

Programm Lebensgrundlage Umwelt
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Entwicklung eines Bewertungsverfahrens zur erfolgreichen Anwendung einer
Kalzitaufspülung für die interne Restaurierung eutropher Baggerseen in
Baden-Württemberg (BWC 20002)**

Doris Stüben¹, Thomas Neumann¹, Ute Berg¹, Karl Wurm², Ulrike Markert³,
R. Nüesch⁴, D. Donnert⁴, R. Furrer⁴, S. Hohn⁴

¹Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

²Gewässerökologisches Labor, Tulpenstraße 4, D-72181 Starzach-Felldorf

³Lehrstuhl Tierphysiologie, Abteilung Physiologische Ökologie der Tiere, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

⁴Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, D- 76021 Karlsruhe

Förderkennzeichen: BWC 20002

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg gefördert

Juni 2002

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Summary	3
1 Einleitung und Zielsetzung	5
2 Material und Methoden	6
2.1 Verwendete Barrierematerialien	7
2.2 Einfluß der Bioturbation auf die Stabilität einer Kalzitbarriere	8
2.2.1 Laborversuche mit der Zuckmückenlarve <i>Chironomus plumosus</i> in Aquarien.....	9
2.2.2 Laborversuche mit dem Schlammröhrenwurm <i>Tubifex spp.</i> in Aquarien	9
2.3 Mechanische Stabilität des Barrierematerials	10
2.4 Laborversuche zur Untersuchung des Einflusses seeunspezifischer Parameter auf die längerfristige Effizienz der Barriere	10
2.4.1 Inkubationsversuche zur Phosphatfreisetzung aus dem Sediment.....	10
2.4.2 Schüttelversuche zur Phosphatfixierung an Kalzit	11
3 Ergebnisse und Diskussion	12
3.1 Einfluß der Bioturbation auf die Stabilität der Kalzitbarriere.....	12
3.1.1 Einfluß der Zuckmückenlarve <i>Chironomus plumosus</i> auf die Stabilität der Barriere	12
3.1.2 Einfluß des Schlammröhrenwurms <i>Tubifex spp.</i> auf die Stabilität der Barriere.....	14
3.1.3 Vergleich der Zerstörungsweise der Barriere durch Chironomiden und Tubificiden	14
3.1.4 Auswirkungen der Bioturbation auf die Nährstofffreisetzung aus dem Sediment	15
3.2 Mechanische Stabilität verschiedener Barrieren	17
3.3 Phosphatfreisetzung aus dem Sediment unter dem Einfluß kalzitischer Barrieren.....	19
3.3.1 Einfluß der Barrieremächtigkeit	19
3.3.2 Variation des Barrierematerials und des Barriereaufbaus	20
3.3.3 Einfluß von Kalzitbarrieren auf die Stoffflüsse im Bereich der Sediment-Wasser- Kontaktzone	21
3.4 Phosphatfixierung an unterschiedliche Kalzite	25
3.5 Bewertung der Kalzitapplikation.....	30
3.6 Wichtige Bewertungskriterien für eine erfolgreiche Anwendung der Kalzitapplikation und erforderliche Mindestuntersuchungen im Überblick.....	37
4 Schlußfolgerungen	39
5 Danksagung	40
6 Literatur	40
7 Präsentationen der Projektergebnisse	47

Entwicklung eines Bewertungsverfahrens zur erfolgreichen Anwendung einer Kalzitaufspülung für die interne Restaurierung eutropher Baggerseen in Baden-Württemberg

Doris Stüben¹, Thomas Neumann¹, Ute Berg¹, Karl Wurm², Ulrike Markert³, R. Nüesch⁴, D. Donnert⁴, R. Furrer⁴, S. Hohn⁴

¹Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

²Gewässerökologisches Labor, Tulpenstraße 4, D-72181 Starzach-Felldorf

³Lehrstuhl Tierphysiologie, Abteilung Physiologische Ökologie der Tiere, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

⁴Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, D- 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Freilanduntersuchungen im Kirchentellinsfurter Baggersee bei Tübingen (Epplesee) hatten im BW-PLUS-Projekt N 98006 gezeigt, daß die längerfristige Effizienz einer Kalzitbarriere hinsichtlich der Reduzierung der Phosphatfreisetzung aus eutrophierten Sedimenten durch seespezifische Parameter wie die Bioturbation und hydrodynamische Prozesse stark herabgesetzt werden kann. Hinsichtlich der Erarbeitung objektiver Bewertungskriterien zur Nachhaltigkeit der Kalzitaufspülung wurden in diesem Projekt diese seespezifischen Einflußgrößen am Beispiel des Eppleeses quantifiziert.

Es konnte gezeigt werden, daß Kalzitbarrieren mit Mächtigkeiten von bis zu 2,5 cm innerhalb von drei bis sechs Monaten durch die Bioturbation der Larven von *Chironomus plumosus* bei einer Larvendichte, die den natürlichen Verhältnissen im Baggersee entspricht, fast vollständig ins Oberflächensediment eingearbeitet wird. *Tubifex spp.* erreichen eine vollständige Durchmischung von Kalzitbarriere und Sediment binnen eines Monats. Die Intaktheit der Barriere ist jedoch eine wesentliche Voraussetzung für den längerfristigen Restaurierungserfolg.

In flachen Seen besteht zusätzlich die Gefahr, daß die Kalzitschicht durch windinduzierte Wellen verdriftet werden kann. Die kritischen Schubspannungen von drei potentiellen Barriere-materialien wie Socal[®] U1-R, Rohrbach-Kalzit und Quarzsand K12 betragen 0,16 N/m², 0,31 N/m² bzw. 0,32 N/m², so daß die Auflagen z.B. im durchschnittlich 4 m tiefen Epplesee nach einer Modellrechnung erst ab kritischen Windgeschwindigkeiten von ca. 25 m/s, 35 m/s bzw. 36 m/s verdriftet werden könnten.

Weitere Laborexperimente zeigten, daß die seespezifischen Einflußgrößen durch die Optimierung und Anpassung der seeunspezifischen Parameter an die natürlichen Gegebenheiten, d.h. durch die Variation der Barrieremächtigkeit und des Barriermaterials hinsichtlich der Eigenschaften zur Phosphatfixierung und einer Verbesserung der Stabilität, größtenteils

Kalzitauerspülung

kompensiert werden könnten. Dabei wurden vor allem die Phosphat-Fixierungs-Mechanismen dreier unterschiedlicher Kalzite in Bezug auf eine längerfristige Phosphatimmobilisierung in den Barrieren untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Kalzitmaterialien grundsätzlich zur Phosphatimmobilisierung geeignet sind. Jedoch hängt die Effizienz einer Kalzitbarriere vor allem in kalzitübersättigtem Wasser von den Oberflächeneigenschaften, der Korngröße des Kalzits sowie von der Mächtigkeit und dem Aufbau der Barriere ab.

Schlagworte: Seenrestaurierung, Kalzitauerspülung, Eutrophierung, Bioturbation, Hydrodynamik, Phosphatfixierung, Phosphatfreisetzung, Bewertungskriterien

The Development of Instrumental Valuation Criteria for a Successful Application of Calcite as an Internal Restoration Method for Eutrophic Gravel-pit Lakes in Baden-Württemberg

Doris Stüben¹, Thomas Neumann¹, Ute Berg¹, Karl Wurm², Ulrike Markert³, R. Nüesch⁴, D. Donnert⁴, R. Furrer⁴, S. Hohn⁴

¹Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

²Gewässerökologisches Labor, Tulpenstraße 4, D-72181 Starzach-Felldorf

³Lehrstuhl Tierphysiologie, Abteilung Physiologische Ökologie der Tiere, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

⁴Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, D- 76021 Karlsruhe

Summary

Field investigations of the project BW-PLUS N 98006 at the gravel-pit lake of Kirchentellinsfurt near Tübingen (Lake Epplesee) showed, that the long-term efficiency of a calcite barrier with regard to the decrease in phosphorus release from eutrophic lake sediments depends strongly on specific in-lake processes such as bioturbation and hydrodynamics. Those processes were quantified in laboratory and field experiments to develop impartial valuation criteria to obtain sustainable success of calcite application. In view of the elaboration of objective valuation criteria for the sustainability of the method, laboratory investigations were carried out to quantify the influence of bioturbation and resuspension on the stability of the calcite barrier in Lake Epplesee.

The experiments showed that calcite barriers of up to 2.5 cm thickness were almost entirely burrowed within 3 to 6 months by bioturbation of the larvae of *Chironomus plumosus*. The calcite barrier was nearly completely mixed with the sediment by *Tubifex spp.* in a short time period of less than one month. However, a stable and intact barrier is required for a long-lasting success of the restoration treatment.

Wind-generated waves can distribute the calcite material, especially in shallow lakes. Therefore, the critical shear stress of three potential barrier materials (Socal[®] U1-R, calcite powder (Rohrbach-calcite) and quartz sand K12) was measured. In shallow lakes like Lake Epplesee with a mean depth of 4 m, the calculated critical wind velocities by about 25 m/s, 35 m/s and 36 m/s exceed the critical shear stresses of the barrier materials (0.15 N/m², 0.31 N/m² and 0.32 N/m², respectively) and can destroy the calcite layers.

Further laboratory experiments showed, that disadvantageous in-lake conditions might be compensated by optimizing non-specific parameters such as the thickness and the material of the calcite barrier. For this reason, phosphorus fixation mechanisms of three different calcites were

Kalzitauerspülung

investigated with regard to a long-term immobilization of phosphorus within the barrier. The results show, that in principle all calcite investigated is suitable to immobilize phosphorus. However, the efficiency of a calcite barrier depends mainly on the surface properties and the size of the calcite grains as well as the thickness and the construction of the barrier.

Key words: Lake restoration, calcite application, eutrophication, bioturbation, hydrodynamic, phosphorus fixation, phosphorus release, evaluation criteria

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Wasserrahmenrichtlinie der EU (ABL. 2000) stellt neue und in ihrem Ausmaß noch nicht absehbare Herausforderungen an die Wasserwirtschaft (BOSENIUS 2001). Diese Richtlinie verfolgt das Ziel, in allen Gewässern nach einem strengen Zeitplan eine gute Qualität zu erreichen und verschärft damit die Zielstellung des §1 des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG), der den Schutz der Gewässergüte und im Falle einer Beeinträchtigung die Wiederherstellung fordert. Aus dieser Rechtslage resultiert die Notwendigkeit zur nachhaltigen Verbesserung der Wasserbeschaffenheit eutrophierter Gewässer und dem Schutz landeskulturell wertvoller mesotropher Gewässer (MATHES & KORCZYNSKI 2000). Dazu ist die Erstellung von Maßnahmenplänen erforderlich, die erfolversprechende Sanierungs- und gegebenenfalls Restaurierungskonzepte für das jeweilige Gewässer beinhalten, um eine nachhaltige Verbesserung der Gewässerqualität gewährleisten zu können. Eine erfolgreich angewendete Kalzitapplikation könnte eine naturnahe Alternative zum großen Angebot an Restaurierungsverfahren sein.

Die Kalzitaufspülung ist ein ökotechnologisches internes Restaurierungsverfahren, das auf dem Selbstreinigungsprozeß (KLEINER 1988, ROSSKNECHT 1980) der biogenen Kalzitpräzipitation in Hartwasserseen (KÜCHLER-KRISCHUN & KLEINER 1990, KELTS & HSÜ 1978, MINDER 1922) und der natürlichen Barrierefunktion von Turbiditen in Gebirgsseen (SPAN et al. 1992) basiert. Die Maßnahme zielt darauf ab, der Eutrophierungsentwicklung stehender Gewässer durch eine Erhöhung der Phosphatretention im Sediment entgegenzuwirken, um nach einer Minimierung der externen Phosphateinträge (Sanierung) die Verbesserung der Gewässerqualität zu beschleunigen (HUPFER & ZIPPEL 1998). In der Vergangenheit wurde das Verfahren in unterschiedlichen Varianten, z.B. durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 (PREPAS et al. 1997, ZHANG & PREPAS 1996, MURPHY et al. 1990, BABIN et al. 1994), nährstoffarmem, kalzitreichem Sediment (RÖNICKE et al. 1995, KLAPPER 1992), phosphatarmer Seekreide (HUPFER et al. 2000, WALPERSDORF 2000) durchgeführt oder auch mittels induzierter Kalzitpräzipitation durch die hypolimnische, pH-kontrollierte Zugabe von CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zusätzlicher Belüftung (DITTRICH et al. 2000, 1997a, b, 1995, DITTRICH 1998). Der Erfolg der Maßnahmen wurde jedoch sehr kontrovers diskutiert. Kurzfristige Erfolge standen im Vordergrund, Langzeituntersuchungen wurden nur selten durchgeführt (HUPFER & ZIPPEL 1998). Daher ist eine objektive und kausal angelegte Bewertung des Restaurierungserfolgs der Kalzitapplikation erforderlich.

Eigene Laboruntersuchungen im BW-PLUS-Projekt N 98006 machten deutlich, daß eine intakte Kalzitschicht durchaus längerfristig als Barriere effizient sein kann. Inkubationsversuche mit Baggerseesedimenten aus dem Eppelsee bei Kirchentellinsfurt im Landkreis Tübingen zeigten, daß die Phosphatfreisetzung aus dem Sediment mit einer 1 cm mächtigen Kalzitbarriere um ~ 85 % geringer war gegenüber der Freisetzung aus einem Sedimentkern ohne Barriere (STÜBEN

Kalzitauerspülung

et al. 2000). Eine Kalzitbarriere von 1 cm Mächtigkeit auf dem Sediment, die infolge einer großtechnischen Kalzitapplikation auf der Seeoberfläche im Frühjahr 1999 im eutrophen Eppelsee auf einer 2000 m² großen Versuchsfläche aufgebracht wurde, die ca. nur 1 % der gesamten Seefläche entspricht, (BW-PLUS-Projekt N 98006) war jedoch bereits vier Monate nach der Aufspülung visuell nicht mehr erkennbar. Laborversuche zur Phosphatfreisetzung zu diesem Zeitpunkt zeigten, daß die Phosphatfreisetzung nur noch um maximal 30 % reduziert wurde im Vergleich zu einer ungehinderten Freisetzung. Dies macht deutlich, daß die längerfristige Effizienz der Barriere unter den gegebenen Rahmenbedingungen im Gelände vor allem durch hydrodynamische - und Bioturbationsprozesse beeinträchtigt werden kann (STÜBEN et al. 2000, MARKERT 2000).

Im Rahmen dieses Projektes wurden daher wichtige Einflußgrößen auf die längerfristige Effizienz der Kalzitbarriere – Bioturbation und Hydrodynamik – quantifiziert. Ferner wurde eine Parametrisierung weiterer **seespezifischer** (Morphometrie, Sättigungszustände für Kalzit und Kalziumphosphate in Wassersäule und Porenwasser, Haupteintragsquelle für Phosphat) und **seeunspezifischer Parameter** (Bedeutung der Eigenschaften des kalzitischen Barrierematerials hinsichtlich der Phosphatfixierung, Variation von Aufbau und Mächtigkeit der Barriere zur Minimierung der Phosphatfreisetzung) für eine umfassende **Bewertung** der Anwendbarkeit von Kalzit zur Restaurierung von Baggerseen in Baden-Württemberg vorgenommen. Die Effekte dieser Parameter auf die Nachhaltigkeit des Verfahrens wurden in Laborexperimenten untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente flossen gemeinsam mit den Erfahrungen aus dem BW-PLUS-Projekt N 98006 in die Bewertung der Anwendbarkeit der Kalzitapplikation ein.

2 Material und Methoden

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Laborversuche zur Quantifizierung der seespezifischen Parameter Bioturbation (Abschnitt 2.2) und Hydrodynamik (Abschnitt 2.3) sowie zur Phosphatfreisetzung aus Seesedimenten (Abschnitt 2.4.1) und zur Phosphatfixierung an Kalzit (Abschnitt 2.4.2) sind zur Übersicht in der Abb. 2.1 schematisch dargestellt.

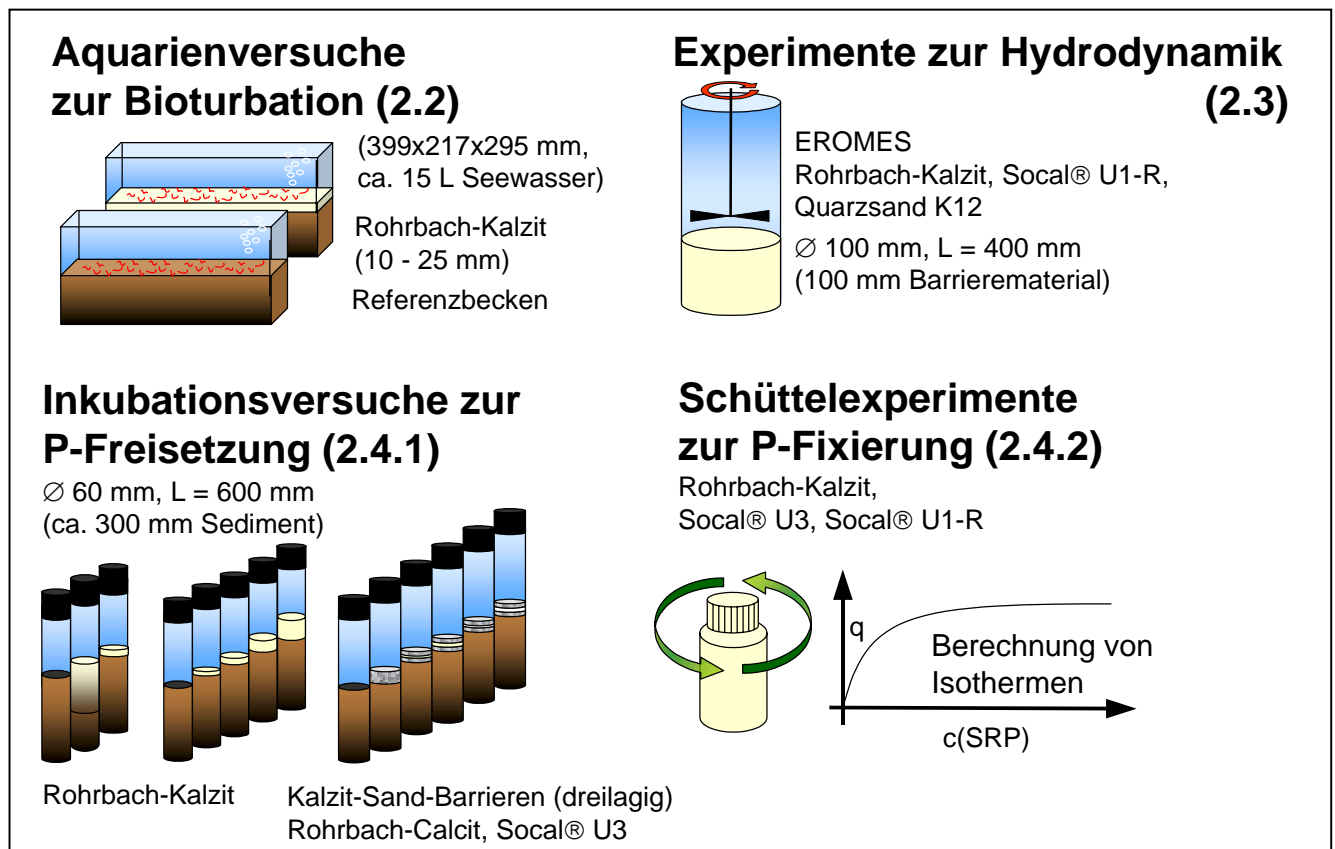


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der durchgeführten Laboruntersuchungen

2.1 Verwendete Barrierematerialien

Rohrbach-Kalzit wird durch Aufmahlen von abgebauten Malmkalken der Schwäbischen Alb (Steinbruch Liptingen) von der Firma Rohrbach-Zement aus Dotternhausen gewonnen. Das relativ kostengünstige, schluffige Kalzitmehl wurde aufgrund seiner in Vorversuchen im Labor untersuchten günstigen P-bindenden Eigenschaften für die großtechnische Aufspülung im Rahmen des BW-PLUS-Projekts N 98006 im Eppelsee verwendet (STÜBEN et al. 2000, BERG 1998). Die spezifische Oberfläche ist mit $4.3 \text{ m}^2/\text{g}$ wesentlich geringer als die der relativ teuren Socal®-Produkte.

