



Phosphor-Retentions- modelle für pH-neutrale Tagebauseen

Gewässerschutz und Wasserwirtschaft

Impressum

Herausgeber

Landesregierung Brandenburg
Ministerium für Land- und Ernährungswirtschaft,
Umwelt und Verbraucherschutz (MLEUV)
Referat Öffentlichkeitsarbeit
Henning-von-Tresckow-Straße 2 – 13, Haus S, 14467 Potsdam
Telefon: 0331 866-7237
E-Mail: kontakt@mleuv.brandenburg.de
Internet: mleuv.brandenburg.de

Redaktion

Landesamt für Umwelt (LfU)
Seeburger Chaussee 2, 14476 Potsdam
Telefon 033201 442-0
E-Mail: info@lfu.brandenburg.de
Internet: lfu.brandenburg.de

Autoren

Dr. Björn Grüneberg*, **Prof. Dr. Brigitte Nixdorf**, **Dr. Jacqueline Rücker**
BTU Cottbus-Senftenberg, Fachgebiet Gewässerökologie, Bad Saarow (*aktuell: Landeslabor Berlin-Brandenburg, Berlin)
Dr. Ina Hildebrandt, **Adrian Horn**
BGD ECOSAX GmbH, Dresden
Dr. Wilfried Uhlmann, **Dr. Yvonne Hillecke**, **Dirk Seiler**
Institut für Wasser und Boden, Dresden
Dr. Thomas Petzoldt, **Dr. David Kneis**
Technische Universität Dresden, Institut für Hydrobiologie
Dr. Thomas Gonsiorczyk, **Prof. Dr. Michael Hupfer**
Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin

Fotos

Titel: Lichtenauer See im Juli 2003 und im Juni 2020
Alle Fotos © Björn Grüneberg

Satz

Satzweiss.com Print Web Software GmbH

Diese Veröffentlichung ist Teil der Öffentlichkeitsarbeit des Ministeriums für Land- und Ernährungswirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg. Sie wird kostenlos abgegeben und ist nicht zum Verkauf bestimmt. Sie darf nicht für Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Unabhängig davon, auf welchem Weg und in welcher Anzahl diese Broschüre dem Empfänger zugegangen ist, darf sie, auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl, nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Landesregierung zugunsten einzelner Gruppen verstanden werden könnte.

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Herausgebers.

**Dieses Projekt wurde gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt,
AZ-34919/01/02 Projektlaufzeit: 1.10.2019 – 31.7.2022**

Bad Saarow/Dresden/Berlin, 21.12.2022

Danksagung

Für die fachliche Unterstützung, die Bereitstellung von Daten und die Unterstützung bei Probenahmen und Laboranalysen bedanken wir uns herzlich!

Datenbereitstellung:

Dr. Oliver Totsche, Dr. Tina Endrulat
Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV)

Elisa Brode
Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen (LTV)

Kerstin Jenemann
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)

Dr. Lena Heinrich, Giulia Kommana
Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin (IGB)

Probenahme:

Frank Noack und Kolleginnen und Kollegen
LUG Engineering GmbH, Büro Senftenberg

Dr. Ivonne Neubauer und Kolleginnen und Kollegen
SGL Lauchhammer mbH, Analytisches Labor Kittlitz

Frank Näther und Kolleginnen und Kollegen
IfUA Umweltberatung und Gutachten GmbH Bitterfeld

Ingo Henschke
Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Fachgebiet Gewässerökologie

Analytik:

Gudrun Lippert
Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Fachgebiet Gewässerökologie

Dr. Jan Dietel
Landeslabor Berlin-Brandenburg

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	8
1 Zusammenfassung	9
2 Veranlassung und Ziele	11
3 Phosphor-Retention und Trophieprognose von Tagebauseen	12
3.1 Ursachen der hohen P-Retention in Tagebauseen im Vergleich zu natürlichen Seen	12
3.2 Theoretische Grundlagen zur Phosphor-Retention in Tagebauseen durch Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-hydroxiden	13
3.3 Trophieprognose von Tagebauseen und empirische Modelle	14
3.3.1 Grundlagen zu mathematischen Modellen	14
3.3.2 P-Retention und empirische „P-Import- P-Konzentrations-Modelle“	15
4 Methoden	16
4.1 Auswahl von Tagebauseen für die Studie	16
4.2 Zusätzliche Einbeziehung von Daten natürlicher Seen	19
4.3 Wasserbeschaffenheit	19
4.3.1 Wasserprobenahme- und Analytik	19
4.3.2 Gesamtposphor-Bestimmungen im Labor des Lehrstuhls Gewässerschutz der BTU	20
4.3.3 Berechnung der Mittelwerte für die TP-Konzentration (P_{see}) und andere Wasserbeschaffenheitsparameter	21
4.4 Sedimentprobenahme und -analytik	21
4.4.1 Sedimentprobenahme	21
4.4.2 Sediment- und Porenwasseranalyse	21
4.5 Hydrologie-/Gütemodell und Ableitung hydrologischer Kennwerte	23
4.5.1 Wasserbilanz	23
4.5.2 Frachtbilanz (Stoffeinträge)	23
4.6 Seeinterne P-Bilanzierung und Modellierung durch Simulation mit PHREEQC	24
4.7 Empirische Regressionsmodelle	25
4.7.1 Methodisches Konzept	25
4.7.2 Modellanpassung	26
5 Ergebnisse	28
5.1 Charakterisierung der Tagebauseen	28
5.2 Seeinterne P-Bilanzierung und Modellierung	31
5.2.1 Anwendungsbeispiel Schönfelder See – stationäre Modellierung	31
5.2.2 Anwendungsbeispiel Bernsteinsee – Modellierung unter instationären Bedingungen	34
5.2.3 Schlussfolgerungen zur Berechnung der P-Konzentration im Freiwasser durch Oberflächenkomplexierung	35
5.3 Empirische Modelle	35
5.3.1 Geschätzte Parameter und deren Bedeutung	35
5.3.2 Vergleich von simulierten und beobachteten Konzentrationen	36
5.3.3 Ausblick – zukünftige Anpassung und Verbesserung der Modelle	37
5.4 Zukünftige Entwicklung von Tagebauseen und Gültigkeit der empirischen Modelle	37
5.4.1 Entwicklung und Reifung von Tagebauseen	37
5.4.2 Prozesse der „Reifung“ und mögliche Auswirkungen auf die P-Retention	37
5.4.3 Phasen der Entwicklung von TBS	38
5.4.4 Bedeutung der P-Bindung im Sediment anhand von P-Bindungsformen	39
5.5 P-Retention in Tagebauseen – Prozesse, Indikatoren und Kipppunkte	40
5.5.1 Indikatoren des Stoffeintrags	40
5.5.2 Indikatoren des Sediment-Feststoffs	40
5.5.3 Indikatoren des Sediment-Porenwassers für P-Bindungsprozesse unter oxischen und anoxischen Bedingungen	42
5.5.4 Bildung von Vivianit unter anoxischen Bedingungen	44
5.5.5 Weitere Einflussfaktoren auf die P-Retention	46

6	Handlungsempfehlungen: Erstellung von Trophieprognosen mit empirischen Modellen	47
6.1	Datengrundlage	47
6.2	Anwendungshinweise für die Nutzung der empirischen Modellgleichungen	48
6.2.1	Allgemeine Anwendungshinweise	48
6.2.2	Kriterien für die Nutzung der empirischen Modellgleichungen	48
6.2.3	Trophieprognosen für Tagebauseen durch Interpolation	49
6.2.4	Trophieprognosen für Tagebauseen durch Extrapolation	49
7	Definitionen, Abkürzungen, Formelzeichen und chemische Symbole	51
7.1	Definitionen.	51
7.2	Begriffe und Abkürzungen zum P-Kreislauf und zur P-Bilanzierung.	51
7.3	Abkürzungen	52
7.4	Formelzeichen	53
7.5	Chemische Symbole	53
8	Literatur	54
9	Anlagen	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Gegenüberstellung der gemessenen (obs.) und der mittels Vollenweider-Modell berechneten (mod.) Gesamtposphorkonzentration (P_{See}) von 41 in dieser Studie genutzten pH-neutralen Tagebauseen. Herkömmliche Trophiemodelle prognostizieren falsche (zu hohe) P-Konzentrationen bei Tagebauseen und sind daher für Trophieprognosen von bergbaubeeinflussten Seen nicht geeignet.	11
Abbildung 2:	Durch den bergbaulich bedingten Eintrag von Metallen in Tagebauseen ist die schnelle Kofällung von Phosphor zusätzlich zur biologischen Transformation von hoher Relevanz. Die P-Rücklösung aus dem Sediment ist aufgrund des Überschusses an P-Bindungspartnern gering.. . . .	13
Abbildung 3:	Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden (LfULG 2014).	14
Abbildung 4:	Mögliche Phosphor-Eintragspfade in ein Gewässer.	23
Abbildung 5:	Phosphatbindung am Eisenhydroxid-Oberflächenkomplex. Titration einer phosphat- und eisenhydroxidhaltigen Lösung mit Salzsäure bis $\text{pH} \approx 3$, berechnet mit PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999).	24
Abbildung 6:	Boxplots der Jahresmittel der TP-Konzentrationen im durchmischten Teil der Wassersäule für die 42 potentiell geeigneten TBS aus Monitoringdaten verschiedener Quellen für die Jahre 2010–2020. Die Seen sind nach den Mittelwerten der TP-Konzentrationen geordnet (viereckige Symbole). Die grauen Säulen (rechts) zeigen den Anteil von Werten < Bestimmungsgrenze (BG). Die BG war meist mit $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$ oder $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$ (orange Linien im linken Teil) angegeben. Die Zahlen an den grauen Säulen geben die Anzahl von Werten < BG in den Rohdaten an. Die Boxen von TBS aus dem aktuellen Datensatz, die für die Modellierung genutzt wurden, sind dunkelblau, TBS aus der Vorläuferstudie von Grüneberg et al. (2011, 2018) in hellblauem Farbton hervorgehoben.	29
Abbildung 7:	Boxplots der Jahresmittel der Chlorophyll-Konzentration im durchmischten Teil der Wassersäule (grüne Boxen links) und der Sichttiefe (blaue Boxen, Mitte) sowie des Trophie-Index nach LAWA (2014) (rechts) für die 42 potentiell geeigneten TBS aus Monitoringdaten verschiedener Quellen für die Jahre 2010–2020. Die Seen sind analog zu Abbildung 6 nach steigenden TP-Konzentrationen geordnet. Im rechten Teil sind die Klassengrenzen des Trophie-Index für den oligo-, meso- (m), eu- (e) und polytrophen (p) Zustand hervorgehoben. TBS aus dem aktuellen Datensatz, die für die Modellierung genutzt wurden, sind mit ** gekennzeichnet, TBS aus der Vorläuferstudie von Grüneberg et al. (2011, 2018) mit *. Grüne Sterne: Chlorophyllbestimmung mittels Fluoreszenzsonde.. . . .	30
Abbildung 8:	Boxplots der TP-Konzentration (blau) sowie Anteil von Werten < Bestimmungsgrenze (BG) (grau) aus Monitoringdaten für den Zeitraum 2010–2020 im Vergleich zu Messwerten von drei Kampagnen der BTU (Autoklavenaufschluss, Molybdänblaumethode).	31
Abbildung 9:	Stationäre Wasser-, Phosphor- und Eisenbilanz des Schönfelder Sees.	32
Abbildung 10:	Stationäre TP-Konzentration im Schönfelder See in Abhängigkeit von der Phosphor-Flächenbelastung und vom Fe:P-Eintragsverhältnis (OKM – berechnet mit dem Oberflächenkomplexierungsmodell nach Dzombak & Morel (1990), MESS – Mittelwert von 13 Profilmischproben im Zeitraum 2010 bis 2021).	33
Abbildung 11:	Vergleich der Wasserbeschaffenheitsmesswerte (Symbole) im Bernsteinsee mit dem Ergebnis des angepassten hydrochemischen Mischreaktormodells (Linie).	34
Abbildung 12:	Verlauf der dimensionslosen sigmoidalen Funktion s (Formel 7, schwarze Linie) für die geschätzten Koeffizienten $m=0.04$ und $k=41$ im Bereich beobachteter Fe:P-Verhältnisse im Sediment. Fette senkrechte Linie markieren die mittleren Fe:P-Verhältnisse im Sediment von Tagebauseen (rot; Tabelle 7) und natürlichen Seen (blau). Dunkel schattierte Bereiche markieren den Interquartilbereich, die hell schattierten Zonen markieren den Bereich zwischen 5 % und 95 %-Quantil (rot: Tagebauseen, blau: natürliche Seen)..	35
Abbildung 13:	Vergleich von simulierten Konzentrationen (mod., y-Achse) und Beobachtungen (obs., x-Achse) bei Anwendung von Formel 8 und Formel 9 für den Trainingsdatensatz aus Tagebauseen unter Verwendung linearer Achsen.	36
Abbildung 14:	Analog zu Abbildung 13, allerdings mit logarithmischen Achsen und zusätzlicher Darstellung natürlicher Seen. Letztere wurden nicht in die Kalibrierung der Modelle einbezogen.	36

Abbildung 15:	Prozesse und Folgen der Alterung und Reifung von TBS für die P-Retention..	37
Abbildung 16:	Phasen der Entwicklung pH-neutraler Tagebauseen und die in den Phasen relevanten P-Bindungsprozesse oder Bindungsformen. Die speziellen TBS-Trophieumodelle können genutzt werden, solange die für TBS typische hohe P-Retention anhält. Der Übergangsbereich mit abnehmender P-Retention lässt sich anhand zahlreicher Indikatoren insbesondere von Sediment- und Porenwasserparametern identifizieren.	38
Abbildung 17:	P-Bindungsformen (obere 3–4 cm) von TBS und natürlichen Seen, sortiert nach dem absoluten Gehalt an reduktiv löslichem Fe- gebundenen P (BD-P).	39
Abbildung 18:	In den momentan verfügbaren TBS-Daten ist kein statistischer Zusammenhang zwischen der P_{See} -Konzentration oder der P-Retention (R) und dem Fe-Eintrag (Fe_{in}) oder dem molaren Fe:P-Verhältnis im Zulauf erkennbar. Für den Fe-Eintrag natürlicher Seen liegen nur sehr wenige Daten vor; sehr hohe Fe-Einträge $> 130 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ kennzeichnen saure TBS.	40
Abbildung 19:	Zusammenhang zwischen dem molaren Fe:P-Verhältnis im Sediment (oben) beziehungsweise dem Fe-Gehalt im Sediment (unten) und der mittleren TP-Konzentration P_{See} (links) und der Retention R (rechts).	41
Abbildung 20:	Zwischen dem Fe-Eintrag beziehungsweise dem molaren Fe:P-Verhältnis (Summe aller Einträge) und dem Fe-Gehalt beziehungsweise dem Fe:P-Verhältnis im Oberflächensediment (obere 3–5 cm; links inkl. saurer TBS) besteht kein Zusammenhang.	42
Abbildung 21:	Entkopplung von NH_4 -N- und SRP-Rücklösung in Fe-reichen Sedimenten, in denen P-Sorptionskapazität immer wieder neu entsteht, indem Fe^{2+} vertikal migriert und an der Sedimentoberfläche als Fe(III)-hydroxid ausfällt (Eisenkreislauf).	43
Abbildung 22:	Entkopplung von NH_4 -N- und SRP-Rücklösung unter Netzgehegeanlagen im Tröbitzer See (verändert aus Grüneberg und Leßmann, 2015), gezeigt anhand der Porenwasserkonzentrationen.. . . .	43
Abbildung 23:	Das NH_4 N:P-Verhältnis im Sedimentporenwasser als Indiz für präferentielle N-Rücklösung steht im Zusammenhang mit dem Fe:P-Verhältnis im Sediment-Feststoff- und Porenwasser. Daten von Tagebauseen (TBS) und natürlichen Seen. Fe-reiche natürliche Seen (Neuendorfer See: NEU, Groß Glienicker See: GGS, Müggelsee: MÜG) hervorgehoben. Daten der Unteren Havel (UHV) zeigen jahreszeitliche Veränderungen. Blau hinterlegt der Bereich mit- und orange ohne präferentielle N-Rücklösung, gelb ein Übergangsbereich.	44
Abbildung 24:	Anders als bei natürlichen Seen, verdeutlicht durch das Vollenweider Modell, ist bei TBS das Verhältnis $P_{\text{See}}/P_{\text{in}}$ kaum von der Wasserverweilzeit abhängig (GGS Groß-Glienicker See, PLÖ Plötzensee, NEU Neuendorfer See).	45
Abbildung 25:	Bildung von Vivianit unter anoxischen Bedingungen in eisenreichen Sedimenten. Rechts oben: blaue Vivianitbildungen im Sediment des Glower Sees (Foto: Giulia Kommana, 2019); rechts unten: in den Fe-Hydroxid-geprägten Sedimenten von TBS ist bisher meist kein Vivianit detektierbar (Auensee 2020, 0–5 cm).. . .	45

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gegenüberstellung von P-Retentionsmechanismen natürlicher Seen und pH-neutraler Tagebauseen.	12
Tabelle 2:	Ausgewählte Dissoziationsreaktionen für die Ionenadsorption an Eisenhydroxid (Hfo – Hydrus ferric oxide), aus Parkhurst & Appelo (1999).	14
Tabelle 3:	Hydromorphologische, hydrologische und chemische Kenngrößen der in dieser Studie genutzten TBS und natürlichen Seen. (* Auensee und Erikasee wurden in die Modellkalibrierung nicht mit einbezogen; siehe auch Tabelle 7).	18
Tabelle 4:	Zusammenstellung der für diese Studie genutzten Quellen für Daten natürlicher Seen.	19
Tabelle 5:	Methoden und Bestimmungsgrenzen ausgewählter Parameter bei der Seewasser- und Porenwasseranalytik nach dem Montanhydrologischen Monitoring (MHM) der LMBV (LMBV, 2019).. . . .	20
Tabelle 6:	Methoden der Sediment-Feststoffanalytik im Rahmen des Montanhydrologischen Monitorings (MHM) und der Untersuchungsprogramme der BTU 2010 (Grüneberg et al. 2011, 2018) und IGB/BTU 2020.	22
Tabelle 7:	In die Modellanpassung einbezogene Datensätze (t_r : Verweilzeit, P_{see} : Phosphorkonzentration im Wasserkörper, P_{in} : theoretische mittlere Phosphorkonzentration in Zufluss, $s_{Fe:P}$: Eisen:Phosphor-Verhältnis im Sediment). Für einige TBS wurden repräsentative Einzeljahre statt eines Bilanzzeitraums genutzt. t_r wurde als Quotient von Volumen und Zuflussrate Q_{in} berechnet. Die Zulaufkonzentration P_{in} wurde als Quotient aus Zulaufkraft und Zuflussrate berechnet. Phosphorkonzentrationen beziehen sich auf Gesamtphosphor und sind der Konsistenz wegen in molaren Einheiten angegeben. Zur Umrechnung von $mol\ m^{-3}$ in die übliche Einheit $\mu g\ l^{-1}$ ist mit dem Faktor 31000 zu multiplizieren; * Auensee und Erikasee wurden in die Modellkalibrierung nicht mit einbezogen.	27
Tabelle 8:	Indikatoren zur Bewertung der Modellgüte nach Anpassung empirischer Koeffizienten (VAR: Varianz, MEAN: Mittelwert, ABS: Betrag, obs: Vektor der Beobachtungen, sim: Vektor der mit den Beobachtungen korrespondierenden Simulationsergebnisse).	27
Tabelle 9:	Berechnung der Phosphor-Retention durch Phosphatadsorption an Eisen(III)-hydroxid am Beispiel des Schönfelder Sees. Berechnung mit PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) mit 0,2 mol schwachen Bindungsplätzen (Hfo_wOH) je mol ausgefällt Eisen(III)-hydroxid.	33
Tabelle 10:	Belegung der schwachen Bindungsplätze (Hfo_w) am ausgefällten Eisen(III)-hydroxid am Beispiel der Tabelle 9 . . .	33
Tabelle 11:	Vergleich der Güte der Modelle nach Formel 8 und Formel 9 basierend auf dem Trainingsdatensatz von Tagebauseen ($n = 27$, siehe Tabelle 7) und dem Datensatz unter Einschluss natürlicher Seen ($n = 8$). Die natürlichen Seen waren nicht in die Kalibrierung einbezogen.. . . .	36
Tabelle 12:	Wertebereich des für die Modellanpassung genutzten Trainingsdatensatzes.	48
Tabelle 13:	Kriterien und Indikatoren für hohe- und nachlassende P-Retention. Die Einschätzung „sicher“ hohe P-Retention (Interpolation) bezieht sich auf den Trainingsdatensatz geschichteter Fe-reicher TBS; für die Einschätzung einer „wahrscheinlich“ hohen P-Retention (Extrapolation) wurden Daten natürlicher Seen und Literaturdaten hinzugezogen (alle Elementratios sind mol/mol; s_X Elementgehalt im Sediment bezogen auf Sedimenttrockensubstanz, pw_X Konzentration im Porenwasser)..	49

1 Zusammenfassung

Die Seenlandschaft in Deutschland wird durch den Braunkohlenbergbau um über 500 vorwiegend nährstoffarme und ökologisch wertvolle Seen reicher. Ob und wie diese pH-neutralen Tagebauseen (TBS) im Zuge der Reifung auf erhöhte Nährstoffzufuhren reagieren, ist Gegenstand dieser Studie. Empirische Trophiemodelle, mit denen unter anderem die seeinterne Phosphorkonzentration aus der Summe aller Phosphoreinträge abgeschätzt werden kann, sind grundlegende „Handwerkzeuge“ im Management von Seen und unerlässlich für die Einschätzung ihrer Belastbarkeit hinsichtlich geplanter Nutzungen und Bewirtschaftungen. Trophiemodelle für natürliche Seen vom Vollenweider-Typ sind für TBS nicht anwendbar, weil sie deren Resilienz gegenüber Nährstoffeinträgen unterschätzen und falsche, in diesem Fall zu hohe, seeinterne Nährstoffkonzentrationen für Tagebauseen prognostizieren. Ursache dafür sind die hohen Metalleinträge in TBS, insbesondere Eisen als wichtiger Bindungspartner für Phosphor in Wasser und Sedimenten.

Für die Studie wurde erstmalig eine systematische Einteilung der Reifungsphasen der Entwicklung von pH-neutralen TBS vorgenommen und mit den relevanten P-Bindungsprozessen in ihrem Reifungsprozess bis zum Verhalten eines natürlichen Sees verknüpft. Die initiale Phase A, in der sich die meisten TBS momentan befinden, ist durch hohe Metalleinträge, Fe-Überschuss und entsprechend niedrige Trophie gekennzeichnet. In der Übergangsphase B verlagern sich aufgrund nachlassender Metalleinträge die für die P-Retention relevanten Prozesse zunehmend von der Wassersäule zum Sediment, bis sich in der Phase C bergbauliche Einflüsse auch im Sediment nicht mehr nachweisen lassen.

Ziel des Projekts war es, empirische Modellansätze analog zum Vollenweider-Modell zu entwickeln, mit denen eine genauere Abschätzung der tolerierbaren P-Belastung und des künftigen trophischen Zustandes von pH-neutralen TBS möglich ist. Um Fehleinschätzungen bei Trophieprognosen zu vermeiden, sollten zudem a) konkrete Indikatoren und Kippunkte identifiziert werden, die hohe und nachlassende P-Retention indizieren, wodurch die Anwendungsbedingungen der Modelle vor dem Hintergrund der Alterung und Reifung der TBS definiert werden können, und b) der Übergangsbereich von Bedingungen mit Fe-Überschuss hin zu natürlichen Bedingungen in einer Modellstruktur abgebildet werden.

Als Voraussetzung für die Entwicklung von empirischen Trophiemodellen wurden unter anderem morphologische, hydrologische und wasserchemische Parameter (zum Beispiel Konzentrationen für Gesamtphosphor, Ammonium, Sulfat, Metalle insbes. Eisen) für eine Meta-Analyse von zunächst 135 TBS aus allen Braunkohlebergbauregionen Deutschlands zusammengeführt. Datensätze für 42 TBS erwiesen sich nach einem abgestimmten Kriterienkatalog als potentiell geeignet. Nach einer weiteren Plausibilitätsprüfung wurden 29 Datensätze für die Modellanpassung genutzt. Wasserqualitätsdaten entstammten dem Montanhydrologischen Monitoring (MHM) der LMBV, ergänzt durch Daten der Landesbehörden und eigene Analysen. Frachtdaten (P- und Metalleinträge) wurden durch die Partner BGD-Ecosax GmbH und IWB GmbH aus vorliegenden seespezifischen limnologischen Gutachten ermittelt und basieren auf kalibrierten geohydraulischen und hydrochemischen Modellen und der Erfassung aller relevanten ober- und unterirdischen Stoffeinträge. Für Fracht- und

Wasserqualitätsdaten wurden langjährige Mittelwerte genutzt, in der Regel von einem Bilanzzeitraum von zehn Jahren. Als Besonderheit wurden chemische Daten des Oberflächensediments (circa 0–4 cm) einer Probenahme am Ende des Bilanzzeitraums einbezogen. Feststoffdaten (unter anderem Phosphor, Eisen, Mangan, organischer Gehalt, qualitativ Vivianit) und Porenwasserdaten (unter anderem Phosphat, Ammonium, gelöste Metalle) entstammten dem MHM und für 18 TBS eigenen Analysen im Rahmen dieser Studie. Da die Daten der TBS bezüglich P-Eintrag und Trophie nur eine geringe Spreizung aufwiesen, wurde die Matrix um Daten von neun natürlichen Seen ergänzt.

Für Fe-reiche TBS wurde ein numerisches Oberflächenkomplexierungsmodell zur seeinternen P-Bilanzierung am Beispiel des TBS Schönfelder See mittels stationärer Wasser-, P- und Fe-Bilanz angewendet. Damit wurde der Nachweis erbracht, dass die hohen Fe-Einträge und die damit verbundene Kofällung 96 % des eingetragenen Phosphors binden. Anhand des Beispiels Bernsteinsee wurde gezeigt, dass sich die niedrigen P-Konzentrationen durch den Prozess der P-Bindung an Eisenhydroxid in der Wassersäule auch unter instationären Bedingungen der Wasser- und Stoffbilanz erklären lassen.

Durch Regressionsanalysen und nichtlineare Parameterschätzung mittels Kleinsten-Quadrate-Methode wurden zahlreiche Modellstrukturen getestet und in ihrer Güte mittels statistischer Kennzahlen bewertet. Als Ergebnis konnten zwei Modelle für Trophieprognosen empfohlen werden, die neben der P-Zulaufkonzentration und der Wasserverweilzeit als Besonderheit den Term „molares Fe:P-Verhältnis im Sediment“ enthalten. Eines der Modelle beschreibt die P-Retention in Abhängigkeit von diesem Fe:P-Verhältnis in Form eines sigmoidalen Vorfaktors, mit dem das Vollenweider-Modell im Übergangsbereich zwischen TBS und natürlichen Seen angepasst wird. Bei niedrigem Fe:P-Verhältnis (< 10) konvergiert die Funktion gegen den Wert 1.

Die Anwendung von TBS-Trophiemodellen wird zusätzlich durch eine Reihe von Indikatoren und Kriterien für hohe und für nachlassende P-Retention unter oxidischen und anoxischen Bedingungen abgesichert. Indiz für ein hohes P-Bindungspotential des Oberflächensediments und entsprechend hohe P-Retention ist beispielsweise die Entkopplung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und SRP-Rücklösung (präferentielle N-Rücklösung), erkennbar an einem $\text{NH}_4\text{-N:SRP-Verhältnis}$ im Porenwasser $> 20\text{--}50$. Weitere Indikatoren wie das molare Fe:P- sowie das Fe:S-Verhältnis im Sediment oder das Auftreten von H_2S im Porenwasser ermöglichen Rückschlüsse auf das Potential für P-Sorption an Fe-Hydroxide.

Die Auswertung von Daten natürlicher Seen und Tagebauseen hat gezeigt, dass zur Aufrechterhaltung der hohen P-Retention von TBS zukünftig P-Bindungsprozesse am Sediment ausreichen werden, die auf dem während der nachbergbaulichen Phase aufgebauten Fe-Vorrat im Sediment basieren. Auch unter temporär anoxischen Bedingungen bleibt das P-Bindungspotential des Sediments lange erhalten, da der Vorrat an sorptionsaktiven Fe(III)-hydroxiden an der Sedimentoberfläche durch reduktive Auflösung und diffusiven Transport ständig erneuert wird. Zusätzlich kann P in Form des Minerals Vivianit und durch Sorption an Al-Hydroxide dauerhaft unter anoxischen Bedingungen festgelegt werden.

In ausführlichen Handlungsempfehlungen zur Erstellung von Trophieprognosen werden die nötige Datengrundlage und die Randbedingungen für die Nutzung der Modelle erläutert. Unterschieden wird hierbei, ob Prognosen durch Interpolation, also im Wertebereich des Trainingsdatensatzes der TBS im jetzigen Zustand, oder durch Extrapolation erstellt werden. Sofern Prognosen erstellt werden, die mutmaßlich zu einer deutlichen Erhöhung der Trophie über den Trainingsdatensatz hinausführen können, muss

anhand von Kriterien eingeschätzt werden, ob die Nutzung der TBS-Modellgleichungen zulässig ist. Wird ein Nachlassen des Fe-Eintrags festgestellt, verbunden mit einem niedrigen Fe:P-Verhältnis im Sediment <10 sowie einer deutlichen Sulfidbildung im Sediment, sind die Kriterien für hohe P-Retention nicht mehr gegeben und es sollten konventionelle Trophiemodelle genutzt werden. Ergänzt werden die Handlungsempfehlungen durch ein Rechenbeispiel, das auch als Excel-Berechnungsblatt verfügbar ist.

2 Veranlassung und Ziele

Veranlassung: Im Rahmen dieser Studie wird die Wasserbeschaffenheit und ihre Entwicklung für pH-neutrale Tagebauseen (TBS) in Deutschland untersucht. Die Seenlandschaft in Deutschland wird durch den Braunkohlenbergbau um über 500 Seen reicher. In ehemals gewässerarmen Landschaften entstehen Seengebiete mit nährstoffarmen Klarwasserseen, die sowohl ökologisch wertvoll als auch attraktiv für zahlreiche Nutzungen sind. Dies betrifft etwa 100 Seen größer als 50 ha, für die nach EG-Wasserrahmenrichtlinie ein Verschlechterungsverbot gilt, sowie zahlreiche kleinere Tagebauseen. Eine intensivere Nutzung der Seen und der Einzugsgebiete führt zu steigenden Nährstoffeinträgen. Ob und wie bei einer Erhöhung der Nährstoffzufuhr eine gute Wasserbeschaffenheit sichergestellt werden kann, ist Gegenstand dieser Studie.

Empirische Trophiemodelle sind eines der grundlegenden „Handwerkzeuge“ im Management von Seen und unerlässlich für die Einschätzung der Belastbarkeit eines Sees hinsichtlich der geplanten Nutzung und Bewirtschaftung des Einzugsgebietes und des Gewässers. Diese Modelle ermöglichen die Berechnung der seeinternen Phosphorkonzentration aus der Summe aller P-Einträge. Die seit Jahrzehnten für natürliche Seen genutzten empirischen Modelle (Vollenweider-Typ) sind jedoch für Tagebauseen nicht anwendbar, weil sie deren Resilienz gegenüber Nährstoffeinträgen unterschätzen und falsche (zu hohe) seeinterne Nährstoffkonzentrationen für Tagebauseen prognostizieren (Abbildung 1). Dies führt in der Praxis immer wieder zu Problemen, und könnte die wirtschaftliche Entwicklung von Regionen mit Tagebauseen unnötig hemmen, wenn Nutzungen wegen fehlerhafter Modellprognosen ausgeschlossen werden. P-Trophieprogramme für TBS sind daher Entscheidungshilfe-Werkzeuge, die dringend für die Bewirtschaftung der Seen benötigt werden.

Ziel des Projekts war es, empirische Modellansätze analog zum Vollenweider-Modell zu entwickeln, mit denen eine genaue Abschätzung der tolerierbaren P-Belastung von TBS möglich ist. Hierzu sollen die chemischen P-Bindungskomponenten in Form von „Indikatoren der bergbaulichen Beeinflussung“ statistisch in empirische Modelle einfließen. Vor dem Hintergrund der Alterung und Reifung der Tagebauseen muss klar definiert werden, unter welchen Bedingungen diese speziellen Modelle gelten. Dazu sollten im Rahmen des Projekts Prozesse und konkrete Indikatoren identifiziert werden, die hohe und auch nachlassende P-Retention indizieren. Wichtiges Ziel des Projekts war es zudem, den Übergangsbereich von Bedingungen mit Fe-Überschuss hin zu natürlichen Bedingungen in einer Modellstruktur abbilden zu können.

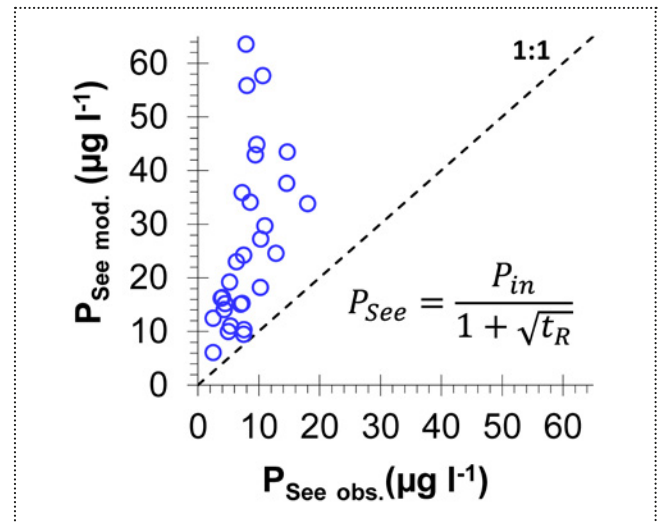


Abbildung 1: Gegenüberstellung der gemessenen (obs.) und der mittels Vollenweider-Modell berechneten (mod.) Gesamtposphorkonzentration (P_{See}) von 41 in dieser Studie genutzten pH-neutralen Tagebauseen. Herkömmliche Trophiemodelle prognostizieren falsche (zu hohe) P-Konzentrationen bei Tagebauseen und sind daher für Trophieprognosen von bergbaubeeinflussten Seen nicht geeignet.

Es wird erwartet, dass die neuen Trophiemodelle und Handlungsempfehlungen nachhaltige Effekte in der Praxis erzielen, indem Nutzungs- und Entwicklungskonzepte für Tagebauseen und deren Einzugsgebiete zukünftig an der nun exakter bestimm- baren trophischen Belastbarkeit der Seen ausgerichtet werden. Wichtigste Zielgruppe für das Projekt sind Entscheidungsträger im Seenmanagement, also zunächst vor allem Behörden, die Entscheidungen über Nutzungen von TBS abwägen müssen. Profitieren wird zum Beispiel die Fischereiwirtschaft, die exakte Trophieprognosen erfordert, da die Berechnung des fischereilichen Ertragswertes auf der Prognose der Trophie beruht. Letztlich profitieren jedoch ganze Seenregionen von einer größeren Vielfalt in der Nutzung. Das Problem der fehlenden Prognosemöglichkeiten betrifft eine große Anzahl von Seen in vielen Bundesländern, vor allem die großen und wichtigen Seen und Seengebiete wie das Lausitzer Seenland, das mitteldeutsche Bergbaurevier mit den Seen um Leipzig und Bitterfeld-Wolfen und die zukünftig sehr großen Seen im rheinischen Braunkohlerevier.

3 Phosphor-Retention und Trophieprognose von Tagebauseen

3.1 Ursachen der hohen P-Retention in Tagebauseen im Vergleich zu natürlichen Seen

Bei natürlichen Seen wird die P-Retention vor allem über biogene Transformation und Sedimentation erklärt (OECD 1982), also der Einbau von P in Biomasse und deren Akkumulation im Sediment (Abbildung 2, linke Grafik). Für TBS ist dies jedoch unzureichend. Verschiedene Autoren haben wiederholt festgestellt, dass die P-Retention bergbaulich beeinflusster Seen wesentlich höher ist und sie deshalb weniger sensitiv auf Nährstoffbelastungen reagieren als natürliche Hartwasserseen (Nixdorf und Leßmann 1999, Rümmler et al. 2003, Schultze und Klapper 2004, Herzsprung et al. 2010).

Ursache der hohen P-Retention ist der im Vergleich zu natürlichen Seen hohe Eintrag von Metallen. Bergbaulich bedingt betrifft dies vor allem Eisen, aber auch Mangan und Aluminium. Das mit dem Grundwasser eingetragene Eisen(II) wird im oxischen Milieu der Seen zu Eisen(III) oxidiert, und fällt als amorphes Eisen(III)-hydroxid aus, das sich durch eine ausgesprochen hohe P-Adsorptionsfähigkeit auszeichnet (Parfitt et al. 1975). Die P-Adsorption an Fe(III)-hydroxide kann mittels des Modells der Oberflächenkomplexierung quantitativ abgebildet werden (Kapitel 3.2, Kapitel 5.2).

Bereits in der Wassersäule bewirken die Fe(III)-hydroxide eine effiziente Sedimentation von Phosphor durch Kofällung (Abbildung 2, rechte Grafik). Aufgrund der schnellen Hydrolyse von Eisenionen nach dem Eintrag (meist) aus dem Grundwasser ist der Fe-Überschuss bei neutralen TBS nicht als Fe-Konzentration im Wasser erkennbar, sondern anhand der chemischen Zusammensetzung des Sediments und den Konzentrationen von Metallen, P- und N-Verbindungen im Sedimentporenwasser. Der Fe-Gehalt ist mit 60 – 300 mg g⁻¹ deutlich höher als bei natürlichen Seen. Der Überschuss an P-Bindungspartnern ist besonders am molaren Fe:P Verhältnis im Sediment erkennbar, und ist bei neutralen TBS mit circa 85 deutlich höher als bei natürlichen Seen (~8) (Grüneberg und Kleeberg 2013) (Kapitel 5.5). Das hohe P-Bindungspotential Fe-reicher und meist oxischer Sedimente hat zur Folge, dass bei TBS bisher keine nennenswerte P-Rücklösung beobachtet werden konnte (Grüneberg und Kleeberg 2013).

Bei TBS mit hohem Fe-Eintrag gibt es einen Überschuss an P-Bindungspotential, so dass anhand einfacher P-Bilanzberechnungen nicht unterschieden werden kann, welcher Anteil an der P-Retention eines Sees auf Kofällung in der Wassersäule

oder Sorption im Sediment zurückzuführen ist. Bei gegenwärtig typischerweise hohem Fe- und niedrigem P-Eintrag (hohes Fe:P-Verhältnis) lassen sich die niedrigen Phosphatkonzentrationen im Seewasser allein aus der Kofällung in der Wassersäule erklären (Kapitel 5.2). Über lange Zeiträume der Reifung von TBS werden sich unter anderem auch die Bedingungen für die P-Retention verändern (5.4). Einerseits wird der Eintrag von Metallen und damit P-Bindungspartnern nachlassen, und andererseits wird der Eintrag von Nährstoffen und Kohlenstoff zunehmen. Entscheidend ist nun, ob der Fe-Vorrat im Sediment, der sich durch Fe-Einträge in der nachbergbaulichen Phase nach Flutungsende aufgebaut hat, langfristig eine positive Wirkung auf den P-Haushalt der Seen haben wird, auch nachdem sich im Sediment anoxische Bedingungen etabliert haben. Nur wenn die hohe P-Retention von TBS maßgeblich durch Bindungsprozesse im Sediment aufrechterhalten werden kann, ist die Nutzung TBS-spezifischer empirischer P-Modelle sinnvoll und gerechtfertigt.

Insbesondere zum „Paradigma der anoxischen P-Rücklösung“ gibt es einige neue Erkenntnisse, die sich gut auf TBS übertragen lassen (Kapitel 5.5.). Unter anderem wurde gezeigt, dass die langfristige P-Retention in Sedimenten kaum von Redoxbedingungen, sondern von der Fe-Verfügbarkeit im Verhältnis zum P-Eintrag abhängt (Hupfer und Lewandowski 2008). Für das hohe anoxische P-Bindungsvermögen sind weder Sauerstoff noch Nitrat von Bedeutung (Grüneberg et al. 2015). Gerade anoxische Bedingungen könnten durch Wechselwirkungen von Fe-Oxiden mit Mn-Oxiden (Herzsprung et al. 2010) oder die Bildung von Vivianit zu einer hohen dauerhaften P-Festlegung beitragen. Die eisenreichen Sedimente von TBS könnten auch zukünftig effektive P-Senken bleiben, denn Fe(III)-hydroxide mit adsorbiertem Phosphat sind ideale Vorgängerverbindungen, deren reduktive Auflösung eine Voraussetzung für die Vivianitbildung ist (Heinrich et al. 2021).

Bei Seen mit stabiler sommerlicher Schichtung führen reduktive Bedingungen im Hypolimnion nicht zwingend zu erhöhter P-Verfügbarkeit in der euphotischen Zone, solange im Sediment ausreichend Eisen vorhanden ist und Eisen und Phosphor im entsprechenden Verhältnis mobilisiert werden (Kleeberg et al. 2013). Zudem haben die Autoren festgestellt, dass die Mobilität des Eisens unter reduktiven Bedingungen ein Vorteil ist, da Eisen durch Diffusion im Sediment immer wieder an der Sedimentoberfläche angereichert wird und somit mit dem Sedimentwachstum „mitwandert“. Dieser Eisenkreislauf könnte für TBS in späteren Entwicklungsphasen relevant werden und eine langfristig hohe P-Retention ermöglichen, auch nachdem der externe Eiseneintrag nachgelassen hat.

