

Nachweis reduktiver Prozesse in versauerten Altkippen des Braunkohlebergbaus

Katja Tröger¹, Annett Storch², Nils Hoth² & Kay Knöller¹

¹Helmholtzzentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Isotopenhydrologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06120 Halle, Email: katja.troeger@ufz.de

²TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Agricolastraße 22, 09596 Freiberg

An der stark versauerten Altkippe Plessa im Niederlausitzer Braunkohlerevier konnten reduktive Prozesse an Hand isotopegeochemischer und hydrochemischer Methoden nachgewiesen werden. Bei der bakteriellen Sulfatreduktion kommt es zu einer deutlichen Isotopenfraktionierung des Schwefels und des Sauerstoffs. Die Erhöhung der Schwefelisotopenwerte des gelösten Sulfats im Kippenwasser kann auf diese Fraktionierungen zurückgeführt werden, eine Zweikomponentenmischung mit den beiden Restseen (RL 107 und RL 108) als Endgliedern konnte ausgeschlossen werden. Kombiniert mit hydrochemischen Parametern lassen die Isotopenverteilungsmuster des gelösten Sulfats eindeutig reduktive Prozesse im Anfangsstadium erkennen. Dabei spielt die Sulfatreduktion als wesentlicher autoregenerativer Prozess trotz der vorherrschend sauren Milieubedingungen und dem lokalen Einfluss sekundärer Prozesse, wie der rezenten Sulfidreoxidation eine entscheidende Rolle.

Reducing processes in the strong acidic mining dump Plessa in the Lower Lusatian Mining District were proved by isotope and hydrochemical methods. Bacterial or dissimilatory sulfate reduction is accompanied by considerable isotope fractionations of sulfur and oxygen. The increase of sulfur isotope values can be related to these fractionations. A two component mixing with sulfate from mining lakes 107 and 108 as end members could be excluded. Combined with hydrochemical parameters the isotope distribution of the dissolved sulfate shows clearly reducing processes at an early stage. Altogether, the isotope distribution, the groundwater dynamics, and the hydrochemical field parameters provide strong evidence for the occurrence of bacterial sulfate reduction as the most important autoregenerative process in spite of the very strong acidic conditions. However, isotope data also show the local influence of secondary processes such as recent sulfide reoxidation.

1 Einleitung

Die Entwässerung und Materialumlagerung durch den großräumigen Abbau der Braunkohle im Niederlausitzer Revier führte zu einer Verwitterung der im tertiären Sediment enthaltenen Sulfide verbunden mit den typischen Erscheinungen des Acid Mine Drainage (AMD), wie einem starken Anstieg der Acidität, der Mobilisierung von Spurenmetallen und der Erhöhung der Sulfatkonzentration. Eine aktive Sanierung ist auf Grund der Ausmaße der entstandenen Kippenkörper meist nicht möglich.

Die bakterielle oder dissimilatorische Sulfatreduktion ist der wichtigste Natural-Attenuation-Prozess, der zu einem Rückgang der Acidität führt und die hohen Sulfat- und Eisenkonzentrationen durch eine Fixierung des gebildeten H₂S in sedimentären Sulfidmineralen reduziert. Bei der bakteriellen Sulfatreduktion kommt es zu einer deutlichen Isotopenfraktionierung des

Schwefels und des Sauerstoffs. Die Fraktionierung beruht dabei vorrangig auf kinetischen Isotopieeffekten. Diese Effekte ergeben sich aus den Unterschieden in den Reaktionsraten der verschiedenen Isotopenspezies. Dabei werden die schweren Isotope im Restsulfat angereichert. Die Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope wird jedoch von der Einstellung eines isotopischen Gleichgewichts mit dem Sauerstoff des Wassers dominiert.

Im Mitteldeutschen Braunkohlerevier wurden reduktive Prozesse wie die Sulfatreduktion unter annähernd neutralen Milieubedingungen bereits von HOTH *et al.* (2005) und KNÖLLER *et al.* (2004) beschrieben. Die Braunkohleabraumkippen in der Niederlausitz haben in der Regel niedrige pH-Werte, da Karbonatpuffer fehlen. Deshalb herrschen in diesem Gebiet ungünstige Voraussetzungen für das Vorkommen der dissimilatorische Sulfatreduktion.