Die feinkörnigen Socal®-Produkte Socal® U1-R bzw. Socal® U3 mit den großen spezifischen Oberflächen von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $70 \text{ m}^2/\text{g}$ sind künstlich gefällte Kalzite, die von der Firma Solvay Soda Deutschland GmbH vertrieben werden (AUMANN & THIEME 1987). Die Steuerung der jeweilig gewünschten Korngrößen der Kristalle erfolgt durch die Zugabe von Additiven wie Fettsäuren und andere Coatings. Für eine großtechnische Anwendung ist das Material jedoch aufgrund der hohen Kosten unrentabel.

Kalzitaufspülung

Tab. 2.1.1: Korngrößen, spezifische Oberfläche (SSA) nach BET (FURRER et al. 2001) und Kosten des Quarzsandes K12 sowie der untersuchten Kalzite (Rohrbach-Kalzit, Socal[®] U3, Socal[®] U1-R)

Produkt	Korngröße [μm]	SSA [m^2/g]	Kosten [DM/t]
Quarzsand K12 ¹	600 - 1200	< 1	80
Rohrbach-Kalzit ²	2.0 - 63*	4.3	100
Socal [®] U1-R ³	0.07	20	900
Socal [®] U3 ³	0.02	70	2800

¹ Fa. Quarzwerke Friedrich, Karlsruhe

² Fa. Rohrbach-Zement, Dotternhausen, Schwäbische Alb, Steinbruch Liptingen, Weißjura

³ Fa. Solvay Soda GmbH Deutschland, synthetisch gefällt

*67 % Schluffanteil

Die Korngrößen des Quarzsands liegen um 0.6 - 1.2 mm und lassen eine höhere mechanische Stabilität als die Kalzite vermuten. Daher wurde er in die Untersuchungen miteinbezogen. Hinsichtlich einer Optimierung der Kalzitaufspülung könnte die Barrierestabilität durch den Einsatz von Kalzit-Quarzsand-Gemischen bzw. in Quarzsand als inaktive Komponente eingebettete Kalzitschichten gegenüber hydrodynamischen Prozessen (DONNERT et al. 2000a, b, ZEMAN 1994) und Bioturbation verbessert werden.

2.2 Einfluß der Bioturbation auf die Stabilität einer Kalzitbarriere

Um den Einfluß des Makrozoobenthos auf die zeitliche Stabilität einer Kalzitbarriere zu ermitteln, wurden Aquarierversuche mit Sedimenten und Freiwasser aus dem Kirchentellinsfurter Baggersee mit folgenden Variablen durchgeführt:

- Art der Organismen (*Tubifex spec.*, *Chironomus plumosus*)
- Populationsdichte der Chironomidenlarven (230 Ind/m² bzw. 350 Ind/m²)
- Mächtigkeit der Kalzitüberdeckung (1 cm, 2 cm, 2.5 cm Rohrbach-Kalzit (Abschnitt 2.1))

Die Untersuchungen der Einarbeitungsgeschwindigkeit der Kalzitbarriere ins Sediment basieren auf visuellen Beobachtungen und wurden photographisch dokumentiert. Im überstehenden Wasser wurden physikalisch-chemische Parameter (pH, Temperatur, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit (WTW)) sowie die Nährstoffe Ortho- und Gesamtphosphat (DIN EN 1189 (1996)), Ammonium (DIN 38406-E5-1), Nitrat (DIN 38405-D29), und Nitrit (DIN 38405-D10) bestimmt.

Die quantitative Einarbeitung des Kalzitmehls bei Versuchsende wurde mit Hilfe von Sedimentprofilen und der Bestimmung von Kalzit-Tiefengradienten ermittelt (Abb. 3.1.3.1). Der Kalzitgehalt der Sedimenttiefenprofile wurde cm-weise nach HCl-Aufschluß mit NaOH rücktitriert.

2.2.1 Laborversuche mit der Zuckmückenlarve *Chironomus plumosus* in Aquarien

Die Aquarienversuche mit eingesetzten Chironomidenlarven aus der Zoohandlung wurden vom 3. März 2000 bis zum 18. September 2000 durchgeführt. Am 8. März wurden nach einer kurzen Adaptionsphase der Organismen an die Versuchsbedingungen unterschiedlich mächtige Barrieren (Tab. 2.2.1.1) aus Rohrbach-Kalzit auf die Seesedimente aufgebracht.

Tab. 2.2.1.1: Angaben zu Kalzitschichtmächtigkeiten [cm] und Populationsdichte [Ind/m²] in den Aquarienversuchen mit Chironomiden von März bis September 2000.

Mächtigkeit der Kalzitbarrieren [cm] in den Aquarien	0 (Kontrolle)	1	2	2.5	1
Larvenanzahl [Ind/m ²]	350	350	350	350	230

Versuchsbedingungen: Temperatur bis 1. Mai konstant bei 7 °C, danach kurzfristig Erhöhung auf 16 °C, anschließend Kühlung auf konstant 12 °C, pH-Bereich zwischen pH 7,7 und 8,8. Kontinuierliche Belüftung, Sauerstoffsättigung zwischen 90 u. 100 %; nach der Temperaturerhöhung kurzfristiges Absinken auf 60 %. Einzelne tote oder geschlüpfte Zuckmückenlarven wurden ersetzt. Aquariengrundfläche: 865 cm², Befüllung mit 5 – 8 cm mächtiger Sedimentschicht und Seewasser aus dem Epplesee.

Die Populationsdichte der Chironomiden entsprach in den Versuchen mit 350 Larven/m² (bei 30 eingesetzten Individuen pro Aquarium) bzw. 230 Larven/m² (bei 20) den Besiedlungsverhältnissen im Epplesee im Sommer 2000 mit einer Dichte von *Chironomus plumosus* zwischen 230 und 370 Larven/m².

2.2.2 Laborversuche mit dem Schlammröhrenwurm *Tubifex spp.* in Aquarien

Neben den Larven von *Chironomus plumosus* wurden im Sediment des Eppleeses auch Schlammröhrenwürmer der Gattung *Tubifex* in geringer Dichte festgestellt.

Parallel zu den Testansätzen mit Chironomidenlarven wurden 2 Aquarien mit Seesediment, Seewasser und Tubificiden beschickt, wovon ein Versuchsbecken den Kontrollansatz ohne Barriere darstellte und das zweite Aquarium mit einer 1 cm mächtigen Kalzitschicht beaufschlagt wurde.

Die Populationsdichte der Tubificiden lag bei Versuchsende im Versuchsansatz mit Kalzitbarriere bei 102.000 Ind/m² und im Ansatz ohne Barriere bei 75.000 Ind/m².

2.3 Mechanische Stabilität des Barrierematerials

In Flachgewässern sind für die Resuspension von Sediment hauptsächlich windinduzierte Wellen verantwortlich (WARD 1985). Zur Abschätzung der mechanischen Stabilität einer Barriere gegenüber dieser durch Wind erzeugten Wellendynamik wurde die kritische Sohlschubspannung von Rohrbach-Kalzit, Socal® U1-R und Quarzsand K12 als potentiellen Barrierematerialien mit jeweils unterschiedlichen Korngrößen und spezifischen Oberflächen (SSA) (Tab. 2.1.1) in der Laborapparatur EROMES (SCHÜNEMANN & KÜHL 1991) der GKSS in Geesthacht gemessen:

Für die Messung der kritischen Sohlschubspannung wurden neun Plexiglasrohre (Durchmesser: 10 cm, Länge: 40 cm) mit Leitungswasser befüllt (30 cm Wassersäule) und je drei Rohre mit den jeweiligen Barrierematerialien beaufschlagt. Durch einen Propeller der EROMES-Apparatur ca. 3 cm über der Probe und seitlich angebrachten Strömungsbrechern wird eine Turbulenz an der Sohle erzeugt, deren Wirkungskraft typisch für Wellen in flachen Gewässerbereichen ist (TOLHURST et al. 2000). Die erzeugte Sohlschubspannung ist eine Funktion der Propellerdrehzahl und wurde mit Quarzsanden bekannter kritischer Sohlschubspannung kalibriert (SCHÜNEMANN & KÜHL 1991). Die Propellerdrehzahl wurde alle 5 Minuten (Quarzsand alle 2 Minuten) stufenweise gemäß 0.05 N/m^2 -Schritten der Schubspannung erhöht. Übersteigt die angelegte Schubspannung die kritische Schubspannung, beginnt der Transport von Material, der mit einer Trübung des überstehenden Wassers durch Resuspension verbunden ist. So konnte über Trübungsmessungen zusätzlich die Erosionsrate berechnet werden. Der Schwellenwert für die kritische Erosionsrate liegt bei $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}$ (TOLHURST et al. 2000).

2.4 Laborversuche zur Untersuchung des Einflusses seeunspezifischer Parameter auf die längerfristige Effizienz der Barriere

2.4.1 Inkubationsversuche zur Phosphatfreisetzung aus dem Sediment

Zur Untersuchung der Phosphatfreisetzung aus Seesedimenten im überstehenden Tiefenwasser des Eppelsees unter dem Einfluß (i) unterschiedlich mächtiger Kalzitbarrieren und (ii) verschiedener Barrierematerialien wurden Inkubationsversuche anoxisch im Dunkeln durchgeführt. Dazu wurden der tiefsten Stelle (5.5 m) des Eppelsees im März 1998 und Juli 2000 Sedimentkerne mit überstehendem Wasser von ca. 30 cm Länge und ca. 6 cm Durchmesser mit einem Mondsee-Corer (UWITEC, Mondsee, Österreich) entnommen und mit einer frischen Rohrbach-Kalzitschicht von 0.5 - 4 cm Mächtigkeit (BERG 1998) als auch mit unterschiedlichen Kalzit-Sand-Barrieren von $\geq 2 \text{ cm}$ Mächtigkeit (2000) überdeckt (REINHARDT 2001). Der Aufbau der Kalzit-Sand-Barrieren war dabei dreilagig, d.h. zwischen je 1 cm mächtige Quarzsandlagen (98 Gew.-%) wurden anteilig je 2 Gew.-% Rohrbach-Kalzit oder Socal® U3 - eingebettet (Sandwich Quarzsand - Kalzit - Quarzsand). Zweimal wöchentlich wurden die physikalisch-

chemischen Parameter wie pH, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur und Sauerstoffsättigung im überstehenden Wasser kontrolliert und per Kunststoffschlauch (1 mm Durchmesser) je 5 ml Probe ca. 1 - 2 cm über der Sediment-Wasser-Grenze für die Phosphat-(P-, SRP-) Analytik (DIN EN 1189 D 11) entnommen, über Cellulose-Acetat-Filter mit einer Porenweite von 0.45 µm filtriert und angesäuert (HNO_{3 subb}). Um das Volumen konstant zu halten, wurde das jeweils entnommene Probenvolumen mit Tiefenwasser des Eppelsees nachgefüllt. Aus den freigesetzten SRP-Konzentrationen (soluble reactive phosphorus) wurde der Phosphatfluß aus dem Sediment ins überstehende Wasser nach Gleichung 2.4.1.1 ermittelt:

$$J = \frac{dC}{dt} * \frac{V}{A} \quad (2.4.1.1)$$

<i>J</i>	Fluß (µmol/m ² h)
<i>DC/dt</i>	Konzentrationsgradient in zeitlicher Abhängigkeit (µmol/L*h)
<i>V</i>	Wasservolumen der Inkubationskammern (L)
<i>A</i>	Freisetzungsfläche (Grundfläche der Inkubationskammern) (m ²)

2.4.2 Schüttelversuche zur Phosphatfixierung an Kalzit

In Schüttelversuchen wurde die Effizienz der Phosphateliminierung durch Rohrbach-Kalzit, Socal[®] U3 und Socal[®] U1-R verglichen.

Tab. 2.4.2.1: Kenndaten des in den Schüttelversuchen verwendeten Eppelseewassers

Barrierematerial/ Versuchsreihen	c (SRP) [µmol/L]	c (Ca) [mmol/L]	Alkalinität [meq/L]	pH	SI** (Kalzit)	Kalzitmengen [g/L]
Rohrbach-Kalzit	20	2.0	4.9	7.81	+0.63	2.30 - 115
Socal [®] U3	33*	1.81	3.4	7.81	+0.44	0.023 - 23.0
Socal [®] U1-R	45*	2.2	4.1	8.17	+0.90	0.012 - 46.0

* Zudosierung von KH₂PO₄-Lösung

** Berechnung des SI_{Kalzit} nach EBERLE & DONNERT (1991): $SI = \log \frac{IAP}{K_{s0}}$ (2.2.2.1)

Jede Versuchsreihe bestand aus 14 - 25 Ansätzen mit je 500 ml kalzitübersättigtem Baggerseewasser jeweils konstanter und definierter initialer Phosphatkonzentration und unterschiedlichen Einwaagen an Kalzit (Tab. 2.4.2.1), die der bei der Kalzitaufspülung im Eppelsee applizierten Menge an Rohrbach-Kalzit von ca. 2.30 - 2.70 g/L angepaßt wurden. Je nach Oberflächeneigenschaften der Kalzite wurden Vielfache und Zwischeneinwaagen dieser Ausgangsmenge verwendet. Die Kalzitkonzentrationen der einzelnen Ansätze variierten für Rohrbach-Kalzit von 2.30 g/L - 115 g/L, die minimalen und maximalen Einwaagen an Socal[®] U3 betragen 0.023 g/L - 23.0 g/L und an Socal[®] U1-R 0.023 g/L - 46.0 g/L. Die eingesetzten Phosphatkonzentrationen der Schüttelversuche entsprachen einerseits den Gehalten im

Kalzitaufspülung

sommerlichen Tiefenwasser des Eppelsees und andererseits den für das Porenwasser typischen mittleren Konzentrationen.

Obwohl reine Sorptionsprozesse von Phosphat an Kalzit innerhalb weniger Sekunden und Minuten stattfinden (HOUSE & DONALDSON 1986, DE KANEL & MORSE 1978, KUO & LOTSE 1972), wurden die Ansätze nach den Angaben zahlreicher Autoren (HOUSE & DENISON 2000, GEFFROY 1999, RÖNICKE et al. 1995, LEBRON & SUAREZ 1996) 24 h maschinell geschüttelt. In den filtrierten (0.45 µm) Proben wurden SRP (DIN EN 1189 D 11), Ca (DIN EN ISO 7980), pH und die Alkalinität (VAN DEN BERG & ROGERS 1987) analysiert. Die Phosphateliminierung aus der Lösung durch die kalzitischen Materialien wurde anhand der Berechnung von Sorptionsisothermen beschrieben, die unter Gleichgewichtsbedingungen eine Beziehung zwischen der Phosphatkonzentration in Lösung und der Beladung der Kalzite mit Phosphat herstellen und zumindest begrenzt Aussagen über physikalisch-chemische Mechanismen ermöglichen sollten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einfluß der Bioturbation auf die Stabilität der Kalzitbarriere

Im Bereich der Versuchsfläche im Eppelsee zeigte sich, daß die Kalzitbarriere binnen weniger Monate nicht mehr als kompakte Schicht zu erkennen war. Eine Kalzitmassenbilanz machte jedoch deutlich, daß das im Frühjahr 1999 im Rahmen des BW-PLUS-Projekts N 98006 – zusammengefaßt in STÜBEN et al. (2000) – applizierte Material noch weitestgehend vorhanden ist, aber von Makrozoobenthos ins Oberflächensediment eingearbeitet wurde. Die Zerstörung der Kalzitschicht setzte die Barrierefunktion hinsichtlich der Phosphatretention stark herab. Im Vergleich zu einer ungehinderten Phosphatfreisetzung aus Seesedimenten ohne Barriere konnte eine innerhalb von 4 Monaten im See bioturbirte, ehemals 1 cm mächtige Kalzitbarriere den SRP-Fluß (SRP: soluble reactive phosphorus) nur um 30 % reduzieren. Eine frisch applizierte intakte Kalzitschicht führte zu einer Verminderung des SRP-Flusses um ~ 85 % (STÜBEN et al. 2000). Aquarierversuche mit typischen Sedimentbewohnern des Eppelsees wie Chironomidenlarven und Tubificiden sollten Aufschluß über die Wechselwirkung von Kalzitschicht und Benthos sowie die Einarbeitungsgeschwindigkeit geben.

3.1.1 Einfluß der Zuckmückenlarve *Chironomus plumosus* auf die Stabilität der Barriere

Die zeitliche Abfolge der Kalziteinarbeitung in das darunter befindliche Seesediment ist in den Abbildungen 3.1.1.1a bis 3.1.1.1c exemplarisch und in Tabelle 3.1.1.1 für alle Versuchsansätze in den Aquarien vergleichend dargestellt.

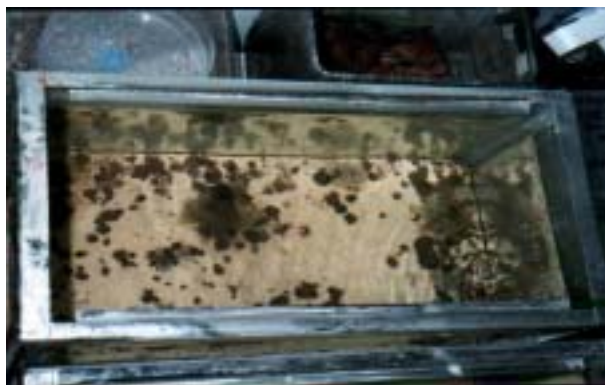


Abb. 3.1.1.1a: 1 cm hohe Barriere 1 Monat nach Aufbringung (Aufsicht)

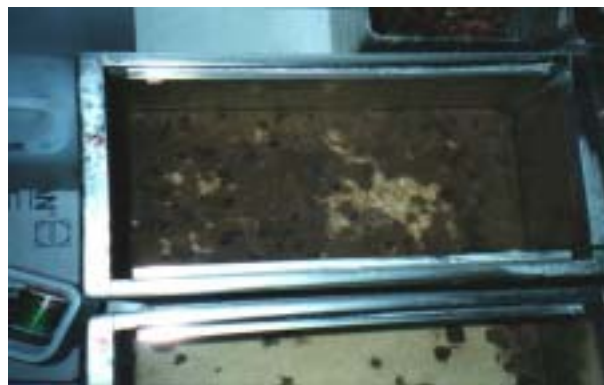


Abb. 3.1.1.1b: 1 cm hohe Barriere 3 Monate nach Aufbringung (Aufsicht)

Die Einarbeitungsgeschwindigkeit der Kalzitbarriere war bei der geringsten Schichtdicke von 1 cm erwartungsgemäß am höchsten (Tab. 3.1.1.1). Nach drei Monaten war die Kalzitschicht fast vollständig durch die Bioturbation von dem darunterliegenden Sediment überdeckt bei einer Chironomidendichte im Versuchsansatz, die den Verhältnissen im Eppelsee entspricht.



Abb. 3.1.1.1c: Vergleich der Intensität der Bioturbation in den Aquarien mit 1 cm (links), 2 cm (Mitte) und 2.5 cm (rechts) hohen Kalzitbarrieren vier Monate nach Aufbringung.

Die Intensität der Zerstörung der Kalzitbarriere folgte jedoch nicht zwingend den Erwartungen. So wurde die 2.5 cm mächtige Schicht wesentlich schneller eingearbeitet als die nur 2.0 cm mächtige Schicht. Auch war die Dichte der Chironomidenlarven nicht in jedem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Im Testansatz (Barriere 1 cm) mit 230 Larven/m² war die Einarbeitungsgeschwindigkeit annähernd gleich hoch wie im Ansatz mit 350 Larven/m². Vielmehr wurde die Intensität der Zerstörung der Kalzitbarriere sehr wahrscheinlich in erster Linie durch die Vitalität der Chironomidenlarven bestimmt.

Die mit Kalzit überdeckten Chironomidenlarven durchbrachen die Barrierschicht vollständig, um sich wieder an einer anderen Stelle erneut einzugraben, d.h. eine Larve perforierte die Kalzitschicht mehrmals. Auf diese Weise wurde in kurzer Zeit fast die gesamte Kalzischicht komplett zerstört mit der Konsequenz einer zunehmenden Phosphatfreisetzung (s. 3.1.4).

