

**Analyse des Depots des Nitratumsatzes
und dessen Heterogenität im
quartären Grundwasserleiter
des Wasserwerks Thülsfelde / Emsland
Berücksichtigung bei der Modellierung des
Transportes**

Der Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften
der Technischen Universität Dresden
vorgelegte Dissertation
zur Erlangung des Akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von **Diplom-Ingenieur Matthias Pätsch**

geboren am 12.05.1962 in Braunschweig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Walther
Prof. Dr. B. Ullrich
PD Dr. R. Well

Ort und Datum der Prüfung:
Dresden, 23. März 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne eine ganze Reihe von Menschen, die mich unterstützt, ermutigt und immer wieder motiviert haben.

Ein besonders großer Dank geht an meine Frau Karin und meinen Sohn Leon, für die Geduld die sie mit mir hatten und die Zeit, die sie mir geschenkt haben.

Für Ihre geistig-moralische Unterstützung bedanke ich mich bei meinen Eltern, meinen Großeltern und Schwester Sylke. Ihr ward einfach da. Danke!

Ich danke besonders Herrn Professor Walther, der mich während seiner Zeit als Institutsleiter des Instituts für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden immer unterstützt hat und der als Diskussionspartner, auch in seinem „Ruhestand“, stets zwei offene Ohren für mich hatte. Ein herzlicher Dank dafür.

An alle ehemaligen Kollegen am Institut für Grundwasserwirtschaft geht ebenfalls ein herzliches Dankeschön. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht entstanden, ihr habt dafür gesorgt, dass ich mich einfach wohl gefühlt habe. Danke Evi, Günther, Christian, Thomas, Dirk, Ronald, Jörg, Dorothea, Urte, Carmen, Frido und „der Kerstin“ für die Zeit in Dresden.

Ich danke herzlich Herrn Professor Ullrich und Herrn Dr. Well für die Übernahme der Gutachten.

Zu guter Letzt geht noch ein herzliches Dankeschön an den Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverband, der diese Arbeit durch die Finanzierung von Feld-, Bohr- und Laborarbeiten, sowie die stete Bereitschaft zur fachlichen Diskussion gefördert hat. Ein Dankeschön geht an die Herrn Harms und Harms, sowie Herrn Penning und Herrn Sütering.

Die Forschung auf der „Nitratschiene“ ist mit der vorliegenden Arbeit hoffentlich um einen kleinen Baustein ergänzt worden. Aber ein wenig trifft wohl auch zu: „Und so sehen wir betroffen/Den Vorhang zu und alle Fragen offen.“ (Marcel Reich-Ranicki, von Bertold Brecht entlehnt).

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungen	IV
Tabellen	X
Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen	XII
Anlagenverzeichnis	XV
1. Einleitung	1
1.1 Veranlassung	1
1.2 Arbeitsziele und Vorgehensweise	3
2. Nitrat im Grundwasser - Kenntnisstand	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Eintrag, Transport und Elimination	6
2.3 Prozesse zur Elimination von Nitrat	9
2.3.1 Sorption	9
2.3.2 Umsatzprozesse mittels chemisch katalysierter Oxidation	11
2.3.3 Mikrobielle Prozesse	13
2.3.4 Nitratassimilation	14
2.3.5 Denitrifikation	15
2.3.6 Nitratammonifikation	20
2.3.7 Regelgrößen des mikrobiellen Nitratumsatzes	21
2.4 Stoffdepot	28
2.5 Substratverfügbarkeit	29
2.6 Heterogenität	30
2.7 Grundwassermodelle	31
2.8 Simulation des Nitrattransportes im Grundwasser	38
3. Material und Methoden	40
3.1 Übersicht	40
3.2 Lage des Untersuchungsgebietes	41
3.3 Modellaufbau Geologie und Geochemie	43
3.3.1 Informationen über das Untersuchungsgebiet	43
3.3.2 Rammkernsondierungen	46
3.3.3 SGM - Messstelle	48
3.4 Vorstellung des Messstellenkonzepts SGM	50
3.4.1 Messstellenausbau	50
3.4.2 Grundwasserprobennahme am SGM	54
3.5 Untersuchungen an Gesteinsproben	55
3.6 Untersuchungen an Grundwasserproben	58
3.7 Methodik der Versuche zur Denitrifikation	59
3.7.1 Batchversuche- Aufbau und technische Daten	60
3.7.2 Säulenversuche - Aufbau und technische Daten	62
3.7.3 Einflüsse der Konservierung des Probengesteins	66
3.8 Zusammenfassende Darstellung aller Untersuchungen an Gesteinsmaterial	67
3.9 Verwendete Simulationsprogramme	74
3.10 Statistische Maßzahlen und Analysen	74
3.11 Geostatistik	76
3.11.1 Einführung	76
3.11.2 Das Variogramm	76
3.11.3 Variogramm-Modelle	81
4. Ergebnisse - Auswertung vorhandener Daten und Informationen	84
4.1. Naturräumliche Einordnung	84
4.2. Geologie	85

4.3.	Böden	91
4.4.	Vegetation	91
4.5.	Hydraulische Kennwerte des Grundwasserleiters	92
4.6.	Rohwasserbeschaffenheit	94
4.7.	Grundwasserbeschaffenheit	96
4.7.1.	Nitratkonzentration im Untersuchungsgebiet	96
4.7.2	Redox-Zonierung	102
5.	Ergebnisse – Auswertung eigener Untersuchungen	118
5.1	Ergebnisse der Gesteinsuntersuchungen	118
5.1.1	Kornverteilungen	118
5.1.2	Glühverlust	121
5.1.3	Gesamt-Kohlenstoff C_{TOT} , Organischer Kohlenstoff C_{org} und anorganisch gebundener Kohlenstoff (TIC)	124
5.1.4	Schwefelspezies	127
5.1.5	Korrelationen zwischen Gesteinsparametern	133
5.2	Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen am SGM	141
5.2.1	Bestimmung des Grundwasseralters	141
5.2.2	Die Beschaffenheit des Grundwassers an der Messstelle SGM	152
5.2.3	Interpretation der Beschaffenheitsdaten unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Vorfeldmessstellen	158
5.2.4	Interpretation der Beschaffenheitsdaten unter Berücksichtigung der Gesteinsparameter	169
5.3	Abbau von Nitrat - Ergebnisse von Batch- und Säulen-Versuchen	172
5.3.1	Batch-Versuch P183	176
5.3.2	Batchversuch P 335	179
5.3.3	Batch-Versuch P 370	181
5.3.4	Batch-Versuche an weiteren Gesteinsproben aus Rammkernsondierungen	185
5.3.5	Batchversuche an Material aus der SGM-Bohrung	186
5.3.6	Zusammenfassende Betrachtung der Batch-Versuche an Material aus Rammkernsondierungen	189
5.3.7	Säulenversuche	190
5.3.8	Tiefenverteilung des Stickstoffabbaus	196
6	Umsatz von Stickstoff im Grundwasser der Fassung A	201
6.1	Abbaukinetik von Nitrat	201
6.2	Räumliche Lage der reaktiven Schicht	205
6.3	Masse reaktiven Materials und Verteilung	210
6.4	Ausbreitungsgeschwindigkeit der Nitratfront	214
6.4.1	Berechnungsgang zur Ermittlung des stöchiometrisch wirksamen Stoffdepots	216
6.4.2	Abschätzung der stöchiometrischen Verfügbarkeit der autotrophen Denitrifikation	217
6.4.3	Das Nitrat-Frontgeschwindigkeits-Diagramm	223
7	Transport von Nitrat im Einzugsgebiet der Fassung	224
7.1	Das hydraulische Modell des Untersuchungsgebietes	224
7.2	Das Transportmodell	230
7.2.1	Hydrodynamische Parameter	232
7.2.2	Ermittlung des Nitrateintrages	232
7.2.3	Modellkalibrierung	235
7.3	Prognoserechnungen	245
8	Schlussbetrachtung, Vorschläge zur Anwendung in der Praxis	263
9	Zusammenfassung	265
10	Literaturverzeichnis	268

Abbildungen

Abbildung 1.1.1.	Überblick über die Nitratgehalte im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland (LAWA, 1995).	2
Abbildung 2.2.1.	Der natürliche Stickstoffkreislauf (global – ohne anthropogenen Einfluss) (Müller,1991).	6
Abbildung 2.2.2.	Auftretende Faktoren und Prozesse die zur Grundwasserbeschaffenheit beitragen (zitiert in Wendland & Kunkel, 1999, verändert)	9
Abbildung 2.3.1.	Biologischer Stickstoffkreislauf (KLEMME, 1981)	13
Abbildung 2.3.2.	Prinzipielle Wege der assimilatorischen Nitratreduktion bei Mikroorganismen (RHEINHEIMER et al., 1988)	14
Abbildung 2.3.3.	pH/Eh – des Grundwassers und mögliche Reaktionen (verändert nach BAAS BECKING et al., 1960)	23
Abbildung 2.3.4.	Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsänderung eines Stoffes während eines Abbauprozesses - Abbaukinetik 1. und 0. Ordnung	26
Abbildung 2.4.1.	Schematisches Profil durch einen Grundwasserleiter mit unterschiedlichen Nitratreinträgen und entsprechend fortgeschrittenen Nitratfronten (nach Hesser, 2001)	28
Abbildung 2.7.1.	Prinzipieller Ablauf der Modellerstellung und Berechnung von Szenarien.	33
Abbildung 3.2.1.	Übersichtskarte und Karte des Thülsfelder Trinkwasserschutzgebietes.	41
Abbildung 3.3.1.	Lokation der Bohrpunkte, an denen Bohrprofile zur Auswertung der Geologie zur Verfügung standen (OOWV, 2005a).	42
Abbildung 3.3.2.	Lokation der Messstellen, an denen Informationen aus Beprobungen der Grundwasserbeschaffenheit und aus Wasserstandsbeobachtungen zur Auswertung vorlagen (OOWV, 2005a).	43
Abbildung 3.3.3.	Lokation der Bohrpunkte RKS und SGM.	45
Abbildung 3.3.4.	Übersichtskarte - Lage der SGM - Bohrung	48
Abbildung 3.3.5.	Detailskizze der Lage der SGM-Messstelle.	49
Abbildung 3.4.1.	SGM – System – Bohrprofil und Ausbauplan	50
Abbildung 3.4.2.	Prinzipiskizze des SGM-Systems – Technische Skizze eines Entnahmeelements	51
Abbildung 3.7.1.	Schematische Darstellung eines Säulenversuchs	62
Abbildung 3.11.1.	Beispiel für die γ -Wertberechnung an 6 Bohrungen (verändert nach WELLMER, 1989)	77
Abbildung 3.11.2.	Beispiel einer Variogrammdarstellung - experimentell und interpoliert.	78
Abbildung 3.11.3.	Sphärisches, lineares, Gauß`ches und exponentielles Variogrammmodell (AKIN & SIEMES, 1988)	80
Abbildung 4.1.1.	Naturräumliche Einordnung des Untersuchungsgebietes, Fassung A (verändert, nach MEYNEN ET AL., 1962)	84
Abbildung 4.1.2.	Geologische Übersichtskarte des Thülsfelder Untersuchungsgebietes (verändert, nach JOSOPAIT, 1976); Einzugsgebiet der Fassung A.	85
Abbildung 4.2.1.	Schnittführung geologischer Schnitte AA`, BB`, CC`, DD` (Verändert, nach JOSOPAIT, 1976)	87
Abbildung 4.2.2.	Geologische Schnitte AA' und BB' im Schutzgebiet (aus JOSOPAIT, 1976). Legende siehe Seite 90.	88
Abbildung 4.2.3.	Geologische Schnitte CC' und DD' im Schutzgebiet (aus JOSOPAIT, 1976). Legende siehe Seite 90.	89
Abbildung 4.5.1.	Grundwassergleichenplan einer Stichtagsmessung im Oktober 2000.	92
Abbildung 4.5.2.	Grundwasserflurabstände mit den Grundwasserständen aus Abbildung 4.5.1.	93

Abbildung 4.6.1.	Piper-Diagramm der Wasser-Typen im Rohwasser der Brunnen der Fassung A. Zeitliche Entwicklung von 1979 bis 2003.	96
Abbildung 4.7.1.	Karte des Thülsfelder Untersuchungsgebietes mit den Standorten der Beobachtungsmessstellen im Vorfeld.	97
Abbildung 4.7.2.	Nitratkonzentrationen in Messstellengruppen 1-3 (Einteilung gemäß Tabelle 3.3.1). Messdaten aus 3 Messungen in 2000	98
Abbildung 4.7.3.	Piper-Diagramm der Wasser-Typen im Grundwasser der Vorfeldmessstellen im Einzugsgebiet der Fassung A.	100
Abbildung 4.7.4.	Nitratkonzentrationen in Messstellengruppen 1-3 (Einteilung gemäß Tabelle 3.3.1). Messdaten: Mittelwerte aus 3 Messungen in 2000.	102
Abbildung 4.7.5.	Summe der Anionen, dargestellt für 4 Zeitabschnitte.	102
Abbildung 4.7.6.	Darstellung der Abnahme der Anionen-Summen-Konzentration zwischen 1996 und 2003	103
Abbildung 4.7.7.	Darstellung der Teufenverteilung der Nitrat-Konzentration über 4 Zeitabschnitte	104
Abbildung 4.7.8.	Darstellung der Teufenverteilung der Sauerstoff-Konzentration	105
Abbildung 4.7.9.	Schnittführung Längsschnitt. Dargestellt ist die Projektion der Nitrat- und Sauerstoffverteilung.	106
Abbildung 4.7.10.	Längsschnitt Einzugsgebiet – Darstellung der Zonen in denen Nitrat nachgewiesen wurde und in denen kein Sauerstoff nachgewiesen wurde.	106
Abbildung 4.7.11.	Längsschnitt durch das Einzugsgebiet. Darstellung der Abgrenzung oxidierendes / reduzierendes Milieu. Schnittführung gemäß Abbildung 4.7.9.	116
Abbildung 4.7.12.	Nitratkonzentrationen, beobachtet im Einzugsgebiet, über die Tiefe aufgetragen (18 Messstellen im Vorfeld, Zeitraum 1989 – 2003, Anzahl der Messswerte n = 182).	117
Abbildung 5.1.1.	Hüllkurven der Körnungslinien.	119
Abbildung 5.1.2.	Tiefenprofil der K-Werte nach BEYER /HAZEN im Einzugsgebiet	119
Abbildung 5.1.3.	Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der K-Werte im Einzugsgebiet (N=80). Die Werte wurden logarithmiert.	120
Abbildung 5.1.4.	Tiefenverteilung der Glühverluste	122
Abbildung 5.1.5.	Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Glühverluste im Einzugsgebiet [N=135].	123
Abbildung 5.1.6.	Tiefenprofil des Kohlenstoff-Gesamtgehaltes im Einzugsgebiet (Darstellung im halblogarithmischen Maßstab).	125
Abbildung 5.1.7.	Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Werte für den Gesamt-Kohlenstoff im Einzugsgebiet [N=60].	126
Abbildung 5.1.8.	Tiefenprofil Schwefelgesamtgehalt & Sulfidschwefelgehalt [mg/kg] im Einzugsgebiet (RKS & SGM)	131
Abbildung 5.1.9.	Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Werte für den Gesamt-Schwefelgehalt [N=38] und den Sulfidschwefelgehalt im Einzugsgebiet [N=25].	131
Abbildung 5.1.10.	Korrelation zwischen Gesamt-Kohlenstoffgehalt und Organischem Kohlenstoffgehalt	134
Abbildung 5.1.11.	Korrelation zwischen Glühverlust und Gesamtkohlenstoffgehalt	135
Abbildung 5.1.12.	Korrelation zwischen Glühverlust und Organischem Kohlenstoff	136
Abbildung 5.1.13.	Korrelation zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt und Gesamt-Schwefelgehalt (oben) und Disulfid-Schwefelgehalt (unten)	137
Abbildung 5.1.14.	Korrelation zwischen Glühverlust und Gesamt-Schwefelgehalt (oben) und Disulfid-Schwefelgehalt (unten)	138
Abbildung 5.1.15.	Korrelationen G_V vs. $C_{TOT} \dots S_{tot} \dots DiS$ und C_{TOT} vs. $S_{tot} \dots DiS$ für den Bereich des tiefen Grundwasserleiters (tiefer als 9 mNN = 25 m uGOK).	139

Abbildung 5.1.16.	Korrelation zwischen Gesamtschwefel und Sulfidschwefel.	140
Abbildung 5.2.1.	Reinluftkonzentrationen der vier Umwelttracer F11, F12, F113 und SF6 (nach FULDA, 1998)	143
Abbildung 5.2.2.	Alters-Tiefenverteilung	148
Abbildung 5.2.3.	Längsschnitt durch das Einzugsgebiet, Darstellung von Grundwasseraltersgleichen [10...50 a]	149
Abbildung 5.2.4.	Tiefenprofil des Grundwasseralters, dargestellt in der Tiefe jeweils unterhalb des mittleren Grundwasserspiegels Der Probennahmestelle.	150
Abbildung 5.2.5.	Beziehung zwischen Modellalter nach PISTON-FLOW-MODELL Und Nitrat – Konzentrationen an den beobachteten Messstellen	151
Abbildung 5.2.6.	Beschaffenheitsprofile SGM	154
Abbildung 5.2.7.	Darstellung der Beschaffenheitsdaten an der SGM-Messstelle und den Vorfeldmessstellen, Messperiode 1999 – 2001	159
Abbildung 5.2.8.	Skizze der Tiefenfunktion von Nitrat (graue Fläche) mit Unterströmung von nitratreichem Wasser aus entfernten Neubildungsgebieten	160
Abbildung 5.2.9.	Tiefenverlagerung der Nitratkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001	161
Abbildung 5.2.10.	Tiefenverlagerung der Sulfatkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001	163
Abbildung 5.2.11.	pH/Eh-Beziehung des Grundwassers und mögliche Reaktionen, in Anlehnung an BAAS BECKING et al. 1960 (aus WALTHER, 1999). Ergebnisse aus Messungen an Vorfeldmessstellen und an der SGM (Messtermin Februar 2001)	164
Abbildung 5.2.12.	Tiefenfunktionen von Redoxpotential (Eh), pH-Wert, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser der SGM. Ausgewählt wurde exemplarisch ein Messtermin im Februar 2001.	165
Abbildung 5.2.13.	Tiefenverlagerung der Hydrogencarbonatkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001	166
Abbildung 5.2.14.	Anteile der Äquivalentkonzentrationen der Anionen Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat und Chlorid an der Summe der 4 Anionen (SGM)	167
Abbildung 5.2.15.	Anteile der Äquivalentkonzentrationen der Anionen Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat und Chlorid an der Summe der 4 Anionen (Mehrstufenmessstelle P 335, 336, 337, 389)	168
Abbildung 5.2.16.	Profile der Beschaffenheitsdaten von Sauerstoff, Sulfat und Eisen im Grundwasser im Vergleich zur Tiefenverteilung von Disulfidschwefel im Einzugsgebiet	169
Abbildung 5.2.17.	Profile der Beschaffenheitsdaten von Nitrat und der Anionensumme, im Vergleich zur Tiefenverteilung von Gesamtkohlenstoff und Gesamt-Schwefel im Einzugsgebiet	170
Abbildung 5.3.1.	Histogramm der Abbauleistungen aller 57 Versuche.	172
Abbildung 5.3.2.	Darstellung der Nitrat- und Sulfatkonzentration in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 183 (4 Entnahmetiefen).	176
Abbildung 5.3.3.	Nitritbildung in den Batchversuchen P 183.	177
Abbildung 5.3.4.	Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_1 [1/d] für den Nitratabbau in P 183 (2-5).	178
Abbildung 5.3.5.	Darstellung der Nitrat- und Nitritkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 335 (6 Entnahmetiefen).	179
Abbildung 5.3.6.	Darstellung der Sulfatkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 335 (6 Entnahmetiefen).	180
Abbildung 5.3.7.	Darstellung der Nitrat- und Nitritkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 370 (6 Entnahmetiefen).	181

Abbildung 5.3.8.	Darstellung der Sulfatkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 370 (6 Entnahmetiefen).	183
Abbildung 5.3.9.	Verlauf der Sulfatkonzentration im Batchversuch P 370, Teufen 15-17 und 18-19 m uGOK und Darstellung des theoretischen Verlaufs der Sulfatkonzentration für eine Denitrifikation mit Disulfidschwefel.	184
Abbildung 5.3.10.	Anpassung der Reaktionsgleichung 0.ter Ordnung an den Nitrat-Konzentrationsverlauf des Batch-Versuchs P370, Tiefe 15-17 m uGOK.	185
Abbildung 5.3.11.	Entwicklung der Nitratkonzentration in Batchversuchen an Material aus der SGM-Bohrung	187
Abbildung 5.3.12.	Darstellung der Abbauergebnisse an Material aus den Rammkernsondierungen und der SGM-Bohrung über die Tiefe.	190
Abbildung 5.3.13.	Darstellung der Zeit-Konzentrations-Diagramme von Nitrat und Sulfat im Ablauf von Säule L25.	191
Abbildung 5.3.14.	Darstellung des pH-Wertes im Ablauf von Säule L25. Versuchszeitraum E, F und G.	192
Abbildung 5.3.15.	Konzentration von Nitrat und Sulfat im Ablauf von Säule L25 im Vergleich mit den theoretischen Umsatzverhältnissen bei autotropher Denitrifikation. Versuchszeitraum E, F und G	193
Abbildung 5.3.16.	Verlauf der Konzentration von Hydrogencarbonat HCO_3^- über die Versuchszeiträume E, F, G.	194
Abbildung 5.3.17.	Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Ablauf von Säule L33 im Versuchszeitraum	195
Abbildung 5.3.18.	Abbau Stickstoff N [%] vs. Schwefelgesamtgehalt [mg/kg]	197
Abbildung 5.3.19.	Abbau N [$\mu\text{g N / kg TS}$] vs. Schwefelgesamtgehalt [mg/kg]	197
Abbildung 5.3.20.	Darstellung des Abbaus von Stickstoff in Batch- und Säulenversuchen sowie der Verteilung von Schwefelgesamtgehalt und Gesamtkohlenstoffgehalt über die Tiefe	198
Abbildung 5.3.21.	Teufenverteilung von Nitrat und Sauerstoff, Reaktiven Materials (Sulfidschwefel und Gesamtschwefel) sowie der Abbauleistung in batch- und Säulenversuchen	199
Abbildung 6.1.1.	Aus den Versuchen zum Abbau von Nitrat ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_1 über die Tiefe (linker Teil der Abbildung (a)) und berechnete Halbwertszeiten $t_{0,5}$ über die Tiefe (rechter Teil der Abbildung(b)).	202
Abbildung 6.1.2.	Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Alter des Grundwassers, ermittelt an SGM, Mehrstufenmessstelle und Messstellen im Gebiet.	203
Abbildung 6.1.3.	Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Alter des Grundwassers, ermittelt als Umhüllende unter Berücksichtigung der Streuung der Ergebnisse aus der Bestimmung des Grundwasseralters.	203
Abbildung 6.2.1.	Darstellung der Messstellen zur Analyse der Höhenlage der Redoxgrenze.	206
Abbildung 6.2.2.	Variogramm der Höhenlagen der Grenzschrift zum sauerstofffreien Milieu (Messstellen mit O_2 -Gehalt < 2mg/l).	207
Abbildung 6.2.3	Variogramm der Sauerstoffgehalte gleich und kleiner als 2 mg/l	207
Abbildung 6.2.4.	Isoliniendarstellung der Höhenlage der Grenzschrift in mNN (A) und m uGOK (B) zur potentiell denitrifizierenden Schicht.	208
Abbildung 6.2.5.	Überlagerung der erzeugten Höhenlage für Sauerstoffgehalte < 2 mg/L mit den Höhenlagen der Messstellen > 2 mg/L.	209
Abbildung 6.2.6 .	Skizze der berechneten Redoxgrenzfläche	210

Abbildung 6.3.1.	Tiefenverteilung des Gesamtschwefelgehaltes. Definition von Zonen mit unterschiedlichem Gehalt.	211
Abbildung 6.4.1.	Darstellung der Nitrat-Frontgeschwindigkeit bei unterschiedlichen FeS_2 -gehalten und einer durchschnittlichen Grundwasserneubildung von $\text{GWN} = 300 \text{ (l/m}^2\cdot\text{a)}$.	223
Abbildung 7.1.1.	Diskretisierung des Einzugsgebietes der Fassung A	225
Abbildung 7.1.2.	Transsekt A-A' in Süd-Nord-Richtung durch das Modell des Grundwasserleiters	226
Abbildung 7.1.3.	Berechneter Grundwassergleichenplan	228
Abbildung 7.1.4.	Streudiagramm, beobachtete vs. berechnete Grundwasserhöhenlagen, für den Kalibrierungstermin 23.6.1999.	229
Abbildung 7.1.5.	Streudiagramm, beobachtete vs. berechnete Grundwasserhöhenlagen, für den Validierungstermin September 2000.	230
Abbildung 7.2.1.	Transsekt A-A' in Süd-Nord-Richtung durch das Modell des Grundwasserleiters mit erweiterter Schichtenanzahl (Schnittspur siehe Abbildung 7.1.1.)	231
Abbildung 7.2.2.	Prinzipskizze der inversen Modellierung am Einzelpegel	233
Abbildung 7.2.3.	Skizze des Flächennutzungsplans, nach OOWV, 2005a.	236
Abbildung 7.2.4.	Landnutzungsunterteilung im Modellgebiet, Wald (grau) und landwirtschaftliche Nutzfläche	237
Abbildung 7.2.5.	Flächenaufteilung für die Kalibrierung	239
Abbildung 7.2.6.	Nitrateintrag in Feld 1	240
Abbildung 7.2.7.	Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme	242
Abbildung 7.2.8.	Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme	243
Abbildung 7.2.9.	Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme	244
Abbildung 7.3.1.	Flächenaufteilung für Prognoserechnungen – 25 Felder	245
Abbildung 7.3.2.	Darstellung der Ergebnisse des Zufallsgenerators für Szenario 1, Prognosezeitraum 2000-2009.	248
Abbildung 7.3.3.	Nitrat-Frontgeschwindigkeitsdiagramm, Szenario 1, Prognosezeitraum 1	250
Abbildung 7.3.4.	Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F9. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 1.1.2001.	252
Abbildung 7.3.5.	Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F1. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 1.1.2001.	253
Abbildung 7.3.6.	Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F17. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.	253
Abbildung 7.3.7.	Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F9. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.	254
Abbildung 7.3.8.	Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F1. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.	254
Abbildung 7.3.9.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.	255
Abbildung 7.3.10.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F9 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.	255
Abbildung 7.3.11.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F17 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.	255
Abbildung 7.3.12.	Nitratkonzentrationen (simuliert an der SGM Messstelle (Szenario 1))	256
Abbildung 7.3.13.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.	259
Abbildung 7.3.14.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F9 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.	259

Abbildung 7.3.15.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F17 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.	259
Abbildung 7.3.16.	Nitratkonzentrationen (simuliert) an der SGM-Messstelle, Szenario 2.	260
Abbildung 7.3.17.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 3.	260
Abbildung 7.3.18.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F9 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 3.	261
Abbildung 7.3.19.	Nitratkonzentrationen im Brunnen F17 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 3.	261
Abbildung 7.3.20.	Nitratkonzentrationen (simuliert) an der SGM-Messstelle, Szenario 3.	262

Tabellen

Tabelle 2.2.1. Hauptsächliche Stickstoffverbindungen im Grundwasser	7
Tabelle 2.3.1. Prozesse, die Nitrat reduzieren und kennzeichnende Charakteristika (verändert nach TIEDJE, 1994)	13
Tabelle 2.3.2. Sauerstoffkonzentrationen, die von verschiedenen Autoren als limitierend für die Denitrifikation im Grundwasser angegeben wurden (nach WENDLAND & KUNKEL, 1999).	24
Tabelle 2.3.3. Anorganische und organische Hemmstoffe der Nitratreduktion (RHEINHEIMER, 1988)	25
Tabelle 2.7.1. Möglichkeiten und Modellierung von Grundwasserströmungs- und Transport- bzw. Reaktionsvorgängen (SCHENK & KAUPE, 1998)	35
Tabelle 3.1.1. Übersicht über ausgeführte Arbeiten	40
Tabelle 3.2.1. Fassungen im Trinkwasserschutzgebiet Thülsfelde.	42
Tabelle 3.3.1. Stammdaten zu den zur Auswertung zur Verfügung stehenden Messstellen im Vorfeld.	45
Tabelle 3.3.2. Ausgewählte Standorte von vorhandenen Messstellen, an denen Rammkernsondierungen abgeteuft wurden.	47
Tabelle 3.4.1. Lage und Bezeichnung der Filterelemente	53
Tabelle 3.4.2. Förderdruck und Volumina je Filterelement	55
Tabelle 3.5.1. Arbeitsanleitung zur Durchführung der sequentiellen Extraktion	57
Tabelle 3.7.1. Analyse des Grundwassers aus Messstelle P483	60
Tabelle 3.7.2. In den Säulenversuchen verwendetes Gesteinsmaterial.	62
Tabelle 3.7.3. Betriebsdauer der Säulenversuche.	65
Tabelle 4.5.1. Aquiferparameter. Zusammenfassende Auswertung vorhandenen Datenmaterials (JOSOPAIT, 1976, 1990; HARMS, 1987; OOWV, 2000).	94
Tabelle 4.6.1. Entwicklung der Beschaffenheit des Rohwassers von Fassung A (OOWV, 2005a)	95
Tabelle 4.7.1. Grundwassertypisierung nach FURTAK & LANGGUTH (1967)	101
Tabelle 4.7.2. Referenzbereiche für potentiell nitratreduzierende Grundwasserverhältnisse (nach WENDLAND & KUNKEL, 1999)	108
Tabelle 4.7.3. Ausgewählte Beschaffenheitsparameter von Grundwassermessstellen im EZG Thülsfelde. Ausgewertete Zeitreihen von 1992 bis 2003.	111
Tabelle 5.1.1. Statistische Parameter für den K-Wert	121
Tabelle 5.1.2. Statistische Parameter für den Glühverlust	124
Tabelle 5.1.3. Ergebnisse aus Untersuchungen zur Korrelation von Gesamtkohlenstoff C_{TOT} und organischem Kohlenstoff C_{org} (9 Proben)	125
Tabelle 5.1.4. Statistische Parameter für den Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt (C_{TOT})	127
Tabelle 5.1.5. Ergebnisse der Untersuchungen zu Schwefelspecies	128
Tabelle 5.1.6. Ergebnisse der Schwefel-Speziation nach der Methode van der Veen (2004).	129
Tabelle 5.1.7. Statistische Parameter für den Gesamt-Schwefel-Gehalt	132
Tabelle 5.1.8. Statistische Parameter für den Disulfid-Schwefel-Gehalt	133

Tabelle 5.1.9. Matrix der Korrelationsanalysen für Gesteinsparameter – Pearson – Korrelation für sämtliche erhobene Werte in der gesättigten Zone	133
Tabelle 5.2.1. Ausgewählte Messstellen mit ausgewählten Beschaffenheitsparametern	144
Tabelle 5.2.2. Berechnete Modellalter T des Grundwassers in den beprobten Messstellen (nach OSTER & PÄTSCH, 2001)	146
Tabelle 5.2.3. Spannweiten und statistische Parameter der Stoffkonzentrationen	153
Tabelle 5.3.1. Ergebnisse der Batch- und Säulenversuche	174
Tabelle 5.3.2. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 183.	178
Tabelle 5.3.3. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 335.	181
Tabelle 5.3.4. Theoretische Umsatzverhältnisse von Nitrat / Sulfat – autotrophe Denitrifikation (vgl. Umsatzgleichungen in Kapitel 2)	183
Tabelle 5.3.5. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 370.	184
Tabelle 5.3.6. Batchversuche an Material aus der SGM-Bohrung	186
Tabelle 5.3.7. DOC-Gehalt bei Batchversuchen zur Denitrifikation	188
Tabelle 5.3.8. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung.	189
Tabelle 5.3.9. Anfangs –und Endwerte im Ablauf der Säule L25 in den Versuchszeiträumen E, F und G. Darstellung der Reaktionsdauer.	192
Tabelle 5.3.10. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung, Säulenversuch L25.	194
Tabelle 5.3.11. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung, Säulenversuch L33, L26-K und L26-L.	196
Tabelle 6.1.1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 , Vergleich zwischen Feld-	204
Tabelle 6.3.1. Schichtmächtigkeiten reaktiven Materials und relative Höhe der Schichtgrenzen zur Geländeoberkante	212
Tabelle 6.3.2. Filterlagen der Fassung A	214
Tabelle 6.4.1. Kalkulation der Verfügbarkeit des reaktiven Materials Eisensulfid	220
Tabelle 7.2.1. Daten der Messstellen zur inversen Modellierung des Nitrateintrags für Einzelpegel	234
Tabelle 7.2.2. Ergebnisse aus der inversen Modellierung zu den Nitrateinträgen an den Eintragsorten für Einzelpegel. Werte in [mg/L]	235
Tabelle 7.2.3. Mittlerer Nitrateintrag in das Grundwasser, berechnet aus den Messstellen in Zone A	236
Tabelle 7.2.4. Mittlerer Nitrateintrag in mg/L unter den einzelnen Anbauflächen, sowie unter forstwirtschaftlicher Nutzung (Wald)	238
Tabelle 7.3.1. Definition der Verteilungsparameter μ und σ	247

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Erläuterung
GW-MST		Grundwassermessstelle
a (Range)	[m]	Reichweite
Abbauleistung Nitrat	[%]	$[1 - [M_{\text{END}} / M_{\text{ANF}}]] \times 100$
ASS		Säurelöslicher Schwefel
AVS		Säurevolatiler Schwefel
BT		Batch-Versuch
c	[mg/L]	Stoffkonzentration
C_0	[mg/L]	Anfangskonzentration
C		Gesamtschwellenwert = $C_0 + C_1$
C_0		Nugget-Effekt
C_1		Schwellenwert
C_{org}	[mg/kg]	Organischer Kohlenstoff
COV		Kovarianz
C_{ST}		Steigung der Geraden im linearen Variogrammmodell
C_{TOT}	[mg/kg]	Gesamtkohlenstoff
D	[a/m]	Verfügbarkeit pro m
DiS	[mg/kg]	Disulfidschwefel
DK	[mol/m ³]	Denitrifikationspotential
DOC	[mg/L]	Gelöster organischer Kohlenstoff
E.1		Probe aus PP-Eimer
E_h	mV	Redoxpotential
F	[kg/ m ² a]; [mol/m ² a]	Fracht
FeS ₂	[mg/kg]	Eisendisulfid
FOK	mNN; m uGOK	Filteroberkante einer Messstelle
FUK	mNN; m uGOK	Filterunterkante einer Messstelle
GV	%	Glühverlust
GWN	[mm], [L/m ² *a]	Grundwasserneubildung
h	[m]	Schrittweite (Abstand) zwischen 2 Punkten im Raum
i	[-]	Grundwassergefälle
IGW		Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden

Symbol	Einheit	Erläuterung
K	[m/s]	K-Wert, Durchlässigkeitsbeiwert
k_0	[mg/(d L)]	Geschwindigkeitskonstante Abbau 0. O.
k_1	1/d	Geschwindigkeitskonstante Abbau 1. O.
KV		Kornverteilung
L25.1		Probe aus Liner
LF	$\mu\text{S/cm}$	Leitfähigkeit
m		Reaktionsordnung
m_{ST}	[kg/m ³]	Stoffdepot
M	[kg/mol]	Molare Masse des reaktiven Stoffs
m uGOK	m	Lage unter der Geländeoberkante
M_{ANF}	[mg]	Masse Nitrat NO ₃ ⁻ oder Stickstoff N am Versuchanfang
m_d	g, kg	Trockenmasse
M_{END}	[mg]	Masse Nitrat NO ₃ ⁻ oder Stickstoff N am Versuchende
MG1, MG2, MG3		Zu Messstellengruppen zusammengefasste Messstellen entsprechend der Lage ihrer Filterunterkanten in drei Tiefengruppen
m_{gv}	g, kg	Glührückstand
n	-	Anzahl von Wertepaaren
N	-	Anzahl von Messswerten
n_{ST}	[mol/m ³]	Stoffdepot
n_e	-	Nutzbarer Porenraum
N_{tot}	[mg/kg]	Gesamtstickstoff
OOWV		Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband
pH	[-]	pH-Wert
PVS		Organische Polysulfide
R	-	Pearson Korrelationskoeffizient
RKS		Rammkernsondierung, Bohrsondierung BS 36, 36 mm Durchmesser der Sondierstangen
s, SD		Standardabweichung einer Stichprobe
S^0	[mg/kg]	Elementarer Schwefel
s^2		Varianz einer Stichprobe

Symbol	Einheit	Erläuterung
SGM		Soil- & Groundwater-Monitoring-System
S_{org}	[mg/kg]	Organischer Schwefel
S_S	[1/m]	Spezifischer Speicherkoeffizient
S-Spezies		Schwefel-Spezies
S_{tot}	[mg/kg]	Gesamtschwefel
SV		Säulenversuch
S_y	[-]	Speicherkoeffizient
t	[d]	Reaktionszeit
T	[a], [d]	Modellalter
T.1		Probe aus PVC-Tüte
$t_{0,5}$	[a], [d]	Halbwertszeit
TIC	[mg/kg]	Gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff
U	-	Ungleichförmigkeitsgrad
$v[NO_3^-]$	[m/a]	Geschwindigkeit der Nitratfront
v_a	[m/s]	Abstandsgeschwindigkeit
$V_K = \sigma/\mu$		Variationskoeffizient
w	[%]	Wassergehalt
x		Arithmetischer Mittelwert einer Stichprobe
$z(x_i)$		Messwert an der Stelle x_i
Δm_{GV}	[g], [kg]	Massenverlust durch Glühvorgang
$\gamma(h)$		(Semi)-Varianz
ρ_d	[g/cm ³] [t/m ³]	Trockendichte
ρ_f	[g/cm ³] [t/m ³]	Feuchtdichte
σ		Standardabweichung der Grundgesamtheit
σ^2		Varianz der Grundgesamtheit
μ		Arithmetischer Mittelwert der Grundgesamtheit

Anlagenverzeichnis (Beilage als CD)

- 1 ... Ergebnistabelle Laboranalysen am Gestein
- 2 ... Abbildungen des SGM – Systems und Bohrprofil und Ausbauplan
Die Gesteinsansprachen im Bohrprofil entsprechen den Feldansprachen.
- 3 ... Körnungslinien der Gesteinsproben an Material aus der SGM – Bohrung
sowie abgeleitet K-Werte nach BEYER und HAZEN
- 4 ...
 - 4a.. Bohrprofile der Rammkernsondierungen. Die Gesteinsansprachen im Bohrprofil entsprechen den Feldansprachen.
 - 4b.. Bohrprofile der vorhandenen Bohrungen im Gebiet.
- 5 ... Körnungslinien der Gesteinsproben an Material aus den RKS – Bohrung
sowie abgeleitet K-Werte nach BEYER und HAZEN
- 6 ... Ergebnisse aus Untersuchungen am Gestein nach Kapitel 5
(C-N-S-Analysen, C_{TOT} und C_{org} , Eluierbarkeit mit Wasser, Fe(II) – Gehalt).
- 7 ... Beispieldatensatz zum Glühverlust (Teilmenge der Gesamtdaten zum Glühverlust)
- 8 ... Bestimmung von wasserlöslichem Schwefel (S4) und Gesamtschwefel
- 9 ...
 - 9a.. Wasseranalysen aus den Rohwasserfassungen
 - 9b.. Wasseranalysen aus den Vorfeldmessstellen
- 10 ... Ergebnisse der Grundwasserbeschaffenheitsuntersuchungen an den Messstellen zur Grundwasseraltersuntersuchung
- 11 ... Wasseranalysen aus Probennahmen am SGM – System (6 Probenahmetermine)
- 12 ...
 - 12a. Darstellung der Ergebnisse aller Batch- und Säulenversuche
 - 12b. Wasseranalysen der Probenahmen aus den Säulenversuchen zum Abbau von Nitrat
- 13 ... Ergebnisse der Batch-Versuche an Gesteins-Material aus der SGM – Bohrung
- 14 ... Ergebnisse der Batch-Versuche an Gesteins-Material aus den Rammkernsondierungen P 183, P 335, P 370, P 481
- 15 ... Ergebnisse der Batch-Versuche an Gesteins-Material aus den Rammkernsondierungen P 248, P 354, P 365, P 369, P 372, P 377

1. Einleitung

1.1 Veranlassung

Seit den 50er Jahren werden steigende Nitrat – Konzentrationen in den Grundwasservorkommen Zentraleuropas beobachtet. Verantwortlich dafür sind überwiegend flächenhafte Stickstoffeinträge aus der Landwirtschaft. Sie resultieren aus dem steigenden Düngemittleinsatz sowie der Verbringung von Nährstoffüberschüssen aus der Veredelungswirtschaft. Als Düngemittel gelten alle mineralischen und organischen Stoffe, die auf den Boden aufgebracht werden, um die Erträge oder die Qualität angebauter Nutzpflanzen zu erhöhen. Düngemittel lassen sich in mineralischen Dünger (Stickstoffverbindungen, Phosphate, Kalisalze, Kalk, etc.), organischen oder Wirtschaftsdünger (Flüssigmist, Jauche, Stallmist) und Gründünger (Unterpflügung von Grünpflanzen oder Aufbringung von Kompostmaterial) unterscheiden.

Zwischen den Wirtschaftsjahren 1949/50 (1. Juli 1949 bis 30. Juni 1950) und 1999/2000 hat sich der Absatz bei mineralischen Stickstoffdüngern um 293 % erhöht (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2000). Die Aufbringung je Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche wurde bei Stickstoffdüngern in diesem Zeitraum von 25 auf 117 kg N gesteigert. Gleichzeitig ist bei der seit den 50er Jahren aufbrachten Stickstoffmenge aus Wirtschaftsdünger ebenfalls ein Anstieg verzeichnet worden (von 1949/50 ca. 30 kg N auf ca. 75 kg N im Wirtschaftsjahr 1979/80 je Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche; ROHMANN & SONTHEIMER, 1985).

Von vielen Grundwässern werden die Güteanforderungen der DIN 2000 für Trinkwässer, nämlich die Entnahme aus dem natürlichen Wasserkreislauf ohne dass sie in irgendeiner Weise beeinträchtigt sind, nicht mehr erfüllt (SCHENK & KAUPE, 1998). Für die Bundesrepublik Deutschland stellte die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1995) die Verteilung der Nitratgehalte im Grundwasser dar (Abbildung 1.1.1). Danach liegen ca. 75 % aller Messwerte unterhalb einer Konzentration von 25 mg/l. 25 % weisen jedoch erhöhte bis stark erhöhte Nitratgehalte auf. Insgesamt stellt der Bericht eine deutliche Grundwassergefährdung durch Nitrat fest.

Im deutschen Nitratbericht an die EG (EG, 2000) wird diese Einschätzung bestätigt. Zwischen 1996 und 1999 hat sich von 116 ausgewählten Messstellen nur an 31 % der Messstellen eine fallende Tendenz für die Veränderung von Nitratwerten ergeben, 23 % zeigten steigende Tendenz und 46 % gleich bleibende Tendenz.

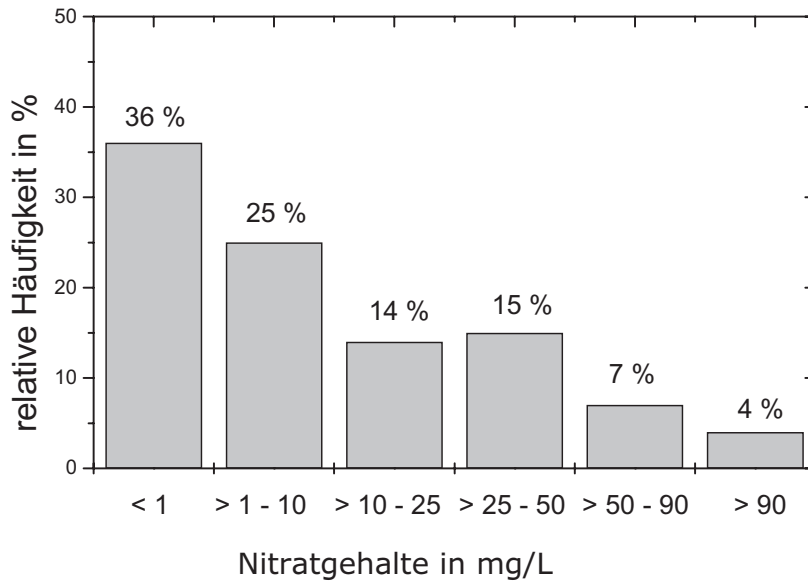


Abbildung 1.1.1. Überblick über die Nitratgehalte im Grundwasser der Bundesrepublik Deutschland (LAWA, 1995).

Im Dezember 2002 wurden die Ergebnisse der Studie „Umsetzungsdefizite bei der Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers“ (FLAIG, H. ET AL., 2002 – in der Kurzfassung vom DVGW, 2002) veröffentlicht. Danach hat sich trotz zahlreicher Programme und finanzieller Aufwendungen die Belastungssituation des Grundwassers durch Nitrat in den vergangenen 15 Jahren nicht verbessert (DVGW, 2002). Die Stickstoffüberschüsse, die heute immer noch jährlich ca. 80 bis 100 kg N pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche betragen, verursachen eine Nitratbelastung des Grundwassers, die weiterhin zu hoch ist. Die Hauptbelastung der Grundwässer mit Stickstoffverbindungen liegt nahezu vollständig auf Seiten des Nitrats.

Die Trinkwassergewinnung in Deutschland erfolgt zu ca. 75 % aus dem Grundwasser (UBA, 2005). Da Grundwasser häufig in landwirtschaftlich genutzten Gebieten entnommen wird, führen steigende Nitratgehalte zu einer Beeinträchtigung der Wasserversorgung. In Deutschland haben ca. 48 % der Wasserversorgungsunternehmen ein Nitratproblem (DVGW, 2002).

Die Möglichkeit, die Entwicklung der Wasserbeschaffenheit - unter besonderer Berücksichtigung des Nitratgehalts - vor dem Hintergrund möglicher Umsatzprozesse im Untergrund zu prognostizieren, besteht für viele Wasserversorger nicht. In geförderten Rohwässern in vielen Regionen Nordeuropas liegt die Nitratkonzentration unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung (TVO, 1986) von 50 mg/l. Eine unbehandelte Nutzung, bezogen auf den Inhaltsstoff Nitrat, wird häufig durch Umsatzprozesse im Grundwasserleiter erst ermöglicht. Fehlt diese Umsatzkapazität, kann die Beeinflussung der Beschaffenheit des Grundwassers so stark werden, dass einzelne Brunnen oder ganze Brunnengalerien die Förderung einstellen müssen.

Im Grundwasser ist die Denitrifikation die wirksamste bekannte Senke für Nitrat. In den quartären Porengrundwasserleitern Norddeutschlands, den Niederlanden und Dänemarks konnte der an die Oxidation von Eisendisulfiden gekoppelte Abbau von Nitrat (autotrophe Denitrifikation) häufig als der dominierende Umsatzprozess festgestellt werden (KÖLLE ET AL., 1983, VAN BEEK ET AL., 1988, 1990, POSTMA ET AL., 1991).

Das Verständnis der biogeochemischen Prozesse ist die Voraussetzung für die Nachvollziehbarkeit der Entwicklung der Beschaffenheit des Grundwassers.

Um die Grundwasserbeschaffenheit mit Blick auf die Nitratkonzentration prognostizieren zu können, ist die Kenntnis der Umsatzkapazität des Grundwasserleiters, die Abbildung ihrer Verteilung im unterirdischen Raum, sowie die Klärung von Dauer und Qualität der Verfügbarkeit reaktiven Materials, erforderlich.

1.2 Arbeitsziele und Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit ist im Einzugsgebiet der Grundwasserfassung A des Wasserwerks Thülsfelde in Norddeutschland angesiedelt. Bislang wurde dort kein Nitrat im Rohwasser gefördert, obwohl in Vorfeldmessstellen im oberflächennahen Grundwasser Konzentrationen bis zu 300 mg/L Nitrat ermittelt wurden. In den wenigen Vorfeldmessstellen, die auch tiefere Bereiche des Grundwasserleiters erfassen, wurde kein Nitrat oder nur sehr geringe Konzentrationen (< 5 mg/L) nachgewiesen. Aufgrund der Erfahrungen in Grundwasserleitern im nordeuropäischen Raum, werden als Ursache hierfür im Grundwasserraum ablaufende Denitrifikationsprozesse angenommen.

Das Ziel der Arbeit ist es, die ablaufenden Prozesse zum Umsatz von Nitrat sowie die Reaktionspartner zu identifizieren, ihre räumliche Verteilung darzustellen und mit dem daraus abgeleiteten Verständnis für das System ein Modell aufzubauen, an dem die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit nachvollzogen und für unterschiedliche Einträge von Nitrat prognostiziert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird dazu wie nachfolgend dargestellt vorgegangen.

In **Arbeitsschritt I** werden der geologische Aufbau, die hydraulischen Vorgänge und die hydrochemischen Zustände des Untersuchungsraumes erkundet und ausgewertet. Dazu werden im Einzelnen

- die geologischen Strukturen
- die Beschaffenheit des Grundwassers
- die reaktiven Materialien
- die hydraulischen Vorgänge
- das Grundwasseralter

im Grundwasserleiter erkundet.

Ein Bestandteil des Untersuchungsprogramms war der Gewinn von Gesteinsproben aus dem Grundwasserleiter und hier insbesondere aus Tiefen zwischen 20-40 m unter der Geländeoberkante. Mit dem Bau einer tiefengestaffelten Messstelle war es in dem Untersuchungsgebiet erstmals möglich, die Beschaffenheit des Grundwassers an einer Stelle in 7 Beprobungshorizonten zu untersuchen. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen werden mit den vorliegenden Informationen zur Geologie und Hydrologie (NLfB, 1976) und zur Hydrochemie der Vorfeldmessstellen (OOWV, 1995; 2005a) ergänzt. Im Ergebnis dieses Arbeitsschrittes entsteht eine modellhafte Vorstellung der geohydraulischen Vorgänge im Grundwasserleiter des Untersuchungsgebietes, der Verteilung reaktiven Materials im Untergrund sowie der Abgrenzung oxidierender und reduzierender Verhältnisse im Grundwasserleiter.

In **Arbeitsschritt II** werden aufbauend auf den Erkenntnissen des Arbeitsschrittes I an Gesteinsmaterial aus dem Untergrund

- die Art und die Verfügbarkeit reaktiven Materials
- der Umsatz von Nitrat

in batch- und Säulenversuchen untersucht.

Im Ergebnis dieses Arbeitsschrittes steht die Modellvorstellung zum Umsatz von Nitrat im Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet. Es werden kinetische Parameter zum Umsatz von Nitrat abgeleitet, sowie deren Verteilung beschrieben.

In **Arbeitsschritt III** wird aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Schrittes I ein Grundwasserströmungsmodell aufgebaut.

Im **Arbeitsschritt IV** werden sämtliche erarbeiteten Erkenntnisse zur Geohydraulik, zum Vorhandensein reaktiven Materials, zu den Umsatzbedingungen für Nitrat im Grundwasserleiter und zum Umsatz von Nitrat in einem Transportmodell für Nitrat im Grundwasserleiter des Untersuchungsgebietes zusammengefasst.

Im Ergebnis entsteht ein Modell, mit dem mittels einer Strömungs- und Transportberechnung drei exemplarisch ausgeführte Szenarien mit jeweils unterschiedlichen Eintragsbedingungen dargestellt werden.

2. Nitrat im Grundwasser - Kenntnisstand

2.1 Allgemeines

Seit den 80er Jahren waren es u.a. OBERMANN (1982), ROHMANN & SONTHEIMER (1985), BÖTTCHER ET AL. (1985), SCHWAN ET AL. (1984) in Deutschland, sowie international POSTMA ET AL. (1991), KOROM (1992), HISCOCK ET AL. (1991), DAHAB & LEE (1992), SMITH ET AL. (1991), die das Vorkommen und Verhalten von Nitrat im Grundwasser untersucht haben.

Die Aktualität des Themas wird durch Untersuchungen zu Gesundheitsrisiken durch Nitrat im Trinkwasser unterstrichen (WEYER ET AL., 2001). Danach kann bereits die regelmäßige Aufnahme von Trinkwasser mit geringen Konzentrationen von Nitrat (< 10 mg/L) zu einer Erhöhung des Risikos an Krebs zu erkranken führen. Nitrat selbst ist nicht toxikologisch wirksam, erst nach der Reduktion zu Nitrit entfaltet sich eine schädliche Wirkung. Nitrat wird von Mikroorganismen sowohl im Boden, in Lebensmitteln und auch im menschlichen Körper zu Nitrit (NO_2^-) reduziert. Nitrit kann toxikologisch wirksam werden und ist zudem an der Bildung der krebserregenden Nitrosamine beteiligt.

Die Vielzahl der Untersuchungen in den letzten 5 Jahren zeigt an, dass das Thema noch immer von hoher Aktualität ist (z.B. OWENS, 2003; GRAF & SCHÄFER, 2002; HOUBEN, 2000; MONCASTER ET AL., 2000; LICHTENBERG ET AL., 1997; BUTTERBACH-BAHL & VON UNOLD, 2001; BURT ET AL., 1998). Neue Untersuchungen befassen sich mit dem Eliminationspotential im Aquifer (z.B. HARTOG & GRIFFIOEN, 2000), der räumlichen Verteilung der Nitratbelastung (z.B. EPPINGER & WALRAEVENS, 1998; KETELSEN & WIDMOSER, 2000; WILLIAMS ET AL., 1998), mit der Modellierung des Nitrattransports in Einzugsgebieten (SOKRUT 2001; BIRKINSHAW & EWEN, 2000; AGOSTINO ET AL., 1998) mit der Identifikation von Denitrifizierern und deren Eliminationspotential (FLANAGAN ET AL., 1999; GREGORY ET AL., 2000) und mit der Entwicklung von Klassifizierungssystemen für reduzierte Grundwässer (SCHERER ET AL., 1998). BÖHLKE & DENVER (1995) und BÖHLKE (2002) haben in einer Studie das Schicksal von Nitrat in zwei landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten untersucht. Mit einem kombinierten Ansatz unterschiedlicher Methoden konnten Effekte aus dem Wechsel der Landnutzung nachgewiesen werden.

2.2 Eintrag, Transport und Elimination

Die Zirkulation der Stoffe in den Organismen, Ökosystemen und der Biosphäre durch fortwährende Auf- und Abbauprozesse wird als Stoffkreislauf bezeichnet. Die antreibende Kraft für die Stoffkreisläufe ist ein Zusammenwirken von biologischen, geologischen und chemischen Prozessen unter Beteiligung biotischer und abiotischer Umweltfaktoren der Ökosysteme. Sie werden daher auch als biogeochemische Stoffkreisläufe bezeichnet. Ohne die wirksamen Stoffkreisläufe von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Wasserstoff wäre auf der Erde kein Leben möglich.

Als ein Baustein von Tier- und Pflanzenzellen ist Stickstoff ein Schlüsselement für Lebensprozesse. Alle Aminosäuren, Proteine und andere Zellbestandteile wie z.B. Chromosomen (DNA), Chlorophyll und Vitamine enthalten Stickstoff. Lebewesen und Pflanzen nehmen den Stickstoff als Verbindung, hauptsächlich als Nitrat (NO_3^-), auf.

Die Bewegungen und Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Erde können über die wichtigsten Stufen des globalen Stickstoffkreislaufes dargestellt werden (Abbildung 2.2.1).

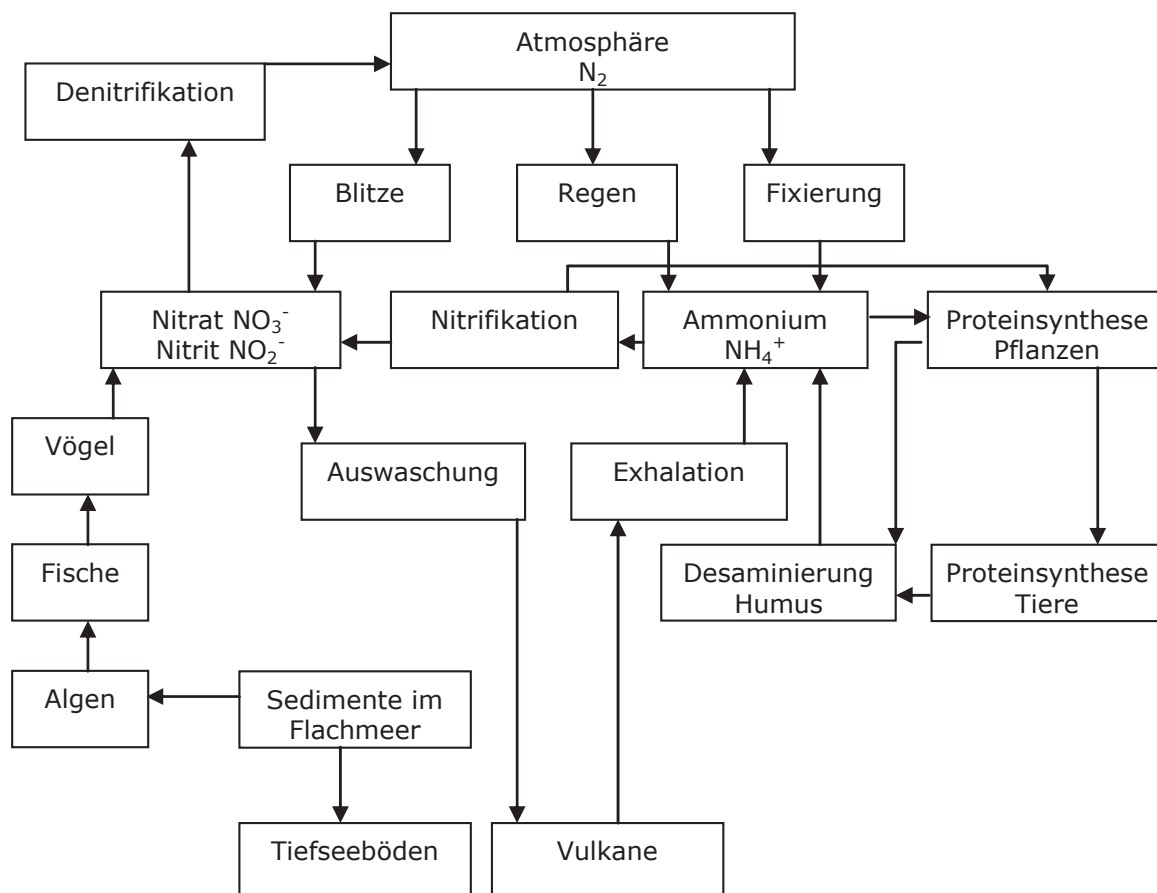


Abbildung 2.2.1. Der natürliche Stickstoffkreislauf (global – ohne anthropogenen Einfluss) (MÜLLER,1991).

Der Eintrag von Stickstoff erfolgt überwiegend durch flächenhaft aus der Landwirtschaft, der Mineralisation von Biomasse infolge von Grünland-Umbrüchen sowie durch atmosphärische Deposition (Tabelle 2.2.1).

Tabelle 2.2.1. Hauptsächlichste Stickstoffverbindungen im Grundwasser

Bezeichnung	Chemische Formel	Oxidationsstufe	Teilchenbezeichnung	Molare Masse [g/mol]
Stickstoffgas	N ₂	0	Molekül	28
Nitrat	NO ₃ ⁻	+5	Anion	62
Nitrit	NO ₂ ⁻	+3	Anion	46
Lachgas	N ₂ O	+1	Molekül	46
Ammoniak	NH ₃	-3	Molekül	17
Ammonium	NH ₄ ⁺	-3	Kation	18

Die Einträge aus der Landwirtschaft erfolgen in oxidierter Form als Nitrat (NO₃⁻) und Nitrit (NO₂⁻), sowie in reduzierter Form als Ammonium (NH₄⁺) und über Wirtschaftsdünger. Einen Überblick über Stoffeinträge in Boden, Gestein und Gewässer gibt z.B. WALTHER (1999). In der Literatur werden die Vorgänge in der ungesättigten von denen der gesättigten Zone getrennt. Dementsprechend gibt es Literatur über den Umsatz von Stickstoff in der ungesättigten Zone (z.B. ROLLAND, 1996) neben der Literatur in der gesättigten Zone (z.B. LÖHNERT ET AL., 1991; MCMAHON, BÖHLKE & BRUCE, 1999).

Die Konzentration von Nitrat im Grundwasser ist dabei abhängig von der Mineralisation des organischen Stickstoffes und der Nitrifikation von Ammonium.

Der Abbau von organischen Stickstoffverbindungen zu anorganischem Ammoniak (Ammonifizierung) verläuft nach ROHMANN & SONTHEIMER (1985):

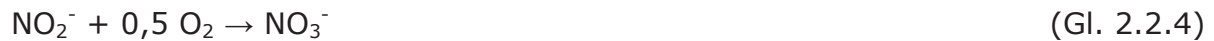


(R: organische Matrix)

Das freigesetzte Ammoniak reagiert mit Wasser zu Ammonium:



Im zweiten Schritt wird Ammonium durch nitrifizierende Bakterien zu Nitrat oxidiert (Nitrifikation). Bei der zweistufigen Nitrifikation findet unter aeroben Bedingungen mit Hilfe von Bakterien der Gattung Nitrosomonas zunächst eine Umwandlung von Ammonium in Nitrit statt, welches dann mit Hilfe von Bakterien der Gattung Nitrobacter zu Nitrat umgewandelt wird.



