den relativen Anteilen von O_2 aus Wasser und Luft beschreibt Gleichung (1).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{2-}} = X_{\text{O}_2} (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \epsilon_{\text{O}_2}) + X_{\text{H}_2\text{O}} (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1)$$

$X_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$: relative Anteile von Luftsauerstoff und Wasser

$\epsilon_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$: Anreicherungsfaktoren für Sauerstoff aus Luft und Wasser

Die genaue Bestimmung der Sauerstoffanteile aus Wasser und Luft gestaltet sich jedoch schwierig, da die Anreicherungsfaktoren $\epsilon_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ sehr variabel sein können (VAN STEMPVOORT & KROUSE, 1994). Nach TAYLOR & WHEELER (1994) betragen für die Oxidation von Pyrit im sauren Milieu $\epsilon_{\text{O}_2} -11.2 \text{ ‰}$ und $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} +4.1 \text{ ‰}$. Mittels der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Luftsauerstoffs (23.5‰) und des Wassers und unter Berücksichtigung der genannten Anreicherungsfaktoren kann der $\delta^{18}\text{O}$ -

Wert des Sulfats dazu verwendet werden, den Oxidationsmechanismus abzuschätzen.

Die Mehrheit der Grundwasserproben liegt in einem Bereich zwischen 50 und 75% Sauerstoffeinbau aus Wasser. Dieser Umstand deutet allgemein auf gemischte Oxidationsbedingungen hin, wobei die beiden möglichen Mechanismen etwa zu gleichen Teilen relevant sind. Alle Seewasserproben liegen allerdings außerhalb des 0...100%-Bereiches. Dies wird durch die sekundäre verdunstungsbedingte ^{18}O -Anreicherung im Seewasser verursacht. Dieser Umstand führt zu der entscheidenden Schlussfolgerung, dass der Bildungsort des Seewassersulfats nicht im See selbst liegen kann, dass also gelöster Sauerstoff und eingetragenes dreiwertiges Eisen keine für den Sulfatpool des Sees relevante Oxidation im Seesediment verursachen.

Abbildung 8 zeigt die Gegenüberstellung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats und des dazugehörigen Wassers für Grund- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes. Außerdem sind die berechneten Zusammenhänge für verschiedene prozentuale Wassersauerstoffanteile dargestellt.

Dissimilatorische Sulfatreduktion

Bei der Sulfatreduktion kommt es zu einer Anreicherung von sowohl ^{34}S als auch ^{18}O im verbleibenden Sulfat. In der Gegenüberstellung von Sulfatgehalten bzw. der Fraktion des Residualsulfats und den $\delta^{34}\text{S}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Werten müssten bei Vorliegen von dissimilatorischer Sulfatreduktion Wertetrends sichtbar werden, die sich durch logarithmische Funktionen (Rayleigh-Fraktionierungsgleichung) beschreiben lassen:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = \epsilon \ln f + \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-initial}} \quad (f = C_{\text{SO}_4\text{-initial}} / C_{\text{SO}_4\text{-gemessen}})$$

In Abbildung 9 ist die Beziehung zwischen der Fraktion des Residualsulfats und $\delta^{34}\text{S}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ für Grundwasserproben aus dem GWL westlich des Sees dargestellt. In beiden Diagrammen wird der deutliche Reduktionstrend veranschaulicht. Aus den Funktionsgleichungen in Abbildung 9, die durch logarithmische Anpassung der Daten (ohne Messstelle A6) ermittelt wurden, können die mittleren initialen Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs und Schwefels im Ausgangssulfat und die bei der Reduktion wirksamen Anreicherungsfaktoren direkt abgelesen werden.

Sowohl die Anreicherungsfaktoren selbst als auch das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren liegen in Bereichen, die in natürlichen Systemen häufig beobachtet werden (FRITZ et al. 1989).