Kalzitauflösung

Tab. 3.1.1.1: Abschätzung des Überdeckungs- bzw. Zerstörungsgrades [%] der Kalzitbarriere in den Aquarien durch Chironomidenlarven (Aufbringen der Barriere am 8.03.2000)

Kalzitbarriere [cm] Populationsdichte [Ind/m ²]	1 350	2 350	2.5 350	1 230
09.03.2000	~25 Löcher	~10 Löcher	~5 Löcher	~15 Löcher
13.03.2000	~30 Löcher	~20 Löcher	~40 Löcher	~60 Löcher
17.03.2000	~100 Löcher	~30 Löcher	~80 Löcher	~120 Löcher
13.04.2000 (~1 Monat später)	50 %	5 %	35 %	67 %
08.05.2000	75 %	5 %	40 %	75 %
22.05.2000	80 %	5 %	50 %	80 %
13.06.2000 (~3 Monate später)	90 %	10 %	80 %	90 %

3.1.2 Einfluß des Schlammröhrenwurms *Tubifex spp.* auf die Stabilität der Barriere

Der zeitliche Verlauf der Einarbeitung der Kalzitbarriere in das Seesediment ist der Tabelle 3.1.2.1 zu entnehmen. Nach nur einem Monat war die Kalzitschicht durch die Bioturbationsaktivität der Tubificiden vollständig mit dem Sediment vermischt.

Tab. 3.1.2.1: Zeitlicher Verlauf der Einarbeitung einer 1 cm dicken Kalzitschicht in das Sediment durch Tubificiden im Aquarium Tub II*.

Zeit	08.03.00	11.03.00	13.03.00	17.03.00	20.03.00	22.03.00	27.03.00	03.04.00
Einarbeitung in %	0	10	33	80	85	90	95	100

3.1.3 Vergleich der Zerstörungsweise der Barriere durch Chironomiden und Tubificiden

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Ansätzen mit Chironomidenlarven und mit Tubificiden zeigte sich darin, daß die in sehr hoher Dichte eingesetzten Tubificiden für eine gleichmäßige Verteilung des Kalzits im Sediment sorgten. Chironomiden überlagern die Kalzitschicht eher mit Sediment, wie den Sedimenttiefenprofilen von Kalzit (Abb. 3.1.3.1) zu entnehmen ist.

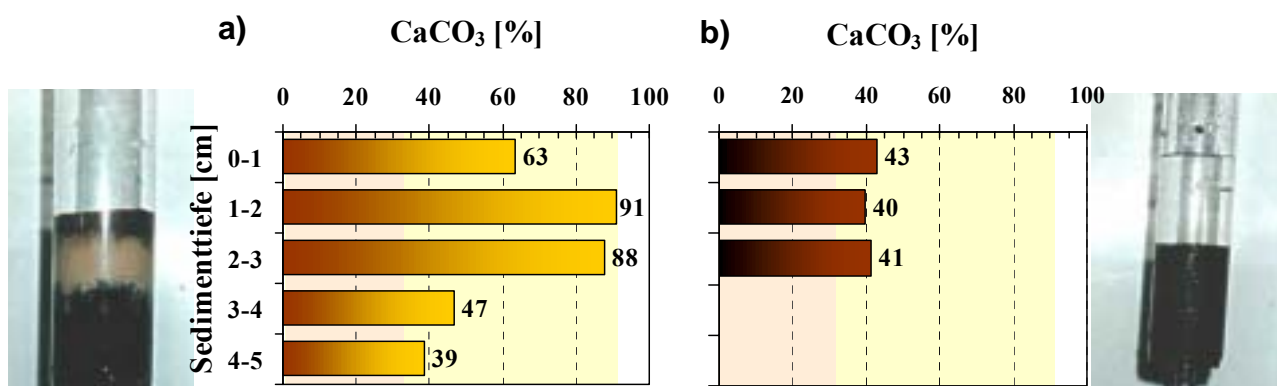


Abb. 3.1.3.1: CaCO₃-Anteil [%] im Sedimenttiefenprofil nach Versuchsende; exemplarisch dargestellt an den Versuchsansätzen mit (a) Chironomidenlarven (links davon ein Querschnitt des Sediments: Überdeckung der Kalzitbarriere durch Chironomidenlarven) und (b) Tubificiden (rechts davon ein Querschnitt des Sediments: Homogene Durchmischung von Kalzitbarriere und Sediment durch

Tubificiden) bei einer ursprünglich 2 cm hohen Kalzitbarriere. Der hell hinterlegte Bereich kennzeichnet den CaCO_3 -Gehalt von Rohrbach-Kalzit, der dunkler hinterlegte Bereich den durchschnittlichen CaCO_3 -Gehalt des Epplesee-Sediments ohne Einfluß einer Kalzitapplikation. (Fotos: MARKERT 2000)

3.1.4 Auswirkungen der Bioturbation auf die Nährstofffreisetzung aus dem Sediment

Nach Aufbringen der Kalzitbarrieren von 1 - 2.5 cm Mächtigkeit ging der SRP-Gehalt im Vergleich zum Kontrollbecken ohne Barriere auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ($\sim 0.1 \mu\text{mol/L}$) zurück (Abb. 3.1.4.1a). Parallel zur bioturbaten Zerstörung der Kalzitbarriere durch Chironomidenlarven erfolgte eine Phosphatfreisetzung aus dem Sediment in die Wassersäule. Aufgrund der oxischen Versuchsbedingungen blieb die Größenordnung der freigesetzten SRP-Konzentrationen vergleichsweise gering und unterhalb von $1 \mu\text{mol/L}$. Im Ansatz ohne Kalzitbarriere stiegen die SRP-Konzentrationen im überstehenden Wasser rasch auf ca. doppelte Gehalte im Vergleich zur initialen Konzentration an, ausgedrückt durch einen SRP-Fluß von $0.22 \mu\text{mol/m}^2\cdot\text{h}$. Die allmähliche Konzentrationsabnahme beruht vermutlich auf mikrobieller P-Assimilation oder der Präzipitation von Fe(II)-P-Phasen wie z.B. Vivianit.

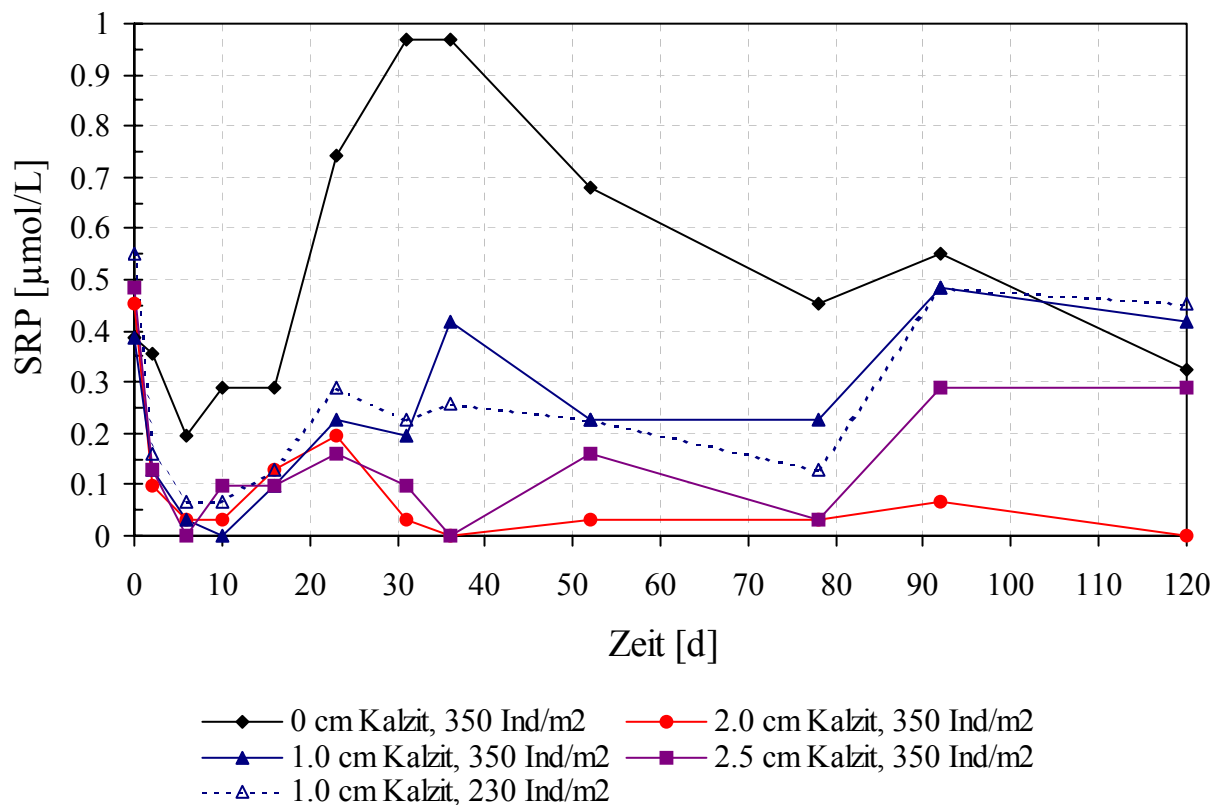


Abb. 3.1.4.1a: Zeitlicher Verlauf der SRP-Konzentrationen in den Versuchsbecken mit unterschiedlich mächtigen Kalzitbarrieren unter dem Einfluß von Chironomidenlarven

Kalzitaufspülung

Während die SRP-Freisetzung in den Versuchsbecken mit zunehmender Zerstörung der 1 cm dicken Kalzitbarriere relativ stark war mit $0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, wurde im Becken mit der am längsten intakt bleibenden 2 cm mächtigen Kalzitschicht infolge der geringen Aktivität der Larven auch der Phosphorfluß weitestgehend unterbunden. Der SRP-Fluß aus einer bioturbierten 2.5 cm mächtigen Barriere betrug $0.07 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

Die Gesamtposphatkonzentrationen (TP) in den Versuchsbecken zeigen einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die SRP-Gehalte. Infolge der Kalziteinbringung fielen die Werte in den Versuchsbecken von 1.5 - 2.0 $\mu\text{mol}/\text{L}$ TP auf ein Niveau zwischen 0.3 (~ Nachweisgrenze) und 0.7 $\mu\text{mol}/\text{L}$ ab. Der von TÁTRAI (1988) festgestellte Zusammenhang zwischen der Larvendichte und der aeroben Phosphatfreisetzung konnte hier aufgrund der geringen Variationsbreite nicht bestätigt werden.

Nur eine intakte Kalzitbarriere kann demzufolge der Phosphatfreisetzung aus dem Sediment entgegenwirken. Dies konnte von BERG (1998) bzw. STÜBEN et al. (2000) bereits in Laborversuchen ohne den Einfluß der Bioturbation gezeigt werden.

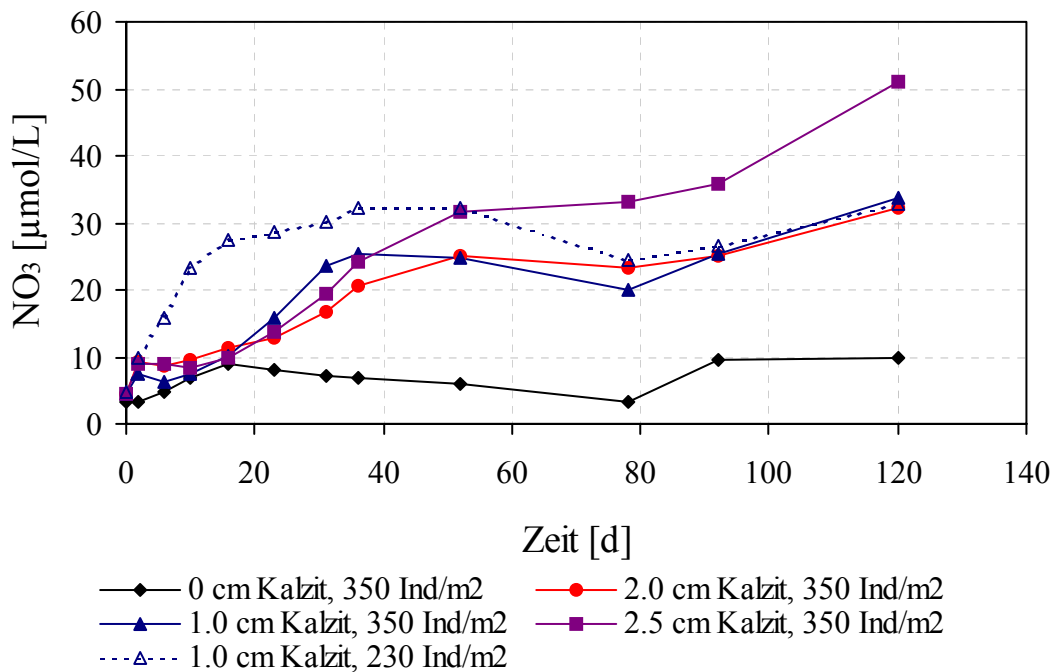


Abb. 3.1.4.1b: Zeitlicher Verlauf des Nitratstickstoffgehaltes in den Testbecken mit unterschiedlich mächtigen Kalzitbarrieren unter dem Einfluß von Chironomidenlarven

In den Versuchsbecken mit Kalzitbarriere lief die Nitrifikation stark verzögert ab, da sich die Population der Nitrifikanten erst wieder in entsprechender Dichte aufbauen mußte. Nitritstickstoff akkumulierte daher kurzfristig im überstehenden Wasser. Dann erfolgte ein kontinuierlicher Anstieg des Nitratstickstoffs im Gegensatz zum Kontrollansatz ohne Barriere

(Abb. 3.1.4.1b), d.h. in den Aquarien lief aufgrund der veränderten Redoxbedingungen im Bereich der Sediment-Wasser-Kontaktzone weder eine Denitrifikation noch eine Ammoniumassimilation ab.

Diese fehlende Nitratreduktion könnte sich bei einer intakten Barriere positiv auf das N/P-Verhältnis im See auswirken.

3.2 Mechanische Stabilität verschiedener Barrieren

Mit der Laborapparatur EROMES wurden folgende kritischen Schubspannungen für die unterschiedlichen Barrierematerialien gemessen (Abb. 3.2.1):

Quarzsand K12	0.32 N/m ²
Rohrbach-Kalzit	0.31 N/m ²
Socal [®] U1-R	0.15 N/m ²

Beachtet werden muß, daß bei gewaschenem Quarzsand nur eine Umlagerung von Partikeln ("bedload") ohne Trübungszunahme auftritt, da EROMES nur Schubspannungen von maximal 3 N/m² erzeugen kann, die nicht ausreichen, um Sand K12 für Trübungsmessungen in Schwebelage zu bringen. Die kritische Schubspannung beruht hier nur auf visueller Beobachtung. Erosionsraten konnten deshalb für Sand nicht bestimmt werden.

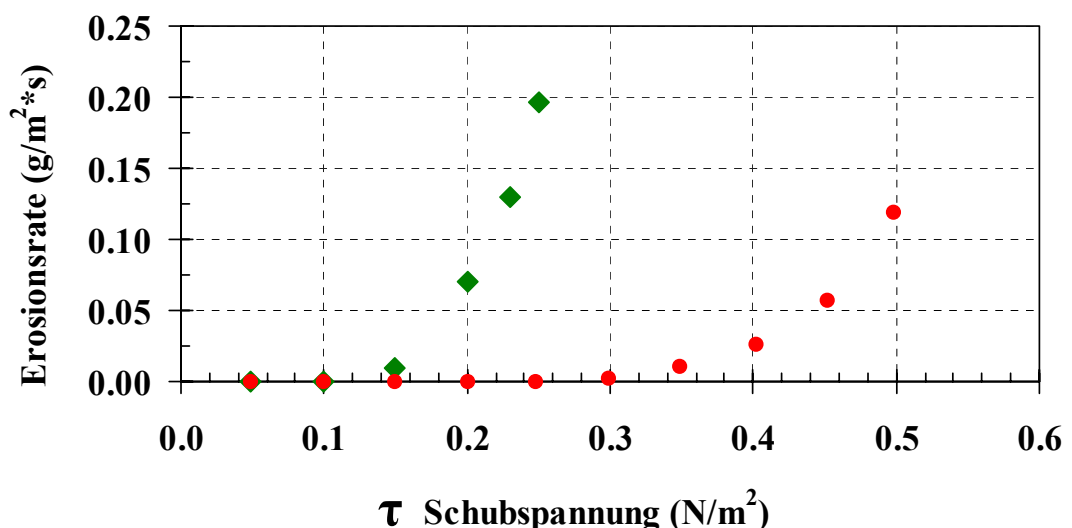


Abb. 3.2.1: Zusammenhang zwischen gemessener Schubspannung und berechneter Erosionsrate für Socal[®] U1-R (◆) und Rohrbach-Kalzit (●)

Kalzitaufspülung

Aufgrund relativ ähnlicher kritischer Sohlschubspannungen für Rohrbach-Kalzit und Quarzsand erscheint eine Stabilisierung der Kalzitschicht durch Kalzit-Sand-Mischungen oder durch Einbettung einer Kalzitbarriere in Sandschichten dieser Körnung eher fragwürdig.

Mit der gemessenen kritischen Schubspannung kann über eine Modellrechnung die kritische Windgeschwindigkeit abgeschätzt werden, die zur Resuspension von Barrierematerial durch windinduzierte Wellen in flachen Seen führen kann. Für den Kirchentellinsfurter Baggersee bei Tübingen, der eine durchschnittliche Tiefe von 4 m aufweist und mit der Längserstreckung in der Hauptwindrichtung des Neckartals liegt, wurden für die einzelnen Barrierematerialien nach der "Shallow water wave forecasting" - SMB-Methode - (CERC 1984) iterativ folgende kritische Windgeschwindigkeiten berechnet:

Quarzsand K 12	36 m/s
Rohrbach-Kalzit	35 m/s
Socal [®] U1-R	25 m/s

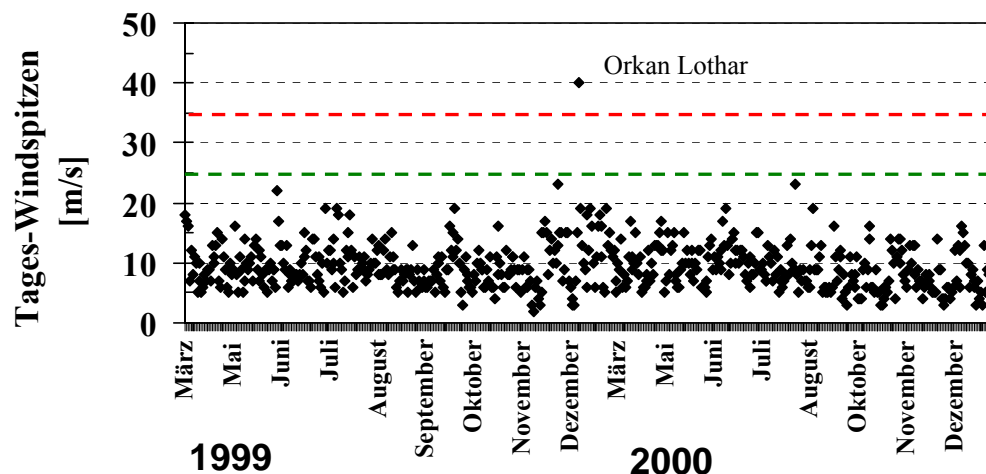


Abb. 3.2.2: Tages-Windspitzen im Raum Stuttgart im Untersuchungszeitraum (Die Daten der Wetterstation Stuttgart-Flugwetterwarte wurden vom DWD zur Verfügung gestellt). Die gestrichelten Linien entsprechen den kritischen Windgeschwindigkeiten, die zur Resuspension von Socal[®] U1-R (grün) und Rohrbach-Kalzit (rot) führen.

Im Neckartal betragen die Tageswindspitzen in den Jahren 1998 bis 2000 durchschnittlich 10 m/s (Abb. 3.2.2) und maximal 20 bis 25 m/s. Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit lag bei ca. 2 Bft (1.3 - 3.3 m/s). Die Barrieren könnten daher im Epplesee nur durch Orkane wie z.B. "Lothar" im Dezember 1999 (40 m/s) resuspendiert bzw. verdriftet werden. Je nach Morphometrie und Exposition eines Flachsees ist jedoch eine Erosion der Gewässersohle durch windinduzierte Wellen nicht vollkommen auszuschließen.