Nitrat, das nicht von Pflanzen aufgenommen werden kann, wird ins Grundwasser ausgewaschen. Im Grundwasserleiter wird Nitrat teilweise Jahrzehnte lang transportiert, bis es durch geeignete Reaktionspartner im Porenraum deaktiviert oder abgebaut werden kann. Viele der geeigneten Reaktionspartner liegen nur mit geringen Gehalten vor, sie werden bei einer Reaktion mit Nitrat verbraucht. Der Grundwasserleiter verliert so unwiederbringlich seine Reaktionskapazität. Die Dauer, die ein Grundwasserleiter nitratfrei bleibt, ist abhängig vom Nitratreintrag, sowie der Verteilung und Verfügbarkeit des reaktiven Materials im Grundwasserleiter. Dabei können Zonen mit hoher und niedriger Reaktivität horizontal und vertikal wechseln.

Das Vorhandensein derartiger Reaktionsdepots ermöglicht es, dass aus Grundwasserwerken noch Wasser entnommen werden kann und als Trinkwasser an den Verbraucher abgegeben werden kann. Die aus Abbaureaktionen entstehenden Reaktionsprodukte werden im Grundwasserleiter weiter transportiert und gelangen so bis in die Förderbrunnen. Sie können ebenfalls Schadstoffe sein oder zumindest in höheren Konzentrationen im Trinkwasser unerwünscht. Eine vorhandene Reaktionskapazität eines Grundwasserleiters ist damit nicht nur positiv zu betrachten. Erstens kann eine vorhandene Kapazität bis auf Null abgebaut werden, zweitens können eventuelle Umwandlungs- und Folgeprodukte ebenfalls zu einer Veränderung der Wasserqualität beitragen, die wiederum die Nutzungsmöglichkeiten einschränkt.

Tatsächlich sind es vielfältige Faktoren und Prozesse, die zur Grundwasserbeschaffenheit beitragen (Abbildung 2.2.2).

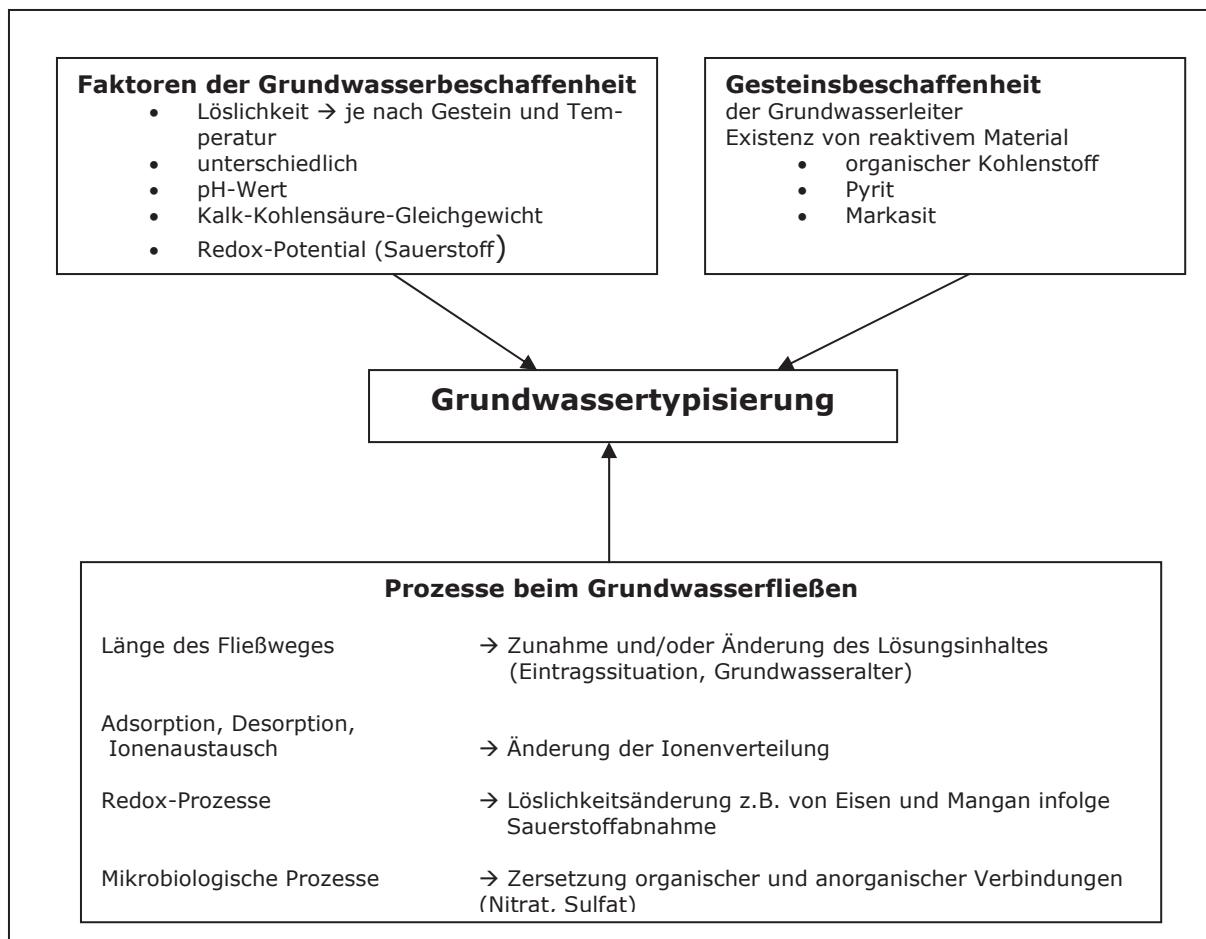


Abbildung 2.2.2. Auftretende Faktoren und Prozesse die zur Grundwasserbeschaffenheit beitragen (zitiert in WENDLAND & KUNKEL, 1999, verändert)

In den folgenden Kapiteln (Kapitel 2.3 – 2.5) werden Prozesse, die zu einer Elimination von Nitrat in Grundwasserleitern führen, dargestellt.

2.3 Prozesse zur Elimination von Nitrat

2.3.1 Sorption

Der Begriff „Sorption“ wird als Sammelbegriff für eine Vielzahl von Prozessen, bei denen der Austausch zwischen dem Fluid im Porenraum und dem Festgestein von belang ist, verwendet. Im Porenwasser gelöste Inhaltsstoffe können sich an der Oberfläche des festen Materials aus unterschiedlichsten Gründen anlagern: elektrische Kräfte, chemische oder biochemische Voränge können dafür verantwortlich sein. Sorption ist stoffspezifisch und hängt allgemein vom umgebenden geochemischen Milieu ab.

ROHMANN & SONTHEIMER (1985) erläutern, dass das Nitration aufgrund seiner hohen Mobilität weder durch Adsorption noch durch Fällung im Aquifer zurückgehalten werden kann. Autoren wie KÖLLE (1991, 1996), SPOSITO (1989) und SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998) kommen in neueren Untersuchungen jedoch zu dem Ergebnis, dass eine Nitratsorption möglich ist. KÖLLE (1996) ver-

wendet den Begriff Ionensorption für ein Phänomen, bei dem Kationen und Anionen simultan aus dem Grundwasser eliminiert werden können. Er präsentiert Ergebnisse, nach denen eine Nitrateliminierungskapazität aus dem Ionensorptionsvermögen Größenordnungen einer Denitrifikation durch Pyrit erreichen kann (KÖLLE, 1996). Einschränkend weist er darauf hin, dass die Analysemethoden zur Ionensorption nicht objektiv eichfähig sind, die Aussagen zu diesem Themenkomplex somit nicht belastbar.

SCHEIDEGGER & SPARKS (1996) differenzieren Sorption in zwei- und dreidimensionale Prozesse. Unter einem zweidimensionalen Prozess ist zum Beispiel die Adsorption zu verstehen, bei der eine bestimmte Substanz oder ein bestimmter Stoff an der Grenzfläche zwischen der festen Phase und der sie umgebenden flüssigen Phase angelagert wird.

Bei dreidimensionalen Prozessen kann es zur Diffusion von Stoffen oder Substanzen ins Kristallinnere oder zu Oberflächenfällungen kommen. Man spricht allgemein von Sorptionsprozessen, solange die ablaufenden Prozesse des Rückhaltes nicht genauer differenziert werden können.

In Böden und Gestein kann eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsprozesse zur Wirkung kommen. Von Bedeutung sind der Rückhalt durch relativ schwache elektrostatische Kräfte oder van der Waals Kräfte, sowie stärkere Bindungsformen wie Wasserstoffbrückenbindungen und Ligandentausch.

Bei der Anionensorption spielen Tonminerale sowie Aluminium- und Eisenoxide eine Rolle. Steigt ihr Anteil, ist mit einem höheren potentiellen Rückhalt von Anionen zu rechnen.

Die Anionen NO_3^- , Cl^- und SO_4^{2-} werden meist unspezifisch an Tonmineralen angelagert (SPOSITO, 1989). Bei dieser Adsorption durch relativ schwache elektrostatische Kräfte lagern sich negativ geladene Anionen punktuell auf der Oberfläche der Bodenpartikel, die positiv geladen sind, an. Diese positive Ladung resultiert bei Tonmineralen aus der Anlagerung eines zusätzlichen Protons an eine Aluminium- beziehungsweise Eisen-Oxid-Gruppe. Parallel zur Anionenadsorption wird eine äquivalente Menge an H^+ -Ionen adsorbiert. Da sie nur aufgrund ihrer Konzentration in der Gleichgewichtslösung adsorbiert werden, können die gebundenen Anionen leicht gegen andere Anionen ausgetauscht werden. Der Effekt der Anionenadsorption ist signifikant vom pH-Wert abhängig. Bei höheren pH-Werten können weniger Anionen adsorbiert werden als bei niedrigen pH-Werten. Bei steigendem pH-Wert werden die H^+ -Ionen desorbiert, die positiven Ladungen kommen so abhanden.

Der Ladungsnullpunkt der Nettoladung (LNP_{NL}) ist ein aussagekräftiger Parameter der Ionenadsorption (SPOSITO, 1989). Der Ladungsnullpunkt (LNP) bezeichnet dabei die Abwesenheit frei beweglicher adsorbierter Ionen und die Zunahme von Kräften zwischen den Teilchen an, die Effekte einer Zusammenballung hervorrufen. Als LNP_{NL} wird der pH-Wert eines Bodens definiert, bei dem die Nettoladung (Verrechnung der Anzahl der Elektronen mit der Anzahl der Protonen) der adsorbierten Anionen und Kationen verschwindet. Unterhalb des LNP_{NL} werden mehr Anionen und immer weniger Kationen adsorbiert, und oberhalb des LNP_{NL} werden

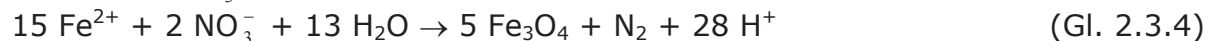
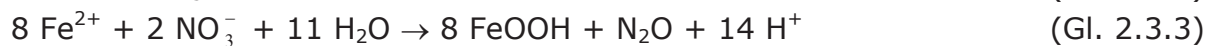
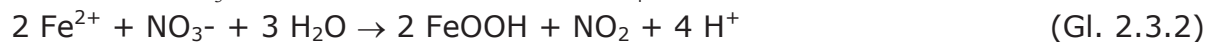
fast ausschließlich Kationen und kaum noch Anionen adsorbiert. Der LNP_{NL} von Eisenoxiden (zum Beispiel: FeOOH) liegt bei pH 7,5 - 8,5. Unterhalb eines pH-Wertes von 7,5 wäre also eine signifikante Anionenadsorption zu erwarten.

Der LNP_{NL} von Quarz liegt bei pH 2 - 3. In sandigen Grundwasserleitern, wie sie im Untersuchungsgebiet in Thülsfelde vorkommen, ist bei pH-Werten von 4 - 6 keine nennenswerte Nitratadsorption zu erwarten. Entsprechende Untersuchungen an Material aus dem Grundwasserleiter des Einzugsgebietes ergaben keine signifikante Eliminationskapazität.

2.3.2 Umsatzprozesse mittels chemisch katalysierter Oxidation

Nitrat kann wie Sauerstoff zur Oxidation reduzierter chemischer Verbindungen beitragen. OTTLEY ET AL. (1997) beschrieben die chemisch katalysierte Oxidation von zweiwertigem Eisen (Fe^{2+}), HANSEN ET AL. (1994) sowie KOCH UND HANSEN (1997) die Reaktion mit Eisen-(II,III)-Hydroxiden (Green Rust - Grünrost).

OTTLEY ET AL. (1997) fanden eine ganze Reihe möglicher Reaktionen, bei denen Fe^{2+} durch Nitrat zu Fe_3O_4 oder FeOOH umgewandelt wird. Das an den Reaktionen beteiligte Nitrat kann am Ende der Reaktion als NO_2^- , NH_4^+ , N_2O oder N_2 vorliegen. Nachfolgend sind einige Beispielreaktionen aufgeführt:



OTTLEY ET AL. (1997) führten die Experimente unter Sauerstofffreiheit in einem pH-Wert Bereich von 6 - 9 durch. In einem pH-Wert Bereich von 7 - 8,5 war eine deutliche Zunahme der Umsatzrate zu erkennen, wobei als Katalysatoren Kupfer, Zinn oder Silber wirkten. Besonders katalytisch aktiv erwies sich in fester Phase vorliegendes Kupfer (Cu^{2+}). Bei den ablaufenden Reaktionen wurden durchschnittlich acht Protonen freigesetzt.

Die Bedeutung der Nitratelimination über Fe^{2+} für den natürlichen Grundwasserbereich muss, von wenigen Ausnahmen abgesehen, als sehr gering eingeschätzt werden. Zum einen wurden die Experimente mit relativ hohen Fe^{2+} -Gehalten durchgeführt, die weitaus höher lagen als sie für natürliche Grundwässer typisch sind, zum anderen sind die zur Katalysation benötigten Metalle (Cu^{2+} , Sn^{2+} oder Ag^{2+}) meist nur als Spurenelemente mit Konzentrationen teilweise unter der Nachweisgrenze im Grundwasserleiter vorhanden.

Am wahrscheinlichsten ist das Auftreten dieser Art der Nitratelimination in größeren Tiefen des Grundwasserleiters (reduzierende Bedingungen), unter der Voraussetzung, dass eine mikrobielle Denitrifikation mehr oder weniger ausgeschlossen ist.

Ein weiterer geochemischer Nitrateliminationsprozess ist die Reaktion des Nitrats mit „Grünrost“ (HANSEN ET AL., 1994; KOCH & HANSEN, 1997).

Unter „Grünem Rost“ (Green Rust) versteht man geschichtete Eisen(II,III)-Hydroxidsalze ($\text{Fe}^{(\text{II-III})}(\text{OH})_{2-3}$) die als Korrosionsprodukt des metallischen Eisens unter anoxischen, nicht zu sauren Bedingungen entstehen (JASMUND & LAGALY, 1993). Die blau-grüne Farbe ist dabei für die Namensgebung verantwortlich.

Sie bestehen aus positiv geladenen Hydroxidschichten, die zwei- und dreiwertiges Eisen enthalten und aus negativ geladenen Zwischenschichten, die hauptsächlich ein- oder mehrwertige Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Sulfat oder Carbonat aufweisen.

Der Nachweis einer Nitratreduktion gelang bisher nur in Laborversuchen. Die Autoren gehen davon aus, dass die Reaktion auch in natürlichen Sedimenten stattfindet. Bei dieser Reaktion wird das Nitrat zu Ammonium, unter Entstehung weiterer Reaktionsprodukte (Magnetit, Sulfat, Wasser), umgewandelt. Eine signifikante Änderung der Umsatzraten bei Versuchen mit und ohne pH-Regelung konnte nicht festgestellt werden. Im Verlauf der Reaktion wurde von HANSEN ET AL. (1994) eine Abnahme des pH-Wertes festgestellt, die sich auf den Verbrauch von Hydroxidionen zurückführen lässt.

Mit dieser Art der Nitratelimination ist im Prinzip nur unter stark reduzierten Bedingungen und bei einer gehemmten mikrobiologischen Nitratreduktion infolge fehlenden abbaubaren Substrates zu rechnen. Ihre Bedeutung kann als gering angesehen werden.

Der Nachweis dieser beiden geochemischen Prozesse im Gelände ist nur bei der Anwendung komplexer Probenahme- und Verarbeitungsprozeduren möglich. Sowohl reduzierte Eisenverbindungen als auch „Grünrost“ reagieren extrem empfindlich gegenüber dem Zutritt von Luftsauerstoff. Die bisher durchgeführten Laborversuche beschränkten sich deshalb auf synthetisch hergestellte Feststoffmatrix.

2.3.3 Mikrobielle Prozesse

Den mikrobiellen Prozessen kommt bei der Nitrateliminierung die größte Bedeutung zu. In Abbildung 2.3.1 sind die wichtigsten mikrobiologischen Abbauvorgänge im Untergrund dargestellt.

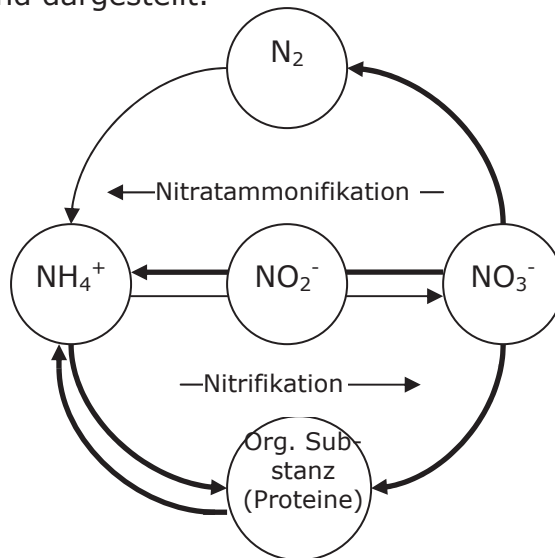


Abbildung 2.3.1. Biologischer Stickstoffkreislauf (KLEMME, 1981)

Prinzipiell sind es fünf Prozesse (TIEDJE, 1994), die Nitrat in einer Boden-, Gesteins- und Grundwasser- Umgebung mikrobiell reduzieren können (Tabelle 2.3.1).

Tabelle 2.3.1. Prozesse, die Nitrat reduzieren und kennzeichnende Charakteristika (verändert nach TIEDJE, 1994)

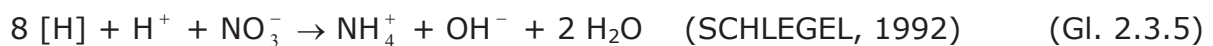
Prozess	Produkte	Energie liefernd	reguliert durch	Umgebungsbedingungen, die für den ablaufenden Prozess erfüllt sein müssen
Assimilativ Assimilation	NH_4^+	Nein	NH_4^+ , organischer N	sehr geringer NH_4^+ - Gehalt
Dissimilativ respiratorische Denitrifikation	$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}$	Ja	O_2 - Gehalt	Anaerobe Umgebung
dissimilative Nitrat-Reduktion zu Ammonium	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	gering	O_2 - Gehalt	Anaerobe Umgebung
Nitrat-Respiration	NO_2^-	Ja	O_2 - Gehalt	Anaerobe Umgebung
Nicht- Respiratorische Denitrifikation	N_2O	Nein	?	Aerobe Umgebung

2.3.4 Nitratassimilation

Eine assimilatorische Nitrat-Reduktion kann von einer großen Anzahl von Bakterien ausgeführt werden. Die Reaktion wird jedoch bereits durch die Anwesenheit niedriger Konzentrationen weiterer Stickstoffquellen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, organischer N) gehemmt (0,1 ppm). Unter Ackerflächen können z.B. Ammoniumkonzentrationen durch das Aufbringen von Wirtschafts- und Handelsdünger Werte annehmen, die weit über diesem Hemmwert liegen.

Sie kann jedoch nur dann stattfinden, wenn für die Organismen außer Nitrat keine anderen Quellen zur Verfügung stehen. Die Anwesenheit von Ammonium wirkt sich also hemmend auf die assimilatorisch-nitratreduzierenden Enzyme aus. Der vorhandene Sauerstoff hat dagegen keinerlei Einfluss auf diese Reaktion, sie kann sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen stattfinden.

Die Nitratassimilation führt über mehrere Zwischenverbindungen (Nitrit, Hydroxylamin) und unter Energieverbrauch zur Bildung von Ammonium.



Das Ammonium wird dann nach Abbildung 2.3.2 in zelleigene Stoffe umgewandelt.

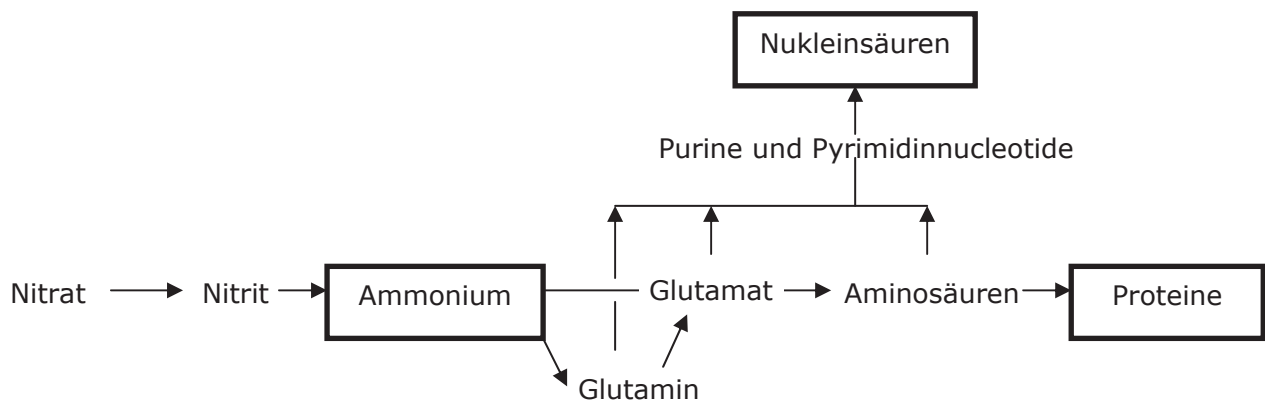


Abbildung 2.3.2 Prinzipielle Wege der assimilatorischen Nitratreduktion bei Mikroorganismen (RHEINHEIMER ET AL., 1988)

Nur in der Form von Ammonium sind die Organismen in der Lage, den Stickstoff in Aminosäuren und andere N-haltige Metaboliten einzubauen. Die erforderliche Energie wird bei den Pflanzen aus der Photosynthese und bei den Bakterien aus den Atmungsprozessen gewonnen.

Auf diese Weise wird das abgebaute Nitrat vollständig in organische Substanz überführt. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die Nitratassimilation, nicht zuletzt durch die Ammoniumhemmung, nur einen sehr geringen Anteil am gesamten Nitratumsatz einnimmt, da unter Ackerflächen die Ammoniumkon-

zentrationen durch das Aufbringen von Wirtschafts- und Handelsdünger noch recht beachtliche Werte annehmen können.

2.3.5 Denitrifikation

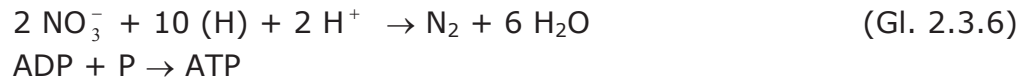
Als Denitrifikation wird im Folgenden die Nitratatmung von Bakterien bezeichnet, bei der unter anaeroben Bedingungen Nitrat über Nitrit und Distickstoffoxid zu Stickstoff reduziert wird. Die denitrifizierenden Bakterien verwenden in Abwesenheit von Sauerstoff Nitrat als Wasserstoff-Akzeptor für ihren Stoffwechsel. Für die Erhaltung des Lebens auf der Erde ist die Denitrifikation einer der wichtigsten Prozesse des Stickstoffkreislaufs. Sie ist der einzige bekannte biologische Prozess, welcher gebundenen Stickstoff wieder in molekularen Stickstoff (N_2) überführen kann. Ohne diese Rückführung würde es zu einer Anreicherung des Stickstoffs auf der Erdoberfläche und zu einer Verarmung in der Atmosphäre kommen. Die Auswirkungen auf die Flora und Fauna wäre verheerend, da den Primärproduzenten die Lebensgrundlage entzogen würde.

Als Denitrifikation wird der mikrobielle Reduktionsprozess zur Energiekonservierung verstanden, bei dem Nitrat oder Nitrit durch denitrifizierende Bakterien veratmet und zu gasförmigen Verbindungen umgewandelt wird. Als Endprodukt der Denitrifikation entsteht vor allem molekularer Stickstoff (N_2), aber auch Lachgas (Distickstoffmonoxid, N_2O) und gelegentlich Stickstoffmonoxid (NO). Stickoxide entstehen meist nur, wenn Sauerstoff und Nitrat gleichzeitig veratmet werden (ABOU SEADA & OTTOW, 1985).

Etwa 1 – 10 % der Bodenbakterien (OTTOW & FABIG, 1985) sind zur Denitrifikation befähigt. Einige der bekanntesten Vertreter dieser so genannten Denitrifikanten sind: *Thiobacillus denitrificans*, *Pseudomonas denitrificans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Gallionella ferruginea*, *Bacillus licheniformis*, *Serratia liquefaciens* (SCHLOE, 1996), *Acidovorax*-Gruppen sowie einige Pilze (u.a. *Fusarium*, *Acremonium*, *Aspergillus*) (MALINOWSKY & OTTOW, 1985). Der Lebensbereich erstreckt sich sowohl auf den ungesättigten als auch auf den gesättigten Bereich des Untergrundes. Der größte Teil der Denitrifikanten haftet als Biofilm an der Bodenmatrix.

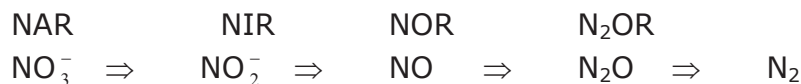
Da alle bis heute bekannten Denitrifikanten fakultative Anaerobier sind, stellt die Denitrifikation eine ökologische Alternative zur Sauerstoffatmung dar (OTTOW & FABIG, 1985; KNOWLES, 1982). Das Nitrat als Sauerstoffspender ermöglicht somit den Bakterien auch bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck oder Sauerstoffmangel ihren aeroben Stoffwechsel aufrecht zu erhalten. Die Denitrifikation ist folglich als Fortsetzung aerober Prozesse unter anaeroben Bedingungen zu sehen.

Nitrat übernimmt bei der Denitrifikation die Funktion eines alternativen Wasserstoffakzeptors zur ATP-Bildung. Bei einer vollständigen Denitrifikation unter Sauerstoff-Abschluss lautet die allgemeine bakterielle Umwandlungsformel:



In der Mikrobiologie wird ein Reduktionsäquivalent als (H) dargestellt. Dies bedeutet, dass der aus dem organischen Substrat (seltener direkt aus H₂) stammende atomare Wasserstoff in den Zellen mit dem vom Nitrat stammenden Sauerstoff im Sinne einer „biochemischen Knallgasreaktion“ reagiert. Die dabei entstehende Energie wird zur Phosphoranlagerung an das ADP (Adenosindiphosphat) in der Zelle genutzt. Als Ergebnis entsteht der zentrale Energiespeicher aller Organismen ATP (Adenosintriphosphat) (nach SCHLEGEL, 1992 und CYPIONKA, 1999).

Die Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff erfolgt schrittweise durch die Enzyme Nitrat-Reduktase (NAR), Nitrit-Reduktase (NIR), Stickstoffmonoxid-Reduktase (NOR) und Distickstoffoxid-Reduktase (N₂OR).



Bei jeder Zwischenstufe erfolgt eine Elektronenübergabe, also ein Energiegewinn für die Zelle.

ROHMANN & SONTHEIMER (1985) beschreiben, dass der gesamte Energiegewinn bei der Denitrifikation bis zum molekularen Stickstoff um etwa 5% niedriger ist als bei der aeroben Oxidation organischer Verbindungen. Die meisten denitrifizierenden Bakterien sind aber nur in der Lage, ein oder zwei Reaktionsschritte der gesamten Denitrifikation auszuführen (GERMON, 1985).

Die Kinetik der Denitrifikationsreaktion wird durch die im Untergrund vorherrschenden Milieubedingungen bestimmt. Von Bedeutung sind der pH-Wert, die Sauerstoffverhältnisse, die Temperatur, sowie die Art und Menge der als Wasserstoff- und Kohlenstoffquelle erforderlichen Substrate.

Nach dem heutigen Kenntnisstand lassen sich zwei nach ihrem Stoffwechsel verschiedene Prozesse der Denitrifikation unterscheiden:

- **die heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation**
- **die autotrophe-chemolithotrophe Denitrifikation.**

Eine weitere Kenngröße zur Einschätzung des Nitratreduktionspotentials eines Aquifers ist die Verteilung und die Massenkonzentration des Reaktionspartners (z.B. Pyrit, organische Substanz). Durch eine Nitrateliminierung kommt es zwangsläufig auch zu einer Erschöpfung des Reaktionspartners (vgl. Kapitel 2.2).

Heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation

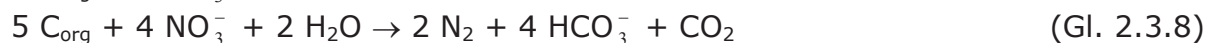
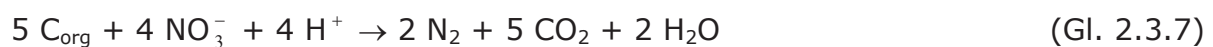
Die Bezeichnung der heterotrophen Denitrifikation leitet sich aus der Lebensweise der denitrifizierenden Mikroorganismen ab.

Heterotrophe Denitrifikanten nutzen organische Substanzen als Kohlenstoffquelle. Dabei spielt weniger die Menge, als vielmehr die Verwertbarkeit des vorhandenen Kohlenstoffs eine wichtige Rolle. Niedermolekulare Kohlenhydrate, wie zum Beispiel Zellulose oder Glukose, können von den Denitrifikanten viel einfacher umgesetzt werden als komplexe Strukturen. Häufig stehen komplexe Kohlenstoffstrukturen gar nicht für die Denitrifikation zur Verfügung. Einfache organische Kohlenstoffstrukturen findet man aber häufig nur in den oberen Bodenbereichen. Diese Tatsache kann sich also mit zunehmender Tiefe negativ auf das heterotrophe Denitrifikationspotential auswirken.

Der Begriff **organotroph** gibt an, dass die organische Substanz auch als Wasserstoffdonator von den Bakterien genutzt wird.

Ihre Energie gewinnen die Denitrifikanten unter anaeroben Bedingungen durch die Nitratatmung. Diese Art der Energiegewinnung über eine chemische Redoxreaktion bezeichnet man als **chemotroph**.

Die heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation wird stöchiometrisch im allgemeinen nach einer der beiden folgenden Formeln beschrieben:



Unter C_{org} versteht man eine beliebige organische Kohlenstoffquelle, welche die Mikroorganismen für ihren assimilatorischen Stoffwechsel nutzen.

Nach TRUDELL ET AL. (1986) steht die Gleichung 2.3.7 zur Beschreibung der heterotrophen Denitrifikation unter sauren Milieubedingungen.

Die Gleichung 2.3.8 steht für neutrale Milieubedingungen und wird in der Literatur am häufigsten verwendet. Dabei kommt es zur Bildung von Hydrogencarbonat und Kohlendioxid im molaren Verhältnis von 4:1. Nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entspricht dieses Verhältnis einem pH-Wert von 7. Unter sauren Milieubedingungen kommt es durch diese Reaktion zu einer Anhebung, unter basischen Milieubedingungen zu einer Absenkung des pH-Wertes. Demnach hat diese Reaktion eine ausgleichende Wirkung auf den pH-Wert (KETELSEN & WIDMOSER, 2000).

Zur Identifizierung heterotropher Denitrifikationsprozesse ist die Messung des entstandenen Hydrogencarbonats weit verbreitet. Dies beruht auf dem Mechanismus, dass für eine bestimmte abgebaute Nitratmenge eine äquivalente Erhöhung der Konzentration an Hydrogencarbonationen erfolgt. Diese Identifikation durch die entstandenen Hydrogencarbonationen ist aber nicht eindeutig. Wie im nächsten Kapitel beschrieben, kommt es auch bei einer heterotrophen Desulfurifikation als Folgereaktion der autotrophen-chemolithotrophen Denitrifikation (Gleichung 2.3.12) zur Bildung von Hydrogencarbonat. Eine Identifikation kann also

nur durch komplexe Betrachtungen auch unter Einbeziehung potentieller Elektronendonatoren und Substratquellen erfolgen.

Die heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation wird unter anaeroben Bedingungen durch die Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs limitiert.

Autotrophe-chemolithotrophe Denitrifikation

Bei dieser Nitratreduktion handelt es sich um eine Denitrifikation durch Metallsulfide (z.B. durch Markasit (FeS_2), Pyrrhotin (FeS), Pyrit (FeS_2)), in den meisten bislang veröffentlichten Fällen jedoch überwiegend durch Pyrit.

Bei Pyrit handelt es sich um eine Form des Eisendisulfid FeS_2 .

Eisendisulfid kommt in zwei Formen vor:

Markasit bildet orthorhombische Kristalle. Bei einer etwas geringeren Dichte (4,85 bis 4,9) hat es jedoch dieselbe Härte wie Pyrit. Markasit ist weniger stabil als Pyrit, daher kommt es weniger häufig vor.

Pyrit bildet im Gegensatz zu Markasit kubische Kristalle und besitzt mit 4,95 bis 5,2 eine höhere Dichte.

Diese Art der Denitrifikation ist in den quartären Lockergesteinsaquiferen des norddeutschen Raumes sowie den angrenzenden Ländern am häufig anzutreffen (HOUBEN, 2000).

Man kann davon ausgehen, dass denitrifizierende Grundwasserleiter immer partikuläre organische Substanzen, meist in Form von Braunkohle, enthalten. Eisendisulfide (z.B. Pyrit) sind Begleitsubstanzen der Braunkohle. Man findet die Braunkohle meist mehr oder weniger stark geschichtet in den tieferen Bereichen des Aquifers.

Unter dem Begriff „**autotroph**“ versteht man Mikroorganismen, die die Fähigkeit besitzen, ihren Zellkohlenstoff aus anorganischen Quellen zu beziehen. Als anorganische Kohlenstoffquelle dienen in den meisten Fällen Kohlendioxid (CO_2) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-). In Ausnahmefällen wird aber auch auf Kohlenmonoxid (CO) zurückgegriffen.

Der Begriff „**chemotroph**“ bezeichnet die Art der Energiegewinnung über eine Redox-Reaktion, in diesem Fall den Abbau des Nitrates.

Werden anorganische Stoffe (z.B. FeS_2) als Elektronendonatoren verwendet, so spricht man von „**Lithotrophie**“. Durch Oxidation dieser Elektronenlieferanten kann der Denitrifikant Energie gewinnen.

Die Denitrifikation über Pyrit wird nur von wenigen speziellen Mikroorganismen durchgeführt. Thiobacillus denitrificans, der vor allem Schwefelverbindungen (Sulfide) reduziert, wird oft als Beispiel in der Literatur genannt (KÖLLE, 1991; SCHLEGEL, 1992). Thiobacillus denitrificans ist obligat autotroph, es ist ihm nicht möglich, organische Kohlenstoffverbindungen zum Aufbau von zelleigenem Kohlenstoff zu nutzen.

Ein anderer Vertreter, der Bakterienstamm Gallionella ferruginea (POSTMA, 1990), bevorzugt dagegen zweiwertige Eisenverbindungen als Elektronendonatoren. Ausnahmen bilden lithotroph denitrifizierende Bakterienstämme, welche mo-

lekularen Wasserstoff (z.B. Paracoccus denitrificans) beziehungsweise Kohlenmonoxid (z.B. Pseudomonas carboxydovorans) benutzen (SCHLEGEL, 1992).

Die allgemeine Denitrifikation über Pyrit verläuft nach den folgenden Reaktionsgleichungen (zweistufig):



Mit dem ersten Reaktionsschritt nach Gleichung 2.3.9 wird Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen aus dem Pyrit heraus mobilisiert. Diese Eisen(II)-Ionen werden wiederum durch Nitratreduktion zu Eisen(III)-Oxidhydrat umgewandelt, welches dann ausfällt (nach Gleichung 2.3.10).

Aus den Gleichungen 2.3.9 und 2.3.10 ergibt sich:



Grundwässer, die durch diese Reaktionen geprägt sind, weisen häufig hohe Sulfat- und Eisen(II)-Konzentrationen auf. Bei sehr hohen Sulfid-Konzentrationen kann der Umbau auch nur bis zum Schwefel erfolgen, der dann in die Zellen eingelagert wird. Da insbesondere Pyrit eng mit einer Vielzahl an Spurenstoffen vergesellschaftet sein kann, geht eine Pyritoxidation meist mit einem Anstieg von Nickel-, Kobalt- und Arsengehalten einher (KÖLLE, 1988).

Eine weitere wichtige Folgereaktion der Denitrifikation (Gleichung 2.3.9) ist die Desulfurikation. In vielen Versuchen und Grundwasserbeschaffenheitsanalysen konnte festgestellt werden, dass die zu erwartenden Sulfatkonzentrationen zum Teil viel niedriger ausfielen, als die Stöchiometrie vermuten ließ. Der Grund hierfür ist eine Sulfatreduktion durch sogenannte Desulfurikanten (z.B. Desulfovibrio-Stämme).

Die Desulfurikation ist generell nach zwei vereinfachten Reaktionsgleichungen möglich:



Diese Reaktionen können meist nur in tiefen Grundwasserleitern beobachtet werden, da sie einen vollständigen Ausschluss von Sauerstoff und Nitrat erfordern (anoxisches Milieu). Ausnahmen bilden z.B. Nadelwälder, da durch sehr geringe Nitratanlieferungen die Desulfurikationszone fast bis an die Grundwasseroberfläche reichen kann. Die Denitrifikation und die Desulfurikation laufen also in klar voneinander getrennten Tiefenbereichen des Grundwasserleiters ab und schließen einander aus.

Die Desulfurikanten sind streng anaerobe Mikroorganismen, denen unter Sulfat-atmung der partikuläre organische Kohlenstoff (C_{org}) aus dem Sediment als Energiequelle dient. Als Endprodukt entsteht Schwefelwasserstoff (H_2S), der mit

geogenem oder aus der Denitrifikationsreaktion (Gleichung 2.3.9) stammenden zweiwertigen Eisen (Fe(II)) reagiert. Das dabei entstehende Eisensulfid (FeS_2) und Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) wird ausgefällt. Dabei können Pyrit und / oder Markasit entstehen.

Eisendisulfid-Ausfällungen sind als Schwarzfärbung im anaeroben Sediment zu erkennen. Durch die anaerobe Eisenkorrosion kann es zu erheblichen Schäden an Gebäuden bzw. Konstruktionen kommen, deren Fundamente bis in die anaeroben Schichten des Bodens reichen.

2.3.6 Nitratammonifikation

Die Nitratammonifikation stellt einen weiteren Schritt der Nitratatmung dar. Dabei kommt es zur Bildung von Ammonium, dessen Menge den Biosynthesebedarf der wachsenden Zelle bei weitem übersteigt. Obwohl die Nitratammonifikation als ein dissimilatorischer Prozess angesehen wird, ist sie weder der assimilatorischen noch der dissimilatorischen Nitratreduktion eindeutig zuzuordnen (RHEINHEIMER ET AL., 1988).

Der erste Schritt der Nitratreduktion ist bei beiden Stoffwechselformen identisch, er führt zur Bildung von Nitrit. Im weiteren Verlauf unterscheiden sich die Stoffwechselwege der assimilatorischen und dissimilatorischen Prozesse aber grundlegend.

Im Allgemeinen wird die Reduktion von Nitrit zu Ammonium als assimilatorische Reduktion verstanden, wobei nur soviel Ammonium gebildet wird, wie für den Aufbau organischer Stickstoffverbindungen notwendig ist. Durch einen Ammoniumüberschuss wird die Synthese der assimilatorischen Nitrat- und Nitritreduktase gehemmt.

Durch die Denitrifikation wird Nitrit zu Stickstoffmonoxid und Lachgas reduziert. Aus der Elektronenübertragung auf diese Verbindungen werden die Substrate weitgehend oxidiert.

Wird Nitrit jedoch zu Ammonium (Ammonifikation) reduziert, so werden weitere 6 Elektronen benötigt, da die Ammonifikation nach SCHLEGEL (1992) mehr Reduktionskraft verbraucht, als die Denitrifikation. Diese höhere Reduktionskraft wird durch zusätzliches Substrat (Wasserstoffdonator) kompensiert. Es handelt sich dabei um einen Fermentationsprozess (Gärungsprozess), der den Organismen keinen Energiegewinn bringt. Nitrit spielt die Rolle des exogenen Elektronenakzeptors (nach RHEINHEIMER ET AL., 1988).

Zuviel gebildetes Ammonium wird durch die Mikroorganismen wieder ausgeschieden. Im Gegensatz zur Nitratassimilation wird der Prozess der Nitratammonifikation nicht durch freies Ammonium gehemmt, da die beteiligten Enzyme nicht empfindlich darauf reagieren.

KLEMME (1981) stellte fest, dass es sich bei der Nitratammonifikation aber keinesfalls um eine „Leerlaufreaktion“ handelt. Vielmehr bietet sie den Organismen den Vorteil zusätzlicher ATP-Regeneration und trägt somit wirksam zur Energiegewinnung der Zelle bei.

Ohne Nitrit als Reaktionspartner entsteht bei der Fermentation von Glucose Acetat, Ethanol sowie Formiat, dabei werden die Reduktionsäquivalente (Elektronen) zur Reduktion von Acetyl-CoenzymA zu Ethanol verbraucht.

Beim Vorhandensein von Nitrit stehen diese Reduktionsäquivalente aber zur Bildung von Ammonium zur Verfügung. Die Verschiebung der Fermentationsbilanz zugunsten einer vermehrten Bildung des stärker oxidierten Fermentationsproduktes Acetat führt durch die Einbeziehung der Acetat-Kinase zu einer erhöhten ATP-Ausbeute bei der Glucosegärung (KLEMME, 1981).

Die Nitratammonifikation wird von einigen fakultativ anaeroben Bakterien (z.B. *Escherichia coli* und *Enterobacter aerogenes*) durchgeführt, welche unter anaeroben Verhältnissen durch Nutzung fermentativer Energie zu wachsen vermögen. Ebenso wie die Nitratassimilation spielt die Nitratammonifikation im Grundwasser keine entscheidende Rolle. Einerseits bieten die meisten Grundwasserleiter aufgrund ihrer Armut an leicht abbaubaren Kohlenstoffen kaum Voraussetzungen für Gärungsvorgänge, andererseits sind nur wenige Bakterien zur Nitratammonifikation in der Lage. Wenn überhaupt, findet die Nitratammonifikation in tieferen Aquiferbereichen statt, da eine strenge Anaerobie sowie ein sehr niedriges Redoxpotential Voraussetzung sind.

2.3.7 Regelgrößen des mikrobiellen Nitratumsatzes

Die nachfolgend beschriebenen Regelgrößen beschränken sich vor allem auf die Denitrifikation, da sie den größten mikrobiellen Nitratreduktionsprozess darstellt. Außerdem ist über die assimilatorische Nitratreduktion und die Nitratammonifikation nur relativ wenig bekannt.

Unter Regelgrößen des mikrobiellen Nitratumsatzes versteht man Umweltfaktoren, die sich regulierend bzw. begrenzend auf den Umsatz des Nitrates auswirken. Im Bereich des Grundwassers sind dies vor allem physikalische und chemische Faktoren wie die Temperatur, der pH-Wert, das Redoxpotential und der Sauerstoffgehalt.

Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Denitrifikationsrate beruht auf der Zunahme der Enzymaktivität bei steigender Temperatur bis zu einem Optimum (RHEINHEIMER, 1988).

Die Lebensfähigkeit der Denitrifikanten erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich mit einem Minimum bei 0 °C, einem Optimum bei 40 °C und einem Maximum bei 50 °C (RHEINHEIMER, 1988). RYDEN (1985) berichtet von Untersuchungen, bei denen die ermittelten Denitrifikationsraten ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$), die bei Temperaturen zwischen 3 und 12 °C ermittelt wurden, sich nicht signifikant von Denitrifikationsraten unterschieden, die bei Temperaturen zwischen 5 und 16°C ermittelt wurden. Eine generelle Abnahme der Denitrifikation zwischen 15 und 5°C sei dennoch zu beobachten. Dies bedeutet vor allem im Winter eine starke Reduzierung des Nitratumsatzes im Oberboden. Erhöht man die Tempera-

tur im Temperaturbereich zwischen 10 °C und 50 °C um 10°C, kann es zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit kommen.

BÖCKLE ET AL. stellten 1984 bei der Optimierung der technischen Denitrifikation eine hohe Aktivität der Denitrifikanten im Temperaturbereich zwischen 8 °C und 12 °C fest.

Da die Durchschnittstemperatur im Grundwasser meist konstant bei 10 °C liegt, können für Grundwasserleiter i.A. günstige Bedingungen für die Denitrifikation angenommen werden.

pH-Wert

Der pH-Wert wird von OTTOW (1969) als eine der wichtigsten Regelgrößen des Denitrifikationsprozesses genannt.

Über den pH-Bereich, bei dem eine Denitrifikation möglich ist, gibt es in der Literatur leicht voneinander abweichende Angaben. Bei PAINTER (1970) liegt der pH-Bereich zwischen 5,8 und 9,2, bei ROHMANN & SONTHEIMER (1985) liegt er bei 6,2 – 10,2. In der Kernaussage, dass der optimale pH-Bereich im neutralen bis leicht alkalischen Milieu zwischen 7 und 8 liegt, sind sich aber alle Autoren einig (z.B.: KNOWLES (1982), RHEINHEIMER (1988)).

Der pH-Wert beeinflusst das Endprodukt der Denitrifikation (DELWICHE, 1956). KNOWLES (1982) stellt fest, dass bei einem pH-Wert über 7,3 die Denitrifikation meist vollständig bis zum molekularen Stickstoff (N_2) abläuft. Sinkt der pH-Wert dagegen auf unter 7,3 ab, läuft die Denitrifikation meist nur noch bis zur Bildung von Lachgas (N_2O) ab, da die Nitrogenoxidreduktase bei abnehmendem pH-Wert zunehmend gehemmt wird. Außerdem wirkt sich auch eine erhöhte Nitrat- und Nitritkonzentration bei sinkendem pH-Wert hemmend auf die Reduktion der Zwischenprodukte (N_2O) zu molekularem Stickstoff aus.

Eine pH-Wert-Änderung kann sich aber auch durch die Denitrifikation selbst ergeben. So kann es bei der heterotrophen Denitrifikation z.B. durch die Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zu einem Anheben des pH-Wertes kommen.

Weiterhin ist auch darauf hinzuweisen, dass es pH-Wert-Unterschiede zwischen dem denitrifizierenden Reaktionsbereich (meist als Film um den Feststoff des Grundwasserleiters) und der freien Bodenlösung bzw. dem Grundwasser gibt.

Abschließend kann festgestellt werden, dass der optimale pH-Bereich vor allem von der Art der Denitrifikanten, von der Kohlenstoffquelle und der Nitrat-/Nitritkonzentration abhängt.

Redoxpotential

Das Redoxpotential E_h ist ein Maß für die Konzentration bzw. Aktivität der oxidierenden und reduzierenden Wasserinhaltsstoffe. Für definierte Redox-Paare lassen sich mit Hilfe des pH-Wertes sogenannte Stabilitätsfeld- oder E_h / pH - Diagramme entwickeln (BAAS BECKING ET AL., 1960). Aus diesen Diagrammen kann man auf den optimalen Lebensbereich von Mikroorganismen in ihrer natürlichen Umwelt schließen. Unter gegebenen Redox - Bedingungen kann man so Rück-

schlüsse auf das Vorhandensein von bestimmten Mikroorganismen und deren Stoffumsetzungen (zum Beispiel: Denitrifikation) ziehen.

In natürlichen Wässern kommt es zu einer Überlagerung von vielen einzelnen Redox-Paaren, wodurch die Aussagekraft der Stabilitätsfeld – Diagramme für die einzelnen Elemente unklar wird. Außerdem darf man die Anpassungsfähigkeit der Mikroorganismen an bestimmte Milieubedingungen nicht außer Acht lassen (BÖTCHER ET AL., 1985).

Bei konstantem Wasserstoffpartialdruck steigt das Redoxpotential mit abnehmendem pH-Wert und bei konstantem pH-Wert mit zunehmender Sauerstoffkonzentration (ROHMANN & SONTHEIMER, 1985).

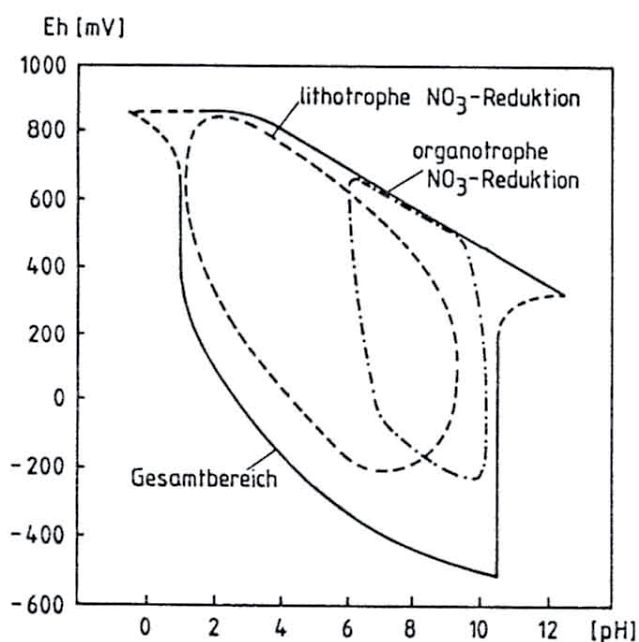


Abbildung. 2.3.3 pH/ E_h – des Grundwassers und mögliche Reaktionen (verändert nach BAAS BECKING ET AL., 1960)

BAAS BECKING ET AL. (1960) definierte die Reduktionsbereiche der lithotropen und organotropen Denitrifikation gemäß Abbildung. 2.3.3. Eine Denitrifikation findet demnach in einem Bereich zwischen $E_h = 800$ mV und $E_h = -200$ mV statt.

Sauerstoffgehalt

Wird Sauerstoff nicht bereits in der ungesättigten Zone zur Oxidation anorganischer Verbindungen und organischer Substanz verbraucht, gelangt er über das Sickerwasser in gelöster Form ins Grundwasser (Sättigungskonzentrationen bei $10\text{ °C} = 11,3\text{ mg/L O}_2$). Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in einem Grundwasser ist für die Nitratreduktion der bedeutendste Einflussfaktor. Schon bei geringen Sauerstoffkonzentrationen kommt es zu einer Hemmung der Denitrifikation, da sich die Stickstoff reduzierenden Enzyme der Denitrifikanten erst

bei vollständiger Sauerstofffreiheit bilden und aktiviert werden. Die Sauerstoffatmung bedeutet für die Organismen einen höheren Energiegewinn, weshalb sie erst bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen in der flüssigen Phase zur Nitratatmung übergehen.

Eine große Bedeutung kommt dem Sauerstoffgefälle in der Mikroumgebung zu, da die Sauerstoffverhältnisse im aktiven Biofilm entscheidend für eine stattfindende Denitrifikation sind. Obwohl das freie Wasser noch gelösten Sauerstoff enthält, kann es aufgrund von lokaler Sauerstoffzehrung der Mikroorganismen schon zu Denitrifikationsprozessen im Biofilm kommen. Verschiedene Autoren geben unterschiedliche limitierende Sauerstoffkonzentrationen an (Tabelle 2.3.2).

Tabelle 2.3.2. Sauerstoffkonzentrationen, die von verschiedenen Autoren als limitierend für die Denitrifikation im Grundwasser angegeben wurden (nach WENDLAND & KUNKEL, 1999).

Autor	Sauerstoffkonzentration
Hölting (1984)	> 5 mg O ₂ / l
Rohmann & Sontheimer (1985)	> 5 mg O ₂ / l
Kölle (1990) in Mikrozonen	> 5 mg O ₂ / l
Obermann (1982)	> 2 mg O ₂ / l
Ebeling (1988) vollständige Denitrifikation	> 1 mg O ₂ / l
DVWK (1988) organismenspezifisch	> 1 mg O ₂ / l

Als Grenzwert wird am häufigsten eine Konzentration von 5 mg/L Sauerstoff in der wässrigen Phase angegeben.

Nach MISRA ET AL. (1974) ist der Einfluss des Sauerstoffs auf die Denitrifikation bei niedrigen Temperaturen wesentlich stärker als bei höheren. Des Weiteren ist die Sauerstoffempfindlichkeit der Denitrifikanten bei niedrigen pH-Werten offensichtlich schwächer ausgeprägt als unter neutralen oder alkalischen Bedingungen (ROHMANN & SONTHEIMER, 1985).

Auch die Nitratammonifikation wird durch die Sauerstoffspannung (Partialdruck von Sauerstoff) im Milieu beeinflusst. RISS ET AL. (1988) stellten fest, dass das Nitrat unter semianaeroben Bedingungen überwiegend ammonifiziert wird, während unter streng anaeroben Bedingungen die Bildung von N₂ und N₂O dominierte.

Auf die assimilatorische Nitratreduktion hat die Sauerstoffkonzentration dagegen keinerlei Einfluss.

Hemmstoffe

Die Denitrifikation wird neben den natürlich vorkommenden Einflussfaktoren (Sauerstoff und Nitrit) von einer ganzen Reihe synthetischer Substanzen und Metallen gehemmt. Vor allem Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte wirken sich hemmend auf die einzelnen Reaktionsschritte der Denitrifikation aus.

Toxische Schwermetalle führen ebenfalls zu erheblichen Beeinträchtigungen, durch organische Quecksilberverbindungen kann es gar zu einer Totalhemmung der Nitratreduktion kommen.

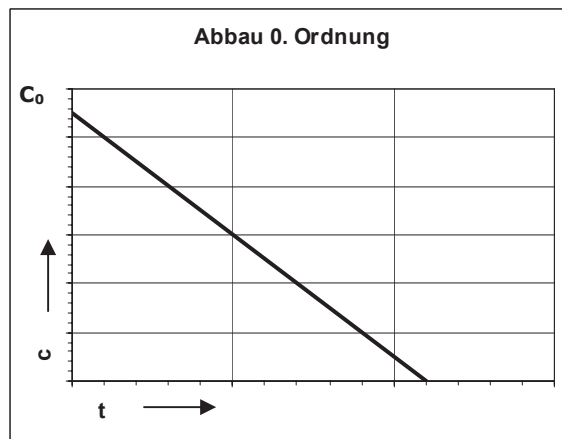
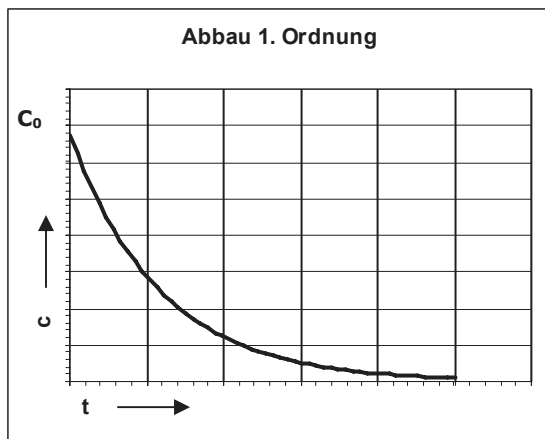
Einige spezielle Hemmstoffe sind in Tabelle 2.3.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3.3. Anorganische und organische Hemmstoffe der Nitratreduktion (RHEINHEIMER, 1988)

Hemmstoff	Konzentration mg/L	% Hemmung	Gehemmter Reak- tionsschritt
CdCl ₂	6,13 (Cd ²⁺)	100	Nitratreduktase
Cu ²⁺	315	75	Nitratreduktase
CuSO ₄	1,19 (Cu ²⁺)	100	Nitratreduktase
HgCl ₂	0,96 (Hg ²⁺)	100	Nitratreduktase
KCN	130	100	Nitratreduktase
Methyl-Hg-Chlorid	0,2 (Hg ²⁺)	100	Nitratreduktase
Phenyl-Hg-Acetat	0,6 (Hg ²⁺)	100	Nitratreduktase
S ²⁻	9,6	-	NO – N ₂ O
Toluol-3,4-dithiol	620	76	Nitratreduktase

Kinetik der Denitrifikation

Die Abbaukinetik chemischer Reaktionen beschreibt die Geschwindigkeit der Bildung oder des Verbrauchs von Stoffen als Funktion der Stoffkonzentration. Bei einer beobachteten messbaren Abnahme der Stoffkonzentration über die Zeit und einem an das Abbauverhalten angepassten Geschwindigkeitsgesetz, können Reaktionsordnungen definiert werden. In Abhängigkeit von der Stoffkonzentration, der Temperatur und der Verfügbarkeit mikrobiell aktiver Organismen, können unterschiedliche Geschwindigkeitsgesetze angepasst werden (Abbildung 2.3.4). Für die Beschreibung sind Reaktionsordnungen 1. Ordnung (m=1), 0. Ordnung (m=0), höhere (m>1) oder auch gebrochene Ordnungen (z.B. m=2/3) möglich.



c = Stoffkonzentration [mg/L], t = Zeit [d], c_0 = Anfangskonzentration [mg/L]
 Abbildung 2.3.4. Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsänderung eines Stoffes während eines Abbauprozesses - Abbaukinetik 1. und 0. Ordnung

Das Zeitgesetz für einen Abbau 1. Ordnung lautet:

$$dc/dt = -k_1 c \quad (\text{Gl. 2.3.14})$$

c = Konzentration Substrat [mg/L]
 k_1 = Geschwindigkeitskonstante Abbau 1. O. [1/d]
 t = Reaktionszeit [d]

Die Beschreibung der exponentiell mit der Zeit absinkenden Konzentration ergibt sich mit der Integration des Zeitgesetzes zu:

$$c = c_0 \exp(-k_1 t) \quad (\text{Gl. 2.3.15})$$

c = Konzentration Substrat [mg/L]
 c_0 = Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion [mg/L]
 k_1 = Geschwindigkeitskonstante Abbau 1. O. [1/d]
 t = Reaktionszeit [d]

Für einen Abbau nach Reaktion 1. Ordnung gilt:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Konzentration sind proportional.
- Die Auftragung im halblogarithmischen Maßstab $\ln(c)$ über t ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k_1$.
- Die Halbwertszeit ist konstant.

Das Zeitgesetz für einen Abbau 0. Ordnung lautet:

$$dc/dt = -k_0 \quad (\text{Gl. 2.3.16})$$

c = Konzentration Substrat [mg/L]
 k_0 = Geschwindigkeitskonstante Abbau 0. O. [mg/(d L)]
 t = Reaktionszeit [d]

Die Beschreibung der linear mit der Zeit absinkenden Konzentration ergibt sich mit der Integration des Zeitgesetzes zu:

$$c = -k_0 t + c_0 \quad (\text{Gl. 2.3.17})$$

c	= Konzentration Substrat	[mg/L]
c ₀	= Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion	[mg/L]
k ₀	= Geschwindigkeitskonstante Abbau 0. O.	[mg/(d L)]
t	= Reaktionszeit	[d]

- Für einen Abbau nach Reaktion 0. Ordnung gilt: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant, d.h. unabhängig von der Konzentration.
- Die Konzentration sinkt linear mit der Zeit und ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k_0$.
- Die Halbwertszeit ist nicht konstant, sondern wird immer kürzer.

Für den Ansatz Geschwindigkeit der Denitrifikation durch das Gesetz von MICHAELIS-MENTEN gilt (z.B. nach SCHWAN ET AL., 1984):

$$dc/dt = -k c / (K_M + c) \quad (\text{Gl. 2.3.18})$$

c	= Konzentration Substrat	[mg/L]
k	= Geschwindigkeitskoeffizient	[1/d]
K _M	= Michaelis-Konstante	[mg/L]

Nach diesem Ansatz ändert sich das Geschwindigkeitsgesetz, also die Reaktionsordnung, mit der Nitratkonzentration c. Bei hohen Konzentrationen gilt das Zeitgesetz 0. Ordnung, bei sehr geringen Konzentrationen das Zeitgesetz 1. Ordnung. Dabei übt Nitrat so lange keine begrenzende Wirkung auf die Denitrifikation aus, wie es gegenüber dem leicht mineralisierbaren Kohlenstoff im Überangebot vorhanden ist, da es die Funktion eines alternativen Wasserstoffakzeptors übernimmt.

Erst wenn das Verhältnis von Nitrat zum Wasserstoffdonator $\leq 1 : 5$ ist, wird Nitrat zum den Stoffwechsel begrenzenden Faktor, da zur Veratmung von 5 (H) mindestens 1 Mol Nitrat zur Verfügung stehen muss. Unter dieser Bedingung lässt sich die Kinetik der Denitrifikation als eine Funktion erster Ordnung darstellen. Ist dagegen im Boden beziehungsweise im Grundwasser mehr Nitrat als (H) vorhanden, so kann man den Denitrifikationsprozess unabhängig von der Nitratkonzentration als eine Reaktion nullter Ordnung beschreiben (nach OTTOW & FABIG, 1985).