Die Altkippe Plessa liegt ca. 150 km südlich von Berlin (Abbildung 1) im Niederlausitzer Braunkohlerevier. Die Braunkohle wurde in der Grube Agnes in der Zeit von 1897 bis 1956 über Tage abgebaut. Im Kippenbereich zwischen den Restseen 107 und 108 erfolgte der Abbau ungefähr zwischen 1928 und 1929. Neben dem Abbau der Kohle erfolgte weiterhin auch die Gewinnung von Ton. Die Entstehung der Restseen geht auf das Jahr 1945 zurück. Der untersuchte Kippenbereich (siehe Abbildung 2) zwischen den beiden Restseen RL107 und RL108 ist somit ca. 80 Jahre alt.



Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes Plessa (nach SCHRECK 1998).

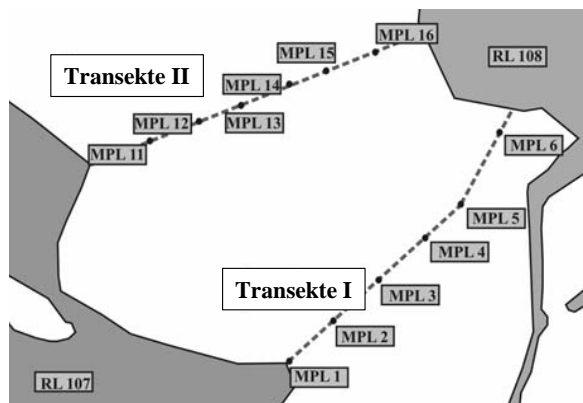


Abb. 2: Lage der errichteten Kippenwassermessstellen im Untersuchungsgebiet Plessa.

2 Methoden

Im Untersuchungsgebiet wurden zwischen den Restseen RL107 und RL108 zwölf Kippenwassermessstellen in zwei Transekten eingerichtet (Abbildung 2), um das autoregenerative Potential älterer, komplett gesättigter Kippenareale zu untersuchen. Transekte I liegt im Randbereich und Transekte II im zentralen Teil der Kippe. Der Ausbau der durchgeführten Rammkernsondierungen zu Messstellen erfolgte mittels eines 1¼ Zoll-PVC-Rohres. Die Teufen variieren zwischen 4 m und 6 m, wobei die unteren 3 m verfüllert wurden. Grundwasserproben wurden mit einer Eijkelkamp 12.25-Peristaltikpumpe 12Vdc gewonnen. Die Seewasserproben wurden im Randbereich der Seen geschöpft.

Die Bestimmung der hydrochemischen Milieuparameter erfolgte mittels einer SenTix 41-3-pH-Messkette, einer TetraCon 325-3-Leitfähigkeitsmesszelle sowie einer SenTix ORP-Redox-Einstabmesskette von WTW im Feld.

Die Konzentrationen an gelöstem Sulfat wurden unmittelbar nach der Beprobung mit einem Spektrophotometer (DR/4500) der Firma HACH ermittelt. Die Proben wurden mit einem 0,45 µm Filter filtriert und nach den HACH – Standardmethoden analysiert.

Es wurden Wasserproben zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des Wassers und des gelösten Sulfats genommen. Die Wasserproben für die Bestimmung von $\delta^{18}\text{O}$ und δD am Wasser wurden in 60 ml-HDPE-Flaschen abgefüllt und nach der Equilibrierungsmethode am IRMS Delta S (Fa. Finnigan) gemessen.

Wasserproben zur Bestimmung von $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ am gelösten Sulfat wurden in 500 ml-HDPE-Flaschen abgefüllt und mittels Zinkacetat konserviert um die Oxidation eventuell vorhandener gelöster Sulfide zu verhindern. Die Proben wurden kühl gelagert um eine mikrobielle Aktivität zu unterbinden. Im Labor wurde das gelöste Sulfat als BaSO_4 gefällt, neutral gewaschen und getrocknet. Anschließend wurden die Proben bei 600°C im Muffelofen verascht. Zur Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte wurde das Bariumsulfat in Zinntiegel mit Vanadium(V)-oxid eingewogen und an einem IRMS Delta S (Fa. Finnigan) analysiert. Zur Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurde das Bariumsulfat in Silbertiegel mit Nickelkohlenstoff eingewogen und an einem IRMS Delta S (Fa. Finnigan) analysiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Hydrochemisches Milieu

Die hydrochemischen Feldparameter zeigen Unterschiede zwischen den beiden Transekten.