Tabelle 1: Gegenüberstellung von P-Retentionsmechanismen natürlicher Seen und pH-neutraler Tagebauseen.

	natürlicher See	pH-neutraler Tagebausee
P-Sedimentation	Biogene Transformation (Detritus-Sedimentation)	Biogene Transformation + chemische Kofällung
Geschwindigkeit	Langsam	Langsam + schnell
Nettosedimentation vorwiegend abhängig von	Wasseraufenthaltszeit; P-Vorrat im Wasser	P-Eintrag; Fe-, Mn-, Al-Eintrag (P-Bindungspartner)
P-Rücklösung aus dem Sediment	aus Detritus-Mineralisation und redoxsensitiver Bindung, potentiell relevant für P _{See}	potentiell gering durch Überschuss an P-Bindungspartnern

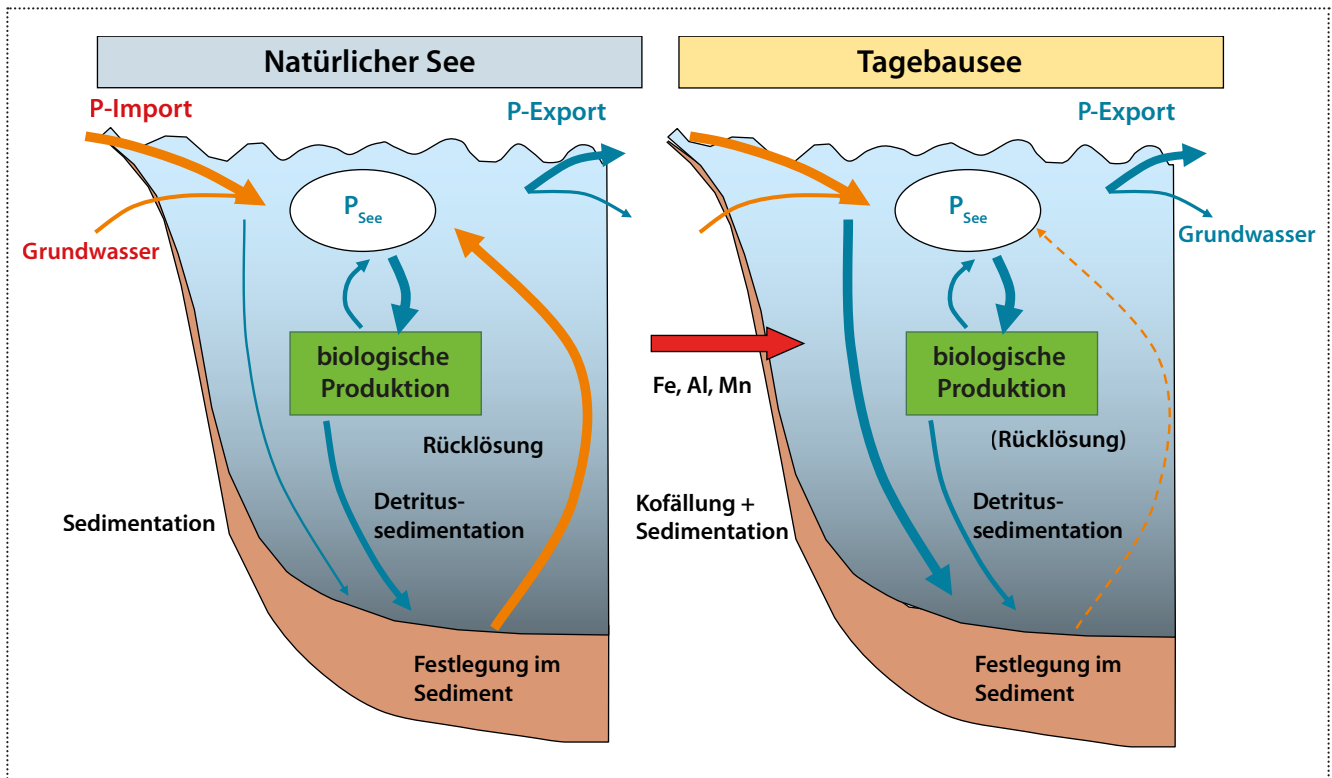


Abbildung 2: Durch den bergbaulich bedingten Eintrag von Metallen in Tagebauseen ist die schnelle Kofällung von Phosphor zusätzlich zur biologischen Transformation von hoher Relevanz. Die P-Rücklösung aus dem Sediment ist aufgrund des Überschusses an P-Bindungspartnern gering.

3.2 Theoretische Grundlagen zur Phosphor-Retention in Tagebauseen durch Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-hydroxiden

Tagebauseen des Braunkohlenbergbaus unterliegen meist einem erhöhten Eintrag von Eisen, das in den umgebenden Kippen und unverritzten Grundwasserleitern durch die bergbauliche Sumpfung und Grundwasserabsenkung sowie die damit verbundene Belüftung des Gebirges freigesetzt wurde und mit dem anströmenden Grundwasser als gelöstes Eisen(II) in die Seen gelangt. Das mit dem Grundwasser eingetragene Eisen(II) wird im oxischen Milieu der Seen zu Eisen(III) oxidiert. In neutralen und schwach sauren Seen ($\text{pH} > 4,5$) ist das Eisen(III) praktisch nicht löslich und fällt als amorphes Eisen(III)-hydroxid aus. Das Eisen(III)-hydroxid sedimentiert, kann zuvor aber lange im Freiwasser als partikuläres Eisen, sogenanntes „Trübungseisen“, verbleiben.

Ähnlich den Hydroxokomplexen gelöster Inhaltsstoffe können die exponierten OH-Gruppen des Eisen(III)-hydroxids dissoziieren (Ionen abspalten) und assoziieren (Ionen anlagern) (Abbildung 3). Die Bindung der Ionen ist pH-abhängig. Im alkalischen Milieu beziehungsweise bei hohen pH-Werten dominiert die Bindung von Kationen, insbesondere Calcium und Magnesium. Bei niedrigen pH-Werten lagern sich bevorzugt Anionen, wie Sulfat und Phosphat, am Oberflächenkomplex der Eisenhydroxide an.

Die theoretischen Grundlagen der Oberflächenkomplexierung und ihrer modellhaften Beschreibung sind in Stumm & Morgan (1996) und Appelo & Postma (2005) ausführlich beschrieben. Speziell zur Oberflächenkomplexierung an Eisen(III)-hydroxid beziehungsweise Ferrihydrit wurden in Dzombak & Morel (1990) die bis dato vorhandenen wissenschaftlichen Untersuchungen zusammengefasst und verglichen, zum Beispiel reaktive Oberflächen, Dichte der Bindungsplätze u. s. w.. Durch Anpassung eines mathematischen Gouy-Chapman-Doppelschichtmodells

an reproduzierbare Messergebnisse recherchierter Laborexperimente leiteten die Autoren eine konsistente Datenbasis für die Oberflächenkomplexierung an Ferrihydrit ab.

Das Oberflächenkomplexierungsmodell (OKM) nach Dzombak & Morel (1990) unterscheidet zwei Bindungsformen der Komplexbildung: eine starke Bindung („strong site“, Hfo_sOH) und eine schwache Bindung („weak site“, Hfo_wOH). „Hfo“ steht für Hydroxous ferric oxide (Eisenoxidhydrat, FeOOH).

Für das Dissoziationsgleichgewicht des Eisen(III)-hydroxid-Oberflächenkomplexes gilt gemäß nachfolgender Gleichung das Massenwirkungsgesetz mit den intrinsischen Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 (aus Dzombak & Morel (1990):

$$\begin{aligned} \text{Hfo_wOH}_2^+ &\leftrightarrow \text{Hfo_wOH}^0 + \text{H}^+ \\ \log K_1 &= \log(\text{H}^+) + \log \left\{ \frac{(\text{Hfo_wOH}^0)}{(\text{Hfo_wOH}_2^+)} \right\} = 7,29 \\ \text{Hfo_wOH}^0 &\leftrightarrow \text{Hfo_wO}^- + \text{H}^+ \\ \log K_2 &= \log(\text{H}^+) + \log \left\{ \frac{(\text{Hfo_wO}^-)}{(\text{Hfo_wOH}^0)} \right\} = -8,93 \end{aligned}$$

Bei der Protonierung der Hydroxidgruppen entstehen freie positive Oberflächenladungen. Bei der Deprotonierung der Hydroxidgruppen entstehen freie negative Oberflächenladungen. An den protonierten beziehungsweise deprotonierten Oberflächengruppen können sich Ionen austauschbar anlagern, zum Beispiel Phosphat, Calcium und andere (Tabelle 2).

Die spezifische Oberfläche des Ferrihydrits ist in Dzombak & Morel (1990) mit $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beziehungsweise $5,33 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ (FeOOH , $88,85 \text{ g mol}^{-1}$) und die Dichte der schwachen Bindungsplätze mit $0,2 \text{ mol/mol Hfo}$ angegeben. Die Dichte der starken Bindungsplätze ist 40-fach geringer ($0,005 \text{ mol/mol Hfo}$) und kann für Eisenhydroxide praktisch vernachlässigt werden. Die starke Bindung ist vor allem für Tonminerale relevant, bei denen austauschbare Ionen in die Zwischenräume der Tonminerale diffundieren.

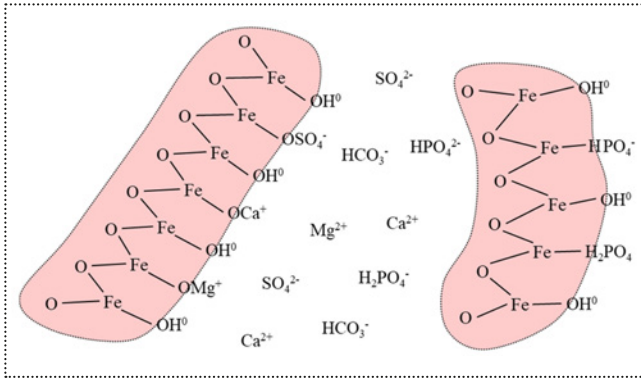


Abbildung 3: Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden (LfULG 2014).

Tabelle 2: Ausgewählte Dissoziationsreaktionen für die Ionensorption an Eisenhydroxid (Hfo – Hydrated ferric oxide), aus Parkhurst & Appelo (1999).

Dissoziationsreaktion	log K
Hfo + wOH ⁰ + Ca ²⁺ ↔ Hfo + wOCa ⁺ + H ⁺	logK _{Ca} = -5,85
Hfo + wOH ⁰ + Mg ²⁺ ↔ Hfo + wOCa ⁺ + H ⁺	logK _{Mg} = -4,6
Hfo + wOH ⁰ + Mn ²⁺ ↔ Hfo + wOMn ⁺ + H ⁺	logK _{Mn} = -3,5
Hfo + wOH ⁰ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ Hfo + wSO ₄ ⁻ + H ₂ O	logK _{SO4} = 7,78
Hfo + wOH ⁰ + SO ₄ ²⁻ ↔ Hfo + wHOSO ₄ ²⁻	logK _{H2SO4} = 0,79
Hfo + wOH ⁰ + PO ₄ ³⁻ + 3H ⁺ ↔ Hfo + wH ₂ PO ₄ + H ₂ O	logK _{H2PO4} = 31,29
Hfo + wOH ⁰ + PO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ ↔ Hfo + wHPO ₄ ⁻ + H ₂ O	logK _{HPO4} = 25,39
Hfo + wOH ⁰ + PO ₄ ³⁻ + H ⁺ ↔ Hfo + wPO ₄ ²⁻ + H ₂ O	logK _{PO4} = 17,72

3.3 Trophieprognose von Tagebauseen und empirische Modelle

3.3.1 Grundlagen zu mathematischen Modellen

Typen mathematischer Modelle

Grundlegend kann zwischen prozessorientierten und empirischen Modellen unterschieden werden. **Prozessorientierte Modelle** setzen ein mechanistisches Verständnis des physikalischen, chemischen und biologischen Wirkungsgefüges voraus. Kern dieser Modelle ist häufig ein System von Differentialgleichungen zur Abbildung von Massen- und Energiebilanzen.

Im Fall komplexer Umweltsysteme ist das mechanistische Verständnis häufig lückenhaft. Die wirkenden Prozesse und Einflussgrößen sind teils unzureichend verstanden oder in ihrer raumzeitlichen Heterogenität praktisch nicht erfassbar. In diesem Fall kommen **empirische Modelle** zum Einsatz. Diese Modelle stellen die Beziehung zwischen interessierenden Variablen mathematisch dar, ohne auf konkrete Prozesse Bezug zu nehmen. Regressionsmodelle oder künstliche neuronale Netze sind typische Vertreter empirischer Modelle.

In der Praxis sind häufig Hybride aus prozessorientierten und empirischen Modelle anzutreffen, die als **semi-empirische Modelle** (oder konzeptionelle Modelle) bezeichnet werden. Konzeptionelle Modelle implementieren zwar grundlegende physikalisch-chemische Konzepte (zum Beispiel Wasser- und Massenbilanzen), nutzen aber auch empirische Ansätze zur Abbildung mechanistisch unverstandener Phänomene. Die Modelle des Vollenweider-Typs (zum Beispiel OECD 1982), die auch Basis der im Rahmen dieses Projekts genutzten Modellansätze sind, können als semi-empirisch bezeichnet werden.

Ein- und Ausgabegrößen von Modellen

Im Kontext empirischer Modelle wird die zu prognostizierende Größe (linke Seite) im Allgemeinen als **abhängige Variable** (response variable, kurz **Response**) bezeichnet. Diese wird aus unabhängigen Variablen abgeleitet, die üblicherweise als **Prädiktorvariablen** (kurz Prädiktoren) bezeichnet werden. Neben den Prädiktorvariablen tauchen auf der rechten Seite empirischer Modelle **Koeffizienten** auf (die auch als Parameter bezeichnet werden). Die Koeffizienten sind numerisch ermittelte Zahlenwerte, die eine bestmögliche Vorhersage der Response aus den Prädiktoren ermöglichen. Die Koeffizienten empirischer Modelle besitzen häufig keine physikalisch interpretierbare Einheit.

Im Kontext prozessorientierter und konzeptioneller Modelle behält diese Terminologie Gültigkeit. Die prognostizierten Größen sind in solchen Modellen stets **Zustandsvariablen**, also messbare Systemeigenschaften (zum Beispiel die P_{see}-Konzentration), die sich durch die Wirkung von Prozessen verändern. Veränderungen der Zustandsgrößen können durch Einflüsse von außerhalb der Systemgrenzen bestimmt werden. Diese äußeren Einflüsse werden als **Randbedingungen** bezeichnet.

Auflösung der zeitlichen Dimension

Sofern zeitliche Entwicklungen (Dynamiken) abgebildet werden, spricht man von **dynamischen Modellen**. In der Regel wird der Begriff nur im Zusammenhang mit prozessorientierten beziehungsweise konzeptionellen Modellen verwendet. Häufig werden dynamische Modelle genutzt, um zukünftige Systemzustände, ausgehend von einem bekannten Anfangszustand, zu prognostizieren. Hierfür werden im Allgemeinen die zugrundeliegenden Differentialgleichungen mittels numerischer Verfahren integriert. Derartige Prognosen können mit zeitlich **konstanten** (**stationären**) oder **schwankenden** (**instationären**) Randbedingungen berechnet werden.

In zahlreichen realen Systemen stellt sich ein **Fließgleichgewicht** (**steady state**) ein, sofern die auf das System wirkenden Randbedingungen über sehr lange Zeiträume konstant (stationär) sind. Fließgleichgewichte bilden somit stabile Endzustände ab, in denen sich die Werte der Zustandsvariablen nicht mehr verändern. Solche Endzustände lassen sich mit dynamischen Modellen prognostizieren, indem die Differentialgleichungen über sehr lange Zeiträume unter Annahme konstanter Randbedingungen integriert werden. Viele Fließgleichgewichte lassen sich jedoch eleganter auf direktem Wege (ohne Integration) berechnen. Hierfür werden die Differentialgleichungen durch Nullstellen der linken Seiten auf ein lösbares System gewöhnlicher algebraischer Gleichungen zurückgeführt (Kapitel 5.3).

Extrapolationsfähigkeit unterschiedlicher Modelltypen

Alle Modelle zur Simulation von Umweltsystemen besitzen Koeffizienten, deren Zahlenwerte durch **Kalibrierung** ermittelt werden müssen. Während der Kalibrierung werden zunächst geschätzte Werte der Koeffizienten mittels numerischer Methoden so opti-

miert, dass die Abweichung zwischen den simulierten und beobachteten Werten der abhängigen Variablen minimal wird. Der hierbei verwendete Satz von Beobachtung der abhängigen und unabhängigen Variablen wird als **Trainingsdatensatz** bezeichnet. Die mittels Optimierung bestimmten Zahlenwerte der Koeffizienten sind unweigerlich auf diesen Trainingsdatensatz konditioniert.

Bei der Anwendung der (zuvor kalibrierten) Modelle sollte zwischen **Interpolation** und **Extrapolation** unterschieden werden. Hierfür ist von Bedeutung, ob die in das Modell eingespeisten Werte der unabhängigen Variablen im Wertebereich des Trainingsdatensatzes liegen oder nicht. Sofern sie innerhalb des Trainingsdatensatzes liegen, handelt es sich formal um eine Interpolation, da auch die abhängige Größe mutmaßlich innerhalb des bereits beobachteten Wertebereichs liegen wird. Liegen die eingespeisten Werte der unabhängigen Variablen jedoch außerhalb des Wertebereiches des Trainingsdatensatzes, handelt es sich um eine Extrapolation, weil Ergebnisse jenseits des bisher beobachteten Wertebereichs zu erwarten sind.

Die Zuverlässigkeit der Berechnungsergebnisse im Extrapolationsbereich hängt stark vom Typ des verwendeten Modells ab. Da grundlegende Phänomene wie Massen- und Energiebilanzen weitgehend uneingeschränkt gelten, behalten streng **prozessorientierte Modelle im Extrapolationsbereich Gültigkeit**. Dagegen sollten **empirische Modelle, mangels mechanistischer Grundlage, nicht für Extrapolationen verwendet werden**.

Modelle werden oft eingesetzt, um zukünftige Systemzustände zu berechnen (**Prognose**) oder erwartete Systemzustände unter Annahme veränderter Randbedingungen abzuschätzen (**Szenarioanalyse**). Naturgemäß handelt es sich hierbei um Extrapolationen, weshalb empirische Modelle in diesem Kontext nur sehr eingeschränkt nutzbar sind.

Modellkonzept für die Trophieprognose von Tagebauseen

Momentan sind nahezu sämtliche betrachteten Tagebauseen sehr nährstoffarm. Beispiele für Tagebauseen in einem fortgeschrittenen Stadium der Entwicklung mit höherer Trophie sind sehr selten. Der Wertebereich des Trainingsdatensatzes für die Kalibrierung empirischer Modelle ist folglich stark eingeschränkt. Gleichzeitig sollen im Rahmen von Trophieprognosen Zeiträume von vielen Jahren bis Dekaden betrachtet werden. Dabei sind auch Szenarien mit stark veränderten Randbedingungen nicht auszuschließen, die zweifelsfrei den Charakter von Extrapolationen erfüllen. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die Anwendung rein empirischer Modelle für Zwecke der Trophieprognose ungeeignet.

Andererseits erscheint auch die Nutzung streng prozessorientierter Modelle gegenwärtig nicht praktikabel. Gründe hierfür sind einerseits Wissenslücken auf Ebene der bio-geo-chemischen Prozesse, welche die temporäre und permanente Retention von Phosphor und dessen Bindungspartnern im Detail steuern. Darüber hinaus lässt sich der Datenbedarf prozessorientierter Simulationsmodelle hinsichtlich der räumlich und zeitlich variablen Randbedingungen im Rahmen der üblichen Trophieprognosen nicht abdecken.

Entsprechend konzentrierten sich die Arbeiten auf die Entwicklung eines praktisch anwendbaren, konzeptionellen Modells zur Abschätzung der Trophie unter den Bedingungen eines Fließgleichgewichts (steady state) (siehe dazu auch Kapitel 5.4). Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dass auch im Extrapolationsbereich Prognosen erhalten werden, die innerhalb eines plausiblen Wertebereichs liegen. Zudem werden die Grenzen der Anwendbarkeit der Modelle anhand von Indikatoren klar definiert (Kapitel 5.5).

3.3.2 P-Retention und empirische „P-Import-P-Konzentrations-Modelle“

Bei den meisten Seen wird Phosphor als der limitierende Faktor für die Primärproduktion angesehen. Die **Phosphorkonzentration** ist die wichtigste Steuergröße für den trophischen Zustand von Seen, oder allgemein für den ökologischen Zustand von Seen, da nicht nur direkt die phytoplanktische Primärproduktion, sondern das gesamte Nahrungsnetz (Makrophyten, Zooplankton, Fische) beeinflusst wird (Brett und Benjamin 2008). Aufgrund der herausragenden Bedeutung der seeinternen P-Konzentration (P_{see}) wurden zahlreiche Modelle zu deren Berechnung beziehungsweise Prognose entwickelt. Ziel dieser Modelle ist es, einen Zusammenhang zwischen der Phosphorbelastung (P-Import) und der P-Konzentration im See herzustellen (P loading vs. P concentration models). Hierzu muss der P-Verlust im See, die Netto-sedimentation, abgeschätzt werden, die von zahlreichen Faktoren abhängen kann: hydraulischer Belastung oder Wasseraufenthaltszeit, Alkalinität, pH, Ca^{2+} , Fe, Al, gelöste Huminstoffe, anorganische suspendierte Partikel, Biomasse und Artenzusammensetzung des Phytoplanktons, Struktur des Nahrungsnetzes, Dauer und Stabilität der thermischen Schichtung, Resuspension und Bioturbation, anoxische Bedingungen im Hypolimnion (Ahlgren et al. 1988). Von diesen Faktoren konnte bisher allerdings nur die Wasser- verweilzeit (t_R) beziehungsweise die hydraulische Belastung (q_s) erfolgreich in empirischen Regressionsmodellen verwendet werden. In der Studie von Sas (1989) wurden die Ca- und Fe-Einträge als erklärende Variablen miteingefasst, aber nicht in Modelle integriert. Nach Brett und Benjamin (2008) werden P-Verluste bei den meisten empirischen Modellen entweder über a) P-Flächenbelastung und mittlere Tiefe (beziehungsweise P_{in} und t_R) erklärt, oder über b) den Nettosedimentationskoeffizienten als Funktion der seeinternen P-Masse oder P-Konzentration (Reaktion ersten Grades; kinetischer Ansatz).

Alle diese Modelle beschreiben Prozesse der P-Retention nicht direkt, sondern betrachten Seen als „black box“ beziehungsweise vollständig durchmischte Reaktoren. Dennoch wird ein prozessbasierter Hintergrund für den P-Verlust angenommen, da sich Retention und Nettosedimentationskoeffizient aus der theoretischen Sedimentationsgeschwindigkeit (apparent settling velocity) P-haltiger Partikel berechnen lassen ($R = v / (q_s + v)$), die empirisch ermittelt werden kann. Für v existieren verschiedene Abschätzungen, die für jeweils ein Set von Seen zwischen 10 m a^{-1} (Vollenweider 1976) und 16 m a^{-1} , für einzelne Seen allerdings zwischen $1, 4$ und $51,6 \text{ m a}^{-1}$ liegen kann (Zusammenstellung in Ahlgren 1988, Nürnberg 1998 und 2009). Als dominierender P-Retentionsmechanismus wird die Sedimentation biogener Partikel (Algendetritus) vermutet (zum Beispiel OECD 1982).

In TBS wirkt zusätzlich beziehungsweise dominiert die **P-Sorption an Metallhydroxide im Wasser und im Sediment**. Der P-Verlust kann daher zusätzlich empirisch durch „Indikatoren der bergbaulichen Beeinflussung“ berücksichtigt werden, wodurch sich die Modellgüte erheblich verbessern lässt (Grüneberg et al. 2011, 2018). Die elektrische Leitfähigkeit und die Sulfatkonzentration im Wasser konnten als indirekte Indikatoren für den Fe-Eintrag genutzt werden. Die beste Prognosegüte wurde allerdings durch die Verwendung des Fe:P-Verhältnisses im Sediment erreicht, da dieser als zeitlich integrierender und direkter Indikator für die Fe-Verfügbarkeit beziehungsweise für den Fe-Überschuss für die P-Bindung verstanden werden kann. Prinzipiell sind weitere Indikatoren denkbar (Fe-, P-, NH_4 -Konzentration im Porenwasser, Sulfatreduktionsrate, Metalleintragsraten), die jedoch bisher aufgrund unzureichender Datenverfügbarkeit nicht in semi-empirische Modelle integriert werden konnten.

4 Methoden

4.1 Auswahl von Tagebauseen für die Studie

Das methodische Konzept für die Entwicklung und Anpassung von semi-empirischen P-Trophie-Modellen ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (zum Beispiel OECD 1982, Foy 1992, Nürnberg 1984, Bret und Benjamin 2008). Prinzipiell werden nur Daten weniger Variablen benötigt: die Wasserverweilzeit, die externe P-Belastung oder P-Zulaufkonzentration und die seeinterne P-Konzentration. Darüber hinaus werden üblicherweise zahlreiche Daten erfasst, die zum Verständnis des gewässerökologischen Zustands beitragen (OECD 1982).

Für die Entwicklung von Trophie-Modellen für Tagebauseen wurde dieser Ansatz erweitert, indem zusätzlich Parameter erfasst wurden, die mit den speziellen P-Retentionsprozessen in Tagebauseen in Verbindung stehen. Diese „Indikatoren der bergbaulichen Beeinflussung“ sind vor allem Metallgehalte in Sedimenten und TBS-spezifische Parameter im Wasser (Metallkonzentrationen, Sulfat, elektrische Leitfähigkeit).

Um eine ausreichende Güte und Konsistenz des Datensatzes sicher zu stellen, müssen alle Parameter (das heißt die Stoffeintrags-, die Wasserqualitäts- und die Sedimentdaten) den etwa gleichen Zeitraum abbilden und Qualitätsanforderungen entsprechen (siehe nachfolgend). Der konkrete Zeitabschnitt richtete sich nach dem verfügbaren hydrologisch-hydrochemischen Gütemodell (Kapitel 4.5) und der Verfügbarkeit von Wasserqualitätsdaten. Für die meisten TBS wurden Mittelwerte über einen Zeitraum von elf Jahren genutzt, in der Regel von 2010 bis 2020 (Tabelle 3, Kapitel 4.3.3). In einigen Fällen wurden repräsentative Einzeljahre genutzt. Die Sedimentdaten sollten am Ende dieser Phase (nachfolgend Bilanzzeitraum genannt) erhoben werden, damit die oberen 3–4 cm Sediment etwa den gleichen Zeitraum repräsentieren. Der genutzte Bilanzzeitraum muss zudem „quasi-stationäre Bedingungen“ repräsentieren, sollte also lange nach Flutungsende liegen, und initiale Seebildungsprozesse sollten abgeschlossen sein (Kapitel 5.4).

Die Zusammenstellung der Daten erfolgte in einem mehrstufigen Verfahren. Zunächst wurde in einer Metadatentabelle von allen bekannten TBS erfasst, ob, in welcher Qualität und aus welcher Quelle die benötigten Daten zur Verfügung stehen. In einem zweiten Schritt wurden die konkreten Daten in einer Tabelle zusammengeführt, die so strukturiert war, dass die Anforderungen an alle später geplanten Auswertungen erfüllt waren. Für die Eignung eines Tagebausees für diese Studie wurden folgende Kriterien definiert:

- pH-neutraler See
- der TBS unterliegt einer gewissen „bergbaulichen Beeinflussung“, wobei hier nicht Einflüsse des aktiven Braunkohlebergbaus gemeint sind, sondern insbesondere im Vergleich zu natürlichen Seen erhöhte Metalleinträge
- es liegt ein möglichst aktuelles hydrologisch-hydrochemisches Gütemodell vor; dadurch ist die Bilanzierung der Stoffeinträge in hoher Qualität möglich

- Sedimentdaten sind vorhanden, die zeitlich zum Gütemodell und den Fracht- und Wasserqualitätsdaten passen; alternativ wurde eine eigene Beprobung durchgeführt
- der TBS befindet sich annähernd im „stationären Zustand“, das heißt im betrachteten Bilanzzeitraum (meist zehn Jahre) gibt es wenig Veränderung der Stoffein- und Stoffausträge und der Seewasserqualität; TBS in Flutung oder in intensiver Nachsorge (zum Beispiel regelmäßige Kalkung) wurden ausgeschlossen
- für die Berechnung der mittleren P-Konzentration im See liegen Analysedaten von hoher Qualität vor, das heißt Bestimmung mittels Photometrie oder ICP mehrmals pro Jahr in mehreren Tiefen, mit einer Bestimmungsgrenze (BG) von $5 \mu\text{g l}^{-1}$, und einer ausreichenden Anzahl von Analysen oberhalb der BG (Kapitel 4.3.3).

In der Metadatentabelle wurden zunächst 135 TBS aus allen Braunkohlebergbauregionen Deutschlands erfasst, v. a. aus der brandenburgischen- und sächsischen Lausitz und Mitteldeutschland, aber auch dem Rheinland und Bayern. Dazu wurden Daten aus vorliegenden Gutachten und Publikationen zusammengestellt und sukzessive durch die Projektpartner ergänzt und analysiert.

Für gut die Hälfte der TBS war kein aktuelles hydrologisch-hydrochemisches Gütemodell verfügbar, so dass auch keine Frachtdaten vorlagen. Weitere TBS wurden aufgrund unzureichender Qualität oder Verfügbarkeit von Wasserqualitätsdaten ausgeschlossen oder weil sie noch in Flutung oder Nachsorge waren. Damit blieben am Ende 42 potentiell geeignete TBS übrig, allerdings fehlten bei circa 15 TBS Sedimentdaten oder passten nicht zum Bilanzzeitraum, sodass für diese Seen im Rahmen dieses Projektes zusätzlich Sediment- und Porenwasser beprobte und analysiert wurde (Kapitel 4.4).

Für die 42 potentiell geeigneten TBS wurden umfangreiche Daten in einer erweiterten „Modelldatentabelle“ zusammengestellt:

Basisdaten	TBS-Name, Sanierungsbereich, Lage (Koordinaten), Jahr Flutungsbeginn und -ende, pH-Status, Behandlung (Kalkung et cetera), Bilanzzeitraum
Morphometrie und Mixis	Fläche, Volumen, max. Tiefe, mittlere Tiefe, Mixis (di-, mero- o. polymiktisch), Flachwasseranteil (<5 m, <10 m)
Hydrologie	Gesamtzu- und Gesamtabfluss, Zufluss Grund- u. Kippenwasser, Zufluss Oberflächenwasser und Einleitungen, Niederschlag, Wasserverweilzeit
Stoffeinträge (Masse pro Jahr)	Gesamter P-Eintrag, P-Eintragspfade (Grund- und Kippenwasser, Oberflächenwasser, Niederschläge, weitere Eintragspfade (Baden, Vögel et cetera)), Fe-, Mn- u. Al-Einträge jeweils separat aus Grund- und Kippenwasser und Oberflächenwasser

Seewasser	pH-Wert, Basenkapazität ($K_{B8,2}$), Säurekapazität ($K_{S4,3}$), elektrische Leitfähigkeit, Konzentrationen von Sulfat, anorganisch gelöstem Phosphor, Gesamtphosphor (TP), Ammonium, Chlorophyll a, Eisen, Aluminium und Mangan (gelöst und gesamt), Sauerstoffkonzentration und -sättigung
Sediment-Feststoff	Untersuchungsjahr, Schichtdicke Probe-nahme, Glühverlust, Gesamtkohlenstoff, organischer Kohlenstoff, Gesamteisen, Gesamt-Al, Gesamt-Mn, Gesamt-P, Gesamtschwefel, Vivianit (qualitativ)
Sediment-Porenwasser	Phosphat (als SRP), gesamt gelöstes Fe, gesamt gelöstes Mn, Sulfat, Ammonium

Die Datensätze wurden einer intensiven Prüfung unterzogen. Unerwartet große Probleme bereitete die seeinterne P-Konzentration, da bei zahlreichen potentiell geeigneten TBS viele TP-Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wobei die BG etwa zu gleichen Teilen mit $5 \mu\text{g l}^{-1}$ oder $10 \mu\text{g l}^{-1}$ angegeben wurde (siehe Kapitel 5.1). TBS mit $>70\%$ TP-Messwerten $< BG$ wurden aus dem Modelldatensatz entfernt (betrifft zum Beispiel

Störmthaler See, Neuhauser See, Haselbacher See, Haubitzer See, Holzweißiger Ostsee, RL Hauptwasserhaltung). Die TP-Daten einiger Seen waren zudem von Ausreißern behaftet und teilweise nicht plausibel, so dass Sonderprobenahmen bei ausgewählten TBS durchgeführt und die Ergebnisse zur Datenplausibilisierung genutzt wurden (siehe Kapitel 5.1). Einige wenige TBS (Auensee, Erikasee) wurden aus dem Modelldatensatz entfernt, da nicht repräsentative Sedimentdaten oder unplausible P_{in} - oder P_{see} -Daten vermutet wurden.

Um einen möglichst großen Wertebereich der seeinternen P-Konzentration abzudecken, wurden auch Datensätze von 9 natürlich entstandenen Seen ergänzt, die die oben beschriebenen Kriterien erfüllten (Kapitel 4.2). Für die Modelladaptation standen 29 Seendatensätze zur Verfügung (Tabelle 3, Tabelle 7). Darin enthalten sind neun Datensätze der Studie Grüneberg et al. (2011, 2018). Drei TBS (Kulkwitzer See, Schönfelder See und Seelhausener See) sind mit je zwei Datensätzen vertreten, da Daten von zwei Bilanzzeiträumen inkl. passender Sedimentdaten vorlagen. Die Streubreite der mittleren TP-Konzentration (P_{see}) in den ausgewählten TBS lag zwischen $2,5$ und $18 \mu\text{g l}^{-1}$. In den natürlichen Seen wurden höhere Konzentrationen im Bereich zwischen 14 und $85 \mu\text{g l}^{-1}$ gemessen.

Tabelle 3: Hydromorphologische, hydrologische und chemische Kenngrößen der in dieser Studie genutzten TBS und natürlichen Seen. (* Auensee und Erikasee wurden in die Modellkalibrierung nicht mit einbezogen; siehe auch Tabelle 7).

	Tagebausee	Abk.	Ende Flutung	Behandlung	Bilanzzeitraum von – bis		Mittelwert Seewasser von – bis		A	V	z _m	z _{max}	Q _{in}	t _R	Mixis	P _{in}	L _{ext}	P _{See}	SO ₄ ²⁻	ELF
									10 ⁶ m ²	106 m ³	m	m	10 ⁶ m ³ a ⁻¹	a		µg l ⁻¹	g m ⁻² a ⁻¹	µg l ⁻¹	mg l ⁻¹	µS cm ⁻¹
	Auensee*	Auen	2007		2013	2013		2013	0,1	0,3	3	10,8	0,19	1,7	di	134	0,214	10,6	1150	2340
	Bärwalder See	Bärw	2009		2009	2015	2009	2020	12,8	160	12	46	44,9	3,6	di	130	0,455	9,7	150	463
	Bischdorfer See	Bish	2013	Initial 2015	2015	2020	2015	2020	2,5	18,0	7	21	6,4	2,8	di	73	0,186	10,3	574	1171
	Dreiweiberner See	Drei	2002		2015	2019	2014	2020	2,8	30,3	11	24	8,4	3,6	di	104	0,311	7,2	166	523
	Erikasee*	Erik	ca. 1960		2011	2015	2010	2020	1,5	4,8	3	14	12,8	0,40	di	71	0,586	14,7	262	692
	Geierswalder See	Geie	2013	Initial 2013	2013	2018	2010	2020	6,8	95,8	14	34	21,5	4,4	di	173	0,547	8,0	312	774
	Großer Goitzschensee	Goit	2002		2013	2013	2010	2020	13,5	208	15	49	20,3	10,2	di	64	0,096	4,4	497	1165
	Harthsee	Hart	1996		2010	2010	2010	2015	0,8	4,5	5	13,7	0,7	6,8	di	51	0,040	4,3	728	1453
	Kulkwitzer See	Kulk	1973		2000	2000	2010	2020	1,6	27,0	17	30,2	2,0	13,8	di	47	0,058	5,0	803	2090
	Lichtenauer See	Lich	2011	Initial 2012	2013	2019	2010–2013	2020	3,2	21,9	7	17	5,8	3,8	di	101	0,180	8,6	1814	2805
	Lohsa II	Lohs	2015		2016	2019	2016	2020	9,5	74,8	8	40	55,7	1,3	di	136	0,795	7,9	320	790
	Neuhauser See	Neuh	2005		2020	2020	2010/2015	2020	1,6	18,1	11	25,5	4,9	3,7	di	56	0,179	5,2	570	1537
	Scheibe-See	Sche	2011		2012	2019	2012	2020	6,8	106	16	35,6	12,8	8,3	di	94	0,177	7,5	499	1074
	Schladitzer See	Schl	2012		2013	2018	2010	2020	2,2	22,0	10	29	3,8	5,7	di	32	0,057	7,5	349	1075
	Schönfelder See	Schö	2008		2010	2018	2010	2020	1,4	8,3	6	14	4,9	1,7	di	99	0,345	9,4	669	1486
	Seelhausener See	Seel	2005		2013	2013	2010	2015	6,3	75,8	12	23,7	10,6	7,1	di	56	0,094	7,3	316	911
	Seelhausener See	Seel	2005		2020	2020	2015	2020	6,3	75,8	12	23,7	11,0	6,9	di	40	0,070	5,4	270	818
	Werbelineer See	Weli	2010		2008	2008	2010	2015	4,4	43,5	10	37	5,6	7,7	di	39	0,050	7,6	525	1344
	Zechau III	Zech	2100		2019	2019	2015	2020	0,1	0,4	3	8	0,5	0,8	di	43	0,185	6,3	565	1356
	Zwochauer See	Zwoc	2054		2008	2008	2010	2020	0,1	0,6	7	16,5	0,1	6,9	di	66	0,063	10,2	429	1034
aus Grüneberg et al. (2018)	Speicherbecken Borna	Born			1990	1999			2,8	53,0	19	27,5	2,0	26,9	di	209	0,148	18,0	662	1595
	Gräbendorfer See	Gräb	2017			2006			4,3	92,9	22	46,8	6,7	13,8	di	116	0,183	12,8	442	977
	Schönfelder See	Schö	2008			2009			1,4	9,4	7	12,6	5,2	1,8	di	70	0,254	11,0	365	996
	Senftenberger See	Senf	1972		1995	2005			10,0	67,0	7	24	22,4	3,0	di	103	0,230	14,6	197	605
	Cospudener See	Cosp	2000			2007	2010	2015	4,4	107,0	24	54	4,0	26,8	di	77	0,070	2,5	1030	1790
	Haselbacher See	Hase	2002			2004			3,4	25,0	7	32,7	3,6	7,0	di	60	0,063	4,0	953	1799
	Markkleeberger See	Mark	2012			2008	2010	2015	2,5	59,4	24	55,5	2,3	26,4	di	38	0,034	2,5	968	1784
	Werbener See	Werb	2090			2006			0,6	6,3	10	27	0,4	17,4	di	84	0,048	3,8	818	1617
	Kulkwitzer See	Kulk	1990			2000			1,6	27,0	17	30,2	1,04	25,9	di	92	0,061	7,0	888	2090
	Mittelwert	nur für TBS, die für Modellkalibrierung genutzt wurden (ohne Auensee und Erikasee)							4,2	53,2	11,9	29,6	9,9	9,2		83,4	0,184	7,7	588	1301
	Standardabweichung								3,7	50,9	5,8	12,8	13,3	8,4		42,5	0,178	3,6	352	543
	Minimum								0,1	0,4	3,2	8,0	0,1	0,8		32,3	0,034	2,5	150	463
	Maximum								13,5	208	24,3	55,5	55,7	26,9		209	0,795	18,0	1814	2805
	Speicherbecken Witznitz	Witz							2,36	22,8	10	18	27,97	0,8	poly	163	1,933	76	130	
natürliche Seen	Groß Glienicker See	GGs							0,7	4,5	6,8	11,0	0,2	22,0	di	276	0,085	23	43	
	Neuendorfer See	Neu							3,0	6,0	2,0	4,0	299,6	0,0	poly	64	6,511	56		
	Plötzensee	Plöt							0,1	0,3	3,6	6,8	0,1	3,5	di	359	0,367	85	130	
	Müggelsee	Mug							7,7	36,5	4,8	8,9	138,8	0,4	poly	95	1,256	69		
	Scharmützelsee	Scha							12,1	108,2	8,9	29,5	10,4	10,4	di	198	0,170	53	51	
	Langer See	Lan							1,3	2,8	2,2	3,8	32,5	0,1	poly	120	3,000	68		
	Stechlinsee	Stch							4,3	96,9	22,8	68,5	1,1	85,0	di	154	0,041	14		
	Nehmitzsee	Nehm							1,7	10,9	6,4	18,6	1,1	9,8	di	87	0,057	19		

4.2 Zusätzliche Einbeziehung von Daten natürlicher Seen

Daten natürlicher Seen wurden einbezogen, um ein breites Spektrum von Seen entlang eines Trophie-Belastungsgrades abbilden zu können. Insbesondere Fe-reiche natürliche Seen ermöglichen Rückschlüsse auf Prozesse, die für TBS in zukünftigen Entwicklungsphasen typisch sein könnten (Kapitel 5.4 und 5.5). Im Rahmen der Studie wurden Daten von neun natürlichen Seen zusammengetragen und in der gleichen Matrix wie die Daten der TBS strukturiert. Der Speicher Witznitz wurde als natürlicher See betrachtet, denn hier ließen sich keine bergbaulichen Beeinflussungen erkennen und insbesondere das Sediment ist Fe-arm. Drei dieser Seen zeichnen sich durch einen für natürliche Seen hohen Eisengehalt im Sediment aus: Groß Glienicker See, Müggelsee, Neuendorfer See. Für diese Seen standen zusätzlich zu den Bilanzdaten umfangreiche auch vertikal hoch aufgelöste Sediment- und Porenwasserdaten zur Verfügung. Zusätzlich wurden ausgewählte Daten weiterer natürlicher Seen für spezielle Fragestellungen genutzt, zum Beispiel zum Fe-Eintrag oder der präferentiellen N-Rücklösung. Die Daten natürlicher Seen wurden Veröffentlichungen entnommen oder stammen aus eigenen Untersuchungen (Tabelle 4).