Eine Übersicht zur Beschreibung der Kinetik des Nitratabbaus in Boden und Grundwasser geben z.B. KINZELBACH (1987) und WRIEDT (2004).

2.4 Stoffdepot

Mit dem Konzept des Stoffdepots werden im Folgenden die chemisch wirksamen Hauptkomponenten eines Grundwasserleiters beschrieben, die an einem Abbau des Nitrats beteiligt sind oder sein können (nach KÖLLE, 1990). Das Konzept beschreibt einen Grundwasserleiter als reaktives Stoffdepot. Dessen reaktives Inventar ist grundsätzlich quantifizierbar, somit als Masse anzugeben. Für die Denitrifikation von Nitrat sind es neben der vorhandenen fossilen organischen Substanz die Mineralphasen von Pyrit und Markasit, die die Reduktionskapazität des Grundwasserleiters anzeigen.

In Abbildung 2.4.1 ist ein schematisches Profil durch einen Grundwasserleiter mit unterschiedlichen Nitratreinträgen und unterschiedlich fortgeschrittener Nitratfront dargestellt.

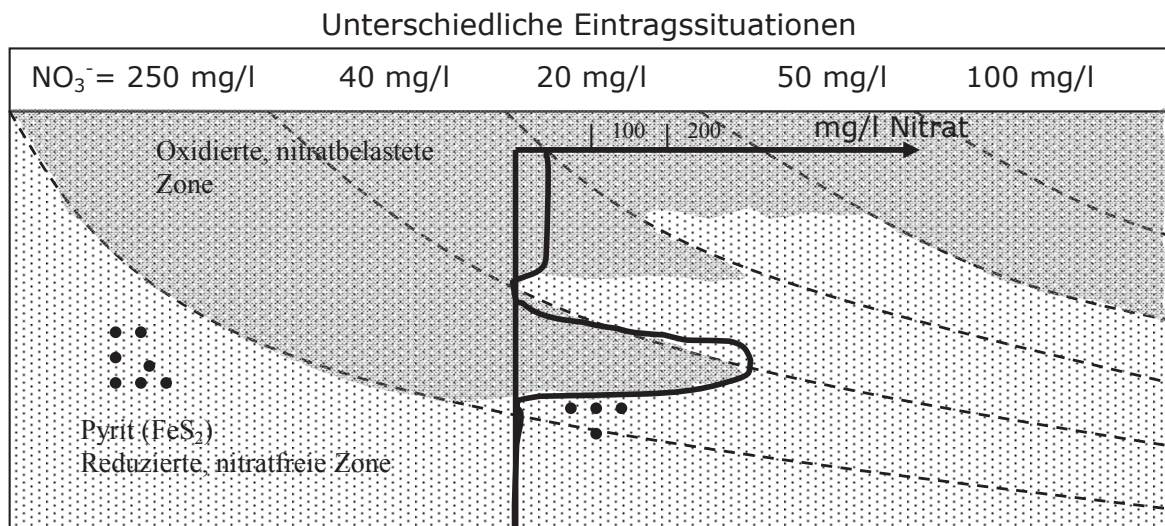


Abbildung 2.4.1. Schematisches Profil durch einen Grundwasserleiter mit unterschiedlichen Nitratreinträgen und entsprechend fortgeschrittenen Nitratfronten (nach HESSER, 2001)

Die Lage der Nitratfront ist zunächst abhängig von den unterschiedlichen Nitratreinträgen und den Strömungsverhältnissen. Dort wo Reaktionspartner vorhanden sind (hier z.B. Pyrit, dargestellt durch kleine schwarze Punkte) und gleichzeitig ein sauerstoffreiches Milieu vorhanden ist, kann Nitrat eliminiert werden. Dort wo keine Reaktionspartner vorhanden, oder nicht mehr vorhanden sind, paust sich die Konzentration des eingetragenen Nitrats entsprechend der Wanderungsbewegung ohne Elimination durch.

2.5 Substratverfügbarkeit

Die heterotrophe Denitrifikation ist ohne eine organische Kohlenstoffquelle als Wasserstoffdonator nicht möglich (BRADLEY ET AL. 1992). Die Abbaubarkeit des vorhandenen Kohlenstoffs spielt dabei eine wichtige Rolle.

Im Bereich der Wurzelzone ist die organische Substanz in Form von gelösten Huminstoffen meist in ausreichender Menge verfügbar, der Ablauf einer vollständigen heterotrophen Denitrifikation ist also möglich. Mit zunehmender Tiefe des Aquifers ist jedoch mit einer Limitation der heterotrophen Denitrifikationsleistung durch organisches Substrat zu rechnen, da organische Stoffe meist nur in einem begrenzten Rahmen zur Verfügung stehen (OBERMANN, 1982).

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verwertbarkeit des organischen Kohlenstoffes für die Denitrifikanten. Während einfache Strukturen leicht abgebaut werden können, sind komplexe Strukturen (z.B. Braunkohle) nur schwer oder gar nicht abbaubar.

Die autotrophe Denitrifikation ist dagegen auf das Vorhandensein von anorganischen Stoffen angewiesen. In den meisten Fällen werden von den Denitrifikanten Eisendisulfide (z.B. Pyrit) als Wasserstoffdonator genutzt. Diese Eisendisulfide können in Abhängigkeit von den geologischen Gegebenheiten auch in größeren Tiefen des Aquifers vorhanden sein. Eine autotrophe Denitrifikation kann in Abhängigkeit der vorhandenen anorganischen Stoffe über die gesamte Tiefe eines Aquifers stattfinden, eine Verringerung des Denitrifikationspotentials mit der Tiefe kann demnach nicht angenommen werden.

Bei beiden Arten der Denitrifikation kommt es durch den Denitrifikationsprozess zur Abnahme des Reaktionspartners (Substrat) im Untergrund. Sind die Nitrat- auswaschungen aus dem durchwurzelten Bodenhorizont über lange Zeit sehr hoch, kann es zur Erschöpfung des Substratvorrats kommen, wenn nicht in der Folge der Desulfurikation wieder Eisendisulfide gebildet werden (vgl. Kapitel 2.3.3). In der Folge einer Erschöpfung ist innerhalb kurzer Zeiträume mit einem Anstieg der Nitratkonzentrationen im Grundwasser zu rechnen, es kann zu einem Nitratdurchbruch kommen (starker Anstieg der Nitratkonzentration in kurzem Zeitraum).

Der Zeitpunkt des Nitratdurchbruches ist abhängig von

- der Standortnutzung
- den Bewirtschaftungsmaßnahmen
- der Ausdehnung und Mächtigkeit des Grundwasserleiters
- der hydraulischen Bedingungen im Grundwasserleiter
- der Masse, der Verteilung und der Verfügbarkeit des reaktiven Materials im Grundwasserleiters
- der Art und Verteilung der Eliminationsprozesse.

2.6 Heterogenität

Die räumliche Variabilität von Eigenschaften und Prozessen im Grundwasserleiter ist der Regelfall und nicht die Ausnahme. Die Analyse und Bewertung von Auswirkungen z.B. durch Landnutzungsänderungen auf den Umsatz und Transport von Nitrat erfordert daher die Kenntnis der geologischen, hydraulischen und geochemischen Heterogenität des Untergrundes und der raum-zeitlichen Variabilität der Eliminationsprozesse von Nitrat, sowie des Eintrages von Nitrat ins Grundwasser. Eine Analyse der hydraulischen und geochemischen Heterogenität kann ergeben, dass ein Grundwasserleiter z.B. homogen hinsichtlich seiner hydraulischen Eigenschaften, jedoch heterogen hinsichtlich seiner geochemischen Eigenschaften ist.

Die wenigsten Untersuchungen in der Literatur liefern jedoch Informationen über die Masse und die Verteilung des reaktiven Materials im Untergrund. Es gibt keine Untersuchungen, in denen eine großräumige Quantifizierung der Masse und der Verteilung organischer Substanz und Pyrit für tiefe Grundwasserleiter vorgenommen wurde. In der Regel wird z.B. der Gehalt von Pyrit als gleichverteilt über den gesamten Grundwasserleiter angenommen (BACKES, 1995; WENDLAND & KUNKEL, 1999). Horizontale oder vertikale Verteilungen wurden auf Grund fehlender Daten nicht berücksichtigt. Der Grund dafür, dass für tiefe Grundwasserleiter keine profildifferenzierten Daten vorhanden sind, ist einfach. Jenseits von ca. 10-15 Metern unter Gelände ist die Entnahme von Gesteinsproben nur mit aufwendigen und kostenintensiven bohrtechnischen Mitteln auszuführen.

Für die Ermittlung und Bewertung von Stoffgehalten und der Denitrifikation sowie deren flächenhafter Variabilität gibt es hingegen eine Vielzahl von Untersuchungen (z.B. SCHERELIS, 1988; CHRISTENSEN ET AL., 1990A & 1990B; KUHN, 1998; LAMP, 1998). CHRISTENSEN ET AL. untersuchten die räumliche Variation der heterotrophen Denitrifikation auf einer 30 m² großen landwirtschaftlich genutzten Fläche. Aus diesem Bereich wurden aus einer Tiefe von bis zu 30 cm (ungesättigte Zone) an 30 Stellen Proben entnommen. Es wurde eine nicht näher beschriebene räumliche Verteilung der Denitrifikationsraten erkundet, wobei besonders hohe Denitrifikationsraten in einigen „Hot Spots“ gefunden wurden. Die räumliche Verteilung der Denitrifikations-Aktivität war abhängig vom Boden-Wassergehalt, sowie der Masse und der Verteilung des verfügbaren organischen Kohlenstoffs.

Eine räumliche Analyse der Denitrifikationsraten wurde jedoch nicht vorgenommen. Die Denitrifikationsraten [$\mu\text{g-N m}^{-2} \text{d}^{-1}$] konnten durch eine log-Normal-Verteilung approximiert werden.

Für die Entwicklung eines Nitrattransportmodells ist die Kenntnis der Masse und Verteilung des reaktiven Materials im Untergrund von Bedeutung. Eine Möglichkeit, die Heterogenität zu berücksichtigen, ist der Ansatz von statistischen Verteilungen für reaktives Material. Dazu müssen jedoch Proben aus dem Untergrund vorliegen, die auf das reaktive Material hin untersucht werden können. Bei tiefen

Grundwasserleitern ist das aus den o.a. Gründen problematisch und häufig auch nicht mit einem vertretbaren Aufwand auszuführen.

2.7 Grundwassermodelle

Die Begriffe System, Modell und Simulationsprogramm werden oft nicht klar genug unterschieden. Insbesondere wird ein Simulationsprogramm oft als «Modell» oder «Computermodell» bezeichnet. Es ist aber oft nützlich, z.B. das Modell begrifflich vom Programm zu trennen.

In der Literatur wird eine Vielzahl unterschiedlicher, zum Teil konkurrierender Definitionen genannt (zusammenfassend in MATTHIES, 2002). In der vorliegenden Arbeit kann auf die unterschiedlichen Definitionen und Begrifflichkeiten nicht eingegangen werden. Es ist dennoch sinnvoll, zur Klärung der Begrifflichkeiten, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, einige Definitionen darzustellen. Es werden, aus den genannten Gründen, nur Definitionen aus der Arbeit von MATTHIES verwendet.

System:

Ein System bezeichnet ein Gebilde, das aus Elementen (Teilsystemen) aufgebaut ist, zwischen denen Beziehungen bestehen. Die Elemente sind einer Wechselwirkung ausgesetzt. Offene Systeme (lebende Systeme) müssen sich zur Aufrechterhaltung ihrer Lebensfunktionen mit ihrer Umgebung bzgl. der Aufnahme von Materie oder Energie austauschen. Sie wechselwirken mit ihrer Umgebung und verändern dadurch ihren Zustand.

Das Gesamtsystem „natürliche Umwelt“ lässt sich z.B. in den Teilsystemen, seinen Kompartimenten, Wasser, Boden und Luft getrennt voneinander untersuchen und beschreiben. Man betrachtet zunächst die Teilsysteme und analysiert deren Wirkungsstruktur, um anschließend das Verhalten des Gesamtsystems als Zusammenspiel der Teilsysteme zu verstehen.

Bei der Systemanalyse konstruiert der Betrachter der Systeme ein Modell. Der Bearbeiter entscheidet darüber, welche relevanten Elemente und Beziehungen des Systems er im Modell abbilden möchte.

Modell:

Modelle sind vereinfachte Ausschnitte der Wirklichkeit oder Möglichkeit. Das erstellte Modell ist immer ein begrenztes, verkürztes, abstrahiertes Abbild der Wirklichkeit, das nur diejenigen Inhalte des Originals erfasst, die dem Modellnutzer für seine erwünschte Anwendung nützlich erscheint. Das Modell ist eine konzeptionelle Vorstellung über ein System, das möglicherweise, aber nicht notwendigerweise mathematisch formuliert ist (mathematisches Modell). Das Modell muss auf seine Plausibilität geprüft werden, d.h. die Modellgültigkeit, die

Verhaltensgültigkeit und die Anwendungsgültigkeit muss erfüllt sein. Sind diese Voraussetzungen gegeben, können mit Hilfe eines Simulationsprogrammes Szenarien simuliert werden.

Simulationsprogramm:

Computerprogramm, das die Gleichungen eines vorgegebenen oder eines benutzerdefinierten Modells lösen und die Szenarien geeignet darstellen kann.

Bei der Simulation werden Experimente an einem Modell durchgeführt, um Erkenntnisse über das reale System zu gewinnen.

Prozess

In der Systemtheorie wird als Prozess eine dynamische Aufeinanderfolge von verschiedenen Zuständen eines Systems bezeichnet.

Der direkte Weg, ein System zu beschreiben, ist die Beobachtung der interessierenden Parameter und Zustände. Für den Fall eines Grundwasserkörpers ist dies häufig jedoch nicht möglich, weil Messzeiträume zu lang und zu kostenintensiv sind, die interessierenden Horizonte nicht eindeutig im Voraus lokalisierbar sind, das System zerstört würde, oder die Beobachtung technisch nicht durchführbar ist. Als Alternative kommt eine mathematische Modellbildung in Betracht. Das reale System wird dabei immer vereinfacht und abstrahiert dargestellt.

Die Abbildung 2.7.1 stellt den prinzipiellen Ablauf bei der Modellerstellung und Berechnung von Szenarien dar.

Zunächst erfolgt die Erstellung eines Konzeptmodells zur Hydrogeologie und zur Geochemie des Untersuchungsgebietes. Dazu wird eine hydrogeologische und geochemische Systemanalyse ausgeführt, in deren Ergebnis ein hydrogeologisches und ein geochemisches Modell entsteht.

Das hydrogeologische Modell wird diskretisiert und für das aufzubauende Strömungsmodell wird ein Simulationsprogramm gewählt. Die Parameter und Randbedingungen werden dem Modell zugewiesen. Das Modell wird kalibriert und verifiziert und im Ergebnis entsteht ein stationär oder instationär kalibriertes Strömungsmodell, das als Grundlage für eine Stofftransportmodellierung zur Verfügung steht.

Parallel wird das geochemische Modell aufgebaut. Nach der Wahl des Transportprogramms erfolgt die Parameterbelegung und Zuweisung von Anfangs- und Randbedingungen der Transport- und Umsatzparameter. Die Kopplung mit dem kalibrierten Strömungsmodell ermöglicht nun die Kalibrierung des Stofftransportmodells. Nach erfolgter Verifizierung können Szenarien zum Stofftransport berechnet werden.

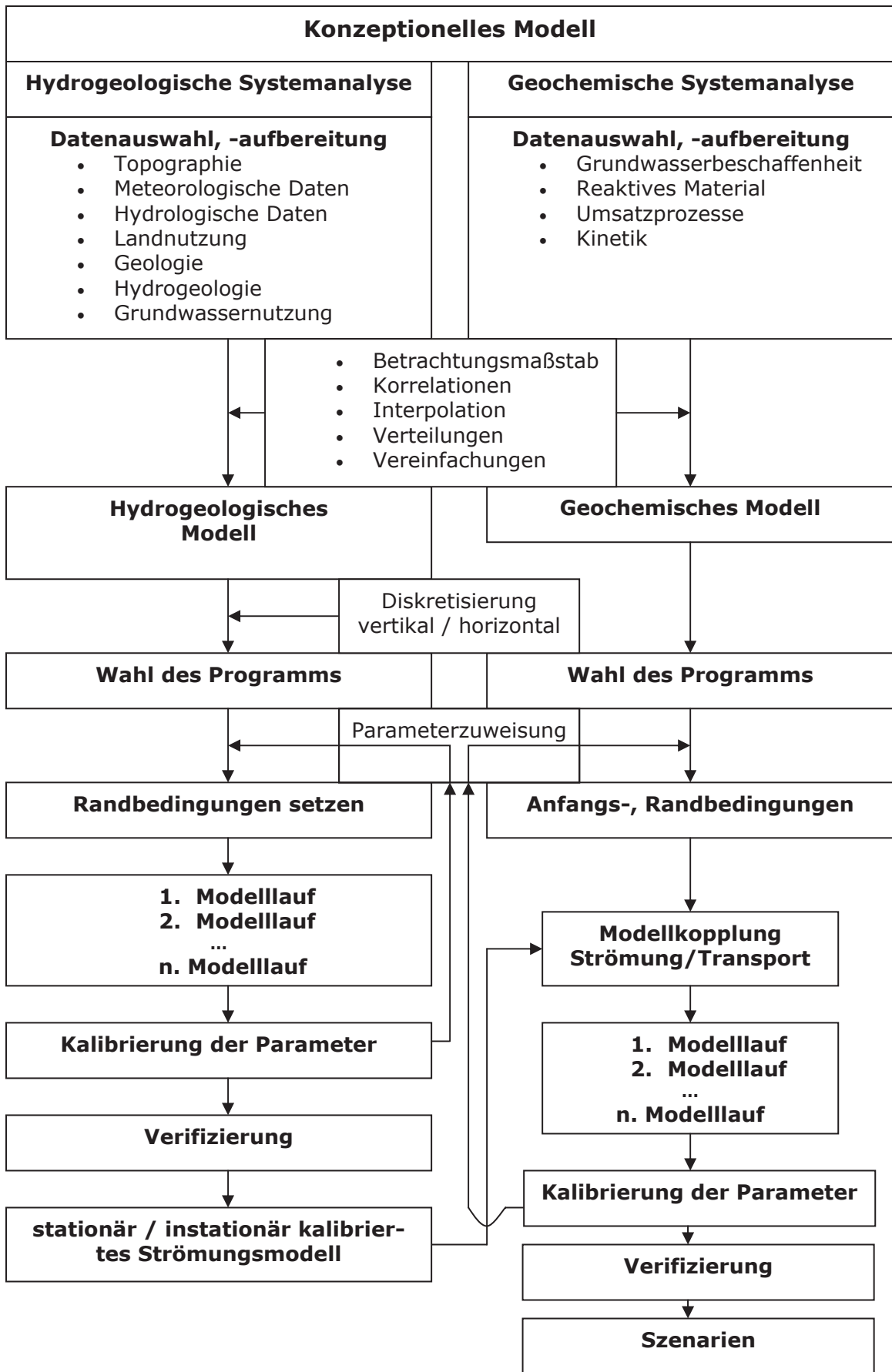


Abbildung 2.7.1. Prinzipieller Ablauf der Modellerstellung und Berechnung von Szenarien.

Numerische Grundwassermodelle werden für die Untersuchung von Strömungs- und Stofftransportprozessen häufig angewendet. Für Prognosen der Auswirkungen von Nutzungsänderungen oder anthropogener Eingriffe auf die Grundwasserdynamik und die Grundwasserbeschaffenheit stehen zweidimensionale und vermehrt dreidimensionale Simulationsprogramme zur Verfügung. Zu nennen sind auf der Seite der Strömungsaufgaben z.B. die Grundwassererkundung, die Grundwasserbewirtschaftung, die Planung und Steuerung von Wassergewinnungsanlagen, die Ausweisung von Wasserschutzgebieten, die Beurteilung von Eingriffen in den Grundwasserhaushalt infolge von Baumaßnahmen, der Grundwasserschutz und auf der Seite der Transportaufgaben z.B. die Identifikation von Schadstoffquellen und die Beurteilung hydraulischer Sanierungsmaßnahmen.

Es existieren eine Vielzahl kommerzieller Anwender-Simulationsprogramme, die in der Lage sind auch komplexe Strömungsaufgaben auf den unterschiedlichsten Skalenebenen und in drei Dimensionen zu lösen, wie z.B. FeFlow (WASY, 2005) oder MODFLOW (MC DONALD ET AL., 1988).

Die Beschreibung von Mehrphasenproblemen, z.B. die Ausbreitung von nicht oder schwer löslichen Schadstoffen im Grundwasser, oder Mehrkomponentenproblemen ist eine komplexere Aufgabe, die sich noch weitgehend im Forschungsstadium befindet (BFG, 2002). Dazu müssen die wesentlichen Prozesse der Grundwasserströmung, des Transportes gelöster Substanzen und der reaktiven Wechselwirkungen modelliert werden (CIRPKA, 1997). Die numerische Abbildung der Grundwasserströmung erfolgt unabhängig vom Stofftransport und den reaktiven Prozessen. Die Ergebnisse der Strömungssimulation werden als Eingangsparameter der Transportberechnung zur Verfügung gestellt. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Transport und den reaktiven Prozessen erfolgt in einem reaktiven Transportmodell.

Diese Möglichkeit neben STRÖMUNG und TRANSPORT auch reaktive Stofftransportprozesse in einem REAKTIONS-Modul zu berücksichtigen, oder in eigenständigen Modellen zu simulieren, ist bereits mit einer Vielzahl von Ansätzen gegeben, dennoch auch heute noch Gegenstand der Forschung (z.B. KINZELBACH ET AL., 1998). Die prinzipielle Notwendigkeit, diese Prozesse für z.B. Fragen der Sanierung, der Prognose der Rohwasserbeschaffenheit oder der Bewirtschaftung von Schutzgebieten zu untersuchen, zu identifizieren und zu mathematisieren, wird deutlich, wenn man sich die Vielzahl von Prozessen und Mechanismen betrachtet, die das Transportregime beeinflussen oder gar dominieren. In Tabelle 2.7.1 sind die Vorgänge und Prozesse dargestellt, die numerisch modelliert werden können (Strömung, Transport und Reaktion). Jeder dieser Vorgänge kann unterschiedlich modelliert werden, z.B. die Strömung stationär oder instationär oder zwei- oder dreidimensional. Für die Modellierung der Reaktion können unterschiedliche chemische und / oder biologische Prozesse berücksichtigt werden, der Transport kann mit oder ohne Diffusion erfolgen usw.. Die Tabelle gibt einen Überblick über die möglichen Vorgänge.

Tabelle 2.7.1. Möglichkeiten und Modellierung von Grundwasserströmungs- und Transport- bzw. Reaktionsvorgängen (SCHENK & KAUPE, 1998)

Numerische Modellierung		
Strömung	Transport	Reaktion
stationär / instationär gesättigt / ungesättigt	konservativ	Chemische Prozesse Redoxreaktion
poröses Medium klüftiges Medium	Konvektion Diffusion Dispersion	Lösung - Fällung Sorption - Desorption Ionenaustausch Komplexbildung
horizontal vertikal	dichteabhängig dichteunabhängig	Physikalische Prozesse Filtration
eindimensional zweidimensional dreidimensional	Einphasenfluß Mehrphasenfluß	Verdünnung Gasaustausch / Verdampfung Radioaktiver Zerfall
einschichtig mehrschichtig		Biologische Prozesse
Kombination von :		
STRÖMUNG		
STRÖMUNG	+ TRANSPORT	
STRÖMUNG	+ TRANSPORT	+ REAKTION

Die für die Modellierung hydrochemischer Transport- und Reaktionsprozesse zur Verfügung stehenden Modelle lassen sich in unterschiedliche Gruppen einteilen :

Die Gruppe der **thermodynamischen Gleichgewichtsmodelle** befasst sich mit Reaktionen von gelösten und festen Stoffen in wässriger Lösung, ohne eine Grundwasserströmung zu berücksichtigen. Hier seien Modelle wie z.B. PHREEQE (PARKHURST ET AL., 1980) und WATEQ4F (nach BALL ET AL., 1979) genannt. Gleichwohl können diese Modelle an Strömungsmodelle oder Modelle zur Transportbeschreibung gekoppelt werden, um so z.B. den Transport von mehreren Komponenten zu simulieren.

Das Programm TReAC (NITZSCHE, 1997) zur Modellierung des reaktiven Stofftransports im Boden und im Grundwasser arbeitet mit den Ergebnissen beliebiger Strömungsmodelle. Die geochemischen Reaktionen werden innerhalb von TReAC mit PHREEQE modelliert. Das Programm kann zudem Sorption, Ionenaustausch und radioaktiven Abbau, sowie deren Nebenprodukte berücksichtigen.

Eine weitere Gruppe von Programmen berücksichtigt bei der Simulation von Szenarien die **Modellierung kinetisch gesteuerter Reaktionen** in der gesättigten Zone. Genannt seien hier beispielhaft die folgenden Modelle :

Das **Multi-Komponenten-Transport-Reaktions Programm** von LENSING ET AL. (1994).

Das Multikomponenten - Reaktions- und Transportmodell behandelt bakteriell katalysierte Redox - Prozesse. Es besteht prinzipiell aus einem Transportteil, einem chemischen und einem kinetischen Submodell. Der Transportteil des Modells löst die instationäre Differentialgleichung der Konvektion und der Dispersion, das reine chemische Submodell entspricht konzeptionell einem thermodynamischen Gleichgewichtsmodell.

Das Programm **Trabi** von SCHÄFER (1992)

Das Modell bildet simultan die Auswirkung von Strömung, physikalischem Transport und heterotropher mikrobiologischer Aktivität auf maximal 11 wechselwirkende chemisch - biologische Spezies nach. Grundlage des Transportprogramms (Trabi = Transport und Biologie) ist Konvektion und Dispersion. Kern der Umsetzungen ist das aerobe und anaerobe Wachstum der Mikroorganismen, welches durch die Monod - Kinetik ausgedrückt wird.

Das Programm **TBC** von SCHÄFER ET AL.(1998):

Das reaktive Transportprogramm TBC (Transport, Biochemie und Chemie) löst die Gleichungen des reaktiven Transportes im Grundwasser für drei Dimensionen. Das Programm erlaubt dem Benutzer die Spezifizierung eines weiten Feldes möglicher biochemischer und chemischer Reaktionen. Es wurde entwickelt, um die Wirkung biologisch induzierter Schadensfall - Sanierungen simulieren zu können, und zwar für Säulenexperimente, für Redoxprozesse, gekoppelt mit Kohlenstoffabbau, für biologische Abbauprozesse, sowie für einfache diagenetische Prozesse in Sedimenten.

Die Güte der Ergebnisse von Modellrechnungen bei der Anwendung thermodynamischer Gleichgewichtsmodelle hängt, neben der Güte des Datenmaterials, davon ab, dass das Modell alle wichtigen Prozesse hinreichend genau erfassen kann (HOLLERUNG, 1990).

Nachfolgend werden einige Limitierungen bei der Anwendung von Gleichgewichtsmodellen genannt :

- Der für die Modellrechnung angenommene thermodynamische Gleichgewichtszustand des Grundwasserleiters trifft in der Realität nicht zu.
- Mikrobiell gesteuerte Reaktionen, können nicht als thermodynamisches Gleichgewicht formuliert werden, da u.a. häufig die genaue Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen nicht bekannt ist.

- Die Größe der thermodynamischen Konstanten ist unsicher. Nach HOLLERUNG schwanken sie oft um ein oder zwei Größenordnungen.

Andere Untersuchungen, z.B. von BOENING (1990) zur Verifikation thermodynamischer Gleichgewichtsmodelle anhand von Feld- und Laborversuchen, ergaben prinzipiell gute Übereinstimmungen mit von PHREEQE durchgeführten Berechnungen. Zur korrekten Modellierung der Ergebnisse der Versuche war jedoch in verschiedenen Konzentrationsbereichen der Ansatz variabler Gleichgewichtskonstanten notwendig.

SCHÄFER (1992) beschreibt für die Anwendung seines Programms „Trabi“ Grenzen bei der Simulation, die durch Erweiterungen des Gleichungssystems, also durch zunehmende Verfeinerung der Prozessbeobachtung durch die Implementierung, z.B. zusätzlicher Redoxreaktionen, nicht mehr überschritten werden können. Als wichtige Limitierung identifiziert er die heterogene räumliche Verteilung sowohl physikalischer wie auch chemisch-biochemischer Parameter im Untergrund. Es ist unmöglich, diese Verteilung als Input-Parameter in einem Modell zur Verfügung zu stellen. Schäfer spricht in diesem Zusammenhang von effektiven makroskopischen Ersatzparametern, die mit einem vertretbaren Aufwand aus Messungen zu bestimmen seien.

Weitere Limitierungen, die für jeden kinetischen Ansatz gelten, sind:

- Die Übertragung der im Laborversuch ermittelten kinetischen Konstanten von der Poren-Skala (Mikro-Skala) auf die Makro-Skala wie z.B. Einzugsgebiet oder Region ist zumindest problematisch. Im Laborversuch können Variabilitäten, wie sie im Großmaßstab auftreten und dadurch die Prozesse z.B. auf der Skala einer Stromröhre in ihrer Kinetik beeinflussen können, nicht abgebildet werden.
- Die Identifikation von Reaktionskinetiken ist, je nach Stoffinventar und den zeitvarianten Änderungen im Grundwasserleiter, im Laborversuch und im Gelände eine äußerst komplexe Aufgabe und kann zudem eine lange Zeit in Anspruch nehmen.

Das Transportprogramm MT3D99 (Modular 3d Transport, nach ZHENG, 1999) ermöglicht die Berechnung des Nitrattransports im Grundwasser und setzt den Einsatz des Grundwasserströmungsmodells MODFLOW voraus. In der eingesetzten Version von MT3D99 können Advektion, Dispersion, Sorption und Abbau 1. Ordnung berücksichtigt werden.

Nach einer Erhebung der BFG (2002) sind gekoppelte Grundwassermodelle bislang wenig in der Praxis eingesetzt worden. Unter einem gekoppelten Modell verstehen die Autoren die simultane Verarbeitung der in den unterschiedlichen Kompartimenten Atmosphäre - Boden - Oberflächenwasser - Grundwasser ablaufenden Strömungs-, Transport- und Reaktionsprozesse. Dem aktuellen Sprachgebrauch nach entspricht diese Definition allerdings eher der Bezeichnung für integrierte Rechenprogramme. In integrierten Programmen kommunizieren die Teilkompartimente (Teilmodelle) während der Rechenläufe miteinander, die Wechselbeziehungen können so erfasst werden.

Als Gründe für den bislang begrenzte Anwendung integrierter Modelle werden genannt:

- Hoher Rechenaufwand zur Abarbeitung von ineinander geschachtelten Iterationsprozessen
- Skalenbezogene Probleme - Unterschiedlichkeit der der Skala der Datengewinnung und der Skala der Modellauflösung
- Erhöhter Aufwand für die Datenbeschaffung, bzw. Probleme der Datenverfügbarkeit
- Geringe Anzahl kommerzieller Software
- Erhöhte Anforderungen an Lösungsalgorithmen und Kopplungsmechanismen
- Hohe fachliche Anforderungen an den Modellbearbeiter
- Unterschiedliches Raum-Zeit-Verhalten der maßgeblichen Prozesse

2.8 Simulation des Nitrattransportes im Grundwasser

KINZELBACH ET AL. (1991) haben ein Multi-Spezies Transport Modell, das die Wechselwirkung von Sauerstoff, Nitrat, organischem Kohlenstoff sowie Bakterien unter der Berücksichtigung des mobilen Porenwassers, der Biophase und dem Aquifermaterial abbildet, auf natürlich ablaufende und angeregte (Zugabe von Nitrat als Oxidant) Denitrifikationsprozesse in Grundwasserleitern angewendet. Im Grundwasserleiter ohne Zugabe von Nitrat als Oxidant konnten sie darstellen, dass der limitierende Faktor der heterotrophen Denitrifikation die Verfügbarkeit des partikulären organischen Kohlenstoffes war. Für den Fall der angeregten Denitrifikation konnten die Durchbruchkurven für DOC und Nitrat in einem horizontal - ebenen Modell nachgebildet werden. Im Ergebnis der Arbeit wird von Kinzelbach angezweifelt, dass eine prognostische Modellierung (2- oder 3-dimensional) von Nitrat - Konzentrationsverteilungen im Feld generell möglich sein wird. Einerseits sind lokale Fließgeschwindigkeiten aufgrund lokaler Heterogenitäten nicht im Modell abbildbar. Andererseits ist die Verteilung der chemischen Eigenschaften und der Verfügbarkeit reaktiver Materialien in der Aquifermatrix, wie z.B. des organischen Kohlenstoffes, sowie der Wechselwirkungen und Austauschprozesse zwischen den Phasen nicht im Detail zu ermitteln. Nach Kin-

zelbach sollte sich die Anwendung von Modellen eher auf das Testen von Hypothesen, Sensitivitätsanalysen, halbquantitative Schätzungen oder stochastische Analysen konzentrieren.

ENGESGAARD & KIPP (1992) haben das Fortschreiten einer Nitratfront unter Ab-
laufen einer autotrophen Denitrifikation mittels eines ein-dimensionalen geoche-
mischen Transportmodells nachgebildet. Für das Rabis-Creek Feldexperiment in
Dänemark ermittelten sie eine Frontgeschwindigkeit von 0,58 m/a bei einer Ab-
standsgeschwindigkeit von 25 m/a.

GRAF & SCHÄFER (2002) haben mit einem numerischen Strömungs- und Trans-
portmodell den regionalen Nitrattransport im Einzugsgebiet eines Wasserwerkes
simuliert. Dabei wurde nur ein geringfügiger Abbau von Nitrat (Simulation eines
Abbaus 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 85 Jahren) berücksichtigt. Dar-
gestellt werden zwei Varianten, die sich bezüglich der räumlichen Verteilung des
Nitrateintrages unterscheiden. Im ersten Fall wurden die eingebrachten Nitrat-
konzentrationen im gesamten intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebiet
gleichmäßig erhöht. Im anderen Fall wurden für die ackerbaulich genutzten Flä-
chen im Gebiet zwei unterschiedliche Eintragsituationen für Nitrat angesetzt.
Eine Erhöhung der Nitrateintragskonzentration wurde nur für die unmittelbaren
Nahbereiche der Wasserwerksbrunnen vorgenommen. Beide Varianten lieferten
vergleichbare Ergebnisse bezüglich des bisherigen Verlaufes der Nitratkonzentra-
tionen in den Wasserwerksbrunnen. Für beide Fälle wurden nachfolgend Progno-
serechnungen über einen Zeitraum von 20 Jahren ausgeführt. Dabei zeigte sich
für den ersten Fall eine deutliche Verringerung der Nitratkonzentrationen (Werte
um 20 mg/L), im zweiten Fall ergab die Simulationsrechnung ein gleich bleiben-
des Niveau der Nitratkonzentrationen (Werte um 40 mg/L). GRAF & SCHÄFER
führen diese gegenläufigen Ergebnisse auf die stark vereinfachten Eingabedaten
(konstante Annahme der Grundwasserneubildungsrate), die generelle Trägheit
des Systems (großes Modellgebiet und lange Zeitspannen) sowie die vorhande-
nen Unsicherheiten bezüglich der räumlichen und zeitlichen Verteilung der AQUI-
ferparameter zurück. Graf und Schäfer machen keine Aussagen über eventuell
vorhandene reaktive Stoffdepots, deshalb bleibt die Unsicherheit für den Betrei-
ber der Wasserwerke über den zukünftigen Verlauf der Nitratkonzentrationen
bestehen. Sie zeigen mögliche Bandbreiten von Konzentrationsänderungen auf
und betonen die Notwendigkeit hier weitere Untersuchungen folgen zu lassen.
Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass der angesetzte geringfügige Abbau in
Zukunft eventuell ganz zum Erliegen kommen könnte, was eine weitere Verände-
rung der Nitratkonzentrationen zur Folge haben könnte.

3. Material und Methoden

3.1 Übersicht

Entsprechend den unter Kapitel 1.2 formulierten Arbeitszielen werden in den folgenden Kapiteln die Arbeits- und Untersuchungsmethoden vorgestellt. Einen Überblick über die ausgeführten Arbeiten im Untersuchungsgebiet und ihre Begründung zeigt die nachfolgende Tabelle 3.1.1.

Tabelle 3.1.1. Übersicht über ausgeführte Arbeiten

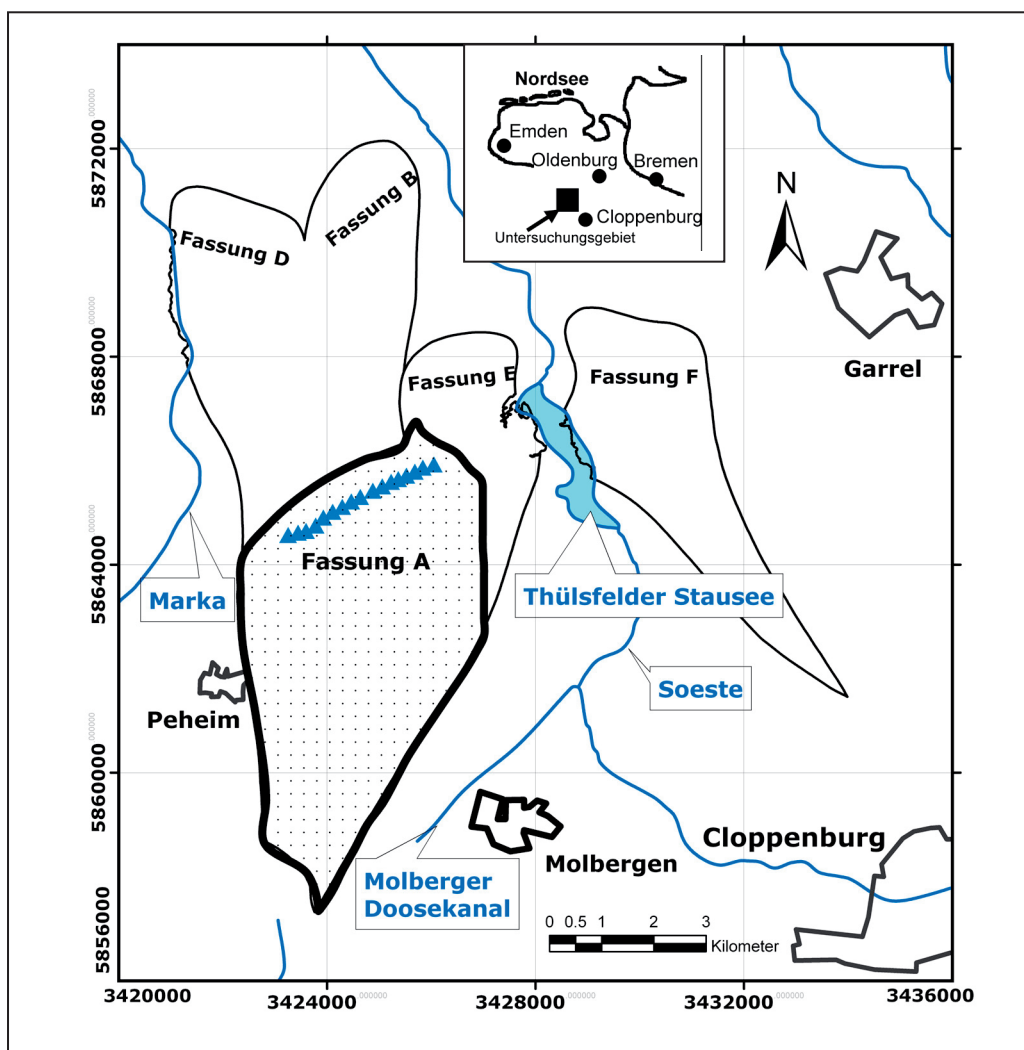
Ziel	Weg	Ausgeführte Arbeiten
Beschreibung des Gesteins und reaktiven Materials mittels ausgewählter chemischer und physikalischer Parameter	Gewinnung von ungestörten und gestörten Gesteinsproben Klassifikation des Gesteinsmaterials und Ermittlung stofflicher Parameter	Abteufen einer Seilkernbohrung und Entnahme von ungestörten Kernproben mit einem Durchmesser von 100 mm bis in eine Endteufe von 40 m uGOK, Abteufen von 13 Rammkernsondierungen im Untersuchungsgebiet & Entnahme von gestörten Gesteinsproben Untersuchungen am Kernmaterial (Sieblinie, Glühverlust, C _{TOT} , C _{org} , S _{tot} , Pyrit, S-Spezies) ¹
Variabilität Gesteinsparameter und reaktiven Materials	Statistische Auswertung - Verteilungen	Erstellung eines Abbildes von Gesteinsparametern und Reaktionsmaterial für das Untersuchungsgebiet
Teufendifferenzierte Beschreibung des Grundwassers und des Gesteins mittels ausgewählter chemischer und physikalischer Parameter	Gewinnung von teufendifferenzierten Grundwasserproben zur gezielten Erfassung der vertikalen Verteilung der Beschaffenheit des Grundwassers	Bau einer tiefengestaffelten Messstelle mit 7 Beprobungshorizonten (SGM – Messstelle). An 6 Terminen in 1999 - 2001 wurden die 7 Teufen der Messstelle beprobt und im Labor des IGW analysiert Ermittlung von Verteilungen für GW-Inhaltsstoffe und Gesteinsparameter
Teufendifferenzierte Beschreibung der Umsatzprozesse im Grundwasser	Untersuchungen zum Stoffumsatz zur Identifikation der Art der Prozesse zur Nitratelimination	Untersuchungen zu autotropher und heterotropher Denitrifikation Am Material aus der Bohrung und den Rammkernsondierungen wurden batch-Versuche ausgeführt. In Säulenversuchen zur Denitrifikation wurde Material aus 5 Teufen (SGM-Bohrung) eingebaut.
Beschreibung der Strömung im Untersuchungsgebiet – horizontal & vertikal	Ermittlung des Grundwasseralters im Gebiet	Ausführung von Grundwasseraltersbestimmungen mit der FCKW-Methode
Beschreibung des Transports und des Abbaus von Nitrat im Untersuchungsgebiet	Deskriptive Statistik, Geostatistik	Darstellung der von Gesteinsparametern und der Elimination von Nitrat für das Untersuchungsgebiet
Darstellung der Strömungsverhältnisse	Aufbau des Strömungsmodells mit Berechnungsprogramm MODFLOW	Modellaufbau des Untersuchungsgebietes, Diskretisierung, Parameterbelegung aus den Ergebnissen des hydrogeologischen Modells, Kalibrierung und Verifikation
Darstellung der Umsatz- und Transportvorgänge von Nitrat im Grundwasserleiter	Aufbau des Transportmodells mit Berechnungsprogramm MT3D99	Parameterbelegung aus den Ergebnissen des geochemischen Modells
Szenarien	Berechnungen mit Strömungs- und Transportmodell	Aufbau Strömungs- Transportmodell Kalibrierung Verifizierung

Legende:

C_{TOT} = Gesamtkohlenstoff; C_{org} = Organischer Kohlenstoff; S_{tot} = Gesamtschwefel; S-Spezies = Schwefel Spezies

3.2 Lage des Untersuchungsgebietes

Das Trinkwasserschutzgebiet Thülsfelde mit seinen insgesamt 5 Trinkwasserfassungen (A, B, D, E und F) hat eine Gesamtgröße von 74 km² (Abbildung 3.2.1). Es liegt ca. 15 Kilometer nordwestlich von Cloppenburg im Oldenburgischen Münsterland und gehört administrativ zum Landkreis Cloppenburg. Der Oldenburgisch-Ostfriesische Wasserverband, nachfolgend mit dem Kürzel OOWV bezeichnet, kann mit Bewilligung der Bezirksregierung Weser-Ems vom 9.7.1986 bis zu 14,6 Mio m³ Grundwasser entnehmen. Die Einzugsgebiete der Fassungen A, B, D, und E liegen zwischen den Flussläufen der Marka im Westen und der Soeste mit der Thülsfelder Talsperre im Osten. Östlich der Talsperre befindet sich das Einzugsgebiet der Fassung F.



Legende:

- ▲ Fassungsbrunnen F1 bis F17 der Fassung A. Brunnen F17 ist der Brunnen der die Fassungsreihe im Westen begrenzt, Brunnen F 1 begrenzt die Fassung im Osten.

Abbildung 3.2.1. Übersichtskarte und Karte des Thülsfelder Trinkwasserschutzgebietes.

In Tabelle 3.2.1 ist eine Übersicht über die Fassungen gegeben. Dargestellt ist die am höchsten gelegene Filteroberkante (FOK) und die am tiefsten gelegene Filterunterkante (FUK) in m uGOK. Die Pumpen der Brunnen sind für die Lastzustände Nulllast und Vollast ausgelegt. Die Leistung der einzelnen Brunnen schwankt zwischen 60 und 70 m³/h. Aufgezeichnet werden vom Wasserwerk die Betriebsstunden. Die Ermittlung der Entnahme erfolgte über die Multiplikation von Betriebsstunden und einer angenommenen mittleren Leistung von 65 m³/h.

Tabelle 3.2.1. Fassungen im Trinkwasserschutzgebiet Thülsfelde.

Fassung	A	B	D	E	F	
Brunnen Nr.	1-17	20-23	36-41	42-47	49-55	
verfilterter Teufenbereich in m uGOK ¹	FOK: 30	75	70	30	95	
	FUK: 87	125	145	95	164	
mittlere Filterlänge	50 m	40 m	40 m	50 m	30 m	
Entnahme² in 2000 in Millionen m³	5,65	1,38	1,01	1,50	2,36	<u>Summe</u> <u>11,91</u>

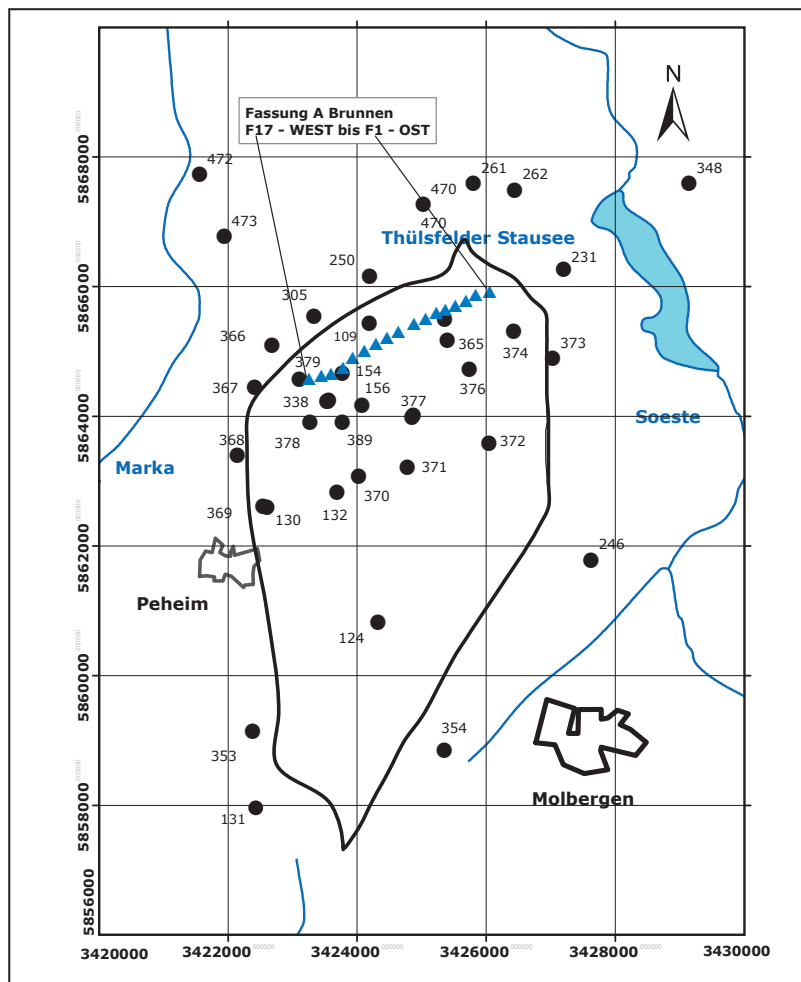
Die vorliegende Arbeit ist begrenzt auf das Einzugsgebiet der Fassung A des Wasserwerks Thülsfelde, das mit 27 km² das größte Teileinzugsgebiet aller betriebenen Fassungen darstellt.

3.3 Modellaufbau Geologie und Geochemie

Als Datengrundlage standen für das Einzugsgebiet der Grundwasserfassung A Informationen zur Geo- und Hydrogeologie sowie zur Grundwasserbeschaffenheit zur Verfügung. Diese großräumig erhobenen Daten wurden durch eigene Erkundungsarbeiten im Gebiet ergänzt. Die Zusammenführung der Daten ergaben im Ergebnis das hydrogeologische und das hydrochemische Modell.

3.3.1 Informationen über das Untersuchungsgebiet

Neben den Berichten von JOSOPAIT (1976, 1990) zur Geologie und Hydrogeologie für das Einzugsgebiet Thülsfelde, standen geologische Informationen aus Bohrprofilen zu 38 Vorfeldmessstellen und 17 Entnahmebrunnen zur Verfügung, Abbildung 3.3.1 (OOWV, 2005a; siehe Anlage 4b).



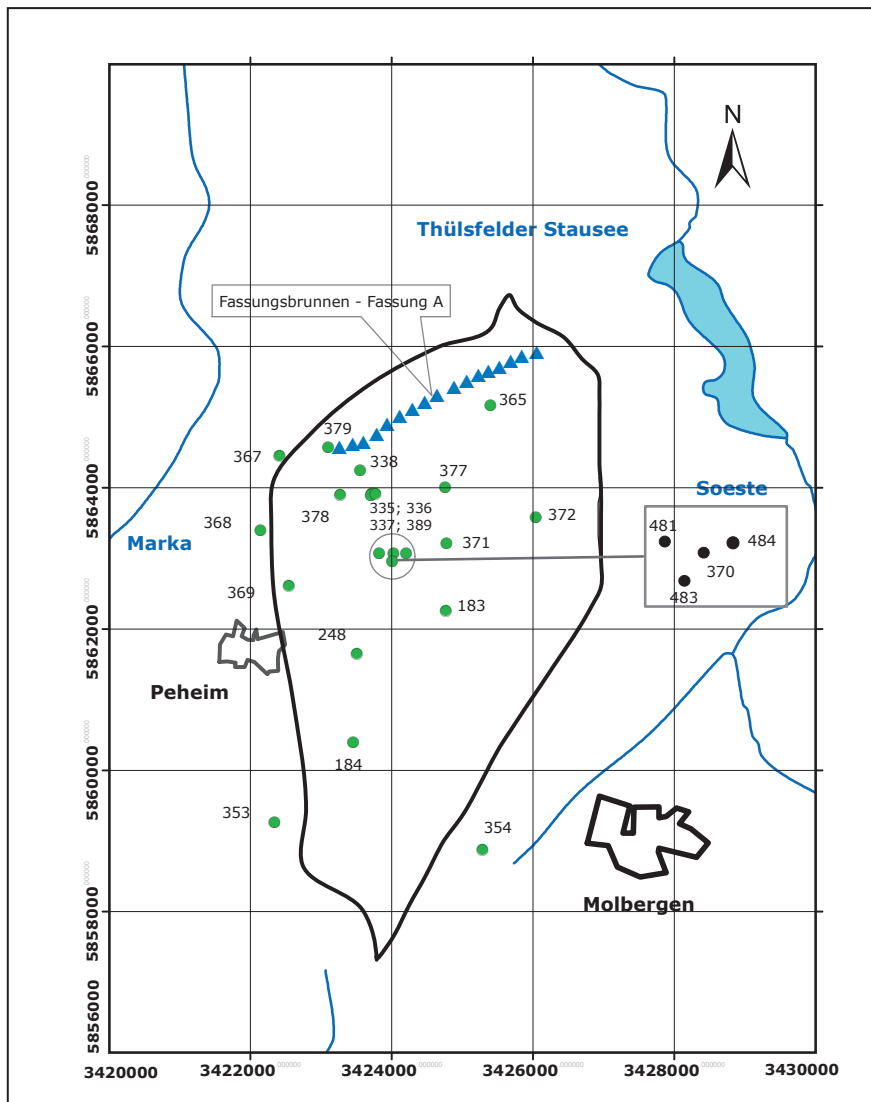
Legende:

- 377 - Lokation der Bohrung 377
- ▲ Fassungsbrunnen

Abbildung 3.3.1. Lokation der Bohrpunkte, an denen Bohrprofile zur Auswertung der Geologie zur Verfügung standen (OOWV, 2005a).

Die angegebenen Bezeichnungen der erbohrten Schichten (Bodenhauptart, Beimengungen) in den Bohrprofilen sind dabei das Resultat aus der Fingeransprache des Bohrmeisters während der Bohrung. Es wurden keine weitergehenden Untersuchungen, wie z.B. Kornverteilungsanalysen etc. ausgeführt.

Weiterhin standen Daten zu Grundwasserständen und Grundwasserbeschaffenheit an 24 Vorfeldmessstellen und 17 Entnahmebrunnen zur Verfügung (Stammdaten, aus OOWV, 2005a).



Legende:

- 377 - Lokation der Beschaffenheitsmessstelle 377 ▲ Fassungsbrunnen

Abbildung 3.3.2. Lokation der Messstellen, an denen Informationen aus Beprobungen der Grundwasserbeschaffenheit und aus Wasserstandsbeobachtungen zur Auswertung vorlagen (OOWV, 2005a).

Die Tabelle 3.3.1 enthält Angaben zur Bezeichnung, Lage, Tiefe, und Verfilterungstiefe der Messstellen. Die einzelnen Messstellen sind entsprechend der Lage ihrer Filterunterkanten in drei Tiefengruppen, die Messstellengruppen MG1, MG2 und MG3 eingeteilt worden.

Tabelle 3.3.1. Stammdaten zu den zur Auswertung zur Verfügung stehenden Messstellen im Vorfeld.

	Lfd. Nr.	Mess- stellen Nr. P...	Rechts	Hoch	GOK mNN	FOK (mu- GOK)	FUK (mu- GOK)	FUK mNN
Meßstellengruppe 1 oberflächennahe Meß- stellen Filterlagen ¹⁾ in : 7.5-16 m uGOK 24.4 mNN bis 14 mNN	1	248	3423500	5861650	37.9	11.5	13.5	24.4
	2	335 ¹⁾	3423720	5863920	32.8	13	15	17.8
	3	338	3423550	5864250	29	13	15	14
	4	365	3425395	5865174	28,6	10	12	16,6
	5	369	3422539	5862612	31	8	10	21
	6	371	3424774	5863219	33	10	12	21
	7	377	3424750	5864010	30	10	12	18
	8	378	3423267	5863905	32	12	14	18
	9	379	3423098	5864574	34	14	16	18
	10	481	3424160	5862880	33.5	7.5	9.5	24
	11	482	3423820	5863080	34	9	11	23
	12	483	3424000	5862960	33.5	9	11	22.5
	13	484	3424200	5863080	32.8	9	11	21.8
Meßstellengruppe 2 mitteltiefe Meßstellen Filterlagen in : 22-27.7 m uGOK 11 mNN bis 7 mNN	14	336 ¹⁾	3423710	5863910	32.7	23	25	7.7
	15	353	3422340	5859260	34.7	23.7	27.7	7
	16	354	3425280	5858870	34.6	23.2	27.2	7.4
	17	367	3422408	5864455	27	18	20	7
	18	368	3422137	5863405	35	22	24	11
	19	370	3424022	5863077	33.5	22	24	9.5
	20	372	3426040	5863584	30,2	18	20	10,2
Meßstellengruppe 3 tiefe Meßstellen Filterlagen in : 33-59 m uGOK von -2,2 mNN bis -27 mNN	21	183	3424760	5862260	36.1	43	45	-8.9
	22	337 ¹⁾	3423700	5863900	32.8	33	35	-2.2
	23	389 ¹⁾	3423760	5839916	32	57	59	-27
	24	184	3423450	5860400	35,6	40	42	-6,4
Sondermessstelle SGM	25	SGM	3424100	5862920	33.5	²⁾	-	-

Die Filterlage bezieht sich auf die Lage der **Filterunterkante (FUK) in m uGOK**. Die Filterlängen betragen bei den meisten Messstellen 2 Meter. Nur die Messstellen P 353 und P 354 haben 4 Meter lange Filter.

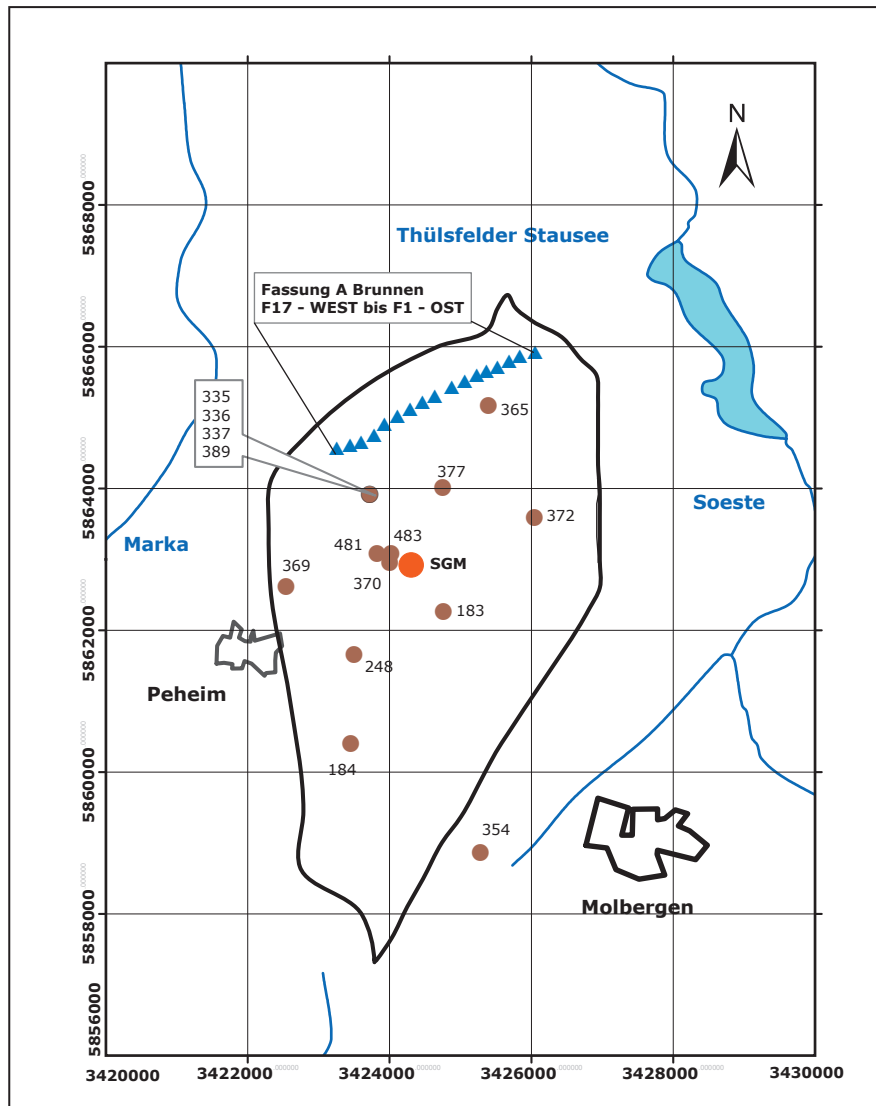
- 1) Die bezeichneten Messstellen bilden eine Mehrstufenmessstelle, an der die Beschaffenheit des Grundwassers an einem Standort teufendifferenziert bestimmt werden kann.
- 2) Die Sondermessstelle SGM ist als Multi-Level-Brunnen ausgebaut. Die 7 Beprobungshorizonte liegen zwischen 5.6 und 35.6 m uGOK (siehe Kapitel 3.4). Die Beprobungselemente sind in einem Abstand von 5 Metern eingebracht worden.

Für die physikalische und geochemische Einordnung der Gesteine standen keine Daten zur Verfügung.

Um Material für Untersuchungen am Gestein zu erhalten, wurden 12 Rammkernsondierungen bis in eine Tiefe von 19 m uGOK und eine Bohrung SGM (vgl. Kapitel 3.3.3) bis in eine Tiefe von 40 m uGOK abgeteuft. Die Probenahmestellen, die Beschreibungen der Probenahme sowie die weitergehenden Untersuchungen am Gesteinsmaterial sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.3.2 Rammkernsondierungen

Im Einzugsgebiet der Fassung A des Wasserwerks Thülsfelde wurden an den in Tabelle 3.3.2 genannten Messstellen Rammkernsondierungen (Kleinrammbohrungen mit Bohraußendurchmesser $D = 36 \text{ mm}$ gemäß DIN 4021, im Folgenden abgekürzt mit **RKS**) zur Probenahme ausgeführt (Abbildung 3.3.3).



Legende:

● 377 - Lokation des Bohrpunktes RKS und ● Lokation der Bohrung SGM

▲ Fassungsbrunnen

Abbildung 3.3.3. Lokation der Bohrpunkte RKS und SGM.

Tabelle 3.3.2. Ausgewählte Standorte von vorhandenen Messstellen, an denen Rammkernsondierungen abgeteuft wurden.