Die Gegenüberstellung von Sulfatgehalten und $\delta^{34}\text{S}$ bzw. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ für Grundwasserproben aus der Kippe südlich, westlich und nördlich des Sees in Abbildung 10 zeigt keine Korrelation. Obwohl es in Messstelle D4 zu einer erheblichen Anreicherung von ^{34}S und ^{18}O kommt, offenbaren die meisten anderen Messstellen unreduzierte

Bedingungen. Dies wird dadurch verursacht, dass in der Kippe anhaltende Pyritoxidation und Mobilisierung gespeicherter Verwitterungsprodukte die Einstellung von stabilen reduzierten Verhältnissen verhindern.

Im Seewasser selbst findet keine Sulfatreduktion statt. Zwar lässt sich an der seetiefsten Stelle unterhalb von 8m eine ^{34}S -Anreicherung beobachten. Da aber die erhöhten Schwefelisotopenwerte von erhöhten Sulfatkonzentrationen begleitet sind, muss Sulfatreduktion ausgeschlos-

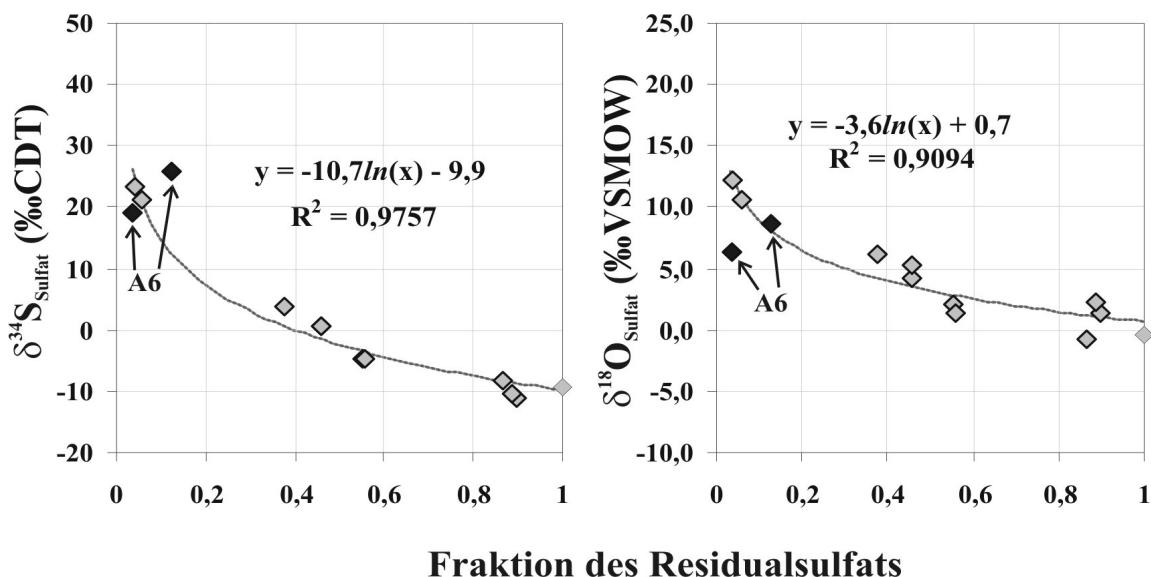


Abb. 9: Abhängigkeit der isotopischen Sulfatzusammensetzung in Grundwasserproben aus ungestörten Bereichen des Restloch 111-Gebietes von der Fraktion des Residualsulfats. (Als initialer Sulfatgehalt wurde der höchste Bestimmte Wert von 860 mg/l verwendet)