4.3 Wasserbeschaffenheit

Für diese Studie wurde vorwiegend auf vorhandene Daten zurückgegriffen. Um eine möglichst homogene Datenbasis zu erhalten, wurden für die 42 potentiell geeigneten Tagebauseen (vergleiche Kapitel 4.1) Daten zur Wasserbeschaffenheit für den Zeitraum 2010–2020 bei verschiedenen Institutionen angefragt. Der Großteil der Daten entstammt dem Montanhydrologischen Monitoring (MHM) der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV) (LMBV, 2019). Weitere Daten für Seen außerhalb des Zuständigkeitsbereiches der LMBV

wurden von der Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen (LTV) sowie vom Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) zur Verfügung gestellt. Für in Sachsen-Anhalt gelegene TBS wurden online verfügbare Daten des Landesbetriebes für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW) genutzt, die online über das Datenportal des Gewässerkundlichen Landesdienstes Sachsen-Anhalt (GLD) verfügbar sind (<https://gld.lhw-sachsen-anhalt.de/>). Von den zusammengetragenen TP-Rohdaten stammen zum Beispiel 61 % von der LMBV, 16 % vom LfULG, 13 % vom GLD und 9 % von der LTV.

Die Auswertung der Daten förderte einen unerwartet großen Anteil von TP-Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze (etwa zu gleichen Anteilen 5 oder 10 µg l⁻¹) zutage (Kapitel 4.1, Kapitel 5.1). Um echte Messwerte (Zahlen) im Konzentrationsbereich unterhalb von 10 µg l⁻¹ zu erhalten und eine Plausibilitätskontrolle der vorhandenen Daten durchzuführen, wurden (entgegen der ursprünglichen Projektidee) die TP-Konzentration von Wasserproben ausgewählter TBS durch das Labor des Lehrstuhls Gewässerschutz der BTU analysiert (siehe Kapitel 4.3.2).

4.3.1 Wasserprobenahme- und Analytik

Da die meisten Daten dem MHM der LMBV entstammen, wird es an dieser Stelle kurz vorgestellt. Auch die anderen Landes-einrichtungen, die Daten für das Projekt bereitgestellt haben, arbeiten nach gängigen Standardmethoden. Das Montanhydrologische Monitoring der LMBV (LMBV, 2019) ist ein Werkstandard, das mit dem Ziel entwickelt wurde, die Untersuchung von Gewässern in der Bergbaufolgelandschaft auf eine einheitliche methodische Basis zu stellen und somit einen konsistenten Datensatz zu erheben. Sowohl die Probenahme als auch die analytischen Leistungen müssen nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 akkreditiert sein (Tabelle 5).

Tabelle 4: Zusammenstellung der für diese Studie genutzten Quellen für Daten natürlicher Seen.

See	Datenquellen für Wasserbeschaffenheit, P-Fracht und Wasserbilanz	Datenquellen Sediment- und Porenwasser
Seen mit vollständigem Bilanz- und Sedimentdatensatz analog zu TBS		
Groß Glienicker See	Kleeberg et al. (2012); Kleeberg et al. (2013); P-Fracht eigene Berechnungen	Heinrich et al. (2021); Kleeberg et al. (2013)
Neuendorfer See	Kommana et al. (2022);	Friedland et al. (2021)
Müggelsee	Shatwell und Köhler (2019)	Friedland et al. (2021); Kommana et al. (2022); NITROLIMIT (2016)
Plötzensee	Heinrich et al. (2022) und eigene Berechnungen	Heinrich et al. (2022)
Scharmützelsee	Grüneberg et al. (2011)	Grüneberg et al. (2011); unveröffentlichte Daten BTU Cottbus-Senftenberg, LS Gewässerschutz
Langer See	Rücker et al. (2019); NITROLIMIT (2016)	NITROLIMIT (2016); unveröffentlichte Daten BTU Cottbus-Senftenberg, LS Gewässerschutz
Stechlinsee	Gonsiorczyk et al. (2002)	Casper et al. (1995)
Nehmitzsee	Gonsiorczyk et al. (2002)	Gonsiorczyk et al. (1997)
SP Witznitz	LTV	Beprobung im Rahmen dieses Projekts
Zusätzliche Seen für spezielle Fragestellungen		
Untere Havel	Grüneberg et al. (2015)	
Lake Bolmen	Björneras (2021); Klante et al. (2021)	
Aydat Lake	Michard et al. (2001); Minard et al. (2001); Beauger et al. (2022)	
Canadian soft water lakes	Dillon und Evans (2001)	

Tabelle 5: Methoden und Bestimmungsgrenzen ausgewählter Parameter bei der Seewasser- und Porenwasseranalytik nach dem Montanhydrologischen Monitoring (MHM) der LMBV (LMBV, 2019).

Parameter	Methode / Norm	Bestimmungsgrenze
Feld-Untersuchungen		
pH-Wert	DIN EN ISO 10523:2012-04	-
Elektrische Leitfähigkeit (25 °C)	DIN EN 27888:1993-11	-
Sauerstoff	DIN EN ISO 5814:2013-02	-
Redoxspannung U_H	DIN 38404-6:1984-05	-
Sichttiefe	DIN EN ISO 7027:2000-04	-
Labor-Untersuchungen		
Säurekapazität $K_{s4,3}$	DIN 38409-H7-2	0,01 mmol l ⁻¹
Basekapazität $K_{b8,2}$	DIN 38409-H7-4-1:2005-12	0,01 mmol l ⁻¹
Chlorophyll a	DIN 38412-16:1985-12	0,1 µg l ⁻¹
o-Phosphat-Phosphor	Verwendung der membranfiltrierten Proben (0,45 µm); DIN EN ISO 6878:2004-09 (fotometrisch); DIN EN ISO 15681-1:2005-05 (FIA)	0,005 mg l ⁻¹
Phosphor-gesamt	DIN EN ISO 6878:2004-09 (fotometrisch); DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP); DIN EN ISO 15681:2005-05 (FIA)	0,010 mg l ⁻¹ oder 0,005 mg l ⁻¹
Ammonium-Stickstoff	DIN 38406-5:1983-10 (fotometrisch); DIN EN ISO 11732:2005-05 (FIA); DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC 2)	0,04 mg l ⁻¹
Calcium	DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP); DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC)	0,5 mg l ⁻¹
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1:2009-07	20 mg l ⁻¹
Sulfid, leicht freisetzbar	DIN 38405-27:2017-10	0,1 mg l ⁻¹
Eisen, gelöst	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg l ⁻¹
Aluminium, gelöst	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg l ⁻¹
Mangan, gelöst	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg l ⁻¹

In der Leistungsbeschreibung (LB) Seewasserprobenahme und -analytik des MHM (2019) ist festgelegt: Die Seen werden in der Regel viermal pro Jahr beprobt. Üblicherweise findet die Beprobung an der tiefsten Stelle des Sees/Teilbereiches des Sees statt. In Ausnahmefällen (zum Beispiel sehr flache Gewässer oder nach behördlichen Vorgaben) ist eine Uferprobenahme zulässig. Grundsätzlich ist eine repräsentative Entnahme von Seewasserproben für die chemische Analytik nur als tiefendiskrete Schöpfproben (Tiefe in Abhängigkeit der Schichtung) möglich.

4.3.2 Gesamtposphor-Bestimmungen im Labor des Lehrstuhls Gewässerschutz der BTU

Da eigene Untersuchungen im Rahmen des Projektes ursprünglich nicht vorgesehen waren, sollte der Aufwand für die zusätzlichen Analysen so gering wie möglich gehalten werden. Daher wurden die Probenehmer der LUG Engineering GmbH, Büro Senftenberg, der Spezial- und Bergbau-Servicegesellschaft Lauchhammer mbH (SGL), Analytisches Labor Kittlitz sowie des IfUA Umweltberatung und Gutachten GmbH Bitterfeld gebeten, im Rahmen des durch die Projektpartner BGD und IWB beauftragten Montanhydrologischen Monitorings zusätzliche Wasserproben für die Analyse im BTU-Labor abzufüllen und einzufrieren. Ergänzend zu diesen MHM-Proben aus dem 4. Quartal 2019 und dem 1. Quartal 2020 wurden einige Wasserproben während der Sedimentbeprobungen (Kapitel 4.4) im Sommer 2020 entnommen und ebenfalls analysiert.

Die TP-Bestimmung erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 6878 (2004) durch oxidativen Aufschluss und anschließender photometrischer Bestimmung des gelösten Phosphors nach der Molybdänblauemethode. Alle TP-Proben wurden vor dem Einfrieren angesäuert, das heißt zu 1 ml 0,1 mol/l H_2SO_4 , die in einer

PE-Flasche vorgelegt war, wurden exakt 100 ml der unfiltrierten Wasserprobe hinzugegeben. Die Probenflaschen sowie alle verwendeten Laborgeräte wurden vor der Benutzung mindestens für 30 min mit verdünnter Salzsäure (konz. HCl 1:1 mit A. dest. verdünnt) behandelt und anschließend sorgfältig per Hand mit demineralisiertem Wasser neutral gespült, wobei für den letzten Spülgang stets warmes Reinstwasser verwendet wurde. Wenn möglich (zum Beispiel für das Ansetzen der Kalibrierstandards) wurden Kunststoffgefäße verwendet, um eine Störung der Analyse durch Silikat zu minimieren. Die Aufschlussgefäße (25 ml Glasvials, Deckel mit teflonbeschichtetem Septum) wurden vor der Verwendung zusätzlich mit einem Reinigungsaufschluss behandelt (16 ml Reinstwasser und Aufschlussreagenz, anschließend Autoklavenbehandlung wie folgt beschrieben).

Für den TP-Aufschluss wurden 2,4 ml $Na_2S_2O_8$ -Lösung (4,404 g auf 100 ml Reinstwasser) in die Vials vorgelegt. (Es ist auf die Verwendung von P-freiem Peroxidisulfat und die korrekte Lagerung der Chemikalie im Kühlschrank zu achten.) Anschließend wurden 16 ml der Wasserprobe, Reinstwasser (für Blindwertproben) oder Standardlösungen (Merck-Standard 1000 mg l⁻¹ PO_4^{3-} ; Verdünnungsreihe von 3 bis 21 µg l⁻¹ P) hinzugegeben. Die Aufschlussvials wurden fest verschlossen und für 3 h bei 120 °C im Autoklaven aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurden zuerst 0,8 ml Ascorbinsäurelösung (2,5 g Ascorbinsäure in 25 ml Reinstwasser) und nach einer Wartezeit von 30 sec 0,8 ml saure Molybdatlösung zugeben. Anschließend wurde der Ansatz gut durchmischt und nach 15 min die Absorption am Spektralphotometer bei 880 nm in einer 5-cm-Küvette gemessen. Als Leerwert diente eine mit Reinstwasser gefüllte Küvette. Damit wurde eine Nachweisgrenze von rund 2 und eine Bestimmungsgrenze von rund 5 µg l⁻¹ erreicht.

Die Herstellung des Molybdat-Reagenz erfolgte wie folgt: Schwefelsäure (II) durch Verdünnen von konz. H_2SO_4 ($D=1,84$) im Verhältnis 1:1 mit Reinstwasser herstellen. 3,25 g Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Reinstwasser lösen. 17,5 ml Reinstwasser mit 57,5 ml Schwefelsäure (II) mischen und zur $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Lösung hinzufügen. 0,0875 g Kaliumantimon (III)-oxidtartrat $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Reinstwasser lösen und zur sauren Molybdatlösung hinzufügen und mischen.

4.3.3 Berechnung der Mittelwerte für die TP-Konzentration (P_{see}) und andere Wasserbeschaffenheitsparameter

Die von den verschiedenen Institutionen (LMBV, LfULG, LTV, BTU, LHW) stammenden Daten (siehe Kapitel 4.3) wurden in ein einheitliches Format gebracht und mit Hilfe einer Microsoft Access®-Datenbank verwaltet. Die vertikale Auflösung war unterschiedlich, das heißt es gab sowohl Mischproben über bestimmte Tiefenstufen als auch Einzelproben aus diskreten Tiefen. Sofern keine Angaben zur Tiefenstufe vorhanden waren (Epilimnion, Metalimnion, Hypolimnion, über Grund), wurden diese anhand der Vertikalprofile der Wassertemperatur zugeordnet.

Da die Zielgröße der Trophiemodelle die seeinterne Phosphorkonzentration P_{see} ist, wurde besonderes Augenmerk auf die Gesamtposphor-Konzentrationen gelegt. Zur Plausibilitätskontrolle der TP-Werte wurden die Daten für jede Messstelle über den gesamten Zeitraum 2010–2020 geplottet. Da die Ursachen für eventuelle Abweichungen (zum Beispiel Rutschungen, Flutungen, Sanierungsmaßnahmen) unbekannt waren, wurden einzelne Daten, die deutlich vom Langzeittrend abwichen, eliminiert. Lagen Messwerte unterhalb der angegebenen Bestimmungsgrenze, wurde die halbe BG als Zahlenwert eingesetzt. Die Berechnung von Mittelwerten für den betrachteten Bilanzzeitraum erfolgte für den oberen, durchmischten Teil der Wassersäule (Epilimnion) beziehungsweise bei fehlender thermischer Schichtung für die gesamte Wassersäule. Somit wurden hypolimnische und Werte über Grund nicht in die Berechnung einbezogen. Gab es an einem Gewässer mehrere Messstellen, wurde zuerst ein Tagesmittelwert über alle Messstellen berechnet, die sich gemäß den Plots ähnlich verhielten (bei wenigen TBS wurden Messstellen im Flachwasserbereich ausgeschlossen). Aus diesen Tagesmittelwerten wurde dann der Mittelwert für den Bilanzzeitraum berechnet. Wenn ein TBS von mehreren Institutionen parallel beprobt wurde (LMBV, LfULG, BTU), gingen die Werte gleichberechtigt in den Mittelwert ein.

Der Bilanzzeitraum richtete sich primär nach dem Zeitraum, den das jeweilige hydrologisch-hydrochemische Gütemodell umfasst (siehe Kapitel 4.5.2). Da die meisten TBS keinen Trend in den TP-Konzentrationen aufwiesen, wurde in einigen Fällen der Zeitraum für die Mittelwertbildung der Wasserqualitätsdaten etwas weiter als der Bilanzzeitraum gefasst (Tabelle 3), um die Zahl der berücksichtigten Messwerte zu erhöhen und somit einen repräsentativeren Mittelwert berechnen zu können (in der Regel gibt es nur 4 Beprobungen pro Jahr; siehe Kapitel 4.3.1).

Die Berechnung des Trophie-Index erfolgte nach der Vorschrift und mit Hilfe des MS Access®-basierten Auswertungstools der LAWA (LAWA, 2014). In die Index-Berechnung gehen die TP-Konzentrationen als Saisonmittel und als Frühjahrsvollzirkulationswert ein, Chlorophyll a sowie Sichttiefe, ebenfalls als Saisonmittel. Die Anforderungen an die Probenahme sind geringer als für die Verfahren der ökologischen Gewässerbewertung gemäß EU-WRRL. Die Mindestforderung von vier Probenahmen zwischen März und November war für die meisten Seenjahre des MHM erfüllt.

4.4 Sedimentprobenahme und -analytik

Die Sedimentdaten stammten für die meisten TBS von Beprobungen im Rahmen des Montanhydrologischen Monitorings oder Sonderprogrammen im Rahmen der Erstellung von limnologischen Gutachten. Zusätzlich wurden für insgesamt 19 TBS 2020/2021 im Rahmen dieses Projekts Sedimentdaten erhoben, davon wurden 11 TBS für die Modellkalibrierung genutzt. Für neun TBS lagen Daten von Sedimentbeprobungen der BTU Cottbus aus den Jahren 2009/2010 vor (Grüneberg et al. 2011, 2018). Das Probenahmedatum, die Lage der Probnahmestellen und die Wassertiefe sind in Anlage 1 zusammengefasst. Probenahme und Probenaufbereitung waren bei den verschiedenen Untersuchungsprogrammen etwa gleich, die Analysemethoden unterschieden sich jedoch.

4.4.1 Sedimentprobenahme

Die Entnahme ungestörter Sedimentkerne erfolgte in allen Fällen mit einem Sedimentstecher (Firma UWITEC, Mondsee, Österreich) in Kunststoffröhren (Durchmesser 60 mm). Die Sedimentkerne wurden mit Hilfe einer Schneidevorrichtung in Segmente progressiver Schichtdicke geschnitten (0–2 cm, 2–4 cm, 4–6 cm, 6–10 cm, et cetera). Die Lagerung des Frischsediments erfolgte in Zentrifugenröhrchen luftdicht bei 4 °C (für Feststoffanalysen) und in Kunststoff-Petrischalen bei -18 °C für Röntgendiffraktometrie.

Für diese Studie wurden Daten der obersten Sedimentschichten genutzt, in der Regel die oberen 3–4 cm. Für ausgewählte TBS wurden zusätzlich vertikal aufgelöst bis zu neun Schichten unterschiedlicher Mächtigkeit gewonnen und untersucht. Für eine ausreichende Probenmenge wurden an jeder Stelle zwei bis drei Kerne entnommen. Das Material der oberen Schichten wurde zu einer Probe vereint, um die kleinräumige Sedimentheterogenität mit zu erfassen. Die Sedimentprobenahme erfolgte meist an der jeweils tiefsten Stelle des Sees. In einigen TBS wurden mehrere Stellen beprobt (Speicher Borna, Senftenberger, Gräbendorfer, Bärwalder, Lichtenauer, Schönfelder, Bischdorfer See) und Mittelwerte der oberen Sedimentschichten genutzt. Flachwasserbereiche (circa < 5 m) wurden jedoch nicht mit einbezogen.

Für die Gewinnung des Porenwassers wurde ein separater Sedimentkern auf die gleiche Art geschnitten, die Proben der jeweiligen Schichten in 50 ml Zentrifugenröhrchen gefüllt und für wenige Stunden bis zur Zentrifugation bei circa 4 °C gelagert.

4.4.2 Sediment- und Porenwasseranalyse

Das Feuchtsediment wurde bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das getrocknete Sediment wurde für die nachfolgenden Analysen in einem Achat-Mörser zermahlen und homogenisiert. Die Aliquote für Röntgendiffraktometrie wurden gefriergetrocknet. In Tabelle 6 sind Methoden und Normen zusammengestellt.

Trockenrückstand und Wassergehalt wurden angelehnt an DIN ISO 11465:1996-12 durch Trocknung bei 105 °C bestimmt, und alle Analysedaten wurden rechnerisch auf die 105 °C getrocknete Probe bezogen.

Gesamt-Kohlenstoff, -Stickstoff und -Schwefel wurden mittels CHNS Elementaranalysator bestimmt (Untersuchungsprogramm 2020: vario El cube, Elementar Germany; Untersuchungsprogramm 2010: vario Macro, Elementar, Germany; angelehnt an DIN ISO 15936:2012-11 und DIN ISO 13878:1998-11).

Die **Aufschlüsse für die Bestimmung von Metallen und Gesamtphosphor** unterschieden sich: Im MHM wird ein Königswasseraufschluss nach DIN ISO 11466:1997-06 und DIN EN 13346:2001-04 (Verfahren A) genutzt. Bei den BTU/IGB-Programmen 2010/2020 wurde ein Veraschungsaufschluss nach Andersen (1976) genutzt, bei dem die gemahlene Sedimentprobe zunächst 2 Stunden bei 550 °C geglüht und anschließend für mindestens 30 Minuten in heißer 2N HCl extrahiert wird.

Die Bestimmung von **Metallen und Gesamtphosphor** in den Säureextrakten erfolgte im Rahmen des MHM und des Messprogramms 2020 mittels ICP-OES, während im BTU-Messprogramm 2010 nur Gesamteisen- und -Phosphor photometrisch bestimmt wurden (Grüneberg et al. 2018).

Trotz unterschiedlicher Aufschluss- und Analyseverfahren sind die Daten der wichtigsten Feststoffparameter vergleichbar. Für das Verfahren Veraschungsaufschluss und photometrische Bestimmung wurde die Wiederfindung für Gesamteisen und -Phosphor in TBS-Sedimenten gegen Königswasser und mit zertifizierten Standards getestet (Grüneberg 2006). Es kann davon ausgegangen werden, dass Mn und Ca annähernd gleich effizient durch Königswasser und heiße HCl extrahiert werden. Die Al-Gehalte (und auch K und Na) sind mit HCl-Aufschluss jedoch niedriger als mit Königswasser, und die Daten der Untersuchungsprogramme daher nicht vergleichbar.

Die Bestimmung der **P-Bindungsformen im Sediment** erfolgte für ausgewählte TBS mit einem sequentiellen Extraktionsverfahren nach Hupfer (1998) und Grüneberg (2006). Hierfür wurde jeweils etwa 1,5 g Frischsediment nacheinander mit verschiedenen Extraktionsmitteln geschüttelt, um selektiv bestimmte P-Phasen aus der Sedimentmatrix zu lösen. Von Interesse

war vor allem der reduktiv lösliche an Fe-Hydroxide gebundene P (extrahierbar mit Bicarbonat gepufferter Dithionitlösung), der an Metalloxide (insbesondere Al) gebundene P (reaktiver P extrahierbar mit Natriumhydroxidlösung) und organisch gebundener P in Mikroorganismen, Detritus und Huminstoffen (nicht reaktiver P im NaOH-Extrakt). Ergänzt wurden die im Rahmen dieser Studie erhobenen Daten durch Daten des MHM, eigene ältere Untersuchungen sowie aktuellen Veröffentlichungen (siehe Tabelle 4).

Vivianit wurde zunächst lichtmikroskopisch in den gefriergetrockneten Proben von allen 2020 beprobten Sedimenten gesucht. Bei neun TBS wurden insgesamt 18 Proben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht: Dreiweibern, Bärwalder See, Lohsa II, Geierswalder See, Erikasee, Auensee, Ludwigsee, Speicher Witznitz, Speicher Borna, Senftenberger See. In diesen TBS, die sich in einem vergleichsweise reifen Entwicklungsstadium befinden, wurde das Vorkommen von Vivianit anhand der bekannten Bildungsbedingungen (Rothe et al. 2016, Heinrich et al. 2022) als möglich erachtet. Röntgendiffraktogramme von Pulverpräparaten wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance θ - θ -Diffraktometer aufgenommen, welches mit Co-K α -Strahlung bei 40 kV und 35 mA arbeitet und mit einer variablen Divergenzblende (15 mm Bestrahlungslänge), einem primären Soller-Kollimator von 0,04 rad, einem 1D-LynxEye XE-T-Detektor (volle Öffnung) und einer motorisierten Streustrahlabschirmung ausgestattet ist. Die Proben wurden von 2° bis 85° 2 θ mit einer Schrittweite von 0,02° 2 θ , einer Messzeit von 1 s beziehungsweise 10 s pro Schritt und einer Probenrotationsgeschwindigkeit von 15 min⁻¹ untersucht. Gefriergetrocknete Proben wurden ohne Aufmahlung von oben in die Pulverküvetten gefüllt (top-loading). Die Pulvermessungen wurden mit dem Rietveld-Programm BGMN/Profex (Bergmann et al. 1998; Döbelin & Kleeberg 2015) ausgewertet.

Tabelle 6: Methoden der Sediment-Feststoffanalytik im Rahmen des Montanhydrologischen Monitorings (MHM) und der Untersuchungsprogramme der BTU 2010 (Grüneberg et al. 2011, 2018) und IGB/BTU 2020.

Parameter	Abkürzung (Einheit)	Methode/Norm MHM	Methode BTU 2010, IGB/BTU 2020
Trockenrückstand	TR (%)	Trocknung 105 °C (DIN ISO 11465:1996-12)	Trocknung 105 °C
organische Substanz	LOI (%)	Veraschung bei 550 °C (DIN EN 12879:2001-02)	Veraschung bei 550 °C
Gesamt-Kohlenstoff	TC (%)	Verbrennung, C-Analysator (DIN EN 12879:2001-02, DIN 18128:2002-12)	Elementanalysator
Gesamt-Schwefel	s_S (%)	Elementanalysator (DIN 51724-1:2012-07, DIN ISO 15178:2001-02)	Elementanalysator
organischer Kohlenstoff	TOC (%)	Verbrennung, C-Analysator (DIN EN 1484:1997-08)	Elementanalysator
Gesamt-P	s_P (mg g ⁻¹)	ICP-OES (DIN EN ISO 11885:2009-09) nach Königswasseraufschluss	IGB/BTU (2020): ICP-OES BTU (2010): photometrisch, angelehnt an DIN EN ISO 6878
Gesamt-Fe	s_Fe (mg g ⁻¹)		IGB/BTU (2020): ICP-OES BTU (2010): photometrisch angelehnt DIN 38406 E1 (BTU)
Gesamt-Al	s_Al (mg g ⁻¹)		nur IGB/BTU (2020): ICP-OES
Gesamt-Mn	s_Mn (mg g ⁻¹)		
Gesamt-K	s_K (mg g ⁻¹)		
Gesamt-Mg	s_Mg (mg g ⁻¹)		
Gesamt-Ca	s_Ca (mg g ⁻¹)		

Das **Sedimentporenwasser** wurde im Rahmen der BTU/IGB-Untersuchungsprogramme 2010/2020 durch Zentrifugation bei 13.000 g (5 °C, 5 min) gewonnen und über Cellulose-Nitrat-Filter (0,45 µm) filtriert. Die Proben wurden bis zur Analyse eingefroren. Die SRP-Konzentration wurde photometrisch mittels Molybdänblauemethode bestimmt. Die Analyse anderer gelöster Anionen (Cl^- , SO_4^{2-}) und Kationen (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) erfolgte an einem Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor (ICS1000, Dionex, Sunnyvale, USA). Metalle (Fe, Mn) wurden 2020 mittels ICP-OES und 2010 photometrisch bestimmt.

4.5 Hydrologie-/Gütemodell und Ableitung hydrologischer Kennwerte

Für jeden TBS wurde aus den Erkenntnissen des jeweiligen limnologischen Gutachtens ein möglichst repräsentativer Zeitraum abgeleitet, in dem quasi-stationäre Bedingungen herrschten und die Sedimentprobenahme stattfand, deren Ergebnisse ebenfalls in der Studie verwendet wurden. Für diesen Zeitraum wurde der jeweilige Mittelwert der nachfolgend erläuterten Modelleingangsdaten berechnet.

4.5.1 Wasserbilanz

Auf Basis von Lotungsdaten der LMBV existieren für die TBS Wasserstands-Flächen-Volumenkennlinien (Restlochcharakteristik, RL-Kennlinien). Für den Wasserstand („H“), der sich nach den modellgestützten Berechnungen (siehe unten) bei mittleren klimatischen Verhältnissen ergibt, wurde das Seevolumen („V“) und die Seefläche („A“) abgeleitet und daraus die mittlere Tiefe („ z_m “) berechnet. Weiterhin ergeben sich aus den Wasserstands-Flächen-Volumenkennlinien Kenngrößen wie die maximale Tiefe („ z_{max} “) sowie die Anteile der Flachwasserbereiche < 5 m und < 10 m.

Zur Überwachung und zur Prognose des Grundwasserwiederanstiegs in den Sanierungsbereichen des Braunkohlenbergbaus unterhält die LMBV beziehungsweise ihre designierten Auftragnehmer geohydraulische Großraummodelle (HGM) auf der Basis des Programmsystems PCGEFIM® (Sames et al. 2021), die regelmäßig validiert und kalibriert werden. Das Programmsystem PCGEFIM® wurde speziell zur Simulation der Grundwasserströmung in Gebieten mit bergbaulich überprägter Wasserwirtschaft entwickelt und bildet insbesondere die Tagebauseen, die durch den Grundwasseraufgang und die Flutung der verbliebenen bergmännischen Hohlformen entstehen, realistisch ab. Für die

Tagebauseen im wasserwirtschaftlichen Verantwortungsbereich der LMBV existieren deshalb weitgehend aktuelle und detaillierte Wasserbilanzen. Diese enthalten die nach Bilanzgebieten differenzierten unterirdischen Zu- und Abflüsse, Oberflächenwasser-ein- und -ausleitungen, diffuse Oberflächenwasserzuflüsse über die Seeböschungen sowie die klimatische Wasserbilanz über der Seefläche (Niederschlag und Verdunstung).

Die hydrogeologischen Berechnungen erfolgten in der Regel unter der Annahme zeitlich konstanter mittlerer Grundwasserneubildungsraten und mittlerer klimatischer Bedingungen. Aus diesem Datenstand wurden weitere hydrologische Kenngrößen wie die theoretische Verweilzeit („ t_R “) oder die hydraulische Belastung („ q_s “) berechnet.

4.5.2 Frachtbilanz (Stoffeinträge)

Auf Basis der hydrologischen Bilanzen und der im Rahmen der limnologischen Gutachten als relevant eingestuften, gewässerspezifischen Stoffeinträge wurde für die einzelnen Gewässer eine Phosphormengenbilanz („ mP_{in} “) aufgestellt und die resultierende P-Zuflusskonzentration („ cP_{in} “) sowie P-Flächenbelastung („ L_{ext} “) berechnet. Mögliche P-Eintragspfade sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Welche davon gewässerspezifisch relevant sind, wurde im Rahmen des jeweiligen limnologischen Gutachtens begründet. Weiterhin erfolgte die Bilanzierung der Metalleinträge hinsichtlich Eisen, Aluminium und Mangan.

Relevante oberirdische Zuflüsse zu Seen werden durch das Montanhydrologische Monitoring der LMBV (MHM) häufig sowohl qualitativ als auch quantitativ erfasst, was die Ableitung von Stofffrachten ermöglicht. Die Stoffkonzentrationen werden dabei nach den in Tabelle 5 aufgeführten Methoden untersucht.

Die Grundwasserbeschaffenheit wird ebenfalls im Rahmen des MHM überwacht, so dass häufig langjährige Zeitreihen vorliegen, was die Ableitung repräsentativer Mittelwerte über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Grundwasserbürtige Stofffrachten ergeben sich aus der Zuordnung von Grundwassermessstellen (Beschaffenheitsmessungen) und den im hydrogeologischen Modell enthaltenen Grundwasserbilanzgebieten (Grundwasserdynamik).

Im Hinblick auf die Beschaffenheit des Regenwassers wurden die im Jahr 2000 in der Nähe des Cospudener Sees erfassten Ergebnisse von Niederschlagswasser-Untersuchungen verwendet (BGD 2002), die den in Meinickmann et al. (2013) veröffentlichten

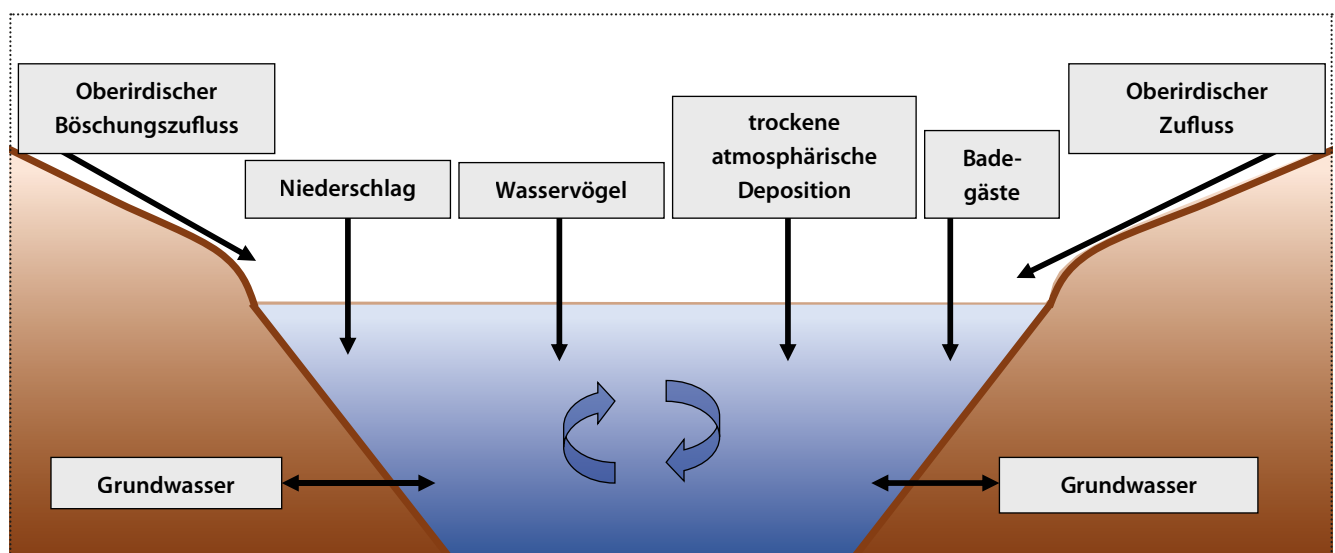


Abbildung 4: Mögliche Phosphor-Eintragspfade in ein Gewässer.

Daten sehr nahekommen. Unter Berücksichtigung der für den jeweiligen See in den hydrogeologischen Bilanzen ausgewiesenen Niederschlagsmengen ergeben sich die diesbezüglichen Stofffrachten.

Weitere Eintragspfade für Nährstoffe, im speziellen Phosphor, resultieren aus der Gewässernutzung (Badegäste, Zugvögel) und dem Eintrag durch allochthones terrestrisches Material, welche bei der P-Bilanzierung in einer Komponente („mP_{in-w}“) zusammengefasst werden.

Eine Abschätzung über den Eintrag von Nährstoffen durch Badegäste ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Vor allem der Ausbau der Strände (Grad der Abwasserfassung, Versorgung mit sanitären Anlagen), die Anzahl der Badegäste, ihr Verhalten und die Anzahl der Sonnentage spielen dabei eine wichtige Rolle. Nach Schulz (1981) gibt ein Badegast zwischen 94 und 190 mg Phosphor pro Tag in das Gewässer ab, dabei steht der niedrigere Wert für das Vorhandensein einfacher sanitärer Anlagen.

Zu einer Erhöhung des Nährstoffimports führen auch rastende und überwinternde Zugvögel. In der Hauptsache sind dies nordische Gänse (Saat-, Bläss- und Graugänse), die größere Wasserflächen vor allem zum Schlafen in großen Scharen aufsuchen. Zu einem Nährstoffimport ins Gewässer kommt es, da Gänse die Nahrung in umliegenden Flächen aufnehmen, den Kot aber zum großen Teil im Gewässer absetzen. Die Anzahl der Tiere am jeweiligen Gewässer wurde aus Vogelzählungen abgeleitet.

Die Nährstoffzufuhr durch allochthones terrestrisches Material (Streu, Falllaub, Pollen) wurde nach Bernhardt (1978) berechnet. Danach beträgt der Eintrag aus trockener atmosphärischer Deposition $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1} \text{ TP}$.

4.6 Seeinterne P-Bilanzierung und Modellierung durch Simulation mit PHREEQC

Ein Ziel dieses Teilprojektes bestand darin, die zwischenzeitlich gewachsenen Erfahrungen und technischen Möglichkeiten bei der numerischen Modellierung der Wasserbeschaffenheit in Tagebauseen zu nutzen. Die für die Modellierung notwendigerweise aufbereiteten Grund- und Oberflächenwasser-Bilanzen zu den Tagebauseen bieten die Möglichkeit, den volumenstromgebundenen Phosphoreintrag und -austrag der Seen zu präzisieren. Des Weiteren soll geprüft werden, ob Phosphor unter Berücksichtigung der Adsorption an Metallhydroxiden in den Umfang der prognosefähigen Beschaffenheitskennwerte für Tagebauseen aufgenommen werden kann.

Das Oberflächenkomplexierungsmodell nach Dzombak & Morel (1990) ist in der thermodynamischen Datenbasis des hydrogeochemischen Modells PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) enthalten. PHREEQC (*computer program for pH and redox equilibrium calculations*) ist eine frei verfügbare und weltweit angewandte Software des United States Geological Survey (USGS) zur Simulation chemischer Reaktionen in wässrigen Lösungen. Die in PHREEQC enthaltene Datenbasis des Oberflächenkomplexierungsmodells umfasst die Kationen Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan sowie einige Schwermetalle, wie Cadmium, Blei, Kupfer, Nickel und Zink. Auf der Seite der Anionen sind Daten für Sulfat und Phosphat sowie für Arsenat, Arsenit, Selenat und Selenit enthalten.

Die Bindung des Phosphats am Oberflächenkomplex ist abhängig vom pH-Wert, von der Eisenhydroxidkonzentration, respektive der Anzahl der Bindungsplätze und der Aktivität konkurrierender

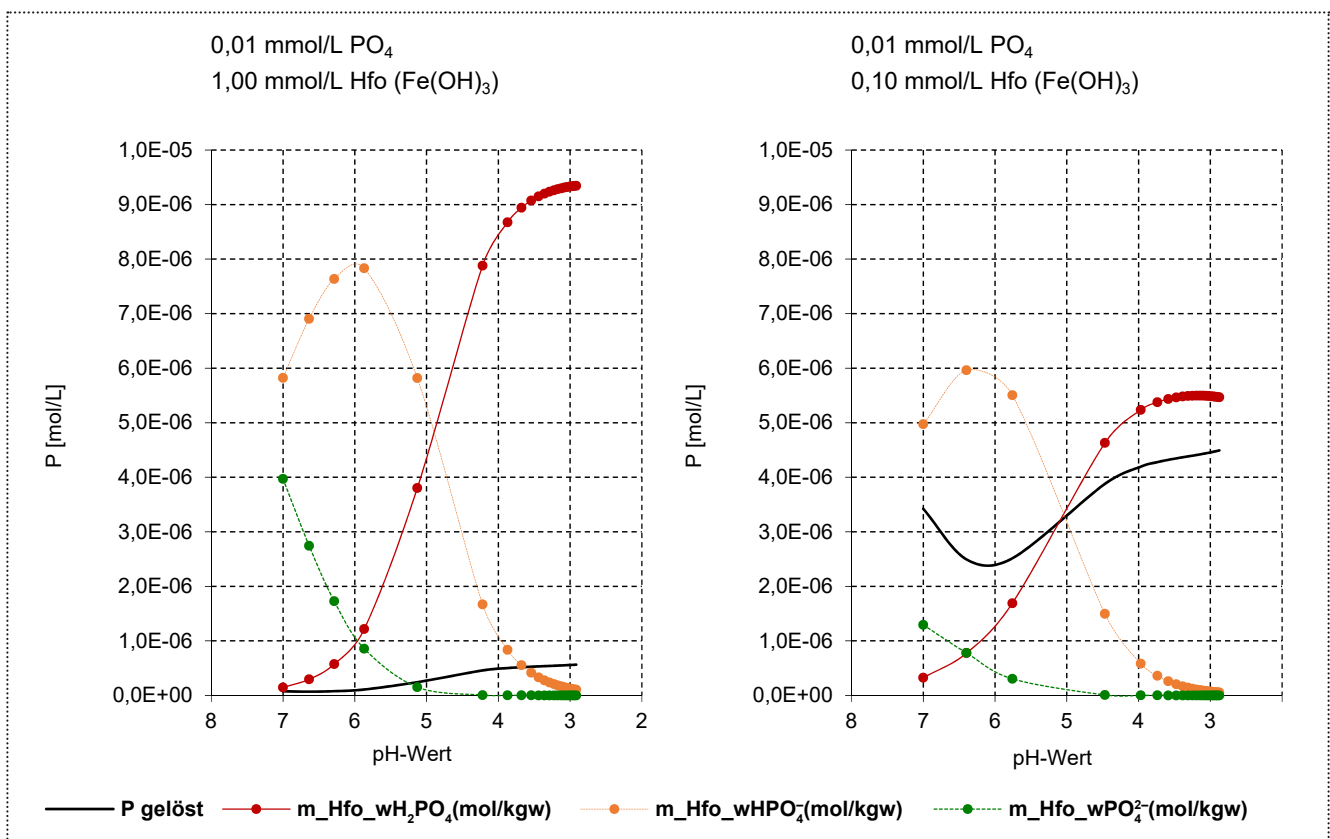


Abbildung 5: Phosphatbindung am Eisenhydroxid-Oberflächenkomplex. Titration einer phosphat- und eisenhydroxidhaltigen Lösung mit Salzsäure bis $\text{pH} \approx 3$, berechnet mit PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999).

ionen. In Abbildung 5 ist für eine exemplarische Lösung mit 0,01 mmol l⁻¹ Phosphat (≈ 0,31 mg l⁻¹ P) sowie 1 mmol l⁻¹ Eisenhydroxid (≈ 55,8 mg l⁻¹ Fe) (links) beziehungsweise 0,1 mmol l⁻¹ Eisenhydroxid (≈ 5,6 mg l⁻¹ Fe) (rechts) die pH-abhängige Verteilung des Phosphats als adsorbierter Anteil am Oberflächenkomplex und als gelöstes Ion gezeigt.