Messstelle	Filtertiefe [m uGOK]	Endteufe der Mess- stelle [m uGOK]	Endteufe RKS [m uGOK]
P 248	11,5-13,5	13,5	9,5
P 354	23,2-27,2	30	15,8
P 365	9,0-11,0	13	9,0
P 369	8-10	11	8,3
P 372	9,5-11,5	13	9,5
P 377	10-12	13	9,0
P 183	43-45	102	11
P 335 ¹⁾	13-15	16	17
P 370	22-24	25	19
P 481	7,5-9,5	10,5	19
P 483	9-11	12	12
P 184	40-42	102	8

¹⁾ Die Messstelle 335 gehört zur Gruppe der Messstellen 335, 336, 337 und 389 (siehe auch Tabelle 3.3.1)

Somit standen Gesteinsproben in der Fläche des Einzugsgebietes zur Verfügung. Die erbohrten Endteufen bei diesem Verfahren liegen bei maximal 20 Metern unter Geländeoberkante (m uGOK). Die Bohrprofile sind im Anlage 4a abgelegt. Die Entnahmestellen wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- möglichst unterschiedliche Aquiferbereiche (Filtertiefe in m uGOK) mit möglichst unterschiedlichen Nitratgehalten;
- möglichst im gesamten Einzugsgebiet verteilt.

Nach dem Ziehen der Sonden wurde das Gesteinsmaterial entsprechend der organoleptischen Ansprache entnommen. Die Kriterien für entnommenes und einer Probe zugeordnetem Gesteinsmaterial waren:

- Art des Materials (Fingerprobe) – z.B. Feinsand, Schluff, Ton,
- Farbe des Materials – z.B weiß, grau-grün,

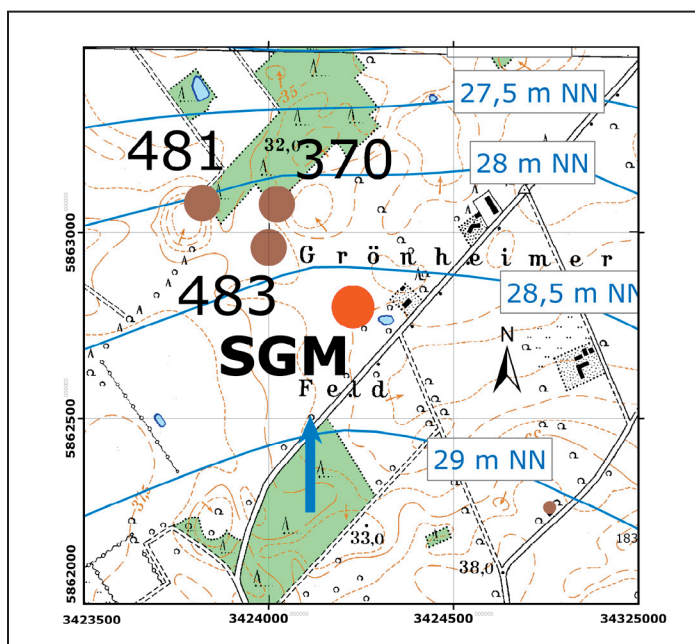
- Gehalt an organischen Inhaltsstoffen – sind Holzteilchen im Probenschuss vorhanden (keine, wenig, viel).

Die Gesteinsproben wurden in Probenahme-Tüten verpackt und in Tiefkühltruhen bei -20 °C eingelagert. Der Transport nach Dresden erfolgte in Tiefkühlboxen. Nach Ankunft der Proben im IGW erfolgte die sofortige Einlagerung im Tiefkühlraum des Institutes bei - 20 °C.

Aus der Tabelle wird ersichtlich, das überwiegend Material aus dem oberen Bereich des Aquifers erbohrt werden konnte. Dies lag an den begrenzten technischen Möglichkeiten, tiefere Bohrungen auszuführen. Die Grenze für das am Institut vorhandene Bohrsondiergerät liegt zwischen 10 und 20 m tiefen Sondierungen, je nach Lagerungszustand des angetroffenen Gesteins. Hier wird auch ein Problem bei der Erkundung deutlich, nämlich das der hohen Bohrkosten. Um eine Auflösung des Untergrundes bis in 40 Meter Tiefe zu erhalten, wären wiederum Trockenbohrungen notwendig gewesen. Die Kosten hätten pro Bohrung zwischen 2.500 und 5.000 € betragen. Diese Mittel standen nicht zur Verfügung.

3.3.3 SGM - Messstelle

Wie bereits in Kapitel 3.1.1. dargestellt, war die Datenlage über die Verteilung von Gesteins- und Grundwasser- und Umsatzparametern für Nitrat im Untersuchungsgebiet zur Beschreibung der Heterogenität ungenügend. Daher wurde an einer Lokation (siehe Abbildung 3.3.4) eine verrohrte Trockenbohrung zur Gewinnung von Gesteinsmaterial mit anschließendem Ausbau zu einer Mehrfachmessstelle nach dem Prinzip SGM (siehe Kapitel 3.4) realisiert.



Legende:

Dargestellt ist die Lage der Bohrung SGM in der Nähe der Messstellen 481, 483 und 370, in der Gemarkung Grönheimer Feld.

Die Grundwassergleichen für die Höhenlagen 29 – 27,5 mNN wurden aus Wasserstandsmessungen an vorhandenen Grundwassermessstellen (vgl. Abbildung 3.3.2) ermittelt. Der Grundwasserabstrom erfolgt in nördlicher Richtung (blauer Pfeil).

Abbildung 3.3.4. Übersichtskarte - Lage der SGM - Bohrung

Das Prinzip der SGM - Messstelle ermöglicht eine tiefendifferenzierte Beschreibung ausgewählter chemischer Parameter.

Die Wahl des Standortes ergab sich aus 3 Anforderungen:

- Die neue Messstelle musste im Anstrombereich der bereits vorhandenen Mehrfachmessstelle (P335, 336, 337,389) liegen.
- Die neue Messstelle musste im Bereich einer landwirtschaftlichen Nutzfläche liegen.
- Die Standortwahl musste repräsentativ bezüglich des Aufbaus des Untergrundes und der vorhandenen Grundwasserchemie für das Einzugsgebiet sein.

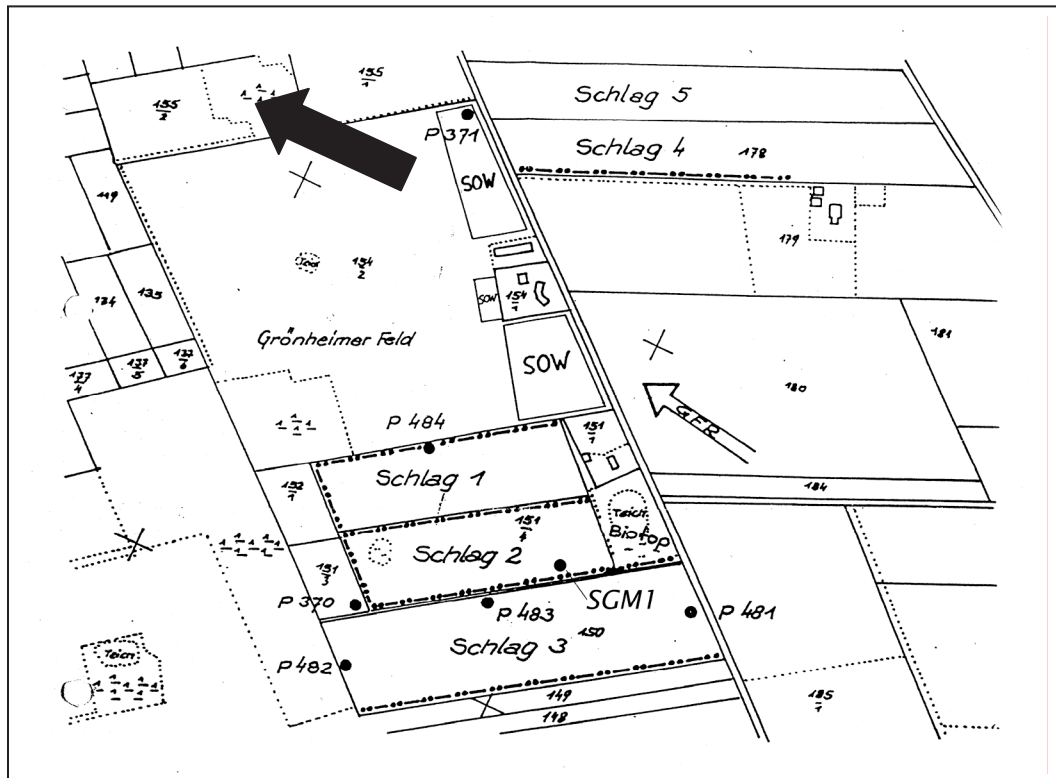
Die Auswertung der Strömungsverhältnisse, der Geologie sowie der Grundwasserchemie (vgl. Kapitel 4.7) ergab den gewählten Standort. Die Bohrung zur Gewinnung von Kernproben sowie der Bau der tiefengestaffelten Messstelle wurden im Gebiet "Grönheimer Feld", nördlich der Straße Grönheimer Feld, am Rande des Flurstückes Teich-Biotop in unmittelbarer Nähe der Messstellen P 481, P 483 und P 370 ausgeführt (Detailskizze Abbildung 3.3.5).

Die Lage der neuen Messstelle auf einer Projektfläche für ökologischen Landbau, ermöglichte zudem die Beschreibung der Auswirkungen unterschiedlicher Bewirtschaftungsmethoden.

Zur Gewinnung von gestörten und ungestörten Gesteinsproben zur Untersuchung der vertikalen Verteilung ausgewählter physikalischer, geohydraulischer und geochemischer Parameter, sowie zur Gewinnung von Material für Säulenversuche, wurde eine verrohrte Trockenbohrung bis in eine Teufe von 40 m uGOK niedergebracht. Die Kernproben wurden jeden Meter mit einem Imloch-Bodenprobenentnahmegerät mit PVC Rohrkerneinrichtung per Seilschlagbohren entnommen. Die ungestörten Kernproben haben eine Länge von 1000 mm und einen Durchmesser von 100 mm. Sie wurden unmittelbar nach der Entnahme in Tiefkühltruhen bei -20 °C eingelagert. Der Transport in das Labor des IGW erfolgte per LKW. Um ein Antauen der Proben auf dem Transport zu vermeiden, wurden in den Tiefkühltruhen während des Transports 20 kg Trockeneis verteilt. Nach Ankunft der Proben im IGW erfolgte die sofortige Einlagerung im Tiefkühlraum des Institutes bei - 20 °C.

Zusätzlich zu der Entnahme von ungestörten Kernproben wurden je 1 m Teufe gestörtes Gesteinsmaterial in einen 10 l PP- Eimer, sowie fünf 0,5 l PP - Tüten eingefüllt. Somit standen zur Verarbeitung im Labor je 1 m Teufe bereit :

- 1m Liner - Probe , d=100 mm - tiefgefroren
- 10 l Eimer - Probe
- 5 mal 0,5 l Tüten - Probe – tiefgefroren.



- Zeichenerklärung:
- | | |
|------------|------------------------------------|
| P483 | Grundwasser - Messstelle |
| SGM1 | Multilevel - Messstelle |
| SOW | Streuobstwiese |
| Schlag 1-3 | Projektfläche ökologischer Landbau |
| GFR | Grundwasserfließrichtung |
| ← | Nordpfeil |

Abbildung 3.3.5. Detailskizze der Lage der SGM-Messstelle.

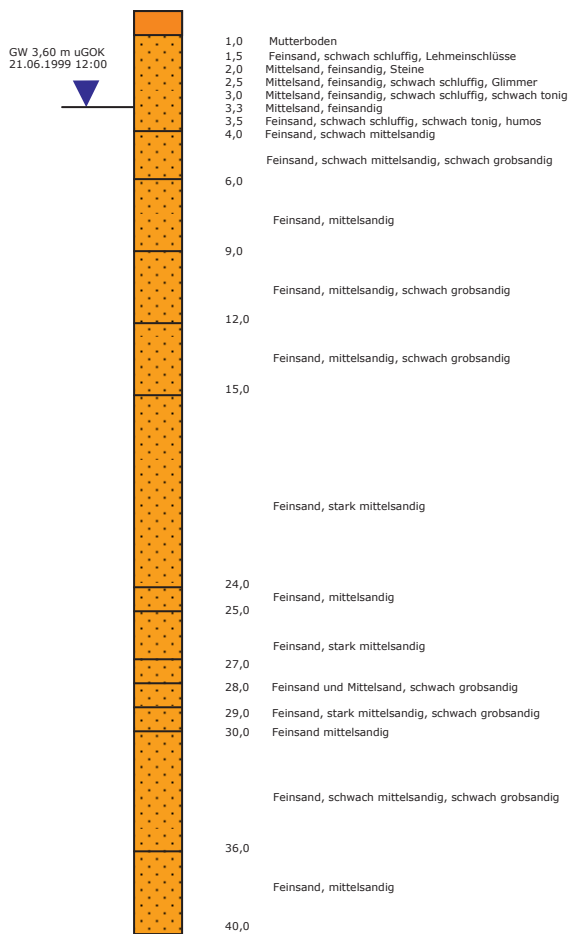
3.4 Vorstellung des Messstellenkonzepts SGM

3.4.1 Messstellenausbau

Die tiefengerechte Differenzierung von Parametern zur Grundwasserbeschaffenheit zur Bestimmung unterschiedlicher Beschaffenheitshorizonte, erfordert eine möglichst hohe Anzahl von Teufen, die sicher, d.h. ohne Vermischungseffekte und Kreuzkontaminationen beprobt werden können. Eine solche Möglichkeit ist mit dem in den 80er Jahren am IGW konzipierten SGM-System in sehr guter Art und Weise gegeben. SGM steht für **S**oil- and **G**roundwater-**M**onitoring –System (KRITZNER, 1992; LUCKNER ET AL., 1992).

Das SGM-System wurde in unmittelbarer Nähe der vorher zum Zweck der Probenahme von Gestein abgeteufte Bohrung mittels Spülbohrung (Lufthebebohrverfahren) eingebracht. Die Bohrung wurde verrohrt, so dass keine Spülzusätze verwendet werden mussten.

SGM – Bohrung Thülsfelde
GOK 33,5 mNN



Ausbauplan SGM - Messstelle

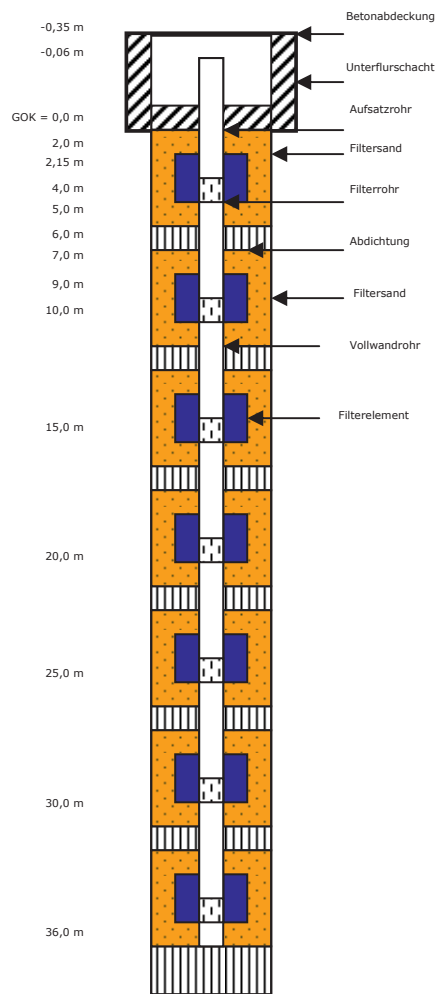


Abbildung 3.4.1. SGM – System – Bohrprofil und Ausbauplan

Das SGM-System besteht aus den Elementen (siehe Abbildung 3.4.1 und 3.4.2 sowie Bilder vom Einbau in Anlage 2):

- Filterelement
- Trägerrohr
- Druck- und Förderschläuche
- Bedienpult
- Schachtbauwerk
- Ringraumfüllung
- Abdichtungsschichten

Im Folgenden werden die einzelnen Elemente und die Funktionsweise kurz vorgestellt.

Filterelement

Das Filterelement besteht aus einem 50 cm langen PP-Kunststoffrohr, mit einem Durchmesser von 80 mm. Am unteren Ende ist eine Filterplatte aus Keramik eingelassen, durch die eine gute hydraulische Verbindung zum umgebenden Gestein hergestellt wird. Somit ist der Ort der Probennahme eindeutig festgelegt. In das Filterelement ist von oben ein Gummibalg eingeführt, der über einen PE-Schlauch mit einem Druckluftkompressor an der Oberfläche verbunden ist. Der Kontakt des Grundwassers mit der Druckluft ist ausgeschlossen, so dass der Gashaushalt der Grundwasserprobe kaum oder gar nicht beeinflusst wird.

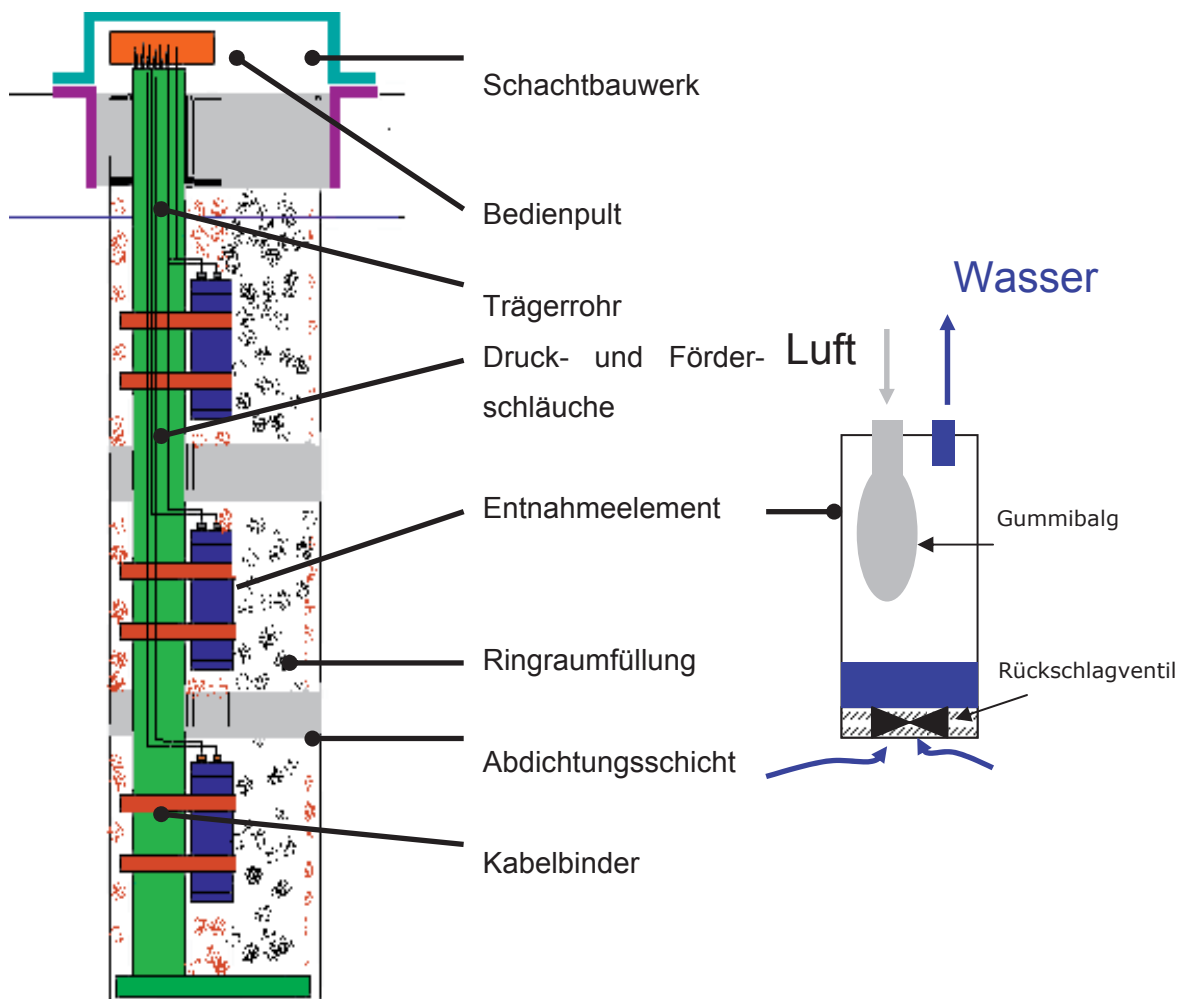


Abbildung 3.4.2. Prinzipskizze des SGM-Systems – Technische Skizze eines Entnahmeelements

Das Filterelement wird durch den natürlichen Grundwasserstrom aufgefüllt. Ein Rückschlagventil, eingelassen nach dem Keramikfilter, verhindert, dass die Ausdehnung des Gummibalgs bei der Entleerung des Filterelements Grundwasser wieder nach außen drückt. Die Entleerung erfolgt über das Einpressen eines Überdruckes über den Druckschlauch in den Gummibalg, so dass das im Filterelement befindliche Grundwasser durch die Förderleitung an die Oberfläche gedrückt wird. Hier kann über das Bedienpult eine Probennahme durchgeführt werden.

den. Die Probennahme ist unter Kapitel 3.4.2 beschrieben.

Die Filterelemente wurden in 7 Teufen eingebaut, aus Gründen der Redundanz und eines erhöhten Probenvolumens in jeder Teufe zwei. Der Einbau der Filterelemente erfolgte ausgehend von der Geländeoberkante in Tiefen gemäß der Tabelle 3.4.1. Lage und Bezeichnung der Filterelemente

Tabelle 3.4.1. Lage und Bezeichnung der Filterelemente

Teufe in m uGOK	Filterelement Nummer
-5,6	1
-10,6	2
-15,6	3
-20,6	4
-25,6	5
-30,6	6
-35,6	7

Die Teufenangabe bezeichnet dabei die Lage der Einströmtiefe in das Filterelement. Der gemessenen Grundwasserstand lag zum Zeitpunkt der Bohrung bei 3,60 m uGOK

Trägerrohr

Als Trägerrohr für das Messsystem (Filterelement plus Druck- und Förderschläuche) dienten 3" - PVC - Rohre. Auf der Höhe der Filterelemente besteht das Trägerrohr aus einem 3" Filterrohr, darüber und darunter wurden jeweils Vollwandrohre verwendet. Die Filterelemente wurden mit Kabelbindern am Trägerrohr befestigt.

Nach Fertigstellung des Trägerrohres, der Füllung des Ringraumes mit Filterkies sowie des Einbringens von Abdichtungsmaterial zwischen 2 Entnahmehorizonten, wurde mittels einer Unterwasserpumpe jedes Filterelement klar gepumpt. Danach wurde das Trägerrohr, entsprechend der Verfüllung des Ringraumes, ebenfalls verfüllt.

Druck- und Förderschlauch

Als Druck- und Förderschläuche wurden PE - Schläuche verwendet. Sie wurden mit dem Druck- und Förderanschluss des Filterelements verbunden und außen am Trägerrohr nach oben gezogen. Alle 2 Meter wurden die Schläuche mittels Kabelbindern am Trägerrohr fixiert.

Bedienpult

Im Bedienpult enden die Druck- und Förderschläuche. Von dort aus kann die Probennahme einfach durchgeführt werden. Dazu werden am Bedienpult für die beprobte Teufe PE-Schläuche angeschlossen, durch die das Probenwasser in Probenflaschen abgefüllt werden kann.

Schachtbauwerk

Als Abschlussbauwerk dient ein Schacht aus Betonringen, $d = 1200$ mm, in dem das Bedienpult wetter- und frostsicher untergebracht ist. Es kann durch Lösen einfacher Flügelmuttern aus dem Schacht heraus an die Oberfläche genommen und dort wieder installiert werden. Hier kann dann die Probennahme ausgeführt werden. Das Bauwerk ist durch einen Betondeckel verschlossen.

Ringraumfüllung

Der Ringraum zwischen Trägerrohr und Bohrlochwand wurde mit Filterkies der Körnung 1-2 mm verfüllt. Die Schüttung erfolgte mittels Schüttrohr.

Abdichtungsschichten

Zwischen 2 Entnahmehorizonten wurde eine 1 m mächtige Abdichtungsschicht aus Ton mittels Schüttrohr eingebracht. Als Abdichtungsmaterial wurden Duranit-Tonkugeln verwendet.

Einbau

Der Einbau des SGM-Systems erfolgte in den Schritten

- Herstellung des verrohrten Bohrlochs, $D = 350$ mm, mittels Spülbohrung
- Befestigung der Filterelemente am Trägerrohr
- Befestigung der Druck- und Förderschläuche am Filterelement
- Absenken des Trägerrohres bis auf die Endteufe
- Füllung des Ringraumes zwischen Trägerrohr und Bohrlochwand mit Kiesmaterial 1-2 mm im Wechsel mit dem Einbringen der Abdichtungsschicht zwischen 2 Entnahmeteufen
- Klarpumpen der Messstelle
- Verfüllen des Trägerrohres entsprechend der Füllung des Ringraumes
- Erstellung des Schachtbauwerkes

3.4.2 Grundwasserprobennahme am SGM

Die SGM-Messstelle wurde zwischen August 1999 und Dezember 2000 7-mal beprobt. Dazu wurde in jeder Teufe ein Überdruck angelegt (siehe Tabelle 3.4.2) der das sich im Filterelement befindliche Wasser möglichst „langsam“ an die Oberfläche drückte. Es wurde grundsätzlich so verfahren, dass zunächst aus jeder Teufe 3 Hübe, also 3 Volumina des Filterelementes und 3 Volumina des Förderschlauches verworfen wurden (Tabelle 3.4.2). Damit wurde gewährleistet, dass kein abgestandenes Wasser als Probe entnommen wurde. Die entnomme-

nen Wasserproben wurden je nach Untersuchungszweck in unterschiedliche Gefäße abgefüllt. Dabei wurde jedes Gefäß mehrmals mit dem Grundwasser vorgepült, dann vollständig gefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Die Proben wurden im Kühlschrank in einem uns zur Verfügung gestellten Raum auf dem Gelände des Wasserwerkes Thülsfelde bis zum Transport ins Labor des IGW bei 4°C eingelagert.

Tabelle 3.4.2. Förderdruck und Volumina je Filterelement

Teufe m uGOK	Förderdruck bar	ausgetauschtes Volu- men ml	Probenvolumen ml
-5,6	2	680	200
-10,6	3	740	200
-15,6	3,5	800	200
-20,6	4,5	860	200
-25,6	5,5	920	200
-30,6	6	980	200
-35,6	6,5	1040	200

Folgende Vorbehandlungen und Gefäße wurden verwendet :

- für die Bestimmung der Kationen: 100 ml PE-Schraubverschlussflaschen vor-Ort-Filtration, Zelluloseacetatfilter 0,45 µm, Ansäuerung mit 1 ml konzentrierter HNO₃
- für die Bestimmung der Anionen und Ammonium: 100 ml PE-Schraubverschlussflaschen, vor-Ort-Filtration, Zelluloseacetatfilter 0,45 µm
- für die Bestimmung der Konzentrationen von DOC: 100 ml PE-Schraubverschlussflaschen, vor-Ort-Filtration, Zelluloseacetatfilter 0,45 µm Ansäuerung mit 1 ml konzentrierter HCl
- für die Bestimmung der Sofortparameter Temperatur, O₂-Gehalt, pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, 1 l PE-Schraubverschlussflaschen

3.5 Untersuchungen an Gesteinsproben

Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte durch Trocknung bei 105 °C (DIN 38414 Teil 2).

Glühverlust

Der Glühverlust wurde nach DIN 38414 Teil 3 durch Glühen einer vorher, bei 105

°C getrockneten Probe, bei 550 °C erhalten.

Körnungsanalyse

Die Trockensiebung wurde bis zur Korngröße > 0,063 mm (DIN 18123) durchgeführt.

C-, N-, S - Analyse (Methode A)

Durch Verbrennung der Bodenprobe mit O₂ bei 1150 °C mit dem Heraeus Vario EL Analysator wurden die Gesamtgehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel ermittelt. Die Bodenproben wurden vorher luftgetrocknet, über 2 mm abgesiebt und anschließend an einer Scheibenschwingmühle gemahlen.

Die Analyse wurde am Institut für Bodenkunde und Standortslehre der TU Dresden ausgeführt.

Schwefel – Spezies - Analyse

Methode Zachmann (Methode B)

Die Elution von Sulfat erfolgt entsprechend dem S4-Versuch (DIN) an einem homogenisierten Probenaliquot. Dies erfolgt auf der Grundlage der Erkenntnis, dass Sulfatschwefel mit wenigen Ausnahmen (Gips, Anhydrit) als wasserlöslich betrachtet werden kann. In Modifikation des S4-Versuches musste die Mindest-Lösungsmenge auf das Aktivitätsprodukt des Sulfates ausgerichtet werden (Abschätzung über Gesamt-Schwefel). Zur Vermeidung der Oxidation von Sulfid-schwefel erfolgte die Elution unter Sauerstoffabschluss (Argon-gespülter Handschuhkasten).

An einem weiteren, homogenen, Probenaliquot erfolgte die Bestimmung des Gesamtschwefels (ICP-OES nach DIN).

Die Differenz aus Gesamt-S (nach ICP-OES) und eluierbarem S (nach modifiziertem S4-Versuch) wird dann als Sulfid-S (bzw. reduzierter Schwefel) betrachtet.

Methode van der Veen (Methode C) (VAN DER VEEN, 2004)

Neben Gesamtschwefel und Disulfidschwefel (DiS) werden organischer (S_{org}) und elementarer Schwefel (S⁰) sowie säurevolatiles Sulfid (AVS), säurelöslicher Schwefel (ASS) und organische Polysulfide (PVS) erfasst.

In Tabelle 3.5.1 ist in Übersichtsform die Arbeitsanleitung zur Durchführung der sequentiellen Extraktion von Schwefel angegeben.

Das Material wird jeweils im Argon gefluteten Handschuhkasten homogenisiert und anschließend aliquotiert. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Proben wird ein Aliquot lediglich für die Wassergehaltsbestimmung (Trocknung bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz) verwendet. Die zur Schwefelspeziation zu verwendende Teilmenge wird eingewogen, je nach Wassergehalt sind dies etwa 8–10 g der feuchten Probe.

Alle Präparationen, bis auf diejenigen zur Bestimmung des organischen Schwefels, werden im Handschuhkasten unter Schutzgas (Argon 4.8) durchgeführt (VAN DER VEEN, 2004).

Tabelle 3.5.1. Arbeitsanleitung zur Durchführung der sequentiellen Extraktion von Schwefel (VAN DER VEEN, 2004)

Phase		Lösung	Ar	Std.	Verfahren	Nachweis
1	S ⁰	Methanol/Toluol (3:1)	x	2x14	+ 20ml M/T-Gemisch in ZG unter Luft-Abschluß (Ar, DuraSeal) 14 h schütteln; zentrifugieren; Lsg.-Mittel dekantieren und sammeln; Prozedur wiederholen	Lsg.-Mittel verdampfen; ca. 30ml H ₂ O + 3ml H ₂ O ₂ zugeben, Uhrglas auflegen, 1 h bei schwacher Siedhitze halten, Ränder mit H ₂ O abspülen; evtl. Vorgang wiederholen bis Farbumschlag auftritt; ICP-OES
2a	AVS	6M HCl (final: ca. 1M)	x		Rückstand in Glaskolben überführen; mit Ar spülen (ca. 5min); Ar abstellen; + xml HCl (Menge berechnen) ; Ar-Zufuhr (2 Blasen/sec.); 15–20min bei RT; erhitzen bis zum Kochen;Hitze reduzieren (20–25min); in ZG überführen, zentrifugieren, dekantieren; Lsg. sammeln	freiwerdendes H ₂ S in 65ml 0,3M NaOH auffangen; unter Zugabe von 2ml H ₂ O ₂ ca. 1 h schwach siedend zu SO ₄ ²⁻ oxidieren; ICP-OES
2b	ASS + SEM					SO ₄ ²⁻ in Lsg.; ICP-OES
3	PolyS	Wie bei 1	X	2x14	Wie bei 1	Wie bei 1
4	DiS	Ethanol (unvergällt), 1M CrCl ₂ , konz. HCl	X	Ca. 1	getrockneten Rückstand in Glaskolben überführen; + 10ml Ethanol;mit Ar spülen (ca. 5min); Ar abstellen; sukzessive Zugabe von 40ml CrCl ₂ und 20ml HCl; Ar-Zufuhr (2 Blasen/sec.); 15–30min bei RT; erhitzen bis zum Kochen; Hitze reduzieren (20–25min); in ZG überführen, zentrifugieren, dekantieren	Wie bei 2a
5	S _{org}	30% H ₂ O ₂	-	2-3	getrockneten Rückstand in BG mit 30ml H ₂ O ₂ kochen bis Farbumschlag auftritt; evtl. erneute H ₂ O ₂ -Zugabe	SO ₄ ²⁻ in Lsg.; ICP-OES

Die Analysen erfolgten am Institut für Umweltgeologie der Technischen Universität Braunschweig.

Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff

Für die Bestimmung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff (DIN ISO 10694) wurden die Carbonate vorher durch Behandlung des Bodens mit 4 m HCl entfernt. Die Analyse erfolgte im Institut für Wasserchemie Dresden mit High-Temperature TOC Analyzer mit Feststoffmodul.

Eluierbarkeit mit Wasser

Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser erfolgte nach DIN 38414 Teil 4. Es wurde ein Boden-/Wasserverhältnis von 1 : 10 eingehalten. Anschließend wurden die Ionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Ca_2^+ , Mg_2^+ , K^+ , Na^+ , $\text{Mn}_{\text{gesamt}}$ analysiert.

Fe (II)

Die Bodenprobe wurde mit Ammoniumacetat-Lösung (DIN 19684-7) dispergiert. Die Bestimmung des Tri-(1,10-Phenanthrolin)-eisen(II)-Komplexes erfolgte photometrisch am UV/VIS-Photometer Lambda 10 der Firma Perkin Elmer.

3.6 Untersuchungen an Grundwasserproben

Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt wurde mit dem Messgerät Oxi 197 und der Messzelle Cellox 325 ermittelt.

pH-Wert

Mit dem Messgerät pH 197 und der Elektrode SenTix 97T mit Temperaturfühler wurde der pH-Wert bestimmt (DIN 38404 Teil 5).

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Messgerät LF 197 der Firma WTW und der Messzelle TetraCon 325 nach DIN 38404 Teil 8.

Redoxpotential

Das Redoxpotential wurde mit dem Messgerät R 197 der Firma WTW und der Messzelle Mettler Toledo TFK-150-1,5 nach DIN 38404 Teil 6 ermittelt.

Gelöster organischer Kohlenstoff

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde am DC 190 der Firma Rosemount nach DIN 38409 Teil 4 durchgeführt. Dabei wird ein Hochtemperaturverfahren angewendet, welches auf einer Katalyse bei 680 °C mit einem platinbeschichteten Aluminiumkatalysator beruht.

Die Proben wurden über einen Cellulosenitratfilter 0,45 µm filtriert und mit konzentrierter HCl zur Konservierung angesäuert.

Anionen

Die Anionenkonzentrationen wurden ionenchromatographisch (DIN 38405 Teil 19) mit dem DX 120 der Firma DIONEX mittels Leitfähigkeitsdetektion ermittelt. Für höhere Nitratkonzentrationen wurde eine Kalibrierung von 10 - 100 mg/L, für niedrigere Nitratkonzentrationen eine Kalibrierung von 0,1 - 10 mg/L angewendet.

Kationen

Die wässrigen Proben wurde bei 0,45 µm filtriert und zur Konservierung mit Salpetersäure angesäuert. Mittels Flammen-AAS Perkin-Elmer 4000 und Graphitrohr-AAS SIMMA 6000 wurden die Elemente Ca, Mg, Na, K, Fe und Mn bestimmt.

Ammonium

Ammonium wurde UV/VIS-Photometer Lambda 10 der Firma Perkin Elmer nach DIN 38406 Teil 5 als Indophenolblau ermittelt.

3.7 Methodik der Versuche zur Denitrifikation

Mit den Versuchen, die an Gesteinsmaterial, das aus verschiedenen Teufen der SGM-Bohrung und der Rammkernsondierungen entnommen wurde, ausgeführt wurden, sollten die möglichen Abbauprozesse, autotrophe oder heterotrophe Denitrifikation, nachgewiesen werden. Dazu wurden Batch- und Säulenversuche ausgeführt. Die Kampagnen zur Probenahme von Gestein, sowie die ausgeführten Versuche erstreckten sich dabei über einen Zeitraum von etwa 4 Jahren. Die Versuchsdurchführungen erstrecken sich über einen so langen Zeitraum, da zunächst Pilotversuche ausgeführt wurden, deren Ergebnisse dann zu einer Verdichtung der Probenahme sowie der Untersuchungen führte. Aufgrund der langen Laufzeiten der Batch- und Säulenversuche (zwischen 70 und 600 Tagen), ergaben sich die zeitlich weit auseinander liegenden Kampagnen.

Die Erfahrungen, die mit der Probenahme und der Ausführung der Versuche während der Projektlaufzeit gewonnen wurden, führte u.a. dazu, dass die Probenahme und Behandlung des Gesteins hinsichtlich der Behandlung und Lagerung optimiert wurde. Die Batch-Versuche wurden über den Untersuchungszeitraum in ihren Ausführungsrandbedingungen geringfügig verändert.

Sämtliche im Folgenden beschriebenen Batch- und Säulenversuche wurden mit Grundwasser aus der Messstelle P 483 beschickt (Grundwasseranalysen siehe Tabelle 3.7.1).

Tabelle 3.7.1. Analyse des Grundwassers aus Messstelle P483

Messwerte aus P483				
Parameter	Einheit	21.6.99	12.8.99	9.9.99
m-Wert	ml 0,1n HCl	0,16	0,19	0,16
pH-Wert	-	5,7	5,5	5,4
Sauerstoff	mg/L	6,1	5,2	6,7
Leitfähigkeit	µS/cm	183	167	185
Redoxpotential	mV	274	283	247
Nitrat	mg/L	nicht beprobt	8,5	5,6
Chlorid	mg/L	nicht beprobt	18,9	21,6
Sulfat	mg/L	nicht beprobt	69,7	77,0
DOC	mg/L	nicht beprobt	3,04	nicht beprobt
Ammonium	mg/L	nicht beprobt	<0,01	<0,01
Natrium	mg/L	nicht beprobt	6	6,5
Kalium	mg/L	nicht beprobt	14,5	16,1
Kalzium	mg/L	nicht beprobt	24,5	18,9
Magnesium	mg/L	nicht beprobt	14,5	15,0
Mangan	mg/L	nicht beprobt	nicht beprobt	nicht beprobt
Eisen, gesamt	mg/L	nicht beprobt	<0,2	<0,2

Der hohe Sauerstoffgehalt des Grundwassers resultiert aus Aufsättigung bei der Probennahme und beim Transport. Das Grundwasser wurde daher vor der Verwendung mit Stickstoffgas begast. Danach wurde der Sauerstoffgehalt in den Grundwasservorratsflaschen regelmäßig überprüft. Bei einem Anstieg auf Werte > 1 mg/L O₂ wurde wieder mit Stickstoff begast.

3.7.1 Batchversuche- Aufbau und technische Daten

Probenmaterial:

gestörte Gesteinsproben der Bohrung SGM1 und der Rammkernsondierungen;
Grundwasser aus der Messstelle 483, versetzt mit NO₃⁻.

Gefäße:

250ml und 500ml-BSB-Flaschen mit Glasschliffstopfen

Durchführung:

Jeweils 200 g bis 300 g feuchtes Sediment – je nach Verfügbarkeit – einer Probe wurde in eine BSB-Flasche gefüllt. Außerdem wurde ein Teil der Probe für die Bestimmung des aktuellen Wassergehalts verwendet. Die Flaschen wurden mit Grundwasser, versetzt mit 80 bis 200 mg/L NO_3^- als KNO_3 bzw. NaNO_3 vollständig aufgefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Die unterschiedlichen Volumina resultierten aus der Verwendung unterschiedlicher Flaschengrößen. Die Größe der Flaschen wurde variabel gewählt, je nach der Verfügbarkeit von Gesteinsmaterial. Die Masse und das Volumen des zugefügten Wassers wurde gemessen. Eine Begasung mit Stickstoff senkte den O_2 -Gehalt unter 1mg/L ab, damit eine Denitrifikation nicht durch höhere Sauerstoffgehalte verhindert würde. Während des Versuchs wurde der O_2 -Gehalt bei jeder Beprobung kontrolliert. Die Flaschen wurden bei Zimmertemperatur (etwa 19°C) im Dunkeln aufbewahrt und einmal pro Tag von Hand geschüttelt.

Untersuchungen

Nach den in Kapitel 3.6 beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden folgende Parameter bestimmt:

Ionengehalte in der wässrigen Phase (über den gesamten Versuchszeitraum)

- Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , O_2 , pH

Ionengehalte in der wässrigen Phase (einmalig zu Versuchsbeginn und Ende)

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Wassermengen können nicht alle Parameter, die zur Bewertung der Prozesse notwendig sind, an einem Versuch gewonnen werden. Folgende Parameter wurden daher am Anfang / Ende ermittelt: NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , o-PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn_{ges} , Al^{3+} , pH, Eh, Leitfähigkeit, $\text{DOC}_{\text{Start}}$, DOC_{Ende}

Sämtliche Daten zur Beschaffenheit des Grundwassers sind in den Anlagen 13 – 15 dargestellt.

Gesteinsparameter

- Kornverteilung (siehe Anlage 3)
- Glühverlust (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)
- Kohlenstoffspezies (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)
- Schwefelspezies (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)
- Wassergehalt (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)

Die Untersuchungen am Gesteinsmaterial sind zusammenfassend in Kapitel 3.8 dargestellt.

3.7.2 Säulenversuche - Aufbau und technische Daten

Mit den Säulenversuchen sollten in Ergänzung zu den Batchversuchen Erkenntnisse zum Ablauf einer chemolithotrophen (autotrophen) oder chemoorganotrophen (heterotrophen) Denitrifikation gewonnen werden.

Die Säulenversuche wurden mit dem gleichen Grundwasser wie die Batchversuche durchgeführt. Es wurde Gesteinsmaterial aus Teufen verwendet, das mit dem im Batchversuch untersuchten identisch bzw. benachbart ist. In Tabelle 3.7.2 sind die Teufen dargestellt, aus denen Probenmaterial für die Säulenversuche entnommen wurde.

Tabelle 3.7.2. In den Säulenversuchen verwendetes Gesteinsmaterial.

Liner	Teufe
21	20 - 21 m uGOK
25	24 - 25 m uGOK
26	25 - 26 m uGOK
29	28 - 29 m uGOK
33	32 - 33 m uGOK

Im Klimaraum des IGW wurden am 19.8.1999 eine Anlage, am 3.9.1999 parallel drei weitere gleiche Anlagen aufgebaut. Jede dieser vier Anlagen wurde mit Gestein einer anderen Teufe bestückt. Bis zum Beginn der Durchströmung konnten die tief gefrorenen Proben bei einer Temperatur von 10 °C langsam auftauen.

Am 12.10.1999 wurden nochmals zwei weitere Anlagen, gefüllt mit Material aus einer Tiefenstufe (26 m uGOK), aufgebaut.

Um den Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Versuche zu ermitteln, wurde eine Säule im Klimaraum bei 10 °C (Säule L26-K), die andere im Labor bei ca. 19 °C (Säule L26-L) betrieben.

Der Aufbau aller Anlagen ist prinzipiell gleich. Die Abbildung 3.7.1 zeigt eine schematische Darstellung.

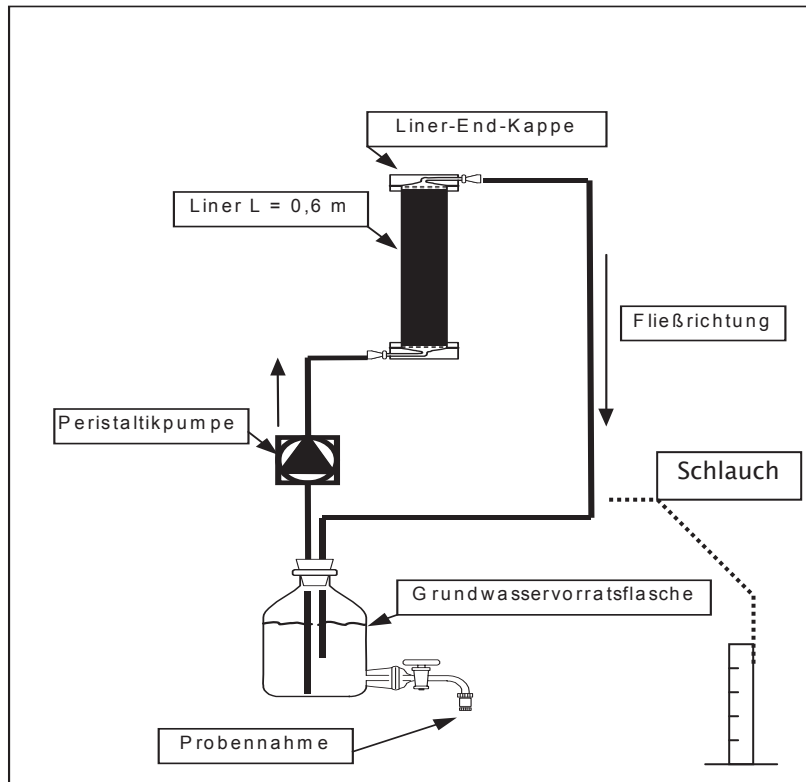


Abbildung 3.7.1. Schematische Darstellung eines Säulenversuchs

Im Kreislaufbetrieb wird Zugabewasser aus der Vorratsflasche über eine Pumpe durch die Gesteinsprobe und wieder zurück in die Vorratsflasche gepumpt. Die Probenahme erfolgt aus dem Ablauf der Säule, indem während des Probenahmezeitraums der Schlauch aus der Vorratsflasche herausgenommen wird und in einen Messzylinder eingeführt wird.

Säulen

Zum Aufbau der Säulenanlagen wurden die ungestörten Gesteinsproben in den PVC-Proben-Linern belassen. Die Länge der Säulen beträgt 60 cm.

Lediglich die am 12.10.1999 zusätzlich aufgebauten Säulenversuchsanlagen haben nur eine Länge von 15 cm. Der Durchmesser der Säulen beträgt $D = 100$ mm.

Das obere und untere Ende der PVC-Liner wurde mit am IGW entwickelten Liner-End-Kappen versehen, die sämtliche Zu- und Ableitungen bereits enthalten.

Die Säulen werden generell von unten nach oben durchströmt. Diese Durchströmungsrichtung minimiert die Gefahr der Verblockung von Strömungskanälen durch Gasbildung. Der aufwärtsgerichtete Volumenstrom ist in der Lage entstandene Gasbläschen mitzureißen und somit eine Verengung des Strömungsprofils und eine damit mögliche einhergehende Veränderung des hydraulischen Verhaltens der Säule zu verhindern.

Die Säulen wurden in zwei unterschiedlichen, aufeinander folgenden Betriebszuständen gefahren.

Betriebszustand 1= Durchlaufmodus (Adaptionsphase):

Beginn mit dem Tag = „- x“ bis zum Tag = „0“

Betriebszustand 2 = Kreislaufmodus (Reaktionsphase) :

Beginn mit dem Tag = „0“ bis zum Tag = „x“

Diese Aufteilung in zwei Betriebszustände wurde gewählt, um zu gewährleisten, dass in der Säule zu einem definierten Anfangszeitpunkt homogene hydraulische und chemische Zustände vorhanden sind. Erfahrungen mit Säulenversuchen mit vorher gefrorenem Material zeigen, dass mit einer Adaptionsphase der Mikroorganismen vor dem erneuten Beginn einer Reaktion zu rechnen ist. Diese Adaptions- oder Konditionierungsphase galt als abgeschlossen, wenn der pH-Wert ca. ein bis zwei Wochen konstant geblieben ist. Zudem musste die Nitratkonzentration im Ablauf den Zulaufwert erreicht haben.

Säulenfüllung

Gestein:

Die Feuchtmasse der Proben der Liner L21, L25, L29, L33 betrug etwa 8.200 g, die Proben der Liner L26-K und L26-L etwa 2000 g.

Wasser:

Die Grundwasservorratsflasche (vgl. Abbildung 3.7.1) wurde mit 2000 ml Grundwasser aus der Messstelle P 483 (siehe Tabelle 3.7.1), versetzt mit Kalium-Nitrat, befüllt.

Das Grundwasser wurde auf eine Konzentration von $c(\text{NO}_3^-) = 200 \text{ mg/L}$ für die Säulenanlagen L21, L25, L29, L33 eingestellt.

Für die Säulenanlagen L26-L und L26-K wurde die Zielkonzentration auf $c(\text{NO}_3^-) = 80 \text{ mg/L}$ festgelegt.

Mit der unterschiedlichen Zugabekonzentration war keine weitergehende Fragestellung verbunden.

Betrieb

Förderrate:

Die vertikale Durchflussrate der Säulen entsprach der horizontalen Durchflussrate des Entnahmestandortes von ca. 300 - 500 ml/d (mit einer Peristaltik-Pumpe geführt).

Temperatur:

Die Temperatur betrug für die Säulenversuchsanlagen der Liner 21, 25, 29, 33, 26-K 10 °C, die Temperatur für die Säulenversuchsanlage des Liner 26-L betrug

19 °C .

Betriebsdauer:

Die Betriebsdauer der Säulenversuche war unterschiedlich (siehe Tabelle 3.7.3).

Tabelle 3.7.3. Betriebsdauer der Säulenversuche.

Liner	Beginn	Unterbrechung	Ende	Dauer
L 21	10.9.99	-	16.2.2000	149 d
L 25	6.10.99	17.3.2000 - 18.10.2000	18.7.2001	652 d
L 26 – K	12.10.99	-	14.2.2000	124 d
L 26 – L	12.10.99	-	14.2.2000	124 d
L 29	10.9.99	-	16.2.2000	160 d
L 33	28.9.99	-	16.2.2000	141 d

Nach den in Kapitel 3.6 beschriebenen Methoden wurden folgende Parameter untersucht:

- Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , PO_4^{2-} , $\text{Fe}_{\text{gesamt}}$, NH_4^+ , O_2 (Messung erfolgte am Anfang und am Ende jedes Versuches, einmal pro Monat als Vollanalyse, einmal je Woche als Anionenanalyse)
- pH
- LF
- $\text{DOC}_{\text{Start}}$, DOC_{Ende}
- Glühverlust an den Gesteinsproben (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)
- Gesamtgehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel an den Gesteinsproben (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)
- Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff C_{org} an ausgewählten Gesteinsproben (siehe Gesamttabelle aller Analysen, Anlage 1)

3.7.3 Einflüsse der Konservierung des Probengesteins

Die Gesteinsproben, die aus dem Untersuchungsgebiet mittels Bohrungen und Rammkernsondierungen entnommen wurden, wurden bis zu ihrer Bearbeitung im Tiefkühlraum des IGW bei Temperaturen um -20 °C gelagert (vgl. Kapitel 3.1.2 und 3.1.3). An dieser Stelle soll der mögliche Einfluss auf Ergebnisse der ausgeführten physikalischen und chemischen Untersuchungen kurz diskutiert werden. Die unterschiedlichen Untersuchungen stellen unterschiedliche Anforderungen an das Material.

Für die Untersuchung physikalischer Parameter wie die Kornverteilungsanalyse, stellt das Einfrieren der Probe keine das Ergebnis beeinflussende Veränderung dar, da das Material in seiner Struktur nicht oder nur unwesentlich verändert wird, sofern im Material keine Tonfraktionen vorhanden sind.

Für eine Untersuchung von Kohlenstoff- oder Schwefelspezies ist entscheidend, dass die Gesteine vor der Einwirkung von Sauerstoff geschützt werden. Insbesondere metastabile Sulfide bzw. Monosulfide oxidieren leicht, was zu einer Umverteilung der Schwefelspezies und als Folge davon zu einer Veränderung der Metallbindungsformen führen kann (VAN DER VEEN, 2004). Als Lösung wird die gekühlte und vor Sauerstoffeinwirkung geschützte Aufbewahrung empfohlen. FÖRSTNER & SALOMONS (1991) in VAN DER VEEN (2004) fanden in gefriergetrockneten Proben, dass dennoch Verschiebungen der Elementspezifikation auftreten können, insbesondere bei organisch-sulfidischen Bindungsformen.

Die Tiefkühlung hat Auswirkungen auf die Mikrobiologie. Biologische Prozesse sind im tief gefrorenen Material kaum noch zu erwarten. Insofern ist die Tiefkühlung in Verbindung mit der Versiegelung bzw. luftdichten Verpackung eine Methode die Veränderung der Elementspezifikation zu verhindern oder zumindest zu verringern. VAN DER VEEN (2004) empfiehlt aufgrund der vielfältigen Probleme, die während Probennahme und -lagerung auftreten können, Verfahren vorzuziehen, bei denen das Material anoxisch gelagert wird und die Extraktionen relativ zügig im Anschluss an die Probennahme durchgeführt werden. Als Möglichkeiten schlägt sie z.B. die kühle und dunkle Lagerung der Proben unter inertem Gas, z. B. Argon, vor.

Die Tiefkühlmethode, die auch für die Lagerung des Gesteinsmaterial aus den Erkundungen in Thülsfelde angewandt wurde, ist demnach zumindest eingeschränkt in der Lage, eine Veränderung der Elementspezifikation zu verhindern. Der Vorteil den die Tiefkühlung für die Fragestellung Elementspezifikation bietet, wird zum Nachteil für die Fragestellung des biologischen Umsatzes, der in batch- und Säulenversuche an Material der aufgetauten Proben ausgeführt wurde (vgl. Kapitel 5.3).

SCHIPPERS & REICHLING (2006) untersuchten Gesteinsproben des Bremer Untergrundes (sandige, schluffige Ablagerungen der quartären Glaziale und Inter-glaziale über tertiären Sedimenten) aus Tiefen bis zu 38 m uGOK bei -20 , 8 , 20 und 30 °C über einen Zeitraum von 4 Monaten. Die Untersuchungen ergaben lediglich für die bei -20 °C tiefgekühlten Proben einen starken Rückgang der Le-

bendkulturen. Es wurden mit diesem Material keine weiteren Versuche ausgeführt, so dass nicht geschlossen werden kann, dass Umsatzprozesse nicht mehr ablaufen können. PRICE & SOWERS (2004) fassen Ergebnisse von Untersuchungen zu Organismenaktivitäten bei Temperaturen, die unterhalb des Gefrierpunktes bei bis zu -40 °C lagen, zusammen. Danach gibt es keinen Schwellenwert oder keine scharfe Grenze für den metabolischen Umsatz bis zu Temperaturen von -40 °C .

Die Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse der Untersuchungen zur Denitrifikation werden diese Erkenntnisse in den entsprechenden Kapiteln (Kapitel 5.3 berücksichtigen).

3.8 Zusammenfassende Darstellung aller Untersuchungen an Gesteinsmaterial

In Tabelle 3.8.1 sind die ausgeführten Untersuchungen an Gesteinsmaterial aus ausgewählten Teufenbereichen der RKS und der SGM dargestellt. Für das Gesteinsmaterial aus den Rammkernsondierungen mussten Mischproben hergestellt werden. Hier reichte das Material aus einer nach Fingerprobe als homogen eingestuften Beprobungsteufe oft nicht aus. Es mussten Materialien aus sich gering unterscheidenden aufeinander folgenden Schichten mit einander vermischt werden. Häufig wurde z.B. in den Rammkernsondierungen ein Aufbau mit wechselnden Schichten aus Fein-, Mittelsand und Grobsand gefunden. Diese Schichten mussten zur Ausführung von den in Kapitel 3.5 beschriebenen Versuchen zusammengefasst werden. Die Gruppierung des Gesteinsmaterials zu Mischproben richtete sich nach den folgenden Kriterien:

- Material aus der ungesättigten Zone wurde nicht mit Material aus der gesättigten Zone vermischt.
- Materialien, die nach Fingerprobe den gleichen Eindruck machten wurden miteinander vermischt.
- Es musste eine Probenmindestmasse für die Untersuchungen von ca. 500 bis 1000 g zur Verfügung gestellt werden. Die 1000 Gramm Proben wurden benötigt, wenn für das Material batch-Versuche ausgeführt werden sollten.
- Bei Proben aus der SGM-Messstelle war es aufgrund der vorhandenen Materialmasse nicht notwendig, Mischproben herzustellen. Zudem konnten aus dem gewonnen Kernmaterial direkt Proben für Untersuchungen gezogen werden.

LEGENDE ZUR TABELLE: Tabelle 3.8.1. Durchgeführte Untersuchungen an Material aus der SGM-Messstelle und den Rammkernsondierungen

Dargestellt sind alle Untersuchungen an Material aus den Bohrungen SGM und RKS. Die Proben, die für eine Auswertung zur Verfügung standen unterscheiden sich an der SGM-Entnahmestelle in Proben in Eimern (z.B. E9), Proben in Tüten (z.B. T13) und Proben, die aus Linern zur Untersuchung herausgeschnitten wurden (z.B. L13).

Es ist jede Probe aufgeführt, an der Untersuchungen vorgenommen wurden. Die Probenbezeichnungen für die SGM-Messstelle sind mit laufenden Nummern versehen (L25.1, L25.2, T13.1, T13.2, etc.).

Die Probenbezeichnung der RKS bezieht sich auf die Probenahme im Feld (P2-6/7), zu identifizieren sind die Proben über die angegebene Tiefenlage, z.B. P2-6/7, 5-7 m bedeutet, dass die Probe eine Mischprobe aus einer Tiefe von 5-7 m uGOK ist. Bei den Messstellen P 183, P335, P370 kommen Tiefen doppelt vor. Hier wurden um mehr Material zur Verfügung zu haben, an einer Stelle 2 Rammkernsondierungen zur Gewinnung von Proben niedergebracht.

Die Indizes 1), 2), 3) und 4) weisen auf die unterschiedlichen Methoden hin, mit denen die Parameter erhoben wurden:

- 1) Die Parameter wurden DIN ISO 10964, Kapitel 3.5 ermittelt.
- 2) Die Parameter wurden mit Methode A nach Kapitel 3.5 ermittelt.
- 3) Die Parameter wurden mit Methode B nach Kapitel 3.5 ermittelt.
- 4) Die Parameter wurden mit Methode C nach Kapitel 3.5 ermittelt.

Tabelle 3.8.1.
Durchgeführte Untersuchungen an Material aus der SGM-Messstelle und den Rammkernsondierungen

Probennr. Pi	Teufe muGOK	Wassergehalt Glühverlust Dichtebestimmung Kornverteilungsanalyse				Geamtkohlenstoff Organischer Kohlenstoff		Gesamtkohlenstoff Gesamtstickstoff Gesamtschwefel			Gesamtschwefel Disulfidschwefel		Schwefel-Spezies	batch-Versuche	Säulenversuche
		W	GV	Pf,d	KV	TC	C-org	TC	N _{tot}	S _{tot}	S _{tot}	DiS	S-Spez.	BT	SV
						1)		2)			3)		4)		
SGM															
E 9.1	5-6 m		X		X										
E 9.2	5-6 m		X												
E 12.1	8-9 m		X												
E 12.2	8-9 m		X		X										
T 12	8-9 m														
T 13.1	9-10 m		X		X										
T 13.2	9-10 m		X											X	
T 13.3	9-10 m		X												
E 15	11-12m		X		X										
L 13.1	12-13 m		X					X	X	X					
L 13.2	12-13 m		X			X	X								
E 18.1	14-15 m		X		X										
E 18.2	14-15 m		X												
T 20.1	16-17 m		X												
T 20.2	16-17 m		X											X	
L 18.1	17-18 m		X					X	X	X					
L 18.2	17-18 m		X			X	X								
E 21	17-18 m		X		X										
L 20	19-20 m		X								X				
L 21	20-21 m														X
L 21.1	20-21 m		X					X	X	X					
L 21.2	20-21 m		X			X	X								
E 23	20-21 m		X		X										
E 24	20-21 m		X												
L 22	21-22 m		X								X				
E 25	21-22 m		X		X										
L 23.1	22-23 m		X					X	X	X					
L 23.2	22-23 m		X			X	X								
E 26	22-23 m		X		X										
T 26.1	22-23 m				X									X	
T 26.2	22-23 m		X												
E 27	23-24 m		X		X										
L25	24-25 m														X
L 25.1	24-25 m		X					X	X	X					

Probennr. Pi	Teufe muGOK	Wassergehalt Glühverlust Dichtebestimmung Kornverteilungsanalyse				Geamtkohlenstoff Organischer Kohlenstoff		Gesamtkohlenstoff Gesamtstickstoff Gesamtschwefel			Gesamtschwefel Disulfidschwefel		Schwefel-Spezies	batch-Versuche	Säulenversuche
		W	GV	$\rho_{f,d}$	KV	TC	C _{org}	TC	N _{tot}	S _{tot}	S _{tot}	DiS	S-Spez.	BT	SV
		1)				2)			3)		4)				
L 25.2	24-25 m		X	X	X	X	X								
L 25.3	24-25 m		X	X	X			X	X		X	X			
L 25.4	24-25 m		X	X	X			X	X		X	X			
L 25.5	24-25 m		X	X	X			X	X		X	X			
E 28	24-25 m		X		X										
T 28.1	24-25 m		X												
T 28.2	24-25 m		X											X	
T 28.3	24-25 m		X												
L 26.L	25-26 m														X
L 26.K	25-26 m														X
L 26.1	25-26 m		X									X			
L 26.2	25-26 m		X					X							
L 26.3	25-26 m		X							X					
E 29	25-26 m		X		X										
L 27	26-27 m		X												
E 30	26-27 m		X		X										
T 30.1	26-27 m		X												
T 30.2	26-27 m													X	
E 31	27-28 m		X		X										
L 29	28-29 m														X
L 29.1	28-29 m		X					X	X	X					
L 29.2	28-29 m		X	X	X	X	X								
L 29.3	28-29 m		X			X	X					X			
E 32	28-29 m		X		X										
E 33	29-30 m		X		X										
E 34	30-31 m		X												
L 33	32-33 m														X
L 33.1	32-33 m		X	X	X			X	X	X					
L 33.2	32-33 m		X			X	X								
E 36	32-33 m		X		X										
T 36.2	32-33 m		X												
L 34	33-34 m		X												
E 37.1	33-34 m		X												
E 37.2	33-34 m		X												
L 35.1	34-35 m		X			X	X					X			
L 35.2	34-35 m		X								X	X			
E 38.1	34-35 m		X										X		

Fortsetzung Tabelle 3.8.1.