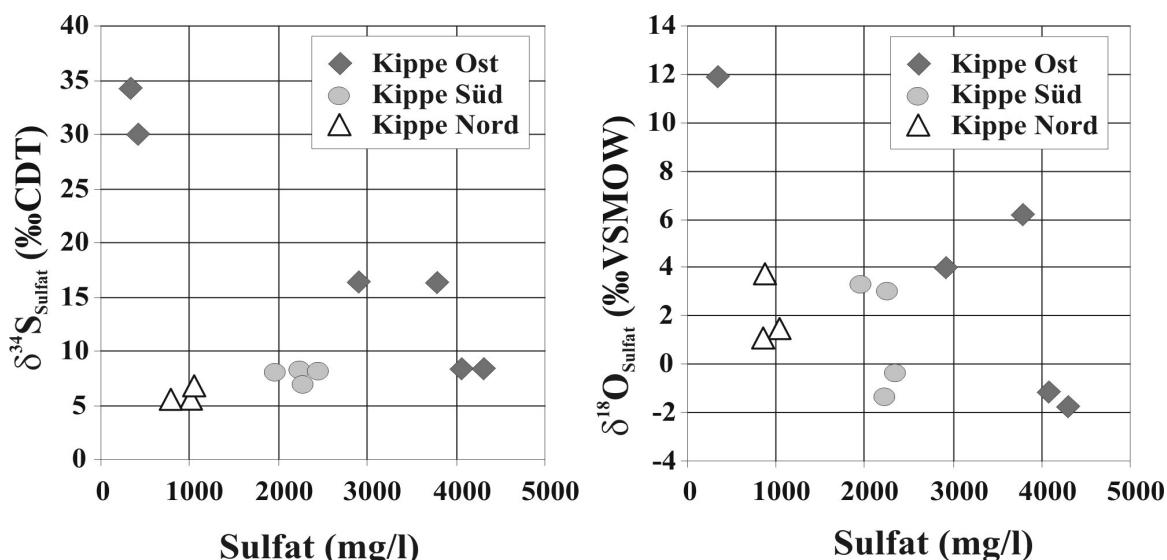


Abb. 10: Zusammenhang zwischen isotopischer Sulfatzusammensetzung in Kippenwässern im Restloch 111-Gebiet und den Sulfatgehalten

Tab. 1: Durchschnittliche Sulfatkonzentrationen und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restloch 111-Gebiet

Wassertyp	Anzahl der Proben	SO_4^{2-}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(‰)
Seewasser	22	1177 ± 105	155 ± 11	2 ± 2	$3,7 \pm 0,4$
Grundwasserzustrom (GWL)	4	790 ± 68	>1	65 ± 11	$-9,8 \pm 1,2$
Grundwasserzustrom (Kippe)	4	2260 ± 61	>1	490 ± 105	$+7,6 \pm 0,4$

sen werden. Vielmehr wird das beobachtete Verhalten durch den verstärkten Zustrom isotopisch schwereren Sulfats in den tiefen Seebereichen verursacht.

Bilanzierung des Sulfateintrages

Die beiden unterschiedlichen Zustromregionen (südwestliches Seeufer - Zustrom aus GWL, südliches Seeufer - Zustrom aus Kippe) und auch der überwiegende Seewasseranteil sind durch sehr homogene Sulfatkonzentrationen und Isotopenverhältnisse charakterisiert (Tab. 1).

Da im See keine Prozesse stattfinden, die eine Fraktionierung der Schwefelisotope nach sich ziehen, kann das Seewassersulfat als Mischung der beiden Zustromkomponenten betrachtet werden. Über eine einfache Mischungsgleichung lassen sich die relativen Anteile von GWL-Sulfat und Kippensulfat im Seesulfat berechnen (Sulfat aus GWL: 22 %, Kippensulfat 78 %). Die isotopenhydrologische Bilanzierung des Sees ergab einen jährlichen Gesamtgrundwasserzustrom von 23700m^3 (KNÖLLER & STRAUCH 2002). Mit Hilfe der relativen Sulfatanteile lassen sich die Teilvolumina des Zustroms aus GWL und Kippe ermitteln ($V\text{-GWL} = 10700 \text{ m}^3$, $V\text{-Kippe} = 13000 \text{ m}^3$). Die Teilvolumina und die dazugehörigen Sulfatkonzentrationen erlauben dann die herkunftsspezifische Berechnung der Sulfateinträge. Während mit dem Grundwasserzustrom aus den GWL jährlich ca. 8500 kg Sulfat in den See eingetragen werden, liefert das Kippengrundwasser mehr als 29000 kg.