Bei einem molaren Fe:P-Verhältnis von 100:1 (Abbildung 5 links) sind über den gesamten pH-Bereich über 90 % des Phosphors am Oberflächenkomplex gebunden. Bei einem Fe:P-Verhältnis von 10:1 (Abbildung 5 rechts) bleiben in Abhängigkeit vom pH-Wert 25 % bis 45 % des Phosphors desorbiert. Die in Abbildung 5 dargestellten Simulationsergebnisse zeigen, dass die Phosphorbindung durch die Adsorption an Eisenhydroxidverbindungen vorrangig vom Fe:P-Verhältnis in der Lösung bestimmt wird.

4.7 Empirische Regressionsmodelle

4.7.1 Methodisches Konzept

Grundlage des Modellkonzepts ist die Wasser- und Stoffbilanz bezüglich Phosphor für einen als vollständig durchmischt angenommenen Wasserkörper (Formel 1, Formel 2):

$$\frac{d}{dt}V = Q_{in} - Q_{out} \quad \text{Formel 1}$$

$$\frac{d}{dt}(V \cdot P_{See}) = P_{in} \cdot Q_{in} - P_{See} \cdot Q_{out} - k \cdot P_{See} \cdot V \quad \text{Formel 2}$$

mit den Größen:

V Volumen des Wasserkörpers (m³)

Q_{in} Zuflussrate (m³ a⁻¹)

Q_{out} Abflussrate (m³ a⁻¹)

P_{See} Phosphorkonzentration im Wasserkörper (g m⁻³) (Berechnung siehe Kapitel 4.3.3)

P_{in} Phosphorkonzentration im Zulauf (g m⁻³), gewichtet, das heißt berechnet als Quotient der Summe der P-Einträge aller Eintragspfade (in g a⁻¹) durch die Zuflussrate Q_{in}

k Verlustkonstante erster Ordnung zur summarischen Abbildung seeinterner Retentionsprozesse, insbesondere der Nettosedimentation (1/a)

Im Fließgleichgewicht ergeben sich die linken Seiten von Formel 1 und Formel 2 zu Null. Durch einfache Umstellung ergibt sich der Ausdruck von Formel 3 für die Phosphorkonzentration im Wasserkörper mit der theoretischen Wasseraufenthaltszeit t_R = V / Q_{in}.

$$P_{See} = \frac{P_{in}}{1+k \cdot t_R} \quad \text{Formel 3}$$

Vergleicht man Formel 3 mit der von Vollenweider (Vollenweider 1976) entwickelten Formel für die Trophieprognose natürlicher Seen (Formel 4), fällt die gemeinsame Basis ins Auge. Grundlegend stellt das Vollenweider-Modell also ein Massenbilanzmodell dar, wobei der Ersatz des Terms „k · t_R“ durch „wurzel (t_R)“ eine pragmatische empirische Anpassung darstellt.

$$P_{See} = \frac{P_{in}}{1+\sqrt{t_R}} \quad \text{Formel 4}$$

Da Prognosen auf Basis von Formel 4 sehr gut mit Beobachtungen übereinstimmen, kann das Vollenweider-Modell als akzeptierter Standard in der Trophieprognose natürlicher Seen betrachtet

werden, auch wenn seit seiner Veröffentlichung zahlreiche weitergehende Anpassungen vorgenommen wurden (unter anderem OECD 1982).

Auch in den Vorarbeiten zur Entwicklung spezieller Trophiemodelle für Tagebauseen (Grüneberg et al. 2011, 2018) wurden das Vollenweider-Modell und abgeleitete Varianten zugrunde gelegt. Dabei wurden einerseits zusätzliche Prädiktoren eingeführt, um den bergbaulichen Einfluss auf die P-Retention abzubilden, insbesondere das Fe:P-Verhältnis im Sediment. Weiterhin wurden zusätzliche empirische Koeffizienten eingeführt, um eine bessere Anpassung an den konkreten Trainingsdatensatz zu erlauben. Den Stand der bisherigen Entwicklungen repräsentiert Formel 5, wobei X das Fe:P-Verhältnis im Sediment repräsentiert und a – d empirische Koeffizienten darstellen.

$$P_{See} = \frac{a \cdot P_{in}^b}{(1+\sqrt{t_R})^c \cdot X^d} \quad \text{Formel 5}$$

Formel 5 erlaubt eine gute Anpassung an den früher (2011) und aktuell (2022) vorliegenden Trainingsdatensatz. Die konkrete Formulierung von Formel 5 impliziert allerdings, dass bei der Anwendung auf natürliche Seen Ergebnisse erhalten werden, die von der Prognose des etablierten Vollenweider-Modells (Formel 4) abweichen. Konkret birgt die Anwendung von Formel 5 im Extrapolationsbereich das Risiko einer systematischen Unterschätzung der zu erwartenden Trophie. Die Nutzung von Formel 5 erfordert die gewissenhafte Prüfung der Anwendungsvoraussetzungen (Kapitel 5.5, Kapitel 6), damit keine Bewirtschaftungsentscheidungen getroffen werden, die unter dem Gesichtspunkt des vorbeugenden Gewässerschutzes nachteilig sind.

Vorgeschlagen wird deshalb eine alternative Anpassung des Vollenweider-Modells entsprechend (Formel 6), welche die spezielle Situation in Tagebauseen abbildet und gleichzeitig die Anwendbarkeit auf natürliche Seen gewährleistet. Hierbei wird die ursprüngliche Formel 4 multiplikativ um eine Funktion „s“ ergänzt, deren Wert vom Fe:P-Verhältnis im Sediment abhängt.

$$P_{See} = \frac{s(X,k,m) \cdot P_{in}}{(1+\sqrt{t_R})} \quad \text{Formel 6}$$

Die Funktion „s“ ist dabei als sigmoidale Funktion konzipiert, die Werte im Bereich zwischen 0 und 1 annehmen kann. Ihr konkreter Verlauf wird durch die zwei empirischen Koeffizienten k und m bestimmt:

$$s(X, k, m) = \frac{1}{1+e^{k \cdot (m-\frac{1}{X})}} \quad \text{Formel 7}$$

Mit zunehmendem Fe:P-Verhältnis im Sediment (X) nimmt der Wert der Funktion „s“ ab und konvergiert schließlich gegen Null. Folglich ist der Einfluss der Zulaufkonzentration P_{in} auf die Phosphorkonzentration im Wasserkörper umso kleiner, je größer das sedimentgebundene Phosphor-Bindungspotential ist (ausgedrückt durch X).

Dagegen nimmt der Wert der Funktion „s“ zu, wenn das Fe:P-Verhältnis im Sediment abnimmt, das heißt die P-Bindungsfähigkeit des bergbaubedingten Eisens erschöpft ist. Bei geringen Fe:P-Verhältnissen konvergiert „s“ gegen den Wert 1 und Formel 6 wird praktisch identisch mit dem originalen Vollenweider-Modell (Formel 4). Die multiplikative Verkettung der Funktion „s“ mit der Phosphorkonzentration im Zulauf lässt sich anschaulich als Immobilisierung eines Teils der in das Gewässer eingetragenen Phosphorfracht auffassen.

Mit Blick auf die Anwendung betrifft der entscheidende Vorteil der Formulierung von Formel 6 gegenüber Formel 5 das Verhalten des Modells im Extrapolationsbereich. Durch geeignete Wahl der zwei Koeffizienten k und m lässt sich erreichen, dass mit dem

originalen Vollenweider-Modell (Formel 4) übereinstimmende Prognosen erhalten werden können, wenn das Fe:P-Verhältnis im Sediment Werte annimmt, wie sie in natürlichen Seen zu finden sind. Die insgesamt geringere Zahl empirischer Koeffizienten (2 statt 4) geht zwar mit einer reduzierten Anpassungsfähigkeit des Modells einher, vermindert andererseits aber das Risiko einer Überparametrisierung.

4.7.2 Modellanpassung

Datenbasis

Für die Schätzung der Koeffizienten wurden die in Tabelle 7 dargestellten 27 Datensätze pH-neutraler Tagebauseen berücksichtigt (Auensee und Erikasee wurden nachträglich ausgeschlossen). Einige TBS sind mehrfach vertreten, wenn komplette Datensätze (Wasser- und Frachtbilanz, Wasserbeschaffenheit und Sedimentdaten) unterschiedlicher Bilanzzeiträume zur Verfügung standen.

Da Formel 6 grundlegend sowohl für Tagebauseen als auch natürliche Seen anwendbar ist, hätten Datensätze von natürlichen Seen prinzipiell in die Modellkalibrierung einbezogen werden können.

Auf diese Möglichkeit wurde bewusst verzichtet, da einerseits nur wenige Datensätze natürlicher Seen verfügbar waren und andererseits der Schwerpunkt auf der Modellanpassung für Tagebauseen liegen sollte.

4.7.2.1 Parameterschätzung und Gütemaße

Die Parameterschätzung erfolgte mittels Kleinsten-Quadrate-Methode nach dem Marquard-Levenberg-Algorithmus (Funktion „nlsLM“ aus dem R-Paket „minpack.lm“, R-Version 4.2.1 vom 2022-06-23). Als zu minimierende Residuen wurden die Differenzen zwischen beobachteten und simulierten P-Konzentrationen im Wasserkörper angesetzt. Aufgrund des beschränkten Wertebereiches für die berücksichtigten Tagebauseen erschien eine Transformation der Konzentrationen vor Berechnung der Residuen (zum Beispiel mittels Logarithmieren) nicht erforderlich.

Die verwendeten Einheiten der abhängigen und unabhängigen Variablen sind jene, die in Tabelle 7 angegeben sind (Stoffmengen in mol, Volumina in m³, Zeit in Jahren).

Als Gütemaße für die Anpassung des Modells wurden die in Tabelle 8 definierten Indikatoren verwendet.

Tabelle 7: In die Modellanpassung einbezogene Datensätze (t_R : Verweilzeit, P_{See} : Phosphorkonzentration im Wasserkörper, P_{in} : theoretische mittlere Phosphorkonzentration im Zufluss, $s_{Fe:P}$: Eisen:Phosphor-Verhältnis im Sediment). Für einige TBS wurden repräsentative Einzeljahre statt eines Bilanzzeitraums genutzt. t_R wurde als Quotient von Volumen und Zuflussrate Q_{in} berechnet. Die Zulaufkonzentration P_{in} wurde als Quotient aus Zulaufkraft und Zuflussrate berechnet. Phosphorkonzentrationen beziehen sich auf Gesamtphosphor und sind der Konsistenz wegen in molaren Einheiten angegeben. Zur Umrechnung von $mol\ m^{-3}$ in die übliche Einheit $\mu g\ l^{-1}$ ist mit dem Faktor 31000 zu multiplizieren; * Auensee und Erikasee wurden in die Modellkalibrierung nicht mit einbezogen.

Tagebausee	von	bis	t_R (a)	P_{See} ($mol\ m^{-3}$)	P_{in} ($mol\ m^{-3}$)	$s_{Fe:P}$ (mol/mol)
Auensee*	2013	2013	1,7	0,000342	0,00432	33,7
Bärwalder See	2009	2015	3,6	0,000313	0,00419	131
Bischdorfer See	2015	2020	2,8	0,000332	0,00235	93,7
Dreiweiberner See	2015	2019	3,6	0,000234	0,00334	88,8
Erikasee*	2011	2015	0,4	0,000474	0,00228	69,5
Geierswalder See	2013	2018	4,5	0,000260	0,00560	115
Großer Goitzschensee	2013	2013	10,2	0,000143	0,00207	59,5
Harthsee	2010	2010	6,8	0,000139	0,00164	84,4
Kulkwitzer See	2000	2000	13,8	0,000161	0,00152	31,0
Lichtenauer See	2013	2019	3,8	0,000278	0,00325	185
Lohsa II	2016	2019	1,3	0,000255	0,00438	122
Neuhauser See	2020	2020	3,7	0,000167	0,00185	147
Scheibe-See	2012	2019	8,3	0,000242	0,00302	111
Schladitzer See	2013	2018	5,7	0,000243	0,00104	26,4
Schönfelder See	2010	2018	1,7	0,000305	0,00319	127
Seelhausener See	2013	2013	7,2	0,000234	0,00182	16,5
Seelhausener See	2020	2020	6,9	0,000173	0,00130	27,7
Werbelineer See	2008	2008	7,7	0,000244	0,00126	27,3
Zechau III	2019	2019	0,8	0,000204	0,00138	63,2
Zwochauer See	2008	2008	6,9	0,000329	0,00213	36,1
Speicherbecken Borna	1990	1999	26,9	0,000581	0,00675	20,1
Gräbendorfer See	-	2006	13,8	0,000413	0,00374	66,4
Schönfelder See	-	2009	1,8	0,000355	0,00225	36,5
Senftenberger See	1995	2005	3,0	0,000471	0,00331	46,2
Cospudener See	-	2007	26,8	0,000081	0,00248	73,2
Haselbacher See	-	2004	7,0	0,000129	0,00192	78,3
Markkleeberger See	-	2008	26,4	0,000081	0,00121	68,6
Werbener See	-	2006	17,4	0,000123	0,00270	58,0
Kulkwitzer See	-	2000	26,0	0,000226	0,00298	38,2

Tabelle 8: Indikatoren zur Bewertung der Modellgüte nach Anpassung empirischer Koeffizienten (VAR: Varianz, MEAN: Mittelwert, ABS: Betrag, obs: Vektor der Beobachtungen, sim: Vektor der mit den Beobachtungen korrespondierenden Simulationsergebnisse).

Symbol	Definition	Erläuterung
R^2	$1 - \text{VAR}(\text{sim} - \text{obs}) / \text{VAR}(\text{obs})$	Beschreibt den Anteil der durch das Modell erklärten Varianz in den Beobachtungen. Der bestmögliche Wert ist 1. Modelle mit $R^2=0$ sind praktisch wertlos, Modelle mit $R^2 < 0$ sind kontraproduktiv.
MAE	$\text{MEAN}(\text{ABS}(\text{sim} - \text{obs}))$	Kennzeichnet den mittleren absoluten Fehler in der Einheit der Beobachtungen.
AIC	siehe R-Funktion AIC	Das AIC (Akaike Information Criterion) wird für Modellvergleiche verwendet. Neben der Güte der Anpassung bewertet AIC auch die Anzahl der geschätzten Koeffizienten. Bei identischer Güte der Anpassung werden strukturell einfachere Modelle (das heißt jene mit weniger Koeffizienten) bevorzugt.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Tagebauseen

Die Abbildung 6 zeigt Boxplots der Jahresmittel der TP-Konzentrationen im Wasserkörper (P_{see}) für den Zeitraum 2010–2020, die auf Basis von Monatsmitteln berechnet wurden. Es sind die 42 TBS dargestellt, die zunächst in die engere Auswahl für die Modellbildung gekommen waren. Die Seen sind nach den TP-Mittelwerten (viereckige Symbole) geordnet. Die TP-Konzentrationen lagen in allen Seen (bis auf 4 Ausnahmen) unterhalb von $20 \mu\text{g l}^{-1}$ (basierend auf den 75 %-Perzentilen (Box)). Auch die 95 %-Perzentile erreichten selten Werte über $30 \mu\text{g l}^{-1}$. Farblich hervorgehoben sind die Boxen der 24 Seen, die für die Modellbildung genutzt wurden. Dabei steht das hellere Blau für die Seen aus der Vorgängerstudie von Grüneberg et al. (2011, 2018) und das dunklere Blau für die Seen, die in der aktuellen Studie hinzugekommen sind (vergleiche Kapitel 4.1).

Im linken Teil der Grafik sind die Bestimmungsgrenzen für TP als orange Linien eingezeichnet. Sie war bei 56 % der betroffenen Datensätze mit $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$ angegeben, bei 43 % mit $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$. Die Angaben $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$ stammen vor allem aus dem Montanhydrologischen Monitoring der LMBV von 2010 bis 2017, erst danach wurde die BG mit $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$ angegeben. Auch auf dem Datenportal des Gewässerkundlichen Landesdienstes Sachsen-Anhalt und vom LfULG Sachsen wurde die BG meist mit $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$ angegeben. Ab 2017 hat das LfULG die Methodik auf ICP-MS umgestellt und erreicht ab diesem Zeitpunkt eine BG von $2 \mu\text{g l}^{-1}$. Die Säulen im rechten Teil der Abbildung geben den prozentualen Anteil von Werten $< BG$ in den Rohdaten für den durchmischten Teil der Wassersäule an. Dieser Anteil war in Seen mit geringen TP-Konzentrationen am größten und betrug zum Teil über 75 % (rote Linie), weshalb ein Teil der betroffenen Seen aus der aktuellen Studie nicht für die Modellbildung genutzt werden konnte (vergleiche Kapitel 4.1). Da Werte $< BG$ mit dem halben Wert der BG in die Berechnungen eingingen, ist eine Unterschätzung der TP-Konzentrationen zu vermuten.

Die Jahresmittel der Chlorophyllkonzentrationen (Abbildung 7, links) folgen etwa dem Verlauf der TP-Konzentrationen und liegen für rund die Hälfte der TBS deutlich unter $5 \mu\text{g l}^{-1}$. Anders verhält sich die Sichttiefe, die größere individuelle Unterschiede zwischen den Seen aufweist, meist jedoch größer als 2,5 m ist (Abbildung 7,

Mitte). Für die meisten Seenjahre konnte der Trophie-Index nach LAWA (2014) berechnet werden (Abbildung 7, rechts). Auch hier geben die Boxen die Variation zwischen den einzelnen Jahren aus dem Zeitraum 2010–2020 wider. Etwa zwei Drittel der ausgewählten TBS weisen oligotrophe Verhältnisse auf, 7 TBS mesotrophe. Nur die drei Speicher Knappenrode, Lobstädt und Witznitz sind eutroph. Da die meisten TBS dimiktisch sind, ist von einem mesotrophen Referenzzustand auszugehen.

Im Rahmen von zwei Kampagnen im Herbst 2019 und Frühjahr 2020 wurde die TP-Konzentration von routinemäßig entnommenen Proben aus insgesamt 29 TBS parallel im Labor des Lehrstuhls Gewässerschutz der BTU bestimmt. Hinzu kamen noch 20 weitere Wasserproben, die während der Sedimentkampagne im Sommer 2020 (Kapitel 4.4) entnommen wurden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt im Vergleich zu den Werten aus den Monitoringprogrammen der LMBV, des LfULG und der LTV Sachsen und des LHW Sachsen-Anhalt. In diesem Fall sind alle Rohdaten aus dem Zeitraum 2010–2020 gleichberechtigt in die Berechnung für den Boxplot eingegangen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Laboren gibt. Daher konnten für einige Seen, die parallel im Rahmen des MHM sowie durch verschiedene Landeseinrichtungen beprobt wurden, die Daten gepoolt und der Datensatz somit verdichtet werden. Die Bestimmung der TP-Konzentration im niedrigen Bereich, wie er für oligo- und schwach mesotrophe Seen typisch ist, stellt hohe Anforderungen an die Sauberkeit während der Probenahme und der Analytik im Labor. Mit photometrischen Verfahren sind Bestimmungsgrenzen von $5 \mu\text{g l}^{-1}$ und teilweise darunter mit größter Sorgfalt erreichbar. Als Alternative stehen Verfahren der Atomemissionsspektrometrie (ICP-MS) zu Verfügung, mit denen BG um $2 \mu\text{g l}^{-1}$ gewährleistet werden können. Die Angabe einer relativ hohen Bestimmungsgrenze von $10 \mu\text{g l}^{-1}$ geht jedoch mit einem großen Informationsverlust einher, wie er zu Beginn des Projektes festgestellt werden musste. Je mehr die Nutzung der TBS in der nachbergbaulichen Phase in den Mittelpunkt rückt, desto wichtiger wird es, verlässliche TP-Konzentrationen zu bestimmen. Denn sie bilden die Grundlage für die Überwachung und die Prognose der Wasserqualität.

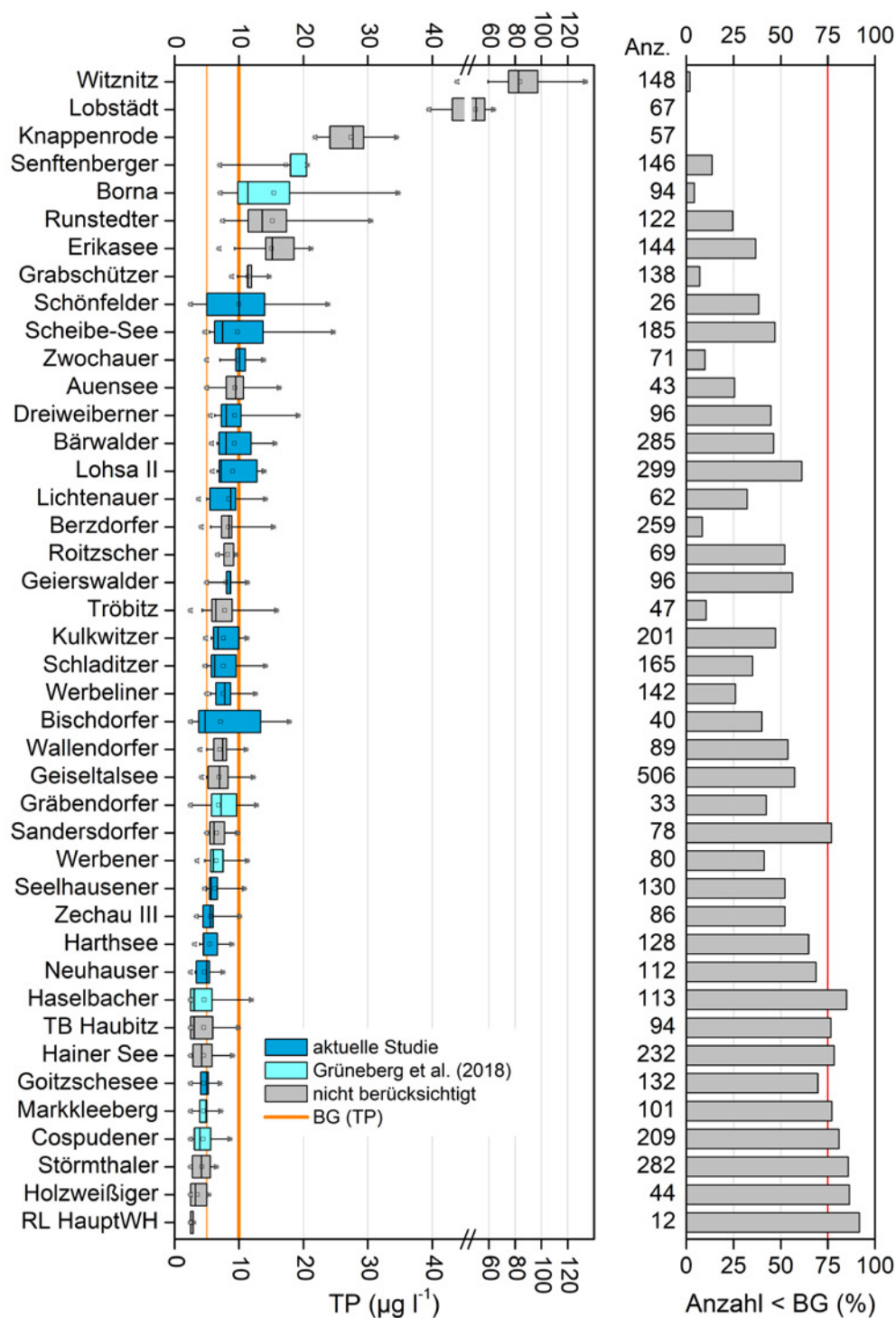


Abbildung 6: Boxplots der Jahresmittel der TP-Konzentrationen im durchmischten Teil der Wassersäule für die 42 potentiell geeigneten TBS aus Monitoringdaten verschiedener Quellen für die Jahre 2010–2020. Die Seen sind nach den Mittelwerten der TP-Konzentrationen geordnet (viereckige Symbole). Die grauen Säulen (rechts) zeigen den Anteil von Werten < Bestimmungsgrenze (BG). Die BG war meist mit $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$ oder $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$ (orange Linien im linken Teil) angegeben. Die Zahlen an den grauen Säulen geben die Anzahl von Werten < BG in den Rohdaten an. Die Boxen von TBS aus dem aktuellen Datensatz, die für die Modellierung genutzt wurden, sind dunkelblau, TBS aus der Vorläuferstudie von Grüneberg et al. (2011, 2018) in hellblauem Farbton hervorgehoben.

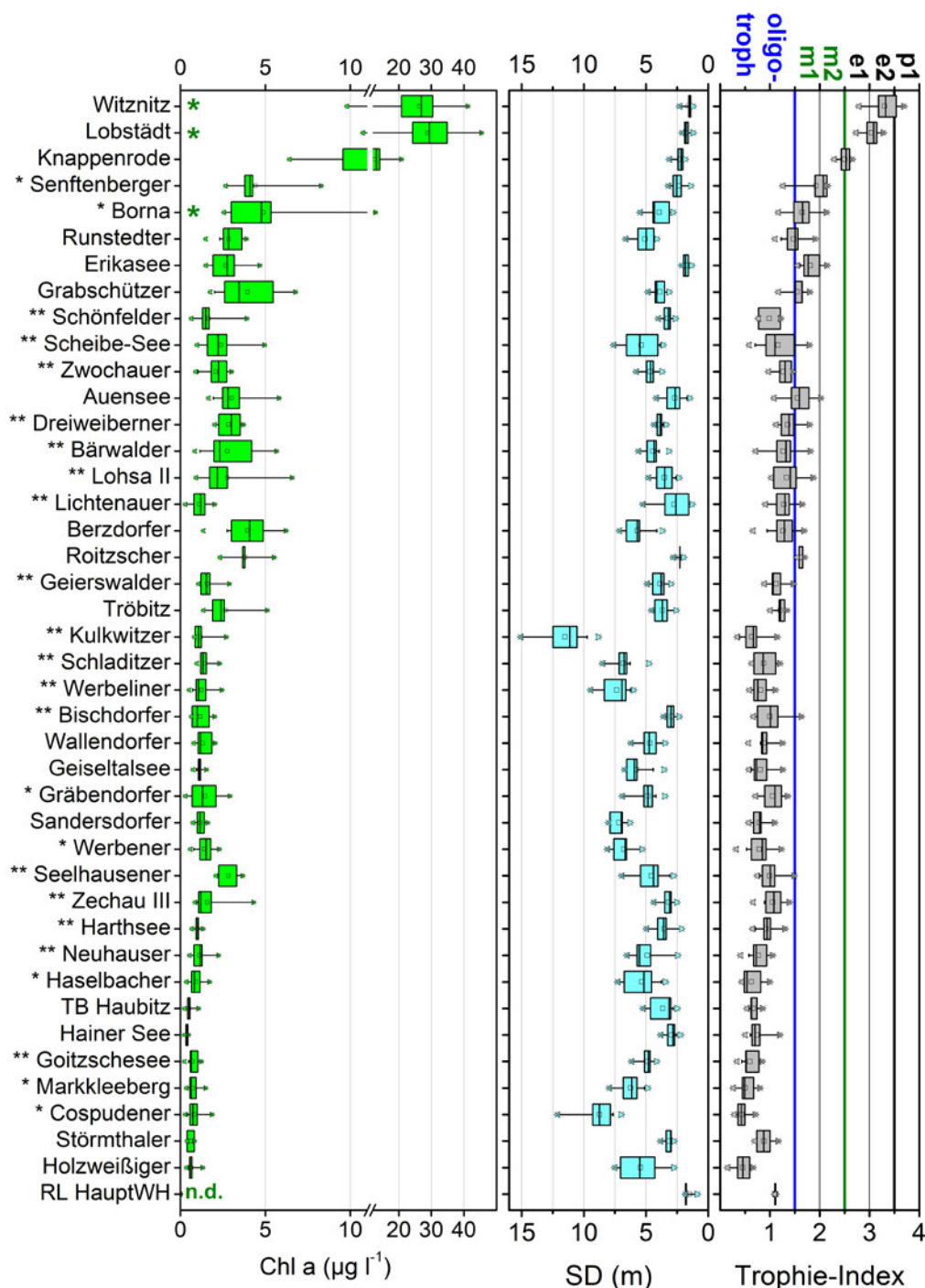


Abbildung 7: Boxplots der Jahresmittel der Chlorophyll-Konzentration im durchmischten Teil der Wassersäule (grüne Boxen links) und der Sichttiefe (blaue Boxen, Mitte) sowie des Trophie-Index nach LAWA (2014) (rechts) für die 42 potentiell geeigneten TBS aus Monitoringdaten verschiedener Quellen für die Jahre 2010–2020. Die Seen sind analog zu Abbildung 6 nach steigenden TP-Konzentrationen geordnet. Im rechten Teil sind die Klassengrenzen des Trophie-Index für den oligo-, meso- (m), eu- (e) und polytroph (p) Zustand hervorgehoben. TBS aus dem aktuellen Datensatz, die für die Modellierung genutzt wurden, sind mit ** gekennzeichnet, TBS aus der Vorläuferstudie von Grüneberg et al. (2011, 2018) mit *. Grüne Sterne: Chlorophyllbestimmung mittels Fluoreszenzsonde.

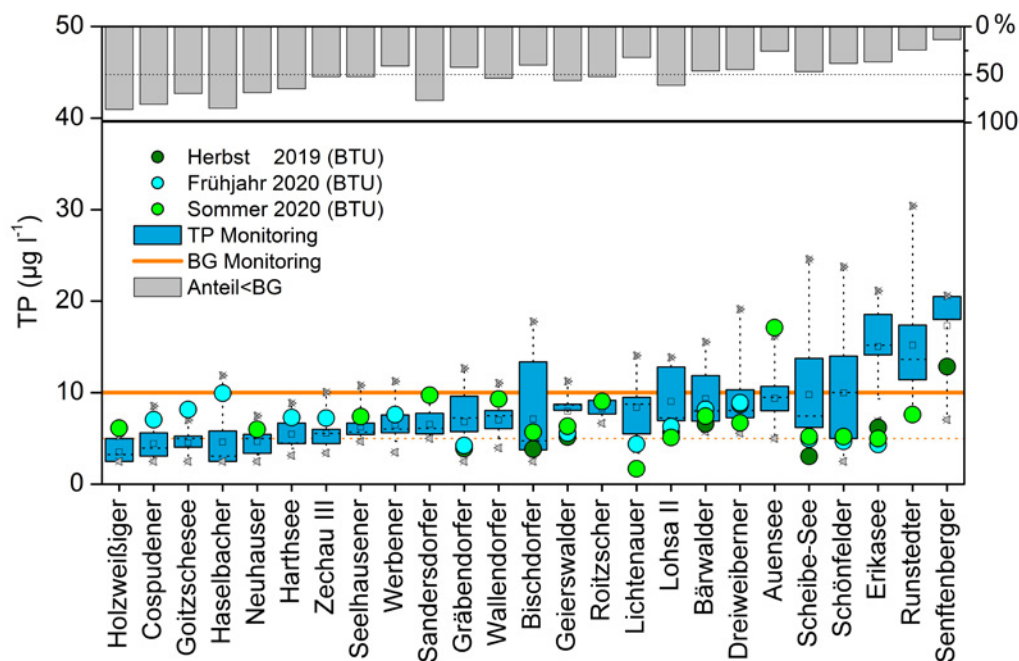


Abbildung 8: Boxplots der TP-Konzentration (blau) sowie Anteil von Werten < Bestimmungsgrenze (BG) (grau) aus Monitoringdaten für den Zeitraum 2010 – 2020 im Vergleich zu Messwerten von drei Kampagnen der BTU (Autoklavenaufschluss, Molybdänblauemethode).

5.2 Seeinterne P-Bilanzierung und Modellierung

5.2.1 Anwendungsbeispiel Schönfelder See – stationäre Modellierung

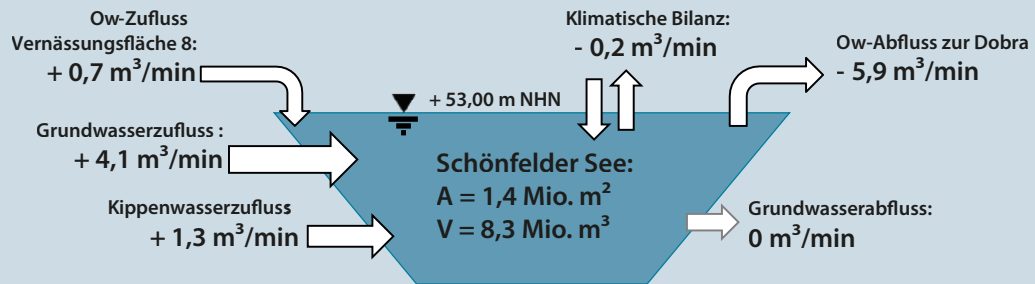
In den Tagebauseen wird das Fe:P-Verhältnis von den Stofffrachten der Zuflüsse (Grundwasser, Oberflächenwasser) und gegebenenfalls weiteren Einträgen (zum Beispiel atmosphärische P-Deposition, P-Eintrag durch Wasservögel et cetera) bestimmt (Kapitel 4.5.2). Für die Annahme einer mittleren stationären Wasser- und Stoffbilanz eines Tagebausees und unter Vernachlässigung weiterer Quell- und Senkenterme für den Phosphor gilt: Je höher der Phosphoreintrag und je niedriger das Fe:P-Verhältnis im Zufluss sind, desto höher stellt sich die gelöste und damit bioverfügbare Phosphorkonzentration im Seewasser ein.

Im nachfolgenden Beispiel für den Schönfelder See beträgt der bilanzierte jährliche Phosphoreintrag 448 kg a^{-1} (2010 – 2018). Bei einer Seefläche von circa $1,4 \text{ km}^2$ beträgt die Phosphorflächenbelastung rund $320 \text{ mg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Die mittlere TP-Konzentration im Seewasser wurde mit 9 µg l^{-1} gemessen. Rund 94 % des Phosphors werden im Schönfelder See zurückgehalten. Rund 6 % beziehungsweise 28 kg a^{-1} werden mit dem Oberflächenwasser in die Dobra ausgeleitet (Abbildung 9 Mitte). Der mittlere Eiseneintrag aus dem ober- und unterirdischen Einzugsgebiet des Schönfelder Sees beträgt $107.300 \text{ kg a}^{-1}$. Das molare Fe:P-Verhältnis der Einträge beträgt damit 135. Im neutralen Wasser des Schönfelder Sees fällt das Eisen zu circa 99 % als Eisen(III)-hydroxid aus und sedimentiert. Im Freiwasser beträgt die mittlere $\text{Fe}_{\text{Gesamt}}$ -Konzentration rund $0,4 \text{ mg l}^{-1}$ (Abbildung 9 unten).

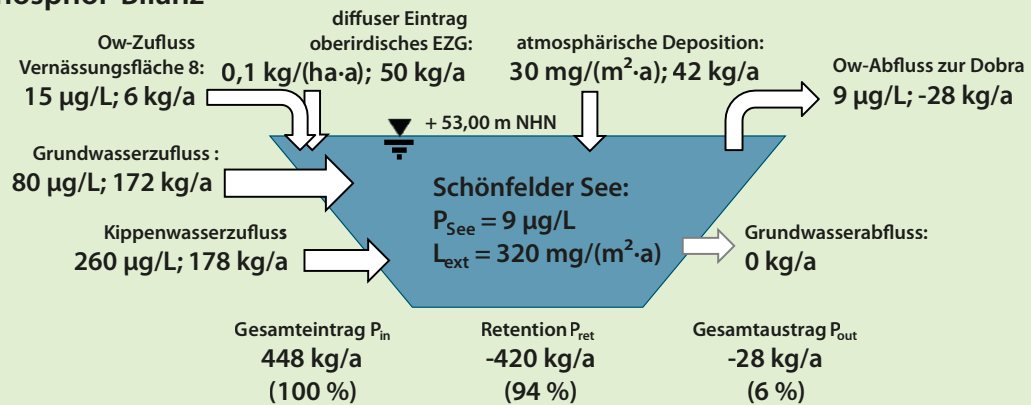
Für das in Abbildung 9 gezeigte Beispiel der stationären Wasser- und Stoffbilanz des Schönfelder Sees wurde eine PHREEQC-Berechnung durchgeführt. Eine Ausgangslösung mit theoretischen Konzentrationen von Eisen(II) und Phosphor, die sich ohne Eisenoxidation, Eisenhydroxidfällung und Phosphoradsorption einstellen würden, wurde ins Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck gesetzt. Die Belüftung führt zur Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III). Durch die Vereinbarung des Sättigungsgleichgewichts von amorphem Eisen(III)-hydroxid ($\text{SI}_{\{\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}\}} = 0,0$) hydrolysiert das Eisen(III), fällt als Eisen(III)-hydroxid aus und fungiert als reaktive Oberfläche für die Bindung des gelösten Phosphors und weiterer Ionen.

Das Ergebnis der Berechnung ist in den Tabellen 9 und 10 gezeigt. An $0,62 \text{ mmol}$ ausgefälltem Eisen(III)-hydroxid stehen $0,124 \text{ mmol}$ schwache Bindungsplätze (Hfo_w) zur Verfügung. Lediglich an **knapp 4 % der möglichen Bindungsplätze wird Phosphat adsorptiv gebunden**. Damit werden dem Seewasser jedoch 95 % des Phosphors entzogen. Die im Wasser gelöste Fraktion des Phosphors beträgt rund 7 µg l^{-1} .

Wasserbilanz



Phosphor-Bilanz



Eisen-Bilanz

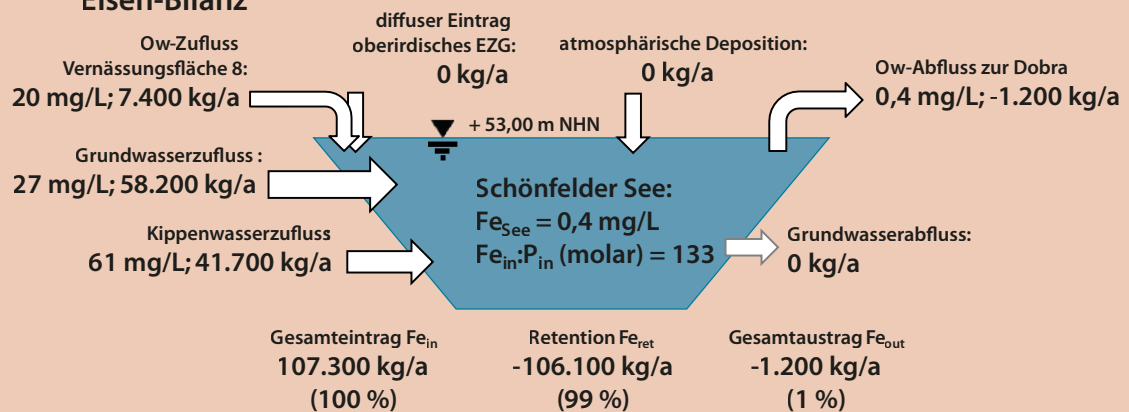


Abbildung 9: Stationäre Wasser-, Phosphor- und Eisenbilanz des Schönfelder Sees.

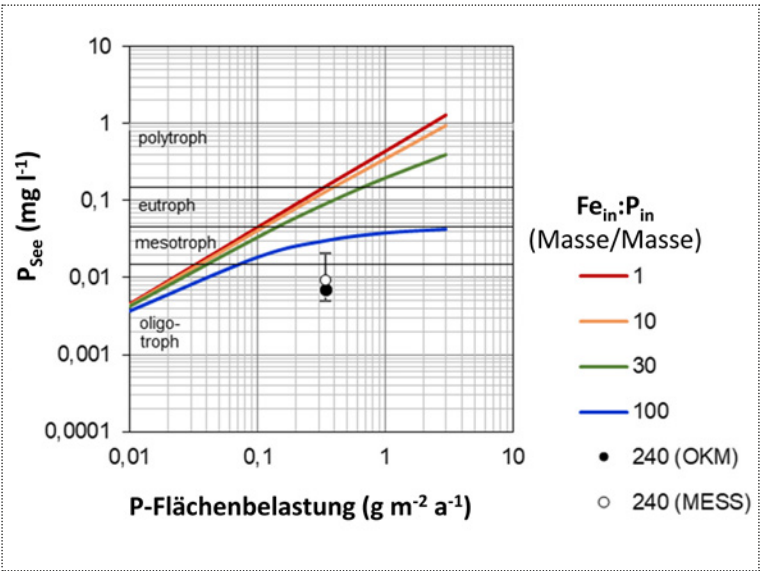
Tabelle 9: Berechnung der Phosphor-Retention durch Phosphatadsorption an Eisen(III)-hydroxid am Beispiel des Schönfelder Sees. Berechnung mit PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) mit 0,2 mol schwachen Bindungsplätzen (Hfo_{wOH}) je mol ausgefälltem Eisen(III)-hydroxid.

Kennwert	Maß- einheit	Ausgangs- lösung	→	Ergebnis		
				gelöst	adsorbiert	adsorbiert, anteilig
Temperatur	°C	+10,0	Belüftung $\log P_{O_2} = -0,678$	+10,0		
pH-Wert	---	7,9		7,9		
Sauerstoff (O_2)	mmol/L	0		0,36		
Hydrogenkarbonat	mmol/L	3,4		3,4		
Calcium	mmol/L	6,97		6,96	0,008	0,11 %
Magnesium	mmol/L	1,06	Eisenausfällung $SI_{\{Fe(OH)_{3(a)}\}} = 0,0$	1,04	0,023	2,1 %
Chlorid	mmol/L	1,02		1,02		
Sulfat	mmol/L	6,66		6,65	0,007	0,12 %
Eisen(II), gelöst	mmol/L	0,62 ^{*)}		0		
Eisen(III)-hydroxid	mmol/L	0		0,62		
Phosphat-Phosphor	mmol/L	0,00467 ^{*)}	molares Fe:P-Verhältnis 133:1	0,00022	0,00445	56 %
	µg/L	145		7	138	

*) Theoretische, stationäre Konzentration im Seewasser, die sich gemäß der bekannten Wasserbilanz des Sees und der Stoffeinträge ohne Eisenoxidation, Eisenhydroxid-fällung und Phosphor-Adsorption einstellt.