Probennr. Pi	Teufe muGOK					Wassergehalt		Glühverlust		Dichtebestimmung		Kornverteilungsanalyse		Geamtkohlenstoff		Organischer Kohlenstoff		Gesamtkohlenstoff		Gesamtstickstoff		Gesamtschwefel		Gesamtschwefel		Disulfidschwefel		Schwefel-Spezies		batch-Versuche		Säulenversuche		
		W	GV	$\rho_{f,d}$	KV	TC	C _{org}	TC	N _{tot}	S _{tot}	S _{tot}	DiS	S-Spez.	BT	SV																			
						1)	2)			3)			4)																					
E 38.2	34-35 m		X																															
E 38.3	34-35 m		X																															
E 38.4	34-35 m		X																															
T 38	34-35 m		X																															
T 38.5	34-35 m		X																															
E 39	35-36 m		X		X																													
E 41.1	37-38 m		X																															
E 41.2	37-38 m		X																															
P 183																																		
P2-1	0-0,6	X	X		X																													
P2-2	1-2	X	X		X																													
P2-3	2-3		X		X																													
P2-4/5	3-5		X		X																													
P 5	4-5	X	X							X	X	X																						
P2-6/7	5-7	X	X		X																													
P 6/7	5-7	X	X							X	X	X																						
P2-8/9	7-9	X	X		X																													
P 9	8-9	X	X		X					X	X	X																						
P2-9/11	9-11		X		X																													
P 10/11	9-11	X	X		X					X	X	X																						
P 184																																		
P4	0,2-1,6		X		X																													
P5	1,2-2		X		X																													
P6	2-4	X	X		X																													
P7/8	4-5	X	X		X																													
P9/10	5-6	X	X																															
P11/12	6-7	X	X																															
P 335																																		
P1/3	1,7-3		X		X																													
P4/6	3-5	X	X		X																													
P7	5-7		X		X																													
P 7	5,2-7	X	X							X	X	X																						
P8	7-9	X	X		X																													
P 8/9	8-10	X	X		X					X	X	X																						
P9/10	9-11	X	X		X																													
P 10	10-11	X	X		X					X	X	X																						

Fortsetzung Tabelle 3.8.1.

Probennr. Pi	Teufe muGOK	Wassergehalt Glühverlust Dichtebestimmung Kornverteilungsanalyse				Geamtkohlenstoff Organischer Kohlenstoff		Gesamtkohlenstoff Gesamtstickstoff Gesamtschwefel			Gesamtschwefel Disulfidschwefel		S-Spez.	batch-Versuche BT	Säulenversuche SV
		W	GV	$\rho_{f,d}$	KV	TC	C _{org}	TC	N _{tot}	S _{tot}	S _{tot}	DiS			
						1)	2)	3)			4)				
P11/12	11-13		X												
P 12	12-13	X	X		X			X	X	X				X	
P13/14	13-15		X												
P 14	14-15	X	X		X			X	X	X				X	
P15/16	15-17	X	X		X										
P 16	16-17	X	X					X	X	X				X	
P 370															
P1	0-0,3		X												
P2/3	0,5-1,4		X												
P4/5	1,4-2,5		X		X										
P6/7	2,5-5,3		X		X										
P10	5,5-7	X	X		X										
P11/12	7-9		X		X			X	X	X					
P 12	8-9	X	X		X									X	
P 13/14_2	9-11	X	X					X	X	X					
P13/14	9-11		X		X									X	
P15/16	11-13		X												
P 16	12-13	X	X		X			X	X	X				X	
P17/24	13-15		X											X	
P 17/24_2	13-15	X	X		X			X	X	X					
P25/32	15-17		X											X	
P 25/32_2	15-17	X	X		X			X	X	X					
P33/34	17-19		X		X										
P 34	18-19	X	X					X	X	X				X	
P 377	1,5-3,0		X		X			X	X		X	X		X	
	3,0-6,0		X		X			X	X		X	X		X	
	6,0-7,0		X		X			X	X		X	X		X	
	7,0-9,0		X		X			X	X		X	X		X	
P 365	1,15-2,0		X		X			X	X		X	X			
	2,0-3,0		X		X			X	X		X	X			
	3,0-5,0		X		X			X	X		X	X		X	
	5,5-9,0		X		X			X	X		X	X		X	
P 372	2-3,5		X		X			X	X		X	X		X	
	3,5-5,5		X		X			X	X		X	X		X	
	5,5-7,4		X		X			X	X		X	X		X	
	7.6-9.5		X		X			X	X		X	X		X	

Fortsetzung Tabelle 3.8.1.

Probennr. Pi	Teufe muGOK	Wassergehalt Glühverlust Dichtebestimmung Kornverteilungsanalyse				Geamtkohlenstoff Organischer Kohlenstoff		Gesamtkohlenstoff Gesamtstickstoff Gesamtschwefel			Gesamtschwefel Disulfidschwefel		Schwefel-Spezies	batch-Versuche	Säulenversuche	
		W	GV	Pf,d	KV	TC	C _{org}	TC	N _{tot}	S _{tot}	S _{tot}	DiS	S-Spez.	BT	SV	
						1)		2)			3)		4)			
P354	0,6-2,8		X		X			X	X		X	X		X		
	2,8-4,3		X		X			X	X		X	X		X		
	4,3-5,6		X		X			X	X		X	X				
	5,8-7,2		X		X			X	X		X	X		X		
	8,0-10,0		X		X			X	X		X	X		X		
	10-12		X		X			X	X		X	X		X		
	12-13,8		X		X			X	X		X	X		X		
	13,8-15,8		X		X			X	X		X	X		X		
P 369	0,6-2,0		X		X			X	X		X	X				
	2,0-3,0		X		X			X	X		X	X				
	3,0-4,8		X		X			X	X		X	X		X		
	5,0-6,0		X		X			X	X		X	X		X		
	6,0-8,3		X		X			X	X		X	X		X		
P248	0,8-4,0		X		X			X	X		X	X		X		
	4,0-6,0		X		X			X	X		X	X		X		
	6,0-7,5		X		X			X	X		X	X		X		
	7,5-9,5		X		X			X	X		X	X		X		
P 481																
P2	9-11		X		X									X		
P3	11-13		X		X											
P4	13-15		X		X									X		
P5	15-17		X		X									X		
P6	17-19		X		X									X		
P 483																
P1	8-9		X		X									X		
P2-2	11-12															
P3-4	12,5-13		X		X									X		

LEGENDE zur Tabelle siehe Seite 67

3.9 Verwendete Simulationsprogramme

Visual MODFLOW

Für die Grundwasserströmungsmodellierung wird das Programm Visual MODFLOW der Firma Waterloo Hydrogeologic verwendet. Visual MODFLOW ergänzt die vom U.S.G.S. (United States Geological Survey) entwickelten Quelltexte der Programme MODFLOW und MODPATH (MCDONALD & HARBAUGH, 1988) um eine grafische Benutzeroberfläche.

MODFLOW ist das weltweit am häufigsten angewandte Programm zur Grundwasserströmungsmodellierung. Die Zusatzprogramme MODPATH und MT3D (ebenfalls vom USGS) gestatten zudem die Berechnung von Transportproblemen einfacher Art (z.B. Transport mit der Grundwassergeschwindigkeit, nicht des reaktiven Transportes).

Das Programm Visual MODFLOW ist mit Transportmodulen wie MT3DMS (ZHENG & WANG, 1999), RT3D (CLEMENT T.P., 1997) oder MT3D99 (ZHENG, 2000) koppelbar. Visual MODFLOW wurde als Strömungsprogramm u.a. deswegen ausgewählt, weil es die Möglichkeit besitzt, das geeignete Transportmodul aus dieser Reihe auswählen zu können.

MT3D99

Der Programmname MT3D99 steht für "modular three-dimensional transport model". MT3D99 ist eine Weiterentwicklung des Programmes MT3DMS. Das Programm ermöglicht die kombinierte Berechnung von Advektions-, Dispersions- sowie Diffusionsprozessen und chemischen "Reaktionen" (Sorptions- und Abbauprozesse) für 2- und 3-dimensionalen Modelle.

Auf der Basis eines mit MODFLOW erstellten Grundwasserströmungsmodells mit allen definierten Parametern und Randbedingungen wird mit MT3D99 das Transportverhalten eines gelösten Inhaltsstoffes berechnet. MT3D99 enthält insbesondere die Möglichkeit einen Abbau 1. Ordnung zu berücksichtigen. Aus diesem Grund ist MT3D99 für die Abbildung der Abbauprozesse ausgewählt worden.

3.10 Statistische Maßzahlen und Analysen

Die statistischen Maßzahlen werden dazu verwendet, die Eigenschaften erhobener Daten sowie die Eigenschaften von Verteilungen zu beschreiben. Dafür sind das zentrale Verhalten (Mittelwerte), das Maß der Streuung aller Werte um den zentralen Wert (Streuumaße), die Asymmetrie der Verteilung der Werte (Schiefe) und die Korrelationsstärke zu bestimmen (MANIAK, 1995).

Die erhobenen Daten entsprechen einer Stichprobe, die aus der Grundgesamtheit entnommen wird. Die Stichproben, die man der Grundgesamtheit entnehmen kann, werden sich im Allgemeinen voneinander unterscheiden, daher besitzen sie auch unterschiedliche statistische Parameter. Sie werden nur für den Fall, dass der Probenumfang groß genug ist, mit denen der Grundgesamtheit näherungsweise übereinstimmen (WELLMER, 1989).

Die Berechnung vieler statistischer Maßzahlen, wie z.B. Mittelwert und Varianz, für Stichprobe und Grundgesamtheit ändert sich nicht. Da es sich jedoch um unterschiedliche Größen handeln kann, wird für die Notation der Varianz bzw. der Standardabweichung der Grundgesamtheit σ^2 bzw. σ eingeführt, für eine vorliegende Stichprobe ist die Notation s^2 bzw. s . Dies gilt ebenfalls für den Mittelwert, der für die Grundgesamtheit mit μ , für die Stichprobe mit \bar{x} angegeben wird. Die Werte μ und σ^2 einer Grundgesamtheit können häufig nicht ermittelt werden. Bekannt sind nur \bar{x} und s^2 als Schätzer für μ und σ^2 . Für symmetrische Verteilungen liefern sie jedoch häufig zufriedenstellende Ergebnisse (WELLMER, 1989).

Die Beurteilung der Daten erfolgt mit Hilfe statistischer Tests, mit denen ermittelt werden kann, ob die erhobenen Daten auf Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen sind, die über den Beobachtungsraum hinaus gelten. Bezogen auf die erhobenen Daten aus den Punktuntersuchungen (z.B. Glühverlust, Gesamtkohlenstoffgehalt, Durchlässigkeitsbeiwert, etc. aus den Untersuchungen an Gesteinsproben aus einer bestimmten Tiefe) beantworten die Tests die Frage, ob diese Ergebnisse nicht nur für den Punkt gelten, sondern für den gesamten Betrachtungsraum (Grundwasserleiter).

Die einzelnen Maßzahlen und Analysen werden hier nicht weiter erläutert, sie sind in der entsprechenden Literatur dargestellt z.B.: LOZÁN, J.L., KAUSCH, H. (2004); MANIAK, U. (1995); SACHS, L. (2002); RÖNZ, B., STROHE, H.G. (HRSG.) (1994); STORM, R. (1995); WELLMER, F.W. (1989).

3.11 Geostatistik

3.11.1 Einführung

In der vorliegenden Arbeit werden geostatistische Methoden eingesetzt, um die Lage der Redoxgrenze im Untersuchungsgebiet festzulegen. Die Redoxgrenze stellt die Grenzfläche im Grundwasserleiter dar, an der oxidierende durch reduzierende Prozesse abgelöst werden. Die Lage der Redoxgrenze ist somit für das Ablaufen des Denitrifikationsprozesses von Bedeutung.

Nachfolgend werden die wichtigsten Elemente der Geostatistik erläutert.

Als Standardwerke zu den theoretischen Grundlagen und die praktische Umsetzung seien genannt:

KRIGE (1951), G. MATHÉRON (1963, 1971), CLARK (1979), CLARK & HARPER (2000), JOURNEL & HUIJBREGTS (1978), AKIN & SIEMES (1988), GOOVAERTS (1997).

Werte für Beobachtungsvariable (z.B. Sauerstoffgehalt im Grundwasser) werden in der Regel an verschiedenen Punkten im Raum erfasst. Interessant ist jedoch oft nicht die Information am Punkt, sondern die Verteilung der Messdaten in der Fläche. Die Übertragung der Information vom Punkt zur Fläche kann über Verfahren der räumlichen Interpolation erfolgen. In der Hydrologie häufig angewandte Interpolationsverfahren, wie das Verfahren der Thiessen-Polygone, das Verfahren der Triangulation oder das Verfahren der Inversen Distanz-Methode unterscheiden sich durch die unterschiedliche Modellierung der räumlichen Zusammenhänge (SCHLÜTER, 1996).

An nicht beprobten Orten werden die unbekanntenen Werte der Beobachtungsvariable aus den Werten der beprobten Orte geschätzt. Der Schätzer ist ein gewichtetes Mittel aus den Nachbarwerten. Er wird deshalb linear genannt (HINTERDING, A. (2006)). Die Annahme über die Art des Zusammenhangs (die Ähnlichkeit) zwischen den Werten der Beobachtungsvariable ist bei den o.a. Interpolationsverfahren häufig intuitiv und unabhängig von der Beobachtungsvariablen selbst. Die Verfahren unterscheiden nicht, ob Stoff-Gehalte im Grundwasser oder Niederschlagsdaten interpoliert werden, es wird der gleiche Zusammenhang zwischen den Werten angenommen.

Im Unterschied zu diesen Verfahren werden mit Verfahren der Geostatistik die räumlichen Abhängigkeiten für die spezifische Beobachtungsvariable berücksichtigt.

3.11.2 Das Variogramm

Das grundlegende Werkzeug räumliche Abhängigkeiten in Zahlen zu fassen ist das Semivariogramm (WELLMER, 1989). Die Variogrammerstellung ist ein geostatistisches Verfahren und Grundlage für das Interpolationsverfahren Kriging (KRIGE, 1951).

Praktisch stellt das Semivariogramm den Durchschnitt der quadrierten Differenzen zweier gemessener Werte an zwei unterschiedlichen Standorten, berechnet als Funktion der Entfernung dar (WELLMER).

Aus den Stichprobenwerten wird das experimentelle oder auch empirische Semi-Variogramm (im Folgenden nur als Variogramm bezeichnet; der Name Semivariogramm ist veraltet, WELLMER, 1989) nach folgender Gleichung berechnet:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^{n(h)} \left[z(x_i) - z(x_{i+h}) \right]^2 \quad (\text{Gl. 3.11.1})$$

mit

- $z(x_i)$ = Messwert an der Stelle x_i
- $z(x_{i+h})$ = Messwert an der Stelle x_{i+h}
- $n(h)$ = Anzahl aller möglichen Wertepaare, die einen Abstand h voneinander besitzen

Das nachfolgende Beispiel zeigt exemplarisch, wie ein Variogramm berechnet wird (verändert, nach WELLMER, 1989). In Abbildung 3.11.1 sind 6 Bohrungen mit Werten einer Beobachtungsvariablen dargestellt. Es werden zwei Bearbeitungsschritte a) – Darstellung oben und b) – Darstellung unten ausgeführt.

Schritt a): Alle möglichen Differenzen Δ im geringsten Abstand, d.h. 200 m, werden gebildet. Dies sind $n=5$ Differenzen. Gemäß Gleichung

(Gl. 3.11.1) ist dann der γ – Wert:

$$\gamma(200) = 1/(2*5) * ((60-85)^2 + (85-105)^2 + (60-75)^2 + (85-92)^2 + (75-92)^2)$$

Nr. der Differenz	$z(x_i) - z(x_{i+h})$	$(z(x_i) - z(x_{i+h}))^2$
$\Delta 1$	$60 - 85 = -25$	625
$\Delta 2$	$85 - 105 = -20$	400
$\Delta 3$	$60 - 75 = -15$	225
$\Delta 4$	$85 - 92 = -7$	49
$\Delta 5$	$75 - 92 = -17$	289
		Summe = 1588

Also ist:

$$\gamma(200) = 1/(2 * 5) / 1588 = 158,8$$

Der nächste Schritt könnte die Berechnung der Diagonalen sein, es wird jedoch beispielhaft für den vertikalen Abstand $h = 400$ m gerechnet.
 Schritt b): Hier gibt es nur zwei Differenzen. Der Wert ist dann:

$$\gamma(400) = 1/(2 \cdot 2) \cdot ((60-105)^2 + (105-120)^2)$$

$$\gamma(400) = 1/4 \cdot (2025 + 225)$$

$$\gamma(400) = 562,5$$

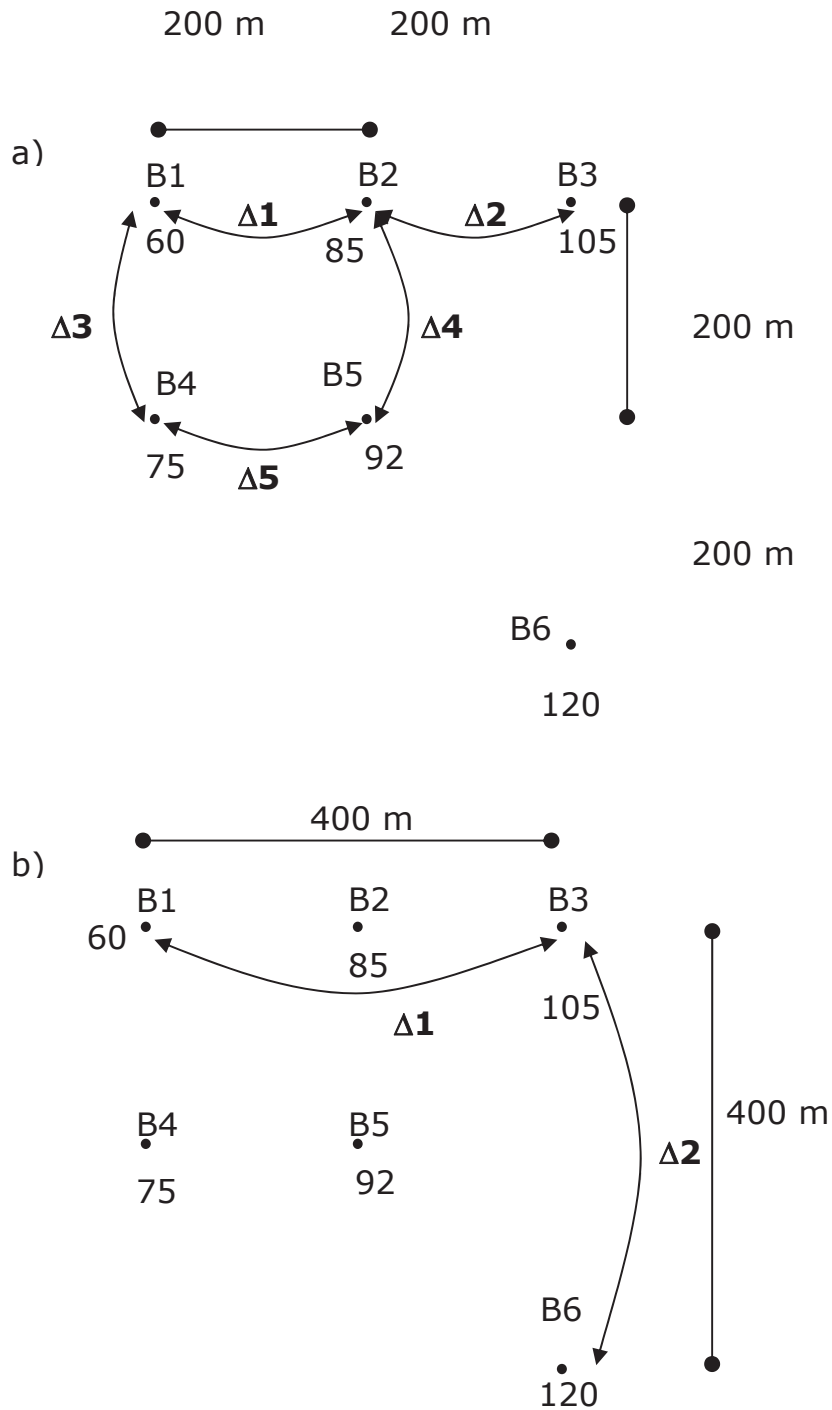


Abbildung 3.11.1. Beispiel für die γ -Wertberechnung an 6 Bohrungen (verändert nach WELLMER, 1989)

Die so ermittelten γ - Werte werden als Funktion der Schrittweite h im empirischen (experimentellen) Variogramm dargestellt. Nach WELLMER reichen in der Praxis zwei Differenzenwerte nicht aus, um eine Aussage zu machen. Fünf Differenzenwerte sollten bei jedem Schritt mindestens vorliegen, um ein sinnvolles Variogramm konstruieren zu können. Die Darstellung (Abbildung 3.11.2) ist daher nicht aus dem o.a. Zahlenbeispiel erstellt, sondern gibt die Zusammenhänge nur exemplarisch wieder.

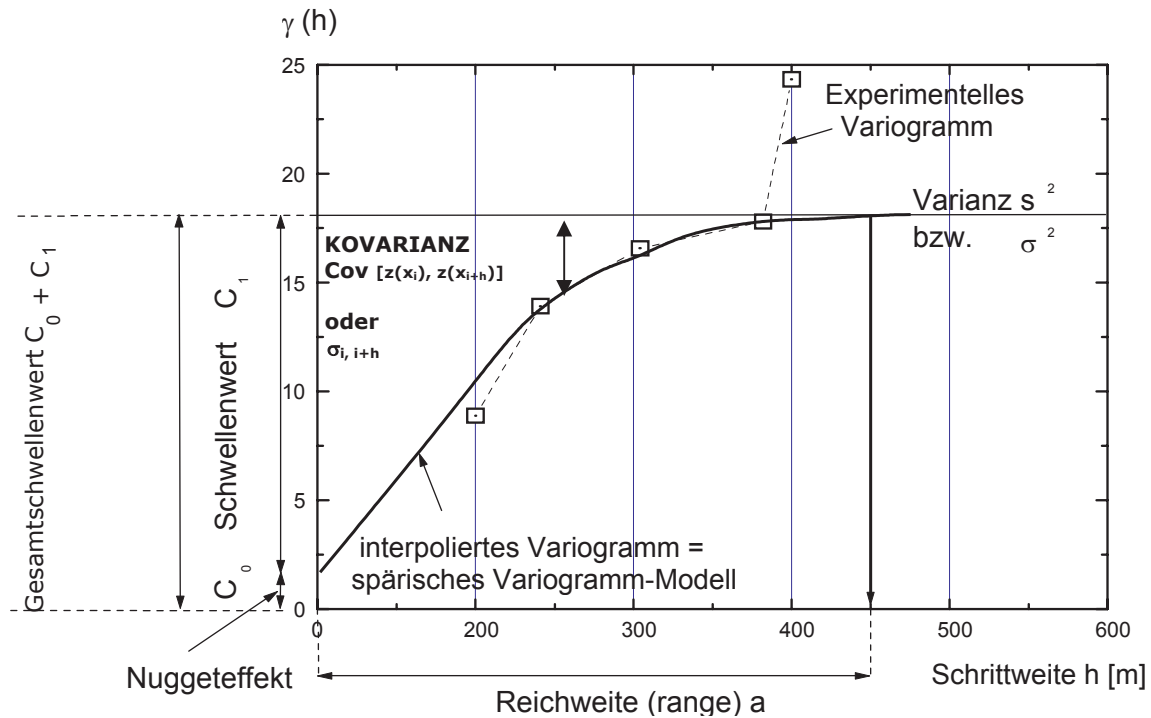


Abbildung 3.11.2. Beispiel einer Variogrammdarstellung - experimentell und interpoliert.

Mit zunehmender Reichweite sind wachsende γ -Werte dargestellt. Mit Erreichen der Reichweite a nehmen die Werte nicht mehr zu, sondern streuen um eine Gerade parallel zur x -Achse. Solange die Funktion ansteigt (in der Reichweite a), liegt eine regionale Abhängigkeit der Gehalte vor. Die sogenannte Kovarianz (Erläuterung siehe weiter unten) ist ungleich null (vgl. Abbildung 3.11.2.) Jenseits der Reichweite a sind die Beprobungswerte unabhängig, d.h. die Kovarianz ist null und damit der γ -Wert gleich der Varianz.

Der Nugget-Effekt C_0 ist praktisch die Variabilität im Abstand null. Man erhält den Nuggetwert durch die theoretische Betrachtung zweier unmittelbar nebeneinander liegender Probenwerte im Bereich des Nullpunktes. C_0 ist dann der Durchschnitt der quadrierten Differenzen. Mit C_1 wird der Schwellenwert (Sillwert oder sill) bezeichnet. Für den Fall eines stetig ansteigenden Variogramms wird kein Schwellenwert erreicht und somit kann eine Reichweite der räumlichen Korrelati-

on nicht angegeben werden. Die Summe aus C_0 und C_1 wird als Gesamtschwellenwert bezeichnet. Sie ist gleich der Varianz.

Ein empirisches Variogramm ist für jeden betrachteten Bereich und jeden betrachteten Parameter einzigartig. Seine γ -Funktion ist unbekannt. Dem empirischen Variogramm wird daher ein Variogrammmodell, eine formelmäßig beschreibbare Kurve, angepasst. Bei dem abgebildeten Beispiel ist ein sphärisches Variogrammmodell angepasst worden (vgl. nächstes Kapitel).

Erläuterung:

Nach WELLMER lässt sich die Varianz einer Summe oder einer Differenz wie eine quadratische Gleichung entwickeln.

Für die Varianz der Differenz zwischen $z(x_i)$ und $z(x_{i+h})$ gilt:

$$\sigma_{z(x_i) - z(x_{i+h})}^2 = \sigma_{z(x_i)}^2 + \sigma_{z(x_{i+h})}^2 - 2\sigma_{z(x_i)} \bullet \sigma_{z(x_{i+h})} \quad (\text{Gl. 3.11.2})$$

$$\sigma_{z(x_i)} \bullet \sigma_{z(x_{i+h})} \quad (\text{Gl. 3.11.3})$$

Der Ausdruck nach (Gl. 3.11.3) wird als die Kovarianz zwischen $z(x_i)$ und $z(x_{i+h})$ bezeichnet.

$$\text{Cov} = \sigma_{z(x_i)} \bullet \sigma_{z(x_{i+h})} \quad (\text{Gl. 3.11.4})$$

Da $z(x_i)$ und $z(x_{i+h})$ von derselben Grundgesamtheit stammen (einer ausgewählten Beobachtungsvariable) muss ihre Varianz gleich sein:

$$\sigma_{z(x_i) - z(x_{i+h})}^2 = 2\sigma_{z(x_i)}^2 - 2\text{Cov}\left(z(x_i), z(x_{i+h})\right) \quad (\text{Gl. 3.11.5})$$

oder nach Division durch 2 :

$$\frac{1}{2} \sigma_{z(x_i) - z(x_{i+h})}^2 = \sigma_{z(x_i)}^2 - \text{Cov}\left(z(x_i), z(x_{i+h})\right) \quad (\text{Gl. 3.11.6})$$

Dieser Ausdruck entspricht dann $\gamma(h)$ aus (Gl. 3.11.1):

$$\frac{1}{2} \sigma_{z(x_i) - z(x_{i+h})}^2 = \gamma(h) = \sigma_{z(x_i)}^2 - \text{Cov}\left(z(x_i), z(x_{i+h})\right) \quad (\text{Gl. 3.11.7})$$

Die Kovarianz wird dann Null, wenn $z(x_i)$ und $z(x_{i+h})$ unabhängige Variable sind, d.h. wenn keine räumliche Abhängigkeit vorliegt. Dies folgt aus dem Additionssatz für Varianzen für unabhängige Zufallsvariable (z.B. DUTTER, 2006).

Für das Variogramm gilt, dass bei Entfernungen $h > a$ (Reichweite) die Werte statistisch unabhängig sind. Für $h > a$ gilt:

$$\gamma(h) = \sigma_{z(x_i)}^2 \quad (\text{Gl. 3.11.8})$$

Damit hat der horizontale Wert, dem sich das Variogramm nähert, den Wert der Varianz.

Von dem ermittelten empirischen (oder experimentellen) Variogramm wird angenommen, dass es den groben Verlauf des räumlichen Zusammenhangs in dem gesamten Untersuchungsgebiet widerspiegelt. Die Schätzung der fehlenden Werte wird durch die Anpassung einer Funktion, die den Verlauf des empirischen Variogramms möglichst gut wiedergibt, vorgenommen. Dazu können Variogramm-Modelle angepasst werden.

3.11.3 Variogramm-Modelle

Die ausgewählten Kurvenansätze werden als Variogramm-Modelle bezeichnet. Mit der Anpassung eines Modells werden durch die Probenahme bedingte Schwankungen geglättet. Die häufigsten Variogramm-Modelle sind in Abbildung 3.11.3 dargestellt.

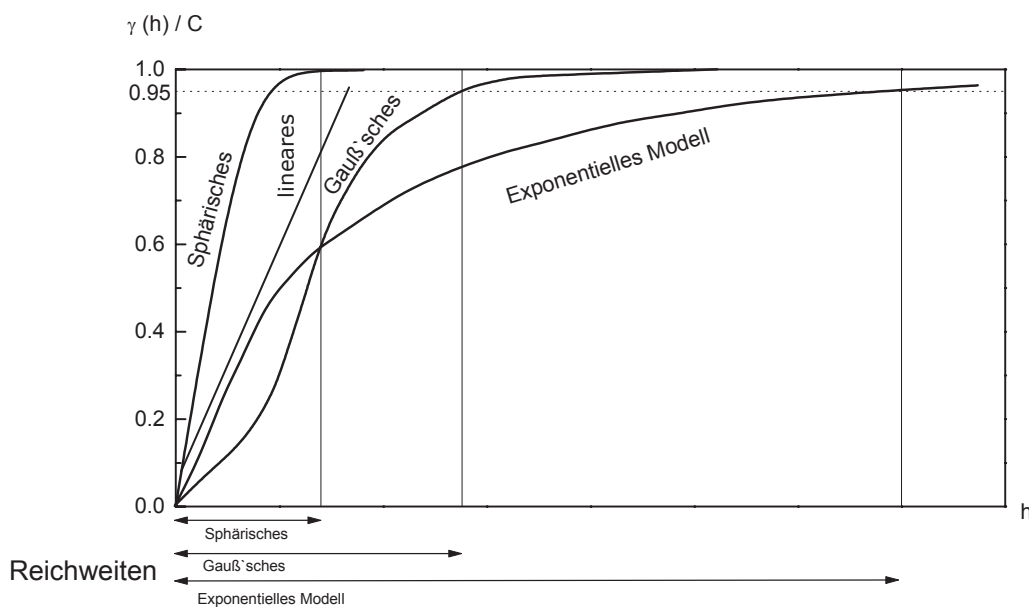


Abbildung 3.11.3. Sphärisches, lineares, Gauß'sches und exponentielles Variogrammmodell (AKIN & SIEMES, 1988)

Das sphärische Modell

Das sphärische Modell ist das am häufigsten genutzte Variogramm-Modell. Das Modell ist gekennzeichnet durch sein lineares Verhalten bei geringen Abständen und einen allmählichen Übergang zum Plateau bei Erreichen des Schwellenwertes C.

$$\gamma(h) = Sph\left(\frac{h}{a}\right) = \begin{cases} 1,5 \frac{|h|}{a} - 0,5 \left(\frac{|h|}{a}\right)^3 & \text{wenn } h \leq a \\ C & \text{wenn } h > a \end{cases} \quad (\text{Gl. 3.11.9})$$

Dabei ist a die Reichweite, d.h. der Abstand h bei dem das Variogramm-Modell den Schwellenwert C erreicht.

Weitere Variogrammmodelle (Nugget Modell, exponentielles Modell, Gauß'sches Modell, Potenzmodell, Zufallsmodell) werden z.B. bei AKIN & SIEMES (1988), PANNATIER (1996), KITANIDIS (1997) und HEINRICH (1992) vorgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Software VARIOWIN (PANNATIER, 1996), die eine interaktive Anpassung an das experimentelle Variogramm gestattet, verwendet. Dadurch können Prozesskenntnisse berücksichtigt werden. Diese Methode ist einem vollautomatischen Verfahren vorzuziehen, da sie dem Anwender die Möglichkeit einer Plausibilitätskontrolle gestattet. Die Anpassung eines Variogramms z.B. bei schwacher oder nicht vorhandener Autokorrelation ergibt keinen Sinn und wird nicht ausgeführt. Eine automatische Anpassung muss in jedem Fall inhaltlich überprüft und gegebenenfalls modifiziert werden. Die Probleme, die bei der Variogrammanpassung auftreten, sind in den vorangegangenen Arbeitsschritten, dem Stichprobenumfang, der Messnetzkonfiguration, den Messhilfen und der Variogrammschätzung zu suchen (HEINRICH, 1992).

Das Lineare Modell

Das lineare Modell ist ein Sonderfall des Potenzmodells.

Das Potenzmodell unterscheidet sich von den vorangegangenen Modellen, insofern, dass es keinen Schwellenwert erreicht. Das Potenzmodell beschreibt einen selbstähnlichen Prozess: Das Abbild dieses Prozesses ist in jeder Maßstabebene gleich (KITANIDIS, 1997).

$$\gamma(h) = c_{ST} h^{\varpi} \quad (\text{Gl. 3.11.10})$$

Der Exponent ω kann Werte zwischen $0 < \omega < 2$ annehmen. Für $\omega = 1$ ergibt sich das **lineare Modell** als ein Sonderfall des Potenzmodells:

$$Y(h) = c_{ST} h \quad (\text{Gl. 3.11.11})$$

Die Konstante c_{ST} gibt die Steigung der Geraden an. Dieses Modell eignet sich nur für Zufallsfunktionen, die keinen Schwellenwert erreichen.

Für die in der Arbeit vorgenommene Variogrammodellierung haben sich das sphärische Modell und das lineare Modell als die beste Anpassung ergeben.

Auf der Grundlage der Variogrammodellierung wurde die Fläche der Redoxgrenze im Raum mit dem Interpolationsverfahren Kriging (KRIGE, 1951) interpoliert. Das Verfahren wurde nach dem Südafrikaner D.J. Krige benannt. Kriging ist ein lokales Schätzverfahren mit gewichteter räumlicher Mittelwertbildung. Die Gewichte werden unter Berücksichtigung des Variogramms so optimiert, dass die Varianz der geschätzten Werte minimal ist und die Schätzwerte erwartungstreu sind. Im Mittel ist die Abweichung zwischen den wahren und den geschätzten Werten gleich Null.

Das Verfahren wird beschrieben u.a. in: SCHAFMEISTER (1999), GOOVAERTS (1997), DEUTSCH & JOURNAL (1998), ISAAKS & SRIVASTAVA (1989).

4. Ergebnisse - Auswertung vorhandener Daten und Informationen

4.1. Naturräumliche Einordnung

In den folgenden Kapiteln werden das Klima, die Geologie und der Grundwasserkörper für das Untersuchungsgebiet dargestellt. Die dargestellten Ergebnisse zur Geologie stammen überwiegend aus Untersuchungen von JOSOPAIT (1976, 1990).

Unter dem Begriff der naturräumlichen Einheit bzw. einem Naturraum wird ein nach dem Gesamtcharakter seiner Landesnatur abgegrenzter Erdraum verstanden (MEYNEN ET AL., 1962). Nach dieser Definition liegt das Untersuchungsgebiet in der Region Ems-Hunte-Geest und Dümmer-Geestniederung (Abbildung 4.1.1.).

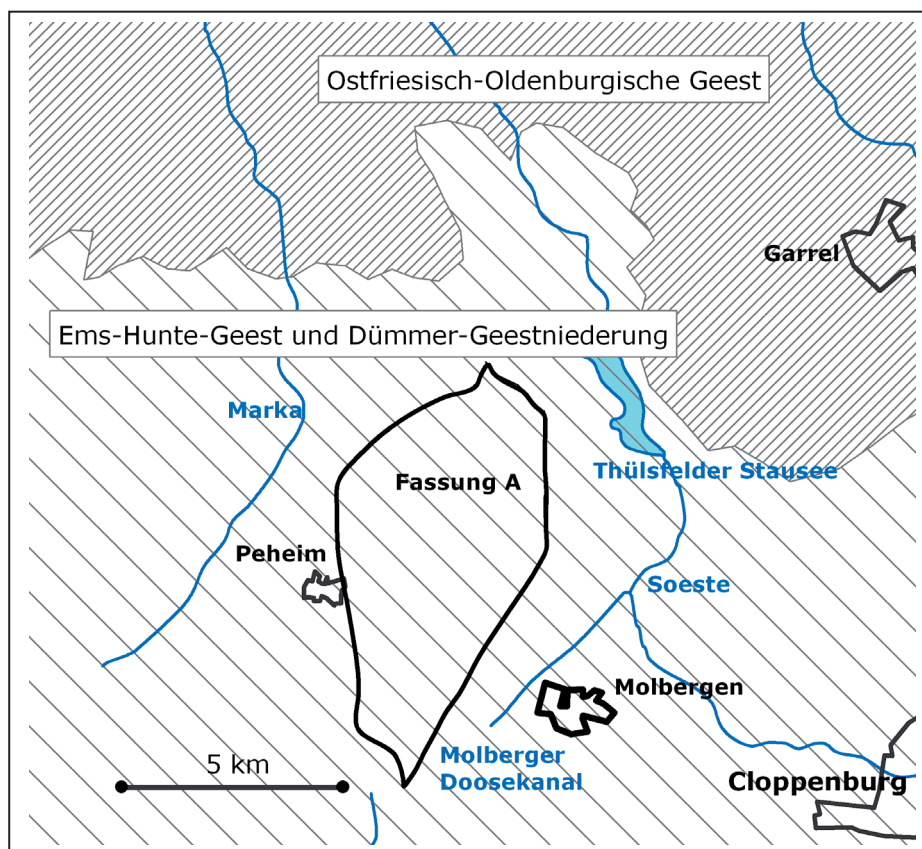


Abbildung 4.1.1. Naturräumliche Einordnung des Untersuchungsgebietes, Fassung A (verändert, nach MEYNEN ET AL., 1962)

Das Einzugsgebiet der Fassung A (Untersuchungsgebiet) liegt etwa am nördlichen Rand der Cloppenburg, einer Unterordnung der Gruppe Ems-Hunte-Geest (MEYNEN ET AL., 1962).

Die Cloppenburg ist das Kernland des saaleiszeitlichen Pleistozäns der Ems-Hunte-Geest. Kennzeichnend für diesen Raum sind das leicht wellige Relief einer periglazial stark umgeformten Grundmoränenform, Flugsandüberdeckungen und Dünen, Lößablagerungen, Windausblasungen, Hochmoore, sowie für Nieder-

rungen typische Flachmoore. Die höchste Erhebung mit ca. 65m üNN findet sich zwischen Cloppenburg und Visbek (JOSOPAIT, 1990).

Im Osten des Untersuchungsgebietes (Fassung A) ist mit ca. 40 m üNN (Dwergter Sand) die höchste Erhebung gelegen. Generell flacht das Gelände von Süden nach Norden ab, von etwa 37 m üNN auf 28 m üNN. Insgesamt ist auch das Einzugsgebiet der Fassung A durch ein leicht welliges Relief gekennzeichnet. Im Süden befindet sich eine nahezu geschlossene saaleeiszeitliche Geschiebelehmdecke, die sich nach Norden hin jedoch vollständig auflöst (Abbildung 4.1.2, nach JOSOPAIT, 1976).

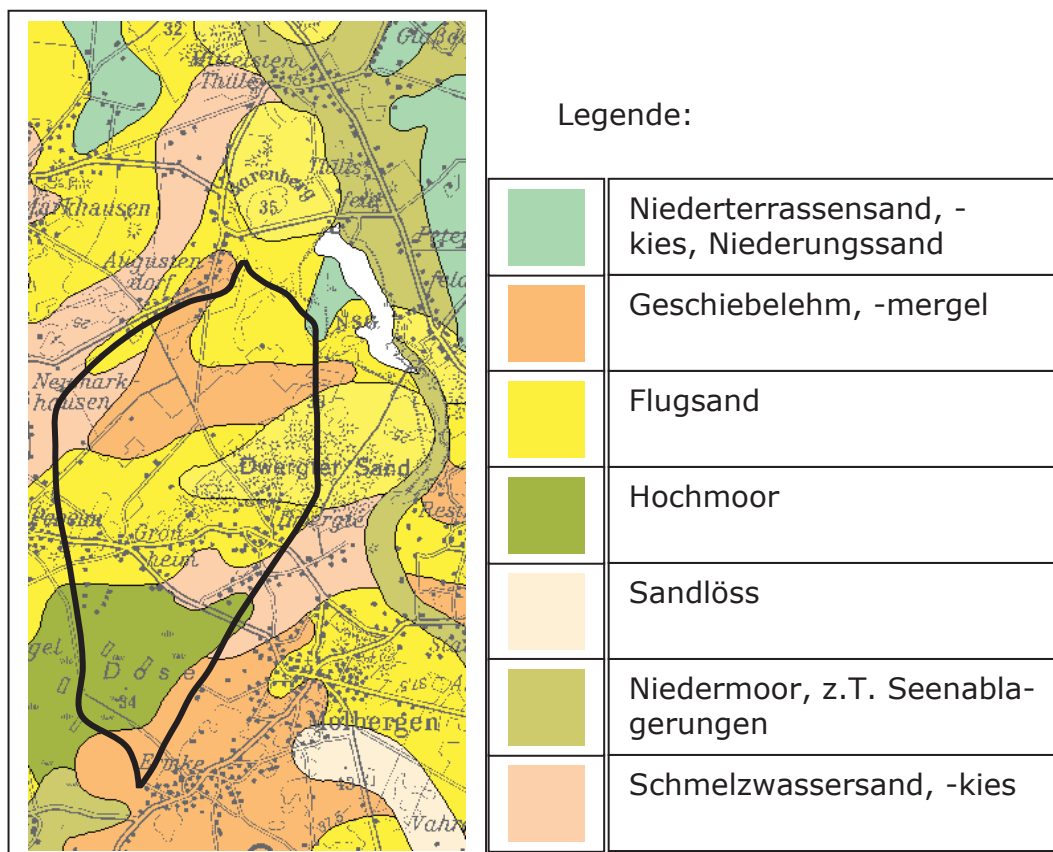


Abbildung 4.1.2. Geologische Übersichtskarte des Thülsfelder Untersuchungsgebietes (verändert, nach JOSOPAIT, 1976); Einzugsgebiet der Fassung A.

4.2. Geologie

Die Geestlandschaft ist das Ergebnis der Aufschüttungen der Elster – und Saalekaltzeit (SEEDORF & MEYER, 1992). Bereits in der Elster-Kaltzeit (vor 480.000 bis 435.000 Jahren) lässt sich die Aufschüttungsfolge Sander-Geschiebemergel-Nachschüttsande und Beckenton feststellen. Während der Saale-Kaltzeit (vor 230.000 bis 140.000 Jahren) hat die Norddeutsche Tiefebene ihre heutige Form erhalten. In mehreren Eisvorstößen erreichten die Gletscher wieder die südliche Grenze der Elster-Vereisung und stießen westlich der Weser über diese hinaus

bis in das Münsterland und das Niederrheingebiet vor. Die letzte Kaltzeit, die Weichsel-Kaltzeit (vor 70.000 bis 10.000 Jahren) stieß im Vergleich zu den beiden früheren nicht soweit nach Süden vor. Diese Gebiete des Norddeutschen Tieflandes, die nicht von der Weichsel-Kaltzeit überprägt wurden, werden als Altmoränenlandschaften bezeichnet. Die Oberflächenstruktur im Untersuchungsgebiet ist in erster Linie durch die abtragenden periglazären Vorgänge gestaltet worden. Einer der für die Wasserversorgung wichtigen Hinterlassenschaften der Elster-Kaltzeit sind die Tiefrinnen (LIEDTKE, 1994). Diese Tiefrinnen sind nur in Gebieten mit locker gelagerten Aufschüttungen aus tertiären und quartären Ablagerungen zu finden. Sie sind eindeutig an die Elsterzeit gebunden und reichen bis in Tiefen von 300 m unter den heutigen Meeresspiegel. In diesem Naturraum befinden sich das Schutzgebiet Thülsfelde mit der als Untersuchungsgebiet ausgesuchten Fassung A.

Anhand von vier geologischen Schnitten (Schnittführung vgl. Abbildung 4.2.1, geologische Schnitte vgl. Abbildung 4.2.2 und Abbildung 4.2.3) wird im Folgenden die Geologie des Untersuchungsgebietes erläutert (JOSOPAIT, 1976).

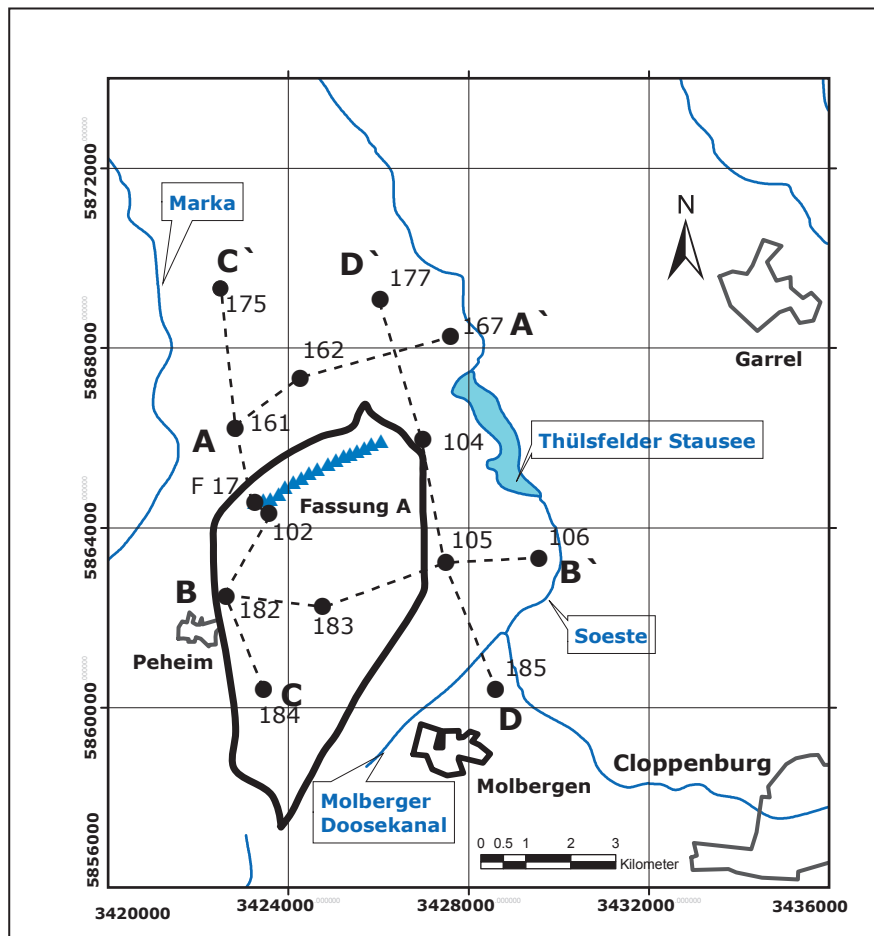
Oberflächennah sind in den Einzugsgebieten der Fassungsanlagen überwiegend durchlässige glazifluviatile Sande der Saale-Kaltzeit zu finden (JOSOPAIT, 1990). Überdeckt werden sie häufig von geringmächtigen weichselzeitlichen und holozänen Flugsanden, sowie Dünenbildungen. Im nördlichen Niederungsbereich, vor allem im Gebiet der Fassung F, stehen fluviatile Sande (Talsande) an. Torfablagerungen finden sich vornehmlich westlich von Molbergen (Dose-Moor) und in einigen Flussniederungen, vgl. Abbildung 4.1.2 (JOSOPAIT, 1990). Saalezeitliche Geschiebelehme, die als bindige Deckschichten fungieren, bedecken nur Teilbereiche der Einzugsgebiete A, B, E und F. Bei diesen handelt es sich überwiegend um eine gelbbraune, sandige Grundmoräne mit Mächtigkeiten geringer als 2 Meter. Im Untersuchungsgebiet (Einzugsgebiet der Fassung A) werden auch Mächtigkeiten von 4m (P132) und 7 m (P131) erreicht (Lage der Punkte, vgl. Abbildung 3.3.1).

Im Liegenden (Pliozän) stehen zum Teil bis in eine Tiefe von mehr als 100 m unter Geländeoberkante (m uGOK) sandige Sedimente an. Bis in eine Tiefe von 10 bis 30 m uGOK werden sie von gelben bis hellgrauen glazifluviatilen Feinsanden des Pleistozän, mit wenigen Schluffeinschaltungen, gebildet. Als Basis der pleistozänen Schichtenfolge werden häufig mehrere Meter mächtige Lagen von Mittel- und Grobsand angetroffen. Darunter folgen hell- bis weißgraue Quarzsande, vermutlich pliozänen Alters; in den höher gelegenen Bereichen kann es sich dabei auch um präelsterzeitliche pleistozäne Ablagerungen handeln (JOSOPAIT, 1990). Im oberen Bereich sind sie z.T. mittel- bis grobsandig ausgebildet. Zum Liegenden hin (ab etwa -60 bis -80 mNN) werden sie grau bis dunkelgrau sowie zunehmend feinkörniger und schluffreicher.

Die tieferen Bereiche (ab -80 mNN) des Pliozäns und die zu erwartenden miozänen Basisschichten (erwartet ab -100 mNN) konnten für den Bereich der Fassung A noch nicht erkundet werden.

Durch einzelne Bohrungen, in denen quartäre Sedimente bis in Teufen von etwa -80 bis -100 mNN nachgewiesen wurden, konnten elsterzeitliche Schmelzwasserrinnen nachgewiesen werden. Ihr Verlauf ist im Einzelnen jedoch nicht geklärt. Eine schmale Rinne im Westen folgt etwa dem Verlauf der Marka, östlich der Fassung F wurde eine weitere angetroffen.

In den nachfolgenden Abbildungen (vgl. Abbildung 4.2.1, Abbildung 4.2.2 und Abbildung 4.2.3) sind die 4 Geologische Schnitte, sowie deren Schnittführung aus geologischen Untersuchungen im Schutzgebiet dargestellt.



Legende:

- 184 – Aufschlussbohrung ▲ Fassungsbrunnen
- — — Schnittführung entlang der ausgewählten Bohrungen

Abbildung 4.2.1. Schnittführung geologischer Schnitte AA', BB', CC', DD' (Verändert, nach JOSOPAIT, 1976)

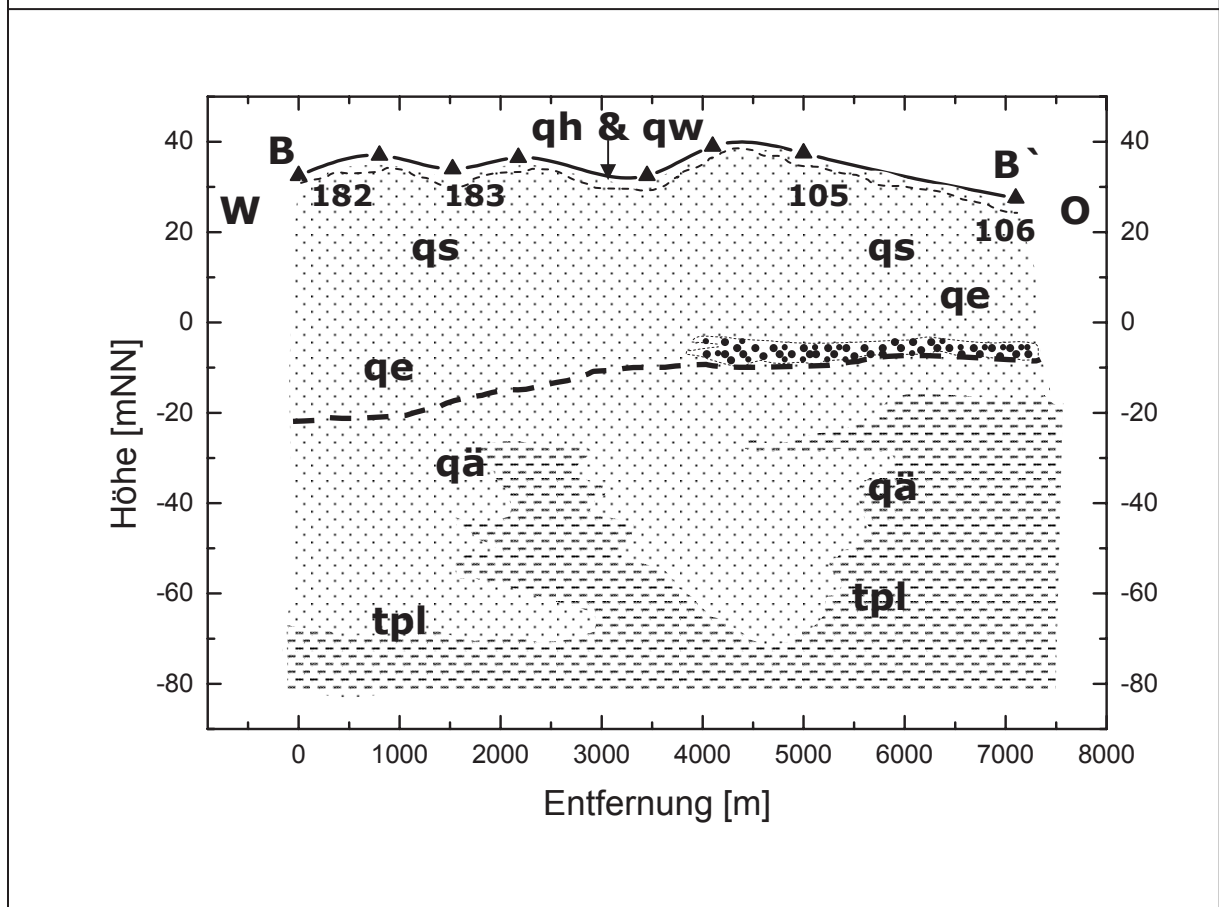
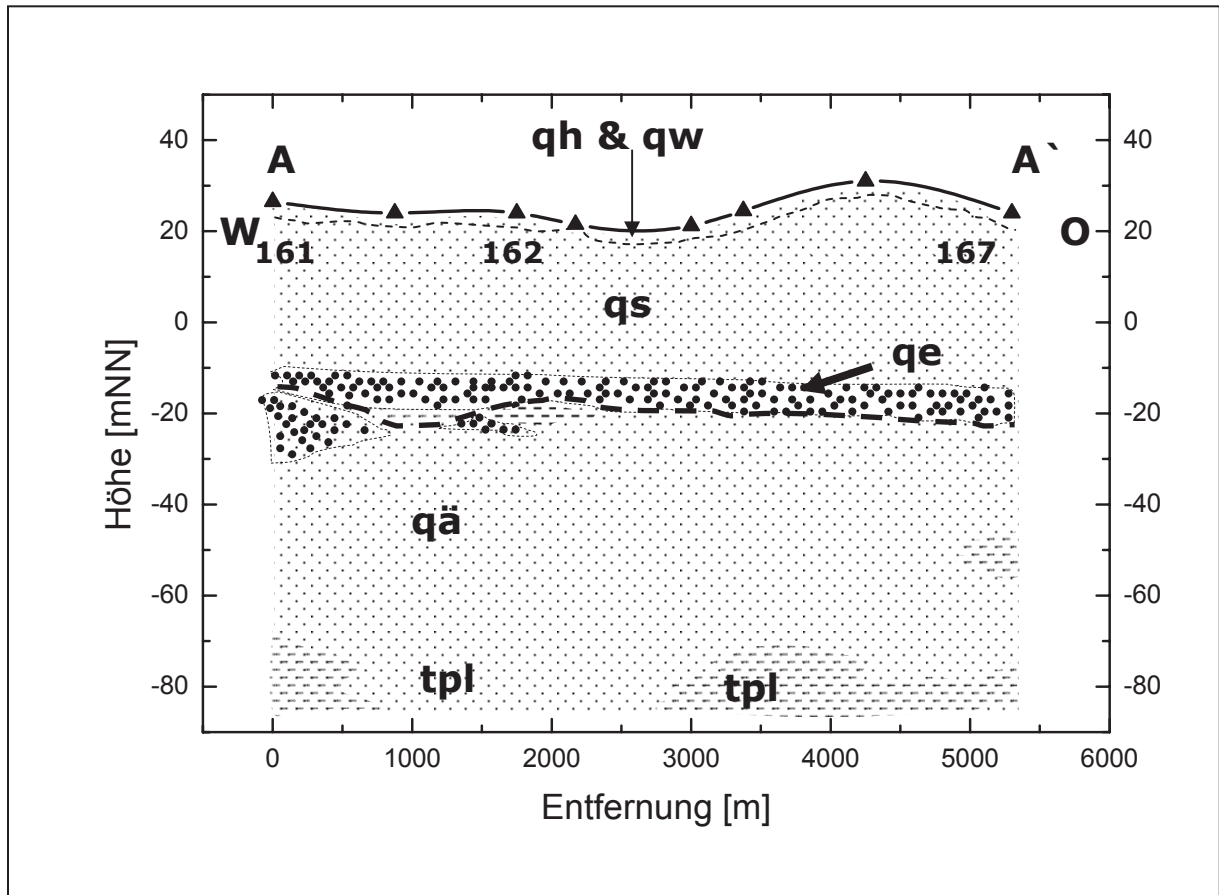


Abbildung 4.2.2 Geologische Schnitte AA' und BB' im Schutzgebiet (aus JOSO-PAIT, 1976). Legende siehe Seite 90.