Zusammenfassend können anhand der isotopischen Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen folgende Aussagen für das Restloch 111-Gebiet abgeleitet werden:

- Sulfatreduktion im westlichen Grundwasserleiter verhindert den weitreichenden hydrochemischen Einfluss der ehemaligen Bergbauaktivitäten.
- Anhaltende Pyritoxidation und Mobilisierung von Verwitterungsprodukten verzögern

hydrochemische Autoregeneration in der Kippe auf unbestimmte Zeit.

- Durch Anbindung der Kippe an den Restloch 111 wird die anhaltende Versauerung auch im Seewasser wirksam. Für die geplanten Sanierungsmaßnahmen am TRS 111 ergibt sich daher die entscheidende Konsequenz, dass der mit dem Grundwasserzustrom verbundene Eintrag von gelösten Stoffen berücksichtigt werden muss.

Literatur

- FRITZ, P., BASHARMAL, G.M., DRIMMIE, R.J., IBSEN, J., QURESHI, R.M.: Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial sulfate reduction. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 79 (1989), 99-105
- HARRISON, A.G., THODE, H.G.: Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958), 84-92
- HOEFS, J.: *Stable isotope geochemistry*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1997, 201 S.
- KAPLAN, I.R., RITTENBERG, S.C.: Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *Journal Gen. Microbiology* 34 (1964), 195-212
- KEMP, A.L.W., THODE, H.G.: The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32 (1968), 71-91
- KNIEF, K.: Isotopenbiogeochimische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope ^{34}S und ^{18}O . Dissertation Universität München, UFZ-Bericht Nr. 12/1998, 1998, 174 S.
- KNÖLLER, K.: Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus. Dissertation Universität

- Leipzig, UFZ-Bericht Nr. 33/2000, 2000, 153 S.
- KNÖLLER, K.; STRAUCH, G.: The application of stable isotopes for assessing the hydrological, sulfur, and iron balances of acidic mining lake ML111 (Lusatia, Germany) as a basis for biotechnological remediation. *Water, Air and Soil Pollution - Focus: Biotechnological Remediation of Water Pollution* (2002), im Druck
- KROUSE, H.R., CASE, J.W.: Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant, Alberta. *Water, Air, and Soil Pollution* 15 (1983), 11-28
- KROUSE, H.R., LEGGE, A.H., BROWN, H.M.: Sulphur gas emissions in the boreal forest: the West Whitecourt case study: V. Stable sulphur isotopes. *Water, Air, and Soil Pollution* 22 (1984), 321-347
- KROUSE, H.R.: Sulphur isotopes in our environment. In: Fritz, P., Fontes, J. Ch. (Hrsg.), *Handbook of environmental isotope geochemistry*, Vol. 1: The terrestrial environment A. Amsterdam, New York, Elsevier, 1980, 435-471
- MAYER, B., FRITZ, P., PRIETZEL, J., KROUSE, H.R.: The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. *Applied Geochemistry* 10 (1995), 161-173
- RAFTER, T.A.: Oxygen isotopic composition of sulphates-part I: A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope radiation measurement. *New Zealand Journal of Science* 10 (1967), 493-510
- REES, C.E.: A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (1973), 1141-1162
- TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C., NORDSTROM, D.K.: Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* 308 (1984), 538-541
- TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C.: Sulfur- and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage in the Western United States. In: Alpers, C.N. Blowes, D.W. (Hrsg.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 550, 1994, 481-514
- THODE, H.G., MACNAMARA, J., COLLINS, C.B.: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Canadian Journal of Research B27*, 361-373
- TORAN, L., HARRIS, R.F.: Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989), 2341-2348
- TROFIMOV, A.: Isotopic composition of sulphur in meteorites and in terrestrial objects. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 66 (1949), 181-184
- VAN STEMPVOORT, D.R., KROUSE, H.R.: Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in sulfate. Review of experimental data and application to specific environments. - In: Alpers, C.N., Blowes, D.W (Hrsg.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 550, 1994, 447-480.