Tabelle 10: Belegung der schwachen Bindungsplätze (Hfo_w) am ausgefällten Eisen(III)-hydroxid am Beispiel der Tabelle 9

Oberflächenbelegung	µmol l ⁻¹	anteilig
$Hfo_w OCa^+$	8,52	7 %
$Hfo_w OMg^+$	23,2	19 %
$Hfo_w O^-$	14,0	11 %
$Hfo_w OH^0$	61,0	49 %
$Hfo_w OH_2^+$	6,1	5 %
$Hfo_w OHSO_4^{2-}$	6,32	5 %
$Hfo_w SO_4^-$	0,32	0 %
$Hfo_w O_4^{2-}$	3,58	3 %
$Hfo_w HPO_4^-$	0,86	<1 %
$Hfo_w H_2PO_4$	0,004	<0,01 %
Summe	123,9	100 %



Die im vorgenannten Beispiel mit dem hydrogeochemischen Oberflächenkomplexierungsmodell berechnete stationäre Phosphorkonzentration des Schönfelder Sees in Höhe von $7 \mu g l^{-1}$ stimmt gut mit Messungen überein. Die mittlere TP-Konzentration im Bilanzzeitraum 2010 – 2020 betrug $9,4 \mu g l^{-1}$, die SRP-Konzentration lag zwischen <2 und $5 \mu g l^{-1}$; der Mittelwert betrug $2,5 \mu g l^{-1}$.

In der Abbildung 10 sind die für das massebezogene Fe:P-Eintragsverhältnis von 240:1 und die Phosphorflächenbelastung von $320 mg m^{-2} a^{-1}$ die berechnete sowie die mittlere gemessene Phosphorkonzentration als Punktsymbole dargestellt. Als Linien sind zum Vergleich weitere Berechnungsergebnisse für abweichende Fe:P-Eintragsverhältnisse und P-Flächenbelastungen dargestellt. Zum Beispiel würde die mittlere stationäre Phosphor-Konzentration des Seewassers auf rund $30 \mu g l^{-1}$ ansteigen, wenn sich das Fe:P-Eintragsverhältnis, zum Beispiel infolge rückläufiger Eisenkonzentrationen im Zufluss, von gegenwärtig 240:1 auf 100:1 verringert (blaue Linie), der Phosphoreintrag beziehungsweise die Phosphorflächenbelastung jedoch unverändert blieben. Die auf diese Weise für niedrigere Fe:P-Eintragsverhältnisse berechneten Reihen sind dabei jedoch als hypothetische Grenzfälle zu betrachten, weil sich die PHREEQC-Berechnungen auf die Prozesse im Freiwasser beschränken und die von den eisenhaltigen Seesedimenten ausgehende Phosphorbindung nicht berücksichtigen. Es wird angenommen, dass mit der Reifung der Tagebaueisen die Senkenwirkung des Sediments eine zunehmende Rolle bei der P-Retention übernimmt (Kapitel 5.5).

Abbildung 10: Stationäre TP-Konzentration im Schönfelder See in Abhängigkeit von der Phosphor-Flächenbelastung und vom Fe:P-Eintragsverhältnis (OKM – berechnet mit dem Oberflächenkomplexierungsmodell nach Dzombak & Morel (1990), MESS – Mittelwert von 13 Profilmischproben im Zeitraum 2010 bis 2021).

5.2.2 Anwendungsbeispiel Bernsteinsee – Modellierung unter instationären Bedingungen

Die Prognosen der Wasserbeschaffenheit in Tagebauseen fokussieren bisher auf die wesentlichen bergbaurelevanten Kennwerte. Das sind der pH-Wert, die Säure- und Basenkapazität sowie die Konzentrationen von Sulfat, Eisen, Mangan, Aluminium, Calcium, Magnesium und Ammonium. Im Rahmen der Modellanpassung werden weitere Wasserinhaltsstoffe wie Chlorid, Natrium, Kalium und Nitrat berücksichtigt. Phosphor wurde bisher nicht betrachtet, da es in den Tagebauseen nur in Spurenkonzentrationen, meist unter der Bestimmungsgrenze, gemessen wird und für die Ausleitung aus den Seen in die öffentliche Vorflut bisher keine Relevanz besitzt.

Um zu prüfen, ob sich die niedrigen P-Konzentrationen in Tagebauseen durch den beschriebenen Prozess der P-Bindung an Eisenhydroxid in der Wassersäule auch unter instationären Bedingungen der Wasser- und Stoffbilanz erklären lassen, wurde das Ferrihydrit-Oberflächenkomplexierungsmodell nach Dzombak & Morel (1990) in ein angepasstes Seemodell für den Bernsteinsee (Speicherbecken Burghammer) implementiert.

Das Restloch des ehemaligen Tagebaus Burghammer wurde bis Ende der 1990er Jahre als Absetzraum für Asche, Kohletrübe und Eisenhydroxidschlamm genutzt. Unter dem Einfluss dieser Einspülungen lag der Wasserstand im Restloch über dem umgebenden Grundwasserspiegel, so dass praktisch kein Grundwasserzufluss erfolgte. Mit der Außerbetriebnahme der Einspülungen sank der

Wasserstand bis Mitte des Jahres 2001 auf +101,1 m NHN. Die gleichzeitig steigenden Wasserstände in den Restlöchern der Tagebaue Scheibe im Süden sowie Lohsa II im Osten verstärkten den Grundwasserandrang, woraufhin der Wasserstand im Restloch jährlich rund 1 Meter stieg. Im Frühjahr 2007 wurde das untere Stauziel (+107,5 m NHN) und im Frühjahr 2009 das obere Stauziel (+109,0 m NHN) im Speicher Burghammer (Bernsteinsee) erreicht. Im September 2009 erfolgten die ersten Ausleitungen in die Kleine Spree. Vorlaufend, zwischen März und Juni 2009, wurde der Bernsteinsee durch ein mobiles Inlake-Verfahren neutralisiert. Seitdem erfolgen jährlich bis zu acht Nachsorgebekalkungen, um das Ausleitkriterium für den pH-Wert ($6,0 \leq \text{pH} \leq 8,5$) einzuhalten. Seit dem Jahr 2010 wird der Bernsteinsee in der Lamelle zwischen +108 und +109 m NHN im Nebenschluss der Kleinen Spree bewirtschaftet. Zwischen September 2012 und Juli 2017 erfolgte zudem eine temporäre Überleitung aus dem Scheibe-See. Im Februar 2016 wurde die Überleitung aus dem Speicher Lohsa II in Betrieb genommen.

In Abbildung 11 sind die mit dem angepassten hydrochemischen Modell des Bernsteinsees bis Jahresende 2020 berechneten und im Rahmen des LMBV-Monitorings gemessenen Stoffkonzentrationen einschließlich Phosphor gezeigt. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die gemessenen Gesamtposphorkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze von $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Ohne die Berücksichtigung der Oberflächenkomplexierung würde sich im Seewasser eine modelliert Phosphorkonzentration zwischen 50 und $80 \mu\text{g l}^{-1}$ einstellen (rote Linie). Unter Berücksichtigung der Phosphorbindung an den permanent im Freiwasser ausfallenden Eisen(III)-hydroxiden liegt die Phosphorkonzentration übereinstimmend mit den Messwerten zwischen 1 und $10 \mu\text{g l}^{-1}$.

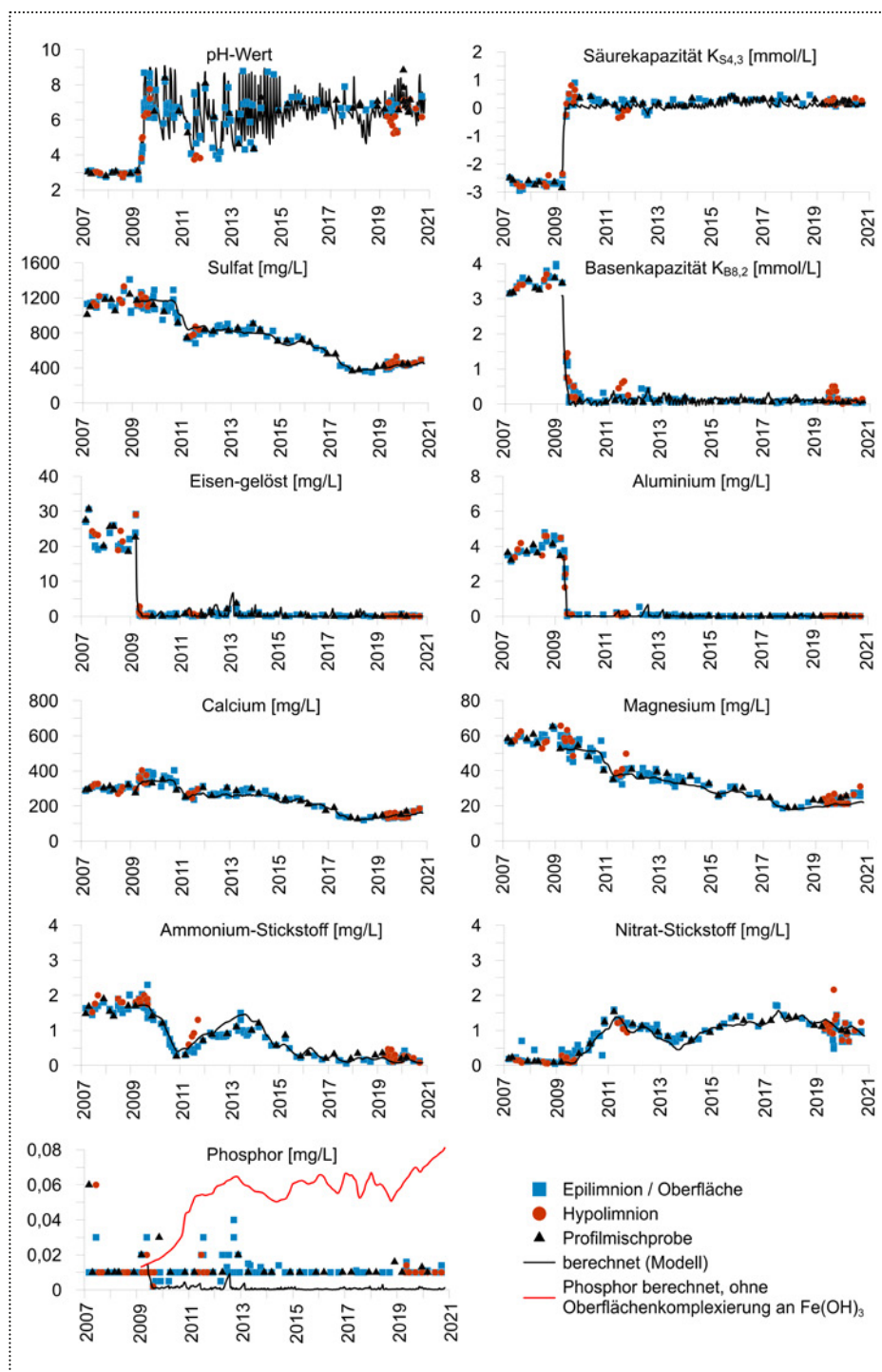


Abbildung 11: Vergleich der Wasserbeschaffenheitsmesswerte (Symbole) im Bernsteinsee mit dem Ergebnis des angepassten hydrochemischen Mischreaktormodells (Linie).

5.2.3 Schlussfolgerungen zur Berechnung der P-Konzentration im Freiwasser durch Oberflächenkomplexierung

Die Berechnungsergebnisse für eine stationäre Wasser- und Stoffbilanz des Schönfelder Sees sowie für die instationäre Entwicklung der Wasserbeschaffenheit im Bernsteinsee zeigen, dass die sehr niedrigen, überwiegend unter der Bestimmungsgrenze von $5 - 10 \mu\text{g l}^{-1}$ liegenden Phosphorkonzentrationen sehr plausibel mit dem hydrochemischen Ferrihydrit-Oberflächenkomplexierungsmodell erklärt werden können. Unter dem Einfluss hoher grundwasserbürtiger Eiseneinträge ist die hydrochemische Wirkung der Phosphor-Oberflächenkomplexierung sehr stark. Der Phosphor wird dem Freiwasser hochgradig entzogen. Weitere biogeochemische Prozesse des Phosphorkreislaufs, zum Beispiel der Entzug durch die Primärproduktion oder die Freisetzung durch den Abbau abgestorbener Biomasse, treten unter den bergbauspezifischen Bedingungen hoher Eiseneinträge quantitativ in den Hintergrund.

Das vorliegende hydrogeochemische Modell stellt im Unterschied zu den semi-empirischen Trophiemodellen (Grüneberg et al. 2018, Kapitel 5.3) einen deterministischen Berechnungsansatz dar. Das Modell ist in der Lage, die Phosphorkonzentration des Seewassers für verschiedene Szenarien der Wasser- und Stoffbilanz zu berechnen, zum Beispiel für den Fall nachbergbaulich niedrigerer Eiseneinträge mit dem Grundwasser oder steigender Phosphoreinträge durch eine sich ändernde Gewässernutzung. Das Modell berücksichtigt die pH-Abhängigkeit der Eisenhydrolyse und der Phosphorbindung und ist somit nicht auf neutrale Tagebauseen beschränkt. Es bildet im jetzigen Entwicklungsstand jedoch nur den anorganischen Chemismus des Phosphors im Freiwasser ab und vernachlässigt den Entzug durch die Primärproduktion und insbesondere die verschiedenen P-Bindungsprozesse im Sediment, die zukünftig bei nachlassenden Fe-Einträgen einen wesentlichen Anteil an der P-Retention in TBS haben werden (Kapitel 5.5). Für die Anwendung auf reife Tagebauseen sind deshalb ggf. weitere diesbezügliche Erweiterungen des Modells erforderlich.

Mit den aus der Fachliteratur übernommenen Parametern und thermodynamischen Daten für die Phosphorbindung an Eisenhydroxid wird der gemessene Wertebereich der Phosphorkonzentration in den Tagebauseen bereits plausibel wiedergegeben. Eine weiterführende Anpassung des Modells ist jedoch aktuell nicht möglich, weil im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze die zufällige Streuung der Phosphormesswerte viel höher ist als die Sensitivität des Modells gegenüber den hydro- und biogeochemischen Einflussfaktoren. Für eine Präzisierung des Ferrihydrit-Oberflächenkomplexierungsmodells bedarf es weiterer Anwendungen auf reife Tagebauseen, die unter dem Einfluss geringerer Eiseneinträge höhere Phosphorkonzentrationen aufweisen (deutlich oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze), deren Wasser- und Stoffbilanz aber ebenso detailliert bekannt ist, wie im exemplarisch ausgewählten Beispiel des Bernsteinsees.

5.3 Empirische Modelle

5.3.1 Geschätzte Parameter und deren Bedeutung

Für die Koeffizienten der Formel 6 wurden mittels nichtlinearer Regression (Kapitel 4.7.2) als Schätzwerte $m = 0.04$ und $k = 41$ erhalten. Damit ergibt sich für die sigmoidale Funktion (Formel 7) der in Abbildung 12 dargestellte Verlauf. Daraus wird ersichtlich, dass im Fall der Tagebauseen mit molaren Eisen-Phosphor-Verhältnissen oberhalb von etwa 15 eine deutliche Korrektur

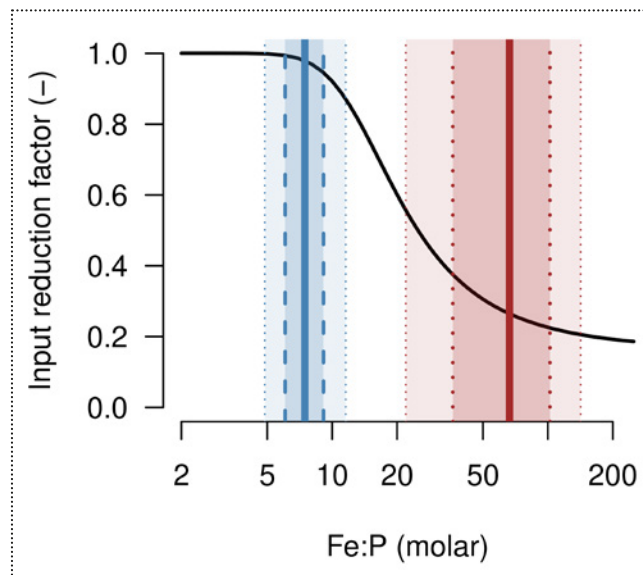


Abbildung 12: Verlauf der dimensionslosen sigmoidalen Funktion s (Formel 7, schwarze Linie) für die geschätzten Koeffizienten $m=0.04$ und $k=41$ im Bereich beobachteter Fe:P-Verhältnisse im Sediment. Fette senkrechte Linien markieren die mittleren Fe:P-Verhältnisse im Sediment von Tagebauseen (rot; Tabelle 7) und natürlichen Seen (blau). Dunkel schattierte Bereiche markieren den Interquartilbereich, die hell schattierten Zonen markieren den Bereich zwischen 5 % und 95 %-Quantil (rot: Tagebauseen, blau: natürliche Seen).

des originalen Vollenweider-Modells (Formel 4) erforderlich ist. Für Bergbaufolgewässer mit besonders hohen molaren Fe:P-Verhältnissen nimmt die Funktion s Werte von etwa 0.2 an, was – bezogen auf die Prognose des originalen Vollenweider-Modells – einer Korrektur um 80 % entspricht.

Eine leichte Abweichung der sigmoidalen Funktion vom Wert 1 ist bereits bei Fe:P-Verhältnissen oberhalb etwa 5 zu beobachten, wie sie in natürlichen Seen auftreten (Abbildung 12, blau schattierter Bereich). Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Schätzung der Parameter m und k , welche den Funktionsverlauf bestimmen, ausschließlich Daten der Tagebauseen (roter Bereich in Abbildung 12) berücksichtigt wurden, also keine Anpassung der Funktion für natürliche Seen (blauer Bereich) erfolgte.

Nach der Schätzung der Parameter ergeben sich folgende Modelle (siehe auch Abbildung 13):

$$P_{See} = \frac{0,21 \cdot P_{in}^{0,71}}{(1 + \sqrt{t_R})^{0,59} \cdot (Fe:P)^{0,42}} \quad \text{Formel 8}$$

$$P_{See} = \frac{\left(\frac{1}{1 + e^{41 \cdot \left(0,04 - \frac{1}{Fe:P} \right)}} \right) \cdot P_{in}}{(1 + \sqrt{t_R})} \quad \text{Formel 9}$$

Mit:

P_{See} Phosphorkonzentration im Wasserkörper

P_{in} Phosphorkonzentration im Zulauf

t_R Wasserverweilzeit (a)

Fe:P molares Fe:P-Verhältnis im Sediment (mol/mol)

Die Zahlenwerte der Koeffizienten der Modelle gelten unter der Voraussetzung, dass die Prädiktoren in den richtigen Einheiten eingehen. Für die Wasserverweilzeit ist **Jahre (a)** und für das Fe:P-Verhältnis ist **mol/mol** zu nutzen. Für die P-Zulaufkonzentration (P_{in}) gilt:

- Für Formel 8 ist P_{in} in mol m^{-3} zu nutzen; das Ergebnis P_{See} ist dann ebenfalls in mol m^{-3}
- Für Formel 9 kann P_{in} in einer beliebigen Konzentrationseinheit angegeben werden (zum Beispiel mol l^{-1} , $\mu\text{g l}^{-1}$ oder mg l^{-1}); das Ergebnis P_{See} hat dann die gleiche Einheit wie P_{in} .

Die Nutzung der Modellgleichungen ist anhand eines Rechenbeispiels in Anlage 3 gezeigt.

5.3.2 Vergleich von simulierten und beobachteten Konzentrationen

Im Folgenden sind die Abweichungen zwischen den simulierten und berechneten P Konzentrationen im Wasserkörper sowohl für das vorgeschlagene Modell nach Formel 9 als auch für das bisher

empfohlene Modell nach Formel 8 visuell wiedergegeben (Abbildung 13, Abbildung 14). Eine Zusammenstellung der Gütemaße enthält Tabelle 11.

Gemessen am Anteil erklärter Varianz ist, bezogen auf die Anwendung im Bereich von Tagebauseen, das vorgeschlagene Modell nach Formel 9 dem bisher verwendeten Modell (Formel 8) unterlegen (R^2 von 0,52 gegenüber 0,68). Der Unterschied im mittleren absoluten Fehler (MAE) ist mit $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ dagegen unerheblich. Bezüglich der Unterschiede des R^2 ist zu bedenken, dass ein Modell mit weniger Koeffizienten natürlicherweise eine geringere Flexibilität bei der Anpassung bietet. Allerdings legt der Unterschied im AIC-Kriterium nahe, dass dem bisher verwendeten, komplexeren Modell (Formel 8) der Vorzug zu geben ist.

Tabelle 11: Vergleich der Güte der Modelle nach Formel 8 und Formel 9 basierend auf dem Trainingsdatensatz von Tagebauseen ($n = 27$, siehe Tabelle 7) und dem Datensatz unter Einschluss natürlicher Seen ($n = 8$). Die natürlichen Seen waren nicht in die Kalibrierung einbezogen.

Gleichung	Koeffizienten	Trainingsdatensatz			inkl. natürliche Seen	
		R^2	MAE ($\mu\text{g/L}$)	AIC	R^2	MAE ($\mu\text{g/L}$)
Formel 8	4	0,68	1,7	-417	0,79	5,0
Formel 9	2	0,52	1,9	-409	0,81	4,8

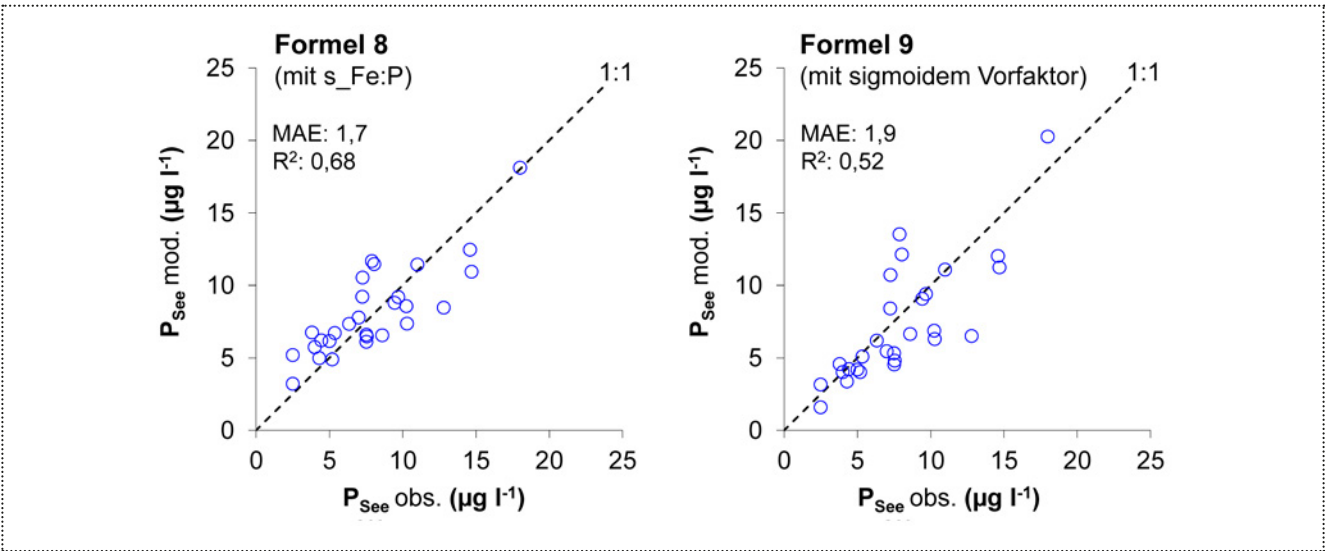


Abbildung 13: Vergleich von simulierten Konzentrationen (mod., y-Achse) und Beobachtungen (obs., x-Achse) bei Anwendung von Formel 8 und Formel 9 für den Trainingsdatensatz aus Tagebauseen unter Verwendung linearer Achsen.

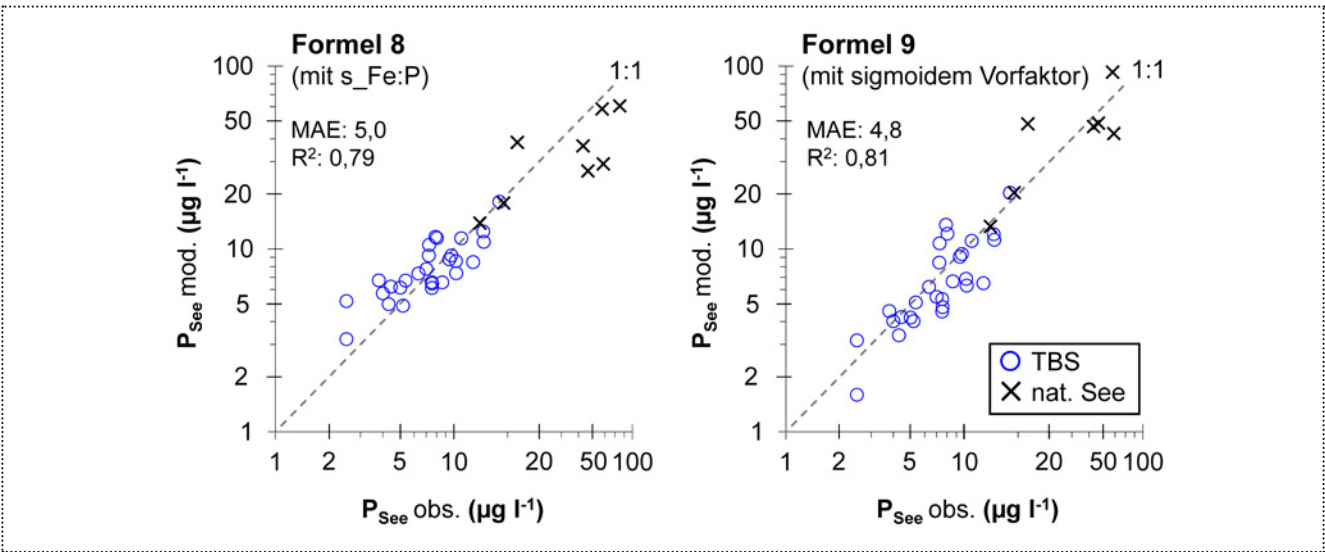


Abbildung 14: Analog zu Abbildung 13, allerdings mit logarithmischen Achsen und zusätzlicher Darstellung natürlicher Seen. Letztere wurden nicht in die Kalibrierung der Modelle einbezogen.

Bei Einbeziehung der Daten natürlicher Seen in die Berechnung der Gütemaße (Abbildung 14) ergibt sich dagegen eine leichte Überlegenheit von Formel 9. Mit lediglich zwei empirischen Koeffizienten wird hier eine vergleichbare (beziehungsweise minimal bessere) Anpassung erreicht.

Zusätzlich zu den hier präsentierten Modellen (Formel 8, Formel 9) wurden zahlreiche weitere Modellstrukturen betrachtet und deren Koeffizienten angepasst. Da sämtliche dieser alternativen Modelle den hier dargestellten unterlegen waren, wurde auf eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Insbesondere konnte im aktuellen Datensatz (im Gegensatz zu Grüneberg et al. 2018) kein statistischer Zusammenhang zwischen dem Sulfateintrag oder auch der Sulfatkonzentration im Wasser und dem Fe-Eintrag gefunden werden. Dies ist bei TBS zu erwarten, bei denen Eisen und Sulfat aus der gleichen Quelle stammen (FeS_x -Verwitterung) und proportional in entsprechendem stöchiometrischen Verhältnis eingetragen werden. Die Nutzung von Sulfat als indirekter Prädiktor ist prinzipiell möglich (in Form von Formel 8 oder Formel 9), wenn im Einzelfall ein mathematischer Zusammenhang zwischen Sulfat und dem Fe:P-Verhältnis nachgewiesen werden kann.

5.3.3 Ausblick – zukünftige Anpassung und Verbesserung der Modelle

Um weitergehende Verbesserungen an Trophiemodellen für Tagebauseen vornehmen zu können, werden zwingend Beobachtungsdaten aus zusätzlichen Gewässern benötigt. Insbesondere ist es erforderlich, Daten gealterter Tagebauseen zu erschließen beziehungsweise zu erheben, um den Übergangsbereich zwischen sehr nährstoffarmen Bergbaufolgeseen und natürlichen Seen abzubilden. Dies wird unter anderem durch die weiße Zone zwischen den farbig schattierten Bereichen in Abbildung 12 verdeutlicht. Hervorzuheben ist, dass der Mangel an Beobachtungen gealterter Tagebauseen nicht nur die Verbesserung und Validierung konzeptioneller Modelle begrenzt, sondern auch die Entwicklung alternativer Modelle vom rein empirischen zum stärker prozessorientierten Typ erschwert.

Sofern zukünftig qualitätsgeprüfte Datensätze weiterer natürlicher Seen verfügbar werden, ist eine Nachkalibrierung der sigmoidalen Funktion (Formel 7) des Modells nach Gleichung Formel 9 möglich und empfehlenswert. In diesem Fall sollte erwogen werden, den Trainingsdatensatz als gemischten Datensatz aus Tagebauseen und natürlichen Seen aufzubauen. Aufgrund des erheblich größeren P-Konzentrationsbereichs wird es dann mutmaßlich notwendig sein, eine Variablentransformation vorzunehmen, damit Tagebauseen und natürliche Seen im Rahmen der Parameterschätzung vergleichbar gewichtet werden.

5.4 Zukünftige Entwicklung von Tagebauseen und Gültigkeit der empirischen Modelle

5.4.1 Entwicklung und Reifung von Tagebauseen

Die meisten neutralen Tagebauseen haben aufgrund bergbaulich bedingter Metalleinträge, insbesondere von Eisen, ein hohes Phosphor-Retentionsvermögen. Vor dem Hintergrund der Alterung und Reifung der Tagebauseen muss klar definiert werden, unter welchen Bedingungen diese speziellen Modelle gelten, und welche Indizien ein Nachlassen der hohen P-Retention anzeigen, so dass die für natürliche Seen bekannten Modelle für Prognosen der seeinternen P-Konzentration dann auch für TBS entsprechend ihres Reifestadiums genutzt werden sollten.

Über die Einflussfaktoren, Prozesse und Zeiträume der Entwicklung oder „Reifung“ von Tagebauseen gibt es sehr unterschiedliche Vorstellungen. In dieser Studie werden nicht die initialen Seebildungsprozesse inkl. Flutung, Böschungserosion oder ggf. Neutralisation saurer TBS behandelt (Kleeberg und Grüneberg 2005), sondern Ausgangspunkt sind TBS, in denen sich bereits im Zuge der Flutung eine **pH-neutrale Wasserbeschaffenheit** formierte und in denen sich **mehrere Jahre seit Flutungsabschluss** bereits eine **Biozönose** gebildet hat. Während der Flutung und auch nach Flutungsende sind die allochthonen Sedimenteinträge aus dem Einzugsgebiet sehr hoch, und es gibt Materialverlagerungen durch Rutschungen und Wellenerosion aus den Böschungen (Schultze et al. 2013). Struktur, Morphometrie (Tiefe) und Stoffeinträge ändern sich stark in dieser Phase, bis sich ein Fließgleichgewicht eingestellt hat. Nachdem diese initialen Prozesse abgeklungen sind, verändern sich die für die P-Retention relevanten Randbedingungen nur sehr langsam. Die Stoffeinträge über Grundwasser sind langjährig konstant; in den meisten Fällen ist auch nach 20 Jahren kein Trend in den Konzentrationen im Grundwasser zu erkennen (zum Beispiel Kippe Witznitz). In einigen gut untersuchten Fällen lässt sich eine allmähliche Abnahme des Fe- und SO_4 -Eintrags über Zeiträume von Jahrzehnten prognostizieren (zum Beispiel Haubitzer See, Hainer See; BGD 2017). Auch die geohydraulischen Modelle, die ebenfalls die Basis für die Frachtbilanzierung sind, bilden langjährige, mittlere Bedingungen der Grundwasserneubildung ab. Die Modelle bilden „quasi-stationäre“ Verhältnisse ab, denn die jährlichen Veränderungen sind gering und auf witterungs- und hydrologisch bedingte Variationen zurückzuführen, während Veränderungen der „Reifung“ dagegen über Jahrzehnte verlaufen. Diese vereinfachende Vorstellung quasi-stationärer Verhältnisse ist die Voraussetzung, um empirische steady-state-Modelle für TBS nutzen zu können (Kapitel 4.7).

5.4.2 Prozesse der „Reifung“ und mögliche Auswirkungen auf die P-Retention

Über lange Zeiträume der Reifung von TBS werden sich unter anderem auch die Bedingungen für die P-Retention verändern. Einerseits wird der Eintrag von Metallen und damit P-Bindungspartnern nachlassen. Andererseits wird der Eintrag von Nährstoffen und Kohlenstoff zunehmen, was zu den nachfolgend näher erläuterten Veränderungen der geochemischen Bedingungen am Sediment führen wird (Abbildung 15).

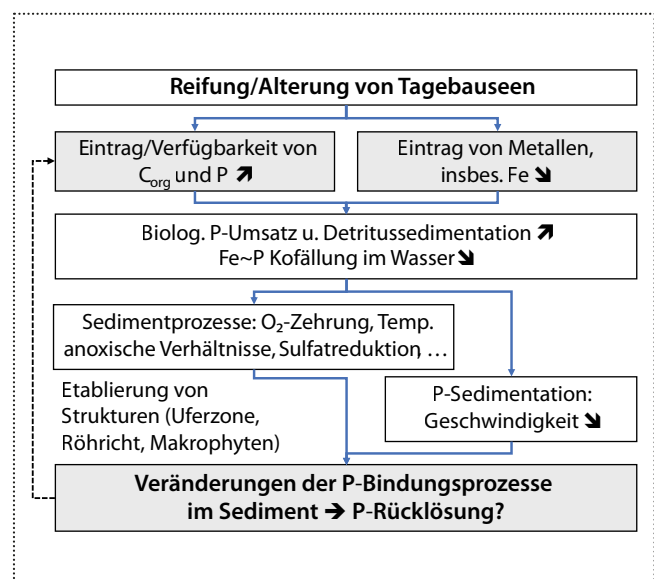


Abbildung 15: Prozesse und Folgen der Alterung und Reifung von TBS für die P-Retention.

Die Einträge von Metallen hängen von Verwitterungsprozessen in den Grundwasserleitern und Kippen ab, die den Zustrombereich der Tagebauseen bilden. Insbesondere die Abnahme des Fe^{2+} -Zutritts und die Bildung von Fe-Hydroxiden im Seewasser werden zukünftig in vielen Fällen zu einer Verringerung des Potentials für P-Kofällung führen. Die zuverlässige Prognose der Grundwasserbeschaffenheit sowie deren Auswirkungen auf die hydrochemische Beschaffenheitsentwicklung der Tagebauseen ist deshalb Voraussetzung auch für belastbare Trophieprognosen (Hildebrandt et al. 2020, Ulrich et al. 2012).

Gleichzeitig werden die Kohlenstoff- und Nährstoffeinträge und deren seeinterne Verfügbarkeit zunehmen. TBS wirken wie alle Seen allgemein als Stoffsenken, denn über verschiedene Pfade werden partikuläre und gelöste Stoffe eingetragen. Zusammen mit Veränderungen der seeinternen Strukturen, der Zunahme der Artenvielfalt und allgemein der Entwicklung des aquatischen Ökosystems kann man dies als „natürliche Reifung“ verstehen.

Die Geschwindigkeit dieser Reifung einschließlich der Zunahme der Nährstoffeinträge ist objektspezifisch und eng verbunden mit der Art und Intensität der Nutzung der Seen selbst sowie mit Veränderungen im Einzugsgebiet (Landwirtschaft, Besiedlung, Verkehrsinfrastrukturen). Viele der pH-neutralen TBS werden bereits zum Baden oder wassertouristisch genutzt. Ebenso führt die Anbindung an Fließgewässer, die Nutzung als Speicherbecken oder für Hochwasserschutz und für die Fischerei (Angeln, Netzgehege) zu Nährstoffeinträgen.

Als Folge des erhöhten Kohlenstoff- und Nährstoffeintrags wird sich die Sedimentation organischer Substanz und damit die Zehrung im Hypolimnion und am Sediment erhöhen (Grüneberg 2006; Grüneberg und Kleeberg 2013). Mit der Alterung der TBS

ist dadurch mit anoxischen Bedingungen zu rechnen, was jedoch für einige Prozesse der langfristigen P-Festlegung im Sediment von Vorteil oder sogar Bedingung ist (Kapitel 5.5). Bei natürlichen Seen wird die Sedimentation organischer Substanz vor allem über seeinterne Primärproduktion gespeist. Eine schnelle Zunahme der pelagischen Primärproduktion und C_{org} -Sedimentation ist aufgrund der hohen P-Retention in TBS jedoch nicht zu erwarten. Die geochemischen Veränderungen am Sediment verlaufen entsprechend sehr langsam. Eigene Sedimentuntersuchungen haben beispielsweise gezeigt, dass in den oberen (circa 3–5 cm) Sedimentschichten bisher kaum FeS_x zu finden ist, also die für Sulfatreduktion notwendigen anoxischen Bedingungen bisher kaum vorkommen. Langfristig werden sich die Bedingungen für die P-Bindung im Sediment verändern und auch P-Rücklösung wird einsetzen. Allerdings verlaufen diese Veränderungen der P-Bindungsprozesse äußerst langsam und sind nicht zwingend mit einer relevanten Verminderung der P-Retention verbunden.

5.4.3 Phasen der Entwicklung von TBS

Bei der Entwicklung und Reifung von TBS lassen sich bezüglich der P-Retention drei Phasen unterscheiden (Abbildung 16):

Phase A: Nach Flutungsende und dem Abklingen initialer Prozesse (Kapitel 5.4.1) sind die meisten TBS im Vergleich zu natürlichen Seen durch relativ hohe Metalleinträge und niedrige Kohlenstoff- und Nährstoffeinträge gekennzeichnet. Insbesondere aufgrund des hohen Fe-Überschusses ist die P-Retention hoch. Die für die Modellanpassung genutzten TBS befinden sich überwiegend in dieser Phase.

Phase B: In dieser Übergangsphase sind die Folgen der bergbaulichen Beeinflussung immer noch messbar, insbesondere

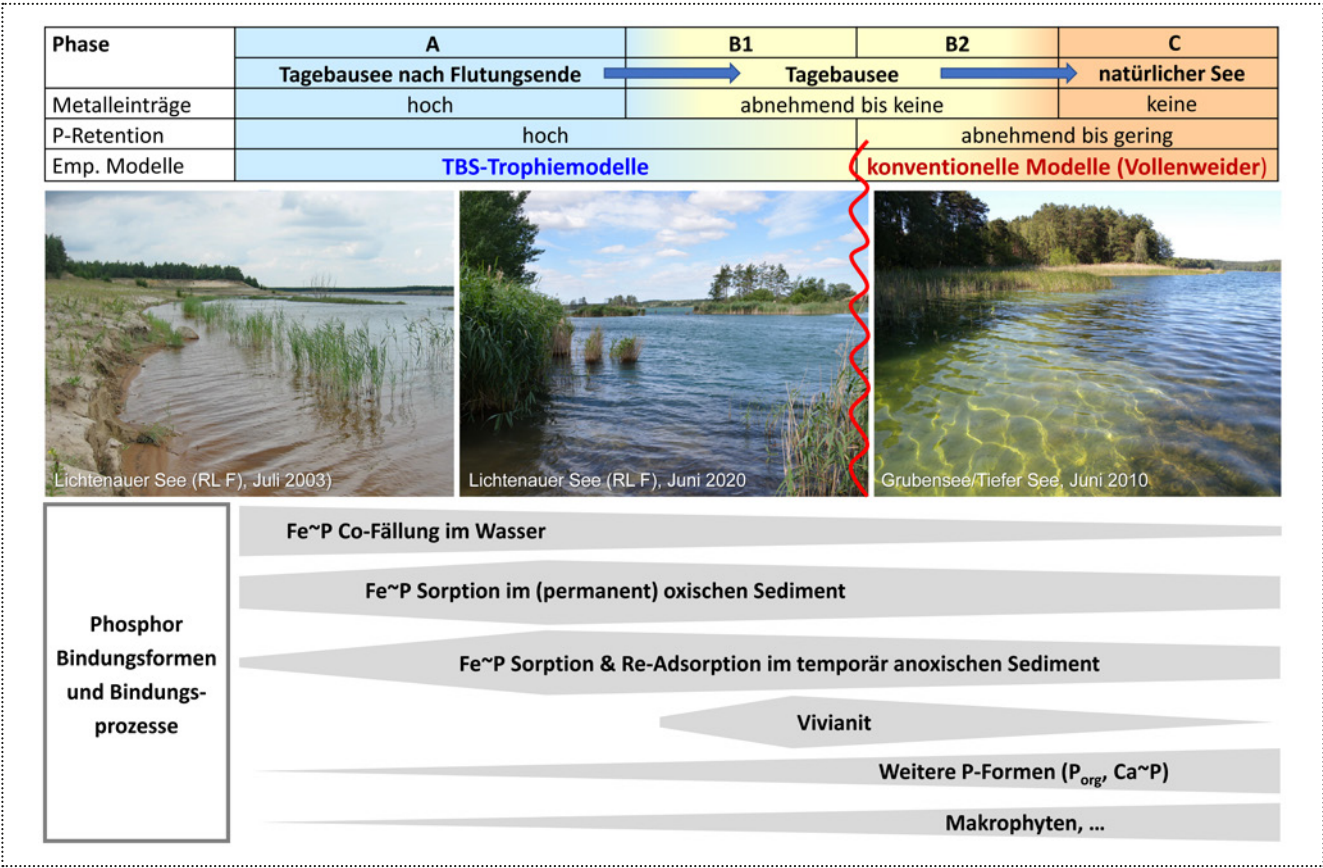


Abbildung 16: Phasen der Entwicklung pH-neutraler Tagebauseen und die in den Phasen relevanten P-Bindungsprozesse oder Bindungsformen. Die speziellen TBS-Trophie Modelle können genutzt werden, solange die für TBS typische hohe P-Retention anhält. Der Übergangsbereich mit abnehmender P-Retention lässt sich anhand zahlreicher Indikatoren insbesondere von Sediment- und Porenwasserparametern identifizieren.

existiert ein erhöhter Fe-Vorrat im Sediment, während Einträge von gelösten Eisen-, Aluminium- und Manganspezies auf ein Maß abgeklungen sind, das natürlichen Seen nahekommt. Im Laufe der Entwicklung von TBS verschiebt sich die Relevanz der verschiedenen P-Bindungsprozesse und entsprechend die Bindungsformen, in denen Phosphor im Sediment vorwiegend vorliegt (Abbildung 16 unten). In Phase „A“ basiert die P-Retention vorwiegend auf P-Kofällung im Wasser (Kapitel 5.2). In der Übergangsphase „B“ wird P weiterhin in partikulärer organischer und anorganischer Form zum Sediment transportiert (Abbildung 2). Organischer P wird dort umgewandelt und an Fe gebunden, ohne dass P in den Wasserkörper gelangt. Die für die P-Retention relevanten Prozesse verlagern sich in der Übergangsphase „B“ also zunehmend zum Sediment. Aufgrund des Fe-Überschusses im Sediment und zusätzlicher P-Bindungsprozesse, die erst mit der Etablierung temporär anoxischer Bedingungen im Sediment wirksam werden, sind im ersten Schritt (Phase B1) keine merklichen Auswirkungen auf die P-Retention zu erwarten. Erst wenn in Phase B2 wichtige Kippunkte (zum Beispiel intensive Sulfatreduktion und Festlegung von Fe als FeS_x , Kapitel 5.5.4) überschritten sind, lässt die P-Retention deutlich nach, mit der Folge einer Zunahme der Trophie.