Innerhalb des Kippenkörpers liegen die pH-Werte zwischen 2,6 und 4,6 in Transekte I sowie 4,0 und 4,8 in Transekte II. Die beiden Restseen weisen pH-Werte von 2,4 im Restsee 107 und 3,2 im Restsee 108 auf.

Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit unterscheiden sich die beiden Profile, während in Transekte I die höheren Werte mit 1,4 bis 4 mS/cm erreicht werden, wurden im zweiten Profil niedrigere Werte zwischen 1 und 2,6 mS/cm gemessen. Im Restsee 107 erreicht die elektrische Leitfähigkeit einen Wert von 5,1 mS/cm und im See 108 2,1 mS/cm.

Die Redoxpotentiale aller Messstellen liegen im positiven Wertebereich. Die höchsten Werte werden in den Restseen mit 700 bis 780 mV erreicht. In Transekte I schwankt das Redoxpotential zwischen 220 und 380 mV, dagegen wurden Redoxpotentiale von minimal 110 bis maximal 260 mV in Transekte II ermittelt.

Die Restseen RL107 und RL108 zeigen gegenüber dem Kippenkörper ein stark oxidierendes Milieu. Anhand der gemessenen Leitfähigkeiten lässt sich für den Tagebaurestsee 107 eine wesentlich höhere Gesamtmineralisierung als im See 108 ableiten. Die Kippenwässer sind generell weniger stark mineralisiert. Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert lassen auf ein höheres reduktives Potential in Transekte II gegenüber dem ersten Profil schließen. Die in Richtung Kippeninneres abnehmenden Redoxpotentiale der Transekte I sowie die allgemein wesentlich niedrigeren Werte in Transekte II sprechen für ein leicht reduzierendes bzw. zunehmend reduzierendes Potential im Fall des ersten Profils im kippeninneren Bereich, wobei allerdings die von CLARK & FRITZ (1997) und OTTOW (1981) für die Sulfatreduktion angegebenen negativen Redoxpotentiale nicht erreicht werden. Die Schwankungen sind wahrscheinlich auf unterschiedlich starke Einflüsse von innerhalb der Kippe stattfindenden reduktiven und oxidativen Prozessen zurückzuführen.

3.2 Isotopische Zusammensetzung des Kippenwassers

Zur Erfassung der Grundwasserdynamik als wesentlicher Voraussetzung einer plausiblen Bewertung der hydrochemischen Prozesse in der Kippe wurde die isotopische Zusammensetzung des Grund- und Seewassers analysiert.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der See- und Kippenwässer der Transekte I liegen zwischen -7,3 und -0,5 ‰ (VSMOW) mit einem Maximum im Restloch 107 und einem Minimum bei der Messstelle MPL3. Die δD -Zusammensetzung der Wässer schwankt im Bereich -56,1 und -23,2 ‰ (VSMOW). Maximum und Minimum sind wie bei $\delta^{18}\text{O}$ verteilt.

Dagegen wurden an den Grund- und Seewässern der Transekte II für $\delta^{18}\text{O}$ Werte von -9,1 bis -3,1 ‰ (VSMOW) und für δD Werte von -65,4 bis -35,6 ‰ (VSMOW) gemessen. Das Maxi-

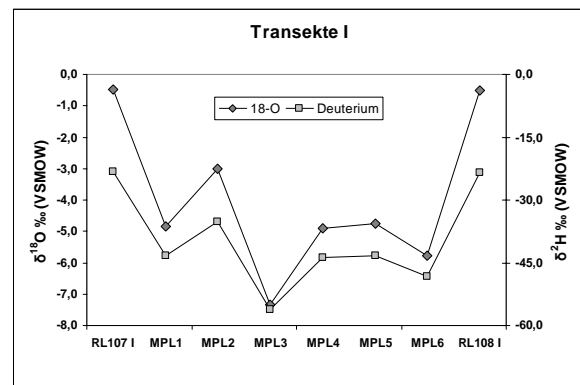


Abb. 3: Verteilung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte im Wasser in ‰ (VSMOW) in den See- und Kippenwässern der Altkippe Plessa, Transekte I.

