

Sebastian Kempke, Roland Schick, Karsten Rinke und Karl-Otto Rothhaupt

Biogene Calcitfällung im Bodensee – Prozessverständnis und Modellierung

Die biogene Calcitfällung ist ein in vielen Hartwasserseen beobachtetes Phänomen während starken Algenwachstums („Algenblüte“). Im Rahmen des Verbundprojektes BodenseeOnline wurde dieser für den Bodensee primäre anorganische Partikelbildungsprozess weiterführend untersucht. Durch die Kombination von Laborversuchen unter bodenseespezifischen Randbedingungen und einem Gewässermonitoring konnte ein Partikelwachstumsmodell entwickelt werden, mit dem es möglich ist, biogen induzierte Calcitfällungsereignisse im Bodensee zu identifizieren.

1 Einleitung

Limnische Ökosysteme werden durch eine Vielzahl miteinander verknüpfter chemischer, physikalischer, biologischer und geologischer Prozesse beeinflusst. Eine Schlüsselstellung in der Verbindung zwischen Biosphäre und Hydrosphäre besitzt dabei der Kohlenstoffkreislauf. Neben der Bedeutung als Hauptbestandteil der organischen Biomasse steht der Kohlenstoff vor allem auch im Zentrum anorganischer partikelbildender Prozesse [1]. Im Bodensee ist die biogene Calcitfällung der primäre anorganische Partikelbildungsprozess. Die Induzierung eines solchen Ereignisses erfolgt durch die 2 bis 3 Mal jährlich auftretenden Algenblüten. Die stark ansteigende photosynthetische Aktivität bedingt einen pH-Anstieg, eine Verschiebung im Carbonatgleichgewicht und führt folglich zur Bildung von Calcitkristallen. Im Rahmen von Bodensee-Online wurde die biogen induzierte Bildung von Calcit auf der Basis bestehender Untersuchungen [2], [3] und verbesserter Untersuchungsmethoden weiterführend untersucht, wobei Fällungsexperimente im Labormaßstab und Freilandbeobachtungen die Grundlage der Prozessaufklärung darstellten. Ziel der Untersuchungen war es, ein Partikelwachstumsmodell zu entwickeln, um Aussagen darüber treffen zu können, unter welchen Umweltbedingungen es zu einem Calcitfällungsereignis kommt. Hierzu wurden unter kontrollierten Bedingungen Fällungsexperimente im Labor durchgeführt sowie ein Monitoringprogramm der wichtigsten

Parameter für die Calcitfällung im Bodensee etabliert.

2 Fällungsexperimente im Labormaßstab

Für die Aufklärung der Induzierungs- und Wachstumsprozesse von Calcitkristallen wurden Laborversuche unter Bodensee-spezifischen Randbedingungen durchgeführt. Hierfür wurde ein Reaktorsystem entwickelt, mit dem es möglich war, alle wichtigen Parameter (pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit, Sauerstoff etc.) der Calcitbildung mit einer sehr hohen zeitlichen Auflösung zu erfassen [4]. Eine weitere Anforderung bestand darin, dass Fällungsereignisse sowohl anorganisch (NaOH-Zugabe) als auch biogen (Verwendung von Algen) induziert werden können. Für die Versuchsreihen mit im Bodensee ansässigen Algenarten wurden Lichtbänke installiert. Dadurch konnten Tag-Nacht-Zyklen simuliert werden, die auf den natürlichen Gegebenheiten im Bodensee basierten [5]. Neben der Erfassung der thermodynamisch relevanten Parameter ist die Partikelkonzentration eine notwendige Eingangsgröße für die mathematische Beschreibung der Kristallwachstumskinetik. Hierfür wurde in das Reaktorsystem eine kontinuierliche Partikelanalyse integriert. Zusätzlich bestand die

derung bestand darin, dass Fällungsereignisse sowohl anorganisch (NaOH-Zugabe) als auch biogen (Verwendung von Algen) induziert werden können. Für die Versuchsreihen mit im Bodensee ansässigen Algenarten wurden Lichtbänke installiert. Dadurch konnten Tag-Nacht-Zyklen simuliert werden, die auf den natürlichen Gegebenheiten im Bodensee basierten [5]. Neben der Erfassung der thermodynamisch relevanten Parameter ist die Partikelkonzentration eine notwendige Eingangsgröße für die mathematische Beschreibung der Kristallwachstumskinetik. Hierfür wurde in das Reaktorsystem eine kontinuierliche Partikelanalyse integriert. Zusätzlich bestand die