Phase C: In dieser Entwicklungsphase lassen sich ehemals bergbauliche Einflüsse nicht mehr nachweisen und die TBS sind von natürlichen Seen nicht mehr zu unterscheiden.

Im Unterschied zu den Vorgängerstudien (Grüneberg et al. 2011, 2018) war ein Schwerpunkt des aktuellen Projekts, die Kriterien für die Nutzbarkeit spezieller TBS-Trophie Modelle klar zu definieren, und Kippunkte für ein Nachlassen der P-Retention zu identifizieren. Dadurch sollen Risiken der Übernutzung von TBS und damit verbundene zu hohe Nährstoffeinträge vermieden werden. Nachfolgend sind in Kapitel 5.5 Kriterien und Prozesse beschrieben, die sich anhand von Daten des Stoffeintrags sowie aus Sediment- und Porenwasserdaten ableiten lassen. Einige dieser Indikatoren lassen sich prognostizieren (Fe- und Sulfateintrag), für andere Indikatoren ist dies bisher nicht oder nur mit großem Aufwand möglich (zum Beispiel PO_4 -P und NH_4 -N-Konzentration im Porenwasser). Während die prognosefähigen Indikatoren direkt für Trophieprognosen genutzt werden können, lässt sich anhand der Kriterien und Indikatoren in Sediment- und Porenwasser prüfen, ob die P-Retention TBS-typisch hoch und damit die Bedingungen für die Anwendbarkeit der speziellen Trophie Modelle gegeben sind.

5.4.4 Bedeutung der P-Bindung im Sediment anhand von P-Bindungsformen

Mittels der sequentiellen P-Extraktion (P-Fraktionierung) lassen sich P-Bindungsformen in Sedimenten unterscheiden und auch Rückschlüsse auf deren Potential für weitere P-Festlegung ableiten. Eine systematische Zusammenstellung von P-Fraktionierungsdaten von pH-neutralen und sauren TBS sowie natürlichen Seen lässt drei Gruppen erkennen (Abbildung 17):

- **Gruppe „Fe-reiche natürliche Seen“ mit viel BD-P:** Anhand der vier relativ Fe-reichen natürlichen Seen ist erkennbar, dass in reduktiv löslicher Form (BD-P) absolut viel P vorliegt (circa 2000 mg/kg). Voraussetzung hierfür ist ein vergleichsweise hoher P-Eintrag. Auch der relative Anteil BD-P ist hoch (circa 40–70 %), jedoch nicht höher als bei einigen TBS, denn bei einigen Seen (Untere Havel und Groß Glienicker See) ist P zusätzlich in metallgebundener Form (NaOH-SRP) z. B. als Vivianit gebunden.
- **Gruppe „gering P-belastete TBS und Fe-arme natürliche Seen“ mit wenig BD-P:** Die meisten Seen fallen in eine Gruppe mit niedrigem Anteil reduktiv löslichem P, wofür es jedoch unterschiedliche Ursachen gibt. Einerseits sind dies die natürlichen Seen, die zwar höher P-belastet sind als TBS, aber aufgrund des Fe-Mangels und hoher organischer Belastung (entsprechend anoxischer Bedingungen im Sediment) kaum redoxsensitiven P enthalten. Andererseits sind dies TBS mit niedrigem P-Eintrag, bei denen ein Teil des Sediment-P Metall-oxid-gebunden (v. a. Al-P) vorliegt (Geierswalde, Bärwalde, Lohsa), oder weil aus methodischen Gründen NaOH-SRP hoch ist, denn die Standard-Fraktionierungsmethode neigt zu einer Unterbestimmung von BD-P.
- **Gruppe „TBS mit leicht erhöhtem P-Eintrag“:** Bei den TBS mit leicht höherem P-Eintrag (Berzdorf, Auensee, Witznitz) steigt der Anteil BD-P. Hier ist das hohe Fe-basierte P-Bindungspotential erkennbar.

Die relativ aufwändige P-Fraktionierung hat im Rahmen von Trophieprognosen momentan einen begrenzten Nutzen. Aktuell ist der redoxsensitiv gebundene P (BD-P) bei TBS niedrig, was mit der niedrigen P-Belastung und der zusätzlichen Verfügbarkeit weiterer Bindungsmechanismen (metalloxidgebundener P: NaOH-SRP) zu erklären ist. Es wird erwartet, dass höher P-belastete TBS zunächst hohe Anteile an redoxsensitivem P aufbauen. Die vier untersuchten Fe-reichen natürlichen Seen und die wenigen TBS mit

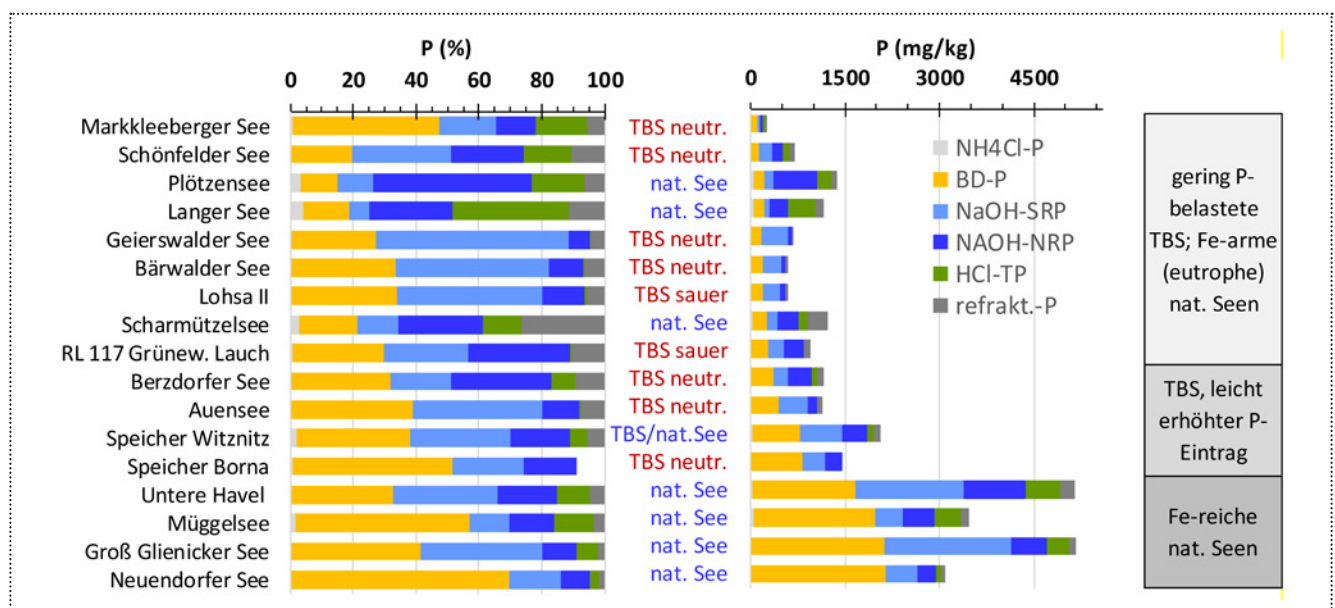


Abbildung 17: P-Bindungsformen (obere 3–4 cm) von TBS und natürlichen Seen, sortiert nach dem absoluten Gehalt an reduktiv löslichem Fe- gebundenen P (BD-P).

leicht erhöhter P-Belastung lassen das Potential dieses Bindungsmechanismus erkennen. Ein niedriger BD-P-Gehalt oder Anteil ist bei TBS **kein Indiz für Mangel an P-Bindungsvermögen**, denn dies kann aufgrund der niedrigen P-Einträge bei TBS aktuell nicht ausgeschöpft werden. Erst in späten Entwicklungsstadien mit Fe-Mangel und hoher P- und C-Belastung mit entsprechendem Umschlagen in ein anoxisches sulfidisches Milieu wird BD-P geringer, was an den Beispielen der Fe-armen natürlichen Seen erkennbar ist (Langer See, Plötzensee, Scharmützelsee).

5.5 P-Retention in Tagebauseen – Prozesse, Indikatoren und Kippunkte

5.5.1 Indikatoren des Stoffeintrags

Fe- und P-Eintrag

Aufgrund der großen Bedeutung für die P-Bindung liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen Fe-Eintrag und P-Retention zu vermuten. In dem jetzt vorliegenden TBS-Datensatz konnte kein statistisch abgesicherter Zusammenhang zwischen Fe-Eintrag beziehungsweise dem molaren Fe:P-Verhältnis im Zulauf und der P-Retention beziehungsweise der P_{See} -Konzentration nachgewiesen werden (Abbildung 18). Ursache dafür sind die hohen Fe-Einträge und ein entsprechender Überschuss an P-Bindungs Kapazität. Auch TBS mit niedrigem Fe-Eintrag ($<4 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, $n = 10$) haben eine hohe P-Retention (oft einen hohen Fe-Vorrat im Sediment aufgrund früherer Einträge) und niedrige P_{See} -Konzentration. Dies liegt an der vergleichsweise niedrigen P-Flächenbelastung ($0,07 \pm 0,04 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) dieser TBS, die dadurch trotzdem ein relativ hohes molares Fe:P-Verhältnis >20 im Sediment aufweisen und als „Fe-reich“ eingestuft werden (Kapitel 5.5.2).

Solange die Prozesse im Wasser ODER im Sediment ausreichen, um nahezu den gesamten P-Eintrag festzulegen, kann es keinen statistischen Zusammenhang zwischen Fe-Eintrag und P-Retention geben (Abbildung 18). Daher können momentan für Trophieprognosen mittels empirischer Modelle weder der Fe-Eintrag noch das Fe:P-Verhältnis im Zulauf genutzt werden.

Die Berechnung der P-Konzentration durch Oberflächenkomplexierung an Fe(III)-hydroxide im Wasser (Kapitel 5.2) hat gezeigt, dass die Fe~P Kofällung im Wasser momentan ausreicht, und nur ein kleiner Teil der Bindungsplätze benötigt wird, um den gesamten eingetragenen Phosphor zu binden. Langfristige Trophieprognosen lassen sich mit diesem Ansatz jedoch nicht erstellen, denn

mit abnehmenden Eiseneinträgen über den Grundwasserzufluss tritt die Fe~P Kofällung im Freiwasser in den Hintergrund, während P-Bindungsprozesse im Sediment und Sediment-Wasser-Interaktionen relevanter werden, wie nachfolgend gezeigt wird.

5.5.2 Indikatoren des Sediment-Feststoffs

Am **Fe-Gehalt** (s_{Fe}) im Sediment lässt sich der aktuelle oder ehemalige bergbauliche Einfluss sehr deutlich erkennen. Natürliche Seen haben einen Fe-Gehalt von etwa $10 - 40 \text{ mg g}^{-1}$ im Sediment. Nach Rickard (2012) gelten Seen mit $>50 \text{ mg g}^{-1}$ als eisenreich. Vier natürliche Seen im Datensatz weisen erhöhte Fe-Gehalte zwischen 60 und 100 mg g^{-1} auf. Dies ist für den Groß Glienicker See auf künstliche Anreicherung im Zuge von Seenrestaurierung zurückzuführen. Andere Seen werden von der Spree durchflossen, die als Hauptvorfluter das Niederlausitzer Braunkohlenrevier in Ostsachsen und Südbrandenburg passiert. Ihr bergbaulich überprägtes Einzugsgebiet ist als Folge der weiträumigen Grundwasserabsenkung, der Abraumverkipfung und des Grundwasserwiederanstiegs durch erhöhte Eisenkonzentrationen im Grund- und Oberflächenwasser gekennzeichnet.

Das **molare Fe:P-Verhältnis** im Sediment erlaubt eine noch bessere Differenzierung von TBS und natürlichen Seen (Abbildung 19 oben). Fe-reiche TBS haben ein $s_{\text{Fe}}:\text{P} > 20$, während natürliche Seen durch ein $s_{\text{Fe}}:\text{P} < 8 - 10$ gekennzeichnet sind. Auch die untersuchten Fe-reichen natürlichen Seen weisen ein $s_{\text{Fe}}:\text{P} < 12$ auf. Ein Zusammenhang zwischen dem $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ -Verhältnis und der P-Retention konnte nachgewiesen werden (Abbildung 19), insbesondere wenn man die natürlichen Seen mit einbezieht. Die vorliegenden Daten lassen vermuten, dass es einen Schwellenwert für die Steuerung der P-Retention über Fe gibt, der etwa zwischen $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ 6 und 20 liegt. Es ist lange bekannt, dass P unter oxidischen Bedingungen weitgehend an Fe-Hydroxide gebunden werden kann, wenn das molare $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ -Verhältnis größer 5,5–8,3 ist (Jensen et al. 1992, Sondergaard et al. 1993). Bisher fehlen Beispiele von TBS mit niedriger P-Retention, um den $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ -Schwellenwert weiter eingrenzen zu können.

Die Nutzung des Fe:P-Verhältnisses als Prädiktor für die P-Retention wird allerdings durch die Sulfid- und Vivianitbildung bei Seen mit anoxischem Sediment eingeschränkt:

- Durch die Bildung von Vivianit wird das Fe:P-Verhältnis kleiner, weil der P-Gehalt steigt, obwohl die P-Retention hoch ist. Beispiele wie der Groß Glienicker See zeigen, dass eine hohe

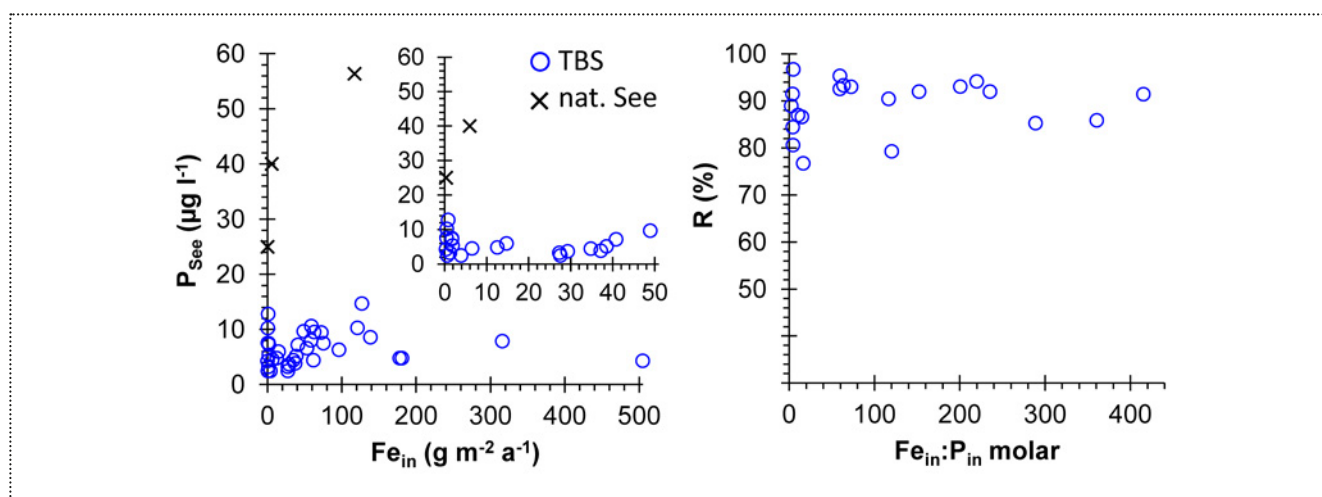


Abbildung 18: In den momentan verfügbaren TBS-Daten ist kein statistischer Zusammenhang zwischen der P_{See} -Konzentration oder der P-Retention (R) und dem Fe-Eintrag (Fe_{in}) oder dem molaren Fe:P-Verhältnis im Zulauf erkennbar. Für den Fe-Eintrag natürlicher Seen liegen nur sehr wenige Daten vor; sehr hohe Fe-Einträge $> 130 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ kennzeichnen saure TBS.

P-Retention von 92 % auch mit moderatem $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ -Verhältnis (6,1) möglich ist, was unter anderem an Vivianitbildung liegt (Kapitel 5.5.4).

- Andererseits kann ein hoher Fe-Gehalt (und entsprechend hohes $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis) auf einen hohen Sulfidgehalt zurückzuführen sein, wobei die verfügbaren Daten zeigen, dass ein $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ -Verhältnis von 8–10 auch in sulfidisch geprägten Sedimenten nicht überschritten wird.

Prinzipiell wäre es sinnvoll, nur den reaktiven sorptionsaktiven Anteil am Gesamt-Fe im Sediment mit der P-Retention in Verbindung zu bringen. Da dieser kaum prognostiziert werden kann und in der Routineanalytik meist nicht verfügbar ist, wird dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Das **molare Fe:S Verhältnis** im Sediment-Feststoff sollte zusammen mit dem $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis betrachtet werden, denn ein hoher Fe-Gehalt kann auch auf Eisensulfide (FeS_x) zurückzuführen sein, die sich unter anoxischen Bedingungen durch Sulfatreduktion bilden. Sulfidisch gebundenes Fe ist als Bindungspartner für P zum großen Teil verloren. Die Inaktivierung von Fe durch FeS_x -Bildung führt jedoch erst bei weitgehender Festlegung des reaktiven Fe zu P-Mobilisierung (Goltermann 1995, Goltermann 2001). Dies wurde durch Säulenversuche mit Fe-reichen Sedimenten von TBS sowie Messungen in meromiktischen TBS bestätigt, bei denen P-Rücklösung erst bei molaren $s_{\text{Fe}}:\text{S}$ -Verhältnissen $<1,4$ – $2,0$ auftrat (Grüneberg 2006; Grüneberg und Kleeberg 2013). Die Wirkung des Sulfids auf die P-Mobilisierung ist umso stärker, je höher der Sättigungsgrad der P-Sorption an Fe(III) -hydroxide (das heißt je niedriger das $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis) ist.

Neben dem Sediment-Feststoff lassen einige Parameter im Sediment-Porenwasser direkter auf die Fe-Verfügbarkeit schließen (Kapitel 5.5.3). Weitere Indikatoren im Sedimentfeststoff stehen mit der Bildung von Vivianit in Zusammenhang (Kapitel 5.5.4).

Al- und Mn-Hydroxide binden ebenfalls P, aufgrund der Dominanz des Eisens lässt sich jedoch kein statistischer Zusammenhang zwischen Al- oder Mn-Gehalt und der P-Retention ableiten.

Nutzung des molaren $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnisses im Sediment für Trophieprognosen

Um Trophiemodelle mit dem Prädiktor $s_{\text{Fe}}:\text{P}$ für Trophieprognosen nutzen zu können (Kapitel 5.3), ist zunächst eine Prognose des zukünftig zu erwartenden $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnisses im Sediment nötig. Da bei Fe-reichen Seen von einem nahezu vollständigen Rückhalt von Fe und P im Seebecken ausgegangen werden kann, sollte das $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Sediment langfristig dem $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis der Summe aller Einträge entsprechen. In dem zur Verfügung stehenden Datensatz konnte kein Zusammenhang zwischen dem Fe-Eintrag beziehungsweise dem molaren $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis und dem Fe-Gehalt beziehungsweise dem $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis in den oberen 3–5 cm Sediment (Abbildung 20) festgestellt werden. Dies hat mehrere Gründe:

- (1) **Ungleichgewicht zwischen Fe-Eintrag und Pool:** Wenn der Fe-Eintrag im Laufe der Entwicklung abgenommen hat, sind die hohen Fe-Einträge der Vergangenheit in Form eines großen Fe-Vorrats (Pool) nach wie vor vorhanden.
- (2) **Inkonsistenz zwischen Stoffeintrags- und Sedimentdaten:** Anhand der 2020 im Rahmen der Studie beprobten Sedimente wurde eine autochthone Sedimentakkumulationsrate von $6,0 \pm 2,5 \text{ mm a}^{-1}$ ($n = 10$) bestimmt. Die beprobten oberen

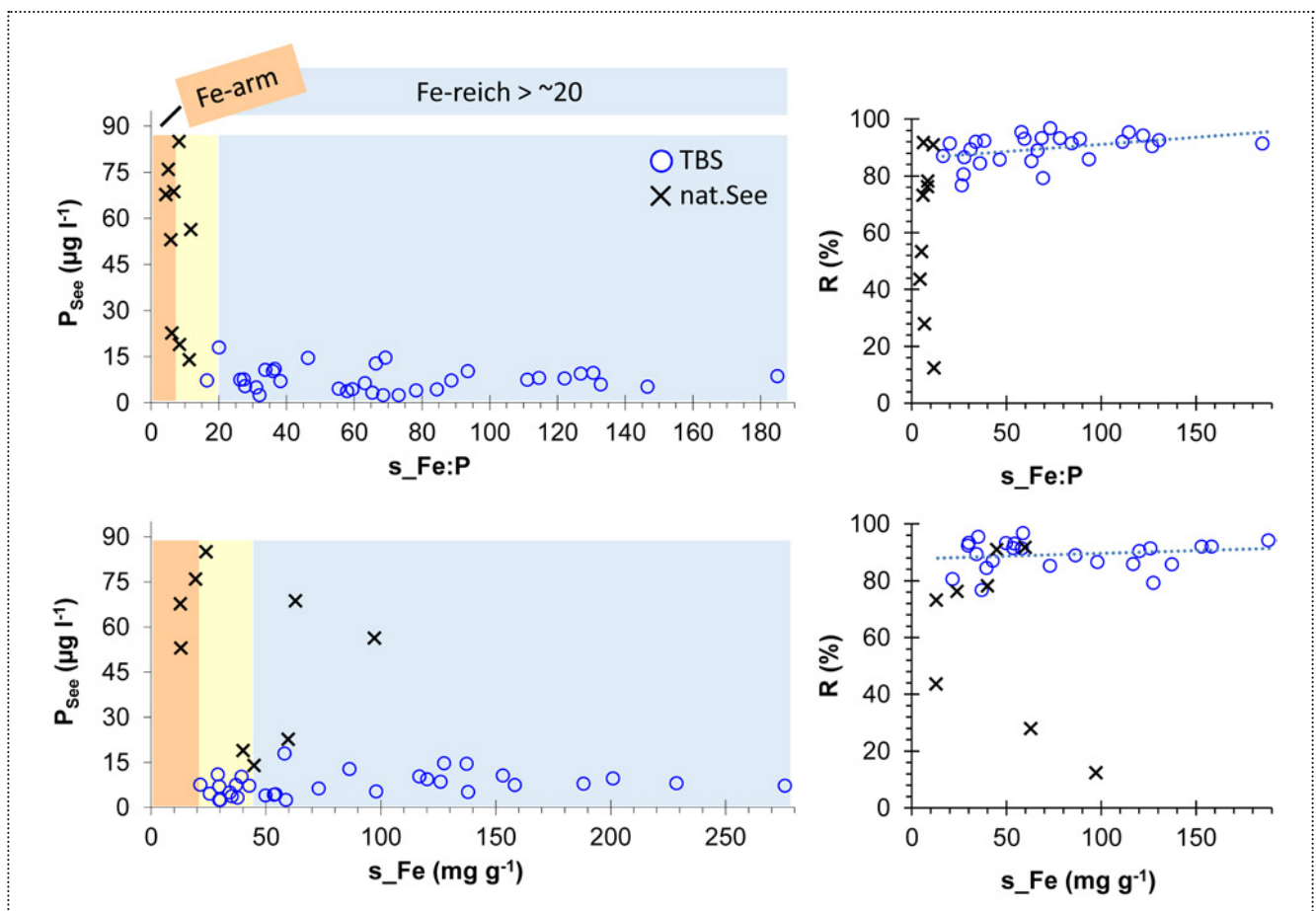


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen dem molaren $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Sediment (oben) beziehungsweise dem Fe-Gehalt im Sediment (unten) und der mittleren TP-Konzentration P_{See} (links) und der Retention R (rechts).

3–6 cm Sediment repräsentieren also circa 5–10 Jahre. Die Frachtberechnungen für diese Studie decken in der Regel einen Zeitraum von circa 10 Jahren ab. Im Einzelfall ist trotzdem unsicher, ob Fracht- und Sedimentdaten zusammenpassen.

- (3) **Unsicherheiten bei Fracht- und Sedimentdaten:** Die Sedimentprobenahme erfolgte meist an der tiefsten Stelle des Sees, was jedoch für den Gesamtsee nicht repräsentativ sein muss, da viele TBS eine sehr heterogene Beckenmorphologie aufweisen. Frachtberechnungen sind generell mit großen Unsicherheiten behaftet, insbesondere für Einträge über den Grundwasserpfad.

Trotz dieser Unsicherheiten können **langfristige Prognosen des Fe:P-Eintrags als Ersatz für das Verhältnis im Sediment genutzt werden**, denn je länger der mittlere, bei den Prognosen genutzte Zeitraum ist, desto weniger relevant werden die in (2) und (3) beschriebenen Unsicherheiten. Jedoch ist zu beachten, dass einmal in den See eingetragenes Fe im Sediment als Pool verbleibt (1). Durch zukünftige Sedimentation wird Altsediment zwar abgedeckt, jedoch ist die Erneuerung der oberflächennahen Fe-Verfügbarkeit durch vertikale Fe-Migration unter anoxischen Bedingungen zu berücksichtigen (Kapitel 5.5.3).

Indikatoren im Sediment-Feststoff:

- Hohe P-Retention ist zu erwarten bei TBS mit hoher Fe-Verfügbarkeit im Sediment, insbesondere erkennbar an einem molaren **s_Fe:P-Verhältnis $> \sim 20$** , was typischerweise bei TBS mit einem **Fe-Gehalt $> 40 - 60 \text{ mg g}^{-1}$** zu finden ist.
- Daten Fe-reicher natürlicher Seen lassen vermuten, dass hohe P-Retention auch bei einem niedrigeren **s_Fe:P-Verhältnis zwischen ~ 6 und 20** möglich ist.
- Voraussetzung dafür ist, dass Fe als P-Bindungspartner nicht durch Schwefel (in Form von FeS_x) abgesättigt ist, erkennbar an einem **molaren s_Fe:S-Verhältnis $> \sim 2,0$** .

Mit hoher Wahrscheinlichkeit kann für Trophieprognosen das molare Fe:P-Verhältnis der **Summe aller Einträge alternativ zum (direkt bestimmten) s_Fe:P-Verhältnis im Sediment** genutzt werden. Auch wenn in aktuellen Daten kein Zusammenhang erkennbar ist, kann bei TBS von einem nahezu vollständigen Rückhalt von Fe und P im Seebecken ausgegangen werden, so dass das Fe:P-Verhältnis der Summe aller Zuläufe mit dem Sediment übereinstimmt.

5.5.3 Indikatoren des Sediment-Porenwassers für P-Bindungsprozesse unter oxischen und anoxischen Bedingungen

Die Messung von Parametern und Vertikalprofilen im Sedimentporenwasser und die Berechnung von Fluxen und Umsatzraten bietet die Möglichkeit, auf Prozesse zu schließen, die Einfluss auf die P-Bindung- und Rücklösung haben. Für TBS bietet sich insbesondere die Möglichkeit zu prüfen, in welchem Maße das Fe-basierte P-Bindungspotential gegenwärtig ausgeschöpft ist.

Oxische Bedingungen

In den meisten neutralen TBS ist die Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs im Sediment gering, da sowohl autochthone Produktion als auch externer Eintrag niedrig sind. Dadurch herrschen ganzjährig oxische Bedingungen im Hypolimnion und im Oberflächensediment. Indiz dafür sind die typischen orangefarbenen Sedimente Fe-reicher TBS. (Unter anoxischen Bedingungen führt die Bildung von Sulfiden zu einer Verfärbung Richtung graubraun und schwarz.)

Die **SRP-Konzentration** im Porenwasser steht im Gleichgewicht mit Eisen(III)-hydroxid und ist sehr niedrig (im einstelligen $\mu\text{g l}^{-1}$ Bereich; siehe Ausführungen zur Oberflächenkomplexierung in Kapitel 5.2). In der Routineanalytik sind diese Konzentrationen oft unterhalb der Bestimmungsgrenze (zum Beispiel $< 10 \mu\text{g l}^{-1}$), so dass sich auch Fluxe (Rücklösungsrate) nicht bestimmen lassen. In Fe-reichen TBS gibt es unter oxischen Bedingungen praktisch keine P-Rücklösung, was auch ein Grund für die hohe P-Retention dieser Seen ist.

Die **Fe- und Mn-Konzentrationen** sind niedrig, aber gut messbar. Im Porenwasser der für diese Studie untersuchten TBS wurden $13 \pm 14 \text{ mg l}^{-1}$ gelöstes Fe und $14 \pm 11 \text{ mg l}^{-1}$ gelöstes Mn gemessen (MW $\pm$ Stabw, $n = 21$). Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Konzentrationen teilweise auf reduktiver Auflösung in tieferen Sedimentschichten beruhen.

Präferentielle N-Rücklösung unter temporär anoxischen Bedingungen

Anoxische Bedingungen im Sediment sind die Voraussetzung für reduktive mikrobielle Auflösung von Eisen(III)-hydroxiden. Dabei wird auch der durch Oberflächenkomplexierung (adsorptiv) gebundene Phosphor mobilisiert, das heißt zunächst ins Porenwasser

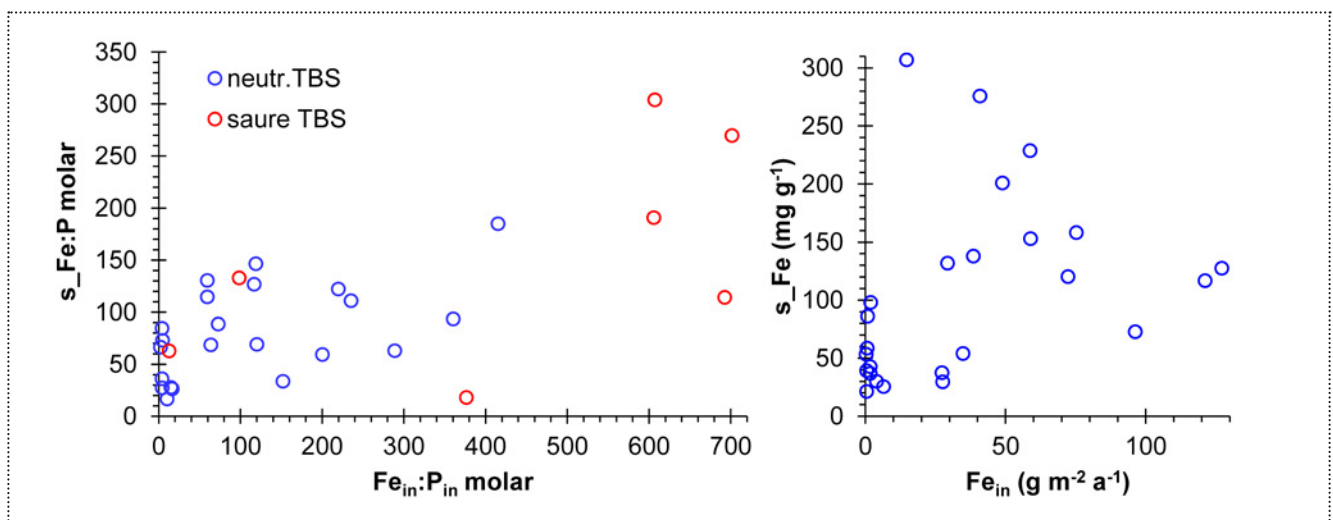


Abbildung 20: Zwischen dem Fe-Eintrag beziehungsweise dem molaren Fe:P-Verhältnis (Summe aller Einträge) und dem Fe-Gehalt beziehungsweise dem Fe:P-Verhältnis im Oberflächensediment (obere 3–5 cm; links inkl. saurer TBS) besteht kein Zusammenhang.

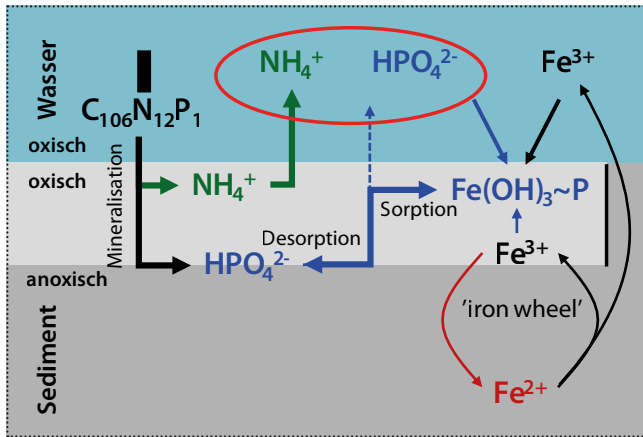


Abbildung 21: Entkopplung von $\text{NH}_4\text{-N}$ - und SRP-Rücklösung in Fe-reichen Sedimenten, in denen P-Sorptionskapazität immer wieder neu entsteht, indem Fe^{2+} vertikal migriert und an der Sedimentoberfläche als Fe(III)-hydroxid ausfällt (Eisenkreislauf).

freigesetzt. Bei Fe-reichen TBS beziehungsweise Sedimenten kommt es trotzdem kaum zu P-Rücklösung (das heißt Transport vom Sediment ins überstehende Wasser), solange noch ausreichend Sorptionskapazität im Oberflächensediment vorhanden ist. Erkennbar ist dies anhand der **Entkopplung von $\text{NH}_4\text{-N}$ - und SRP-Rücklösung** (präferentielle N-Rücklösung).

P und N werden bei natürlichen Seen vorwiegend durch Sedimentation autochthoner organischer Substanz (Detritus) zum Sediment transportiert (Abbildung 21). In TBS ist dies erst in einer fortgeschrittenen Entwicklungsphase mit relativ hohen Kohlenstoff- und Nährstoffeinträgen zu erwarten, was auch die Voraussetzungen für die Ausbildung anoxischer Bedingungen im Hypolimnion sowie in den oberen Sedimentschichten ist. Im Sediment (wie bereits schon während der Sedimentation) wird organische Substanz abgebaut, wobei unter anderem Ammonium und Phosphat frei werden. Ammonium wird zurückgelöst, da es im Sediment kaum gebunden und unter anoxischen Be-

dingungen auch kaum umgewandelt werden kann. Phosphat wird dagegen adsorptiv gebunden, sowohl im oxischen Oberflächensediment als auch im anoxischen Bereich, solange noch sorptionsfähige Eisen(III)-hydroxide vorhanden sind. Dadurch ist das **N:P-Verhältnis der Rücklösung** (auch im Porenwasser) **höher als das N:P-Verhältnis der Sedimentation**.

Exemplarisch wurde dies am Tröbitzer See (Restloch 122) gezeigt (Grüneberg und Leßmann 2015). Der Fe-reiche TBS wurde durch eine Fischnetzgehegeanlage punktuell mit organischer Substanz und Nährstoffen stark belastet. Die C_{org} - und P-Sedimentation war im Bereich der Netzgehege 10–20-fach höher als bei natürlichen Seen. Die Folgen waren anoxische Bedingungen im Hypolimnion und dem gesamten Sedimentprofil, eine Erhöhung des P-Gehalts von 0,5 auf knapp 6 mg g^{-1} , eine Verminderung (durch „Verdünnung“) des Fe-Gehalts von circa 200 auf unter 100 mg g^{-1} und des molaren Fe:P-Verhältnisses von circa 260 auf circa 14. Trotz der außerordentlich hohen Belastung war die P-Rücklösungsrate mit circa 1 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ nur auf einem niedrigen, für mesotrophe Seen typischen Niveau (max. 10 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ nach Nürnberg 1988). Das molare N:P-Verhältnis, das im Fischfutter (=Sedimentation) bei 10 lag, erhöhte sich bei der Rücklösung auf 190, ein Indiz für effiziente P-Bindung im Sediment.

Detaillierte Daten zur anoxischen P-Rücklösung liegen momentan für keine weiteren TBS vor. Daher wurden für diese Studie Daten natürlicher Seen genutzt, die ebenfalls hohe Fe-Gehalte im Sediment entweder aufgrund von Restaurierungsmaßnahmen (Groß Glienicker See) oder den Eintrag über die Spree (Neuendorfer See, Müggelsee) aufweisen. Diese und weitere Seen bieten die Möglichkeit, das weitreichende Wissen über Prozesse in natürlichen Seen zu nutzen und auf TBS zu übertragen, quasi „in die Zukunft“ der Entwicklung von Tagebauseen zu schauen. Durch die gemeinsame Auswertung der Daten wird deutlich, dass die Entkopplung von $\text{NH}_4\text{-N}$ - und SRP-Rücklösung im Zusammenhang steht mit dem Fe:P-Verhältnis im Sediment-Feststoff und Porenwasser (Abbildung 23).

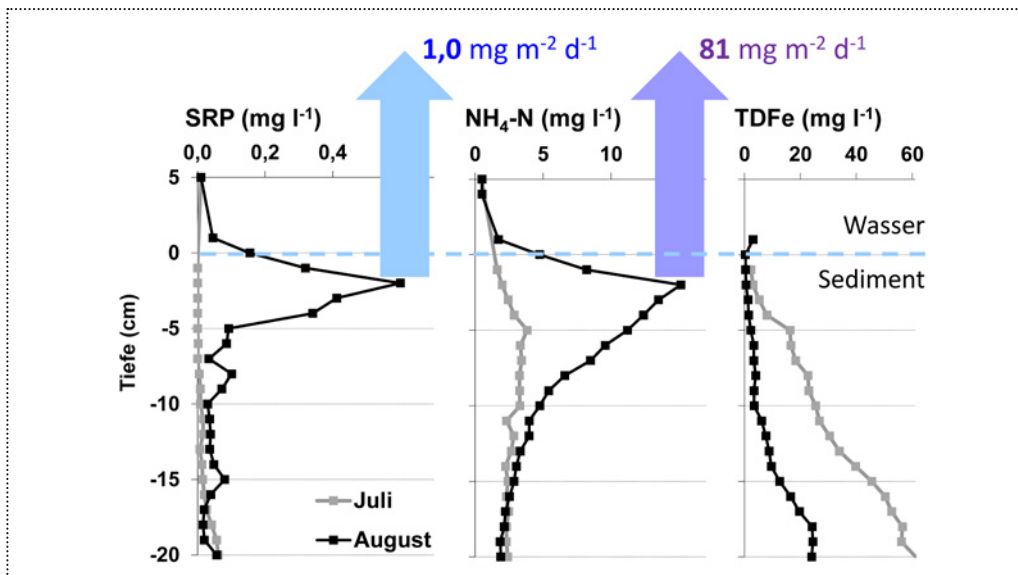


Abbildung 22: Entkopplung von $\text{NH}_4\text{-N}$ - und SRP-Rücklösung unter Netzgehegeanlagen im Tröbitzer See (verändert aus Grüneberg und Leßmann, 2015), gezeigt anhand der Porenwasserkonzentrationen.