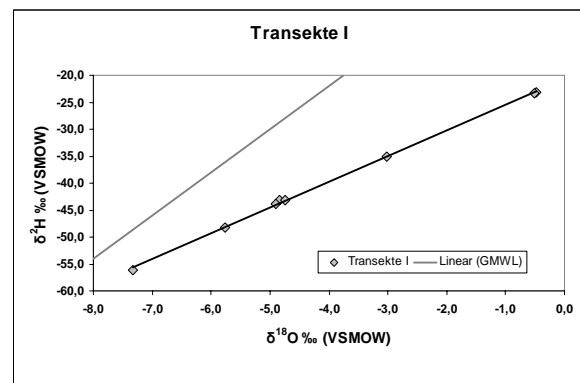


Abb. 4: Lage der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte in ‰ (VSMOW) in den See- und Kippenwässern der Altkippe Plessa, Transekte I, im Bezug auf die Global Meteoric Water Line (GMWL).

imum liegt im Bereich Restsee 108 und das Minimum wurde in einer Probe der Messstelle MPL16 bestimmt.

Die in den Abbildungen 3 und 5 dargestellte Verteilung der Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenwerte zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Transekten I und II. Während im ersten Profil die Isotopensignaturen in Richtung Kippeninneres unter Schwankungen abnehmen, liegen die Werte im zweiten Profil innerhalb der Kippe ungefähr auf einem Niveau, unterscheiden sich jedoch deutlich von der Isotopenzusammensetzung der Restseen 107 und 108. Diese Abweichungen erreichen bei δD etwa 30 ‰ und bei $\delta^{18}O$ ca. 6 ‰. Auch in den Abbildungen 4 und 6 werden diese Unterschiede deutlich. In Transekte I gruppieren sich die gemessenen $\delta^{18}O$ - und δD -Werte der See- und Kippenwässer entlang einer Geraden. Dagegen konzentrieren sich die Werte bei Transekte II mit Ausnahme der beiden Restseen annähernd in einem Punkt (Abbildung 6) neben der Global Meteoric Water Line (GMWL).

Bei der Evaporation in den beiden Restseen 107 und 108 kommt es zu einer Fraktionierung der Sauerstoff- und Wasserstoffisotope. Die schweren Isotope ^{18}O und Deuterium reichern sich bevorzugt im Seewasser an.

Die Isotopendaten des Wassers zeigen, dass in der kippenrandnahen Transekte I (Abbildung 3) schweres Seewasser zumindest aus dem Restsee 107 in die Kippe infiltriert. Dabei wird das Isotopensignal des eindringenden Seewassers durch die Zumischung von leichterem Grundwasser aus der lokalen Grundwasserneubildung überprägt. Die See- und Kippenwässer gruppieren sich im Vergleich zur Global Meteoric Water Line auf einer Eindunstungsgeraden (Abbildung 4). Dabei sind die beiden Restseen am stärksten verdunstungsbeeinflusst. Das deutet darauf hin, dass die Isotopenwerte des Kippenwassers im ersten Profil hauptsächlich von der in den Seen stattfindenden Evaporation kontrolliert sind. Das durch meteorologisch beeinflusste saisonale Schwankungen gesteuerte Inputsignal der isotopischen Seewassersignatur setzt sich bei der Infiltration im Kippenbereich fort.

Im Vergleich dazu zeigen die Isotopendaten des Wassers in Transekte II (Abbildung 5) keinen Einfluss von Seewasser auf die Signatur des Kippenwassers. Die hohen Isotopenwerte der Seen lassen sich wie im ersten Profil auf die Verdunstung an der Oberfläche der Restseen und

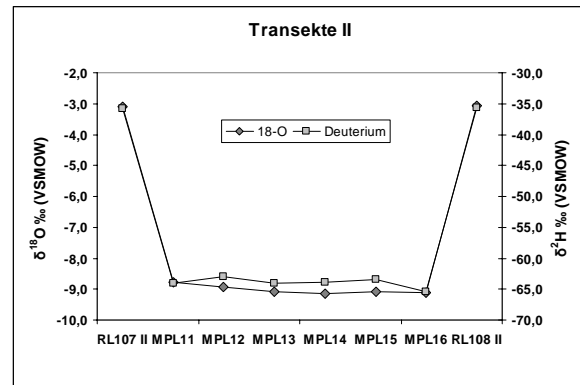


Abb. 5: Verteilung der $\delta^{18}O$ - und δ^2H -Werte im Wasser in ‰ (VSMOW) in den See- und Kippenwässern der Altkippe Plessa, Transekte II