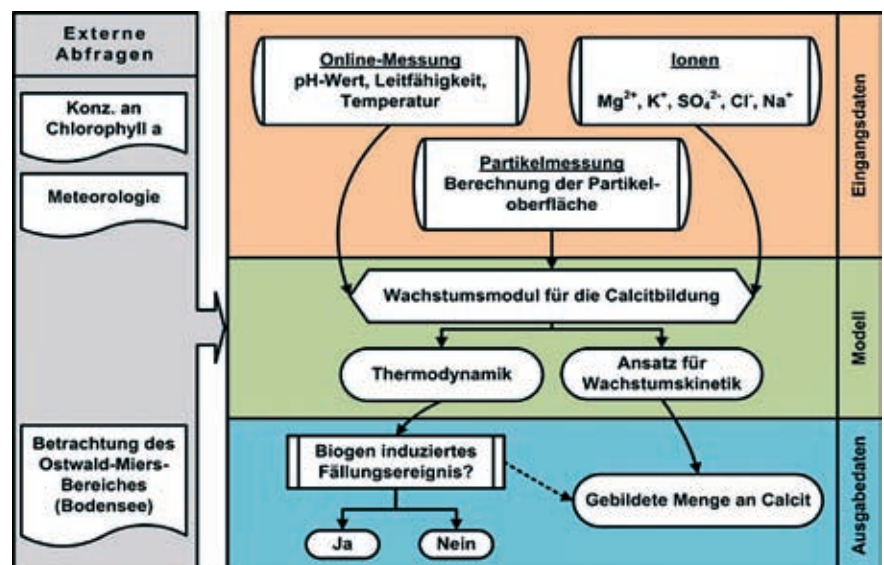


Bild 1: Schematische Darstellung des Identifizierungs- und Berechnungsmoduls für die biogene Calcitfällung

Möglichkeit, Proben aus dem Reaktor für die Bestimmung weiterer chemischer Messgrößen und zur mikroskopischen Bildanalyse zu entnehmen. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus war es möglich, den Prozess der Calcitkristallbildung detailliert zu studieren. Dies gilt sowohl für die Betrachtung von Kristallwachstumsprozessen als auch die Untersuchung verschiedener im Bodensee ansässiger Algenspezies hinsichtlich ihrer Fähigkeit, ein Calcitfällungsereignis zu induzieren.

3 Das Partikelwachstumsmodell

Auf Basis der theoretischen Grundlagen der Calcitkristallbildung wurde ein Wachstumsmodell entwickelt. Hierbei wurde die zugrunde liegende Thermodynamik [6] mit kinetischen Wachstumsansätzen gekoppelt [7], [8], [9], [10]. Somit bestand die Möglichkeit, die pro Zeiteinheit gebildete Menge an Calcit zu berechnen. Dies fand sowohl Anwendung in den Versuchsreihen im Labormaßstab als auch in weiterführenden Auswertungen des während des Gewässermonitorings erfassten Datensatzes. Im Rahmen des Informationssystems BodenseeOnline bestand eine weitere Anforderung darin, Phasen biogener Calcitbildung anhand der zur Verfügung stehenden Daten identifizieren zu können. In **Bild 1** ist schematisch die Vorgehens-

weise dargestellt. So wird nach Eingang aller notwendigen Messdaten und unter Berücksichtigung weiterer externer Randparameter (Meteorologie etc.) der thermodynamische Zustand berechnet. Anhand von Leitparametern für die Calcitausfällung (z. B. Übersättigung bezüglich CaCO_3) können Aussagen über das mögliche Vorhandensein eines Fällungsereignisses im Bodensee formuliert werden. Weiterführend kann bei ausreichender Datenlage die Menge des gebildeten Calcits lokal berechnet werden.