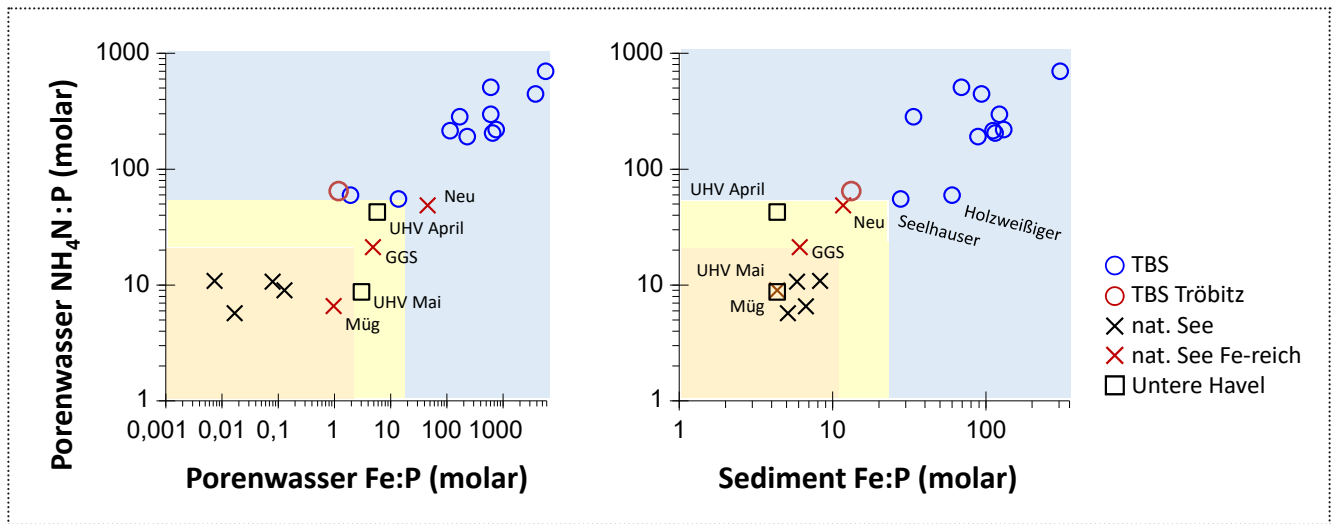


Abbildung 23: Das $\text{NH}_4\text{N}:\text{P}$ -Verhältnis im Sedimentporenwasser als Indiz für präferentielle N-Rücklösung steht im Zusammenhang mit dem $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Sediment-Feststoff- und Porenwasser. Daten von Tagebauseen (TBS) und natürlichen Seen. Fe-reiche natürliche Seen (Neuendorfer See: NEU, Groß Glienicker See: GGS, Müggelsee: MÜG) hervorgehoben. Daten der Unteren Havel (UHV) zeigen jahreszeitliche Veränderungen. Blau hinterlegt der Bereich mit- und orange ohne präferentielle N-Rücklösung, gelb ein Übergangsbereich.

Präferentielle N-Rücklösung wurde auch für die Untere Havel nachgewiesen (Grüneberg et al. 2015). Die P-Rücklösung aus dem Fe-reichen ($\sim 50 \text{ mg g}^{-1}$) Sediment setzt dort erst im Laufe des Frühsommers ein, wenn im Porenwasser ein molares $\text{NH}_4\text{N}:\text{P}$ -Verhältnis von circa 15–25 und ein molares $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis von 2–4 unterschritten wird.

Wenn man annimmt, dass ein molares $\text{NH}_4\text{N}:\text{P}$ -Verhältnis im Porenwasser > 16 (Redfield-Verhältnis) auf präferentielle N-Rücklösung hinweist, ist hierfür ein $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Sediment $> 10–20$ und im Porenwasser > 2 Voraussetzung. Anhand der wenigen bisher vorliegenden Daten kann ein molares **$\text{NH}_4\text{N}:\text{SRP}$ -Verhältnis $> 20–50$ im Porenwasser als Indiz für hohes, nicht ausgeschöpftes P-Sorptionspotential** im Oberflächensediment angesehen werden.

Für Trophieprognosen ist der Zusammenhang zum $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Sediment-Feststoff bedeutsam (Abbildung 23 rechts). Ein auf effektive P-Bindung hinweisendes $\text{NH}_4\text{N}:\text{SRP}$ -Verhältnis von 20–50 im Porenwasser korrespondiert mit einem $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnis im Feststoff von 10–20, was wiederum als Indiz für hohe P-Retention in Fe-reichen TBS identifiziert wurde (Abbildung 19). Dies unterstreicht die Bedeutung des $\text{Fe}:\text{P}$ -Verhältnisses als integrierender Indikator für P-Retention in TBS und dessen Verwendung in den empirischen Modellen.

Fe~P-Sorption und Re-Adsorption unter temporär anoxischen Bedingungen

Ursache für das hohe P-Bindungspotential Fe-reicher Seen unter temporär anoxischen Bedingungen ist die kontinuierliche Erneuerung des Vorrats an sorptionsaktiven $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxiden an der Sedimentoberfläche durch den sogenannten kleinen Eisenkreislauf. In tiefen anoxischen Sedimentschichten werden $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxide reduktiv aufgelöst, wobei Fe^{2+} mobilisiert wird. Durch diffusiven Transport migriert Fe^{2+} in das oxische Oberflächensediment und fällt dort als neues und sorptionsaktives $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxid aus (Abbildung 21). Bei Seen mit sommerlicher Schichtung akkumulieren Fe^{2+} und SRP zunächst im anoxischen Hypolimnion. Durch den Sauerstoffeintrag bei der nächsten Durchmischung wird P dann mit ausgefällt. Dies ist besonders gut für den Groß Glienicker See beschrieben (Kleeberg et al. 2013).

Als Ergebnis des Eisenkreislaufs wird Fe aus tieferen Schichten an die Sedimentoberfläche verlagert, wo stetig **neues und sehr**

sorptionsaktives $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxid gebildet wird. Mit dem Sedimentwachstum wird Eisen mitverlagert, was im Zuge der Entwicklung von TBS ein **wesentlicher Prozess zur langfristigen Aufrechterhaltung hoher P-Retention** sein kann. Einmal ins Sediment eingebrachtes Fe (künstlich als Restaurierungsmaßnahme oder bergbaulich bedingt) bleibt als Fe-Pool erhalten, auch wenn der zukünftige Fe-Eintrag abnimmt. Beim Groß Glienicker See besteht die hohe P-Retention seit 30 Jahren nach der Fe-Zugabe unverändert fort. Voraussetzung dafür ist ein ausreichender Vorrat an $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxiden (nicht sulfidisch gebunden, siehe Kapitel 5.5.2), anoxische Bedingungen in tieferen Sedimentschichten und zumindest temporär oxische Bedingungen im Hypolimnion und Oberflächensediment.

Begrenzend wirken die Diffusionsraten von Fe (Nachlieferung) und Sauerstoff (Eindringtiefe), so dass die P-Nettosedimentation (als absoluter Betrag der P-Festlegung im Sediment) begrenzt ist. Im Groß Glienicker See kann bei einer P-Flächenbelastung von $0,085 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ eine P-Nettosedimentation von $0,08 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ realisiert werden. Im circa 80-fach höher belasteten ($6,5 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) Neuendorfer See wird trotz sehr Fe-reichem Sediment (97 mg g^{-1}) dagegen nur die rund 10-Fache ($0,8 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) P-Nettosedimentation erreicht. In der Unteren Havel ($\sim 16 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) reicht die Fe~P-Sorption nur noch für eine kurzzeitige jahreszeitliche Verzögerung der P-Rücklösung (Grüneberg et al. 2015). Da die P-Flächenbelastung bei TBS aktuell mit $0,03–0,8 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (Median $0,14$) vergleichsweise niedrig ist, wird auch bei zukünftig leicht erhöhter P-Belastung ein relevanter Anteil an der P-Retention durch Fe~P-Sorption im Oberflächensediment realisiert werden können, auch unter temporär anoxischen Bedingungen.

5.5.4 Bildung von Vivianit unter anoxischen Bedingungen

Aktuelle Forschung hat gezeigt, dass die authigene Vivianitbildung maßgeblich zur dauerhaften P-Festlegung in Fe-reichen Sedimenten von Seen beiträgt und die Trophie dieser Seen beeinflusst (Rothe et al. 2015 und 2016). Das Mineral Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) bildet sich in dauerhaft anoxischen Fe- und organikreichen Sedimenten, wenn kein oder wenig H_2S und ausreichend Fe^{2+} und Orthophosphat vorhanden sind (Rothe et al. 2015, Nriagu 1972).

Die eisenreichen Sedimente von TBS könnten sich zukünftig zu idealen P-Senken entwickeln, wenn sich an eine **Phase mit**

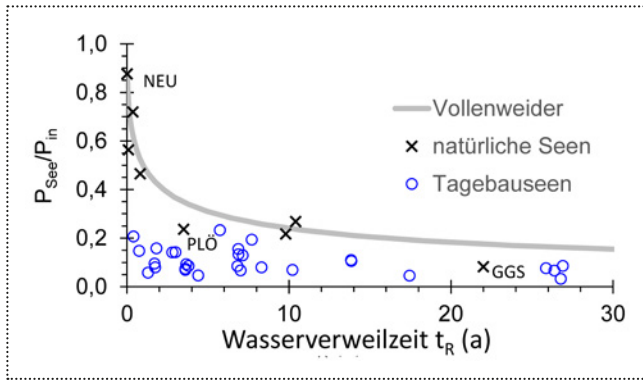


Abbildung 24: Anders als bei natürlichen Seen, verdeutlicht durch das Vollenweider Modell, ist bei TBS das Verhältnis $P_{\text{Sed}}/P_{\text{in}}$ kaum von der Wasserverweilzeit abhängig (GGG Groß-Glienicker See, PLO Plötzensee, NEU Neuen-dorfer See).

Fe-Akkumulation und P-Adsorption eine Phase der reduktiven Auflösung von Fe-Hydroxiden und Vivianitbildung anschließt. Fe-Hydroxide wirken dabei als Fe- und P-Quelle und bilden eine ideale Vorgänger- oder Ausgangsverbindung. Deren reduktive Auflösung, verbunden mit der Mobilisierung von adsorbiertem Phosphat, wurde als Schlüsselprozess für die Vivianitbildung identifiziert (Heinrich et al. 2021).

Für einige Seen konnte gezeigt werden, dass der P-Gehalt und die P-Nettosedimentation in Phasen mit Vivianitbildung etwa doppelt bis dreifach höher waren als in Phasen, in denen vorwiegend Eisensulfide gebildet wurden (Rothe et al. 2015, Grüneberg et al. 2015). Im Groß Glienicker See (GGG) ist die Vivianitbildung (Heinrich et al. 2022) eine Ursache für die hohe P-Retention (92 %) auf einem für TBS typischen Niveau (Abbildung 24). Es ist also wahrscheinlich, dass die P-Retention von TBS in einer späten Entwicklungsphase mit anoxischen Sedimenten auf einem hohen Niveau verbleibt, solange Vivianitbildung möglich ist.

Die Prozesse der Vivianitbildung und die dafür notwendigen Bedingungen sind mittlerweile bekannt und ausführlich beschrieben (Rothe et al. 2015, Rothe et al. 2016, Friedland et al. 2021, Heinrich et al. 2021, Heinrich et al. 2022). Voraussetzungen für die Vivianitbildung im Sediment sind:

- **anoxische Bedingungen**
- **pH-Werte zwischen 6 und 9**
- Fe-Überschuss, indiziert durch ein molares **Fe:S-Verhältnis im Sediment > 0,9 – 5** (wobei auch ein BD-Fe:BD-TP-Verhältnis

> 1,5 auf ausreichend Fe zur Bildung einer Fe- und P-reichen Vorgängerverbindung hinweisen)

- **kein freier Schwefelwasserstoff** im Porenwasser messbar, sondern **Fe²⁺** sowie **Phosphat**
- ausreichender Eintrag von organischer Substanz, indiziert durch einen **Glühverlust > 20 %** oder ein **C_{org}:Fe-Verhältnis > 20**
- ausreichend **hoher P-Eintrag** (wobei quantitative Angaben dazu bisher fehlen).

Vivianitbildung ist nur möglich, wenn **Fe nicht durch Sulfidbildung (FeS_x) abgesättigt** wird, also trotz Sulfatreduktion noch Fe²⁺ übrig bleibt. Dies wird gesteuert über den Eintrag von organischem Kohlenstoff (als Treiber von Redoxprozessen) und von Schwefel (über Sulfat und Sedimentation organischer Substanz). Wichtig ist jedoch, dass die **parallele Bildung von FeS_x und Fe₃(PO₄)₂** bei hohem Fe-Vorrat möglich ist, was thermodynamisch zwar ausgeschlossen ist, aber in den oben zitierten Studien für mehrere Seen nachgewiesen wurde. Für die zukünftige Entwicklung von TBS ergibt sich daraus:

- Wenn der Sulfateintrag abnimmt und die Trophie niedrig bleibt, kommt es weder zu Sulfid- noch Vivianitbildung;
- Wenn die Trophie und damit der C- und P-Eintrag zunehmen, wird Vivianitbildung möglich, aber nur bei hohem Fe-Vorrat und moderatem S-Eintrag ins Sediment.

Vivianit kann sich nur bilden, wenn Fe und P in einem geeigneten stöchiometrischen Verhältnis im Porenwasser vorliegen. Fe wird über reduktive Auflösung von Fe-Hydroxiden über den kleinen Eisenkreislauf (Kapitel 5.5.3) bereitgestellt. Bei Fe-Überschuss wird es jedoch keine Vivianitbildung geben, weil P immobil bleibt.

Soll Vivianit bei Trophieprognosen mit einbezogen werden, muss fallspezifisch abgeschätzt werden, wie sich die Fe- und S-Einträge zukünftig entwickeln, wobei die S-Verfügbarkeit im Sediment nicht nur von der Sulfatkonzentration selbst, sondern auch der Sedimentation organischer Substanz abhängt (Kleeberg 2012). Bei Eintrag (Grundwasser) von Fe und Sulfat im stöchiometrischen Verhältnis der Pyritverwitterung wird die hohe Fe-Retention im See bei gleichzeitig kontinuierlichem Austrag von Sulfat zu Fe-Überschuss im Sediment führen. Gleiches gilt für TBS mit vorwiegend quartärem sulfatarmen Grundwasserzustrom. In einigen Fällen kann ein hoher Gipsvorrat in den Kippen zu einem S-Überschuss führen.

Anhand der **Sulfatreduktionsrate** lässt sich nach Heinrich et al. (2022) die Wahrscheinlichkeit der Vivianitbildung einschätzen:

bei einer niedrigen Sulfatreduktionsrate von $14 \pm 9 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ wurde im Groß Glienicker See Vivianit gefunden, während im Plötzensee bei $70 \pm 35 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ aufgrund hoher S-Einträge über Grundwasser und organische Substanz die Sulfidbildung dominiert.

Bisher konnte mittels Lichtmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) in keinem der untersuchten TBS Vivianit nachgewiesen werden. Lediglich in tieferen Sedimentschichten der Speicher Witznitz und

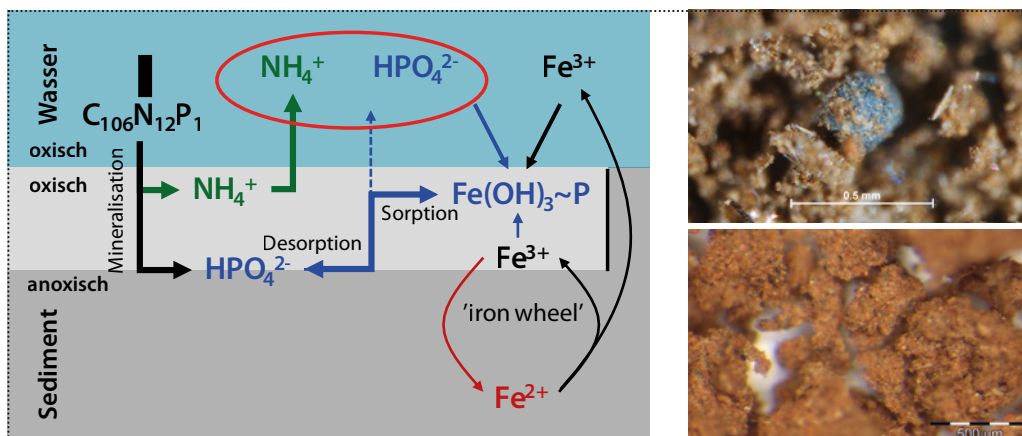


Abbildung 25: Bildung von Vivianit unter anoxischen Bedingungen in eisenreichen Sedimenten. Rechts oben: blaue Vivianitbildungen im Sediment des Glower Sees (Foto: Giulia Kommana, 2019); rechts unten: in den Fe-Hydroxid-geprägten Sedimenten von TBS ist bisher meist kein Vivianit detektierbar (Auensee 2020, 0 – 5 cm).

Borna waren mit XRD Spuren von Vivianit (<0,4 % bezogen auf den Anteil nicht-röntgenamorpher Materials) erkennbar. Begrenzend dürften momentan die zu niedrigen C- und P-Einträge sein.

Durch Vivianit sind hohe P-Gehalte in Sedimenten möglich, wodurch das Fe:P-Verhältnis sinkt, was zu Fehlinterpretationen des P-Bindungspotentials führen kann (Kapitel 5.5.2.).

Dauerhaft oxische Bedingungen:

- Bei TBS mit dauerhaft oxischen Bedingungen im Hypolimnion und Oberflächensediment liegt die **SRP-Konzentration im Porenwasser meist unterhalb der Bestimmungsgrenze ($< 10 \mu\text{g l}^{-1}$)**, und die gelöste Fe und Mn-Konzentrationen ist mit $13 \pm 14 \text{ mg l}^{-1}$ und $14 \pm 11 \text{ mg l}^{-1}$ niedrig. Die P-Retention ist hoch und die TBS-Trophieumodelle sind uneingeschränkt nutzbar.

Temporär anoxische Bedingungen:

- Bei TBS mit temporär anoxischen Bedingungen kommt es zu einer Entkopplung von NH_4^+ - und SRP-Rücklösung (**präferentielle N-Rücklösung**), erkennbar an einem **molaren $\text{NH}_4\text{N}:\text{SRP}$ -Verhältnis im Porenwasser $> 20 - 50$** . Dies ist ein Indiz für ein hohes P-Sorptionspotential im Oberflächensediment und eine entsprechend hohe P-Retention.
- Ursache hierfür ist die **kontinuierliche Erneuerung des Vorrats an sorptionsaktiven Fe(III)-hydroxiden an der Sedimentoberfläche** durch den kleinen Eisenkreislauf, d. h. die reduktive Auflösung in anoxischen Sedimentschichten, diffusivem Transport und Oxidation und Ausfällung an der Sedimentoberfläche.
- Das Mineral **Vivianit** ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) trägt wesentlich zu einer **dauerhaften, stabilen P-Festlegung in anoxischen Sedimenten** bei. Es bildet sich bei ausreichend hohem C- und P-Eintrag, wenn Fe nicht durch Sulfidbildung abgesättigt ist, erkennbar an Fe^{2+} bei gleichzeitigem Fehlen von H_2S im Sedimentporenwasser. Ein molares **Fe:S-Verhältnis im Sediment $> 0,9 - 5$** lässt auf Fe-Überschuss und Vivianitbildung schließen.
- Die absolute Rate der P-Festlegung (Nettosedimentation) ist bei temporär anoxischen Seen begrenzt. Auf Basis der wenigen zur Verfügung stehenden Daten kann vermutet werden, dass die **P-Flächenbelastung deutlich $< 1 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$** liegen sollte, damit eine TBS-typische hohe P-Retention sichergestellt ist. Nur dieser Bereich wird durch die Modelle (Formel 8, Formel 9) abgedeckt.
- Auch bei effektiver P-Festlegung im Sediment (hohe Nettosedimentation) ist eine hohe P-Retention nur bei Seen mit langer **Wasserverweilzeit $>> 1 \text{ Jahr}$** zu erwarten.

5.5.5 Weitere Einflussfaktoren auf die P-Retention

Es ist eine Vielzahl von Mechanismen bekannt, die bei TBS zu einer hohen P-Bindungskapazität- und Stabilität im Sediment und zu entsprechend niedriger P-Rücklösung aus dem Sediment führen. Nicht für alle Prozesse konnte deren Relevanz für Trophieprognosen eingeschätzt und konkrete Indikatoren abgeleitet werden. Fallspezifisch dürfen diese Prozesse jedoch bei der Einschätzung der zukünftigen P-Verfügbarkeit von TBS nicht unberücksichtigt bleiben.

Bedeutung von Mangan für die P-Bindung

Wenn das in tieferen Sedimentschichten durch reduktive Auflösung von Fe-Hydroxiden entstandene Fe^{2+} an eine oxische Sedimentoberfläche gelangt und reoxidiert, wirkt die oberste Sedimentschicht als Diffusionsbarriere für SRP (siehe Kapitel 5.5.3) (zum Beispiel Davison 1993, Campbell und Torgersen 1980, Hupfer und Lewandowski 2008). Für diesen Prozess sind auch Interaktionen mit Manganhydroxiden von Bedeutung (Herzprung et al. 2010). In tieferen Sedimentschichten wird Mn(IV)-hydroxid durch Fe^{2+} reduziert, so dass auch unterhalb der oxischen Sedimentschicht Eisen(III)-hydroxid gebildet werden kann, während gelöstes Mn zur Sedimentoberfläche diffundiert, ausfällt und zusätzlich zur P-Sorption beiträgt. P-Sorption an Fe-Hydroxiden bleibt also auch unter anoxischen Bedingungen relevant, so lange Mn-Hydroxide vorhanden sind. Als Indikatoren dienen die Anreicherung von Mn im Oberflächensediment (Feststoff) und das molare Fe:SRP-Verhältnis im Sedimentporenwasser, das größer als 2 sein sollte, um eine effektive Ko-Fällung von P mit Fe nach Reoxidation zu gewährleisten.

Bedeutung von Aluminium für die P-Bindung

Al-Hydroxide können zu einer redoxunabhängigen P-Sorption beitragen (Duffek und Langner 2002, Duffek und Schultze 2002, Kopáček et al. 2004). Als Indikator für die Wirksamkeit wird ein molares Al:P-Verhältnis von 4,6 – 27,5 angegeben (Welch und Cooke 1999, Rydin et al. 2000). Dieser Indikator ist allerdings nur eingeschränkt nutzbar, da sorptionswirksame Aluminosilikate selten die Ursache hoher Al-Gesamtgehalte in Sedimenten sind (Hupfer et al. 1998, Grüneberg 2006). Auch kombinierte Al+Fe:P Indikatoren (Maaßen 2003, Jin et al. 2006) sind daher problematisch. Der von Kopáček et al. (2005) vorgeschlagene Indikator $\text{NaOH-Al} : \text{BD} + \text{H}_2\text{O-P} > 25$ umgeht dieses Problem, da nur reaktives Al erfasst wird. Dieser Wert war in den bisher untersuchten neutralen TBS trotz z. T. hoher Gesamt-Al Gehalte mit 8,8 (Berzdorfer See), 5,1 (SB Borna) und 0,8 (Schönfelder See) niedrig, so dass bei diesen TBS von einer eher passiven Rolle der Al-Spezies im Sediment ausgegangen werden muss. Mit einem Wert von 46 war dieser Indikator beim Kulkwitzer See etwas höher (BGD 2010), jedoch war analog zum sauren TBS 117 (Grüneberg 2006) nur 7 – 8 % des Gesamtaluminiums extrahierbar (und dementsprechend sorptionswirksam).

Makrophyten und Seebeckenmorphometrie

In vielen TBS können sich aufgrund der großen Sichttiefen submerse Makrophyten bis in größere Tiefen ausbreiten (zum Beispiel Senftenberger, Cospudener, Haselbacher, Markkleeberger, Werbener, Kulkwitzer See). Da es in vielen TBS ausgedehnte Flachwasserbereiche gibt, kann die besiedelte Sedimentfläche sehr groß werden, zum Beispiel 50 % der Seefläche für den Cospudener See (BGD 2008). Makrophyten wirken stabilisierend auf den phytoplanktonarmen Klarwasserzustand, vor allem durch Verminderung der Resuspension, der Auswirkungen auf das Nahrungsnetz (Zooplankton, Fische) und direkte Nährstoffaufnahme (Jeppesen und Sammalkorpi 2002, Hilt et al. 2006).

Abhängig von der Braunkohle-Fördertechnik und nachfolgenden Böschungssanierungen verfügen zahlreiche TBS über Tiefenbereiche (zum Beispiel tiefe Randschläuche), die wie Sedimentationsfallen wirken und zusätzlich zu einer effizienten P-Retention beitragen.

6 Handlungsempfehlungen: Erstellung von Trophieprognosen mit empirischen Modellen

6.1 Datengrundlage

Die hier abgeleiteten empirischen Modellgleichungen ermöglichen die Abschätzung der mittleren seeinternen P-Konzentration (P_{see}) im Rahmen von Trophieprognosen für pH-neutrale Tagebauseen. Für ihre Anwendung müssen nur die mittlere gewichtete (frachtkumulierte) **P-Zulaufkonzentration (P_{in})**, die **Wasseraufenthaltszeit (t_{R})** und das **molare Fe:P-Verhältnis im Sediment** bekannt sein oder abgeleitet werden. Die Erhebung der notwendigen Eingangsdaten in ausreichender Qualität kann jedoch eine Herausforderung darstellen, insbesondere bei grundwassergespeisten Seen.

Neben den direkt für die Modellgleichungen benötigten Daten müssen weitere Parameter erhoben werden, die eine Prüfung der Anwendungsgrenzen der Modelle im Interpolationsbereich ermöglichen (Tabelle 12) oder, je nach Ziel der Prognose, Einschätzungen zu den P-Bindungsprozessen erlauben (Tabelle 13).

Da die empirischen Modelle unter Bedingungen eines **Fließgleichgewichts (steady state)** gelten, müssen alle Prädiktorvariablen (P_{in} , t_{R} , Fe:P) bei Prognosen **langjährige Mittelwerte** darstellen.

Basisdaten und Morphometrie

Für alle größeren Tagebauseen sind diese grundlegenden Daten in der Regel vorhanden: Fläche, Volumen, maximale Tiefe, mittlere Tiefe, Mixis (mono-, di-, mero- oder polymiktisch). Auch der pH-Status sollte bekannt sein, da die empirischen Modelle nur für pH-neutrale TBS gelten. Die aus Seevolumen (V) und die Seefläche (A) abgeleitete mittlere Tiefe (z_{m}) sollte für Prognosezwecke mittlere klimatische Verhältnisse widerspiegeln.

Hydrologie und Wasserbilanz

Die Wasserbilanz beinhaltet die (oft nach Bilanzgebieten differenzierten) unterirdischen Zu- und Abflüsse, Oberflächenwasserein- und -ausleitungen, diffuse Oberflächenwasserzuflüsse über die Seeböschungen sowie die klimatische Wasserbilanz über der Seefläche (Niederschlag und Verdunstung). Für TBS in Sanierungsbereichen wird dies i. d. R. über geohydraulische Großraummodelle abgedeckt (Kapitel 4.5.1).

Die hydrologischen Daten müssen wiederum unter der Annahme zeitlich konstanter mittlerer Grundwasserneubildungsraten und für mittlere klimatische Bedingungen abgeleitet werden. Für die Berechnung der P-Zulaufkonzentration (P_{in}) und der Wasseraufenthaltszeit (t_{R}) wurde für diese Studie Q_{in} genutzt, also die Summe aller ober- und unterirdischen Zuflüsse.

Stoffeinträge

Eine der wesentlichen Herausforderungen bei Trophieprognosen ist die Erfassung oder Abschätzung aller ober- und unter-

irdischen Einträge für Phosphor und Eisen. Objektspezifisch muss eingeschätzt werden, welche Quellen und Pfade relevant sind, beispielsweise ob Einträge über Wasservögel oder Badegäste miteingefasst werden müssen. Um eine hohe Qualität der Eintragsabschätzung sicher zu stellen, sollte diese auf Basis eines kalibrierten und möglichst validierten hydrochemischen Modells erfolgen. Nur mit einer Prognose der künftigen Grundwasserbeschaffenheit kann der Fe-Eintrag als wichtige Prädiktorvariable zuverlässig abgeschätzt werden. Eine einfache Projektion jetziger Konzentrationen im Grundwasser in die Zukunft ist nicht zu empfehlen beziehungsweise bedarf einer fachlichen Begründung.

Eintragsquantifizierungen sind naturgemäß mit hohen Unsicherheiten verbunden, die bei Trophieprognosen möglichst als Unschärfe mitgeführt werden sollten.

Sediment

Mindestens benötigt werden mittlere für den Gesamtsee **repräsentative Gesamtphosphor- und Gesamteisengehalte im Oberflächensediment**. Die Daten des Trainingsdatensatzes basieren meist auf Beprobungen an der tiefsten Stelle. Sedimentbeprobungen an unbekannten TBS erfordern zunächst eine grobe Erfassung der räumlichen Heterogenität, um repräsentative Probenahmestellen auswählen zu können. Meist ist es sinnvoll, mehrere Stellen zu beproben und die Daten zu mitteln. Beprobt werden nur die Tiefenbereiche der Seen (unterhalb der Wellenbasis), keine Flachwasserbereiche. In jedem Fall werden **ungestörte Sedimentkerne** genommen, um den Schichtaufbau des Sediments erfassen und eine definierte Oberflächenschicht (circa 3–5 cm) beproben zu können. (Es gelten die methodischen Vorgaben des Montanhydrologischen Monitorings.)

Die Erfassung der aktuellen Sedimentbeschaffenheit wird für Trophieprognosen in jedem Fall empfohlen, denn der aktuelle Fe-Vorrat ist auch für zukünftige P-Bindungsprozesse von Bedeutung. Zudem sollte für TBS in einem reiferen Entwicklungsstadium anhand von Sedimentfeststoff- und Porenwasserparametern geprüft werden, ob die Kriterien für hohe P-Retention (Tabelle 13) eingehalten werden. Porenwasserdaten müssen in der wärmeren Jahreszeit (circa Mai – Oktober) erfasst werden.

Für langfristige Prognosen ist es erforderlich, das künftige Fe:P-Verhältnis im Sediment zu prognostizieren. Nach gegenwärtigem Stand kann dies auf Basis einer Abschätzung des **zukünftigen stöchiometrischen Verhältnisses der Einträge von P und Fe** erfolgen, verbunden mit der Annahme, dass beide Elemente nahezu vollständig im See (beziehungsweise im Sediment) verbleiben, das heißt die Retention für Fe und P jeweils nahe 100 % beträgt. Die Prognose des Fe:P-Verhältnisses im Sediment ist mit Unsicherheiten behaftet (Kapitel 5.5.2), die bei Trophieprognosen mitgeführt werden sollten, indem Szenarien mit minimalem und maximalem Fe:P-Verhältnis gerechnet werden.

6.2 Anwendungshinweise für die Nutzung der empirischen Modellgleichungen

6.2.1 Allgemeine Anwendungshinweise

- Die Nutzung der konventionellen Modelle von Vollenweider et al. (1976) oder OECD (1982) für „worst case“ Betrachtungen kann nicht empfohlen werden, denn diese Modelle liefern mit hoher Wahrscheinlichkeit falsche Ergebnisse (zu hohe P_{See} -Konzentrationen) für TBS, wenn die Kriterien für hohe P-Retention erfüllt sind (siehe Kapitel 6.2.3 und 6.2.4).
- Bevor die TBS-Trophie Modelle für Prognosen genutzt werden, empfiehlt sich die **Anwendung auf aktuelle Daten**. Damit kann insbesondere die Plausibilität der Frachtbilanzierung geprüft werden.
- Die Modelle prognostizieren **Endzustände im Sinne eines steady states**, welches sich über lange Zeiträume mit konstanten Randbedingungen einstellt. Die Modelle können naturgemäß **keine zeitlichen Entwicklungen** abbilden.
- Bei der Anwendung der Modelle ist darauf zu achten, dass die **Prädiktoren (P_{in} , t_{R} , Fe:P) in den richtigen Einheiten** genutzt werden (Kapitel 5.3.1). Dies ist anhand eines Rechenbeispiels (Anlage 3) demonstriert.
- Die Modelle gelten entsprechend des Trainingsdatensatzes nur für **thermisch stabil geschichtete Seen**. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liefern die Modelle auch für Fe-reiche ($\text{Fe:P} > 20$) Flachseen sinnvolle Ergebnisse, dies wurde jedoch nicht geprüft.
- Gleiches gilt für Seefläche und Volumen. Die Nutzung der Modelle außerhalb des Wertebereichs des Trainingsdatensatzes ($< 10 \text{ ha}$ und $< 0,4 \text{ Mio m}^3$) ist wahrscheinlich möglich. (Als Minimum für die Seefläche ist in OECD (1982) $2,5 \text{ ha}$ angegeben.)
- Bei Trophieprognosen ist zu beachten, dass die Anwendung empirischer Modelle immer mit **Unsicherheiten** verbunden ist, denn „Modelle, die durch statistische Analyse von Daten

aus vielen verschiedenen Seen entwickelt wurden, können gute Vorhersagen über das Verhalten großer Gruppen von Seen liefern, aber ihre Anwendung auf einzelne Seen kann zu großen Fehlern führen“ (Ahlgren et al. 1988).

- Speziell ist die Abschätzung der Prädiktorvariablen (P_{in} , t_{R} , Fe:P) mit **Unsicherheiten** verbunden, die **bei Trophieprognosen möglichst als Fehler mitgeführt** werden sollten. Das Ergebnis von Trophieprognosen ist somit **keine konkrete Zahl für P_{See}** , sondern ein Bereich, der mittels Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung der Unsicherheiten bei der Abschätzung der Prädiktoren ermittelt werden kann. Insbesondere gilt dies für die Unsicherheiten bei Abschätzung der P- und Fe-Einträge.
- Die Trophie Modelle gelten nur für **TBS mit langer Wasserverweilzeit $>> 1 \text{ Jahr}$** . Die hohe P-Retention von TBS wird in fortgeschrittenen Entwicklungsphasen vorwiegend auf P-Festlegung im Sediment beruhen. In die Modellstrukturen wurde daher ein Sedimentindikator (Fe:P-Verhältnis) als wichtigster Prädiktor integriert. Da die **relative Bedeutung seeinterner Prozesse** (also auch der P-Bindung im Sediment) mit zunehmender Wasserverweilzeit steigt, ist diese Randbedingung dringend zu beachten.

6.2.2 Kriterien für die Nutzung der empirischen Modellgleichungen

Die Anwendung von Formel 8 sollte bevorzugt verwendet werden, wenn der TBS aktuell und im prognostizierten Zeitraum die Kriterien für hohe P-Retention erfüllt, sich also in der Reifephase A oder B1 nach Abbildung 16 befindet. Diese Kriterien beziehungsweise Indikatoren sind in Tabelle 13 unter „sicher“ und „wahrscheinlich“ zusammengefasst. Falls einige Indikatoren dagegen auf „nachlassende P-Retention“ hindeuten, sollte Formel 8 nicht genutzt werden. Die Anwendung von Formel 8 bietet sich insbesondere im **Interpolationsbereich** an (Kapitel 6.2.3). Hier ist

Tabelle 12: Wertebereich des für die Modellanpassung genutzten Trainingsdatensatzes.

Wert	Kriterium entspr. Trainingsdatensatz	Kommentar
Wasserverweilzeit (t_{R})	$> 1 - 27 \text{ a}$	Der Trainingsdatensatz enthielt zwar einen See mit $t_{\text{R}} < 1 \text{ a}$, jedoch ist hohe P-Retention vorwiegend durch P-Bindung im Sediment nur bei langen Wasserverweilzeiten gesichert.
P-Zulaufkonzentration (P_{in})	$32 - 209 \text{ mg m}^{-3}$	Die meisten TBS hatten einen niedrigen P-Eintrag (Median 73 mg m^{-3}).
Seeinterne TP-Konzentration (P_{See})	$2,5 - 18 \text{ mg m}^{-3}$	Die meisten Seen waren nährstoffarm (Median $7,5 \text{ mg m}^{-3}$).
Molares Fe:P Verhältnis im Sediment	$17 - 185$	Daten Fe-reicher natürlicher Seen lassen vermuten, dass hohe P-Retention auch bei einem niedrigeren Fe:P-Verhältnis zwischen ~ 6 und 20 möglich ist.
Weitere Basisparameter, die nicht direkt in Modellen genutzt werden:		
Redoxbedingungen	oxisch	Alle TBS wiesen ganzjährig oxische Bedingungen in Wassersäule und Oberflächensediment auf.
Mixis	mono – dimiktisch	Im Trainingsdatensatz waren keine polymiktischen (Flachseen) vertreten.
mittlere Tiefe (z_{m})	$3,3 - 24 \text{ m}$	Nutzung der Modelle für größere und tiefere Seen wahrscheinlich unproblematisch, für wesentlich kleinere Seen unter Vorbehalt.
Seefläche	$0,1 - 13,5 \text{ km}^2$	
Fe-Gehalt im Sediment	$21 - 276 \text{ mg g}^{-1}$	Fe-reiche Sedimente von TBS liegen meist bei $> 40 - 60 \text{ mg g}^{-1}$. Der Fe-Gehalt allein ist nicht aussagekräftig; das molare Fe:P-Verhältnis ist zu bevorzugen.
Gesamt-P-Gehalt im Sediment	$0,24 - 2,5 \text{ mg g}^{-1}$	Höhere P-Gehalte sind möglich.
P-Flächenbelastung	$0,03 - 0,8 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$	Bei Fe-reichen ($\text{Fe:P} > 20$ im Sediment) Seen sind wahrscheinlich auch weit höhere Nettsedimentationsraten möglich. Bei anoxischem Sediment sollte die P-Flächenbelastung $\sim < 1 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ betragen.

die Prognosegüte von Formel 8 etwas besser als von Formel 9. Allerdings ist auch Formel 8 mit **hoher Wahrscheinlichkeit auch für TBS mit deutlich höherer Trophie im Extrapolationsbereich** außerhalb des Trainingsdatensatzes gültig, solange die erwähnten Kriterien (Tabelle 13) eingehalten werden, die auf Kippunkte des P-Bindungsvermögens hinweisen (siehe auch Kapitel 5.4 und 5.5).

Die Anwendung von Formel 9 wird insbesondere für den **Extrapolationsbereich** empfohlen, also für Prognosen, die mutmaßlich zu einer deutlichen Erhöhung der Trophie über den Trainingsdatensatz hinaus führen können (entweder durch hohe P-Einträge oder deutlich verminderte Einträge des Bindungspartners Eisen). Dieses Modell bietet **im Extrapolationsbereich den Vorteil der Konvergenz gegen das klassische Vollenweider-Modell** für natürliche Seen (Formel 4). (Dagegen würde Formel 8 bei sehr niedrigem Fe:P-Verhältnis falsche Prognosen mit P_{see} unterhalb der Prognose des Vollenweider-Modells liefern.) Durch die Anwendung von Formel 9 können so Fehleinschätzungen aufgrund der Wahl des Modells vermieden werden. Da beide Gleichungen auf dem gleichen Trainingsdatensatz beruhen, sollten die weiteren Randbedingungen (Wasserverweilzeit, Mixis, Seefläche, et cetera) auch bei Anwendung von Formel 9 beachtet werden. Zudem ist es nicht sinnvoll, Formel 9 „blind“ zu benutzen, sondern auch vor der Anwendung dieses Modells anhand der Kriterien in Tabelle 13 abzuschätzen, ob im Prognosezeitraum eine TBS-typische hohe P-Retention zu erwarten ist.

Sind für den Prognosezeitraum die Bedingungen für hohe P-Retention erfüllt, sollte aufgrund der besseren Prognosegüte For-

mel 8 genutzt werden. Bestehen hier Unsicherheiten, muss auf Formel 9 zurückgegriffen werden.

6.2.3 Trophieprognosen für Tagebauseen durch Interpolation

Die abgeleiteten empirischen Modellgleichungen (Formel 8, Formel 9) gelten streng genommen nur im **Wertebereich des Trainingsdatensatzes**. Die entsprechenden Werte sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Diese Werte stellen jedoch keine strikten Anwendungsgrenzen dar, denn ein gewisser Grad an Extrapolation ist bei empirischen Modellen immer möglich, und für viele TBS nach Prüfung weiterer Kriterien (Kapitel 6.2.4) angebracht.

6.2.4 Trophieprognosen für Tagebauseen durch Extrapolation

Sofern Prognosen erstellt werden, die mutmaßlich zu einer deutlichen Erhöhung der Trophie über den Trainingsdatensatz hinausführen können, sollte zuvor eingeschätzt werden, ob die **Kriterien für die TBS-typische hohe P-Retention** noch gegeben sind. Dies ist eine notwendige **Bedingung für die Nutzung von Formel 8**. In Tabelle 13 sind die in Kapitel 5.5 herausgearbeiteten Kriterien und Indikatoren zusammengefasst, die hohe und nachlassende P-Retention anzeigen.

Die meisten Indikatoren lassen sich durch Messungen insbesondere in Sediment und Porenwasser erheben. Die Nutzung von Formel 8 für Prognosen setzt die fachlich begründete Einschätzung voraus, dass die entsprechenden Kriterien auch in Zu-

Tabelle 13: Kriterien und Indikatoren für hohe- und nachlassende P-Retention. Die Einschätzung „sicher“ hohe P-Retention (Interpolation) bezieht sich auf den Trainingsdatensatz geschichteter Fe-reicher TBS; für die Einschätzung einer „wahrscheinlich“ hohen P-Retention (Extrapolation) wurden Daten natürlicher Seen und Literaturdaten hinzugezogen (alle Elementratios sind mol/mol; s_X Elementgehalt im Sediment bezogen auf Sedimenttrockensubstanz, pw_X Konzentration im Porenwasser).