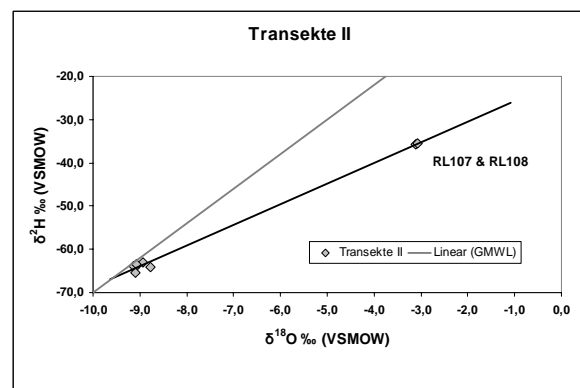


Abb. 6: Lage der $\delta^{18}O$ - und δ^2H -Werte in ‰ (VSMOW) in den See- und Kippenwässern der Altkippe Plessa, Transekte II, im Bezug auf die Global Meteoric Water Line (GMWL)

eine daraus folgende Anreicherung der schweren Sauerstoff- und Wasserstoffisotope im Seewasser zurückführen. Die Grundwässer der mehr im kippeninneren Bereich gelegenen Transekte II zeigen dagegen Isotopenwerte, die von einer lokalen Grundwasserneubildung dominiert sind.

Die Abweichungen in den Isotopensignaturen der Restseen zwischen den beiden Profilen sind im See 108 auf die Beckenbildung durch Pflanzenbewuchs am Ufer bzw. im Restloch 107 auf die beiden Buchten zurückzuführen. Aufgrund der mangelnden Durchmischung des Seewassers im Sommer bilden sich abgegrenzte Areale, in denen sich die schweren Isotope des Wassers infolge der verschiedenen Voraussetzungen für eine Evaporation unterschiedlich stark anreichern.

3.3 Isotopische Zusammensetzung des Sulfats

In Transekte I liegen die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Bereich von 2,3 bis 5,8 ‰(CDT). Das Minimum wurde bei der Messstelle MPL2 und das Maximum bei Messstelle MPL3 bestimmt. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte variieren zwischen -2,2 und 2,2 ‰ (VSMOW) mit einem Minimum bei MPL2 und einem Maximum bei MPL3. Im II. Profil schwankt die Schwefelisotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats zwischen 2,4 und 15,1 ‰ (CDT). Das Maximum wird bei Messstelle MPL16 erreicht, das Minimum liegt im Bereich des Sees 107. Die Sauerstoffisotopenwerte variieren zwischen -2,1 und 6,4 ‰ (VSMOW). Minimum und Maximum wurden ebenfalls an den beiden Messstellen MPL16 und Restloch 107 bestimmt. Ein zweites kleineres Maximum wurde bei MPL11 gemessen.

Aus der Betrachtung der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte zur Bewertung der Grundwasserdynamik geht hervor, dass das Sulfat in Transekte I aus dem Seewasser und oxidierten Sulfiden in der Kippe stammt, während bei den Isotopensignaturen des gelösten Sulfats im zweiten Profil Seewasser keine Rolle spielt bzw. der Anteil verschwindend gering ist. Hauptquelle des Sulfats ist hier die Oxidation von sulfidischen Mineralen in der Kippe.

Aufgrund der Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats kann die Möglichkeit einer Zweikomponentenmischung mit den beiden Restseen 107 und 108 als Endgliedern in Transekte I ausgeschlossen werden, da sowohl die Schwefel- als auch die Sauerstoffisotopenwerte in mindestens einer Messstelle höher als in den angrenzenden Seen liegen und dadurch nicht durch Mischung entstanden sein können. Die Erhöhung der Isotopenzusammensetzung des Grundwassersulfats gegenüber dem Seewassersulfat muss demzufolge durch biochemische Prozesse, die innerhalb der Kippe ablaufen, verursacht sein. Diese Anhebung der Werte kann auf Fraktionierungen während der dissimilatorischen Sulfatreduktion zurückgeführt werden. Dagegen spielt wie bereits o. g. aus dem Seewasser stammendes Sulfat in der Transekte II eine geringe bis keine Rolle. Eine Zweikomponentenmischung kann hier von vornherein ausgeschlossen werden. Die Erhöhung der Schwefel- und Sauerstoffisotopenwerte besonders in den Messstellen MPL11 und MPL16 spricht in Verbindung mit den im Feld gemessenen Parametern