4 Ausgewählte Ergebnisse des Gewässermonitorings

Zur Erfassung von biogenen Calcitfällungsereignissen im Bodensee ist zwischen März und September 2007 ein Gewässermonitoring durchgeführt worden. Hierzu wurden im Rahmen von wöchentlichen Seeausfahrten (Messboje Uni Konstanz) sowohl der limnologische Zustand als auch die wichtigsten chemisch/physikalischen Wassergüteparameter in Form von Vertikalprofilen erfasst. Insgesamt kam es im Untersuchungszeitraum zu drei Phasen biogen induzierter Calcitfällungsereignisse. Das **Bild 2** zeigt, dass bereits Mitte April ein signifikanter pH-Wertanstieg im Epilimnion gemessen wurde, der mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit

aus einer ersten Algenblüte resultierte. Mitte Juni und Anfang August sind deutliche Calcitfällungsphasen erfasst worden. Neben den erhöhten pH-Werten und gestiegenen Konzentrationen an Chlorophyll a (hier nicht dargestellt), belegten die Konzentrationsabnahmen an gelöstem Calcium die Ausfällung von Calcit (**Bild 2**). Die Bestimmung der Konzentration an gelöstem Calcium ergab, dass Anfang August die am stärksten ausgeprägte Bildung von Calcit erfasst wurde, wobei die Ca^{2+} -Konzentration, gemessen am Jahresmittelwert, um ca. 33 % abnahm. Parallel gemessene Parameter, wie z. B. die Partikelkonzentration, bestätigten das Auftreten dieser drei Calcitfällungsereignisse.

5 Zusammenfassung

Durch die Kombination von Laborexperimenten sowie Freilandbeobachtung und den daraus gewonnen Erkenntnissen wurde ein Partikelwachstumsmodell erstellt, mit dem es möglich ist, Phasen von biogener Calcitfällung im Bodensee zu identifizieren. So konnte mithilfe des entwickelten Reaktorsystems der Vorgang der Calcitkristallbildung eingehend untersucht werden. Hierzu zählten die Betrachtung der Wachstumsphasen von Calcitkristallen und die Aufklärung der Fähigkeit von im Bodensee vorkommenden Algenspezies, ein Calcitfällungsereignis zu induzieren. Im Rahmen des Gewässermonitorings 2007 sind insgesamt 3 Phasen biogener Calcitausfällungen beobachtet worden. Durch den erhobenen Datensatz können Aussagen über das zeitliche Einsetzen, das Ausmaß und die vertikale Ausdehnung getroffen werden. Die Möglichkeit, diesen für den Bodensee primären anorganischen Partikelbildungsprozess zu identifizieren und qualitativ/quantitativ beschreiben zu können, vereinfacht nicht zuletzt den am Bodensee befindlichen Wasserwerken die Überwachung des für die Trinkwasserversorgung verwendeten Bodenseewassers.

Danksagung

Die hier vorgestellte Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Forschungsprojektes mit dem Förderkennzeichen 02WT00552, das Teil des Verbundforschungsprojektes BodenseeOnline ist. Die Autoren bedanken sich für die zuteilgewordene finanzielle Unterstützung.