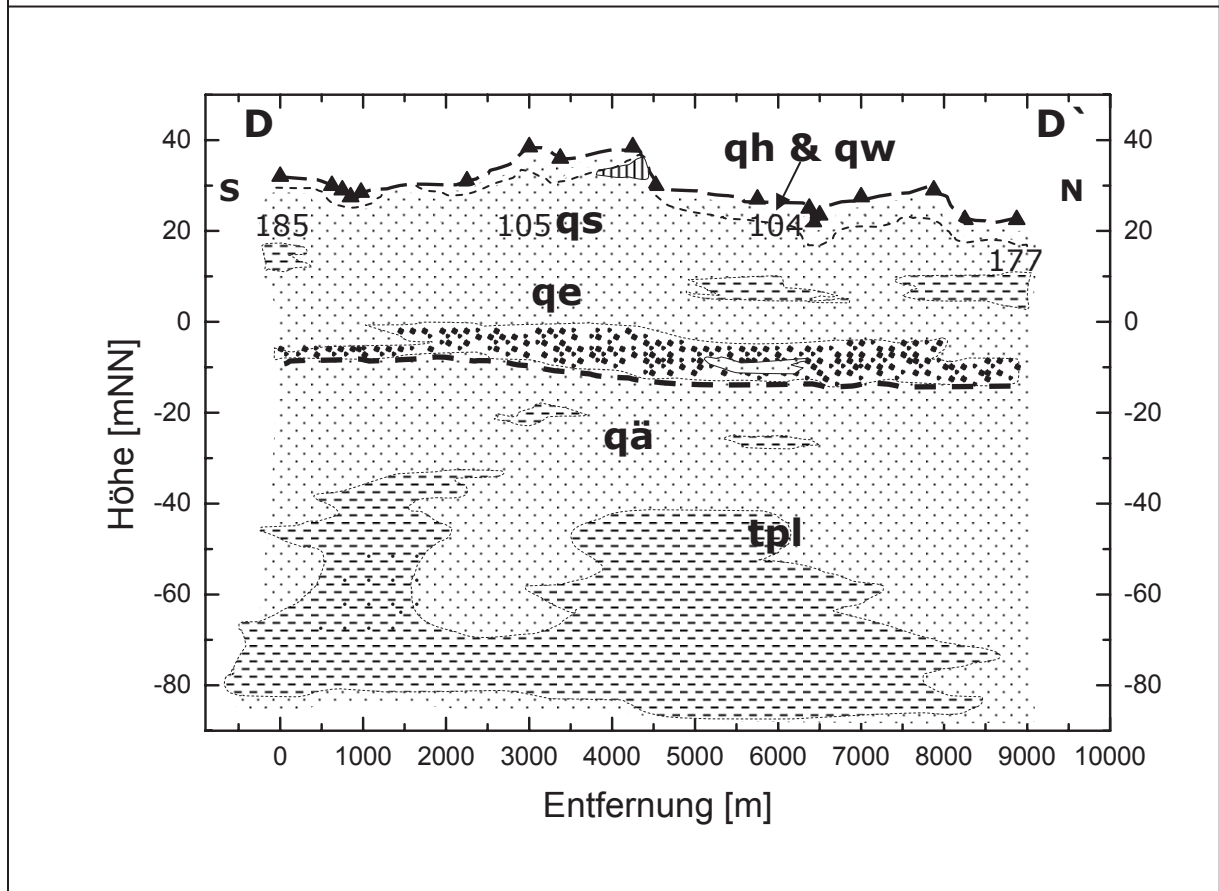
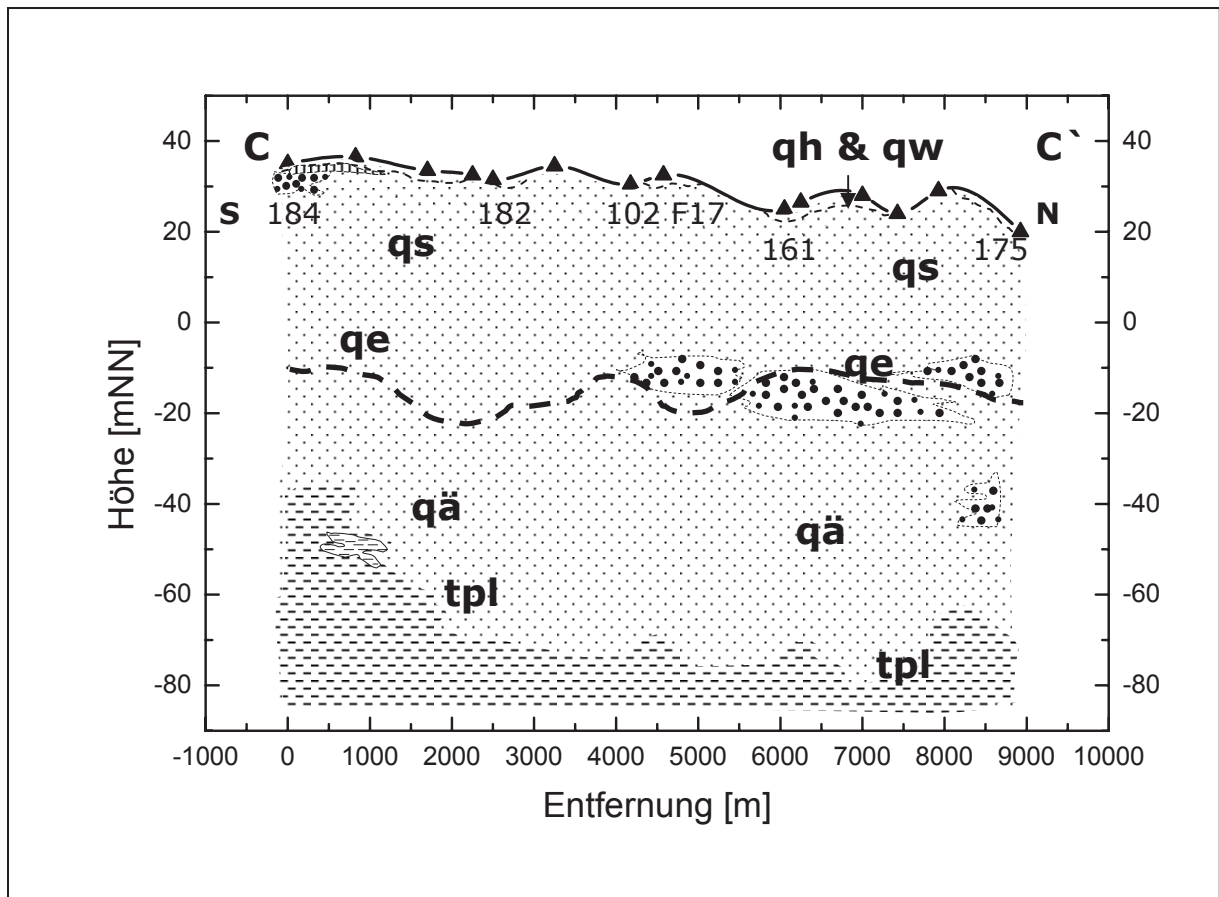
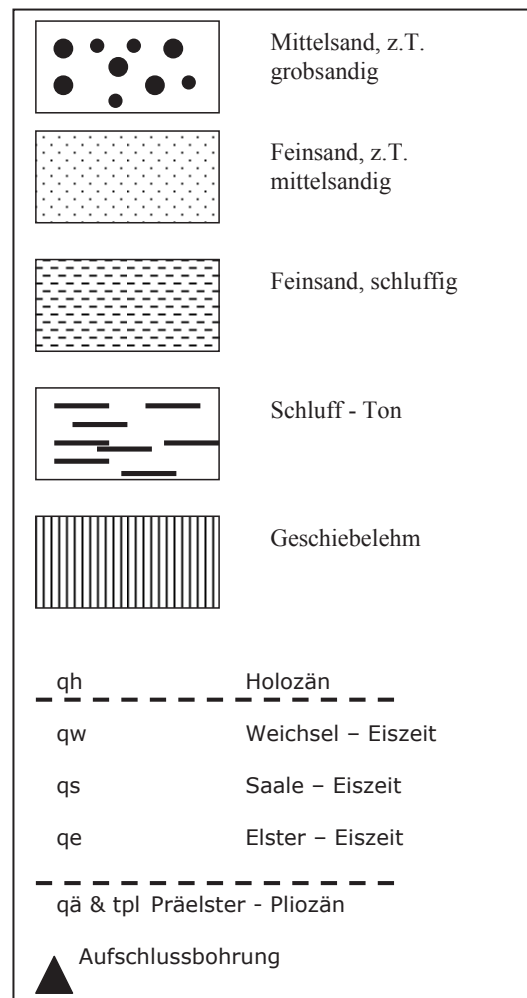


Abbildung 4.2.3. Geologische Schnitte CC' und DD' im Schutzgebiet (aus JOSO-PAIT, 1976). Legende siehe Seite 90.

Legende zu:

Abbildung 4.2.2 und Abbildung 4.2.3
Geologische Schnitte im Schutzgebiet
(aus JOSOPAIT, 1976)

Dargestellt sind die geologischen Schnitte
entsprechend der Schnittführung aus
Abbildung 4.2.1 , sowie die Aufschluss-
bohrungen an der die Schnitte entlang
führen. In der Abbildung sind nur die
Schnittführungspunkte mit einer
Bezeichnung versehen. Die Informationen
der übrigen Aufschlussbohrungen sind
Informationen, die aus senkrecht zur
Schnittführung verlaufenden Bohrungen in
die Schnitte übernommen worden sind.
Sie können bei JOSOPAIT (1976)
nachgelesen werden.



4.3. Böden

Im Untersuchungsgebiet (Fassung A) wird das Ausgangssubstrat für die Bodenbildung überwiegend durch Fein- bis Mittelsande gebildet. Lehmige bis sandig-lehmige Substrate sind nur vereinzelt im südlichen Teil anzutreffen. Auf Standorten mit einem armen Ausgangsgestein (nährstoffarm) bei gleichzeitig hohem Wasserdargebot (Niederschläge) und niedrigen Durchschnittstemperaturen können sich Podsole vorrangig entwickeln.

Der vorherrschende Bodentyp im Untersuchungsgebiet ist der Podsol. Im nördlichen Teil treten Podsole aus Flugsanden über glazifluviatilen Sanden, vereinzelt auch Pseudogley-Podsole über Lehmsand auf. Aufgrund ihres sandigen Ausgangsgesteins sind Podsole stark durchlässig. Podsol-Standorte weisen daher häufig hohe Grundwasserneubildungsraten auf. Damit verbunden ist bei einer intensiven landwirtschaftlichen Nutzung eine erhöhte Auswaschung von Nitrat ins Grundwasser.

Im mittleren bis südlichen Teil, dort wo oberflächennah Geschiebelehm ansteht, kommen Pseudogley-Podsole und vereinzelt Podsol-Braunerden aus Geschiebedecksanden über glazifluviatilen Sanden vor. Im Süden sind Erd-Hochmoore anzutreffen (OOWV, 2005a).

4.4. Vegetation

Die Vegetation in der Region des Schutzgebietes ist über die vergangenen Jahrhunderte einschneidend durch die wirtschaftliche Tätigkeit des Menschen beeinflusst worden. Die Entwässerung der Moore und die Umwandlung von Wald in Ackerlandschaft und Grünland setzten schon früh ein. Die Heiden, entstanden aus feuchten und trockenen Eichen-Birkenwäldern, die noch im 19. Jahrhundert das Landschaftsbild prägten, sind größtenteils in Kiefern- und Fichtenwälder und teilweise in Grünland umgewandelt worden (MEYNEN ET AL., 1962). Auf den ehemals mit Eichen-Hainbuchenwäldern bewachsenen sandig-lehmigen Grundmoränen sind landwirtschaftliche Nutzflächen entstanden, in den feuchten Lagen Grünland, in den trockenen Lagen Ackerland. Diese Informationen aus dem Jahre 1948/49 sind naturgemäß keine aktuelle Darstellung der Situation. Sie verdeutlichen jedoch die Vielschichtigkeit und die mosaikhafte Ausbildung der Landschaftszellen.

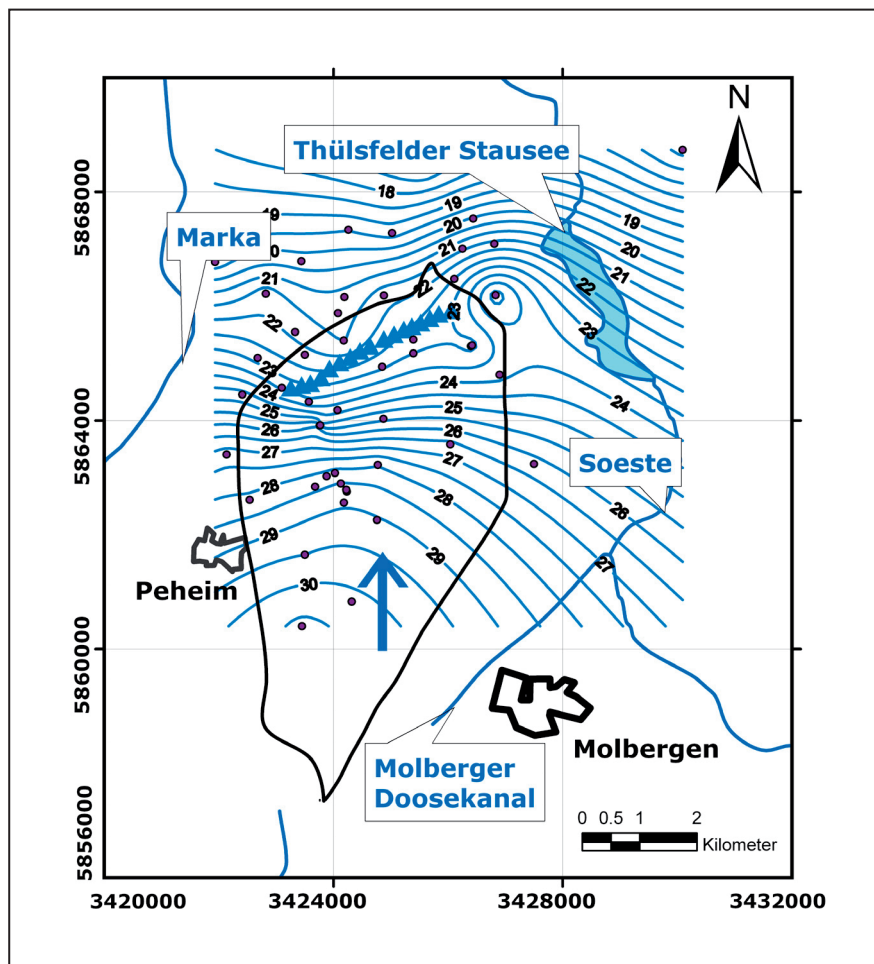
Nach (KORN, 1995) werden etwa 55 % der Gesamtfläche des Schutzgebietes der Fassung A landwirtschaftlich genutzt, ca. 39% sind bewaldet und ca. 6 % besiedelt. In der landwirtschaftlichen Nutzung dominiert der Ackerbau. Dies ist das Ergebnis einer Kulturkartenkartierung aus dem Jahr 1991 (OOWV, ausgewertet von ETMANN, 1991).

Danach sind die Anteile der Nutzungsarten im Jahr 1991 wie folgt verteilt:

Ackerbau = (Getreide+Mais)	:	ca. 87%	= (54%+33%)
Grünland	:	ca. 3%	
Flächenstilllegung	:	ca. 9%	
Sonstiges	:	ca. 1%	

4.5. Hydraulische Kennwerte des Grundwasserleiters

Die Grundwasseroberfläche ist im allgemeinen frei und nur lokal im Bereich der im Süden anstehenden Geschiebelehmdecken gespannt (Abbildung 4.1.2.). Es kann von einem durchgehenden Grundwasserstockwerk ausgegangen werden. Der Grundwasserabstrom erfolgt generell in nördlicher Richtung (siehe Abbildung 4.5.1).

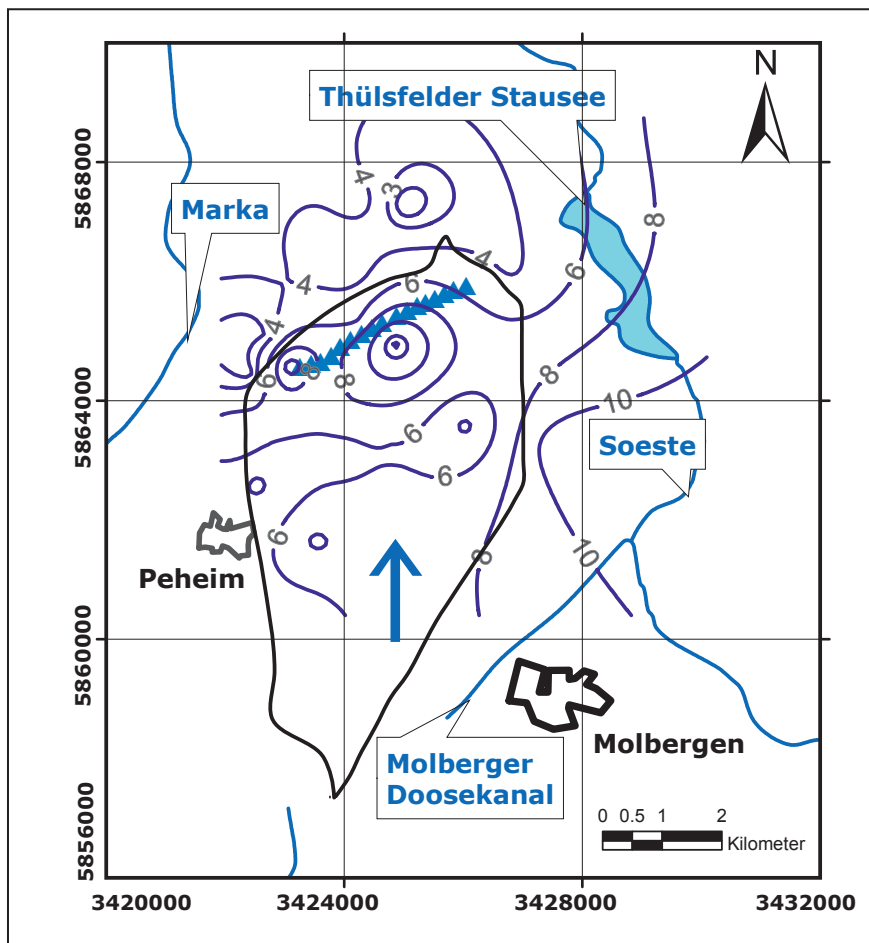


Legende:

29 Grundwassergleichen als Linien gleicher Druckhöhe in m NN

Abbildung 4.5.1. Grundwassergleichenplan einer Stichtagsmessung im Oktober 2000.

Die Grundwasserflurabstände liegen im Einzugsgebiet der Fassung A, von Süden her abnehmend, zwischen 4 und 8 Metern unter der Geländeoberkante (Abbildung 4.5.2.).



Legende:

6 Grundwasserflurabstände als Linien gleichen Abstands in m uGOK

Abbildung 4.5.2. Grundwasserflurabstände mit den Grundwasserständen aus Abbildung 4.5.1.

Der Grundwasserkörper und die Thülsfelder Talsperre stehen in hydraulischem Kontakt miteinander; die gegenseitigen Beeinflussungen werden von Stauhöhen und Grundwasserständen beherrscht (JOSOPAIT, 1990). Im nördlichen Talsperrenbereich wird der Grundwasserleiter aus der Talsperre gespeist, dagegen infiltriert im südlichen Teil Grundwasser in die Talsperre (HARMS, 1987). Der freie Austausch von Talsperren- und Grundwasser wird u.a. durch die fehlende Abdichtung der Talsperrensohle bewirkt.

Eine zusammenfassende Auswertung des vorliegenden Datenmaterials zur Hydraulik des Grundwasserleiters (JOSOPAIT, 1976, 1990; HARMS, 1987; OOWV, 2000) ergibt die in Tabelle 4.5.1 dargestellten Aquiferparameter.

Tabelle 4.5.1. Aquiferparameter. Zusammenfassende Auswertung vorhandenen Datenmaterials (JOSOPAIT, 1976, 1990; HARMS, 1987; OOWV, 2000).

Parameter	Zeichen	Wert	Einheit
nutzbarer Porenraum	n_e	18-20	%
Abstandsgeschwindigkeit	v_a	50-150 (im Mittel 80)	m/a
Grundwassergefälle	i	0,001-0,003	-
Grundwasserflurabstände	-	0,5-10	m
Durchlässigkeitsbeiwerte	K	$8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-4}$	m/s

Diese Ergebnisse zeigen für relevante Parameter, wie den nutzbaren Porenraum und die Durchlässigkeit, die hydraulische Homogenität des Aquifers an.

Die Darstellung der Ergebnisse der eigenen Untersuchungen zu den hydraulischen Parametern erfolgt in Kapitel 5.1.

4.6. Rohwasserbeschaffenheit

Die Beschreibung der Beschaffenheit des Rohwassers im Einzugsgebiet der Fassung A des Wasserwerkes Thülsfelde fußt auf folgenden Datenunterlagen

- Grundwassergütebericht Thülsfelde (KORN 1995)
- Rohwasseranalysen von 17 Förderbrunnen (OOWV, 2005a; Daten siehe Anlage 9a)

Die Tabelle 4.6.1 gibt einen Überblick über die Entwicklung der wichtigen hydrochemischen Parameter, die im Rohwasser der Fassung A des Wasserwerkes ermittelt worden sind. Datenbasis sind Mittelwerte aller Rohwässer von Förderbrunnen der Fassung A.

Die pH-Werte des Rohwassers liegen mit Werten von 5,41 bis 6,19 im mäßig sauren bis schwach sauren Bereich. Eine Versauerungstendenz ist nicht zu erkennen, vielmehr ist der pH-Wert seit 1990 im Mittel angestiegen. Diese Tendenz gilt auch für die Einzelbrunnen. Die ebenfalls gesunkenen Konzentrationen gelösten Aluminiums stützen diese Aussage. Das Rohwasser ist sauerstofffrei, nitratarm und nitritarm. Die Natrium-Konzentrationen liegen im Bereich zwischen 8,8 bis 10,8 mg/l. SCHLEYER & KERNDORFF (1992) geben als geogenen Normalbereich für Grundwässer in Lockersedimenten 6-30 mg/L an. Die Chloridgehalte sind zwischen 1979 und 1999 von 14,07 auf 18,57 mg/L angestiegen. Die Werte liegen nach SCHLEYER & KERNDORFF in Bereichen, in denen keine anthropogene Belastung vorliegt. Nach einem Anstieg der Sulfatgehalte zwischen 1979 und 1999 von 8,96 auf 25,97 mg/L sinken diese bis zum Jahr 2003 wieder auf 19,67 mg/l.

Tabelle 4.6.1. Entwicklung der Beschaffenheit des Rohwassers von Fassung A (OOWV, 2005a)

	Brunnen	pH	LF	O ₂	GH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mangan	Eisen
	Fassung A		25°C							Gesamt	Gesamt
	F1 – F17		µS/cm	mg/l	dH	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1979	Mittelwert	5,65	86	-	-	4,22	1,09	8,8	-	0,02	1,98
1986	Mittelwert	5,56	108	-	-	5,01	1,91	10,19	-	0,02	2,52
1990	Mittelwert	5,41	126	-	-	6,11	2,01	10,73	-	0,05	2,85
1994	Mittelwert	5,49	136	0,1	1,4	6,92	2,02	9,91	1,66	0,05	3,15
1999	Mittelwert	5,69	158	0,1	1,7	7,88	2,59	10,63	2,5	0,07	3,12
2003	Mittelwert	6,19	168	0,3	1,6	8,86	2,36	9,87	3,27	0,07	3,87

	Brunnen	Aluminium	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl/Na	Ca/Mg
	Fassung A	Gesamt								
	F1 – F17	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	-	-
1979	Mittelwert	-	0,13	0,13	0,007	14,07	8,96	7,32	1,0	2,3
1986	Mittelwert	-	0,03	0,24	0,005	15,47	15,75	7,93	1,0	1,6
1990	Mittelwert	0,048	0,03	0,25	0,005	16,35	18,76	7,93	1,0	1,8
1994	Mittelwert	0,033	0,05	1,03	0,01	18,25	23,11	4,27	1,2	2,1
1999	Mittelwert	0,028	0,05	1,43	0,01	18,35	25,37	9,15	1,1	1,8
2003	Mittelwert	0,027	0,05	< 1	0,01	18,56	19,67	15,6	1,1	2,2

	Brunnen	Cl/ SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺ / SO ₄ ²⁻
	Fassung A		
	F1 – F17		
1979	Mittelwert	2,1	0,4
1986	Mittelwert	1,3	0,3
1990	Mittelwert	1,2	0,3
1994	Mittelwert	1,1	0,2
1999	Mittelwert	1,0	0,2
2003	Mittelwert	1,1	0,3

Für die Einzelbrunnen gilt diese mittlere Tendenz jedoch nicht. Die Brunnen F11, F13, F14 weisen eine starke Abnahme des Sulfatgehaltes auf, in den Brunnen F1, F16, F2, F4, F6, F8 und F9 steigt der Sulfatgehalt geringfügig an. Hier scheint sich die unterschiedliche Herkunft der Wässer, ein unterschiedliches Alter und deren unterschiedliche Umsatzgeschichte zu verdeutlichen. Die Daten der einzelnen Brunnen sind hier nicht dargestellt, sie können der Anlage 9a entnommen werden.

Die Typisierung nach FURTAK UND LANGGUTH (1967) zeigt, dass es sich um alkalische Wässer handelt (Na-Ca-Cl-SO₄-Typ). Die zeitliche Variation ist gering. Eine signifikante Änderung der untersuchten chemischen Parameter ist nicht zu erkennen. Gleichwohl deutet sich ein anthropogener Eintrag, wenn auch nur sehr schwach, im Rohwasser der Brunnen der Fassung A an.

Im Piper-Diagramm (Abbildung 4.6.1) sind die Werte der Tabelle 4.6.1 eingetragen.

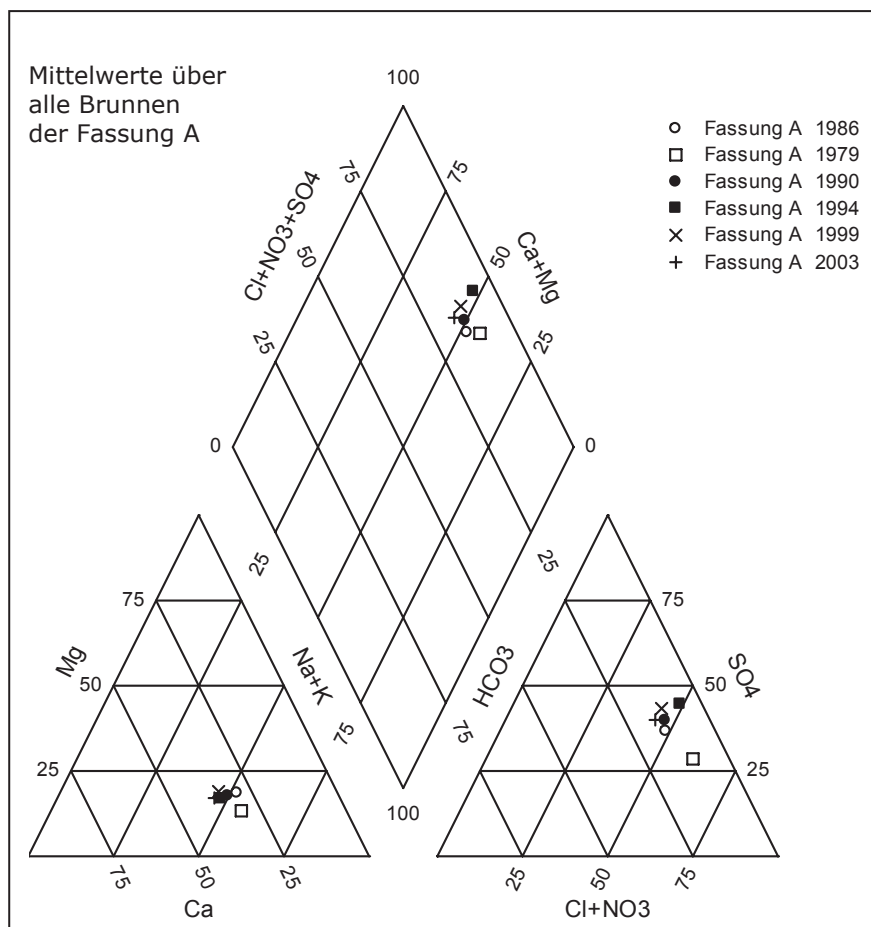


Abbildung 4.6.1. Piper-Diagramm der Wasser-Typen im Rohwasser der Brunnen der Fassung A. Zeitliche Entwicklung von 1979 bis 2003.

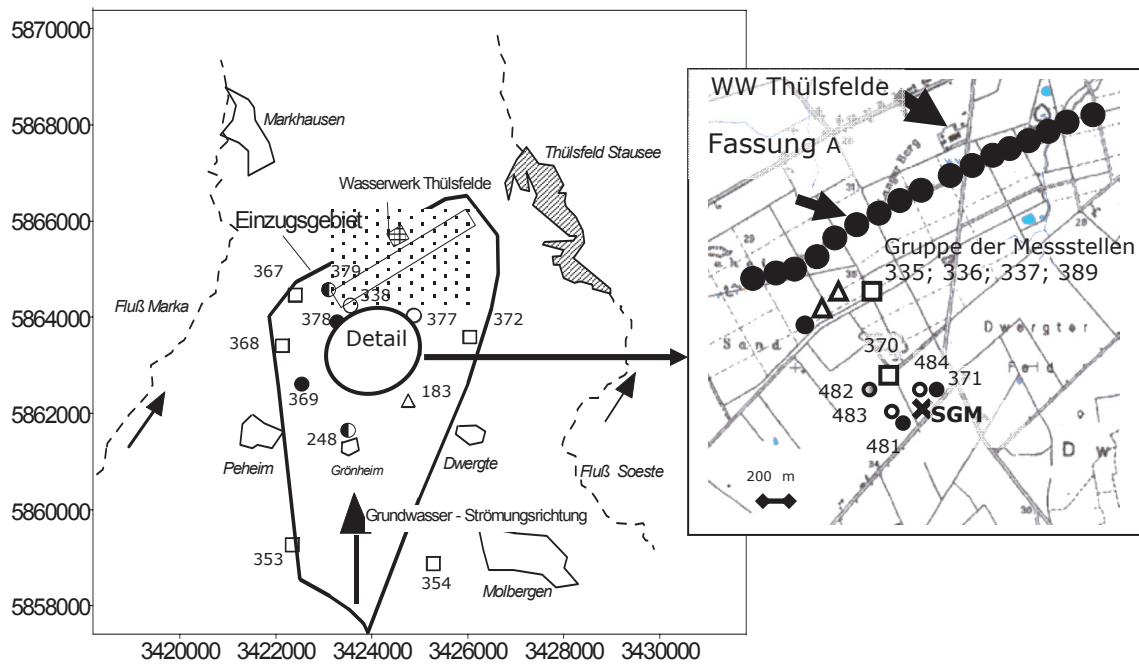
4.7. Grundwasserbeschaffenheit

4.7.1. Nitratkonzentration im Untersuchungsgebiet

In Kapitel 3.3 wurden die Standorte der zur Auswertung zur Verfügung stehenden Vorfeld-Messstellen dargestellt (Abbildung 3.3.2).

In den Abbildungen 4.7.1 und 4.7.2 sind die Messstellen, die zur Auswertung zur Verfügung standen, für drei Nitratkonzentrationsbereiche und in Abhängigkeit der Tiefenlage der Verfilterung dargestellt.

Während in Abbildung 4.7.1 die typische Verteilung anhand eines mittleren Zustandes aus der Beobachtung über den Zeitraum von 1990 - 2003 prinzipiell dargestellt wird, zeigt Abbildung 4.7.2 die gleiche Situation, verdeutlicht an Messwerten aus drei Messungen aus dem Jahr 2000 (Daten der Vorfeldmessstellen: Anlage 9b).



Legende:

Gilt für Abbildung 4.7.1 und 4.7.2:

Jede Messstelle ist mit einem Symbol (Kreis, Quadrat, Rechteck) markiert, das die unterschiedliche Verfilterungstiefe angibt. Die Symbole zeigen die Zugehörigkeit zu Messstellengruppen (MG1, MG2, MG3), nach der in Kapitel 3.3 (vgl. Tabelle 3.3.1) vorgenommenen Zusammenfassung einzelner Messstellen.

Der Füllgrad des Symbols (leer – halbvoll – voll) gibt den Bereich der Nitratkonzentration an, der an Grundwasserproben aus der jeweiligen Messstelle ermittelt wurde.

Messstellengruppe 1 (MG1):

Filterlage bis zu 16 m unter Geländeoberkante

Nitratkonzentrationen mg/L

0-50 50-100 > 100



MG2:

Filterlage 18 - 28 m unter Geländeoberkante



MG3:

Filterlage 32 - 59 m unter Geländeoberkante



Abbildung 4.7.1. Karte des Thülsfelder Untersuchungsgebietes mit den Standorten der Beobachtungsmessstellen im Vorfeld.

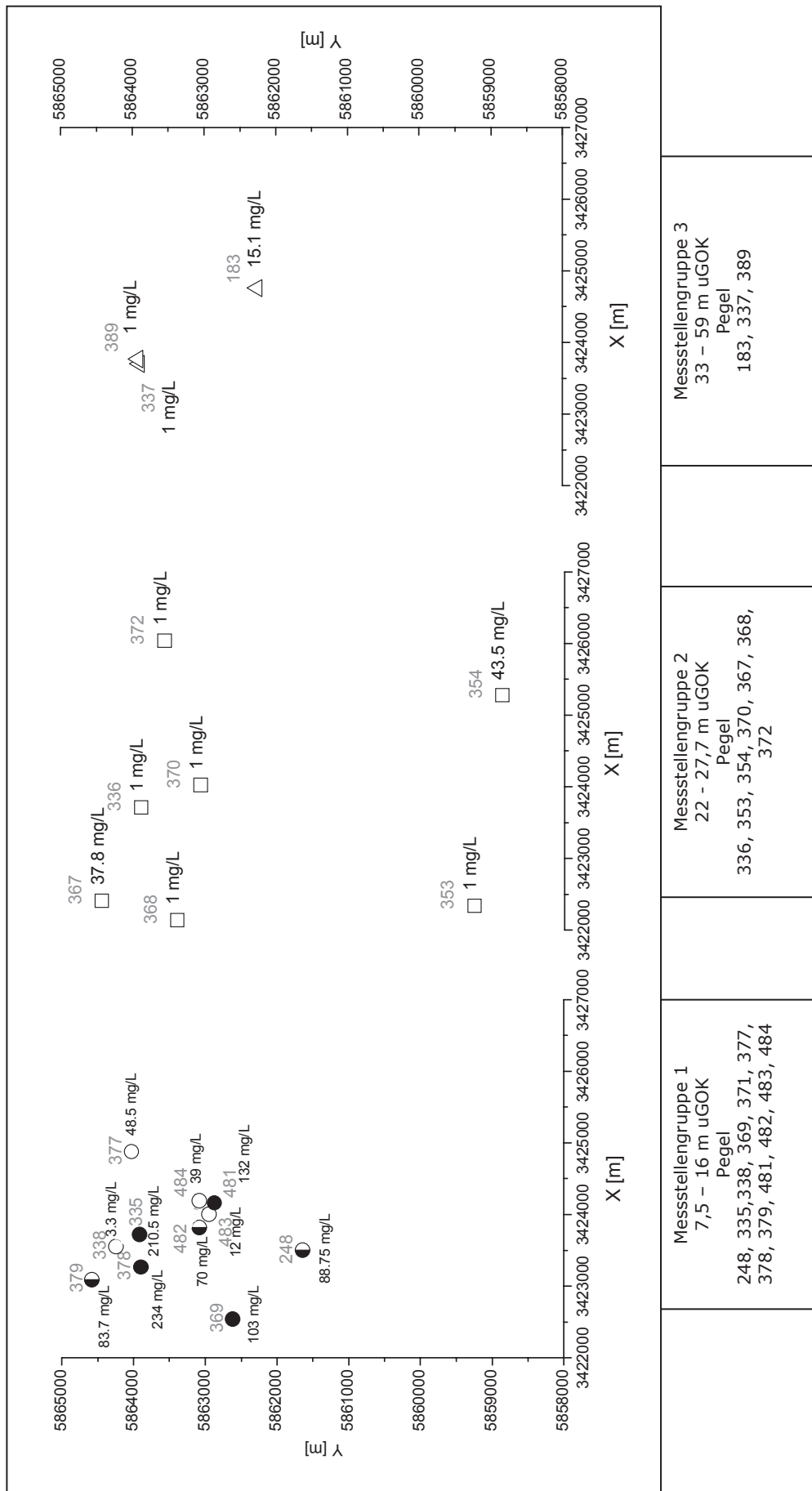


Abbildung 4.7.2. Nitratkonzentrationen in Messstellengruppen 1-3 (Einteilung gemäß Tabelle 3.3.1). Messdaten: Mittelwerte aus 3 Messungen in 2000.

In Abbildung 4.7.1 wird deutlich, dass Nitrat in tieferen Messstellen, wenn überhaupt, nur in Konzentrationen kleiner 50 mg/L Nitrat nachgewiesen werden konnte. Diese Grenze liegt etwa bei 30 m uGOK (vgl. Filterlage der MG2 in Tabelle 3.3.1). Des Weiteren ist die große Variabilität der Nitratkonzentrationen auf kleiner Fläche zu beachten. Hier können auf Flächen, die weniger als < 1 Hektar groß sind, Nitratkonzentrationen gemessen werden, die alle drei Konzentrationsbereiche umfassen.

Die gleiche Betrachtung, wie sie für langjährige Untersuchungen ausgeführt wurde, zeigt an Ergebnissen aus den drei Messterminen im Jahr 2000 an 22 Messstellen (Abbildung 4.7.2):

- Das oberflächennahe Grundwasser, repräsentiert durch die Pegel der Messstellengruppe 1, weist Nitratkonzentrationen von 3 bis 230 mg/L auf. Nahezu 70 % der ermittelten Werte liegen dabei über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 50 mg/L Nitrat. Erstaunlich hierbei ist die weite Bandbreite von Nitratkonzentrationen. Sie ist abhängig von der Eintragungssituation (Flächennutzung), der Transportsituation (wo kommt das Wasser her?), von der Hydrochemie (oxidierendes oder reduzierendes Milieu) und letztlich von der Abbausituation (ist reaktives Material vorhanden, in welcher Masse, wie ist sie räumlich verteilt, welche Lebenszeit einer Denitrifikation kann angesetzt werden).
- Das Grundwasser der Messstellengruppe 2 weist bei 2/3 der Messstellen Nitratkonzentrationen von jenseits der Bestimmungsgrenze (< 1 mg/L) auf. Die Konzentrationen in den verbleibenden Messstellen liegen unterhalb des Grenzwertes der Trinkwasserschutzverordnung.
- Das Grundwasser der Messstellengruppe 3 weist generell Nitratkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Als Ausnahme ist hier der Brunnen P 183 zu sehen. Hier ist vermutlich ein hydraulischer Kurzschluss im Brunnen für eine erhöhte Konzentration von Nitrat verantwortlich.

Im PIPER-Diagramm (Abbildung 4.7.3) der Vorfeldmessstellen (Messstellengruppen 1 bis 3) sind die Grundwässer aus den verschiedenen Tiefenbereichen für eine Stichtagsmessung aus 2003 dargestellt.

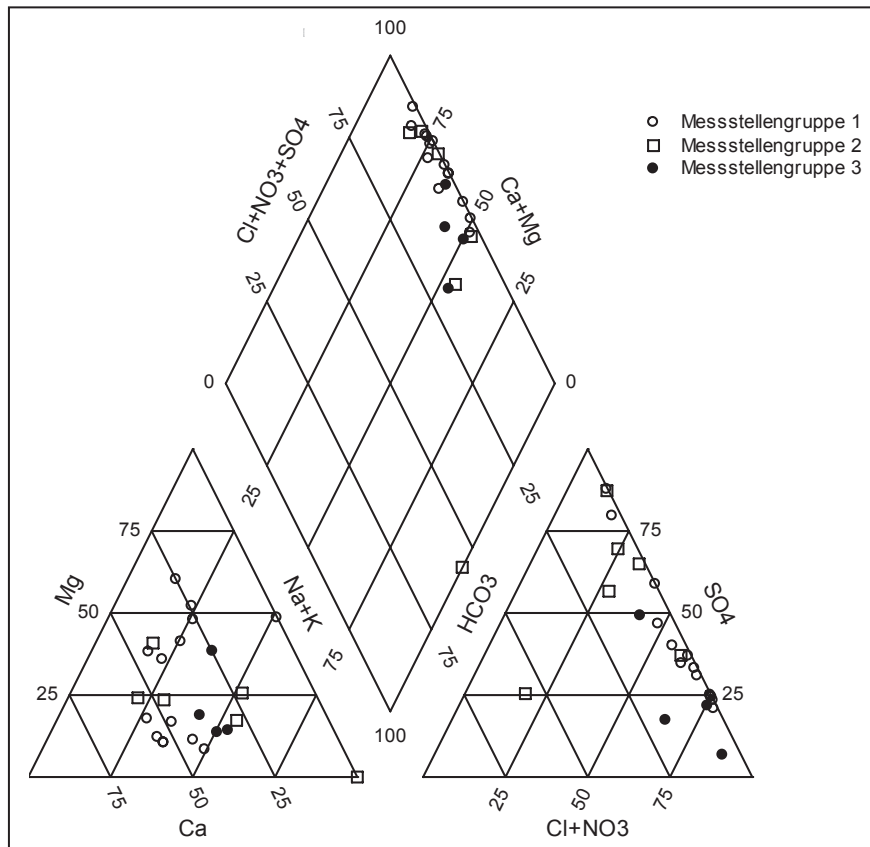


Abbildung 4.7.3. Piper-Diagramm der Wasser-Typen im Grundwasser der Vorfeldmessstellen im Einzugsgebiet der Fassung A.

Die Darstellung zeigt für die Messstellen der Gruppe 1 eine große Streubreite in ihrer Beschaffenheit. Entsprechend der Charakterisierung der Grundwässer nach FURTAKE UND LANGGUTH (1967) in Tabelle 4.7.1, gehören die Messstellen überwiegend den erdalkalischen Wässern mit höherem Alkaligehalt an. Die Wässer der Messstellengruppen 2 weisen eine höhere Variabilität auf. Sie gehören ebenfalls überwiegend der Gruppe der erdalkalischen Wässer an, einige Messstellen sind den Gruppen überwiegend chloridisch bis überwiegend sulfatisch-chloridisch. Die Wässer der Messstellengruppe 3 weisen eine deutlich geringere Variabilität auf. Es handelt sich um alkalische Wässer, überwiegend sulfatisch-chloridisch.

Tabelle 4.7.1. Grundwassertypisierung nach FURTAK & LANGGUTH (1967)

Grundwassertypisierung	MG 1	MG 2	MG 3
Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend sulfatisch (TYP A)	X _{5.13*}	X _{1.6}	
Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt (TYP B)	X _{4.13}	X _{2.6}	X _{1.4}
Alkalische Wässer (TYP C)	X _{3.13}	X _{1.6}	
Normal erdalkalische Wässer (TYP D)	X _{1.13}		
Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend chloridisch (TYP E)		X _{1.6}	
Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend sulfatisch-chloridisch (TYP F)		X _{1.6}	
Alkalische Wässer, überwiegend sulfatisch-chloridisch (TYP G)			X _{3.4}

Legende:

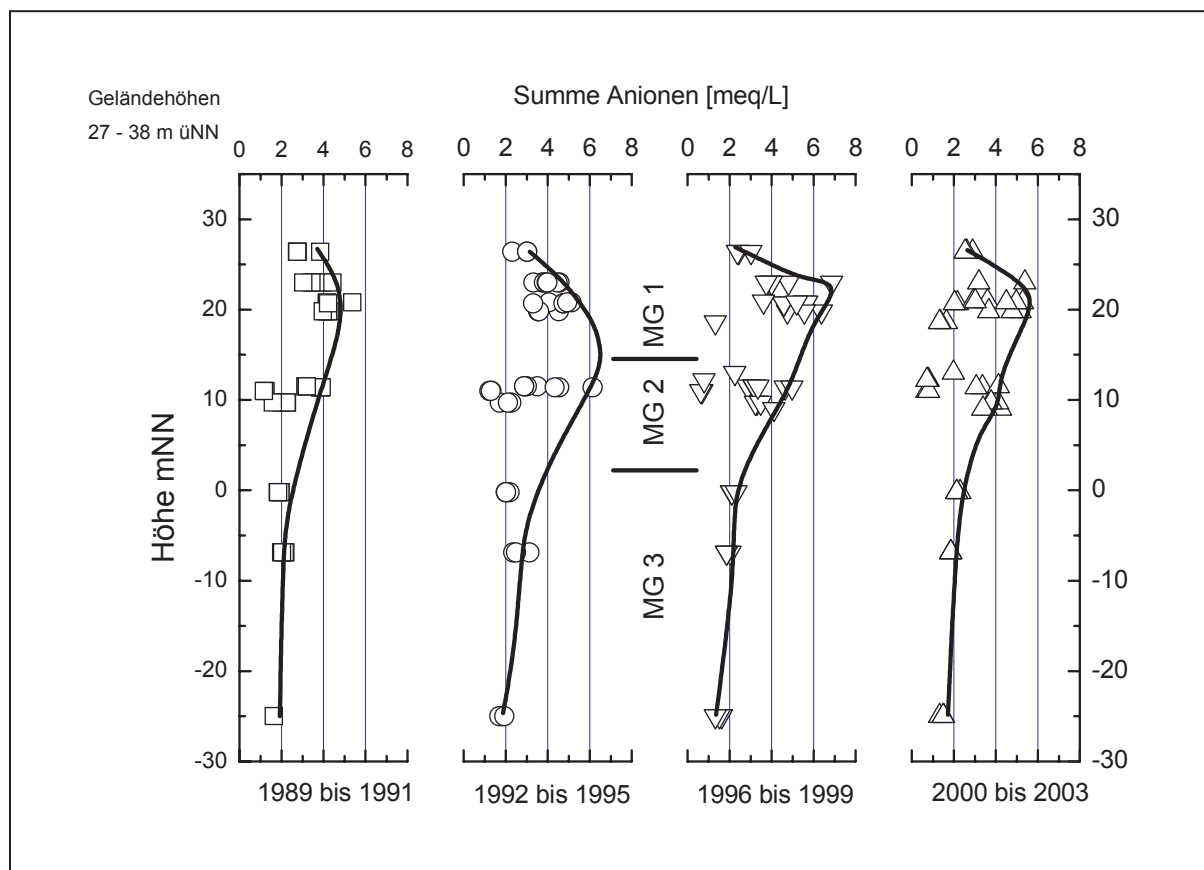
* Die Kennzeichnung **X** 5.13 bedeutet, dass 5 Messstellen von insgesamt 13 der Messstellengruppe (**MG**) die zugeordnete Eigenschaft aufweisen

4.7.2 Redox-Zonierung

Die unter Kapitel 4.7.1 vorgenommene Typisierung des Grundwassers aus unterschiedlichen Teufen nach FURTAK & LANGGUTH zeigt eine vertikale Zonierung der chemischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters. Insbesondere der Einfluss der landwirtschaftlichen Nutzung bildet sich in einigen oberflächennahen Messstellen der Messstellengruppe 1 durch erhöhte Nitratkonzentrationen ab.

In Abbildung 4.7.5 ist die Summe der Anionen (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-), gemessen an 18 Vorfeldmessstellen (248; 335; 365; 369; 371; 377; 378; 379; 336; 353; 354; 367; 368; 370; 372; 183; 337; 389) für 4 Zeitabschnitte dargestellt. Die Ausgangsdaten sind in Anlage 9b abgelegt.

Zur Verdeutlichung der Maximalkonzentrationen sind die Messdaten mit einer Umhüllenden umgeben.



Legende:

- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1989 und 1991
- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1992 und 1995
- ▽ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1996 und 1999
- △ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 2000 und 2003

Abbildung 4.7.5. Summe der Anionen, dargestellt für 4 Zeitabschnitte.

Anhand der Darstellung lassen sich folgende Beobachtungen machen:

- In den Messstellen der Messstellengruppe 1 (MG1) werden Maximalwerte in den Jahren 1996 bis 1999 erreicht, danach geht die Summe der Anionenkonzentrationen wieder zurück. Gemäß der Auswertung der Einzelkomponenten ist dieser Rückgang auf einen Rückgang der Nitratkonzentrationen zurückzuführen (siehe Datensatz in Anlage 9b). Generell sind die höchsten Nitratkonzentrationen im oberflächennahen Grundwasser in diesem Zeitraum zu beobachten.
- In den Messstellen der Messstellengruppe 2 (MG2) wurden im Zeitraum zwischen 1992 bis 1995 Maximalwerte an einer Messstelle beobachtet, generell verändert sich die Konzentration in diesem Teufenbereich über die dargestellten Zeiträume jedoch kaum.
- In den Messstellen der Messstellengruppe 3 (MG3) verändert sich die Grundwasserbeschaffenheit über die betrachteten Zeiträume nicht.
- Zusammenfassend kann hieraus geschlossen werden, dass eine anthropogene Belastung generell in den Messstellen der Gruppen MG1 und MG2 vorhanden ist, die Messstellen der Gruppe MG3 weisen dagegen noch keine Beeinflussung auf, oder hier hat bereits Denitrifikation stattgefunden.

Generell ist eine Verringerung der Anionen-Summenkonzentration seit 1996 im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Thülsfeld zu verzeichnen (Abbildung 4.7.6).

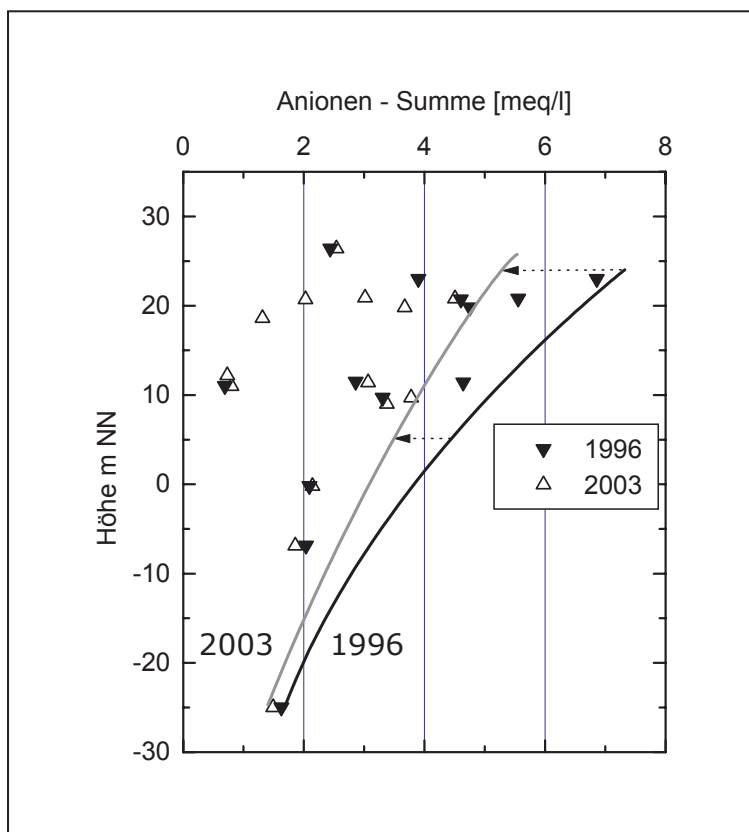
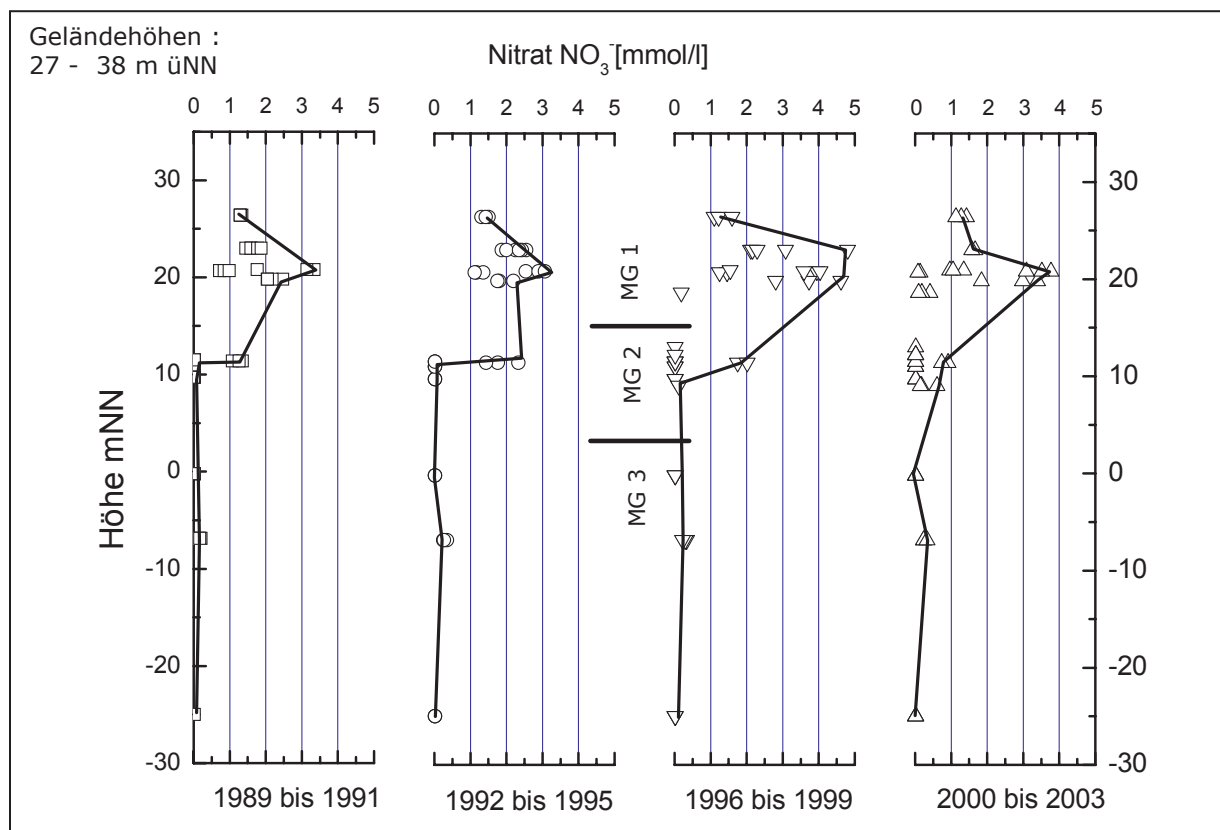


Abbildung 4.7.6. Darstellung der Abnahme der Anionen-Summenkonzentration zwischen 1996 und 2003

Dies ist im oberflächennahen Grundwasser vermutlich auf das Greifen der gemeinsamen Maßnahmen des OOWV und der Landwirtschaft (Ausweisung von Versuchsflächen zur ökologischen Bewirtschaftung, Aufforstung), sowie den verstärkten Anstrengungen zur Verminderung der Emissionen durch die Schutzgebietsverordnungen, die Nitratrictlinie und zukünftig die Wasserrahmenrichtlinie zurückzuführen.

Deutlich wird dies in der Darstellung der ausgewählten hydrochemischen Kenngröße Nitrat (Abbildung 4.7.7). Dargestellt sind die beobachteten Nitratkonzentrationen über die Tiefe. Die Maximalwerte werden durch eine Umhüllende begrenzt. Die höchsten Nitratkonzentrationen sind in den Messstellen der MG1 zu beobachten, sie bleiben in den betrachteten Zeiträumen auf einem vergleichsweise hohen Niveau. In den Messstellen der MG2 gehen die Nitratkonzentrationen deutlich zurück, in den meisten beobachteten Fällen bis auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Messstellen der MG3 sind generell als nitratfrei zu bezeichnen.



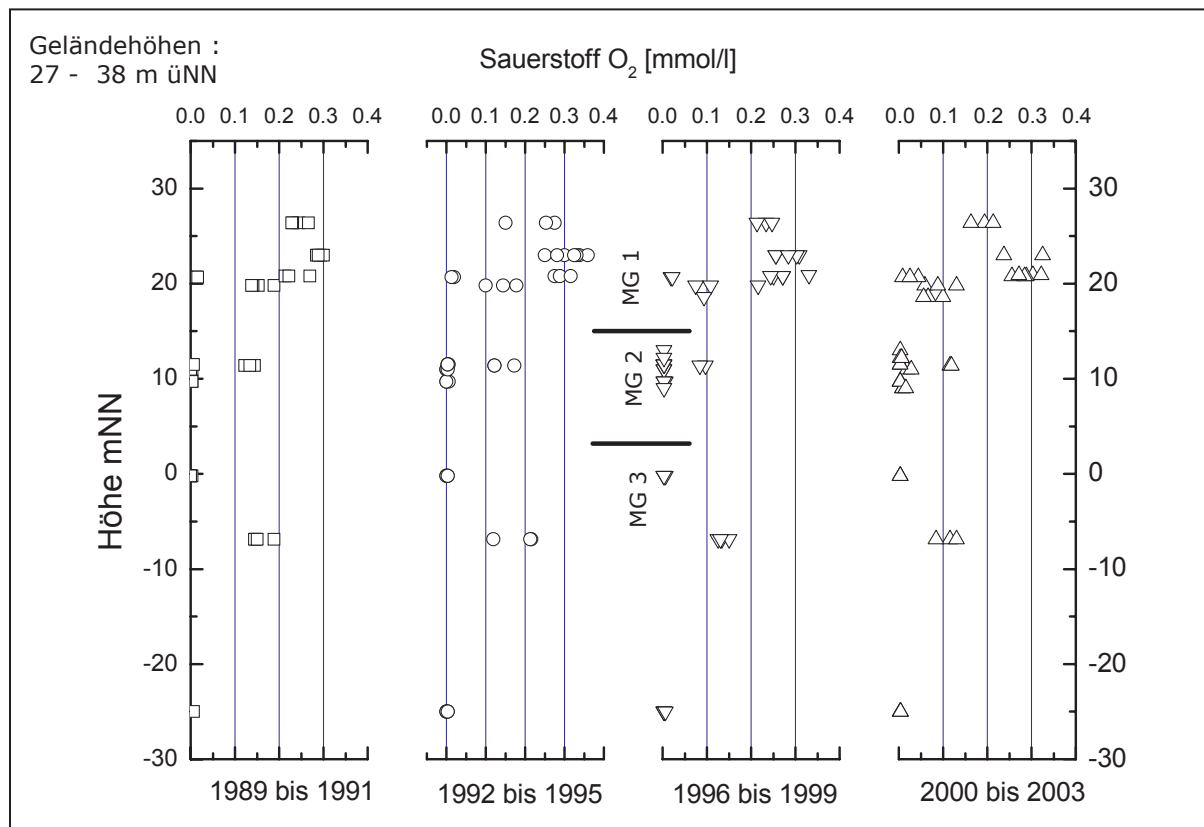
Legende:

- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1989 und 1991
- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1992 und 1995
- ▽ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1996 und 1999
- △ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 2000 und 2003

Abbildung 4.7.7. Darstellung der Tiefenverteilung der Nitrat-Konzentration über 4 Zeitabschnitte

Sauerstoff

Die Darstellung in Abbildung 4.7.8 zeigt den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen an den unter im Einzugsgebiet. Es wird deutlich, dass in den Messstellen der MG1 sauerstoffarme mit sauerstoffreichen Zonen wechseln. In den Messstellen der MG2 und MG3 ist die Sauerstoffkonzentration generell geringer als 0,16 meq/l (= 5 mg/l). in den meisten Fällen (75 %) wurden Sauerstoffkonzentrationen von weniger als 0,02 meq/l (=0,6 mg/l) festgestellt.



Legende:

- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1989 und 1991
- Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1992 und 1995
- ▽ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 1996 und 1999
- △ Daten beprobter Vorfeldmessstellen zwischen 2000 und 2003

Abbildung 4.7.8. Darstellung der Tiefenverteilung der Sauerstoff-Konzentration über 4 Zeitabschnitte

Stellt man die Werte für Nitrat und Sauerstoff in einem Längsschnitt (Schnittführung als Projektion in Abbildung 4.7.9) durch den Grundwasserleiter des Einzugsgebietes dar, ergibt sich das Bild in Abbildung 4.7.10.

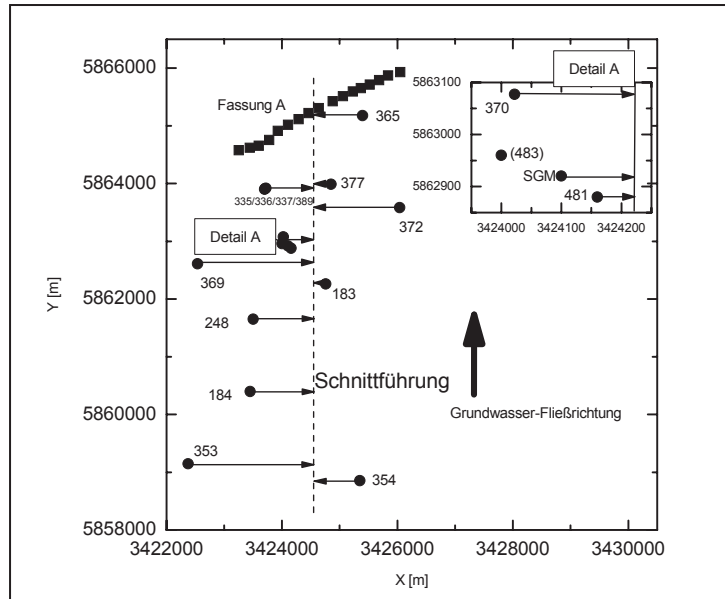


Abbildung 4.7.9. Schnittführung Längsschnitt. Dargestellt ist die Projektion der Nitrat- und Sauerstoffverteilung.