3.3 Phosphatfreisetzung aus dem Sediment unter dem Einfluß kalzitischer Barrieren

3.3.1 Einfluß der Barrieremächtigkeit

Unsere Inkubationsversuche zeigten, daß die Phosphatfreisetzung aus den Sedimenten nach ca. 40 - 50 Tagen direkt nach der Einstellung anoxischer Bedingungen im Bereich der Sediment-Wasser-Kontaktzone begann (Abb. 3.3.1.1).

Der SRP-Fluß (soluble reactive phosphorus) aus dem Sediment ohne Barriere war mit $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ am höchsten. Die SRP-Konzentration stieg innerhalb von ca. 20 Tagen von 0.4 auf maximal $3.6 \mu\text{mol}/\text{L}$ an. Dieser Fluß konnte durch 0.5 - 1 cm mächtige Kalzitschichten um $\sim 60 \%$ reduziert werden. Die maximal freigesetzte Konzentration im überstehenden Tiefenwasser betrug ca. $1.1 \mu\text{mol}/\text{L}$. Eine 2 - 4 cm mächtige Barriere führte zu einer $\sim 70 \%$ igen Verringerung des SRP-Flusses ($0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$). Die mit der Barrieremächtigkeit zunehmende Effizienz einer Kalzitbarriere hinsichtlich der Reduzierung der Phosphatfreisetzung aus dem Sediment beruht vermutlich auf der damit verbundenen größeren Anzahl an Sorptionsplätzen und "Kinks", die die Phosphatfixierung begünstigen.

Die Abnahme der SRP-Konzentration im überstehenden Wasser des Sediments ohne Kalzitbarriere ist vermutlich auf die mikrobielle P-Speicherung und die Bildung von Vivianit zurückzuführen (Abschnitt 3.1.4)

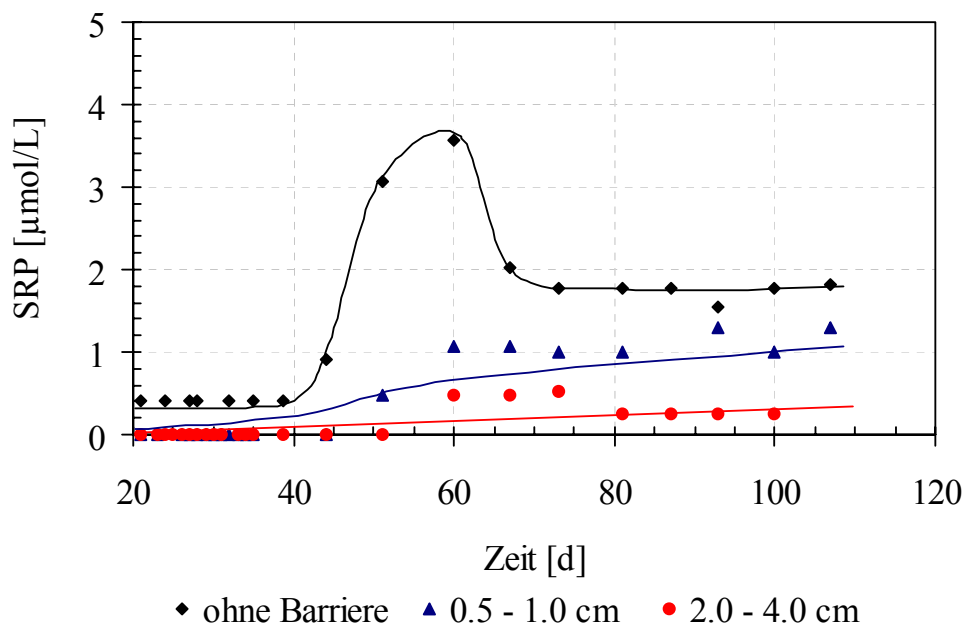


Abb. 3.3.1.1: Phosphatfreisetzung im überstehenden Wasser der Inkubationsversuche (anoxische Bedingungen) unter Einfluß unterschiedlich mächtiger Kalzitbarrieren (Rohrbach-Kalzit) auf dem Sediment

Kalzitaufspülung

3.3.2 Variation des Barrierematerials und des Barriereaufbaus

Ohne Barriere erfolgte eine kontinuierliche SRP-Rücklösung aus dem Sediment mit einem mittleren Fluß von $7.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ auf ungefähr das Dreifache der Ausgangskonzentrationen von ca. $40 \mu\text{mol}/\text{L}$ innerhalb von 125 Tagen (Tab. 3.3.2.1, Abb. 3.3.2.1).

Tab. 3.3.2.1: Mittlere SRP-Flüsse (125 Tage) aus anoxischer Inkubation von Epplesee-Sedimenten (Sommer 2000) im Labor unter Einfluß unterschiedlicher Kalzit-Sand-Barrieren. Die Menge an zwischen ca. 1 cm mächtigen Quarzsandschichten eingebettetem Kalzit ist in Gew.-% angegeben

Barrierematerial und -aufbau	SRP [$\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]
Ohne Barriere	7.1
Quarzsand	3.8
2 % Rohrbach/Quarzsand	1.4
2 % Socal [®] U3/Quarzsand	-0.1

Eine reine Quarzsandbarriere führte bereits zu einer ~ 50 %igen Abnahme des SRP-Flusses ins überstehende Wasser auf $3.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ und maximaler SRP-Konzentration von $55 \mu\text{mol}/\text{L}$ im überstehenden Wasser. Unter Einsatz von Rohrbach-Kalzit-Quarzsand-Barrieren konnten ~ 80 % geringere SRP-Flüsse von $1.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ermittelt werden. Die SRP-Konzentrationen erreichten im Untersuchungszeitraum mit ca. $40 \mu\text{mol}/\text{L}$ etwas höhere Werte als die Ausgangskonzentration. Am effektivsten war die Verwendung von Socal[®] U3-Quarzsand-Barrieren zur Phosphatretention im Sediment, erkennbar an dem berechneten negativen SRP-Fluß von $-0.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ bzw. der Konzentrationsabnahme von $9 \mu\text{mol}/\text{L}$ direkt nach der Applikation der Barriere auf $5 \mu\text{mol}/\text{L}$ bei Versuchsende. Die Socal[®] U3-Quarzsand-Barrieren verhinderten bis zum Versuchsende nach 130 Tagen (Stichprobe nach 227 Tagen) eine Diffusion von SRP ins überstehende Tiefenwasser, während bei allen anderen Barrieren nach deren Aufbringen eine kontinuierliche, in der Größenordnung jedoch unterschiedliche SRP-Freisetzung erfolgte.

Die Einbettung der Kalzitbarriere in Quarzsand diente der mechanischen Stabilisierung im Falle eines großtechnischen Einsatzes. Die höhere Porosität der Quarzsandlagen gegenüber der Sedimente und der Kalzitschicht könnte jedoch die Diffusion durch die Barriere in die Wassersäule behindern und den Transport gelöster Stoffe verzögern.

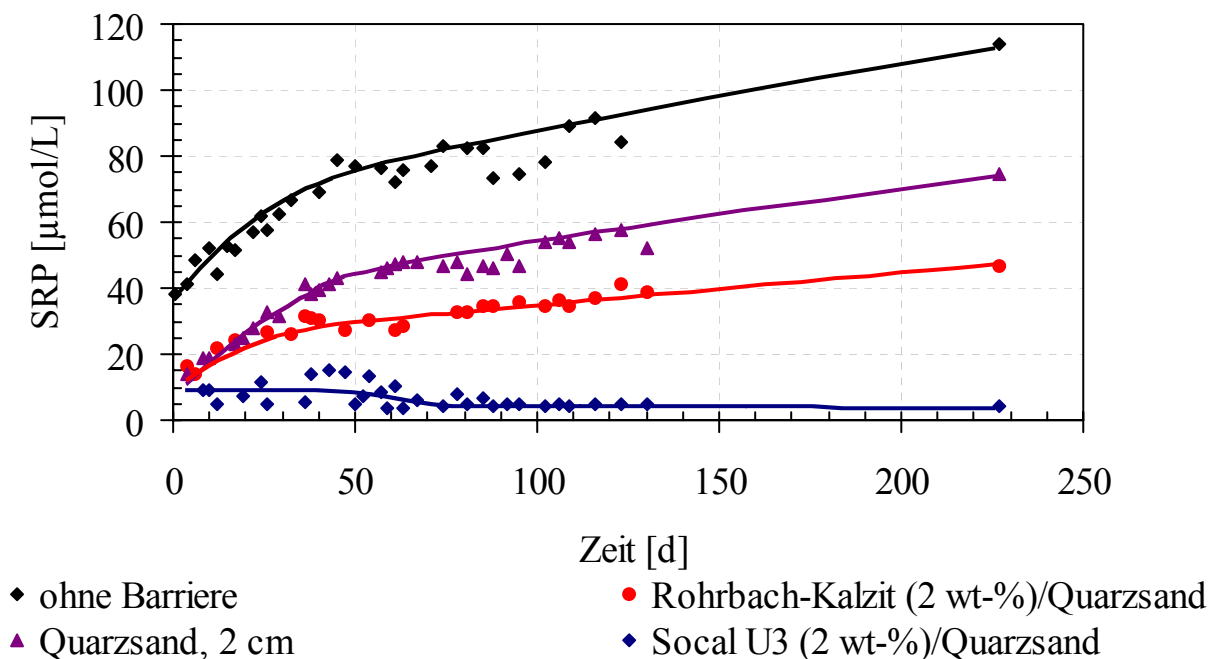


Abb. 3.3.2.1: Phosphatfreisetzung im überstehenden Wasser der Inkubationsversuche (Sommer 2000, anoxische Bedingungen) unter Einfluß unterschiedlicher Barrieren auf dem Sediment

Die unterschiedliche Effizienz der einzelnen untersuchten Barrierematerialien liegt vermutlich in den Oberflächen- und Korngrößeneigenschaften der Kalzite in Abhängigkeit der Kalzitsättigung des Wassers begründet. Die unterschiedlichen Isothermenverläufe bzw. Beladungen der untersuchten Kalzite geben erste Hinweise auf mögliche **Mechanismen der Phosphatfixierung**. Der Einfluß dieser **Materialeigenschaften** auf den Fixierungsmechanismus und die Effizienz der Phosphatimmobilisierung wird im Abschnitt 3.4 anhand der Ergebnisse der P-Fixierungsexperimente diskutiert.

3.3.3 Einfluß von Kalzitbarrieren auf die Stoffflüsse im Bereich der Sediment-Wasser-Kontaktzone

In Laborexperimenten mit Sedimenten des Eppelsees aus dem Frühjahr, deren überstehendes Tiefenwasser zu Versuchsbeginn noch oxische Verhältnisse aufwies, konnte ein SRP-Fluß über die Sediment-Wasser-Grenze erst nach vollständiger Sauerstoffzehrung gemessen werden (Abschnitt 3.3.1). Eine Freisetzung über die oxidierte Sediment-Wasser-Grenze ins oxische Tiefenwasser wird demnach behindert. Dieser SRP-Fluß war dabei ca. 10fach höher als der Fluß, der in unter oxischen Bedingungen durchgeführten Aquarienversuchen unter Einfluß der

Kalzitaufspülung

Bioturbation ermittelt wurde (Abschnitt 3.1.4). Diese Ergebnisse zeigen, daß die Größenordnung der Stoffflüsse im Sediment-Wasser-Kontaktbereich in erster Linie durch das saisonal bedingte **Redoxmilieu** im Tiefenwasser und an der Sedimentoberfläche bestimmt wird (Tab. 3.3.3.1). Auch nach RUBAN & DEMARE (1998) wird die Phosphatfreisetzung überwiegend von physikalisch-chemischen Parametern wie E_h , pH und Sauerstoffgehalt kontrolliert. Daher soll im folgenden die Effizienz der Kalzitbarrieren vor allem bezüglich der Phosphatretention im Sediment unter oxischen und anoxischen Bedingungen unter Berücksichtigung weiterer Einflußparameter diskutiert werden. Tabelle 3.3.3.1 gibt einen Überblick über die Größenordnung der Einflußfaktoren auf die SRP-Flüsse (BERG 2001). Gewisse allgemeingültige qualitative Trends werden aufgezeigt. Die quantitativen Angaben beruhen auf den Flußermittlungen aus Laborversuchen mit Sedimenten und Wasser des Eppelsees und sind daher nicht allgemeingültig.

Einfluß von Kalzitbarrieren auf die Stoffflüsse unter oxischen Bedingungen

Im Laboransatz und anhand von *in situ* ermittelten Frühjahrsflüssen zeigte sich, daß unter oxischen Versuchsbedingungen eine durch **Bioturbationsprozesse** bedingte SRP-Freisetzung aus dem Sediment ohne und mit Kalzitabdeckung (Rohrbach-Kalzit) stattfand. Dieser SRP-Fluß konnte jedoch in Aquarienversuchen durch Kalzitbarrieren (Rohrbach-Kalzit) – obwohl bereits bioturbat überprägt – in Abhängigkeit von der ehemaligen Auflagemächtigkeit reduziert werden. Im Vergleich zu einer Phosphatfreisetzung unter anoxischen Bedingungen war er jedoch 10 - 100fach geringer. Eine oxische SRP-Freisetzung unter dem Einfluß von Bioturbation wurde bereits von TÁTRAI (1988) und GRANÉLI (1979) beobachtet. Die durchschnittlich 9.8 ± 4.5 cm tiefen Grabgänge der Benthosorganismen (BOUDREAU 2000, 1998, 1994) dienen vor allem als Nischen für Mikroorganismen (MEILE et al. 2001, KRISTENSEN 2000, ALLER & ALLER 1998, KAJAN & FRENZEL 1999, HANSEN et al. 1998, SMAYDA 1990, KRANTZBERG 1985), die unter einem verbesserten Nährstoff- und ausreichendem Sauerstoffangebot vor Fraßfeinden geschützt sind (FENCHEL 1984) und organisches Material abbauen. Der durch die Respirationsbewegungen (KRANTZBERG 1985) ausgelöste Pumpmechanismus (SVENSSON 1998) der Chironomidenlarven sorgt für einen erhöhten physikalischen Materialfluß über die Sediment-Wasser-Grenze (MATISOFF et al. 1985, GRANÉLI 1979), an der normalerweise aufgrund der im Frühjahr oxischen Verhältnisse eine Freisetzung von Phosphat (MARSDEN 1989) wird. Die Grabgänge alleine begünstigen den Austauschprozeß zwischen Sediment und überstehendem Wasser nicht (MATISOFF & WANG 1998). Zum einen verlagern Chironomidenlarven Sediment von der

oxischen Oberfläche in suboxische Zonen, transportieren jedoch gleichzeitig Sauerstoff, so daß eine Phosphatsorption im Sediment begünstigt wird. Andererseits wird refraktäres organisches Material in sauerstoffreichere Zonen verfrachtet und mikrobiell abgebaut. Dies kann zu einer verstärkten Phosphatfreisetzung führen (KAMP-NIELSEN et al. 1982). Vermutlich vergrößerte sich in den Aquarienversuchen mit zunehmender bioturbater Zerstörung der Kalzitschicht die Anzahl der Grabgänge und damit der Bereich der oxidierten Oberflächen (KAJAN & FRENZEL 1999, KAMP-NIELSEN et al. 1982), so daß Eisen infolge der Ausfällung als Oxid für das aus der Degradation freigesetzte Phosphat nicht mehr als Bindungspartner zur Verfügung stand. Die Oxidation von Fe(II) erfolgt unter Sauerstoffzutritt so langsam, daß Phosphat unter aeroben Verhältnissen freigesetzt wird (KLEEBOG & DUDEL 1997).

Tab. 3.3.3.1: Einflußfaktoren, die am Eppelsee qualitative und quantitative Änderungen des SRP-Flusses hervorrufen; ↑ steht für die Erhöhung des SRP-Flusses, ↓ für eine Abnahme der SRP-Freisetzung (BERG 2001)

SRP-Fluß	Redox-milieu	Bioturbation	Barrieremächtigkeit	Barriermaterial	Organisches Material (Menge)
oxisch	↓ 90 %	↑ * ¹	↓ 55* ² - 70 %* ³ —* ⁷	n.b.	n.b.
anoxisch	↑ 90 %	-	↓ 20 - 30 %* ⁴ ↓ 60* ⁵ * ⁷ - 65* ⁶ - 80 %* ⁸ * ⁹	↓ 50 %* ⁹ Quarzsand ↓ 80 %* ⁹ Rohrbach-Kalzit ↓ > 80 %* ⁹ Socal® U1-R* ¹⁰ ↓ > 100 %* ⁹ Socal® U3	↑ 70 - 90 %

- *¹ Vergleich Aquarienversuch (oxisch, Bioturbation) mit noch oxischen Verhältnissen eines Laborversuchs ohne Bioturbation (Abschnitt 3.3.1)
- *² 1.0 cm mächtige bioturbat überprägte Barriere (Rohrbach-Kalzit), oxische Bedingungen
- *³ wie *², 2.0 - 2.5 cm mächtige Barriere
- *⁴ bioturbat überprägte Barriere, ursprünglich 1 cm (anoxisch)
- *⁵ Sediment aus dem Frühjahr (weniger organisches Material), anoxisch inkubiert, 0.5 - 1.0 cm mächtige, intakte Barriere (Rohrbach-Kalzit)
- *⁶ wie *⁵, 2.0 - 2.5 cm Mächtigkeit
- *⁷ diffusiver Porenwasserfluß (STÜBEN et al. 2000)
- *⁸ intakte Barriere, 1 cm Mächtigkeit (STÜBEN et al. 2000)
- *⁹ intakte Barriere, 2 cm Mächtigkeit (Kombination Kalzit-Quarzsand) (Abschnitt 3.3.2)
- *¹⁰ Datengrundlage FURRER et al. (2001)

Eine zunehmende **Mächtigkeit der Kalzitschicht** unter dem Einfluß von Bioturbation retardierte die Perforierung der Barriere und resultierte in reduzierten Flüssen über die Sediment-Wasser-Grenze (Abschnitt 3.1.4). Da dennoch Phosphat freigesetzt wurde, bedeutet dies jedoch, daß die in dieser Studie untersuchten Mächtigkeiten von Kalzitbarrieren von bis zu 2.5 cm aufgrund der Destabilisierung durch die Bioturbation unter oxischen Bedingungen nicht

Kalzitaufspülung

ausreichen, um hinsichtlich der Phosphatretention nachhaltig effizient zu sein. Die Kompensation des Einflusses der Bioturbation durch mächtigere Barrieren oder stabilere Sandschichten in Kombination mit aktivem kalzitischem Barrierematerial benötigt weitere Untersuchungen.

Einfluß von Kalzitbarrieren auf die Stoffflüsse unter anoxischen Bedingungen

Eine wesentliche Rolle für die Nachhaltigkeit der Restaurierungsmaßnahme unter anoxischen Bedingungen im Tiefenwasser spielen vor allem die **Stabilität und Mächtigkeit der Barriere**. Stabile, ungestörte Barrieren von bis zu 4 cm Rohrbach-Kalzit führten unter anoxischen Bedingungen mit steigender Mächtigkeit der Kalzitschicht zu einer zunehmenden Retention von SRP im Sediment (Abschnitt 3.3.1). Vergleichende Laboruntersuchungen zeigten, daß eine bioturbat überprägte Kalzitschicht von ursprünglich 1 cm Mächtigkeit ohne weiteren Einfluß von Bioturbation die sommerliche SRP-Freisetzung aus anoxisch inkubierten Sedimenten nur noch zu ~ 30 % reduzierte und daher keinen wesentlichen Beitrag mehr zur Phosphatimmobilisierung leistet (STÜBEN et al. 2000). Auch *in situ* wurde mittels Inkubationskammern im Bereich der Versuchsfläche im Sommer 1999 nur noch ein ~ 20 % geringerer SRP-Fluß gegenüber der Referenzstation ermittelt (STÜBEN et al. 2000). Die Barrierefunktion wurde infolge der Destabilisierung durch Bioturbationsprozesse deutlich herabgesetzt. In erster Linie beruhte die SRP-Rücklösung aus diesen Sedimenten vermutlich auf mikrobiell gesteuerten reduktiven Prozessen (CLAVERO ET AL. 1999), da im Sommer aufgrund der über längere Zeit anhaltenden sub- bis anoxischen Bedingungen im Tiefenwasser nicht mit Bioturbation (STÖSSEL 1992) und damit nicht mit aktiven Transportprozessen an der Sediment-Wasser-Grenze zu rechnen ist. Eine ungestörte 1 cm mächtige Kalzitbarriere konnte den SRP-Fluß im Labor dagegen um ~ 80 % reduzieren (STÜBEN et al. 2000).