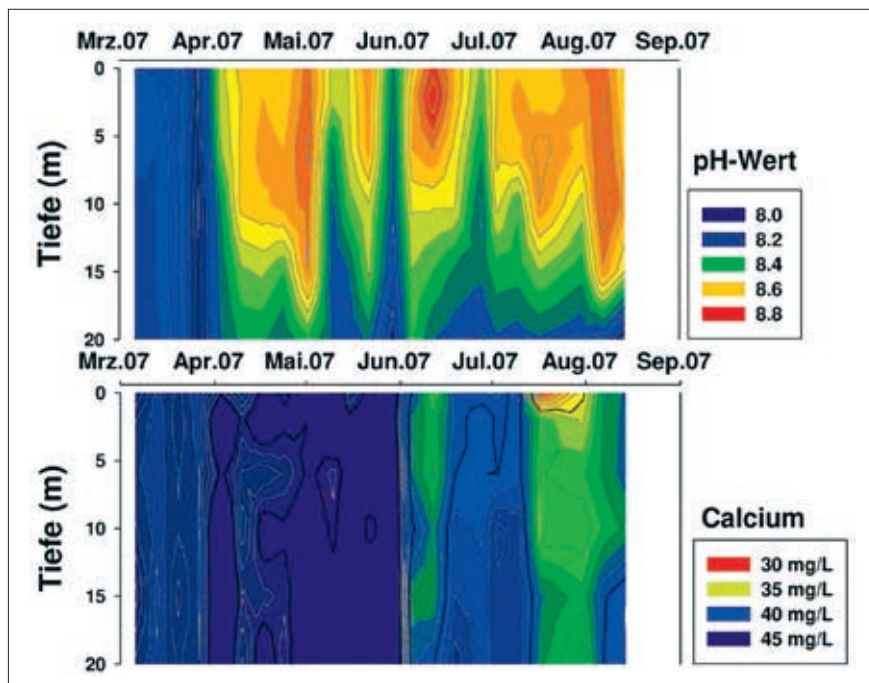


Bild 2: Darstellung der Vertikalprofilmessung für den pH-Wert und für die Konzentration des gelösten Calciums im Untersuchungszeitraum März bis Mitte August 2007

Sebastian Kempke, Roland Schick, Karsten Rinke and Karl-Otto Rothhaupt

Calcite Precipitation in Lake Constance – Understanding and Modelling

Calcite precipitation is a phenomenon frequently observed in many hard water lakes during an immense growth of phytoplankton ("algal bloom"). This primary inorganic process of particle formation was intensively studied, using Lake Constance as an example. In laboratory experiments the mechanism of organically and inorganically induced calcite precipitation was quantitatively analyzed. Based on thermodynamic and kinetic laws we characterized the crystal growth rate R in precipitation experiments under different physical, biological and chemical boundary conditions. Within a field campaign in 2007 three phases of calcite precipitation were detected. The combination of experiments and field campaigns enabled us to build a crystal growth model for predicting calcite precipitations by using online measuring methods (pH-value, conductivity, temperature etc.).

Autoren

Sebastian Kempke Dr.-Ing. Roland Schick

Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung
Betriebs- und Forschungslabor
Süßenmühle 1, 78354 Sipplingen
Sebastian.Kempke@zvbww.de
Roland.Schick@zvbww.de

Dr. Karsten Rinke Prof. Dr. Karl-Otto Rothhaupt

Universität Konstanz
Limnologisches Institut

Mainastr. 252
78464 Konstanz
Karsten.Rinke@uni-konstanz.de
Karl.Rothhaupt@uni-konstanz.de

Literatur

- [1] Sigg, L.: Aquatische Chemie. 4. Aufl.; Zürich: Vdf Hochschulverlag, 1996.
- [2] Stabel, H.-H.: Calcite precipitation in Lake Constance: chemical equilibrium, sedimentation, and nucleation by algae. In: *Limnol. Oceanogr.* 31 (1986), S. 1 081-1 093.