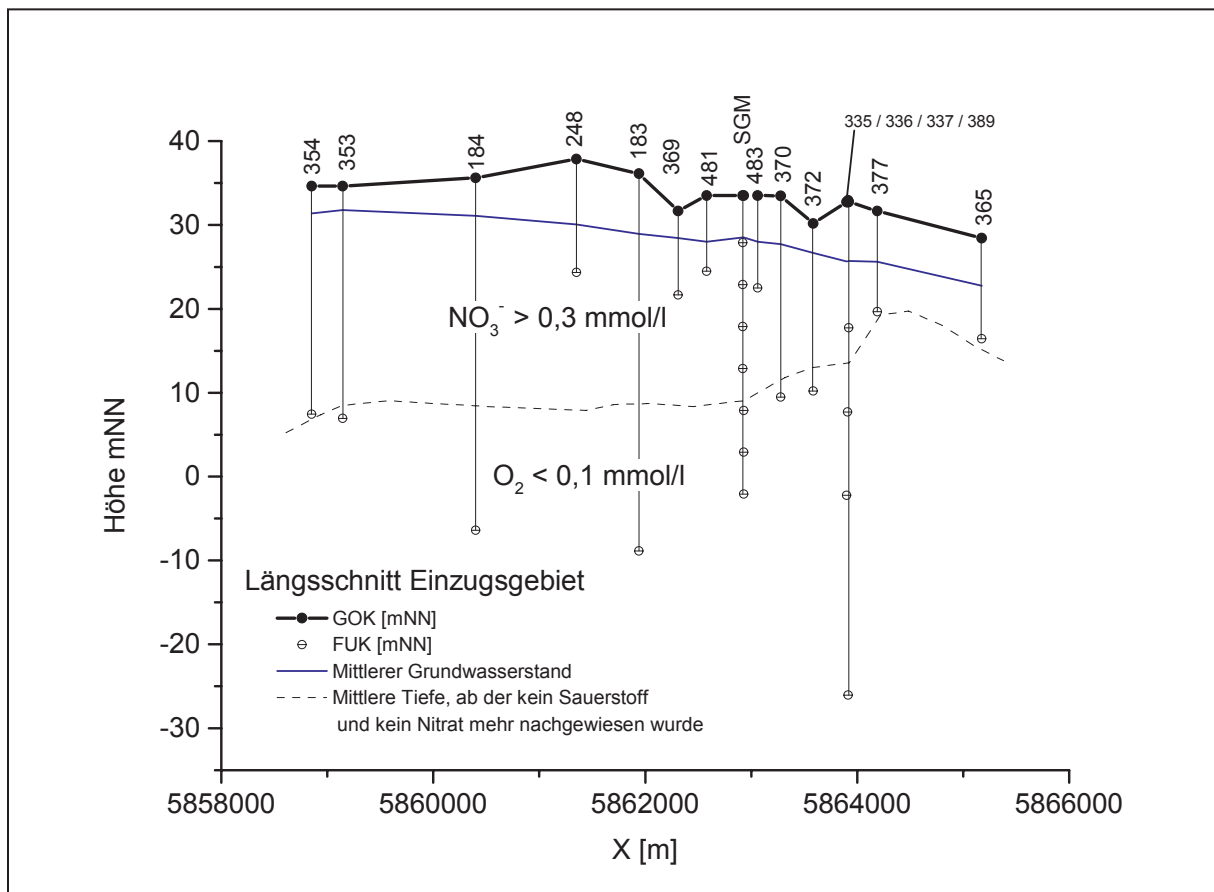


Abbildung 4.7.10. Längsschnitt Einzugsgebiet – Darstellung der Zonen in denen Nitrat nachgewiesen wurde und in denen kein Sauerstoff nachgewiesen wurde.

Es existiert eine klar definierte Grenze zwischen sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Zonen im Grundwasserleiter. Damit sind auch die Zonen definiert, in denen überhaupt ein Abbau über eine Denitrifikation im Grundwasserleiter stattfinden kann. Nachfolgend werden anhand der beobachteten Beschaffenheitsdaten nitratabbauende (reduzierte) und nicht nitratabbauende (oxidierte) Grundwasserhältnisse im Grundwasserleiter untergliedert.

Diese, auch Redox-Zonierung eines Grundwassersystems genannte Untergliederung kann durch die Dokumentation und Abbildung von redox-sensitiven Parametern wie O_2 , Mn^{2+} , Nitrat, Fe^{2+} , Sulfat, Sulfiden und Methan abgeleitet werden (CHAPELLE, 2001). In diversen Studien wurden so z.B.

- Denitrifikationszonen über die Aufzehrung von Nitrat,
- Fe(III) reduzierende Zonen basierend auf der Akkumulation von gelöstem Eisen,
- Sulfat-reduzierende Zonen basierend auf dem Verzehr von Sulfat oder der Produktion von Sulfiden,
- methanogene Zonen basierend auf der Akkumulation von Methan,

abgegrenzt.

In der Praxis führt dieser Ansatz jedoch auch zu fragwürdigen Resultaten. Häufig wird nicht berücksichtigt, dass der Wert eines gemessenen Parameters am Beobachtungsort an einer anderen Stelle im Grundwasserleiter entstanden ist. Man vernachlässigt den Transport eines Wasserinhaltsstoffes mit dem Grundwasserstrom. Das üblicherweise in der methanogenen Zone produzierte Methan wird vom Grundwasserstrom in nichtmethanogene Zonen transportiert. Daher kann die Präsenz von Methan im Bereich der durch einen Brunnen abgedeckten Zone noch nicht als Hinweis für die Existenz einer methanogenen Zone in diesem Bereich gelten. Im Gegenteil, dies bedeutet vielmehr, dass oberhalb der beobachteten Stelle eine methanogene Zone existiert. So kommt es häufig vor, dass z.B. eine Probe eines anoxischen Grundwassers Fe^{2+} , Sulfide und Methan enthält. In diesem Fall ist es nicht möglich, den Redox-Prozess oder in diesem Horizont dominierende Prozesse zu identifizieren. Der verlässlichste Weg Redox-Zonen zu identifizieren ist die Annahme einer Aufzehrung von Elektronen – Akzeptoren (Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) und der Produktion von reduzierten Produkten (Nitrit, Fe^{2+} , H_2S , CH_4) entlang von Strombahnen in Kombination mit H_2 -Konzentrationen. Diese Spuren des Verzehrs von Elektronen-Akzeptoren, einer Akkumulation von Endprodukten und ansteigenden H_2 -Konzentrationen können in ihren Auswirkungen kombiniert werden und auf dem Netzweg zu einer logischen Identifikation von TEAPS (Terminal Electron – Accepting Process) führen (CHAPELLE, 2001).

In WENDLAND & KUNKEL (1999) werden, zusammengefasst aus der Literatur (DVWK, 1999; HANNAPEL, 1996; OBERMANN, 1982; HÖLTING, 1984; WEND-

LAND, 1992) Konzentrationsbereiche dargestellt, die als Grenzwerte für ein denitrifizierendes Milieu angesehen werden können (Tabelle 4.7.2).

Tabelle 4.7.2. Referenzbereiche für potentiell nitratreduzierende Grundwasser-
verhältnisse (nach WENDLAND & KUNKEL, 1999)

Parameter	Reduzierte Grundwässer	Oxidierte Grundwässer
Nitrat	< 1 mg / L NO ₃	Je nach Eintrag
Eisen (II)	> 0,2 mg / L Fe (II)	< 0,2 mg / L Fe (II)
Mangan (II)	> 0,05 mg / L MN (II)	<0,05 mg / L MN (II)
Sauerstoff	< 2 mg / L O ₂	> 2 mg / L O ₂

Ähnliche Ansätze liefern z.B. KETELSEN & WIDMOSER (2000) oder SCHERER ET AL. (1998). Allen Ansätzen gemeinsam ist die Betrachtung von kennzeichnenden Größen wie dem Sauerstoffgehalt, der Nitratkonzentration sowie der Sulfatkonzentration. Da der Ansatz von WENDLAND & KUNKEL die Konzentrationen von Mangan und Eisen mit berücksichtigt, Parameter, die aus den Beschaffenheitsuntersuchungen des Einzugsgebietes Thülsfeld in ausreichender Anzahl zur Verfügung standen, wird nachfolgend mit diesen Referenzbereichen gearbeitet.

Bei den nach

Tabelle 4.7.2 definierten Bereichen handelt es sich jedoch nicht um exakt definierte Grenzkonzentrationen von reduzierten und oxidierten Grundwässern. Die Grundwassertypen überlappen sich in der Regel, die genannten Konzentrationen sind somit als orientierende Werte zu betrachten. WENDLAND & KUNKEL weisen darauf hin, dass somit auch nicht jeder Grundwassertyp alle die in Tabelle 4.7.2 dargestellten Kennzeichen in der genannten Ausprägung aufweisen muss. Ein Wasser, das nitratfrei ist, und einen hohen Gehalt an Eisen und Mangan aufweist, kann als reduziert bezeichnet werden.

Für Sauerstoffkonzentrationen, die limitierend auf die Denitrifikation wirken, geben andere Autoren höhere Werte als 2 mg/L an (vgl. Tabelle 2.3.2).

Aufgrund der oben dargestellten Abhängigkeit des Lösungsinhaltes von seiner Transportgeschichte durch den Grundwasserleiter, ist eine Beziehung der Restkonzentrationen von Nitrat zur Konzentration von Eisen nicht unmittelbar gegeben. Ein niedriger Nitratgehalt lässt nicht automatisch auf einen hohen Eisen (II)-Gehalt oder umgekehrt schließen (vgl. Reaktionsgleichungen zum Abbau von Nitrat Kapitel 2.3.5). Es ist jedoch bekannt, dass Wässer, deren Eisen(II)-Gehalte über 0,2 mg/L Fe(II) liegen, nur selten Nitratkonzentrationen von mehr als 1 mg/L NO₃⁻ aufweisen (GERB, 1958).

Die einzelnen Parameter, die zur Interpretation von Grundwasseranalysen bezüglich von Nitratabbauvorgängen von Bedeutung sind, werden im Folgenden dargestellt.

Eisen (II)

Die Aufnahme von durch anthropogene Ursachen gelöstem Eisen (II) durch Grundwasser kann über vier bekannte Reaktionspfade geschehen (KÖLLE, 2001):

- Reduktion von Eisen (III)-Verbindungen
- Oxidation von Eisensulfiden durch Nitrat (Denitrifikation durch Pyrit)
- Oxidation von Eisensulfiden durch Luftsauerstoff
- Auflösung von Eisenverbindungen durch Säureeinfluss.

Die häufigste gelöste Eisenspezies im Grundwasser ist das Fe(II)-Ion. Seine Konzentration im Grundwasser ist von der Masse und Reduzierbarkeit der Eisenminerale, sowie von der Durchlässigkeit und chemischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters abhängig. Das Vorhandensein des relativ gut löslichen Fe(II) ist bei der Abwesenheit von Sauerstoff ein guter Anzeiger für reduzierte Verhältnisse und damit auch für eine Interpretation von Nitratabbaubedingungen (z.B. in WENDTLAND & KUNKEL, 1999). Im Untersuchungsgebiet wurde Gesamt-Eisen bestimmt. Da 3-wertiges Eisen nur bei sehr kleinen pH-Werten in relevantem Umfang gelöst wird (bei pH <2,5 sind hohe Konzentrationen vorstellbar), wurde für das Einzugsgebiet daher davon ausgegangen, das Eisen nahezu ausschließlich als Eisen (II) vorliegt. SCHLEYER & KERNDORFF (1992) gehen davon aus, dass der geogene Normalbereich in Lockersedimenten zwischen 0,02 bis 3 mg/L Fe liegt, eine anthropogene Belastung bei 8 mg/L Fe beginnt. MATTHEß (1990) sieht als typischen Konzentrationsbereich reduzierter Grundwässer einen Bereich zwischen 1 und 10 mg/L Fe²⁺ an. Nach DVWK (1992) ist die Anwesenheit von Nitrat bereits bei Konzentrationen ab 0,2 mg/L Fe²⁺ ausgeschlossen.

Mangan (II)

Mangan ist Bestandteil zahlreicher Mineralien (Biotit, Hornblende), in denen es meist zusammen mit Eisen vorkommt. In Böden zeichnen sich hohe Mangankonzentrationen durch Dunkelfärbung aus. Mangan tritt in den Oxidationsstufen zwischen -3 und +7 auf. Im Grundwasser liegt Mangan meist in seiner stabilsten Wertigkeitsstufe als Mangan (II) vor. Wegen der geringen Löslichkeitsprodukte von MnCO₃ und MnS ist die Mn-Konzentration im Grundwasser meist geringer als 1 mg/L. SCHLEYER & KERNDORFF (1992) geben als geogenen Normalbereich in Lockergesteinen zwischen 0,01 bis 0,3 mg/L, und als Beginn einer anthropogenen Belastung etwa 0,8 mg/L an. Für Mangan gelten grundsätzlich die gleichen Mobilisierungsmöglichkeiten wie für Eisen dargestellt. Das Auftreten von Mangan (II) im Grundwasser ist dabei immer an das Auftreten von Eisen (II) gebunden. Daher eignet sich Mangan (II) ebenfalls als guter Indikator für reduzierte Grundwasserverhältnisse. Konzentrationen von über 0,1 mg/L Mn(II) können als typisch für reduzierte Grundwasserverhältnisse angenommen werden (WENDTLAND & KUNKEL, 1999).

Sulfat

Das bei der Grundwasserneubildung versickernde Wasser enthält das gesamte Inventar der Atmosphäre an Schwefelverbindungen als Sulfat (KÖLLE, 2001). Sulfat ist somit in nahezu allen Grundwässern nachweisbar, über geogene Referenzbereiche liegen in der Literatur jedoch auseinandergehende Angaben vor. SCHLEYER & KERNDORFF (1992) geben als geogenen Normalbereich in Lockersedimenten zwischen 15 bis 105 mg/L an, nach MATTHEß liegt die obere Grenze bereits bei 30 mg/L. Höherer Sulfatgehalte dagegen sind typisch für gipshaltige Grundwasserleiter. Sulfat kann auch aus dem Abbau organischer Verbindungen stammen.

Bei einem pyrithaltigen Grundwasserleiter im oxidierenden Milieu kommt es zu einer Sulfidoxidation und damit zu einer Erhöhung des Sulfatgehaltes im Grundwasser. Durch die Wechselwirkung mit Nitrat in einem reduzierenden Milieu kann die Sulfatkonzentration ebenfalls erhöht werden (vgl. Kapitel 2). So können hohe Sulfatkonzentrationen in reduzierten Grundwasserleitern Denitrifikationsvorgänge anzeigen.

Nitrat

Die Nitratbelastung des Grundwassers ist neben Freisetzungen nach Grünlandumbruch, Rodungen und Kahlschlägen, auf Stoffeinträge insbesondere der landwirtschaftlichen Bodennutzung (z.B. Stickstoffdünger) zurückzuführen. Oberflächennahe, belüftete Grundwässer weisen natürliche Nitratgehalte von meist 10 bis 15 mg/L auf. Bei Nitratgehalten über 25 mg/L ist von stärkeren anthropogenen Einflüssen auszugehen. Ab wann von einer Belastung aus der Landwirtschaft ausgegangen werden kann, wird in der Literatur unterschiedlich bewertet.

Schon ab regional auftretenden Nitratkonzentrationen > 10 mg/L kann von einer Nitratbelastung durch anthropogenen Einfluss ausgegangen werden. Die Nitratbelastung des Grundwassers ist damit ein Indikator für anthropogene Einflüsse auf das Grundwasser. Der Umkehrschluss, dass nitratfreies Grundwasser in reduziertem Milieu nicht anthropogen belastet ist, ist jedoch nicht in jedem Fall zulässig.

Anhand der in Tabelle 4.7.3 dargestellten ausgewählten Beschaffenheitsparameter der Grundwasserbeobachtungsbrunnen im Einzugsgebiet werden im Folgenden die Zonen ausgewiesen, in denen eine Denitrifikation stattfinden kann.

In der Tabelle sind aus den vorhandenen Untersuchungen die niedrigsten beobachteten Werte (Minimalwerte = min), die höchsten beobachteten Werte (Maximalwerte = max), die Mittelwerte der beobachteten Zeitreihen (= Mittelwert), die Medianwerte (= median) sowie die Standardabweichung der beobachteten Zeitreihen dargestellt. Die Milieubedingungen OXIDIERT oder REDUZIERT ergeben sich aus den Referenzwerten der Tabelle 4.7.2. Für 2 Messstellen sind die Werte nicht eindeutig (P377, P367) Sie erhalten daher die Klassifikation OXIDIERT / REDUZIERT. Sie befinden sich in einem Übergangszustand.

Tabelle 4.7.3. Ausgewählte Beschaffenheitsparameter von Grundwassermessstellen im EZG Thülsfelde. Ausgewertete Zeitreihen von 1992 bis 2003.

GW-MST	Tiefe FUK	Werte	O₂	Fe (II)	Mn (II)	SO₄²⁻	NO₃⁻	Milieu
	m NN	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
248	24,4	Anzahl	14	11	11	14	14	OXIDIERT
MG1		min	4,8	0,07	0,02	29,0	65,0	
		max	8,8	0,64	0,05	41,1	99,2	
		Mittelwert	7,0	0,18	0,03	37,3	81,8	
		median	7,3	0,10	0,03	40,0	80,3	
		Std.abw.	1,2	0,16	0,01	4,2	10,2	
481	24	Anzahl	44	44	44	44	44	OXIDIERT
MG1		min	4,8	0,03	0,16	58,0	111,6	
		max	4,8	0,20	0,76	93,7	238,0	
		Mittelwert	5,3	0,11	0,28	70,5	182,7	
		median	6,1	0,10	0,27	70,1	192,6	
		Std.abw.	4,8	0,05	0,03	7,2	10,1	
482	23	Anzahl	42	43	43	43	43	OXIDIERT
MG1		min	7,4	0,01	0,03	18,2	4,4	
		max	7,4	0,20	1,44	85,4	168,0	
		Mittelwert	8,8	0,10	0,17	49,9	68,4	
		median	9,6	0,10	0,15	49,5	52,6	
		Std.abw.	7,4	0,06	0,07	12,3	18,4	
483	22,5	Anzahl	44	44	44	44	44	REDUZIERT
MG1		min	0,0	0,1	0,0	42,9	3,8	
		max	0,4	1,0	0,8	88,7	49,2	
		Mittelwert	0,2	0,4	0,1	61,9	32,5	
		median	0,1	0,4	0,1	61,0	37,7	
		Std.abw.	0,1	0,18	0,11	9,1	12,1	
484	21,8	Anzahl	41	44	44	44	44	OXIDIERT
MG1		min	0,0	0,05	0,03	27,5	17,9	
		max	1,4	0,20	0,52	88,7	124,8	
		Mittelwert	0,3	0,10	0,10	55,8	56,9	
		median	0,3	0,10	0,09	60,9	53,4	
		Std.abw.	0,1	0,05	0,08	2,6	12,1	

Fortsetzung Tabelle 4.7.3

GW-MST	Tiefe FUK	Werte	O ₂	Fe (II)	Mn (II)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Milieu
	m NN	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
369	21	Anzahl	13	11	11	13	13	OXIDIERT
MG1		min	7,6	0,10	0,03	30,8	98,4	
		max	10,8	0,20	0,10	67,0	298,0	
		Mittelwert	9,0	0,13	0,07	40,8	142,2	
		median	9,1	0,10	0,07	40,0	124,1	
		Std.abw.	1,0	0,05	0,02	10,9	53,7	
371	21	Anzahl	42	41	41	44	44	OXIDIERT
MG1		min	0,3	0,01	0,09	42,7	40,2	
		max	11,8	0,20	1,00	159,0	90,0	
		Mittelwert	9,3	0,10	0,22	121,5	54,5	
		median	9,6	0,10	0,20	133,5	52,0	
		Std.abw.	1,7	0,04	0,13	32,1	10,1	
377	18	Anzahl	0,4	1,37	0,27	4,9	40,0	OXI-DIERT/ REDU-ZIERT
MG1		min	1,4	4,56	0,69	116,0	106,5	
		max	0,7	2,38	0,52	61,5	90,8	
		Mittelwert	0,6	1,90	0,58	69,3	92,3	
		median	0,3	1,14	0,15	34,4	16,8	
		Std.abw.	0,4	1,37	0,27	4,9	40,0	
378	18	Anzahl	7,4	0,10	0,11	157,5	40,0	OXIDIERT
MG1		min	10,1	0,20	0,21	250,0	81,0	
		max	8,6	0,13	0,16	211,9	55,4	
		Mittelwert	8,7	0,10	0,16	215,6	50,8	
		median	0,7	0,05	0,02	26,6	13,6	
		Std.abw.	14,0	12,00	12,00	14,0	14,0	
379	18	Anzahl	5	5	5	5	5	OXIDIERT
MG1		min	8,30	0,10	0,29	59,80	30,60	
		max	10,60	0,10	0,36	111,00	57,95	
		Mittelwert	9,52	0,10	0,33	83,12	49,84	
		median	9,70	0,10	0,32	83,70	52,25	
		Std.abw.	1,00	0,00	0,03	21,14	11,18	

Fortsetzung Tabelle 4.7.3

GW-MST	Tiefe FUK	Werte	O ₂	Fe (II)	Mn (II)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Milieu
	m NN	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
335	17,8	Anzahl	14	11	11	14	14	OXIDIERT
MG1		min	1,9	0,1	0,22	108,4	34,0	
		max	6,9	0,2	0,38	307,0	71,0	
		Mittelwert	4,4	0,127	0,279	172,4	47,8	
		median	4,5	0,1	0,2765	149,0	44,5	
		Std.abw.	1,5	0,047	0,040	64,4	11,6	
365	16,6	Anzahl	5	5	5	5	5	OXIDIERT
MG1		min	1,8	0,1	0,0285	5,8	32,7	
		max	3,2	0,205	0,125	25,9	38,0	
		Mittelwert	2,5	0,127	0,087	13,5	34,3	
		median	2,4	0,1	0,095	11,9	34,0	
		Std.abw.	0,6	0,045	0,036	7,4	2,2	
338	14	Anzahl	4	4	4	4	4	REDUZIERT
MG1		min	0,1	0,10	0,03	42,6	1,0	
		max	0,5	0,64	0,05	54,1	3,3	
		Mittelwert	0,3	0,26	0,04	49,7	1,7	
		median	0,3	0,16	0,04	51,1	1,3	
		Std.abw.	0,2	0,25	0,01	5,4	1,1	
368	11	Anzahl	4,0	4,0	4,00	4,0	4,0	REDUZIERT
MG2		min	0,1	12,2	0,03	33,6	1,0	
		max	0,3	18,4	0,08	48,4	1,0	
		Mittelwert	0,2	13,9	0,06	39,7	1,0	
		median	0,1	12,6	0,07	38,4	1,0	
		Std.abw.	0,1	3,0	0,02	7,3	0,0	
372	10,2	Anzahl	5	5	5	5	5	REDUZIERT
MG2		min	0,1	0,10	0,03	14,4	1,0	
		max	5,3	0,58	0,03	18,1	1,0	
		Mittelwert	1,5	0,42	0,03	16,6	1,0	
		median	0,7	0,46	0,03	16,9	1,0	
		Std.abw.	2,2	0,19	0,00	1,6	0,0	

Fortsetzung Tabelle 4.7.3

GW-MST	Tiefe FUK	Werte	O ₂	Fe (II)	Mn (II)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Milieu
	m NN	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
370	9,5	Anzahl	46	43	43	46	45	REDUZIERT
MG2		min	0,0	1,91	0,14	97,0	0,1	
		max	0,3	3,99	1,80	155,5	1,0	
		Mittelwert	0,1	2,90	0,23	113,2	0,9	
		median	0,1	2,87	0,17	109,0	1,0	
		Std.abw.	0,1	2,90	0,23	113,2	0,9	
336	7,7	Anzahl	14	11	11	14	14	REDUZIERT
MG2		min	0,0	4,7	0,15	40,0	0,10	
		max	0,2	10,3	0,36	129,5	1,00	
		Mittelwert	0,1	7,0	0,25	79,6	0,87	
		median	0,1	5,6	0,28	75,4	1,00	
		Std.abw.	0,1	2,3	0,07	29,8	0,33	
354	7,4	Anzahl	15	12	12	15	15	OXIDIERT
MG2		min	1,7	0,10	0,17	19,3	32,8	
		max	5,5	0,24	0,42	40,0	144,9	
		Mittelwert	3,4	0,14	0,30	34,6	78,9	
		median	3,8	0,11	0,30	36,5	78,1	
		Std.abw.	1,1	0,05	0,08	6,2	33,3	
367	7	Anzahl	5	5	5	5	5	OXIDIERT / REDUZIERT
MG2		min	0,1	0,10	0,07	102,5	7,3	
		max	0,5	0,13	0,17	147,5	37,9	
		Mittelwert	0,3	0,11	0,13	126,3	19,4	
		median	0,3	0,10	0,13	128,5	10,9	
		Std.abw.	0,1	0,01	0,03	20,4	14,3	
353	7	Anzahl	14	10	11	14	14	REDUZIERT
MG2		min	0,0	13,70	0,05	10,3	0,9	
		max	0,9	21,70	0,86	40,0	1,1	
		Mittelwert	0,2	16,99	0,28	24,5	1,0	
		median	0,1	15,93	0,08	16,5	1,0	
		Std.abw.	0,3	2,86	0,35	14,0	0,0	

Fortsetzung Tabelle 4.7.3

GW-MST	Tiefe FUK	Werte	O ₂	Fe (II)	Mn (II)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Milieu
	m NN	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
337	-2,2	Anzahl	14	11	11	14	14	REDU-ZIERT
MG3		min	0,0	4,20	0,12	40,0	0,1	
		max	0,2	7,07	0,30	56,9	1,0	
		Mittelwert	0,1	5,43	0,18	45,5	0,9	
		median	0,1	5,38	0,13	43,5	1,0	
		Std.abw.	0,1	0,92	0,07	5,9	0,3	
183	-8,9	Anzahl	14	11	11	14	14	REDU-ZIERT
MG3		min	2,7	0,09	0,02	5,0	8,8	
		max	6,9	0,20	0,03	53,0	22,1	
		Mittelwert	4,7	0,12	0,02	21,6	16,5	
		median	4,4	0,10	0,03	6,6	15,7	
		Std.abw.	1,2	0,04	0,00	19,3	4,2	
389	-27	Anzahl	13	12	12	13	13	REDU-ZIERT
MG3		min	0,0	5,95	0,03	9,1	0,1	
		max	0,2	9,59	0,38	40,0	1,0	
		Mittelwert	0,1	7,63	0,15	21,8	0,9	
		median	0,1	7,46	0,10	13,4	1,0	
		Std.abw.	0,1	1,15	0,12	12,9	0,2	

Für die einzelnen Messstellengruppen ergeben sich folgende Ergebnisse:

- MG1 - von 13 untersuchten Messstellen 10 im oxidierenden und 3 im reduzierenden Milieu
- MG2 - von 7 untersuchten Messstellen 2 im oxidierenden und 5 im reduzierenden Milieu
- MG3 - von 3 untersuchten Messstellen 0 im oxidierenden und 3 im reduzierenden Milieu (die Messstelle P183 wurde dem reduzierenden Milieu zugeordnet).

Mit diesen Ergebnissen lässt sich die Grenze zwischen oxidierenden und reduzierenden Milieubedingungen gemäß Abbildung 4.7.11 darstellen. Die Schnittführung entspricht der in Abbildung 4.7.9. Grundsätzlich verläuft diese Grenze in der Tiefenlage zwischen den Messstellen der MG1 und denen der MG2. Lokal gibt es im Untersuchungsgebiet jedoch Zonen im oberflächennahen Grundwasser, in denen diese Zuordnung nicht gilt.

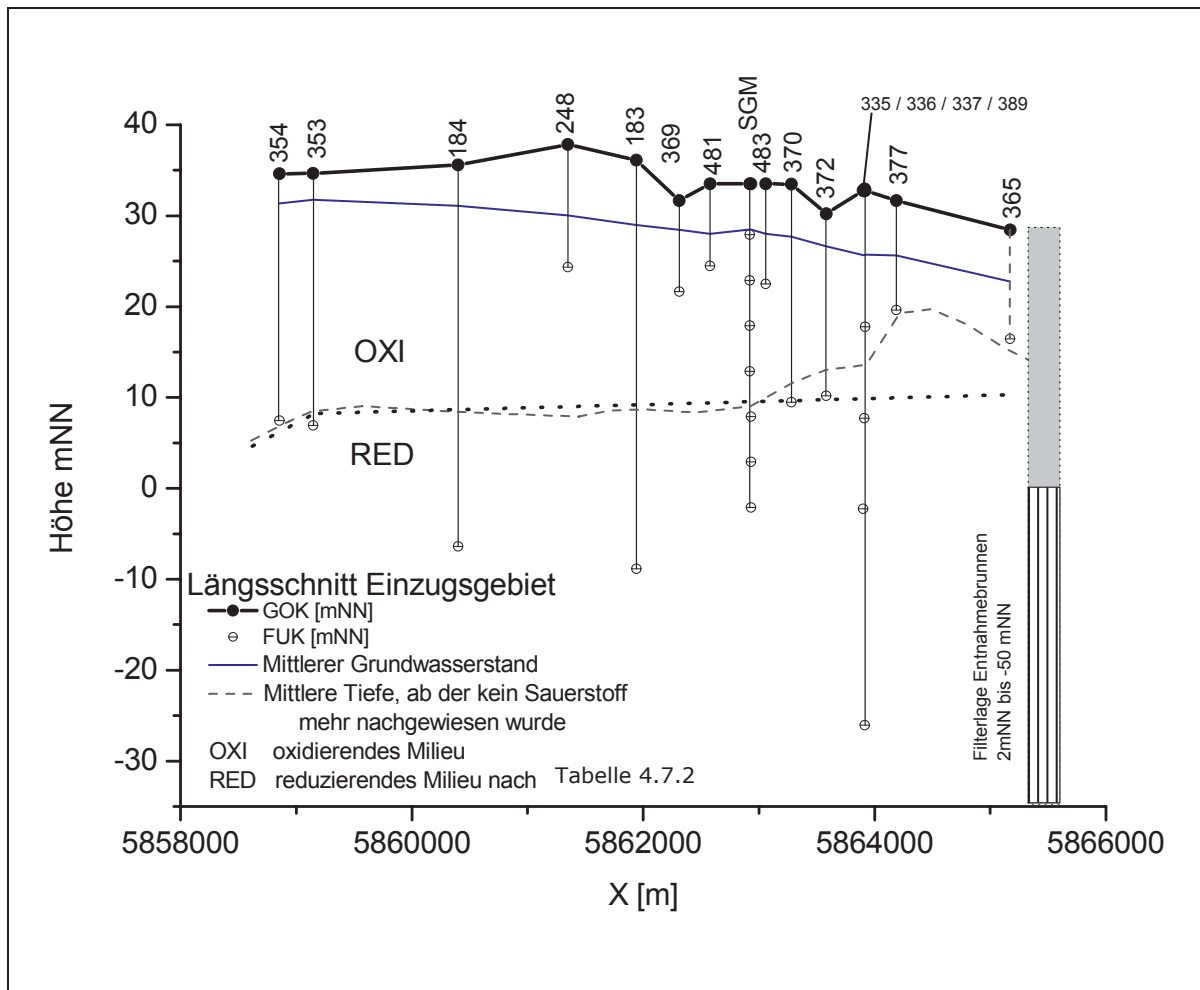


Abbildung 4.7.11. Längsschnitt durch das Einzugsgebiet. Darstellung der Abgrenzung oxidierendes / reduzierendes Milieu. Schnittführung gemäß Abbildung 4.7.9.

Grundsätzlich sind die Nitratkonzentrationen negativ korreliert mit der Tiefe, in der sie beobachtet wurden (Abbildung 4.7.12). Diese Beobachtung wurde in zahlreichen Studien gemacht und zeigt, dass in oberflächennahen Grundwasserleiter häufiger mit Nitrat-Kontaminationen zu rechnen ist, als in tiefen Grundwasserleitern (SPALDING, 1984).

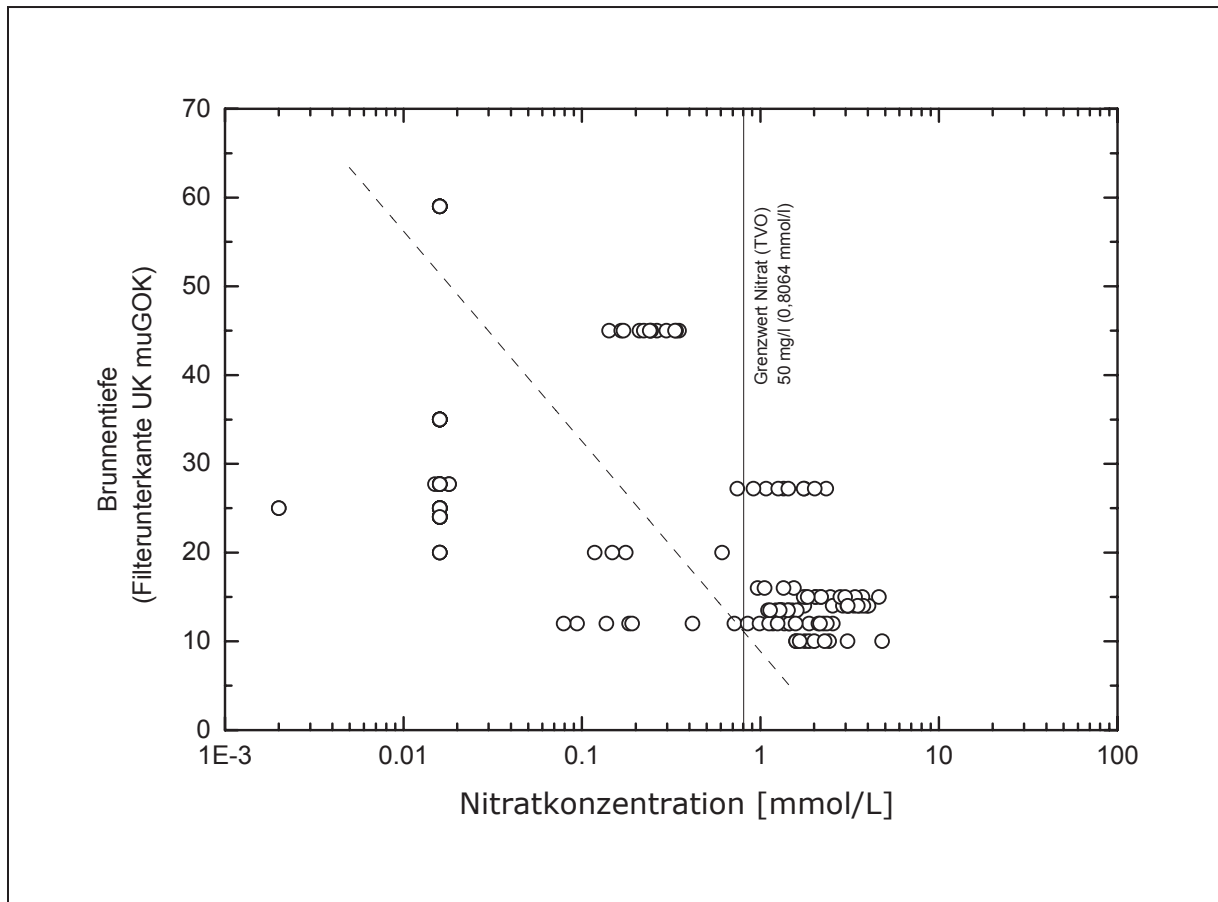


Abbildung 4.7.12. Nitratkonzentrationen, beobachtet im Einzugsgebiet, über die Tiefe aufgetragen (18 Messstellen im Vorfeld, Zeitraum 1989 – 2003, Anzahl der Messwerte n = 182).

Die so vorgenommene Ausweisung der reduzierten Zonen ist dabei als vorläufig zu betrachten, da sie ausschließlich auf der Interpretation der Grundwasserbeschaffenheitsdaten beruht.

5. Ergebnisse – Auswertung eigener Untersuchungen

5.1 Ergebnisse der Gesteinsuntersuchungen

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen von Lockergesteinsmaterial aus der Bohrung SGM sowie den Rammkernsondierungen dargestellt und diskutiert. Erarbeitet werden neben den Ergebnissen, deren Verteilung in der Fläche und über die Tiefe. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind zusammengefasst in den Anlagen

Anlage 1 – Ergebnistabellen Laboranalysen und Gestein

Anlage 3 – Körnungslinien der Gesteinsproben am SGM

Anlage 4a – Bohrprofile der Rammkernsondierungen

Anlage 5 – Körnungslinien der Gesteinsproben SGM

dargestellt.

5.1.1 Kornverteilungen

Es wurden insgesamt 95 Kornverteilungsanalysen durchgeführt. Die Klassifizierung der Gesteinstypen erfolgte nach der Korngröße und den abgeleiteten Größen Ungleichförmigkeitsgrad U und Durchlässigkeitsbeiwert K, ermittelt nach BEYER (1964) bzw. dort, wo die Ermittlung nach Beyer nicht möglich war, wurde der K-Wert nach HAZEN (z.B. in ENTENMANN, 1998) bestimmt (alle abgeleiteten Werte K und U siehe Ergebnisse der Kornverteilungsanalysen in Anlage 1).

In Abbildung 5.1.1 sind die Hüllkurven der Körnungslinien der 95 untersuchten Proben dargestellt. Die Gesteine am Untersuchungsstandort werden von Feinsanden dominiert. Lediglich eine Probe aus der Bohrung P 369: T= 5-6 m uGOK, eine Probe aus der Bohrung P 354: T=0,6-2,8 m uGOK, sowie das Gesteinsmaterial aus P248 werden als Mittelsand bzw. als stark mittelsandig angesprochen. Sie sorgen dafür, dass die Hüllkurve sehr weit in den Bereich des Mittelsandes hineingeht (vgl. Abbildung 5.1.1). Für diesen Bereich kann von einer Mittelsandlinse ausgegangen werden. Sie sind für den betrachteten Bereich der Fassung A typisch. Die entstandene Hüllkurve lässt sich in zwei Bereiche aufteilen:

- Bereich A mit der überwiegenden Anzahl der Sieblinien (83 Stück);
- Bereich B mit 12 Sieblinien, repräsentativ für mittelsandige Bereiche, z.T. Mittelsandlinsen.

Der Schluffanteil variiert zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent. Die Durchlässigkeitsbeiwerte K liegen zwischen $1,1 \cdot 10^{-5}$ m/s und $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Damit liegen sie im Bereich, die für pleistozäne, sandige und gut durchlässige Aquifere häufig bestimmt wurden. An 15 Proben konnten keine K-Werte aus den Sieblinien ermittelt werden, da die entsprechenden Definitionsbereiche nach BEYER (0,06 mm <

$d_{10} < 0,6 \text{ mm}$) und HAZEN ($d_{10} > 0,6 \text{ mm}$) nicht erfüllt wurden. Die Ungleichförmigkeitsgrad U ($U = d_{60}/d_{10}$) bewegt sich zwischen $U = 1,6$ und $U = 3,9$.

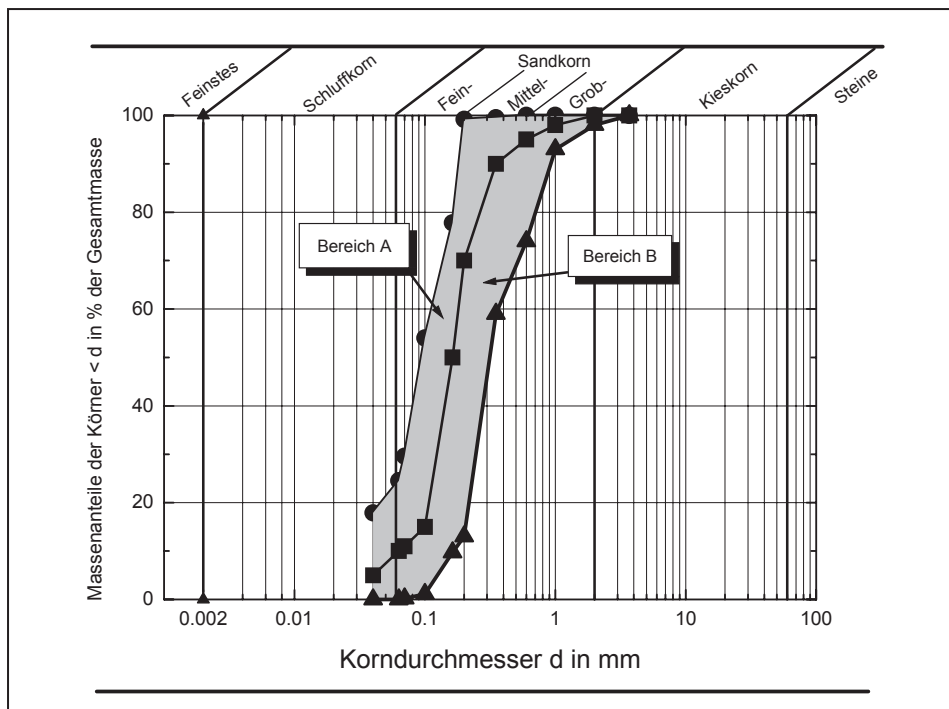


Abbildung 5.1.1. Hüllkurven der Körnungslinien.

Die Darstellung der Durchlässigkeitsbeiwerte K , als abgeleitete Größen aus Kornverteilung, zeigen einen hydraulisch homogenen Aufbau bzgl. des dominierenden Gesteinsmaterials über die Tiefe wie auch in der Fläche (siehe Abbildung 5.1.2).

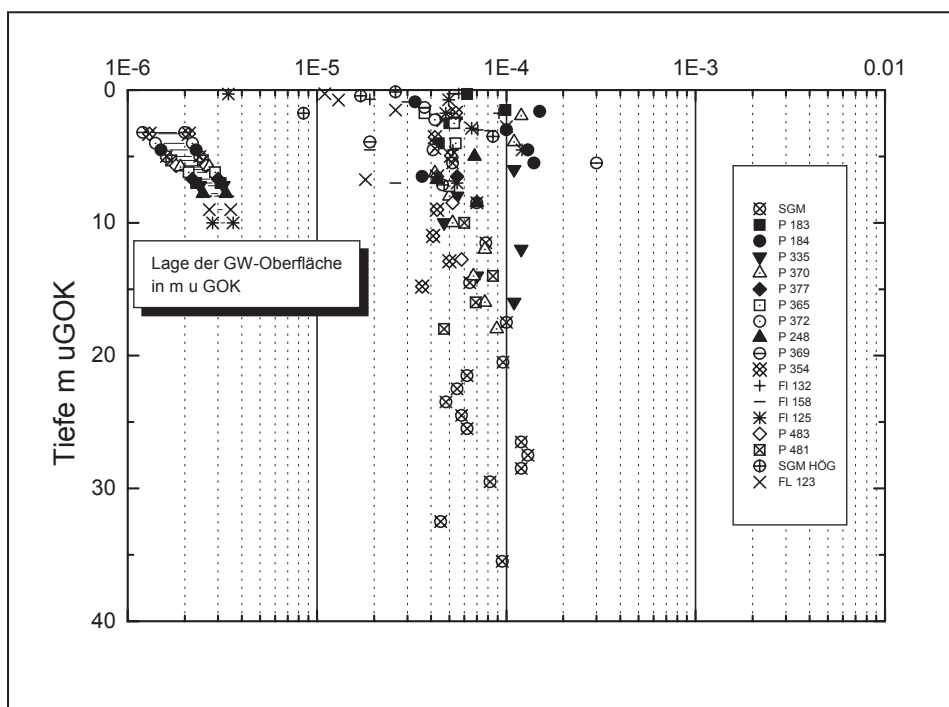


Abbildung 5.1.2. Tiefenprofil der K -Werte nach BEYER /HAZEN im Einzugsgebiet

Die Darstellung der K-Werte verdeutlicht die Einschätzung des Einzugsgebietes als hydraulisch homogen. In den oberflächennahen Zonen ist dabei eine geringfügig stärkere Variabilität der Durchlässigkeit zu beobachten.

Eine Darstellung der Häufigkeitsverteilung, sowie der Summenhäufigkeit, aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz, zeigt die Verteilung des Parameters. Die hydraulische Durchlässigkeit folgt demnach im Einzugsgebiet einer Log-Normalverteilung (siehe Abbildung 5.1.3). Dies steht im Einklang mit Untersuchungen, die an unterschiedlichen Grundwasserleitern ausgeführt wurden (SCHAFMEISTER, 1999; DÖRING ET AL., 1999).

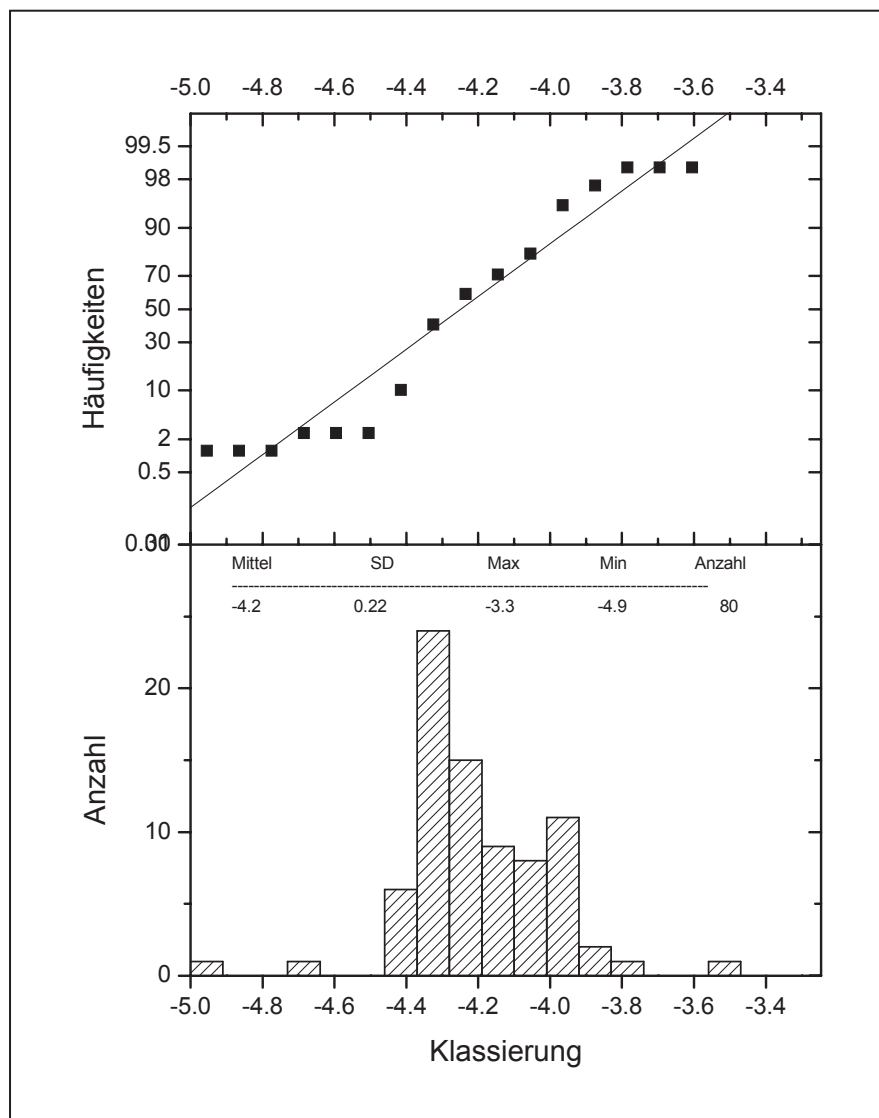


Abbildung 5.1.3. Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der K-Werte im Einzugsgebiet (N=80). Die Werte wurden logarithmiert.

Die zugehörigen statistischen Parameter sind in Tabelle 5.1.1 dargestellt. Die Prüfung der Hypothese, dass die Verteilungsfunktion der logarithmierten K-Werte einer Normalverteilung entspricht, wurde mit dem Kolmogorov-Smirnow-Test ausgeführt.

Der Kolmogorov-Smirnow-Test wurde dem Chi-Quadrat-Test vorgezogen, da er auch für kleine Stichproben anwendbar ist (RÖNZ ET AL.; 1994). Für die Stichprobe der K-Werte ergab sich, dass bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% die Behauptung nicht abgelehnt werden kann, dass die Verteilung einer Normalverteilung entspricht. Damit sind die K-Werte lognormalverteilt.

Tabelle 5.1.1. Statistische Parameter für den K-Wert

	K-Werte [log]	Num. K-Werte [m/s]
Anzahl der Messwerte	80	
Minimum	-4.96	1.10E-05
Maximum	-3.3	5.01E-04
Mittelwert	-4.18	6.61E-05
Median	-4.23	5.89E-05
95% Konfidenzintervall	0.039	
Varianz	0.052	
Standardabweichung	0.226	
Kolmogorov-Smirnov : Testvariable T aus Empirischer Verteilungsfunktion	0.138	
Kritische Testvariable: K-S stat, alpha=.05, aus Tabelle der Testvariablen T_{tab} (RÖNZ ET AL., 1994)	0.149	
TEST	$T < T_{tab} \rightarrow$ Hypothese kann nicht abgelehnt werden	

5.1.2 Glühverlust

Der Parameter Glühverlust wurde als Untersuchungsparameter aufgelegt, da bereits bei der Probennahme der visuelle Eindruck entstand, dass organisches Material in partikulärer Form in unterschiedlicher Häufigkeit und Größe über die Tiefe verteilt vorliegt. Diese Partikel werden bei Bohrungen im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Thülsfeld immer wieder gefunden. In den zur Verfügung gestellten Bohrprofilen werden sie als „Holzkohleteilchen“ bezeichnet. Die partikuläre organische Substanz entstammt organischen Rückständen früherer Lebewesen und Pflanzen, die, eingebettet in Sedimenten diagenetisch umgewandelt, überliefert und letztlich durch Ablagerungs- und Überformungsprozesse im Grundwasserleiter fein verteilt wurden. Vergesellschaftet mit organischer Substanz treten häufig Schwefelspezies auf, ihr Vorkommen korreliert häufig miteinander (VAN DER VEEN 2003, pers. Mitteilung).

Die Bestimmung des Glühverlustes ist die einfachste Methode, dieses Material zu quantifizieren und so einen ersten Eindruck von seiner Verteilung zu erhalten.

Der Glühverlust GV eines Gesteins ist der auf die Trockenmasse m_d (bei 105 °C getrocknet) bezogene Massenverlust Δm_{GV} (Differenz aus Trockenmasse m_d und dem Rückstand m_{GV} nach dem Glühen) den das Gestein beim Glühen erleidet. Dem Versuch liegt die Annahme zu Grunde, dass die in einem Gestein enthaltenen organischen Bestandteile im Gegensatz zu den mineralischen Bestandteilen verglüht werden können.

Der Glühvorgang wird bei etwa 550°C ausgeführt. Es ergibt sich der Glühverlust prozentual zu:

$$GV [\%] = (\Delta m_{GV} / m_d) * 100 = [(m_d - m_{GV}) / m_d] * 100 \quad (\text{Gl. 5.1.1})$$

Insgesamt wurden 154 Proben aus unterschiedlichen Lokationen und Tiefenbereichen auf ihren Glühverlust hin untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lagen zwischen 0,07- 5,2 % Glühverlust. Die höchsten Werte [2,81 bis 5,2 %] wurden dabei in den oberen 30 cm des Bodens ermittelt. Dies verwundert nicht, da in den oberflächennahen Zonen die Gehalte organischen Materials im allgemeinen höher sind als in tieferen Zonen. Interessant sind für die Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur die Werte, die in der gesättigten Zone, mithin im Grundwasserleiter ermittelt wurden. Dies waren 135 Werte. Nur diese gehen daher in die weitere Betrachtung mit ein.

Über die Tiefe ergibt sich für sämtliche Proben das in Abbildung 5.1.4 dargestellte Bild.

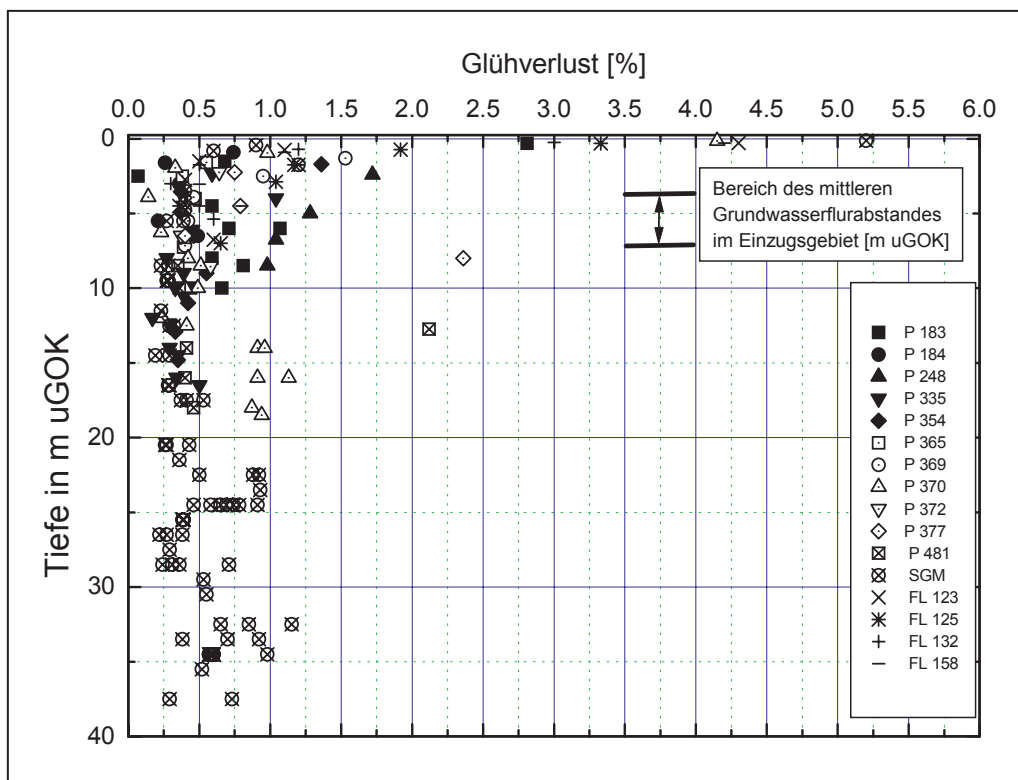


Abbildung 5.1.4. Tiefenverteilung der Glühverluste

Die Verteilung zeigt über die Tiefe ein ausgeprägt heterogenes Verhalten. Im oberflächennahen Bereich des Grundwasserleiters bis 15 m uGOK werden Glühverluste zwischen 0,2-0,4 %. Im Bereich zwischen 21 und 24 m uGOK steigen sie auf ein Maximum von 0,93 % an (24 m uGOK), sinken dann wieder auf 0,22 % ab (27 m uGOK). Ein zweites Maximum wird in der Tiefe 33 m uGOK mit 1,2 % erreicht. Die Abbildung zeigt in zwei Teufenbereichen ausgeprägte Spitzen. Bezüglich des Parameters Glühverlust ist der Aquifer nicht als homogen zu betrachten.

Eine Darstellung der Häufigkeitsverteilung, sowie der Summenhäufigkeit, aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz, zeigt die Verteilung des Parameters (Abbildung 5.1.5). Der Glühverlust folgt demnach im Einzugsgebiet einer Lognormalverteilung.

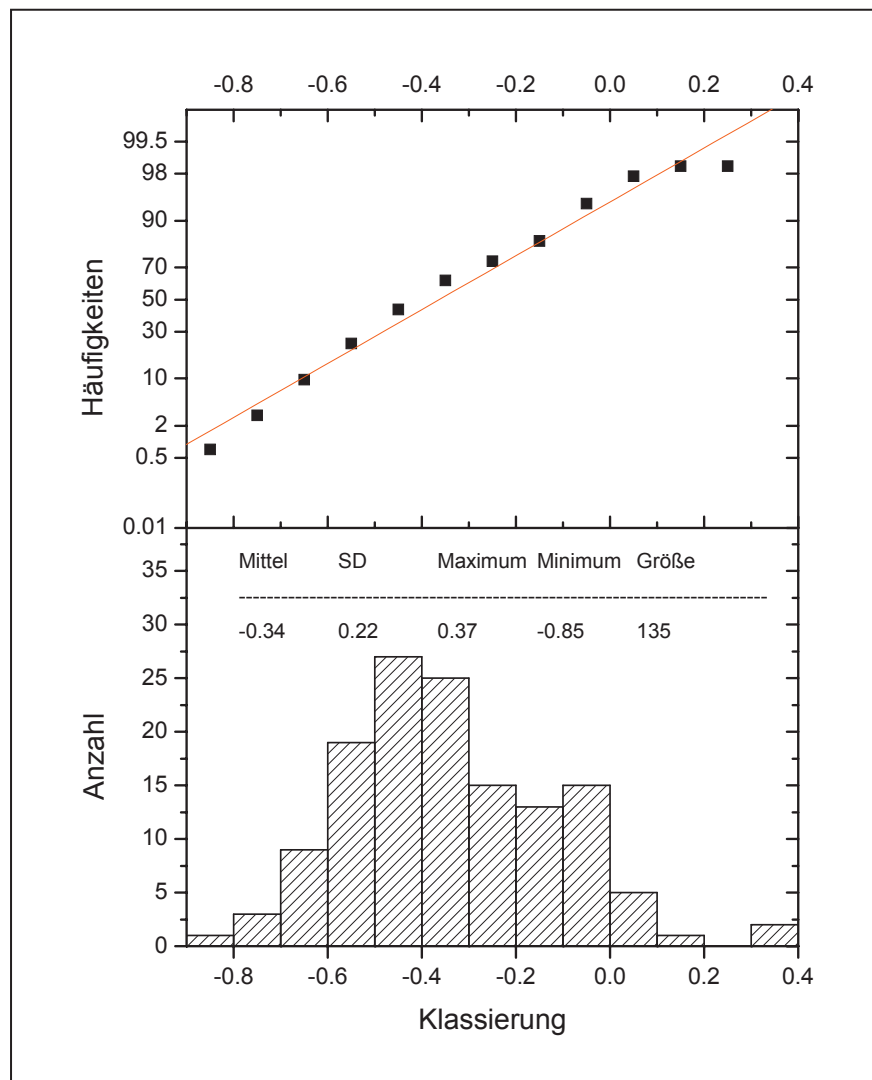


Abbildung 5.1.5. Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Glühverluste im Einzugsgebiet [N=135].

Die relevanten statistischen Parameter sind in Tabelle 5.1.2 wiedergegeben.

Tabelle 5.1.2. Statistische Parameter für den Glühverlust

	Glühverlust [log]	Num. GV – Werte [%]
Anzahl der Messwerte	135	
Minimum	-0.85	1,41
Maximum	0.35	2,24
Mittelwert	-0.34	0,46
Median	-0.37	0,43
95% Konfidenzintervall	0.017	
Varianz	0.049	
Standardabweichung	0.222	
Kolmogorov-Smirnov : Testvariable T aus Empirischer Verteilungsfunktion	0.09	
Kritische Testvariable: K-S stat, alpha=.05, aus Tabelle der Testvariablen T_{tab} (RÖNZ ET AL., 1994)	0.125	
TEST	$T < T_{tab} \rightarrow$ Hypothese kann nicht abgelehnt werden	

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% kann die Behauptung, dass die Verteilung einer Normalverteilung entspricht, nicht abgelehnt werden. Damit sind die Glühverluste lognormalverteilt.

5.1.3 Gesamt-Kohlenstoff C_{TOT} , Organischer Kohlenstoff C_{org} und anorganisch gebundener Kohlenstoff (TIC)

Der Gehalt an Gesamtkohlenstoff C_{TOT} und gleichzeitig organischem Kohlenstoff C_{org} wurde in zwei Untersuchungen an 9 Kernproben ermittelt (siehe Tabelle 3.8.1 in Kapitel 3). Die Analyse des gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC) ergab für die untersuchten Proben (29) einen gegen Null gehenden Gehalt, die Proben und Ergebnisse sind daher nicht im Einzelnen hier dargestellt. Der gesamte gebundene organische Kohlenstoff C_{org} kann in guter Näherung somit dem Gesamtkohlenstoff gleichgesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.1.3 dargestellt.

Tabelle 5.1.3. Ergebnisse aus Untersuchungen zur Korrelation von Gesamtkohlenstoff C_{TOT} und organischem Kohlenstoff C_{org} (9 Proben)

Probenbezeichnung	C_{TOT}	C_{org}
Pi	mg/kg	mg/kg
L 13.2	148.0	125.0
L 18.2	660.0	647.0
L 21.2	396.0	361.0
L 23.2	3420.0	3130.0
L 25.2	881.0	654.0
L 29.2	830.0	544.0
L 29.3	1250.0	1100.0
L 33.2	2790.0	2622.0
L 35.1	3480.0	3120.0

An insgesamt 60 Proben aus unterschiedlichen Lokationen und Tiefenbereichen wurde der Gehalt an Gesamt-Kohlenstoff bestimmt. Die Proben stammen alle aus der gesättigten Zone.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lagen zwischen 30 – 6400 mg/kg C_{TOT} (Verteilungsmaße siehe Tabelle 5.1.4). Über die Tiefe ergibt sich für sämtliche Proben das in Abbildung 5.1.6 dargestellte Bild. Die höchsten Werte wurden dabei in den oberflächennahen Bereichen des Grundwasserleiters festgestellt.

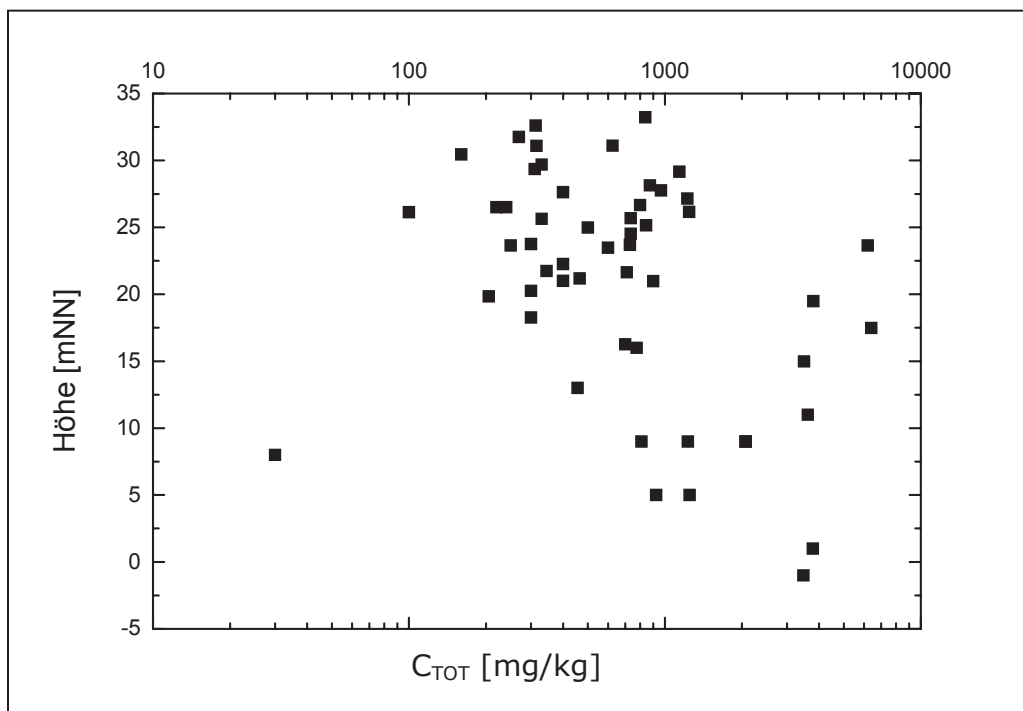


Abbildung 5.1.6. Tiefenprofil des Kohlenstoff-Gesamtgehaltes im Einzugsgebiet (Darstellung im halblogarithmischen Maßstab).