Parameter/ Kriterium	P-Retention hoch		P-Retention nachlassend	Erläuterung
	sicher	wahrscheinlich		
Fe-Eintrag	> 1...10 g m ⁻² a ⁻¹	kein aussagekräftiges Kriterium		Auch Seen mit < 1...5 g m ⁻² a ⁻¹ können hohe P-Retention aufgrund P-Bindung im Sediment aufweisen.
s_Fe	> 40 – 60 mg g ⁻¹		< 20 – 45 mg g ⁻¹	
Fe:P (Eintrag u. Sediment)	> 20	> 8 – 10	< 8 – 10	Mit Vivianitbildung ist hohe P-Retention auch im Bereich s_Fe:P ~6 – 20 möglich.
Kriterien zur Einschätzung des P-Sorptionsvermögens unter oxischen und anoxischen Bedingungen				
Redox	dauerhaft oxisch	Temporär anoxisch (kein aussagekräftiges Kriterium)		P-Sorption an Fe ist auch effektiv bei temporär oxischen Bedingungen im Oberflächensediment.
pw_SRP	~< 10 µg l ⁻¹			Effektive P-Sorption unter oxischen Bedingungen; niedrige P-Rücklösung
pw_NH ₄ N:SRP	>20 – 50		<16	Indiz für Sorptionspotential unter anoxischen Bedingungen; (Konzentration oder Flux)
pw_Fe:P		>2	<2	im Sommer anoxische Bedingungen; Zusammenhang zum NH ₄ N:SRP-Verhältnis als Indiz für präferentielle N-Freisetzung
Indikatoren im Zusammenhang mit Vivianitbildung in Konkurrenz zur Sulfidbildung				
s_Fe:S	2,2 – 40	0,9 – 5	<0,9	Indikator für FeS _x -Absättigung und Vivianitbildung
s_BD-Fe:BD-TP		1,5 – 2,7		Indikator für Vivianitbildung
LOI		>20 – 30		Voraussetzung für Vivianitbildung
pw_H ₂ S	nicht messbar		messbar	Indiz für FeS _x -Bildung; Fe-Mangel
S-Reduktionsrate		< 15 g m ⁻² a ⁻¹	> 70 g m ⁻² a ⁻¹	Kriterium bisher nur durch wenige Fälle abgesichert

kunft eingehalten werden. Zu beachten ist, dass die meisten der Kriterien für sich allein wenig aussagekräftig sind, sondern immer mehrere Kriterien mit P-Bindungsprozessen in Zusammenhang gebracht werden müssen.

Das molare **Fe:P-Verhältnis im Sediment** erfordert besonderes Augenmerk: Durch die Bildung von Vivianit steigt der P-Gehalt und dadurch sinkt das Fe:P-Verhältnis, trotz hoher P-Retention. Beide Modelle (Formel 8 und Formel 9) liefern jedoch plausible

Prognosen. Andererseits kann ein hoher Fe-Gehalt (und entsprechend hohes Fe:P-Verhältnis) auf einen hohen Sulfidgehalt zurückzuführen sein, wobei ein molares Fe:P-Verhältnis von 8 – 10 auch in sulfidisch geprägten Sedimenten nicht überschritten wird, sodass Formel 9 in jedem Fall plausible Ergebnisse liefert. Wird Dominanz der Sulfidbildung (ohne Vivianitbildung) vermutet, sind jedoch die Kriterien für hohe P-Retention nicht mehr gegeben und es sollten konventionelle Trophiemodelle genutzt werden.

7 Definitionen, Abkürzungen, Formelzeichen und chemische Symbole

7.1 Definitionen

Bergbauliche Beeinflussung

Mit dem Begriff „**Bergbauliche Beeinflussung**“ sind in dieser Studie nicht die Einflüsse des aktiven Braunkohlebergbaus gemeint, sondern die Einflussfaktoren und Prozesse, die Tagebauseen im Unterschied zu natürlichen See charakterisieren. Dies sind insbesondere die erhöhten Metall- und Sulfateinträge (die als „**Indikatoren der bergbaulichen Beeinflussung**“ genutzt werden), aber potentiell auch morphologische und strukturelle Besonderheiten von Tagebauseen. In dieser Studie werden nur pH-neutrale Tagebauseen behandelt, deren Flutung abgeschlossen ist und die initiale Stadien der Seebildung inkl. Böschungserosionen hinter sich haben.

Steady state, stationärer Zustand

Fließgleichgewicht; alle Prozesse (Import, Export, seeinterner Umsatz) sind im langfristigen Mittel konstant

7.2 Begriffe und Abkürzungen zum P-Kreislauf und zur P-Bilanzierung

authigene Bildung

„an Ort und Stelle“ entstanden (das Mineral Vivianit bildet sich authigen im Sediment)

Interne Belastung

Phosphor-Rücklösung aus dem Sediment, wenn diese maßgeblich die Phosphor-Verfügbarkeit im Wasserkörper und damit das Phytoplanktonwachstum (Trophie) beeinflusst; Bezugssystem ist die Bilanz des Gesamtsees

Mobilisierung (P-Mobilisierung)

Umwandlung partikulärer P-Formen in eine gelöste P-Form (Phosphat), und damit Freisetzung in das Sedimentporenwasser

Nettosedimentation (NS), Nettosedimentationsrate ($\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$; t a^{-1})

dauerhafter Rückhalt von Stoffen in einem Seesediment, Differenz zwischen Stoffsedimentation und Freisetzung in den Wasserkörper ($\text{NS} = \text{In} - \text{Out}$; Bezugssystem ist die Bilanz des Gesamtsees oder des Sediments)

P-Retention (R) (%)

Die im System (zum Beispiel See) verbleibende Masse (Nettosedimentation) im Verhältnis zum Eintrag eines Stoffes; $R = \text{In} - \text{Out}/\text{In}$; Bezugssystem ist die Bilanz des Gesamtsees

Rücklösung (auch Flux oder Freisetzungsrates) ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

Rate beziehungsweise Massetransport des Phosphors pro Fläche und Zeit, z. B. aus dem Sediment in das überstehende Wasser

7.3 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
BGD	BGD ECOSAX GmbH, Dresden
BTU	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg
FIA	Flow injection analysis (Fließanalyse)
GW	Grundwasser
Hfo	hydrous ferric oxide (Eisenhydroxid)
IC	Ionenchromatographie
ICP-OES	induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IGB	Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei
IWB	Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann, Dresden
LBGR	Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe Brandenburg
LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LHW	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH
LOI	Loss on ignition (Glühverlust)
LTV	Landestalsperrenverwaltung des Freistaates Sachsen
LUA	Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
MHM	Montanhydrologisches Monitoring
m NHN	Meter über Normalhöhennull
MW	arithmetischer Mittelwert
NIST	National Institute of Standards and Technology
NWG	Nachweisgrenze (einer chemischen Analyseverfahren)
OW	Oberflächenwasser
obs.	(observed) aus Messungen oder aus der P-Bilanz bestimmter Wert
PHREEQC	Computer program for pH and redox equilibrium calculations (Computerprogramm für pH- und Redox-Gleichgewichts Berechnungen)
pred.	(predicted) Modellprognose
PW	Porenwasser
SD	Standardabweichung
TBS	Tagebausee (in dieser Studie pH-neutrale Tagebauseen)
TUD	Technische Universität Dresden

7.4 Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Erläuterung
A	(m ²)	Seefläche
L _{ext}	(g m ⁻² a ⁻¹)	externe P-Belastung
m _{in} ^P	(g a ⁻¹)	P-Masse als Summe aller Eintragspfade
NS	(g m ⁻² a ⁻¹)	Nettosedimentationsrate
P _{in}	(µg l ⁻¹)	mittlere gewichtete (frachtkumulierte) P-Zulaufkonzentration
P _{out}	(µg l ⁻¹)	mittlere P-Ablaufkonzentration
P _{See}	(µg l ⁻¹)	Jahresmittelwert der Gesamtposphorkonzentration (in dieser Studie Mittelwert über einen längeren Zeitraum, meist zehn Jahre, über alle Monate und Tiefen, mindestens sechs Messtermine pro Jahr)
Q	(m ³ a ⁻¹)	Durchflussrate
Q _{in}	(m ³ a ⁻¹)	Zulaufrate
Q _{out}	(m ³ a ⁻¹)	Ablaufrate
q _s	(m a ⁻¹)	hydraulische Belastung) (Q/A)
R	(-) oder (%)	Retention, abhängig von der Zulaufkonzentration (R=In-Out/In)
t _R	(a)	theoretische Wasserverweilzeit oder Wasseraufenthaltszeit (V/Q)
V	(m ³)	Seevolumen
z _{max}	(m)	maximale Tiefe
z _m	(m)	mittlere Tiefe (V/A)
β	(-)	(beta) Abfluss- oder Stratifikationsfaktor (P _{out} /P _{See})
σ	(a ⁻¹)	(sigma) Nettosedimentationskoeffizient
N	(m a ⁻¹)	(ny) theoretische Sedimentationsgeschwindigkeit P-haltiger Partikel (apparent settling velocity)

7.5 Chemische Symbole

Formelzeichen	Einheit	Erläuterung
Al		Aluminium
BD-P	(mg g ⁻¹)	In 0,11 molarer Bicarbonat-Dithionit löslicher P (redoxsensitiver vor allem an Eisenoxide gebundener P)
Ca		Calcium
ELF	(µS cm ⁻¹)	elektrische Leitfähigkeit
Fe		Eisen
Fe(OH) ₃		Eisenhydroxid
Fe~P		vorwiegend adsorptiv an Eisen gebundener Phosphor
FeS _x		Eisensulfid (FeS und FeS ₂)
K _{S4,3}	(mmol l ⁻¹)	Säurekapazität
K _{B8,2}	(mmol l ⁻¹)	Basenkapazität
Mn		Mangan
NaOH-Al	(mg g ⁻¹)	In 1 molarer Natronlauge lösliches Aluminium im Sediment
NH ₄ -N	(mg l ⁻¹)	Ammonium
P	(µg l ⁻¹)	Gesamtposphor (alle Bilanzierungen der Studie basieren auf Gesamtposphor (TP), wenn nicht ausdrücklich gelöster Phosphor (SRP) oder Phosphat (PO ₄ P) erwähnt wird)
pw_##	(mg l ⁻¹)	Konzentration eines Elements oder Ions im Sediment-Porenwasser (zum Beispiel pw_SRP, pw_SO ₄)
pw_Fe : P	(-)	Molares Eisen : Phosphor Verhältnis im Sediment-Porenwasser
s_##	(mg g ⁻¹)	Gehalt eines Elements im Sediment-Feststoff (zum Beispiel s_Fe, s_P)
s_Fe : P	(-)	Molares Eisen : Phosphor Verhältnis im Sediment-Feststoff
SO ₄	(mg l ⁻¹)	Sulfat
SRP	(µg l ⁻¹)	Gelöster reaktiver Phosphor (soluble reactive P)
TC	(%)	Gesamtkohlenstoff (total carbon)
TOC	(%)	organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TDFe	(mg l ⁻¹)	Gesamtes gelöstes Eisen (total dissolved Fe)
TP	(µg l ⁻¹)	Gesamtposphor (total P)
TR	(%)	Trockenrückstand

8 Literatur

- Ahlgren, I., Frisk, T., Kamp-Nilsen, L. (1988): Empirical and theoretical models of phosphorus loading, retention and concentration vs. lake trophic status. *Hydrobiologia* 170: 285 – 303.
- Andersen, J. M. (1976): An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Research* 10: 329 – 331.
- Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd Edition. Published by: A. A. Balkema Publishers, Leiden (Netherlands), Member of Taylor & Francis Group plc (London). 672 S.
- Beauger, A., Serreyssol, K., Legrand, B., Latour, D., Berthon, V., Lavrieux, M., Miras, Y. (2022): 6700 years of diatom changes related to land use and climatic fluctuations in the Lake Aydat catchment (Auvergne, France): Coupling with cyanobacteria akinetes, pollen and non-pollen palynomorphs data. *Quaternary International* 636:167 – 179.
- Bernhardt, H. (1978): *Phosphor – Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland*. Weinheim, 273 S.
- Bergmann, J., Friedel, P., Kleeberg, R. (1998): BGMN – a new fundamental parameter based Rietveld program for laboratory X-ray sources, its use in quantitative analysis and structure investigations. *Commission on Powder Diffraction Newsletter, IUCr* 20: 5 – 8
- BGD (2010) *Untersuchung von Sedimentproben des Kulkwitzer Sees (Südbecken)*. Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden. Im Auftrag der Stadt Leipzig, 10 S.
- BGD ECOSAX (2008): *Limnologische Prognosegutachten zum Einfluss der Verbindung Zwenkauer See – Cospudener See auf die Wasserbeschaffenheit des Cospudener Sees*. Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden. Im Auftrag der LMBV. 127 S.
- BGD ECOSAX (2017): *Limnologisches Prognosegutachten für die Tagebauseen Hainer See mit Teilbereich Haubitz sowie Kahnsdorfer See im Tagebauterritorium Witznitz*.
- Björneras, C., Persson, P., Weyhenmeyer, G. A., Hammarlund, D., Kritzberg, E. S. (2021): The lake as an iron sink – new insights on the role of iron speciation. *Chemical Geology* 584: 120529.
- Brett, M. T., Benjamin, M. M. (2008): A review and reassessment of lake phosphorus retention and the nutrient loading concept. *Freshwater Biology* 53: 194 – 211.
- Campbell, P., Torgersen, T. (1980): Maintenance of iron meromixis by iron redeposition in a rapidly flushed monimolimnion. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37: 1303 – 1313.
- Casper, P., Bianchi, M., Muntau, H. (1995): Räumliche und zeitliche Verteilung von Schwermetallen in Sedimenten des Stechlinsees (Deutschland). *Limnologica* 25: 301 – 309.
- Davison, W. (1993): Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews* 34: 119 – 163.
- Dillon, P. J., Evans, H. E. (1993): A comparison of phosphorus retention in lakes determined from mass balance and sediment core calculations. *Water Research* 27: 659 – 668.
- DIN 18128:2002-12 (2002): *Baugrund – Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung des Glühverlustes*. 6 S.
- DIN 38404-6:1984-05 (1984): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)*. 8 S.
- DIN 38405-27:2017-10 (2017): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 27: Bestimmung von Sulfid durch Gasextraktion (D 27)*. 28 S.
- DIN 38406-5:1983-10 (1983): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5)*. 14 S.
- DIN 38409-7:2005-12 (2005): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)*. 28 S.
- DIN 51724-1:2012-07 (2012): *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Teil 1: Gesamtschwefel*. 14 S.
- DIN EN 12879:2001-02 (2001): *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*. 7 S.

- DIN EN 1484:1997-08 (1997): Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs. 20 S.
- DIN EN 27888:1993-11 (1993): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985). 16 S.
- DIN EN ISO 10304-1:2009-07 (2009): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007). 24 S.
- DIN EN ISO 10523:2012-04 (2012): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts (ISO 10523:2008). 29 S.
- DIN EN ISO 11732:2005-05 (2005): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Ammoniumstickstoff – Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 11732:2005). 25 S.
- DIN EN ISO 14911:1999-12 (1999): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie – Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998). 31 S.
- DIN EN ISO 15681:2005-05 (Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor mittels Fließanalytik (FIA und CFA) – Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA) (ISO 15681-2:2018). 29 S.
- DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03 (2018): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017). 65 S.
- DIN ISO 11465:1996-12 (1996): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993). 4 S.
- DIN ISO 15178:2001-02 (2001): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Gesamtschwefels nach trockener Verbrennung (ISO 15178:2000). 5 S.
- DIN 38406-1:1983-05 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1). 9 S.
- DIN EN ISO 6878:2004-09 (2004): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004), 29 S.
- DIN EN ISO 11885:2009-09 (2009): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007), 37 S.
- Doebelin, N., Kleeberg, R. (2015): Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 48: 1573 – 1580.
- Duffek, A., Schultze, M. (2002): Chemische Veränderungen eines sauren Tagebaurestsees während der Flutung mit Flusswasser. *Tagungsbericht Deutsche Gesellschaft für Limnologie*: 406 – 410.
- Duffek, A., Langner, C. L. (2002): P retention in an acidic mining lake under the influence of flooding with river water. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* 28: 1717 – 1720.
- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M. (1990): *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley Interscience, New York. 416 S.
- Foy, R. H. (1992): A phosphorus loading model for northern Irish lakes. *Water Research* 26: 633 – 638.
- Jensen, H. S., Kristensen, P., Jeppesen, E., Skytthe, A. (1992): Iron-phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235/236: 731 – 743.
- Friedland, G., Grüneberg, B., Hupfer, M. (2021): Geochemical signatures of lignite mining products in sediments downstream a fluvial-lacustrine system. *Science of the Total Environment* 760: 143942.
- Golterman, H. L. (1995): The role of the iron hydroxide-phosphate-sulphide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. *Hydrobiologia* 297: 43 – 54.
- Golterman, H. L. (2001): Phosphate release from anoxic sediments or „What did Mortimer really write?“ *Hydrobiologia* 450: 99 – 106.
- Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R. (1995) Vergleichende Sedimentuntersuchungen zum Kohlenstoff- und Phosphorgehalt in baltischen Seen. *Limnologica*. – 25(1995)3/4, 365 – 379.
- Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R. (1997): Variations of phosphorus release from sediments in stratified lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 99: 427 – 434.

- Gonsiorczyk, T., Casper, P., Ginzel, G., Koschel, R. (2002): Externe und interne Nährstoffbelastung und ihre Auswirkung auf die Seengüte im Rheinsberger-Fürstenberger Seengebiet. DGL Tagungsbericht 2002 (Tagung 2001 in Kiel): 274–279.
- Grüneberg, B. (2006): Akkumulation, Transformation und Remobilisierung von Phosphor aus Sedimenten saurer Tagebauseen. Dissertation. BTU Cottbus. 196 S.
- Grüneberg, B., Rücker, J., Nixdorf, B., Behrendt, H. (2011): Dilemma of Non-Steady State in Lakes – Development and Predictability of In-Lake P Concentration in Dimictic Lake Scharmützelsee (Germany) after Abrupt Load Reduction. *Internat. Rev. Hydrobiol.* 96 (5): 599–621.
- Grüneberg, B., Nixdorf, B., Leßmann, D. (2011): Phosphor-Retentionsmodelle für pH-neutrale Tagebauseen. Studie, BTU Cottbus, Lehrstuhl Gewässerschutz.
- Grüneberg, B., Kleeberg, A. (2013): Phosphorus in acidic mining lakes: importance and biogeochemical cycling. In: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R. & Wolkersdorfer, C. (eds.): *Acidic Pit Lakes – the Legacy of Coal and Metal Surface Mines*. Springer Book Series Mining and Environment. Springer Verlag, Berlin: 62–75.
- Grüneberg, B., Dadi, T., Lindim, C., Fischer, H. (2015): Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry* 123: 185–202.
- Grüneberg, B., Leßmann, D. (2015): Untersuchungen zum Einfluss der Fischproduktion in Netzgehegen auf den Phosphorstatus im Tagebausee Tröbitz RL122. Studie im Auftrag des Instituts für Binnenfischerei (IfB) e. V., Potsdam-Sacrow. 45 S.
- Grüneberg, B., Nixdorf, B., Leßmann, D., Rümmler, F. (2018): Phosphor-Retentionsmodelle für pH-neutrale Tagebauseen. *Schriften des Instituts für Binnenfischerei e. V. Potsdam-Sacrow*, Band 50. 61 S.
- Heinrich, L., Rothe, M., Braun, B., Hupfer, M. (2021): Transformation of redox-sensitive to redox-stable iron-bound phosphorus in anoxic lake sediments under laboratory conditions. *Water Research* 189: 116609.
- Heinrich, L., Dietel, J., Hupfer, M. (2022): Sulphate reduction determines the long-term effect of iron amendments on phosphorus retention in lake sediments. *Journal of Soils and Sediments* 22: 316–333.
- Herzprung, P., Schultze, M., Hupfer, M., Bohrer, B., Von Tümpling, W., Duffek, A., Van Der Veen, A., Friese, K. (2010): Flood effects on phosphorus immobilisation in a river water filled pit lake – Case study Lake Goitsche (Germany). *Limnologica – Ecology and Management of Inland Waters* 40: 182–190.
- Hildebrandt, I., Ulrich, K. U., Horn, A., Weber, L., Häfner, K., Nitsche, C. (2020): Evaluation of process oriented water quality predictions for pit lakes. *Mine Water and the Environment*, 39(3), 498–516.
- Hilt, S., Gross, E. M., Hupfer, M., Morscheid, H., Mahlmann, J., Melzer, A., Poltz, J., Sandrock, S., Scharf, E. M., Schneider, S., Van De Weyer, K. (2006): Restoration of submerged vegetation in shallow eutrophic lakes – A guideline and state of the art in Germany. *Limnologica – Ecology and Management of Inland Waters* 36: 155–171.
- Hupfer, M., Fischer, P., Friese, K. (1998): Phosphorus retention mechanisms in the sediment of a eutrophic mining lake. *Water, Air & Soil Pollution* 108: 341–352.
- Hupfer, M. (1998): Grundlagen der allgemeinen Limnologie: Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. In: C. Steinberg & B. Klapper (Hrsg.), *Handbuch angewandte Limnologie*. ecomed Verlag, Landsberg am Lech: 1–22.
- Hupfer, M., Lewandowski, J. (2008): Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments – a long-lasting paradigm in limnology. *International Review of Hydrobiology* 93: 415–432.
- Jensen, H. S., Kristensen, P., Jeppesen, E., Skytthe, A. (1992): Iron-phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235/236: 731–743.
- Jeppesen, E., Sammalkorpi, I. (2002): Lakes. Perrow, M. R., Davy, A. J. (eds.), *Handbook of ecological restoration*. Volume 2: Restoration in practice. Cambridge University Press: 297–324.
- Jin, X. C., Wang, S. R., Bu, Q. Y., Wu, F. C. (2006): Laboratory experiments on phosphorous release from the sediments of 9 lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *Water, Air & Soil Pollution* 176: 233–251.
- Klante, C., Larson, M., Persson, K. M. (2021): Brownification in Lake Bolmen, Sweden, and its relationship to natural and human-induced changes. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 36: 100863.
- Kleeberg, A., Grüneberg, B. (2005): Phosphorus mobility in sediments of acidic post mining lakes of Lusatia (Germany). *Environmental Engineering* 24: 89–100.

- Kleeberg, A. (2012): Eintrag und Wirkung von Sulfat in Oberflächengewässern. Kap. V-1.2.5, Handbuch Angewandte Limnologie – 30. rg. Lfg. 12/12. 33 S.
- Kleeberg, A., Herzog, C., Hupfer, M. (2013): Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Research* 47 (3): 1491 – 1502.
- Kommana, G., Grüneberg, B., Hupfer, M. (2022): Iron from lignite mining increases phosphorus fixation in sediments, but does not affect trophic states of lakes along River Spree (Germany). *Water, Air and Soil Pollution* (under review).
- Kopáček, J., Brzakova, M., Hejzlar, J., Nedoma, J., Porcal, P., Vrba, J. (2004): Nutrient cycling in a strongly acidified mesotrophic lake. *Limnology Oceanography* 49: 1202 – 1213.
- Kopáček, J., Borovec, J., Hejzlar, J., Ulrich, K. U., Norton, S. A. & Amirbahman, A. (2005): Aluminium control of phosphorus sorption by lake sediments. *Environmental Science & Technology* 39: 8784 – 8789.
- LfULG (2014): Kruspe, R.; Neumann, J.; Opitz, M.; Uhlmann, W.; Theiss, S. & K. Zimmermann: Fließgewässerorganismen und Eisen. Qualitative und quantitative Beeinflussungen von Fließgewässerorganismen durch Eisen am Beispiel der Lausitzer Braunkohlenfolgelandschaft. Schriftenreihe des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Heft 35/2014
- LMBV (2019): Merkblatt Montanhydrologisches Monitoring der LMBV mbH, Stand 2019. Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH. 210 S.
- LAWA (2014): Trophieklassifikation von Seen. Richtlinie zur Ermittlung des Trophie-Index nach LAWA für natürliche Seen, Baggerseen, Talsperren und Speicherseen. Empfehlungen Oberirdische Gewässer. Hrsg. LAWA – Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser. 34 S. zzgl. Access-Auswertetool.
- Maaßen S. (2003): Vergleichende Untersuchungen über den potentiellen Eintrag von Nährstoffen in den Wasserkörper von Talsperren durch Freisetzung aus dem Sediment. PhD thesis. Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 120 S.
- Meinikmann, K., Barsch, A., Gelbrecht, J., Grüneberg, B., Wanner, S., Wolf, L., Zak, D. & Lewandowski, J. (2013): Diffuse Belastung von Seen aus dem Einzugsgebiet: Korrespondenz Wasserwirtschaft 6 (Nr. 12): 702 – 709.
- Michard, Sarazin, G., Jezequel, D., Alberic, P., Ogier, S. (2001): Annual budget of chemical elements in a eutrophic lake, Aydat lake (Puy-de-Dôme), France. *Hydrobiologia* 459: 27 – 46.
- NITROLIMIT – Stickstofflimitation in Binnengewässern: Ist Stickstoffreduktion ökologisch sinnvoll und wirtschaftlich vertretbar? Abschlussbericht des BMBF-Verbundprojekts NITROLIMIT II, November 2016. BTU Cottbus-Senftenberg, Lehrstuhl Gewässerschutz (Hrsg.). Bad Saarow. 177 Seiten.
- Nixdorf B., Lessmann, D. (1999) Zur Prognose der Trophieentwicklung in Tagebauseen der Lausitz – Ansätze und Probleme. *BTUC-Aktuelle Reihe* 1/99: 50 – 64.
- Nürnberg, G. K. (1988): Prediction of phosphorus release rates from total and reductant-soluble phosphorus in anoxic lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45: 453 – 462.
- Nürnberg, G. K. (1998): Prediction of annual and seasonal phosphorus concentrations in stratified and polymictic lakes. *Limnology and Oceanography* 43: 1544 – 1552.
- Nürnberg, G. K. (2009): Assessing internal phosphorus load – Problems to be solved. *Lake and Reservoir Management* 25: 419 – 432.
- Nriagu, J. O., Dell, C. I. (1974): Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *American Mineralogist* 59: 934 – 946.
- Parfitt, R. L., Atkinson, R. J., Smart, R. St. C. (1975): The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society of America Proceedings* 39: 837 – 841.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999): Users guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water Resources Investigations Report 99 – 4259, USA, Denver, Colorado. 312 S.
- Rickard, D. (2012). Chapter 3 – Sedimentary Iron Biogeochemistry. In D. Rickard (Ed.). *Developments in Sedimentology* Vol. 65: 85 – 119. Elsevier.
- Rothe, M., Kleeberg, A., Grüneberg, B., Frieze, K., Pérez-Mayo, M., Hupfer, M. (2015): Sedimentary Sulphur:Iron Ratio Indicates Vivianite Occurrence: A Study from Two Contrasting Freshwater Systems. *PLoS One* 11: 1 – 18.
- Rothe, M., Kleeberg, A., Hupfer, M. (2016): The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments. *Earth-Science Reviews* 158: 51 – 64.

- Rücker, J., Nixdorf, B., Quiel, K., Grüneberg, B. (2019): North German lowland lakes miss ecological water quality standards – a lake type specific analysis. *Water* 11: 1 – 25.
- Rümmler, F., Ackermann, G., Koch, S., George, V., Carmienke, I. (2003): Entwicklung der fischereilichen Seenbewirtschaftung und Nährstoffeinträge durch die Netzgehegeproduktion auf dem Speicherbecken Borna. In: *Fischereiliche Nutzung von Bergbaurestseen*. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft 4: 36 – 53.
- Rydin, E., Huser, B., Welch, E. (2000): Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. *Limnology and Oceanography* 45: 226 – 230.
- Sames, D., Blankenburg, R., Brückner, F., Müller, M. (2021): PCGEFIM®-Anwenderdokumentation, Leipzig, 2021. 133 S.
- Sas, H. (1989): Lake restoration by reduction of nutrient loading. Expectations, Experiences, Extrapolations. Academia-Verlag, Richarz. 519 S.
- Schulz, L. (1981): Nährstoffeintrag in Seen durch Badegäste. *Zbl. Bakt. Hyg. I Abt. Orig.* B 173, S. 528 – 548.
- Schultze, M., Klapper, H. (2004): Flusswassereinleitung als Restaurierungs- und Bewirtschaftungsstrategie für Bergbauseen – Möglichkeiten und Grenzen. *Stud Quatern* 21: 87 – 99.
- Schultze, M., Boehrer, B., Geller, W. (2013): Morphometry, Age and Development of Pit Lakes. In: Geller, W., Schultze, M., Kleinmann, R. & Wolkersdorfer, C. (eds.): *Acidic Pit Lakes – the Legacy of Coal and Metal Surface Mines*. Springer Book Series Mining and Environment. Springer Verlag, Berlin: 62 – 75.
- Shatwell, T., Köhler, J. (2019): Decreased nitrogen loading controls summer cyanobacterial blooms without promoting nitrogen-fixing taxa: Long-term response of a shallow lake. *Limnol Oceanogr* 64 (S1): S166-S178.
- Sondergaard, M., Kristensen, P., Jeppesen, E. (1993): Eight years of internal phosphorus loading and changes in the sediment phosphorus profile of Lake Sobygaard, Denmark. *Hydrobiologia* 253: 345 – 356.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1996): *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third edition. Wiley Interscience, New York. 1040 S.
- Ulrich, K. U., Bethge, C., Guderitz, I., Heinrich, B., Neumann, V., Nitsche, C., Benthous, F.-C. (2012): In-Lake Neutralization: Quantification and Prognoses of the Acid Load into a Conditioned Pit Lake (Lake Bockwitz, Central Germany). *Mine Water and the Environment* 31: 320 – 338.
- Vollenweider, R. A. (1976): Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.* 33: 53 – 83.
- Welch, E. B. & Cooke, G. D. (1999): Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. *Journal Lake and Reservoir Management* 15: 5 – 27.

9 Anlagen

Anlage 1

Übersicht zur Sedimentprobenahme von TBS (nur BTU-/IGB-Probenahmen)

Tagebausee	Datum Probenahme	Kommentar Mischprobe	nördl. Breite	östl. Länge	Wassertiefe [m]
Lichtenauer See (F-Loch)	30.06.20		51,8188800	13,8839667	12
Schönfelder See	30.06.20	Mischpr.2 Kerne	51,8050583	13,8940050	10,5
Bischdorfer See	30.06.20	Mischpr.2 Kerne	51,8040000	13,9921583	12,7
Scheibe-See	01.07.20	Mischpr.2 Kerne	51,4523200	14,3455033	21,7
Dreiweibern	01.07.20		51,3995633	14,4241700	24,3
Bärwalder See	02.07.20		51,3654567	14,5619733	31,9
Lohsa II	02.07.20		51,4235450	14,4292833	16,4
Geierswalder See	21.07.20		51,5029933	14,1178883	32,7
Erikasee	21.07.20		51,4676267	14,0778867	10,6
Auensee	22.07.20		51,6037017	12,3288333	11,1
Holzweißiger Ostsee	22.07.20		51,5954317	12,3297100	19,4
Ludwigsee	22.07.20		51,5807750	12,3172367	34,7
Neuhauser See	23.07.20		51,5689450	12,3429317	17,2
Seelhausener See	23.07.20		51,5852100	12,4350100	20,6
Runstätter See	04.08.20				
Wallendorfer See	04.08.20		51,3858750	12,0550350	31,9
Roitzscher Grube	05.08.20		51,5850167	12,2663067	
Sandersdorfer See	05.08.20		51,61337	12,2149217	7,5
Speicherbecken Witznitz	19.05.21				
Speicher Borna 1	21.06.10		51,1153	12,44862	28
Speicher Borna 2	21.06.10		51,11329	12,44898	24
Speicher Borna 3	21.06.10		51,11477	12,44444	22
Berzdorf	16.06.10				
Schönfelder See, RL4	23.06.10				
Tröbitz RL122	23.06.10				
Senftenberg 2	24.07.09				
Senftenberg 1	24.07.09				
Gräbendorf	27.07.09				
Gräbendorf 2 tiefste Stelle	27.09.09				
Bärwalde 1	24.07.09				
Bärwalde 2	24.07.09				

Anlage 2
Sediment- und Porenwasserdaten (Mittelwerte der oberen meist 3 – 4 cm-Sedimentschicht)

	Tagebausee	s_Jahr	Sediment-Feststoff									Sediment-Porenwasser					
			Schicht	LOI	TC	s_Fe	s_Al	s_Mn	s_P	s_S	s_Fe:P	pw_SRP	pw_NH ₄ N	pw_TDFe	pw_Mn	pw_SO ₄	pw_Fe:P
			cm	%	%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹		mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	
	Auensee*	2013	4	21		153	30	7,6	2,51	21	34	0,106	13,7	33	5,3		170
	Bärwalder See	2020	3	15	6	201	26	1,4	0,85	3,2	131	0,020	2,0	27	8,5	292	754
	Bischdorfer See	2020	2,5	9	3	117	80	2,9	0,69	4,1	94	0,008	1,6	55	7,5	1060	3771
	Dreiweiberner See	2020	2	3,6	6,5	276	23	7,0	1,72	4,2	89	0,035	3,0	15	31	268	230
	Erikasee*	2020	4	22	7,8	128	21	0,3	1,02	5,4	69	0,015	3,4	16	0,6	127	605
	Geierswalder See	2020	4	16	5,9	229	29	3,1	1,10	3,3	115	0,018	1,7	21	27	454	656
	Großer Goitzschensee	2013	4	11		54	28	4,5	0,50		59	0,008		0,1	18		5,4
	Harthsee	2010	4	28	14	54	36	0,3	0,35	4,9	84	0,012		14	3,7	660	632
	Kulkwitzer See	2010	6	6,9		34	23	1,6	0,61		31	0,030		8,8			162
	Lichtenauer See	2020	3	10	4,1	126	25	7,1	0,38	49	185						
	Lohsa II	2020	3,5	16	6,2	188	29	2,8	0,85	3,1	122	0,023	3,1	25	19	299	608
	Neuhauser See	2020	5	13	4,2	138	47	0,3	0,52	3,8	147						
	Scheibe-See	2020	3	13	5,2	158	17	3,1	0,79	3,6	111	0,016	1,6	3,4	36	652	115
	Schladitzer See	2018	4	7,7		37	32	2,6	0,78	3,0	26	0,004		3,9	7,1	347	543
	Schönfelder See	2020	3	15	5,6	120	52	11	0,52	5,0	127						
	Seelhausener See	2013	2	10		43	36	2,2	1,43		17	0,009		0,1	7,9		8,0
	Seelhausener See	2020	2,5	9,4	3,5	98	34	4,6	1,96	1,9	28	0,031	0,8	0,8	29	378	14
	Werbelineer See	2008	4	6,6	1,8	21	36	0,4	0,43	3,3	27	0,012		2,8	12	1120	129
	Zechau III	2019	5	32	17	73	33	1,2	0,64	19	63	0,015		14	3,6	376	509
	Zwochauer See	2008	4	11	6,4	39	32	0,7	0,61	8,4	36	0,020		0,5	4,1	436	14
aus Grüneberg et al. (2018)	Speicherbecken Borna	2010	4	17		58			1,60		20	0,071		0,6			4,4
	Gräbendorfer See	2009	4	21		86			0,72		66	0,006		31			2860
	Schönfelder See	2010	3,5	8,4		29			0,44		36	0,027		3,3			68
	Senftenberger See	2009	4	21		137			1,64		46	0,005		2,5			277
	Cospudener See	2007		15	8,8	59	33	0,4	0,44	14	73	<0,015		526	13	2220	
	Haselbacher See	2004				50			0,35		78						
	Markkleeberger See	2008				30			0,24		69						
	Werbener See	2005				35			0,34		58						
	Kulkwitzer See	2001				30			0,43		38						
	Mittelwert			14	6,5	93	34	3,0	0,78	8,4	73	0,019	2,0	38	15	659	598
	Standardabweichung			6,7	4,1	69	14	2,8	0,48	12	44	0,016	0,8	116	11	546	1003
	Minimum			3,6	1,8	21	17	0,3	0,24	1,9	17	0,004	0,8	0,1	3,6	268	4
	Maximum			32	17,0	276	80	11	1,96	49	185	0,071	3,1	526	36	2220	3771
	Speicherbecken Witznitz	2021	5	28	15	19	17	1,0	2,09	8,0	5	7,848	20,2	0,2	3,2	10	0,0
natürliche Seen	Groß Glienicker See	2020	2,5	35		60	20	2,4	5,40	17	6,1	0,835	8,0	7	4,4	2,1	4,9
	Neuendorfer See	2019 – 2020	3	23		97	17	2,3	4,59	6,1	12	0,340	7,5	28	11		46
	Plötzensee	2019	2,5	38		24	9	0,8	1,60	32	8,3	1,510	7,4	0,0	1,0	60	0,01
	Müggelsee	2014	1	18	11	63		2,2	5,20	6,0	6,7	0,663	2,0	1,2	3,5		1,0
	Scharmützelsee	2007 – 2015	4	24		13	2,4	3,7	1,22	13	5,9	1,400	6,8	0,2	6,2		0,1
	Langer See	2012 – 2015	4	27	19	13		2,7	1,62	19	4,4	0,894	3,6	0,2	4,2	99	0,1
	Stechlinsee	1995	5			45			2,20		11						
	Nehmitzsee					40			2,64		8,4	0,030				20	

Anlage 3
Rechenbeispiel empirische Trophiemodelle

Nachfolgend ist die Anwendung der empirischen Trophiemodelle anhand von zwei Fallbeispielen gezeigt.

- Aus dem Volumen (V) und dem Zufluss (Q_in) wird zunächst die Wasserverweilzeit (t_R) berechnet. Q_in ist die Summe aller ober- und unterirdischen Zuflüsse.
- Die mittlere P-Zulaufkonzentration (cP_in) wird als Quotient der Summe der Gesamtposphor-Einträge aller Eintragspfade (mP_in) und dem kumulierten Zufluss (Q_in) berechnet. Für die Modelle dieser Studie (Formel 8 und Formel 9) wird der Konsistenz wegen P_in in der Einheit mol/m³ genutzt.
- Konsistent dazu wird das molare Fe:P-Verhältnis aus den Fe- und P-Gehalten im Oberflächensediment (Schicht circa 0–4 cm) berechnet.
- Es empfiehlt sich, den Term (1+√t_R) separat zu berechnen, da dieser in allen Modellen genutzt wird.
- Das Ergebnis (P_see mod) der Modelle Formel 8 und Formel 9 ist zunächst in der gleichen Einheit wie die gewichtete P-Zulaufkonzentration (P_in), also mol/m³. Für das Rechenbeispiel wurden die Ergebnisse mit 1000 multipliziert um mmol/m³ zu erhalten.

Im Rechenbeispiel (Tabelle) wurden folgende Gleichungen genutzt:

Vollenweider (1976)

Gleichung 28 aus Grüneberg et al. (2018)

Formel 8
(Modellstruktur identisch zu Gleichung 28 aus Grüneberg et al. (2018), jedoch neu kalibriert mit aktuellem Datensatz

Formel 9
Vollenweider-Modell mit sigmoidem Vorfaktor s(X, k, m), hier separat berechnet; (X ist das molare Fe:P-Verhältnis im Sediment, m und k sind mittels nichtlinearer Regression geschätzte Koeffizienten, siehe Kap. 5.3.1)

P_See = P_in / (1 + sqrt(t_R))

P_See = (9,93 * P_in^0,88) / ((1 + sqrt(t_R))^1,13 * (Fe:P)^0,67)

P_See = (0,21 * P_in^0,71) / ((1 + sqrt(t_R))^0,59 * (Fe:P)^0,42)

P_See = (s(X,k,m) * P_in) / (1 + sqrt(t_R))

mit:

s(X, k, m) = 1 / (1 + e^(41 * ((0,04 - 1) / (Fe:P))))

Rechenbeispiel zur Anwendung empirischer Trophiemodelle

Anlage zum Abschlussbericht des Projekts: "Phosphor-Retentionsmodelle für pH-neutrale Tagebauseen"
Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Projektklaufzeit: 1.10.2019 – 31.7.2022)
Stand: 24.11.2022

Dr. Björn Grüneberg
Bjoern.Grueneberg@Landeslabor-bbb.de
Bjoern.Grueneberg@B-TU.De

Table with 6 columns: Parameter, Abkürzung, Einheit, Bärwalder See, Groß Glienicker See, Kommentar/Erläuterung. Rows include Basisdaten (Volumen, Zufluss, P-Eintrag), Eingangsdaten (P_See, s_P, s_Fe, t_R, s_Fe:P, cP_in, cP_in), and a final row for 1+sqrt(t_R).

Table with 2 columns: Koeffizienten für Formel 8 (a, b, c, d) and Koeffizienten für Formel 9 (m, k). Values are provided for each coefficient.

Berechnung der seeinternen TP-Konzentration (Psee) mittels empirischer Modelle:

Table with 5 columns: Model/Source, seeinterne TP-Konz. modelliert, P_see mod, P_see mod, P_see mod. Rows include Vollenweider (1976), Gl. 28 aus Grüneberg et al. (2018), Formel 8 (aktuelle Studie), and Formel 9 (aktuelle Studie).

Landesregierung Brandenburg
Ministerium für Land- und Ernährungswirtschaft,
Umwelt und Verbraucherschutz (MLEUV)
Henning-von-Tresckow-Straße 2-13 | Haus S
14467 Potsdam
E-Mail: kontakt@mleuv.brandenburg.de
Internet: <https://mleuv.brandenburg.de>