Die Flüsse aus anoxisch inkubierten sommerlichen Sedimenten hingen vor allem vom **saisonal bedingten Angebot an organischem Material** ab. Im Vergleich zu anoxisch inkubierten Sedimentkernen aus dem Frühjahr wurde der SRP-Fluß im Sommer durch den höheren Anteil an organischer Substanz zu 70 - 90 % erhöht (Abschnitt 3.3.1, Abschnitt 3.3.2, Tab. 3.3.3.1).

Eine vergleichbare SRP-Mobilisierung erfolgte aus sommerlichen Sedimenten des Eppelsees ohne Kalzitbarriere (Abschnitt 3.3.2) und mittels Inkubationskammer *in situ* erfaßtem SRP-Fluß des Sommers 1999 an der Referenzmeßstelle. Sie betrug jedoch nur ca. 1/3 der SRP-Freisetzung aus weiteren sommerlichen Sedimenten im Laborversuch (STÜBEN et al. 2000).

3.4 Phosphatfixierung an unterschiedliche Kalzite

Die SRP-Konzentrationen nahmen mit zunehmender Kalzitmenge in allen Versuchsreihen ab (Abb. 3.4.1a). Die initialen SRP-Konzentrationen von 20 - 45 $\mu\text{mol/L}$ konnten unter Zugabe von 115 g/L Rohrbach-Kalzit und 23 - 46 g/L Socal[®] U1-R um 93 % auf ein Minimum von ca. 1 $\mu\text{mol/L}$ bzw. 3 $\mu\text{mol/L}$ erniedrigt werden. Eine Einwaage von 23 g/L Socal[®] U3 reduzierte die Ausgangskonzentration an SRP um 98 % auf 0.6 $\mu\text{mol/L}$. Eine mindestens 80 %ige Phosphatelimination wurde durch Zusatz von mehr als 0.5 g/L Socal[®] U3 und mehr als 11.5 g/L Rohrbach-Kalzit sowie Socal[®] U1-R erzielt.

Mit zunehmender Kalzitmenge nahmen auch die **Ca-Konzentrationen** sowie die **Gesamtalkalinität** in allen Ansätzen ab (Abb. 3.4.1b, c). Bei der Zugabe von Socal[®] U1-R sank die Ca-Konzentration von 2.2 mmol/L auf 1.5 mmol/L. Die Applikation von Socal[®] U3 und Rohrbach-Kalzit führte zu einer Abnahme der gelösten Ca-Konzentration von 1.9 mmol/L auf 1.3 mmol/L bzw. von 2.2 mmol/L auf 1.7 mmol/L. Die **Gesamtalkalinität** nahm in den Versuchsansätzen mit Rohrbach-Kalzit von 4.9 meq/L auf 3.6 meq/L und mit Socal[®] U1-R von 4.1 meq/L auf 3.6 meq/L ab (Abb. 3.4.1.c). Dagegen schwankte die Alkalinität in den Ansätzen mit Socal[®] U3 zwischen 3.4 und 4.2 meq/L meq/L.

Wie in Abbildung 3.4.2 A dargestellt, fielen die Isothermen für die einzelnen Kalzite sehr unterschiedlich aus. Während der Verlauf der Isothermenfunktion für **Rohrbach-Kalzit** logarithmisch bis hyperbolisch war (Abb. 3.4.2B), wies die **Isotherme für Socal[®] U1-R** bei niedrigen SRP-Konzentrationen in der Restlösung zwischen 14 - 19 $\mu\text{mol/L}$ einen sigmoiden sowie einen exponentiellen Bereich bei SRP-Gehalten höher als 33 $\mu\text{mol/L}$ im Seewasser auf. Auffallend war der überwiegend sigmoidale Verlauf der Isotherme von **Socal[®] U3**. Vier Bereiche ließen sich ausgehend von niedrigen Phosphatkonzentrationen und Beladungswerten beschreiben. Bis zu SRP-Konzentrationen von ca. 6 $\mu\text{mol/L}$ näherte sich die Beladung von Socal[®] U3 mit SRP zunehmend dem Wert von 0.02 $\mu\text{mol/m}^2$. Bei konstanten SRP-Gehalten stieg die Beladung von 0.02 $\mu\text{mol/m}^2$ auf 0.4 $\mu\text{mol/m}^2$ und nahm mit Abnahme der SRP-Konzentration in der Restlösung auf 0.7 $\mu\text{mol/m}^2$ zu. Mit zunehmendem SRP-Gehalt in der Restlösung glich der Verlauf infolge der steigenden Beladung einer logarithmischen Isotherme.

Die **Beladung** der Kalzite mit SRP nahm mit steigender Kalzitmenge deutlich ab. Eine maximale Beladung von 85 $\mu\text{g/g}$ bzw. 0.6 $\mu\text{mol/m}^2$ wurde unter Einsatz von 2.3 g/L Rohrbach-Kalzit erreicht. Wesentlich höhere Beladungen ergaben sich für Socal[®]. Eine vergleichsweise 1000fach geringere Zugabe von 23 mg/L Socal[®] U3 führte zu einer Maximalbeladung von 5.3 mg/g bzw. 2.4 $\mu\text{mol/m}^2$. Die höchste Beladung von 12.2 mg/g bzw. 20 $\mu\text{mol/m}^2$ wies Socal[®] U1-R bei einer Zugabe von nur 12 mg/L auf.

Kalzitaufspülung

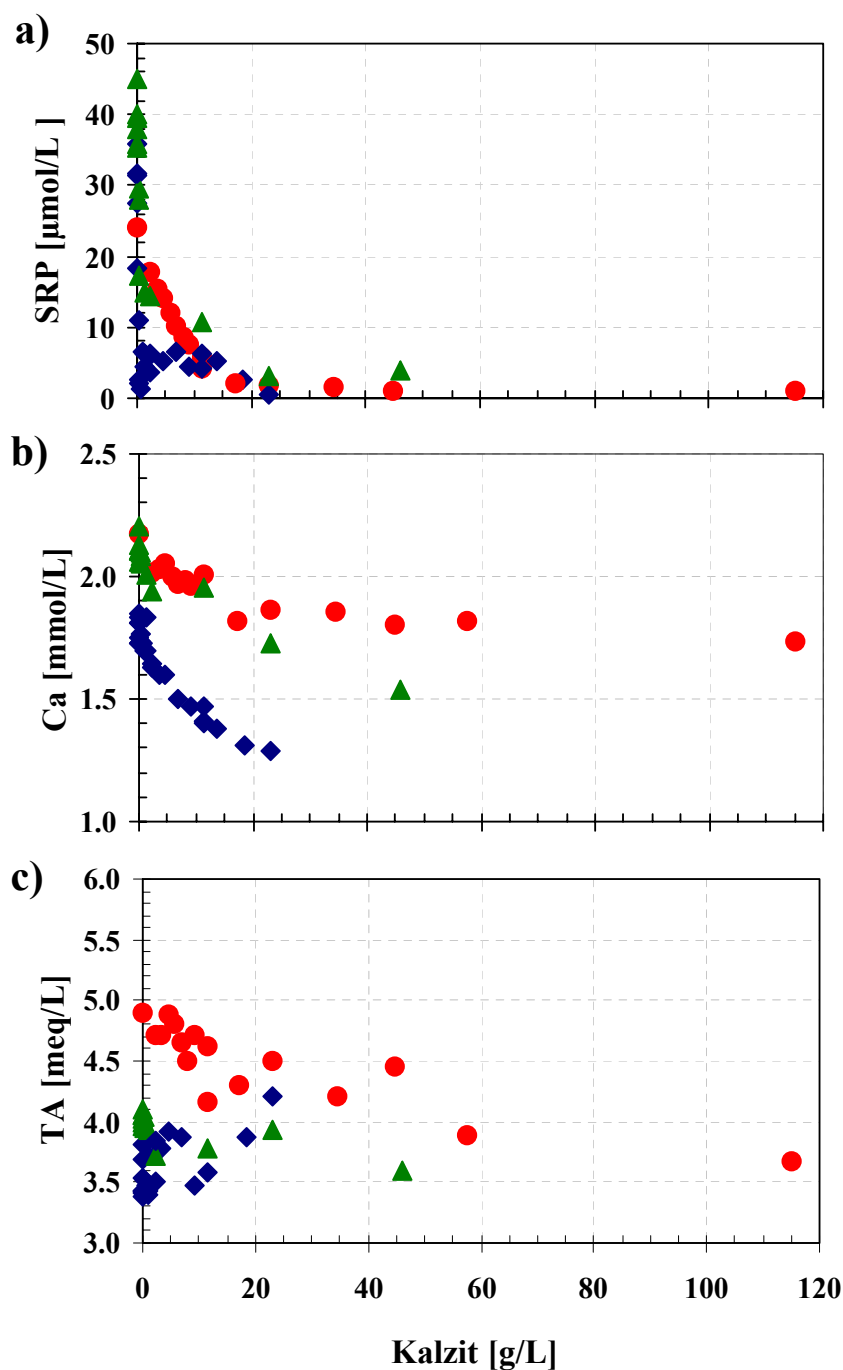


Abb. 3.4.1: SRP- (a), Ca-Konzentration (b) und TA (c) in den Schüttelversuchen in Abhängigkeit der Kalzitmenge (● Rohrbach-Kalzit, ▲ Socal® U1-R, ◆ Socal® U3)

Die von den meisten Autoren für eine rein adsorptive Phosphatbindung an Kalzit angegebene (Grenz-)Beladung von $25 \mu\text{g/g}$ (WANG & TZOU 1995, HINEDI ET AL. 1992, KUO & LOTSE 1972) wird für alle in dieser Arbeit in Schüttelversuchen eingesetzten Kalzite überschritten. Dabei fallen die **Beladungen** von Rohrbach-Kalzit von $\leq 85 \mu\text{g/g}$ noch am ehesten in den für Adsorption relevanten Beladungsbereich. Für die weitaus höheren Beladungen der Socal®-Produkte müßten daher aufgrund der gleichzeitigen Abnahmen von SRP, der gelösten Ca-

Konzentration und der Gesamtalkalinität (Abb. 3.4.1a, b, c) noch weitere Bindungsmechanismen verantwortlich sein. Das Verhältnis von Ca- zu SRP-Abnahme ($\Delta\text{Ca}:\Delta\text{SRP}$) kann zwar einen Hinweis auf gebildete Ca-P-Phasen geben, der Mechanismus der P-Fixierung wird jedoch nicht geklärt (KLEINER 1988), könnte aber durch den Vergleich der Isothermen mit bestehenden Modellen näherungsweise ermittelt werden. Die spezifische Bereiche der Isothermen von Socal[®] U1-R und Socal[®] U3 sind vermutlich für unterschiedliche Fixierungsmechanismen charakteristisch (BERG et al. in prep.).

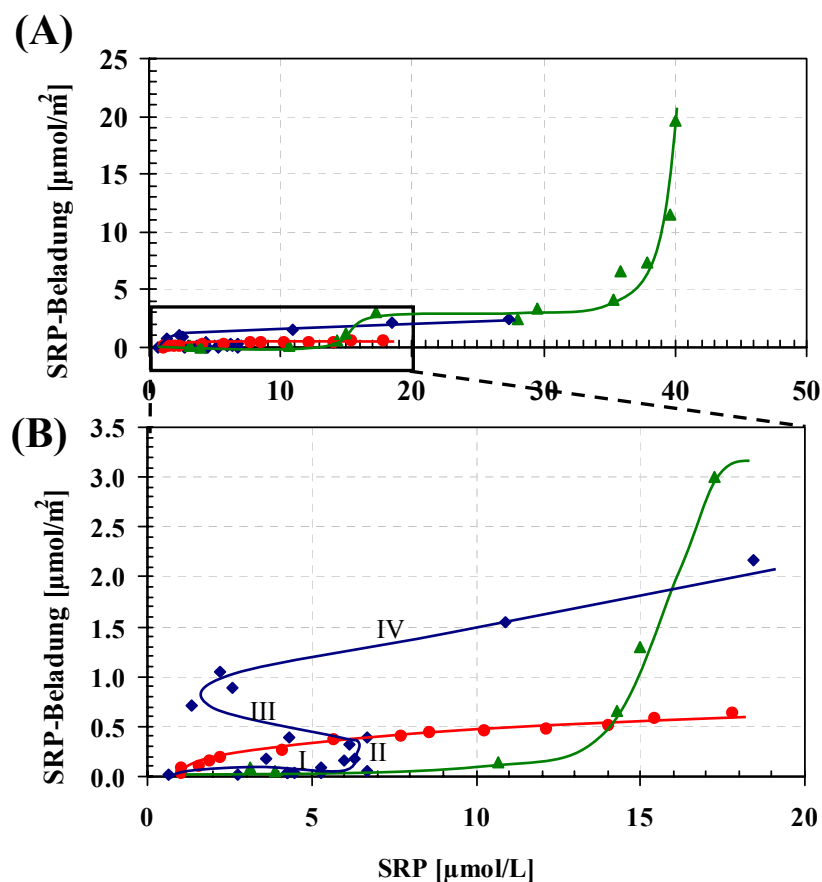


Abb. 3.4.2: SRP-Beladung von Rohrbach-Kalzit (●), Socal[®] U1-R (▲) und Socal[®] U3 (◆) bezogen auf die Kalzitoberfläche nach 24 h Schütteln; (A) Isothermen, (B) Vergrößerter Ausschnitt

Ausgehend von niedrigen SRP-Konzentrationen $< 13 \mu\text{mol/L}$ überwiegen unter Einsatz von **Socal[®] U1-R** vermutlich adsorptive Prozesse (Abb. 3.4.3a). Das $\Delta\text{Ca}:\Delta\text{SRP}$ -Verhältnis von 4.2 deutet im sigmoiden Abschnitt der Isotherme zwischen $13 - 19 \mu\text{mol/L}$ SRP auf die Bildung einer des von DITTRICH ET AL. (2000), STAUDINGER (1990) und AVNIMELECH (1983, 1980) beschriebenen $\text{Ca}_3(\text{HCO}_3)_3\text{PO}_3$ -Oberflächenkomplexes ähnlichen Verbindung hin. Einen Hinweis auf eine erfolgte Oberflächenpräzipitation in Form einer solid solution (STUMM & MORGAN 1996) in diesem Bereich geben das Oberflächenkomplex- und Oberflächen-

Kalzitaufspülung

präzipitationsmodell von LÜTZENKIRCHEN & BEHRA (1996) und FARLEY ET AL. (1985). Nach dem Zustand einer Sättigungbeladung erfolgte bei höheren SRP-Gehalten von mehr als 33 $\mu\text{mol/L}$ ein weiterer Mechanismus, der mit einer deutlichen Beladungszunahme verbunden war. Zum einen könnte eine Transformation in eine kinetisch bevorzugte Phase erfolgt sein, zum anderen die Präzipitation oder Kopräzipitation einer neuen metastabilen Phase auf der vorhandenen Ca-Phosphat-Oberfläche, die die SRP-Konzentration in Lösung nahezu konstant hielt (BERG et al. in prep.). Nach PLANT & HOUSE (2000) hemmen SRP-Konzentrationen $> 20 \mu\text{mol/L}$ das Kalzitwachstum und begünstigen die Bildung einer Ca-P-Phase, während Gehalte $< 20 \mu\text{mol}$ die P-Kopräzipitation mit Kalzit fördern.

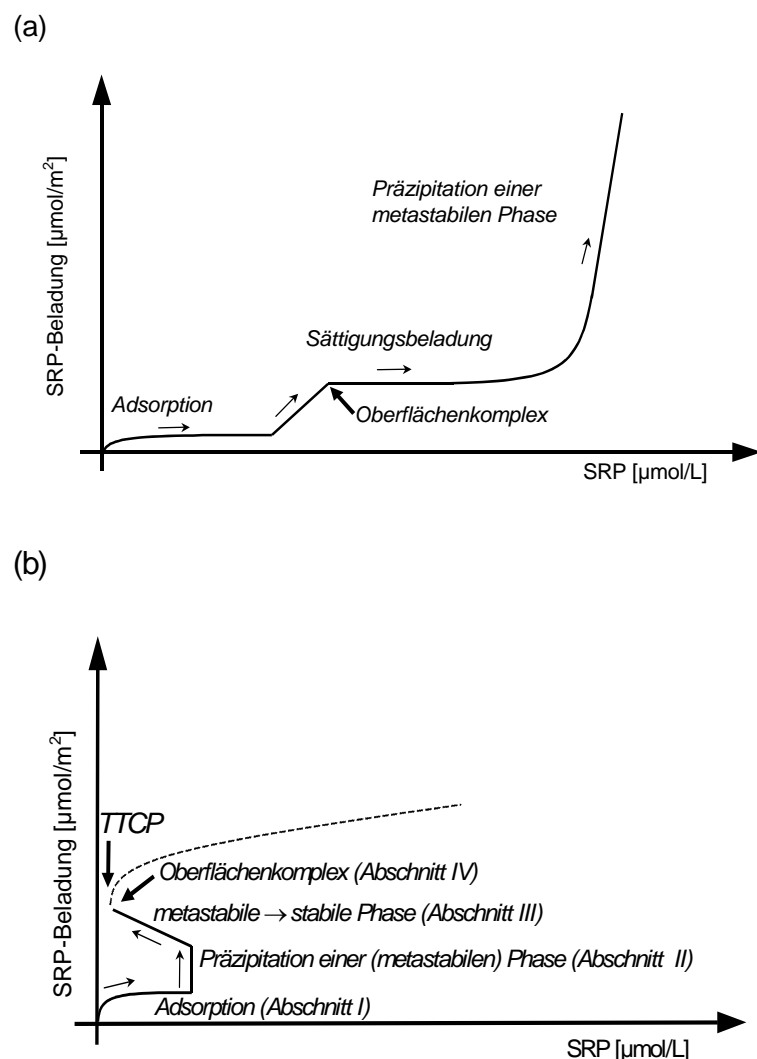


Abb. 3.4.3: Schematische Darstellung der (a) Socal[®] U1-R-Isotherme und der (b) Socal[®] U3-Isotherme zur Interpretation unterschiedlicher Phosphatbindungsmechanismen (TTCP = Tetrakalziumphosphat)

Auf der Basis des Oberflächenpräzipitationsmodells nach FARLEY ET AL. (1985), das sowohl Sorptions- als auch Präzipitationsprozesse erfaßt, läßt sich die auch berechnete sigmoidale Isotherme für **Socal[®] U3** in mehrere Bereiche (I - IV) unterschiedlicher Mechanismen der Phosphatfixierung abgrenzen (Abb. 3.4.3b). Adsorptive Prozesse überwogen bei niedrigen SRP-Konzentrationen von kleiner 6 µmol/L (I). Nach Erreichen einer Sättigungsbeladung hielt die SRP-Fixierung die SRP-Konzentration durch die Oberflächenpräzipitation einer metastabilen Ca-Phosphat-Phase auf der **Socal[®]**-Oberfläche nahezu konstant, während die Beladung bis auf Werte zunahm (II). Begünstigt durch die metastabile Vorläuferphase erfolgten Transformationsreaktionen (III) zu einer kinetisch bevorzugten, thermodynamisch stabileren Ca-Phosphat-Phase auf der Oberfläche der metastabilen Phase oder durch deren Auflösung (STUMM & MORGAN 1996). Die stabile Ca-Phosphat-Phase steht infolge einer gegenüber der weniger stabilen Verbindung geringeren Löslichkeit mit geringeren SRP-Konzentrationen im Gleichgewicht; im Fall von **Socal[®] U3** mit 13 µmol/L SRP. Die $\Delta\text{Ca}:\Delta\text{SRP}$ -Verhältnisse um 2 - 3 lassen zum einen unter den gegebenen Versuchsbedingungen in diesem Konzentrationsbereich auf die Bildung eines $\text{Ca}_3(\text{HCO}_3)_3\text{PO}_4$ -Oberflächenkomplexes schließen ($\Delta\text{Ca}:\Delta\text{SRP} \sim 3$), zum anderen auf die Bildung von TTCP ($\Delta\text{Ca}:\Delta\text{SRP} \sim 2$) (BERG 2001, BERG et al. in prep.). Da die Isotherme in einen logarithmischen Verlauf übergeht, scheint ein weiterer kinetisch bevorzugter Prozeß bei höheren SRP-Konzentrationen stattzufinden (IV).