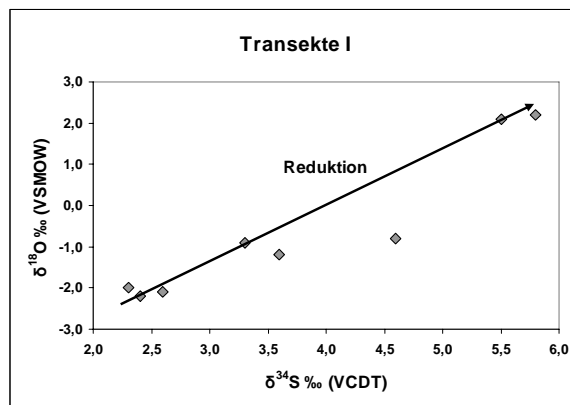


Abb. 7: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Sulfats in ‰ (VSMOW) und den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Sulfats in ‰ (VCDT) in den Kippenwässern der Transekte I in Plessa.

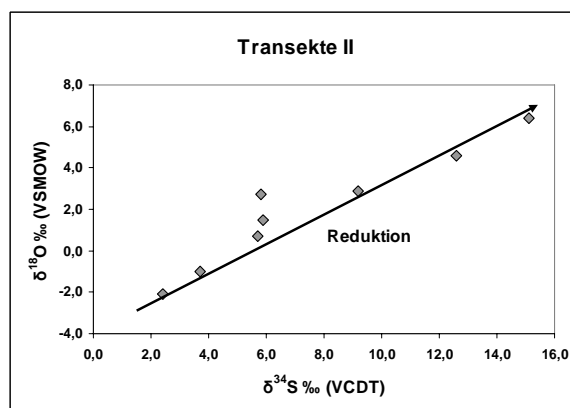


Abb. 8: Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Sulfats in ‰ (VSMOW) und den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Sulfats in ‰ (VCDT) in den Kippenwässern der Transekte II in Plessa.

eindeutig für eine Dominanz der dissimilatorischen Sulfatreduktion. Unter Annahme einer isotopisch homogenen Schwefelquelle können die Messwerte dahingehend erklärt werden, dass die in der Kippe ablaufenden reduktiven Prozesse lokal von oxidativen Prozessen in unterschiedlichem Ausmaß überlagert werden. Die Abbildungen 7 und 8 zeigen eine Gegenüberstellung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats der Transekten I und II. Die positive Korrelation zwischen den Schwefel- und Sauerstoffisotopenwerten ist charakteristisch für die Sulfatreduktion im Anfangsstadium. Bei fortgeschrittener Reduktion würde sich keine Linearität zeigen, da die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats während der Sulfatreduktion durch die Einstellung eines isotopischen Gleichgewichts mit dem Sauerstoff des Wassers dominiert werden und sich asymptotisch dem Gleichgewichtswert nähern.

Im Falle der Kippenwässer der Transekte I und II lässt sich daraus schließen, dass sich beide Profile noch nicht im fortgeschrittenen Stadium der Reduktion befinden und sich noch kein Gleichgewicht zwischen den Sauerstoffisotopen des gelösten Sulfats und dem Wasser eingestellt hat.

Die Bestimmung der scheinbaren mittleren Anreicherungsfaktoren für $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ erfolgte mittels einer logarithmischen Anpassung der von KNÖLLER *et al.* (2004) modifizierte Rayleigh-Gleichung (Siehe Gleichung 1) an die gemessenen Isotopendaten (Siehe Abbildung 9). Für die Transekte I wurde die maximale Konzentration von 4634 mg/l, für die Transekte II ein Gehalt von 3762 mg/l Sulfat für die jeweiligen Proben als Initialgehalt angenommen. Aus diesen Werten wurde die Fraktion des Restsulfats berechnet.

$$\delta^{34}\text{S}_t = \delta^{34}\text{S}_0 + \varepsilon \ln f_t \quad (\text{Gl. 1})$$