- [3] Kleiner, J.: Untersuchungen zur Calcitausfällung im Bodensee. In: Konstanz: Hartung-Gorre Verlag, Konstanzer Dissertationen (1991), Band 306.
- [4] Kempke, S.; Schick, R.; Rinke, R.; Rothhaupt K.-O.: Zeitlich hochaufgelöste Untersuchung der biogen induzierten Calcitbildung. In: Tagungsbericht der Deutschen Gesellschaft für Limnologie (DGL), Dresden, 2006.
- [5] Hoffmann, H.; Lorke, A.; Peeters, F.: Wave-induced variability of the underwater light climate in the littoral zone. In: Proceedings of the International Association of Theoretical and Applied Limnology, Volume 30.
- [6] Norm DIN 38404 Teil C 10: Calcitsättigung eines Wassers. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1995.
- [7] Johannsen K.: Mechanismen der Entcarbonisierung bei der Aufbereitung von Trinkwasser. In: . Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, zugl.: Hamburg-Harburg, Technische Universität, Habil.-Schrift, 2000.
- [8] Johannsen K.: Effect of Iron and Manganese Ions on the Crystal Growth of Calcium Carbonate. In: *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25 (1997), Nr. 4, S. 202-207.
- [9] Reddy M. M.; Nancollas, G. H.: The crystallization of calcium carbonate: I. Isotopic exchange and kinetics. In: *J. Colloid Interf. Sci.* (1971), Nr. 36, S. 166-172.
- [10] Reddy M. M.; Nancollas, G. H.: The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism. In: *J. Colloid Interface Sci.* 4 (1971), Nr. 37, S. 824-830.

AKTUELL

Neuer Sachverständigenrat für Umweltfragen

Für den Sachverständigenrat für Umweltfragen (SRU) begann im Juli 2008 die neue Ratsperiode in neuer Besetzung und unter dem Vorsitz von Martin Faulstich, Professor für Rohstoff- und Energietechnologie an der TU München. Arbeitsschwerpunkte der kommenden Ratsperiode sollen insbesondere der Klimaschutz, das kommende Umweltgesetzbuch, eine umweltgerechte Landwirtschaftspolitik und die Risikobewertung von Stoffen sein. Mit seinen neuen Schwerpunkten hat der neue Umweltrat wesentliche Kernthemen der aktuellen deutschen Umweltpolitik ausgewählt. Der 1971 eingerichtete Sachverständigenrat für Umweltfragen berät die Bundesregierung und bewertet aktuelle politische Initiativen in allen wichtigen umweltpolitischen Handlungsfeldern.

Dem Rat gehören sieben Universitätsprofessoren aus unterschiedlichen wissenschaftlichen Disziplinen an, davon sind fünf zum 1. Juli 2008 neu berufen worden: Mar-

tin Faulstich ist seit 2004 Inhaber des Lehrstuhls für Rohstoff- und Energietechnologie an der Technischen Universität München und als solcher Partner beim Wissenschaftszentrum für Nachwachsende Rohstoffe in Straubing. Christian Calliess ist seit dem Sommersemester 2008 Inhaber der Professur für öffentliches Recht und Europarecht am Fachbereich Rechtswissenschaft der Freien Universität Berlin. Heidi Foth ist seit 1995 Direktorin des Instituts für Umwelttoxikologie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und seit 2004 Präsidentin der Deutschen Gesellschaft für Toxikologie. Olav Hohmeyer ist seit Juli 1998 Inhaber der Professur für Energie- und Ressourcenwirtschaft an der Universität Flensburg. Hier baut er zurzeit als verantwortlicher Studienleiter den neuen Studiengang „Energie- und Umweltmanagement“ auf. Hohmeyer war als stellvertretender Vorsitzender der Arbeitsgruppe „Verminderung des Klimawandels“ an der

Erstellung des Vierten Sachstandsberichts des Weltklimarats IPCC beteiligt. Karin Holm-Müller ist seit 1999 Professorin für Ressourcen- und Umweltökonomik an der landwirtschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn. Holm-Müller wird im SRU für die ökonomische Analyse von Umweltfragen zuständig sein. Manfred Niekisch ist seit März 2008 Direktor des Frankfurter Zoos. Von 1998 und 2008 hatte er die Professur „Internationaler Naturschutz“ an der Universität Greifswald inne. Miranda Schreurs ist seit 2007 Leiterin der Forschungsstelle für Umweltpolitik und Professorin für Vergleichende Politikwissenschaft an der FU Berlin.

Schwerpunkte ihrer Arbeit liegen in den Bereichen der vergleichenden Analyse internationaler politischer Systeme und der Umwelt- und Energiepolitik. Weitere Informationen: www.umweltrat.de

GK