Sigmoidale Isothermen mit Bereichen der Adsorption von Phosphat sowie der Präzipitation verschiedener Ca-Phosphat-Phasen wurden bereits von FREEMAN & ROWELL (1981) beschrieben. In Kinetikversuchen konnte z.B. von SPOSITO (1998) und GRIFFIN & JURINAK (1973) gezeigt werden, daß die zu einem bestimmten Zeitpunkt ermittelte SRP-Konzentration nur einen scheinbaren Gleichgewichtszustand widerspiegelt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Kristallkeimbildungsrate von Ca-Phosphat-Phasen auf Kalzitoberflächen, der ein rasches Wachstum von Ca-Phosphaten folgt, wobei der Übergang zwischen Sorption und Oberflächenpräzipitation bzw. die Transformation verschiedener Ca-Phosphat-Phasen bei geringen Phosphatkonzentrationen langsamer abläuft (FREEMAN & ROWELL 1981, GRIFFIN & JURINAK 1973). Die von zahlreichen Autoren favorisierte Reaktionszeit von 24 h (HOUSE & DENISON 2000, GEFFROY 1999, RÖNICKE ET AL. 1995, LEBRON & SUAREZ 1996) ermöglichte auch in dieser Studie einen Vergleich verschiedener Kalzite unter sehr ähnlichen Versuchsbedingungen und lieferte reproduzierbare Ergebnisse. Sie reichte jedoch möglicherweise nicht zur Einstellung stabiler Gleichgewichte nach Präzipitationsprozessen aus. Wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Isothermen haben die Versuchsbedingungen wie z.B. die Ausgangskonzentration an Phosphat und das Verhältnis zwischen eingesetzter Feststoffkonzentration und Lösungsvolumen.

Die Interaktionsmechanismen von Phosphat und Kalzit werden im aquatischen System überwiegend von der Kinetik gesteuert (VALSAMI-JONES & VAN DER HOUWEN 2001). Dies

Kalzitauflösung

wurde vor allem an den drei unterschiedlichen, reproduzierbaren Beladungen von Socal[®] U3 bei gleicher Phosphatkonzentration der Restlösung der Schüttelversuche deutlich. Die spontane Erhöhung des pH-Werts sowie der TA-Gehalte und der Ca-Konzentration beim Einbringen der Socal[®] U3-Barriere in kalzitübersättigtes Seewasser der Freisetzungsversuche im Labor gab einen weiteren Hinweis darauf, daß die Löslichkeit des extrem feinkörnigen Kalzits wesentlich höher sein muß im Vergleich zu natürlichen Kalziten und diese kleinen Kalzitkristalle < 1 µm (STUMM & MORGAN 1996) bestrebt sind, nach Auflösung zu größeren Kalziten zu rekristallisieren (STEEFEL & VAN CAPPELLEN 1990). Dabei könnte Phosphat kopräzipitiert werden. Zusätzlich kann bei genügend hohen Phosphatkonzentrationen eine Übersättigung der Lösung an Ca-Phosphat-Phasen resultieren, wobei nach der Ostwaldschen Stufenregel kinetisch bedingt zunächst die thermodynamisch instabilsten Phasen präzipitieren (STUMM & MORGAN 1996) und langsam in stabilere Mineralphasen umkristallisieren (STEEFEL & VAN CAPPELLEN 1990).

Diese Diskussion zeigt jedoch, daß einige Kalzite aufgrund ihrer geringen Korngröße und ihrer Oberflächeneigenschaften offensichtlich in der Lage sind, in Wechselwirkung mit dem aquatischen Milieu Ca-Phosphat-Komplexe oder -Phasen zu bilden. Diese material- und milieuhängigen Interaktionsmechanismen sollten im Gegensatz zu einer reversiblen Phosphatadsorption an Kalzitoberflächen zu einer nachhaltigeren Phosphatimmobilisierung führen.

3.5 Bewertung der Kalzitapplikation

Zusammenfassend haben die Gelände- und Laboruntersuchungen am Fallbeispiel Eppelsee bei Kirchentellinsfurt gezeigt, daß Kalzit prinzipiell zur Phosphatfixierung geeignet ist, wobei es in Abhängigkeit der Oberflächen- und Korngröße sowie der Oberflächenbeschaffenheit bei Kurzzeitversuchen zumindest deutliche Unterschiede in der Effizienz gibt. Diese Eigenschaften spielen insbesondere bei kalzitübersättigtem Wasser eine große Rolle, da sich bei Kalzituntersättigung theoretisch alle Kalzite lösen und Ca-P-Phasen präzipitieren können, in denen P längerfristig immobilisiert ist. Im Sättigungsgleichgewicht dominieren theoretisch Adsorptions- und damit gleichzeitig auch Desorptionsprozesse.

Abgeleitet aus den vorgestellten Ergebnissen des BW-PLUS-Projekts N 98006 (STÜBEN et al. 2000) kann eine Kalzitapplikation **in eutrophierten Seen** grundsätzlich nur dann erfolgreich sein, wenn das **Sediment auch die hauptsächliche Phosphatquelle** darstellt. Ferner dürfen **keine Einträge aus dem Einzugsgebiet**, wie z.B. belastete Zuläufe, benachbarte nährstoffreichere Fließgewässer, fließgewässerbeeinflusstes Grundwasser oder landwirtschaftliche Wässer hinzukommen (Abb. 3.5.1). Bislang konnten nur dann nachhaltige Erfolge erzielt werden, wenn restaurative Maßnahmen im Gewässer mit einer Sanierung gekoppelt waren (MATHES &

KORCZYNSKI 2000). Eine externe Reduzierung der Phosphateinträge zieht häufig zunächst eine verstärkte interne Freisetzung von Phosphat aus dem Sediment nach sich (MARSDEN 1989). Nach MARSDEN (1989) konnte jedoch eine ~ 70 %ige Reduzierung der externen Einträge zu einer Verbesserung der Trophie in flachen Seen beitragen. In niederländischen und dänischen Seen dauerte es jedoch auch nach erfolgreicher Minimierung der externen Phosphateinträge 4 - 16 Jahre, bis sichtbare Erfolge hinsichtlich der Gewässerqualität zu verzeichnen waren (zusammengefaßt in KLEEBERG & KOZERSKI 1997). Begleitende oder nachgeschaltete Restaurierungsmaßnahmen zur internen Lastsenkung könnten, zu einem optimalen Zeitpunkt durchgeführt, den Prozeß der Gleichgewichtseinstellung auf einen neuen Stationärzustand beschleunigen (HUPFER & ZIPPEL 1998).

Im Vorfeld einer Restaurierungsmaßnahme sollte daher der Anteil des mobilisierbaren P-Gehalts im Sediment ermittelt werden (HUPFER 1995). P-Freisetzungsversuche im Labor und möglichst unter natürlichen Bedingungen, z.B. mit Hilfe von *in situ* exponierten Inkubationskammern, eignen sich gut zur Ermittlung der tatsächlich zu erwartenden P-Freisetzung (P-Fluß aus dem Sediment), wobei die saisonal unterschiedlichen Redox- und Sauerstoffverhältnisse mit einzubeziehen sind. Zusätzlich hilft die Ermittlung der P-Nettosedimentation, die Phosphatbilanz differenziert aufzustellen und die internen den externen Einträgen – sofern bekannt – gegenüberzustellen.

Der langfristige **Restaurierungserfolg** hängt im wesentlichen von den **seespezifischen Gegebenheiten** wie Bioturbation, Hydrodynamik, dem Hydrochemismus (Kalzitsättigung Redoxmilieu, saisonal - und tiefenabhängige Sauerstoffsättigung, pH-Wert), der Morphometrie und dem Zeitpunkt der Applikation ab. Je nach seespezifischen Gegebenheiten kann das Verfahren durch die Variation der **seeunspezifischen Faktoren** wie die Eigenschaften des Kalzits – d.h. die Korngröße und Oberflächeneigenschaften – und der Aufbau der Barriere selbst für den jeweiligen See optimiert werden: Die **Morphometrie**, nach LAWA (1998) durch einen Tiefengradienten F ausgedrückt, d.h. das Verhältnis der Seetiefe zur effektiven Länge und Breite des Sees bzw. von maximaler Seetiefe zur Epilimniontiefe gibt einen ersten Anhaltspunkt darüber, ob der See im Sommer stabil geschichtet ist ($F > 1.5$). Eine flache Seemorphometrie begünstigt eine häufigere Zirkulation und Sauerstoffversorgung der Sedimentoberfläche und damit auch die Besiedlung des Sediments. Die **Bioturbation** wird jedoch zur Destabilisierung der Barriere führen. Der Einfluß könnte z.B. durch eine **mächtigeren Barriere** bzw. eine mechanisch stabilere Sand-Kalzit-Barriere kompensiert werden. Nach unseren bisherigen Erkenntnissen reicht eine Kalzitbarriere von 2.5 cm Mächtigkeit bei Auftreten von **Bioturbation** keinesfalls aus, um nachhaltig effizient zu sein hinsichtlich der Reduzierung der Phosphatfreisetzung aus dem Sediment. Mächtigere Barrieren könnten prinzipiell den Auswirkungen des Makrozoobenthos auf eine Sedimentabdeckung entgegensteuern. Nach BOUDREAU (2000, 1998, 1994) reichen Grabgänge infolge der Limitierung durch die mit der

Kalzitaufspülung

Tiefe zunehmende Sedimentstabilität und damit des zunehmenden Energieaufwandes für tiefere Grabungen bis in ca. $9.8 \text{ cm} \pm 4.5 \text{ cm}$ Sedimenttiefe. MATISOFF ET AL. (1985) gehen bei Chironomidenlarven von einer Beeinflussung bis in über 20 cm Sedimenttiefe aus. Tubificiden erreichen eine Grabungstiefe von durchschnittlich 10 cm. Diese Tiefenspanne wurde bei der Aufbringung von Sandbarrieren in einem kontaminierten Hafenbecken für die Bioturbation einkalkuliert, so daß Mindestmächtigkeiten von 0.5 m veranschlagt wurden (ZEMAN 1994). Dazu sind zusätzlich zu unseren Untersuchungen noch weitere Versuche zu möglichen Auswirkungen auf das Makrozoobenthos und Überlegungen zur technischen Einbringung mehrschichtiger Barrieren notwendig. Mächtige Kalzitschichten sind zum einen mit hohen Kosten verbunden, zum anderen könnte der enorme Auflagedruck zu einer Konsolidierung bislang unbekanntem Ausmaßes und zu einem verstärkten Auspressen von nährstoffreichem Porenwasser führen (AZCUE et al. 1998b, HUPFER & ZIPPEL 1998, ZEMAN 1994). Eine rasche Sedimentakkumulation reduziert zunächst den Einfluß der Bioturbation, da die Nährstoffe im Bereich der Grabungstiefe der Organismen abgedeckt werden (HENDERSON-SELLERS & MARKLAND 1987). Ausreichende Sauerstoffverhältnisse begünstigen jedoch eine rasche Wiederbesiedlung des Sediments (STÖSSEL 1992).

Bei mittleren Seetiefen $< 5 \text{ m}$ besteht zusätzlich die Gefahr der **Resuspension durch windinduzierte Turbulenzen** (KLEEGERG & DUDEL 1997). Diesem Einfluß könnte man aber ebenfalls durch die Einbettung des Kalzits in ein **mechanisch stabileres Material, wie z.B. Quarzsand** (DONNERT et al. 2000a, b, ZEMAN 1994) begegnen. Auch hierbei ist die Interaktion von Makrozoobenthos und Barrierematerial bislang nicht bekannt. Im allgemeinen tritt Resuspension von Sedimenten im Frühjahr in erster Linie infolge der Zirkulation des Wasserkörpers auf (HAWLEY & LEE 1999, WEYHENMEYER et al. 1997). Diese ist besonders bei flachen Seen ausgeprägt, die mit der Längsachse in der Hauptwindrichtung exponiert sind (LFU 2000). Während der Stagnationsphase können nur interne Seiches (WEYHENMEYER 1998, 1996) tiefere Wasserschichten beeinflussen und Sediment resuspendieren. Sie sind jedoch in kleinen und relativ flachen Seen infolge einer geringeren Windwirklänge und demzufolge geringer Wellenhöhen und Wellenlängen weniger von Bedeutung (GOLDMAN & HORNE 1983).

Als geeigneter **Zeitpunkt** zur Durchführung einer Kalzitaufspülung wäre z.B. **im Frühjahr vor der Phytoplanktonentwicklung** zu empfehlen. Bei der Anwendung eines sehr feinkörnigen Kalzits könnte dieser aufgrund der Zirkulation des Wasserkörpers relativ lange in der Wassersäule verweilen, mit dem gelösten P interagieren und somit die Nährstoffgrundlage für die Phytoplanktonentwicklung verringern. Außerdem hemmt die erhöhte Trübung infolge der Lichtlimitierung zusätzlich die Primärproduktion (s.u.). Zusätzlich kann die nach der Sedimentation entstandene Barriere die sommerliche P-Freisetzung aus dem anoxischen Sediment verhindern.

Eine Kalzitaufspülung **während der maximal entwickelten Frühjahrsalgenblüte** könnte das quantitativ als Phytoplankton vorliegende Phosphat aus der Wassersäule eliminieren und dadurch die Nährstoffgrundlage für eine sommerliche Algenentwicklung entzogen werden. Ein geeigneter Kalzit würde dann eine Kopräzipitation von Kalzit und Phosphat im Tiefenwasser unterstützen, da der pH-Wert noch nicht durch intensive mikrobielle Degradation abgesunken ist.

Gegen Ende der Sommerstagnation befindet sich zum einen im Tiefenwasser ein Maximum an gelöstem Phosphat, zum anderen in der Wassersäule verhältnismäßig viel Phytoplankton. Ein zu diesem Zeitpunkt in ausreichenden Mengen applizierter und von den Eigenschaften zur Phosphatfixierung optimaler Kalzit könnte auf diese Weise bei vorausgegangener Reduzierung der externen Einträge unter Gewährleistung einer stabilen Barriere erheblich zur Eutrophierungsminderung des Eppelsees beitragen. Beachtet werden sollte, daß die Degradation organischer Substanz im Bereich der Sediment-Wasser-Grenze im Sommer zu einer pH-Abnahme führt, die zunächst mit Kalzitlösungsprozessen infolge einer Kalzituntersättigung verbunden ist. Eine direkte Präzipitation von Ca-Phosphat-Phasen erscheint jedoch je nach Reaktivität des Kalzits möglich.

Grundlegende Voraussetzungen für die Effizienz des Verfahrens unter der Zielsetzung einer möglichst nachhaltigen einmaligen CaCO_3 -Applikation sind zunächst, ein von der **Qualität** und den **Eigenschaften** geeignetes **kalzitisches Barrierematerial** zu verwenden, das Phosphat auch bei wechselnden Redox- und pH-Bedingungen im Tiefenwasser langfristig immobilisiert. Es sollte zudem möglichst kostengünstig und in ausreichenden Mengen vorhanden sein. Eine optimale und nachhaltige Phosphatfixierung müßten Kalzite geringer Korngröße, mit einer großen, möglichst rauhen Oberfläche leisten.

Die Vorteile von **Rohrbach-Kalzit** sind einerseits die relativ geringen Kosten, andererseits die für die Phosphatfixierung günstige Oberflächenrauigkeit. Das Material scheint den Hydrochemismus wenig zu beeinflussen und zeigte mit Ausnahme von adulten Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) keine negativen Auswirkungen auf die Gewässerbiozönose (STÜBEN et al. 2000, MARKERT 2000). Dieser Effekt ist jedoch mechanisch und nicht materialspezifisch bedingt. Zusätzlich ist Rohrbach-Kalzit gegenüber hydrodynamischer Beanspruchung vergleichsweise stabil. Von Nachteil ist der vermutlich überwiegend adsorptive, d.h. reversible Fixierungsprozeß (MURPHY & PREPAS 1990, GIANNIMARAS & KOUTSOUKOS 1987, FREEMAN & ROWELL 1981) von Phosphat an Rohrbach-Kalzit. Die Oberfläche könnte eventuell durch einen weiteren Aufmahlungsschritt wesentlich vergrößert und damit optimiert werden, was jedoch mit weiteren Kosten verbunden ist.

Socal[®] U3 ist im Gegensatz zu Rohrbach-Kalzit relativ teuer, erwies sich aber in Laborversuchen in allen Sättigungsbereichen des Wassers an Kalzit infolge der großen spezifischen Oberfläche und geringen Korngröße als sehr effizient hinsichtlich der Phosphatfixierung. Socal[®] U3 löst sich vermutlich in an Kalzit untersättigtem und

Kalzitaufspülung

kalzitübersättigtem Wasser und könnte eine Präzipitation von Ca-Phosphat-Phasen nach sich ziehen, so daß langfristig eine Transformation in eine stabile Apatitphase möglich. Ein Nachteil von Socal[®] U3 ist die eher noch stärkere Anfälligkeit gegenüber Resuspensionsprozessen als von Socal[®] U1-R (s.u.). Die Aufbringung mechanisch stabilerer dreilagiger Barrieren bereitete bislang technische Schwierigkeiten. Das Einbringen von Quarzsand führte im Laborversuch zur Resuspension sowohl von weichem Oberflächensediment als auch von Socal[®] U3 (REINHARDT 2001). Die lange Aufenthaltszeit in der Wassersäule ist natürlich hinsichtlich der Phosphatfixierung günstig: Die längerfristige Aufrechterhaltung einer leichten Übersättigung an Kalziten großer reaktiver Oberfläche und eventuell auch an Ca-Phosphat-Phasen läßt einen positiven Effekt hinsichtlich der Phosphatelimination erwarten, der vergleichbar wäre mit einer für mesotrophe Seen üblichen länger anhaltenden Phase der autochthonen Kalzitpräzipitation (KOSCHEL et al. 1983). Bei geringer Kalzitübersättigung fördert ein langsames Kristallwachstum die Bildung großer Kalzite, die weniger der Lösung unterliegen (RAMISCH et al. 1999) und mehr Phosphat fixieren können. Die lange Aufenthaltszeit der Kalzitpartikel ist zusätzlich mit einer länger anhaltenden Trübung der Wassersäule verbunden. Diese könnte zusätzlich zu einer Abnahme der Primärproduktion infolge der Lichtlimitierung führen (KOSCHEL et al. 1987, 1983).

Socal[®] U1-R ist mit 1/3 der Oberflächengröße von Socal[®] U3 wesentlich kostengünstiger, scheint jedoch nur in geringen Mengen bei hohen Phosphatkonzentrationen effizienter als Socal[®] U3 hinsichtlich der Phosphatfixierung zu sein. Auch bei hohen Zugaben konnte keine niedrigere Phosphatkonzentration als 3 - 4 µmol/L erzielt werden. Da die Kristalle ebenfalls kleiner sind als authigene Kalzite, erscheint eine Umkristallisation zu größeren Kalziten und eine Phosphatkopräzipitation auch in kalzitübersättigtem Milieu wahrscheinlich. Im Vergleich zu Socal[®] U3 sind jedoch bei ähnlicher Beladung die Restkonzentrationen an SRP in Lösung teilweise wesentlich höher. Die mechanische Stabilität gegenüber hydrodynamischen Prozessen war im Vergleich zu Rohrbach-Kalzit wesentlich geringer, so daß auch hier eine Stabilisierung der Barriere notwendig wäre.