$\delta^{34}\text{S}_t$ Schwefelisotopenwert zum Zeitpunkt t

$\delta^{34}\text{S}_0$ initialer Schwefelisotopenwert

ε Anreicherungsfaktor

f_t Fraktion des verbleibenden Sulfats zum Zeitpunkt t

$$f_t = \frac{C_t}{C_0} \quad (\text{Gl. 2})$$

f_t Fraktion des verbleibenden Sulfats zum Zeitpunkt t

C_t Konzentration des Sulfats zum Zeitpunkt t

C_0 initiale Sulfatkonzentration

Sowohl die scheinbaren Anreicherungsfaktoren als auch die mittlere isotopische Zusammensetzung des Schwefels können aus den Gleichungen direkt abgelesen werden. Nach der Anpassung der Rayleigh-Gleichung an die gewonnenen Daten ergibt sich für den scheinbaren Anreicherungsfaktor der Transekte I ein Wert von -2 ‰ und für das zweite Profil -4,5 bis -6,5 ‰.

Die berechneten scheinbaren Anreicherungsfaktoren sind ungewöhnlich klein im Vergleich mit den charakteristischen Werten natürlicher Systeme, die der dissimilatorischen Sulfatreduktion unterliegen. Grund dafür sind die Einflüsse sekundärer Prozesse, wie Sulfidreoxidation, Sekundärmineralmobilisierung, Mischung oder Adsorption/Desorption auf die Isotopensignatur des gelösten Sulfats.

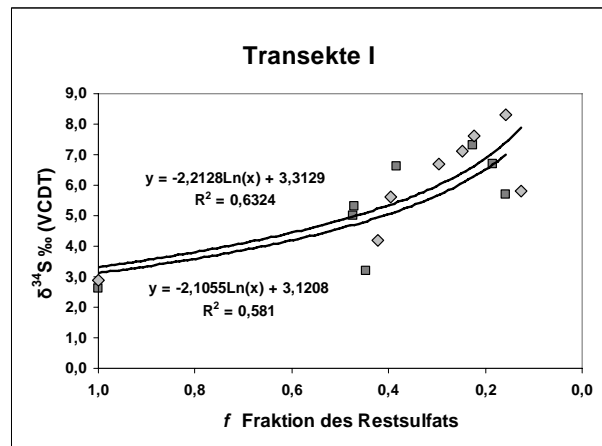


Abb. 9: Scheinbare Entwicklung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gelösten Sulfats in Abhängigkeit von der Fraktion des Restsulfats in den Kippenwässern der Transekte I in Plessa.

Trotz der Unterschiede zwischen den Transekten kann abschließend gesagt werden, dass die Isotopenverteilungsmuster zusammen mit der Grundwasserdynamik und den im Feld gemessenen hydrochemischen Parametern betrachtet, eindeutig die in den Kippen stattfindende Sulfatreduktion zeigen, dies trotz der zum Teil sehr ungünstigen sauren Milieubedingungen. Dabei fungieren die konsolidierten Altkippen als eine Art Reaktor für die natürliche Autoregeneration der bergbaulichen Belastung. Jedoch zeigen die Isotopendaten auch den lokalen Einfluss sekundärer Prozesse wie der rezenten Sulfidreoxidation und der Mobilisierung von im Sediment gespeicherten Oxidationsprodukten.

4 Literatur

- CLARK, I. D. & FRITZ, P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. – 1. Auflage, Lewis Publishers, New York, 328 S.
- HOTH, N., FELDMANN, H., RINKER, A., GLOMBITZA, F., HÄFNER, F. (2005): Reductive processes within lignite dumps – chance of a long-term natural attenuation process. – *Geoderma*, 129: 19 – 31.
- KNÖLLER, K., FAUVILLE, A., MAYER, B., STRAUCH, G., FRIESE, K., VEIZER, J. (2004): Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany. – *Chemical Geology*, 204: 303-323.
- OTTOW, J. C. G. (1981): Mechanism of Bacterial Iron-Reduction in Flooded Soils. – Institute of Soil Science, Academica Sinica: Proceedings of a Symposium on Paddy Soils, Beijing: 331-343.
- SCHRECK, P. (1998): Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial areas in Central Germany. – *Environmental Geology*, 35: 66 – 72.