Insgesamt ist im Falle einer epilimnischen Applikation der untersuchten Kalzite in kalzitübersättigtem Wasser nicht von einer wesentlichen Eliminierung gelösten Phosphats aus der Wassersäule auszugehen, da die SRP-Konzentrationen von ca. 1.5 µmol/L im Eppelsee z.B. in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die in Schüttelversuchen ermittelte minimale Gleichgewichtskonzentration für Socal[®] U3, Socal[®] U1-R und Rohrbach-Kalzit. Die hohen Zugabemengen an Kalzit in den Schüttelversuchen überstiegen die Konzentration authigener Kalzite in Hartwasserseen bei weitem und waren bezüglich der Phosphatelimination weniger effizient als eine biogene Kalzitpräzipitation. Eine Aggregation der Kalzite mit partikulären Phosphatphasen könnte jedoch deutlich eutrophierungsmindernd wirken (KOSCHEL et al. 1987). Trotz der positiveren Effekte natürlicher Selbstreinigungsmechanismen reichen diese ab einem gewissen Trophiegrad scheinbar nicht mehr für eine signifikante Erniedrigung der

Phosphatkonzentration aus und machen zusätzliche Maßnahmen zur Verringerung der Phosphat-einträge notwendig. Die Effizienz von Kalzit, Phosphat zu fixieren, sollte sich als Barriere im Tiefenwasser bemerkbar machen, da im Porenwasser eutropher Seen wesentlich höhere SRP-Konzentrationen vorliegen als in der Wassersäule.

Die große Anzahl seespezifischer Einflußfaktoren auf den Erfolg oder Mißerfolg einer Kalzitaufspülung macht deutlich, daß eine Optimierung des Verfahrens unter Berücksichtigung aller Parameter relativ komplex ist. Aufgrund der individuellen Eigenschaften eines jeden Sees als jeweils einzigartiges Ökosystem bedarf eine potentielle Anwendung der Kalzitapplikation als Restaurierungsmaßnahme im Vorfeld eingehender, über einen längeren Zeitraum durchgeführter umfassender Untersuchungen. Im Falle einer vor allem durch die interne Phosphatfreisetzung aus Sedimenten gesteuerten Eutrophierung sollte das Verfahren hauptsächlich für stabil geschichtete Seen geeignet sein, deren Stagnationsphase so ausgedehnt ist, daß die Sauerstoffverhältnisse für den Entwicklungszyklus benthischer Insektenlarven und das Überleben der Tubificiden nicht mehr ausreichen. Eine kleinere Seeoberfläche bietet gegenüber Windeinflüssen weniger Angriffsfläche, so daß nur sehr hohe Windgeschwindigkeiten eine Wellentiefenwirkung auslösen können, die mit Resuspension des Oberflächensediments verbunden sein kann. Eine Waldvegetation am See begünstigt eine Reduzierung der Windgeschwindigkeiten. Wälder besitzen zusätzlich eine Art Filterwirkung für Nährstoffe, so daß die externen Einträge gelöster Nährstoffe natürlicherweise geringer ausfallen (HOEHN 1994). Andererseits ist jedoch gleichzeitig mit einem höheren Nährstoffinput durch Fallaubeintrag zu rechnen (LFU 1996).

In kalzitübersättigten Standgewässern sind die Qualität und die Eigenschaften des zu applizierenden Kalzits hinsichtlich einer irreversiblen Phosphatfixierung maßgeblich entscheidend. Aus Kosten-Nutzen-Aspekten muß sicherlich ein Kompromiß in der Optimierung der Barriere bezüglich der jeweiligen seespezifischen Gegebenheiten eingegangen werden.

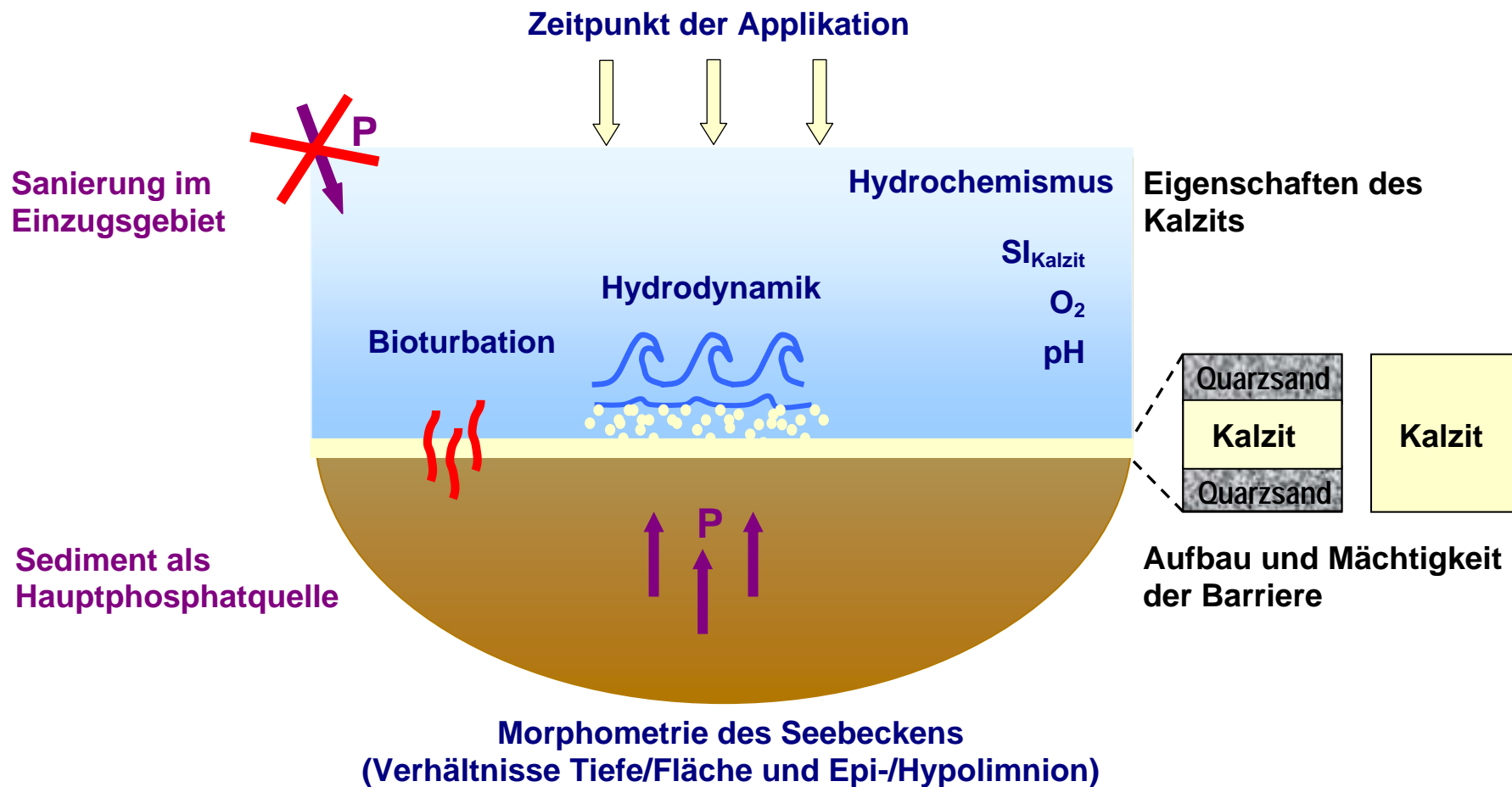
Neueste Versuche im ITC-WGT des Forschungszentrums Karlsruhe deuten jedoch an, daß mit fortschreitender Zeit oder einer vorherigen P-Beladung viele technische Kalzite effizient Phosphat immobilisiert. Die Bildung eines Ca-P-Coatings um Kalzit scheint dabei die weitere P-Fixierung zu begünstigen. Für gesicherte Aussagen sind noch weitere Langzeitstudien erforderlich. Bestätigen sich die ersten Vermutungen, könnte man die Kosten des Verfahrens erheblich senken. Andererseits wäre eine Beladung von Kalzit vor einem Einsatz als zusätzlicher Behandlungsschritt erforderlich.

Bewertung der Kalzitapplikation

Voraussetzungen für die Applikation

Seespezifische Parameter

Seeunspezifische Parameter



3.6 Wichtige Bewertungskriterien für eine erfolgreiche Anwendung der Kalzitapplikation und erforderliche Mindestuntersuchungen im Überblick

Im folgenden soll eine tabellarische Übersicht über die im BW-PLUS-Projekt N 98006 herauskristallisierten und diesem Projekt erarbeiteten Kriterien erfolgen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Erfolgsgarantie hat. Dazu sollte unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.5 diskutierten Einflußgrößen auf den Restaurierungserfolg einer Kalzitaufspülung zunächst noch ein Ganzsee-Experiment durchgeführt werden, um die Bewertungskriterien zu evaluieren.

Kalzitaufspülung

Tab. 3.6.1: Im Vorfeld einer Kalzitapplikation aufgrund der seespezifischen Gegebenheiten zu berücksichtigende Kriterien

Kriterium / seespezifische Parameter	Mindestuntersuchung	Referenzen	Bewertung / Anpassung seespezifischer Parameter
Trophiegrad Istzustand	Frühjahr (1 x), Sommer (3 x): P, Chl a, Sichttiefe, (Vergleich mit Referenzzustand)	LAWA (in prep.), LAWA (1998), MATHES & KORCZYNSKI (2000)	Ist oligo-/mesotropher Zustand erreichbar?
Einzugsgebiet	Nutzung (Landwirtschaft, Industrie), Kläranlagenablauf, Zuflüsse, benachbartes Fließgewässer und/oder fließgewässer-beeinflußtes Grundwasser (Baggersee!)	MATHES & KORCZYNSKI (2000)	Wenn externe P-Einträge erheblich, ist Kalzitaufspülung nicht zu empfehlen
Sanierungsmaßnahmen	Recherche, Erfolge, Auswirkungen	MATHES & KORCZYNSKI (2000)	Voraussetzung vor einer Restaurierung
Territoriale Bedeutung	Nutzung (Badensee, Fischerei,...)	MATHES & KORCZYNSKI (2000)	Wenn unbedeutend, dann nur Restaurierung wegen WRRL (ABL. 2000)
Sediment als Haupt-P-Quelle	P-Freisetzung (Labor), <i>in situ</i> -Flußmessung (Inkubationskammer: Bruttofreisetzung), diffusiver Fluß über Porenwassertiefenprofile (keine Bioturbation im Sediment!) unter Berücksichtigung der Saisonalität (Abschnitt 3.3.2); P-Akkumulationsraten im Sediment (Nettosedimentation); Tiefere Seen: Sedimentfallen (Bruttosedimentation); Mobilisierbarer Anteil an P im Sediment	GLUD et al. (1995), SINKE (1992) BERNER (1980) HUPFER & ZIPPEL (1998) HUPFER (1995)	Wenn interner P-Eintrag aus dem Sediment in die Wassersäule stark dominant, gute Erfolgschancen
Seenmorphometrie	Länge, Breite, Tiefe, Tiefengradient F, Sauerstofftiefenprofile zur Untersuchung der Zeitdauer der möglichen Stratifizierung	LAWA (1998), MATHES & KORCZYNSKI (2000) -	Wenn Stratifizierung: gute Erfolgschancen (je nach Dauer)
Bioturbation	Sedimentprobennahme im Frühjahr, Auszählung	BERG (2001), MARKERT (2000)	Wenn vorhanden, evtl. <i>Erhöhung der Barrieremächtigkeit, Variation des Barrierematerials</i>
Hydrodynamik	Kritische Sohlschubspannung des Barrierematerials, z.B. mit EROMES, Berechnung der kritischen Wellenhöhe und kritischen Windgeschwindigkeit nach CERC (1984), Vergleich mit Windgeschwindigkeiten und Windspitzen vom Wetterdienst, Exposition des Sees (in Windrichtung? Abgeschirmte Lage?) Evtl. Strömungsmessungen am Grund	WITTE & KÜHL (1996), SCHÜNEMANN & KÜHL (1991), TOLHURST et al. (2000) BERG (2001), CERC (1984) z.B. WEYHENMEYER (1998), MALM (1999), HAWLEY & LEE (1999), DOUGLAS & RIPPEY (2000), GLOOR et al. (1995), MEI et al. (1997)	Wenn kritisch, evtl. <i>Erhöhung der Barrieremächtigkeit, Variation des Barrierematerials (Sandwich, Kalzit geschützt)</i>
Hydrochemismus	Vollanalyse, Berechnung des SI_{Kalzit} : saisonale Unterschiede im Bereich der Sediment-Wasser-Kontaktzone zu berücksichtigen	MÜLLER (1996), EBERLE & DONNERT (1991)	Kalzitlösung und evtl. Ca-P-Präzipitat, Kalzitpräzipitation und evtl. P-Kopräzipitation; Bildung der Ca-P-Phasen bei Übersättigung durch Korngrößen < 1 µm begünstigt (STEEFEL & VAN CAPPELLEN (1990), STUMM & MORGAN (1996)
Zeitpunkt	Phytoplankton-Zyklus	BERG (2001), WALPERSDORF (2000)	<i>Korngröße je nach Jahreszeit (Phytoplankton-Elimination oder P-Immobilisierung dominant?)</i>

4 Schlußfolgerungen

- Die Untersuchungen im Rahmen dieses Projekts haben gezeigt, daß Kalzit grundsätzlich zur Phosphatfixierung geeignet ist, wobei es in Abhängigkeit der Oberflächen- und Korngröße sowie der Oberflächenbeschaffenheit zumindest bei Kurzzeitversuchen deutliche Unterschiede in der Effizienz aufgrund unterschiedlicher Fixierungsmechanismen gibt. Diese Materialeigenschaften spielen insbesondere bei kalzitübersättigtem Wasser eine große Rolle.
- Die Effizienz einer Kalzitbarriere kann durch die Erhöhung der Barrieremächtigkeit gesteigert werden
- Eine Zerstörung der Barriere ist mit einem starken Verlust der Barrierefunktion verbunden und kann z. B. erfolgen durch

a) Bioturbationsprozesse:

- Kalzitbarrieren werden in der Anwesenheit von Chironomidenlarven innerhalb weniger Monate vollständig ins Sediment eingemischt. Dabei ist die Vitalität der Larven eher ausschlaggebend als die Larvenanzahl und die Mächtigkeit der Kalzitschicht.
- Die bioturbate Zerstörung der Kalzitschicht führt zu einer P-Freisetzung aus dem Sediment, während intakte Kalzitschichten die P-Retention im Sediment erhöhen.

b) Resuspension / hydrodynamische Prozesse

- In flachen Seen besteht die Gefahr, daß eine Kalzitaufspülung durch windinduzierte Wellen resuspendiert bzw. erodiert werden kann. Mit zunehmender Seetiefe und abnehmenden Windgeschwindigkeiten wird der Einfluß der Wellen auf die Gewässersohle geringer, bis ab einer gewissen Wassertiefe die durch Wind erzeugte Wellenenergie nicht mehr ausreicht, die kritische Schubspannung des Barrierematerials zu überschreiten.
- Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann eine großflächige Anwendung der Kalzitapplikation zur Restaurierung von Baggerseen nur dann zu befürwortet werden, wenn sichergestellt ist, daß der Einfluß benachbarter Fließgewässer und des flußnahen Grundwassers auf die Gewässerqualität des Baggersees vernachlässigbar gegenüber dem internen Phosphateintrag aus dem Sediment ist oder bereits Sanierungsmaßnahmen zur Vermeidung eines externen Phosphateintrags erfolgreich durchgeführt wurden. In diesen Fällen könnte eine Kalzitapplikation unter Berücksichtigung der vorgestellten seespezifischen Parameter und Anpassung der seeunspezifischen Parameter an die jeweiligen seespezifischen Gegebenheiten zur Beschleunigung einer Eutrophierungsminderung beitragen. Zur endgültigen Absicherung der bislang durchgeführten Untersuchung sollte

Kalzitaufspülung

jedoch abschließend auf dieser Bewertungsgrundlage und gründlicher Voruntersuchungen ein Ganzsee-Experiment an einem dafür geeigneten Standgewässer durchgeführt werden.

5 Danksagung

Wir danken Herrn Dr. Riethmüller und Herrn Stille für die Betreuung der EROMES-Messungen bei der GKSS in Geesthacht und Herrn Lanuru für die Unterstützung bei der Datenauswertung und -interpretation.

Dem Deutschen Wetterdienst sei gedankt für die Bereitstellung zahlreicher Daten zu Windgeschwindigkeiten und Windspitzen in den Jahren 1998 bis 2000.

Ganz herzlich danken wir dem Land Baden-Württemberg und dem Programm BW-PLUS für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

6 Literatur

- ABL. (2000): Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Abl. L 327 vom 22.12.2000. Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
- ALLER, R.C., ALLER, J.Y. (1998): The effect of biogenic irrigation intensity and solute exchange on diagenetic reaction rates in marine sediments. *J. Mar. Res.* **56**: 905-936.
- AUMANN, G., C. THIEME (1987): Gefälltes Calciumcarbonat – dargestellt am Beispiel von SOCAL[®]. Sonderdruck **6/87**, TIZ.
- AVNIMELECH, Y. (1980): Calcium-carbonate – phosphate surface complex in calcareous systems. *Nature* **288**: 255-257.
- AVNIMELECH, Y. (1983): Phosphorus and calcium carbonate solubilities in Lake Kinneret. *Limnol. Oceanogr.* **28 (4)**: 640-645.
- AZCUE, J.M., ZEMAN, A.J., MUDROCH, A., ROSA, F., PATTERSON, T. (1998): Assessment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada. *Wat. Sci. Tech.* **37 (6-7)**: 323-329.
- BABIN, J., E.E. PREPAS, T.P. MURPHY, M. SEREDIK, P.J. CURTIS, Y. ZHANG, P.A. CHAMBERS (1994): Impact of lime on sediment phosphorus release in hardwater lakes: the case of hypereutrophic Halfmoon Lake, Alberta. *Lake and Reserv. Manage.* **8 (2)**: 131-142.
- BERG, U. (2001): Die Kalzitapplikation als interne Restaurierungsmaßnahme für eutrophierte Seen – ihre Optimierung und Bewertung. Dissertation an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Karlsruhe.
- BERG, U., REINHARDT, M., EHBRECHT, A., NEUMANN, T., STÜBEN, D., FURRER, R., HOHN, S., DONNERT, D., NÜESCH, R. (in prep.): Phosphorus fixation during sediment capping with calcite – a suitable method to restore eutrophic lakes.

- BERG, U. (1998): Effektivität von Calcitauflagen auf die Nährstoffrücklösung aus Sedimenten eutrophierter Baggerseen. Diplomarbeit am Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe, unveröffentlicht.
- BERNER, R.A. (1980): Early diagenesis. A theoretical approach. Princeton University Press, Princeton, 241 S.
- BOSENIUS, U. (2001): Die Wasserrahmenrichtlinie. *Wasser & Boden* **53** (1): 27-32.
- BOUDREAU, B.P. (2000): The mathematics of early diagenesis: from worms to waves. *Rev. Geophys.* **38** (3): 389-416.
- BOUDREAU, B.P. (1998): Mean mixed depth of sediments. *Limnol. Oceanogr.* **43** (3): 524-526.
- BOUDREAU, B.P. (1994): Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (4): 1243-1249.
- CERC (1984): (COASTAL ENGINEERING RESEARCH CENTER) Shore Protection Manual, Vol. I, U.S. Army Corps of Engineers, Fort Belvoir, VA.
- CLAVERO, V., J.J. IZQUIERDO, J.A. FERNANDEZ, F.X. NIELL (1999): Influence of bacterial density on the exchange of phosphate between sediment and overlying water. *Hydrobiologia*. **392**: 55-63.
- DE KANEL, J., J.W. MORSE (1978): The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**: 1335-1340.
- DIN EN 1189 (1996): Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat. Ersatz für DIN 38405 - D11, Teil 1: Orthophosphat, Teil 4: Gesamtphosphat.
- DIN EN ISO 7980 (2000): Bestimmung von Calcium und Magnesium – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie, Ersatz für DIN 38406-3 (1982).
- DITTRICH, M. (1998): Phosphorelimination in geschichteten Hartwasserseen durch hypolimnisch induzierte Kalzitfällung kombiniert mit Tiefenwasserbelüftung. Dissertation Brandenburgische Technische Universität.
- DITTRICH, M., P. CASPER, R. KOSCHEL (2000): Changes in porewater chemistry of profundal sediments in response to artificial hypolimnetic calcite precipitation. *Archiv für Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **55**: 421-432.
- DITTRICH, M., A. HEISER, R. KOSCHEL (1997a): Induzierte Calcitfällung zur Restaurierung eutropher Seen am Beispiel des Schmalen Luzins (Nord-Ost-Deutschland). *Vom Wasser* **89**: 321-337.
- DITTRICH, M., T. DITTRICH, L. SIEBER, R. KOSCHEL, (1997b): A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Wat. Res.* **31** (2): 237-248.
- DITTRICH, M., A. HEISER, R. KOSCHEL (1995): Kombination von künstlicher Kalzitfällung und Tiefenwasserbelüftung zur Restaurierung eutrophierter Hartwasserseen - Enclosureversuche. - In: JAEGER, D., R. KOSCHEL [Hrsg.]: Verfahren zur Sanierung und Restaurierung stehender Gewässer. *Limnologie aktuell* **8**: 239-253.
- DONNERT, D., T. JAKOB, M. SALECKER (2000a): Einsatz von CaCO₃ als Barriere-Material zur Rückhaltung von Phosphat und Schwermetallen in Sedimenten. *Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Jahrestagung Weimar 29. - 31.05.2000.*

Kalzitaufspülung

- DONNERT, D., T. JAKOB, U. FÖRSTNER, P. JACOBS, R. NIEBNER, A. GAHR, H. PRESTEL, U. STOTTMEISTER, E. WEIßBRODT, G. BATLEY, S. SIMPSON, B. HART, R. BECKETT, M. O'DONOHUE, D. WAITE, N. LAVITT (2000b): The use of active barrier systems (ABS) for sub-aqueous in-situ capping (ISC) of contaminated sediments: an Australia-Germany collaborative research program. Conference on Contaminated Soil, Sept. 18.-20. 2000, Leipzig, **1**: 508-511.
- DOUGLAS, R.W., B. RIPPEY (2000): The random redistribution of sediment by wind in a lake. *Limnol. Oceanogr.* **45** (3): 686-694.
- EBERLE, S.E., D. DONNERT (1991): Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* **24**: 258-268.
- FARLEY, K.J., D.A. DZOMBAK, F.M.M. MOREL (1985): A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **106** (1): 226-242.
- FENCHEL, T. (1984): Suspended marine bacteria as a food source. - In: FASHAM, M.J.R. [ed.]: *Flows of energy and materials in marine ecosystems*, p. 301-305, Plenum.
- FREEMAN, J.S., D.L. ROWELL (1981): The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* **32**: 75-84.
- FURRER, R., S. HOHN, D. DONNERT, M. SALECKER (2001): Einsatz unterschiedlicher Calcite zur Rückhaltung von Phosphat in natürlichen Sedimenten. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft GDCh, Bad Wildungen 2001.
- GEFFROY, C., A. FOISSY, J. PERSELLO, B. CABANE (1999): Surface complexation of calcite by carboxylates in water. *J. Colloid Interface Sci.* **211**: 45-53.
- GIANNIMARAS, E.K., KOUTSOUKOS, P.G. (1987): The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate. *J. Colloid Interface Sci.* **116** (2): 423-430.
- GLOOR, M., A. WÜEST, M. MÜNNICH (1995): Benthic boundary mixing and resuspension induced by internal seiches. *Hydrobiologia* **284**: 59-68.
- GLUD, R.N., GUNDERSEN, J.K., REVSBECH, N.P., JØRGENSEN, B.B., HÜTTEL, M. (1995): Calibration and performance of stirred flux chamber from the benthic lander ELINOR. *Deep-Sea Res.* **42** (6): 1029-1042.
- GOLDMAN, C.R., HORNE, A.J. (1983): *Limnology*. McGraw-Hill Book Company, 464 pp.
- GRANÉLI, W. (1979): The influence of Chironomus plumosus larvae on the exchange of dissolved substances between sediment and water. *Hydrobiologia* **66** (2): 149-159.
- GRIFFIN, R.A., JURINAK, J.J. (1973): The interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**: 847-850.
- HANSEN, K., S. MOURIDSEN, E. KRISTENSEN (1998): The impact of Chironomus plumosus larvae on organic matter decay and nutrient (N, P) exchange in a shallow eutrophic lake sediment following a phytoplankton sedimentation. *Hydrobiologia* **364**: 65-74.
- HAWLEY, N., C.-H. LEE (1999): Sediment resuspension and transport in Lake Michigan during the unstratified period. *Sedimentology* **46**: 791-805.
- HENDERSON-SELLERS, B., H.R. MARKLAND (1987): *Decaying lakes – The origins and control of cultural eutrophication*. J. Wiley & Sons.

- HINEDI, Z.R., S. GOLDBERG, A.C. CHANG, J.P. YESINOWSKI (1992): A ^{31}P and ^1H MAS NMR study of phosphate sorption onto calcium carbonate. *J. Colloid. Interface Sci.* **152** (1): 141-160.
- HOEHN, E. (1994): Limnologische Untersuchungen der Baggerseen Blankenloch, Spöck und Staffort (Gemeinde Stutensee, Baden), unveröffentlichtes Gutachten, Limnologie-Büro Hoehn, Freiburg.
- HOUSE, W.A., F.H. DENISON (2000): Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments. *Wat. Res.* **14** (4): 1187-1200.
- HOUSE, W.A., L. DONALDSON (1986): Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite. *J. Colloid Interface Sci.* **112** (2): 309-324.
- HUPFER, M. (1995): Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. - In: STEINBERG, C., KLAPPER, W. [Hrsg.]: *Handbuch Angewandte Limnologie*. IV-3.2.
- HUPFER, M., B. ZIPPEL (1998): Steuerung der Phosphat-Retention durch seeinterne Maßnahmen – Erfahrungen und konzeptionelle Ansätze. - In: *Forschungszentrum Karlsruhe [Hrsg.]: Entwicklung von Gewassertechnologien zur Sanierung von Talsperren und Seen. Abschlußbericht BMBF-Forschungsverbundvorhaben „Stehende Gewässer“ 1993-1998*: 25-54.
- HUPFER, M., R. PÖTHIG, R. BRÜGGEMANN, W. GELLER (2000): Mechanical Resuspension of autochthonous calcite (Seekreide) failed to control internal phosphorus cycle in a eutrophic lake. *Wat. Res.* **34**: 859-867.
- KAJAN, R., P. FRENZEL (1999): The effect of chironomid larvae on production, oxidation and fluxes of methane in a flooded rice soil. *FEMS Microbiol. Ecology* **28**: 121-129.
- KAMP-NIELSEN, L., H. MEJER, S.E. JØRGENSEN (1982): Modelling the influence of bioturbation on the vertical distribution of sedimentary phosphorus in L. Esrom. *Hydrobiologia* **91**: 197-206.
- KELTS, K., K.J. HSÜ (1978): *Freshwater Carbonate Sedimentation*. - In: LERMAN, A. [ed.]: *Lakes – Chemistry, Geology, Physics*. New York, Heidelberg, Berlin: 295-323.
- KLAPPER, H. (1992): Calcite covering of sediments as a possible way of curbing blue-green algae. - In: SUTCLIFFE, D.W., J.G. JONES [Hrsg.]: *Eutrophication: Research and Application to water supply*. Freshwater Biol. Ass., Ambleside: 107-111.
- KLEEBERG, A., G.E. DUDEL (1997): Changes in extent of phosphorus release in a shallow lake (Lake Großer Mügelsee; Germany, Berlin) due to climatic factors and load. *Mar. Geol.* **139**: 61-75.
- KLEEBERG, A., H.-P. KOZERSKI (1997): Phosphorus release in Lake Großer Mügelsee and its implications for lake restoration. *Hydrobiologia* **342/343**: 9-26.
- KLEINER, J. (1988): Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: A laboratory experiment modelling phosphorus removal with calcite in Lake Constance. *Wat. Res.* **22** (10): 1259-1265.
- KOSCHEL, R., G. PROFT, H. RAIDT (1987): Autochthone Kalkfällung in Hartwasserseen der Mecklenburger Seenplatte. *Limnologica*. **18** (2): 317-338.
- KOSCHEL, R., BENNDORF, J., PROFT, G., RECKNAGEL, F. (1983): Calcite precipitation as a natural control mechanism of eutrophication. *Arch. Hydrobiol.* **98** (3): 380-408.

Kalzitaufspülung

- KRANTZBERG, G. (1985): The influence of bioturbation on physical, chemical and biological parameters in aquatic environments: A review. *Environ. Pollut. (Series A)* **39**: 99-122.
- KRISTENSEN, E. (2000): Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. *Hydrobiologia* **426**: 1-24.
- KÜCHLER-KRISCHUN, J., J. KLEINER (1990): Heterogeneously nucleated calcite precipitation in Lake Constance. A short time resolution study. *Aquat. Sci.* **52 (2)**: 176-197.
- KUO, S., E.G. LOTSE (1972): Kinetics of Phosphate Adsorption by Calcium Carbonate and Ca-Kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**: 725-729.
- LAWA (in prep.): Gewässerbewertung – stehende Gewässer. Vorläufige Richtlinie für eine Erstbewertung von Baggerseen.
- LAWA (1998): Gewässerbewertung – stehende Gewässer. Vorläufige Richtlinie für eine Erstbewertung von natürlich entstandenen Seen nach trophischen Kriterien. Kulturbuch-Verlag Berlin GmbH.
- LEBRON, I., D.L. SUAREZ (1996): Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH > 7.5. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60 (15)**: 2765-2776.
- LFU (2000): Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Hrsg.]: Seenphysikalische Prozesse in Baggerseen. Modellgestützte Bewertungs- und Entscheidungshilfen.
- LFU (1996): Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg [Hrsg.]: Handbuch Wasser 2: Nährstoff- und Schadstoffeinträge in Baggerseen (Literaturstudie).
- LÜTZENKIRCHEN, J., P. BEHRA (1996): On the surface precipitation model for cation sorption at the (hydr)oxide water interface. *Aquat. Geochem.* **1**: 375-397.
- MALM, J. (1999): Some properties of currents and mixing in a shallow ice-covered lake. *Wat. Resources Res.* **35 (1)**: 221-232.
- MARKERT, U. (2000): Wechselwirkungen zwischen der Calcitabdeckung des Sediments und der Biozönose eines Stillgewässers. Diplomarbeit an der Fakultät für Biologie, Universität Tübingen, unveröffentlicht.
- MARSDEN, M.W. (1989): Lake restoration by reducing external phosphorus loading: The influence of sediment phosphorus release. *Freshwater Biol.* **21**: 129-162.
- MATHES, J., I. KORSZYNSKI (2000): Das Sanierungs- und Restaurierungsprogramm der Seen in Mecklenburg-Vorpommern. *Wasser, Luft und Boden* **5**: 24-27.
- MATISOFF, G., X. WANG (1998): Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43 (7)**: 1487-1499.
- MATISOFF, G., J.B. FISHER, S. MARIS (1985): Effects of benthic macroinvertebrates on the exchange of solutes between sediments and freshwater. *Hydrobiologia* **122**: 19-33.
- MEI, C.C., S. FAN, K. JIN (1997): Resuspension and transport of fine sediments by waves. *J. Geophys. Res.* **102 (C7)**: 15.807-15.821.
- MEILE, C., C.M. KORETSKY, P. VAN CAPPELLEN (2001): Quantifying bioirrigation in aquatic sediments: An inverse modeling approach. *Limnol. Oceanogr.* **46 (1)**: 164-177
- MINDER, L. (1922): Über biogene Entkalkung im Zürichsee. *Verh. Int. Verein. Limnol.* **1**: 20-23.
- MINDER, L. (1922): Über biogene Entkalkung im Zürichsee. *Verh. Int. Verein. Limnol.* **1**: 20-23.

- MÜLLER, B. (1996): *ChemEQL* (Version 2.0), Limnological Research Center EAWAG, ETH, CH-6047 Kastanienbaum, Schweiz.
- MURPHY, T.P., E.E. PREPAS (1990): Lime treatment of hardwater lakes to reduce eutrophication. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **24**: 327-334.
- MURPHY, T.P., E.E. PREPAS, J.T. LIM, J.M. CROSBY, D.T. WALTY (1990): Evaluation of calcium carbonate and calcium hydroxide treatments of prairie drinking water dugouts. *Lake Reserv. Manage.* **6 (1)**:101-108.
- PLANT, L.J., W.A. HOUSE (in press): Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, uncorrected proof, 6 November 2001.
- PREPAS, E.E., T.P. MURPHY, W.P. DINSMORE, J.M. BURKE, P.A. CHAMBERS, S. REEDYK (1997): Lake Management based on lime application and hypolimnetic oxygenation: The experience in eutrophic hardwater lakes in Alberta. *Water Qual. Res. J. Canada* **32 (2)**: 273-293.
- RAMISCH, F., M. DITTRICH, CH. MATTENBERGER, B. WEHRLI, A. WÜEST (1999): Calcite dissolution in two deep eutrophic lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63 (19/20)**: 3349-3356.
- REINHARDT, M. (2001): Phosphat-Retention in eutrophierten Seesedimenten unter Einsatz verschiedener Calcit-Sand-Barrieren. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut für Petrographie und Geochemie, Universität Karlsruhe.
- RÖNICKE, H., M. BEYER, J. TITTEL (1995): Möglichkeiten zur Steuerung der Blaualgendynamik in eutrophierten stehenden Gewässern durch Maßnahmen zur Seenrestaurierung. - In: JÄGER, D., R. KOSCHEL [Hrsg.]: *Verfahren zur Sanierung und Restaurierung stehender Gewässer*. *Limnologie aktuell* **8**: 133-156.
- ROSSKNECHT, H. (1980): Phosphatelimination durch autochthone Calcitfällung im Bodensee-Obersee. *Arch. Hydrobiol.* **88 (3)**: 328-344.
- RUBAN, V., D. DEMARE (1998): Sediment phosphorus and internal phosphate flux in the hydroelectric reservoir of Bort-les-Orgues, France. *Hydrobiologia* **373/374**: 349-359.
- SCHÜNEMANN, M.; H. KÜHL (1991): A device for erosion-measurements on naturally formed, muddy sediments: the EROMES-System. GKSS **91/E/18**, Geesthacht, 1991.
- SINKE, A.J.C. (1992): Phosphorus dynamics in the sediment of a eutrophic lake. Dissertation, Universität Wageningen.
- SMAYDA, T. (1990): The influence of lime and biological activity on sediment pH, redox and phosphorous dynamics. *Hydrobiologia* **192**: 191-203.
- SPAN, D., J. DOMINIK, J.L. LOIZEAU, N. BELZILE, J.P. VERNET (1992): Phosphorus trapping by turbidites in deep-lake sediments. *Chem. Geol.* **102**: 73-82.
- SPOSITO, G. (1998): *Bodenchemie*. Enke, Stuttgart.
- STAUDINGER, B., S. PEIFFER, Y. AVNIMELECH, T. BERMAN (1990): Phosphorus mobility in interstitial waters of sediments in Lake Kinneret, Israel. *Hydrobiologia* **207**: 167 - 177.
- STEEFEL, C.I., P. VAN CAPPELLEN (1990): A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**: 2657-2677.

Kalzitaufspülung

- STÖSSEL, F. (1992): Die Bodenfauna im Hallwilersee dringt vor. EAWAG-Mitteilungen **34** D: 23-26.
- STÜBEN, D., T. NEUMANN, U. BERG, K. WURM, U. MARKERT (2000): Effizienz und ökologische Auswirkungen einer Kalzitauspülung als interne Restaurierungsmaßnahme für eutrophierte Standgewässer (PAÖ N 98006). Abschlußbericht. - In: HORSCH, F. [Hrsg.]: Berichtsreihe FZKA-BWPLUS. Online-Publikation: <http://bwplus.fzk.de>.
- STUMM, W., J. MORGAN (1996): Aquatic chemistry. Wiley; New York, Chichester, Brisbane: 1022 S., 3. Aufl.
- SVENSSON, J.M. (1998): Emission of N₂O, nitrification and denitrification in a eutrophic lake sediment bioturbated by *Chironomus plumosus*. *Aquat. Microb. Ecol.* **14**: 289-299.
- TÁTRAI, I. (1988): Experiments on nitrogen and phosphorus release by *Chironomus ex gr. plumosus* from the sediments of Lake Balaton, Hungary. *Int. Revue ges. Hydrobiol.* **73** (6): 627-640.
- TOLHURST, T.J.; R. RIETHMÜLLER; D.M. PATERSON (2000): In situ versus laboratory analysis of sediment stability from intertidal mudflats. *Continental Shelf Research* **20**: 1317-1334.
- VALSAMI-JONES, E., J.A.M. VAN DER HOUWEN (2001): The environmental mineralogy of calcium phosphates. - In: Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference, Abstract #3384. LPI Contribution No. **1088**, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- VAN DEN BERG, C.M.G., H. ROGERS (1987): Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration. *Mar. Chem.* **20**: 219-226.
- WALPERSDORF, E.C. (2000): Nähr- und Spurenelementdynamik im Sediment/Wasser – Kontaktbereich nach einer Seekreideaufspülung – Pilotstudie Arendsee. *Geochemische Hefte* 15, Universität Karlsruhe, ISSN 0943-8599.
- WANG, M.K., Y.M. TZOU (1995): Phosphate sorption by calcite, and iron-rich calcareous soils. *Geoderma* **65**: 249-261.
- WARD, L.G. (1985): The influence of wind waves and tidal currents on sediment resuspension in Middle Chesapeake Bay. *Geo-Marine Letters* **5**: 71-75.
- WEYHENMEYER, G.A. (1998): Resuspension in lakes and its ecological impact- a review. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **51**: 185-200.
- WEYHENMEYER, G.A. (1996): The influence of stratification on the amount and distribution of different settling particles in Lake Erken. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **53**: 1254-1262.
- WEYHENMEYER, G.A., L. HÅKANSON, M. MEILI, (1997): A validated model for daily variations in the flux, origin, and distribution of settling particles within lakes. *Limnol. Oceanogr.* **42** (7): 1517-1529.
- WITTE, G, H. KÜHL (1996): Facilities for sedimentation and erosion measurements. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* **47**: 121-125.
- ZEMAN, A.J. (1994): Subaqueous capping of very soft contaminated sediments. *Can. Geotech. J.* **31**: 570-577.
- ZHANG, Y., E.E. PREPAS (1996): Short-term effects of Ca(OH)₂ additions on phytoplankton biomass: a comparison of laboratory and in situ experiments. *Wat. Res.* **30**: 1285-1294.

7 Präsentationen der Projektergebnisse

- BERG, U. (2001): Die Kalzitapplikation als interne Restaurierungsmaßnahme für eutrophierte Seen – ihre Optimierung und Bewertung. Dissertation an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Karlsruhe.
- BERG, U., T. NEUMANN, D. STÜBEN, U. MARKERT, K. WURM, D. DONNERT (2002): Einsatz von Calcit als Barrierematerial zur internen Seenrestaurierung, Teil II: Praxisnahe Optimierung und Bewertung. Workshop Seentherapie, 18.3. - 20.3.2002, Blossin.
- BERG, U., REINHARDT, M., EHBRECHT, A., NEUMANN, T., STÜBEN, D., FURRER, R., HOHN, S., DONNERT, D., NÜESCH, R. (in prep.): Phosphorus fixation during sediment capping with calcite – a suitable method to restore eutrophic lakes.
- DONNERT, D., P. WEIDLER, U. BERG, T. NEUMANN, M. SALECKER, U. SCHWEIKE (2002): Einsatz von Calcit als Barrierematerial zur internen Seenrestaurierung, Teil I: Generelle Aspekte. Workshop Seentherapie, 18.3. - 20.3.2002, Blossin.
- STÜBEN, D., T. NEUMANN, U. BERG, K. WURM, U. MARKERT, R. NÜESCH, D. DONNERT, R. FURRER, S. HOHN (2002): Die Calcitapplikation: Eine Maßnahme zur internen Restaurierung eutrophierter Seen? Workshop zum Graduiertenkolleg 273 "Wirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgestein", 31.1. - 1.2. Universität Heidelberg.