Die Verteilung zeigt über die Tiefe ein ausgeprägt heterogenes Verhalten, ähnlich wie es bereits für den Parameter Glühverlust festgestellt wurde. Dabei ist eine Tendenz zu höheren Gehalten mit zunehmender Tiefe festzustellen. Eine Darstellung der Häufigkeitsverteilung, sowie der Summenhäufigkeit, aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz, zeigt die Verteilung des Parameters (Abbildung 5.1.7). Der Gesamtkohlenstoffgehalt folgt demnach im Einzugsgebiet einer Lognormalverteilung.

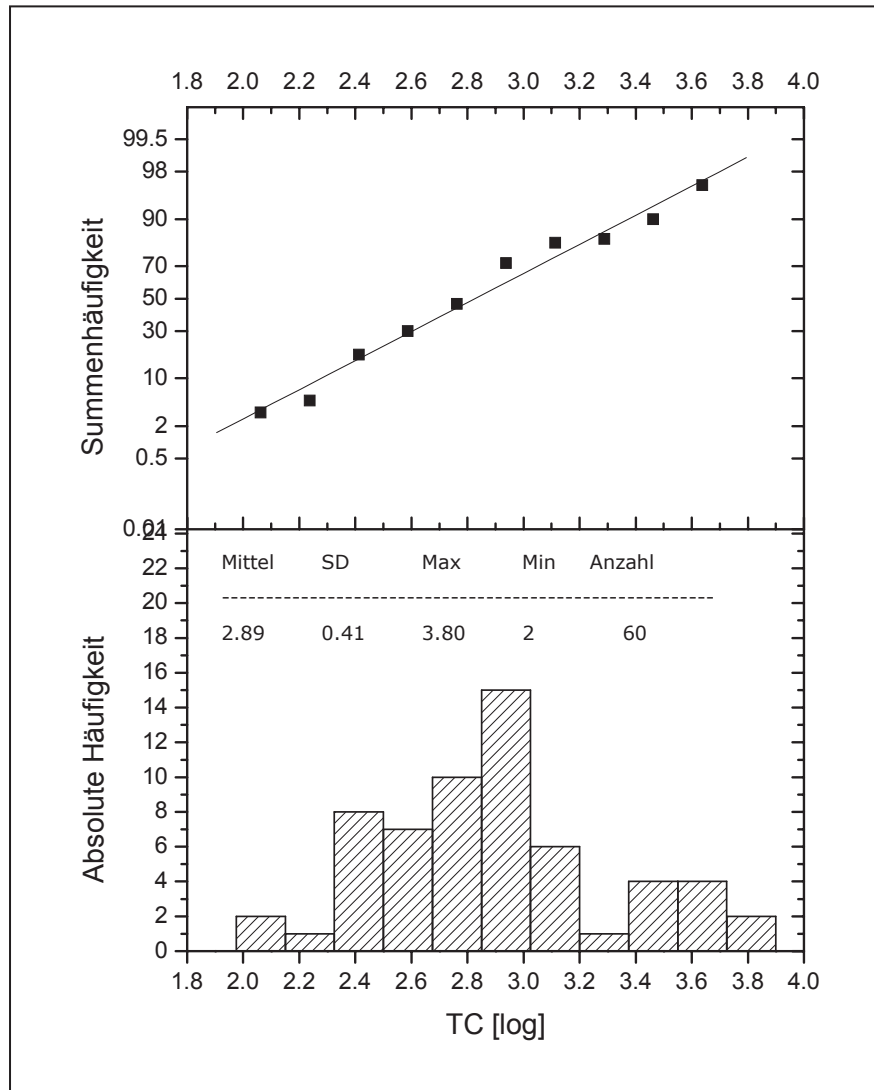


Abbildung 5.1.7. Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Werte für den Gesamt-Kohlenstoff im Einzugsgebiet [N=60].

Die relevanten statistischen Parameter gibt Tabelle 5.1.4 wieder.

Tabelle 5.1.4. Statistische Parameter für den Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt (C_{TOT})

	Gesamt-Kohlenstoff C_{TOT} [log]	Num. C_{TOT} -Werte [mg/kg]
Anzahl der Messwerte	60	
Minimum	2	100
Maximum	3.80	6310
Mittelwert	2.89	776
Median	2.86	724
95% Konfidenzintervall	0.037	
Varianz	0.171	
Standardabweichung	0.414	
Kolmogorov-Smirnov : Testvariable T aus Empirischer Verteilungsfunktion	0.115	
Kritische Testvariable: K-S stat, alpha=.05, aus Tabelle der Testvariablen T_{tab} (RÖNZ ET AL., 1994)	0.172	
TEST	$T < T_{tab} \rightarrow$ Hypothese kann nicht abgelehnt werden	

Bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% ergab sich, dass die Behauptung nicht abgelehnt werden kann, dass die Verteilung einer Normalverteilung entspricht. Damit sind die Werte für den Gesamt-Kohlenstoff lognormalverteilt.

Eine entsprechende Darstellung für den Parameter C_{org} ist aufgrund der kleinen Stichprobe (9 Proben) nicht sinnvoll.

5.1.4 Schwefelspezies

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Schwefelspezies (gesättigte Zone) sind in Tabelle 5.1.5 dargestellt (Ergebnisdaten in Anlage 8).

Zusätzlich angegeben ist die jeweils angewandte Analyseverfahren nach Kapitel 3. Der Rückgriff auf höher auflösende Analyseverfahren, wie sie Zachmann (2002) und van der Veen (2004) entwickelt haben (Analyseverfahren B & C), wurde mit dem Fortgang der Arbeiten notwendig, da nur so auch niedrigere Gehalte in den Proben identifiziert werden konnten.

Tabelle 5.1.5. Ergebnisse der Untersuchungen zu Schwefelspecies

Probenahmepunkt	Teufe m uGOK	Analyse- methode	S _{tot}	Disulfid- schwefel mg/kg
			mg/kg	
L 13.1	12-13 m	A	<100.00	
L 18.1	17-18 m	A	<100.00	
L 20	19-20 m	B	4.00	
L 21.1	20-21 m	A	<100.00	
L 22	21-22 m	B	7.00	
L 23.1	22-23 m	A	275.00	
L 25.1	24-25 m	A	271.00	
L25.3	24-25 m	B	750.50	694.90
L 25.4	24-25 m	B	637.10	583.20
L 25.5	24-25 m	B	322.10	282.40
L 26.2	25-26 m	C	139.00	60.70
L 26.3	25-26 m	B	90.00	
L 29.3	28-29 m	C	2458.00	2145.30
L 33.1	32-33 m	A	663.00	
L 35.1	34-35 m	C	3313.00	1533.00
L 35.2	34-35 m	B	6400.00	2900
183	8-9	A	<100.00	
183	9-11	A	<100.00	
335	5,2-7	A	<100.00	
335	8-10	A	<100.00	
335	10-11	A	<100.00	
335	12-13	A	<100.00	
335	14-15	A	<100.00	
335	16-17	A	<100.00	
370	8-9	A	<100.00	
370	9-11	A	<100.00	
370	12-13	A	<100.00	
370	13-15	A	340.00	
370	15-17	A	650.00	
370	18-19	A	550.00	
377	6,0-7,0	B	31.60	13.70
377	7,0-9,0	B	529.90	501.10
365	5,5-9,0	B	17.10	6.70
372	3,0-6,0	B	15.60	9.50
372	6,0-7,0	B	10.50	5.00
372	7.6-9.5	B	32.40	23.80
354	2,8-4,3	B	11.90	7.40
354	4,3-5,6	B	29.20	24.70
354	5,8-7,2	B	11.80	5.90
354	8,0-10,0	B	23.40	9.90
354	10,0-12,0	B	29.20	18.50
354	12,0-13,8	B	17.20	6.70
354	13,8-15,8	B	11.50	6.50
369	2,0-3,0	B	51.10	19.50
369	3,0-4,8	B	17.30	8.30
369	5,0-6,0	B	11.40	6.40
369	6,0-8,3	B	21.30	15.70
248	7,5-9,5	B	17.60	11.80

1) An diese Proben wurden die Untersuchungen nach der Methode van der Veen (2004) ausgeführt. **Methode A, B & C** gemäß Kapitel 3.

Die von van der Veen (2004) beschriebene Methode C geht im Vergleich mit den Methoden A und B bei der Auflösung der vorliegenden Bindungsformen noch einen Schritt weiter. Es werden neben Gesamtschwefel und Disulfidschwefel auch organischer, elementarer Schwefel sowie säurevolatiler und säurelöslicher Schwefel erfasst. Der Vorteil dieser Methode ist eine noch höhere Auflösung der Schwefelspezies. Die Methode ist sehr zeit- und kostenintensiv. Sie wurde daher nur für 3 Proben angewendet. Die zu untersuchenden Proben sollten möglichst ungestört hinsichtlich Herkunft, mechanischer Belastung (Entnahmevergang) und Lagerung sein. Zudem sollten die Proben sowohl aus einem reaktiven und einem nicht reaktiven Bereich des Grundwasserleiters stammen. Die Proben, die diese Kriterien erfüllten, waren Proben aus der gekernten SGM-Bohrung. Sie sind ungestört entnommen worden und entsprechen den Anforderungen an die Lagerungsbedingungen (tiefgekühlt, im Kern versiegelt). Nach Auswertung der Redoxverhältnisse im Grundwasserleiter kamen für die Anforderung nach Zugehörigkeit zum oxidierten und reduzierten Bereich Proben aus einer Teufe zwischen 20 und 40 m uGOK in Frage. Ausgewählt wurden die Proben L26 (Teufe 22-23 m uGOK), L29 (Teufe 28-29 m uGOK) sowie L35 (34-35 m uGOK). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.1.6 dargestellt. Für diese Probencharge wurde ebenfalls der Glühverlust, der Gesamt-Kohlenstoffgehalt, sowie der Eisen-gehalt bestimmt.

Tabelle 5.1.6. Ergebnisse der Schwefel-Speziation nach der Methode van der Veen (2004).

Glühverlust / C_{TOT} / Eisen		L26.2	L29.3	L35.1
Glühverlust 1	%	0.343	0.691	0.973
Glühverlust 2	%	0.407	0.725	0.990
Kohlenstoff	mg/kg	30	1250	3480
Eisen	mg/kg	2148	2863	3774
Schwefelspezies				
Schwefelgesamtgehalt	mg/kg	109	2458	3313
Elementarer Schwefel	mg/kg	0.3	4.1	3.7
Säurevolatile Sulfide (AVS)	mg/kg	23.8	19.2	7.5
Säurelöslicher Schwefel	mg/kg	24.0	28.2	17.2
Organische Polysulfide	mg/kg	5.1	27.3	30.4
Disulfidschwefel	mg/kg	60.7	2145.3	1533.0
Organischer Schwefel	mg/kg	25.2	215.3	136.7
Summe S-Spezies	mg/kg	139	2439	1728¹
Anteile der Spezies				
		L26.2	L29.3	L35.1
Elementarer Schwefel	%	0.2	0.2	0.2
Säurevolatile Sulfide (AVS)	%	17.1	0.8	0.4
Säurelöslicher Schwefel	%	17.2	1.2	1.0
Organische Polysulfide	%	3.7	1.1	1.8
Disulfidschwefel	%	43.6	87.9	88.7
Organischer Schwefel	%	18.1	8.8	7.9
1) siehe Erläuterung im Text				

Für die Auswertung der Untersuchungen ist die Randbedingung, dass die Summe der einzeln ermittelten Schwefel-Spezies näherungsweise dem ermittelten Schwefelgesamtgehalt entsprechen muss, gültig. Für die Proben von L 26.2 und L 29.3 ist dies der Fall. Für die Probe von L 35.1 entsteht hier eine vermutlich auf die Versuchsausführung zurückzuführende Differenz. Der mit 1533 mg/kg ermittelte Disulfidschwefelgehalt (vgl. Tabelle 5.1.6- L35.1) wird als zu niedrig ermittelt worden sein. Weiteres Probenmaterial aus dieser Teufe stand nicht zur Verfügung, so dass keine Wiederholung des Versuches durchgeführt werden konnte. Der Wert dieser Versuche liegt in der Differenzierung der Schwefel-Spezies.

Die Ergebnisse zeigen:

1. Innerhalb weniger Meter können sich Massenkonzentration des Gesamtschwefels stark von einander unterscheiden. Der Schwefelgesamtgehalt bei L26.2 (25-26 m uGOK) unterscheidet sich von dem bei L29.3 (28-29 m uGOK) um den Faktor 30.
2. Geht man davon aus, dass die Verteilung der einzelnen Spezies, also die Anteile von elementarem Schwefel, AVS, etc. am Gesamtschwefel in etwa den gleichen Größenordnungen liegen, dann zeigt die Erhöhung der Anteile von organischem Schwefel und AVS im Fall der Probe von L26.2, dass hier ein Umsatz von Disulfidschwefel stattgefunden haben muss. Mithin wäre dies ein deutlicher Hinweis auf eine Oxidation. In Zusammenhang mit weiteren Daten zum Grundwasserchemismus (Nitrat, Eisen) können dann Aussagen zum ablaufenden Prozess gemacht werden.

Die Darstellung der Tiefenverteilung der Schwefelgesamtgehalte, sowie der Sulfidschwefelgehalte zeigt Abbildung 5.1.8. Die Darstellung zeigt deutlich die Tendenz steigender Gehalte der Schwefelspezies mit zunehmender Tiefe. Auffällig ist der Sprung im Gehalt ab einer Teufe von etwa 20 mNN (entspricht etwa einer Entnahmeteufe von 15 m uGOK). Hier steigen die Schwefelgesamtgehalte, wie auch die Sulfidschwefelgehalte deutlich an, teilweise um ein bis zwei Zehnerpotenzen. Deutlich wird ebenfalls, dass Schwefelgesamtgehalt und Sulfidschwefelgehalt hier fast parallel verlaufen, es können gleiche Tendenzen abgeleitet werden. Schon aus dieser Darstellung wird deutlich, wo reaktive Schichten zu suchen sind. Leider konnten aufgrund der Beschränkungen der Rammkernsondierungen tiefere Bereiche zu erfassen, keine Proben tiefer als 19 m uGOK im gesamten Untersuchungsgebiet erhalten werden.

Es zeigt sich jedoch bereits an dieser Stelle, dass der Aquifer Thülsfeld, für den Fall, dass eine autotrophe Denitrifikation ein relevanter Prozess ist (die Untersuchungen hierzu werden in Kapitel 6 beschrieben), vermutlich erst ab einer Teufe von etwa 20 m uGOK Nitrat abzubauen vermag.

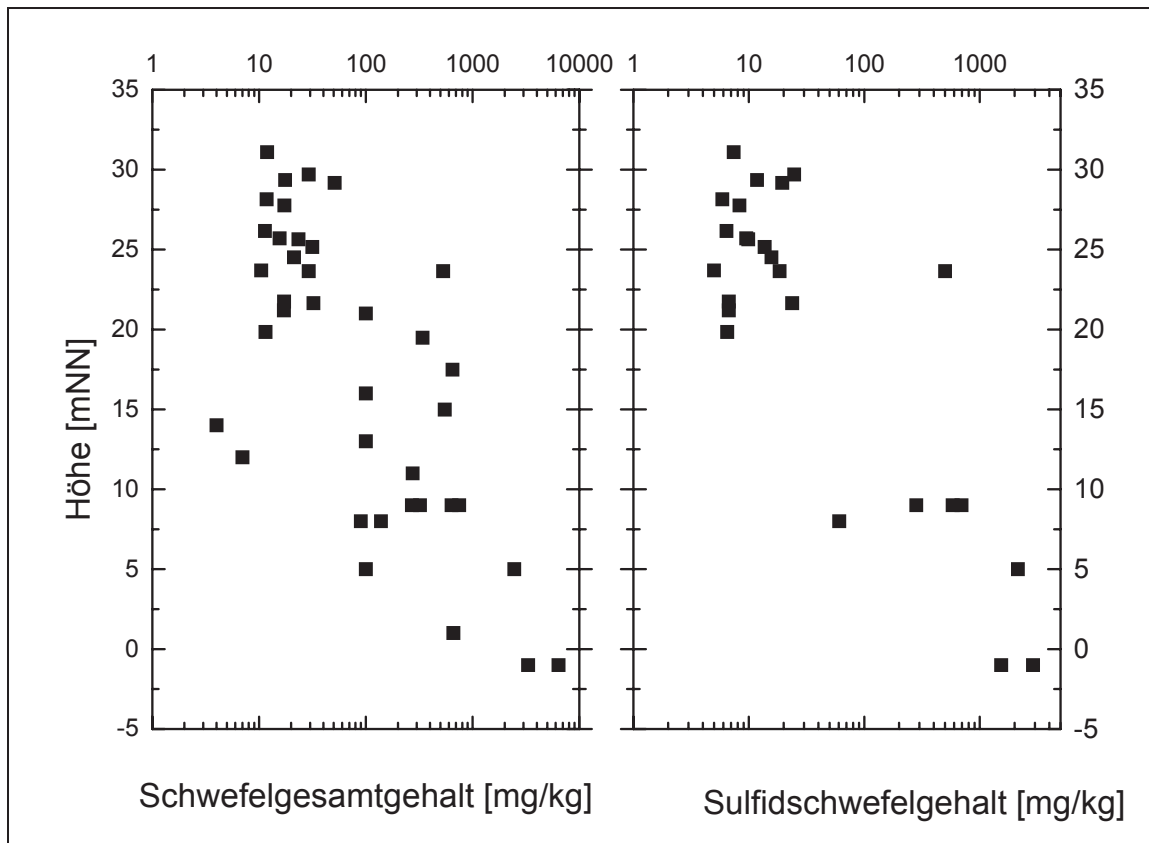


Abbildung 5.1.8. Tiefenprofil Schwefelgesamtgehalt & Sulfidschwefelgehalt [mg/kg] im Einzugsgebiet (RKS & SGM)

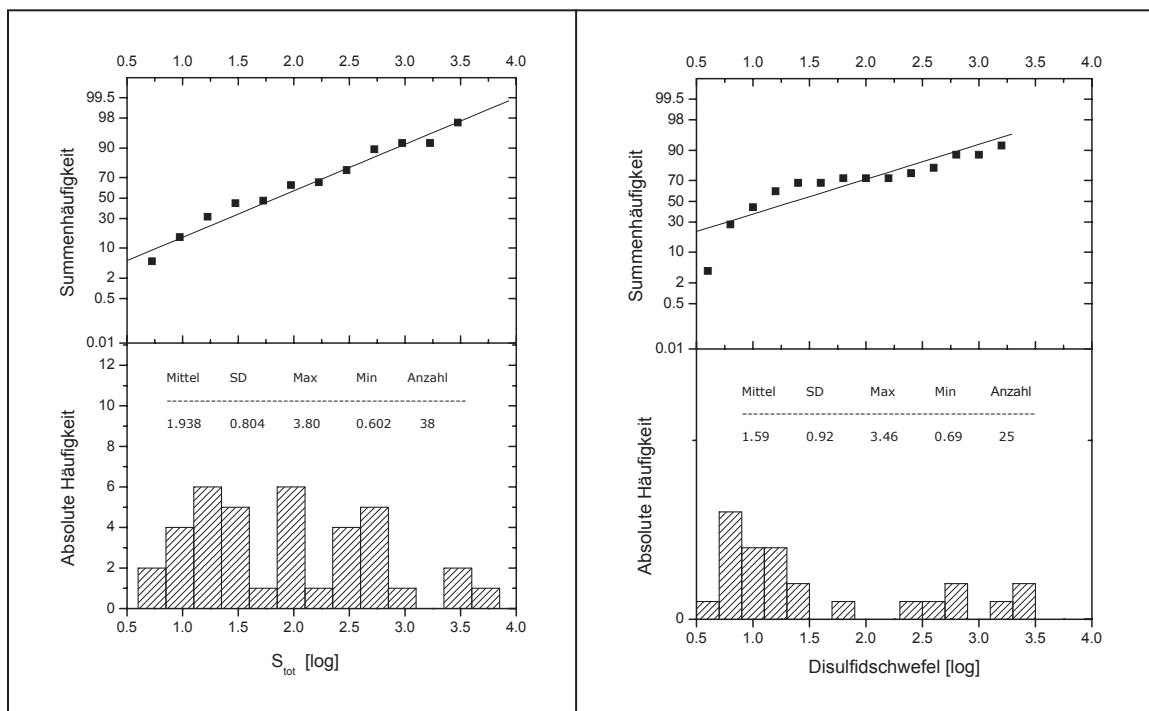


Abbildung 5.1.9. Häufigkeitsverteilung und Summenhäufigkeit der logarithmierten Werte für den Gesamt-Schwefelgehalt [N=38] und den Sulfidschwefelgehalt im Einzugsgebiet [N=25].

Eine Darstellung der Häufigkeitsverteilung, sowie der Summenhäufigkeit, aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz, zeigt die Verteilung der Parameter Schwefelgesamtgehalt und Sulfidschwefelgehalt (Abbildung 5.1.9). Die Parameter folgen nach der visuellen Auswertung demnach im Einzugsgebiet einer Lognormalverteilung. In Tabelle 5.1.7 und Tabelle 5.1.8 sind die relevanten statistischen Parameter wiedergegeben, auch der abschließend ausgeführte Kolmogorov-Smirnoff-Test bestätigt diese Hypothese. Damit sind die Werte für den Sulfid-Schwefelgehalt und den Gesamtschwefelgehalt lognormalverteilt.

Tabelle 5.1.7. Statistische Parameter für den Gesamt-Schwefel-Gehalt

	Gesamt-Schwefel [log]	Num. S _{tot} -Werte [mg/kg]
Anzahl der Messwerte	38	
Minimum	0.602	4
Maximum	3.806	6400
Mittelwert	1.938	867
Median	1.977	948
95% Konfidenzintervall	0.268	
Varianz	0.647	
Standardabweichung	0.804	
Kolmogorov-Smirnov : Testvariable T aus Empirischer Verteilungsfunktion	0.188	
Kritische Testvariable: K-S stat, alpha=.05, aus Tabelle der Testvariablen T _{tab} (RÖNZ ET AL., 1994)	0.215	
TEST	T < T _{tab} → Hypothese kann nicht abgelehnt werden	

Tabelle 5.1.8. Statistische Parameter für den Disulfid-Schwefel-Gehalt

	Disulfid-Schwefel [log]	Num. DiS-Werte [mg/kg]
Anzahl der Messwerte	25	
Minimum	0.698	5
Maximum	3.462	2897
Mittelwert	1.590	39
Median	1.196	16
95% Konfidenzintervall	0.381	
Varianz	0.854	
Standardabweichung	0.924	
Kolmogorov-Smirnov : Testvariable T aus Empirischer Verteilungsfunktion	0.264	
Kritische Testvariable: T_{tab} K-S stat, $\alpha = .05$, aus Tabelle der Testvariablen T_{tab} (RÖNZ ET AL., 1994)	0.264	
TEST	$T < T_{tab} \rightarrow$ Hypothese kann nicht abgelehnt werden	

5.1.5 Korrelationen zwischen Gesteinsparametern

Im nachfolgenden Kapitel werden Korrelationen zwischen in Tabelle 3.3.1 (Kapitel 3) dargestellten Parametern zur Untersuchung von Zusammenhängen oder Ähnlichkeiten untersucht. Die Ergebnisse lassen sich in Tabelle 5.1.9 zusammenfassen. Alle durchgeführten Korrelationsanalysen sind in Abbildung dargestellt. Für die Korrelation von C_{org} vs. S_{tot} und DiS lagen keine Wertepaare vor.

Tabelle 5.1.9. Matrix der Korrelationsanalysen für Gesteinsparameter – Pearson – Korrelation für sämtliche erhobene Werte in der gesättigten Zone

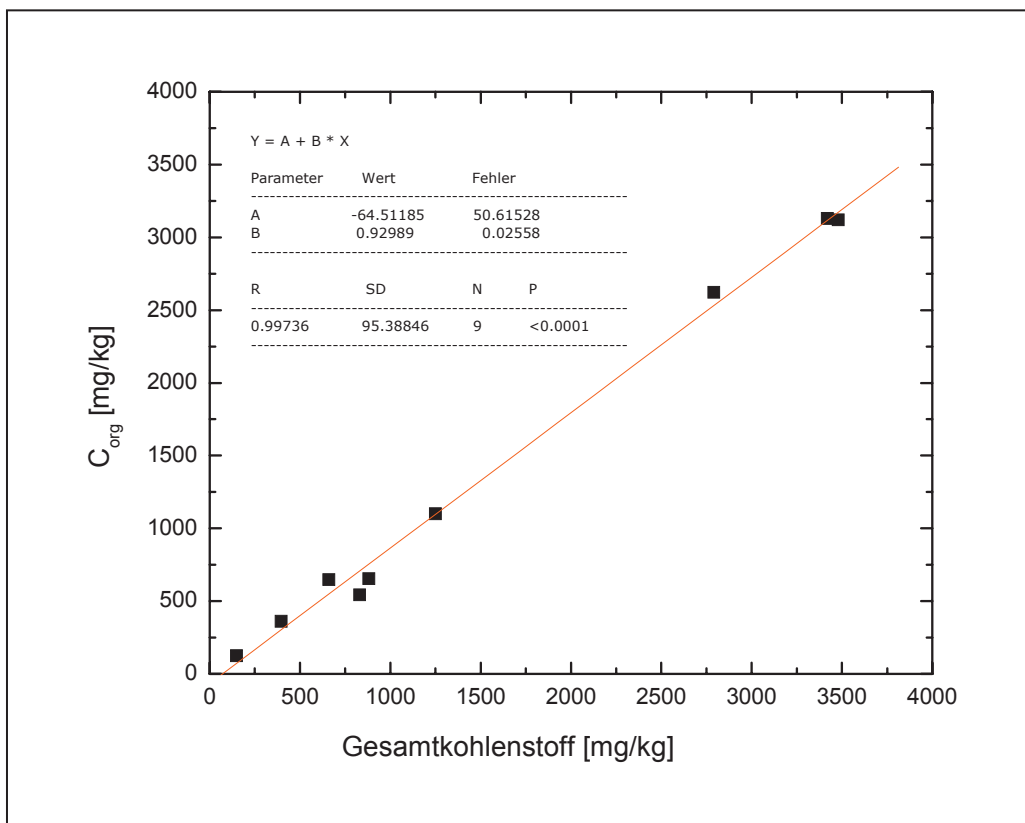
Pearson – Korrelationskoeffizient R					
	GV	C_{TOT}	C_{org}	S_{tot}	DiS
GV	1	0,69	0,93	0,22	0,15
C_{TOT}	0,69	1	0,99	0,40	0,32
C_{org}	0,93	0,99	1	-	-
S_{tot}	0,22	0,40	-	1	0,96
DiS	0,15	0,32	-	0,96	1

GV = Glühverlust; C_{tot} = Gesamtkohlenstoff; C_{org} = organischer Kohlenstoff; S_{tot} = Gesamtschwefelgehalt; DiS = Disulfidschwefelgehalt

Korrelation C_{TOT} vs. C_{org}

Die gleichzeitige Bestimmung von Gesamtkohlenstoff und organischem Kohlenstoffes wurde für 9 ungestört entnommene SGM-Kernproben ausgeführt (vgl. Tabelle 5.1.3 in Kapitel 5.1.3).

In Abbildung 5.1.10 ist die Korrelation zwischen Gesamt-Kohlenstoffgehalt und organischem Kohlenstoff-Gehalt aufgetragen. Die Korrelationskoeffizienten liegt mit $R = 0,99$ im Bereich einer deutlich positiven linearen Abhängigkeit.



Legende:

- R: Pearson - Korrelationskoeffizient
- SD: Standardabweichung
- N: Anzahl der Messwerte
- P: Wahrscheinlichkeit P, dass $R = 0$ ist

Abbildung 5.1.10. Korrelation zwischen Gesamt-Kohlenstoffgehalt und Organischem Kohlenstoffgehalt

Korrelation GV vs. C_{TOT} ... C_{org}

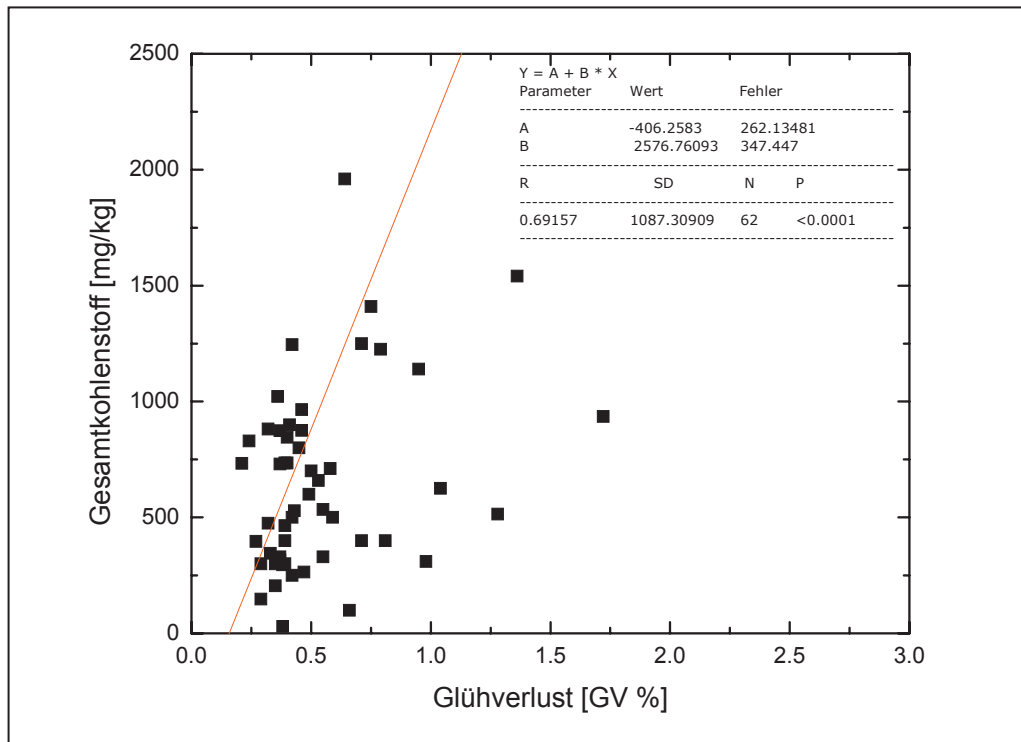
In Abbildung 5.1.11 ist die Korrelationen zwischen Glühverlust und Gesamt-Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient liegt mit $R = 0,69$ im Bereich einer positiven linearen Abhängigkeit.

Die Korrelation zwischen Glühverlust und Organischem Kohlenstoff ergab mit $R = 0,93$ ebenfalls eine positive lineare Abhängigkeit (vgl. Abbildung 5.1.12).

Aus diesen Ergebnissen kann für zukünftige Untersuchungen im Einzugsgebiet der kostengünstig und ohne großen technischen Aufwand verfügbare Parameter *Glühverlust* als Repräsentativparameter erhoben werden.

Die Anwendung der Schätzgleichungen ergibt die Werte für den Gesamtkohlenstoffgehalt sowie den Organische Kohlenstoff.

Auf Grund der geringen räumlichen Auflösung von Werten aus tieferen Grundwasserleiterzonen (> 20 m uGOK in nur einer Bohrung), sind die Ergebnisse naturgemäß mit Unsicherheiten behaftet. Bei zukünftigen Bohrungen sollten entsprechende Probenahmen und Analysen vorgesehen werden.



Legende:

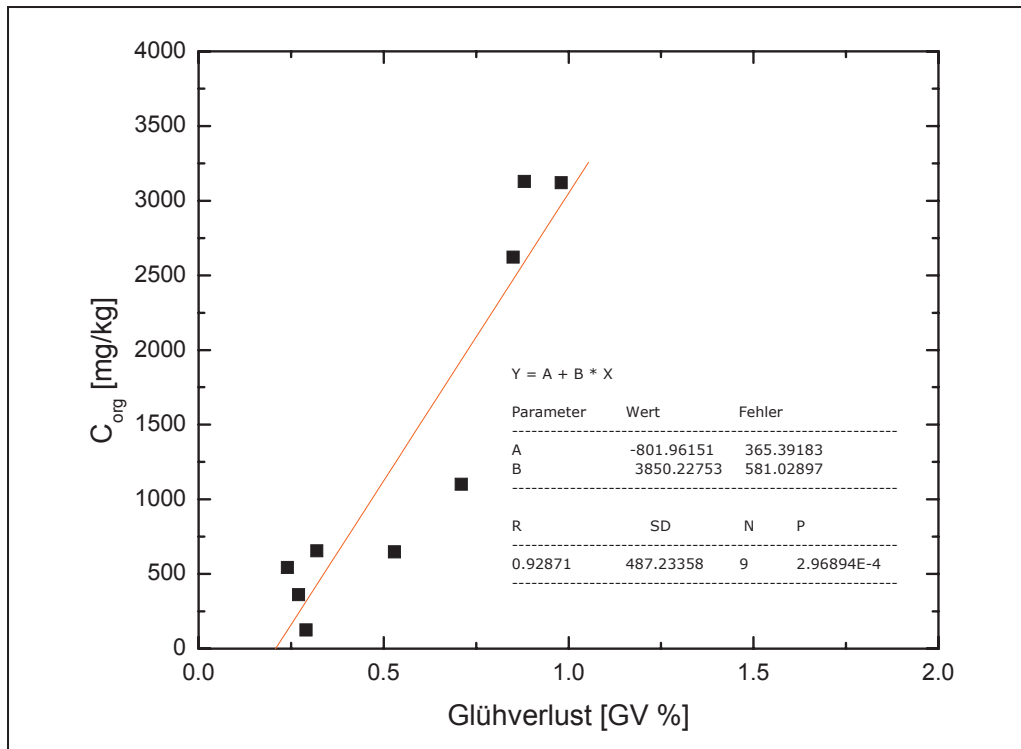
R: Pearson - Korrelationskoeffizient

SD: Standardabweichung

N: Anzahl der Messwerte

P: Wahrscheinlichkeit P, dass R = 0 ist

Abbildung 5.1.11. Korrelation zwischen Glühverlust und Gesamtkohlenstoffgehalt



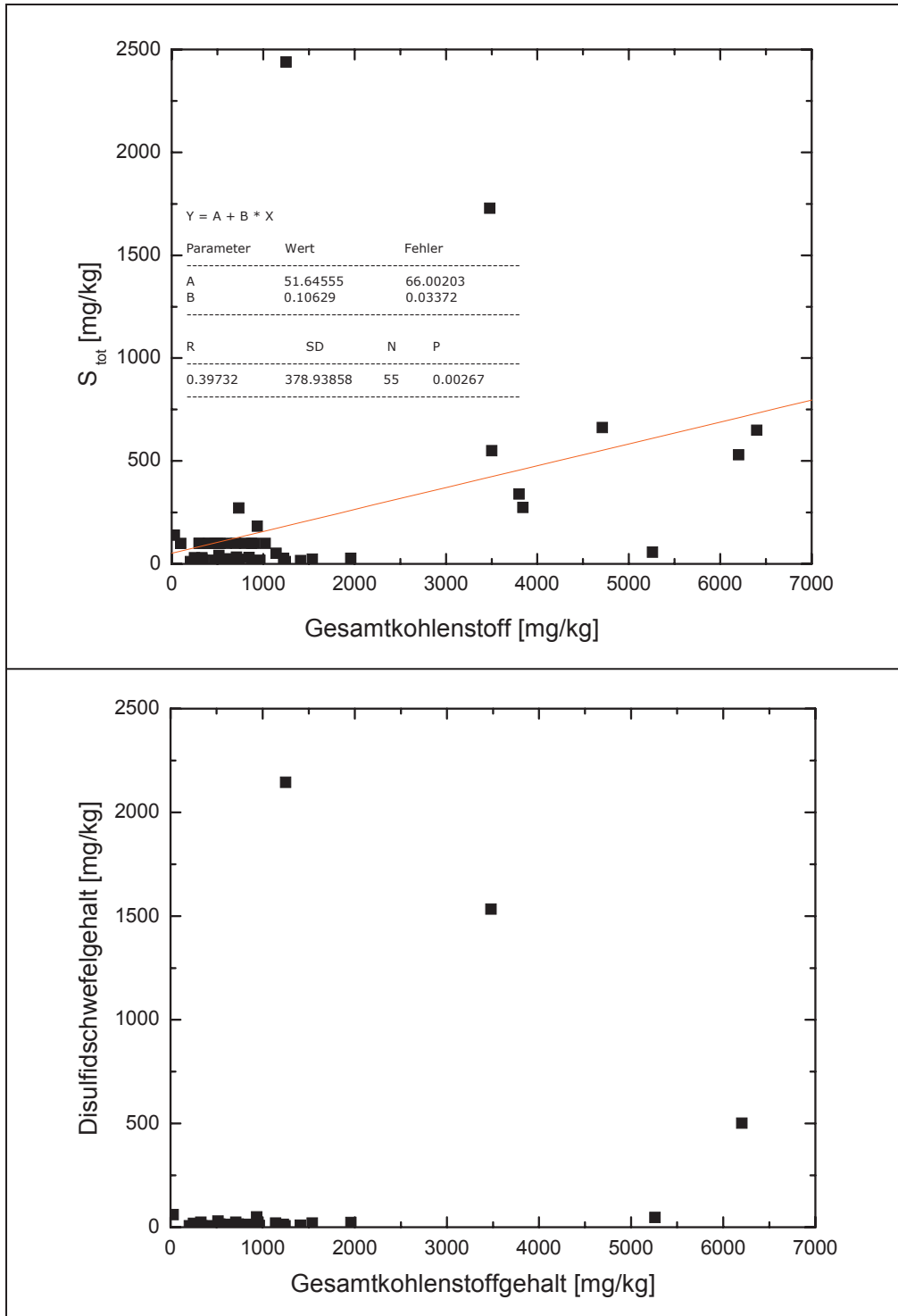
Legende:

- R: Pearson - Korrelationskoeffizient
- SD: Standardabweichung
- N: Anzahl der Messwerte
- P: Wahrscheinlichkeit P, dass R = 0 ist

Abbildung 5.1.12. Korrelation zwischen Glühverlust und Organischem Kohlenstoff

Korrelation C_{tot} ... GV vs. S_{tot} ... Disulfidschwefel

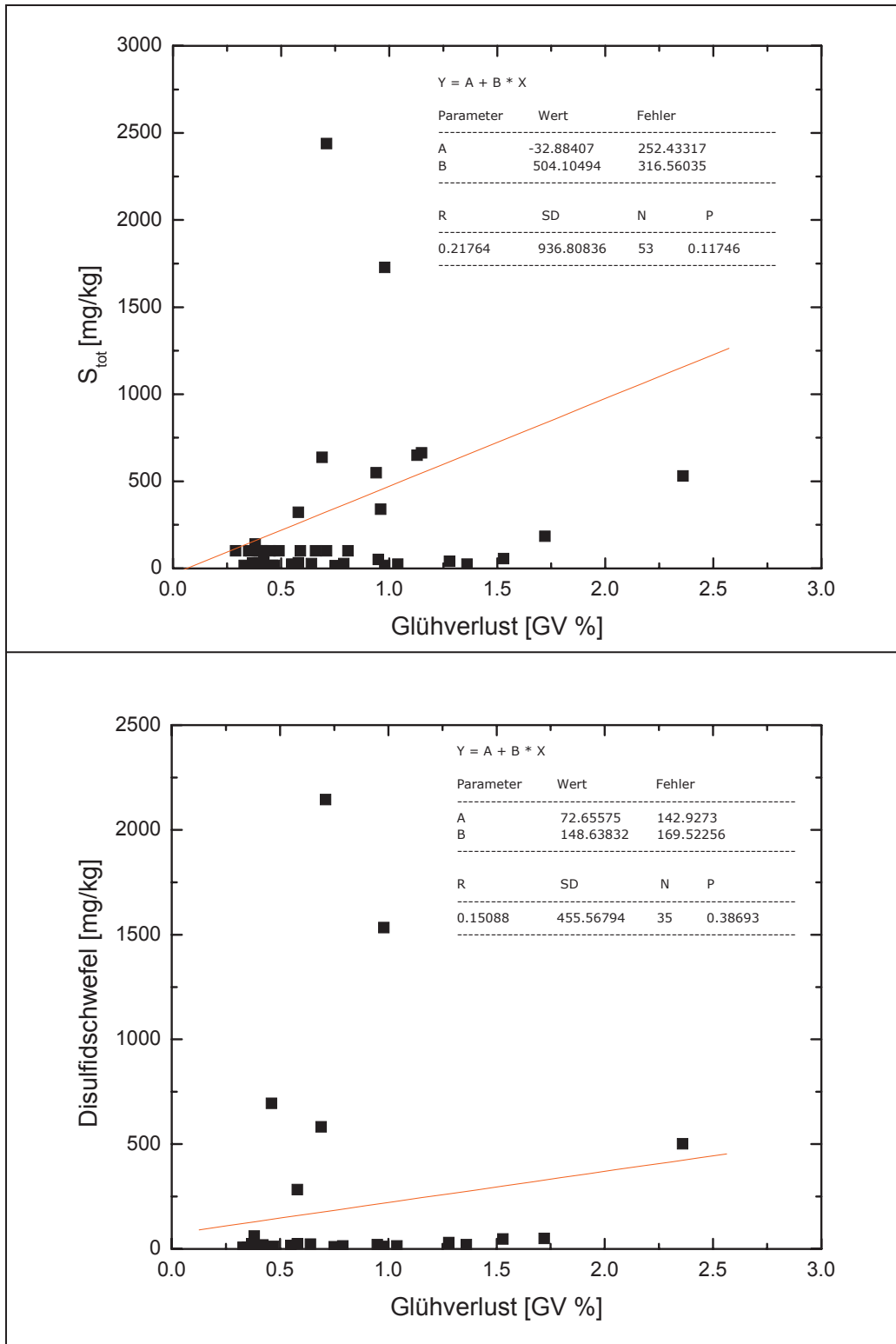
Für die Parameter Schwefelgesamtgehalt und Sulfidschwefel konnten nur sehr geringe bzw. keine Korrelationen zum Kohlenstoff (siehe Abbildung 5.1.13) und zum Glühverlust (siehe Abbildung 5.1.14) festgestellt werden. Unter der Annahme, dass als reaktives Material im Grundwasserleiter nur die Schwefelspezies zur Verfügung steht, werden diese bei einem Abbauvorgang reduziert, die Kohlenstoffspezies aufgrund ihrer schlechteren Verfügbarkeit jedoch nicht. Eine aufgrund einer Vergesellschaftung von Kohlenstoffspezies und Schwefelspezies einmal bestandene Korrelation wird sich so im Laufe der Zeit durch den abnehmenden Schwefelspeziespool aufgelöst haben. Einen Hinweis darauf findet man, wenn man nur die Verhältnisse in tiefen Zonen betrachtet. In Abbildung 5.1.15 sind nur die Ergebnisse der SGM-Messtelle ab einer Tiefe von 25 m uGOK aufgetragen.



Legende:

- R: Pearson - Korrelationskoeffizient
- SD: Standardabweichung
- N: Anzahl der Messwerte
- P: Wahrscheinlichkeit P, dass R = 0 ist

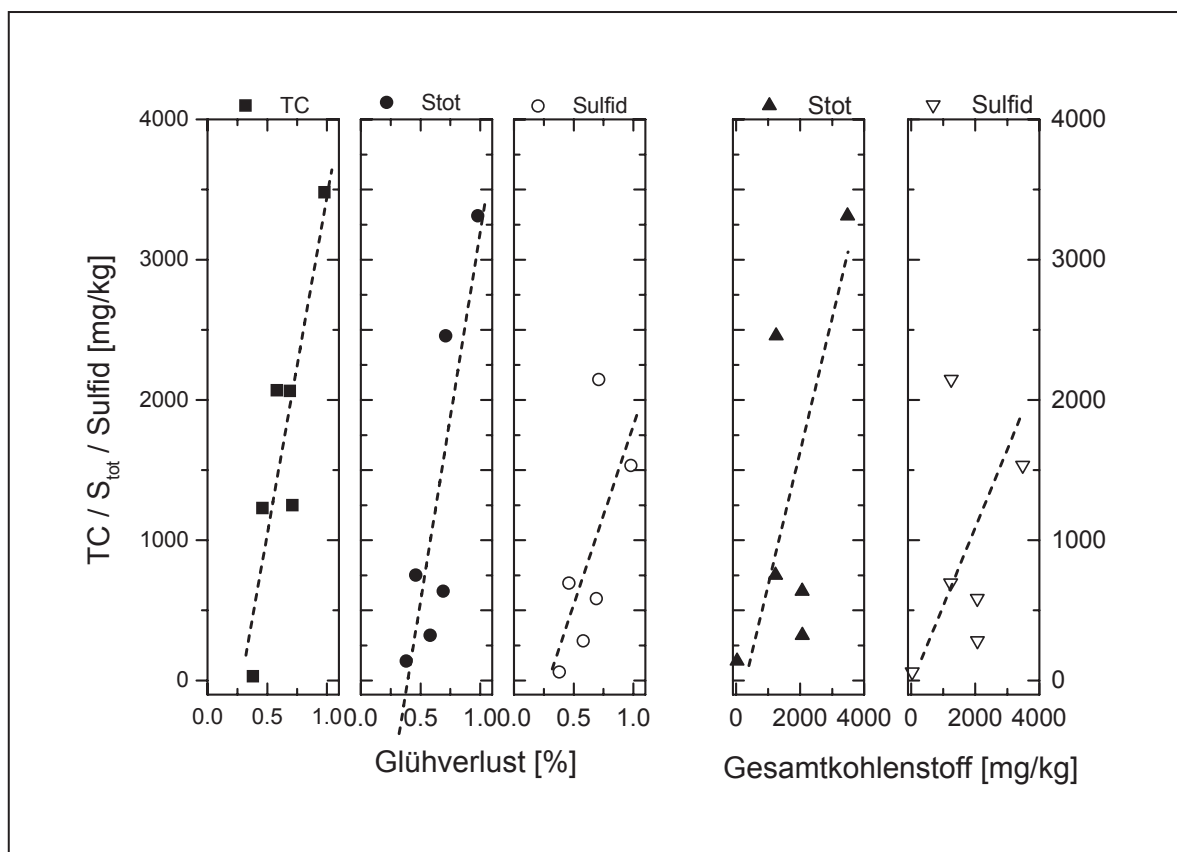
Abbildung 5.1.13. Korrelation zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt und Gesamt-Schwefelgehalt (oben) und Disulfid-Schwefelgehalt (unten)



Legende:

- R: Pearson - Korrelationskoeffizient
- SD: Standardabweichung
- N: Anzahl der Messwerte
- P: Wahrscheinlichkeit P, dass R = 0 ist

Abbildung 5.1.14. Korrelation zwischen Glühverlust und Gesamt-Schwefelgehalt (oben) und Disulfid-Schwefelgehalt (unten)



Legende:

Schätzgleichungen für die Zielgröße $Y = A + B \cdot X$ für die dargestellten Parameter X. Es wurden nur Daten aus Ergebnissen der SGM-Messstelle verwendet. Die Tiefen lagen zwischen 25 und 35 m uGOK.

Korrelation	R-Koeffizient [-]	Gleichungs- parameter		Standardabweichung
		A	B	
GV vs. C_{TOT}	0,88	-1357,4	4807,7	595
GV vs. S_{tot}	0,86	-2061,6	5260,3	736
GV vs. DiS	0,68	-734,3	2554,1	652
C_{TOT} vs. S_{tot}	0,62	89,2	0,69	1137
C_{TOT} vs. DiS	0,37	447,1	0,26	827

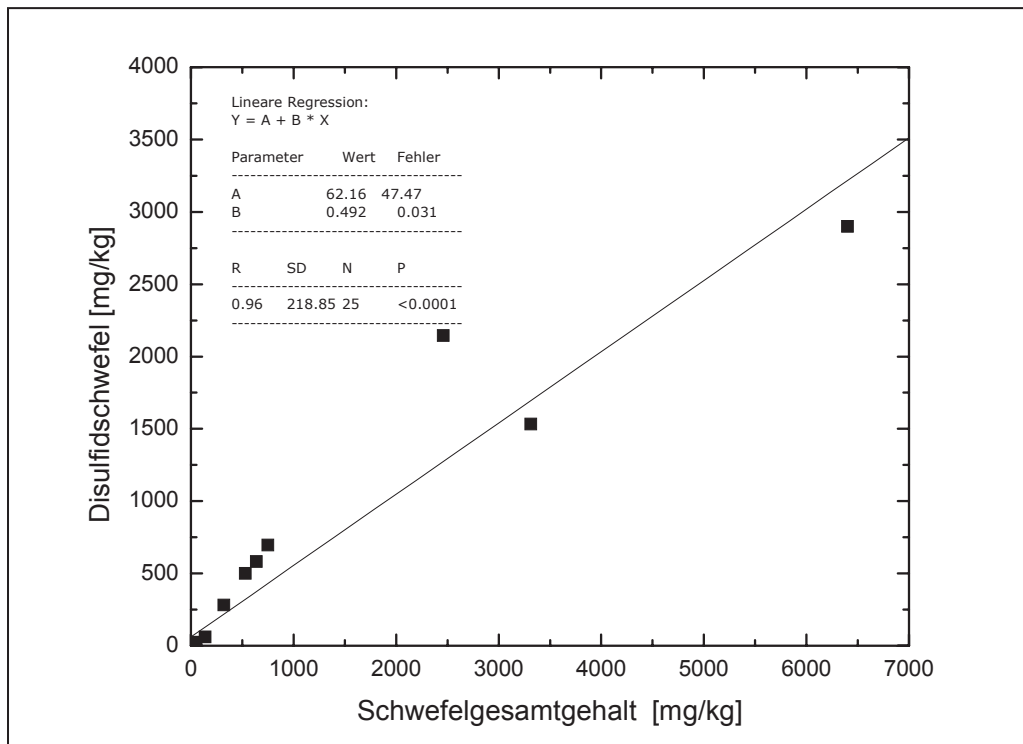
Abbildung 5.1.15. Korrelationen GV vs. C_{TOT} ... S_{tot} ... DiS und C_{TOT} vs. S_{tot} ... DiS für den Bereich des tiefen Grundwasserleiters (tiefer als 9 mNN = 25 m uGOK).

Gemäß der Ergebnisse aus der Betrachtung der Redox-Zonierung (vgl. Abbildung 4.7.10 und 4.7.11 in Kapitel 4) ist davon auszugehen, dass der Abbau reaktiven Materials unterhalb der Redox-Zone bislang noch nicht stattgefunden hat, weil entsprechende Oxidationsmittel (Sauerstoff, Nitrat) nicht in ausreichender Masse zur Verfügung standen, bzw. bereits in den oberen Zonen des Grundwasserleiters aufgebraucht wurden. Die Datenmengen für die vorangegangene Betrachtung

reichen für eine qualifizierte Betrachtung jedoch nicht aus. Eine Tendenz lässt sich jedoch aus der Abbildung 5.1.15 ableiten.

Korrelation S_{tot} vs. Disulfidschwefel

Die Korrelation zwischen Gesamtschwefelgehalt und Disulfidschwefelgehalt zeigt mit $R = 0,96$ eine eindeutig positive lineare Abhängigkeit im Einzugsgebiet (Abbildung 5.1.16).



Legende:

- R: Pearson - Korrelationskoeffizient
- SD: Standardabweichung
- N: Anzahl der Messwerte
- P: Wahrscheinlichkeit P, dass $R = 0$ ist

Abbildung 5.1.16. Korrelation zwischen Gesamtschwefel und Sulfidschwefel.

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass für zukünftige Untersuchungen im Einzugsgebiet der Parameter *Schwefelgesamtgehalt* als Ersatzparameter für den Disulfidschwefelgehalt erhoben werden. Der Disulfidschwefelgehalt kann dann aus der in Abbildung 5.1.16 dargestellten Schätzgleichung abgeleitet werden.

5.2 Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen am SGM

5.2.1 Bestimmung des Grundwasseralters

Im November 2000 sowie im Februar 2001 wurden an insgesamt 17 Wasserproben aus unterschiedlich tief verfilterten Messstellen (vgl. Tabelle 5.2.1) Untersuchungen zur mittleren Verweilzeit des Grundwassers durchgeführt.

Die ausgewählten Probennahmestellen liegen im Einzugsgebiet der Fassung A des Wasserwerks Thülsfelde. Die Probenahme erfolgte durch das Institut für Grundwasserwirtschaft. Die Untersuchungen wurden im Spurenstofflabor Dr. Harald Oster, Bornweg 10, 67157 Wachenheim durchgeführt.

An den Grundwässern wurde der Gehalt der anthropogen erzeugten Spurenstoffe Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW F12 (CCl_2F_2), F11 (CCl_3F), F113 ($\text{CCl}_2\text{F} - \text{CClF}_2$) und SF_6) gemessen.

Methodik

Als das "Alter" eines Grundwassers wird die Zeitdauer bezeichnet, die seit dem Zutritt des Wassers in die gesättigte Zone, der Grundwasserneubildung, bis zum Zeitpunkt der Probenahme vergangen ist.

Das Grundwasseralter lässt sich mittels der Tracermethode über die Konzentration von Spurenstoffen im Grundwasser ermitteln. Die Datierung junger Grundwässer, bis zu einem Alter von 25 - 50 Jahren, lässt sich mit Hilfe von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs), Schwefelhexafluorid (SF_6), Krypton (^{85}Kr), Tritium (^3H) oder mit dem Verhältnis von Tritium zu dreiwertigem Helium (^3He) datieren. Die Datierung älterer Grundwässer kann mit Krypton oder Helium erfolgen. In der relativ einfachen Bestimmung der Konzentrationen der Treibhausgase FCKW und SF_6 in den Grundwasserproben über die Gaschromatographie, liegt ein entscheidender Vorteil im Vergleich zu den aufwendigeren und damit kostenintensiveren Isotopenmessungen mittels ^{85}Kr oder ^3H .

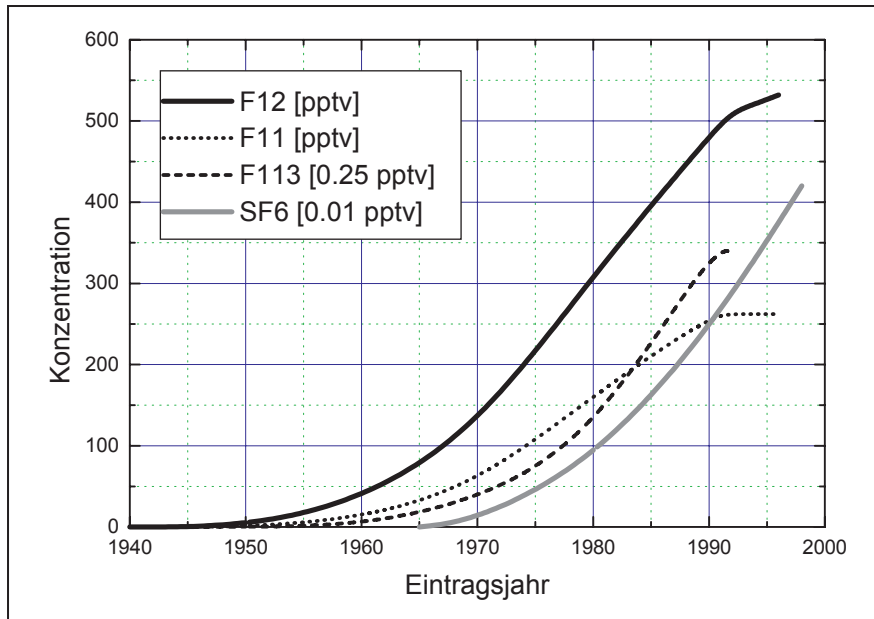
Mit Beginn der industriellen Produktion der FCKWs als Treibgas, Kühl- und Lösungsmittel steigen die FCKW-Konzentration global in der Atmosphäre an und können als ubiquitär verteilt angesehen werden. Vor allem die Konzentration der FCKW-Spezies F11 und F12 mit einer Lebensdauer von 50 - 100 Jahren steigt seit den 50er Jahren monoton an (Abbildung 5.2.1). Der ca. 20-30 Jahre später einsetzende Produktionsbeginn von SF_6 und F113 führte Mitte der 70er Jahre zu einem relevanten Anstieg von SF_6 und Anfang der 80er Jahre zu einem Anstieg der F113-Konzentration in der Atmosphäre. Die vier Spurenstoffe sind sehr gut wasserlöslich und können als ideale konservative Tracer für aerobe Systeme angesehen werden. Unter anoxischen Bedingungen kann es zu Instabilitäten durch einen möglichen mikrobiellen Abbau kommen (OSTER ET AL., 1996A). Der Eintrag der FCKWs und des SF_6 in die Atmosphäre ist nach BUSENBERG & PLUMMER 1992 und ELKINS et al. 1993 sehr gut dokumentiert, eine Datierung ist daher gut möglich.

Bei der Grundwasseraltersbestimmung wird vorausgesetzt, dass das Sickerwasser auf dem Weg durch die ungesättigte Zone aufgrund von Gasaustausch mit der aktuell in der Atmosphäre herrschenden FCKW- und SF₆-Konzentration beladen wird. Nach der Grundwasserneubildung ist das derart markierte Grundwasser von weiterem Gasaustausch mit der Atmosphäre isoliert. D.h. vergleichsweise altes Grundwasser enthält weniger gelöstes FCKW, weil bei seiner Bildung weniger FCKW in der Atmosphäre vorhanden war. Der Entstehungszeitraum des derart markierten Grundwassers kann unter der Annahme vollständiger Gleichgewichtseinstellung mit der Bodenluft an der Grundwasseroberfläche ermittelt werden. Zu jeder Konzentration $c(t)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Atmosphäre stellt sich also eine entsprechende Konzentration im Grundwasser ein. Da die atmosphärische Konzentration zum Zeitpunkt der Entstehung höher war, werden in jungem Grundwasser daher höhere Konzentrationen an FCKW/SF₆ bestimmt, als in älterem Grundwasser. Auf die Auswertung der erhobenen Daten können sich folgende Prozesse und Einflüsse verfälschend auswirken:

- Instabilität unter anoxischen Bedingungen \Rightarrow mikrobieller Abbau möglich (OSTER ET AL., 1996A; 1996B; 1996C)
- Adsorption an Tonmineralen
- lokale Verunreinigungen des Bodens, des Grundwassers, der Umgebungsluft (in industrieller Umgebung)
- Fehler bei Probenahme (Adsorption an Kunststoff, Gummi)
- Temperaturabhängigkeit des Lösungsprozesses \Rightarrow eine Temperaturerhöhung führt zu einer Verfälschung hin zu höheren Altern (EKWURZEL ET AL., 1994)

Eine Fehlerminimierung und -korrektur kann durch die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Tracer erreicht werden, da ihre Reaktion auf unterschiedliche Randbedingungen unterschiedlich ist. So gilt F12 unter anaeroben Bedingungen als stabiler als F11, das zehnmals schneller mikrobiologisch abgebaut wird. Der Quotient von F11/F12, der seit 1975 konstant bei 2:1 liegt, kann einen stattgefundenen Abbauprozess anzeigen.

Das maximale Alter, das sich mit dem jeweiligen Tracer ermitteln lässt, ist gemäß seiner Entstehungs- und Eintragsgeschichte unterschiedlich. Können mit den FCKWs F11 und F12 Grundwässer bis zu einem Alter von 50 Jahren datiert werden, ist mit SF₆ nur eine Datierung von Grundwässern bis zu einem Alter von 26 Jahren möglich. Die Unschärfen an den jeweiligen Nachweisgrenzen steigen exponentiell an.



Legende:

1 pptv ist definiert zu 10^{-12} NI Spurenstoff / NI Luft mit NI = Liter bei Normalbedingungen. Die Konzentrationen von F-113 und SF₆ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in vier- beziehungsweise hundertfacher Überhöhung dargestellt (ein Wert von 200 pptv für SF₆, abgelesen an der Y-Achse, muss mit [0.01] multipliziert werden, um den tatsächlichen Wert zu erreichen).

Abbildung 5.2.1. Reinluftkonzentrationen der vier Umwelttracer F11, F12, F113 und SF₆ (nach FULDA, 1998)

Probenahmestellen

Für die Probenahme wurden die in Tabelle 5.2.1 genannten Messstellen gesucht. Dabei handelt es sich um unterschiedlich tief verfilterte, einzeln stehende Vorfeldmessstellen (die Messstellen mit der Bezeichnung P...) und um die teufendifferenzierte Sondermessstelle SGM. Die Messstellen wurden so gewählt, dass möglichst unterschiedliche Grundwasserbereiche (Filtertiefe in m uGOK) mit möglichst unterschiedlichen Nitratgehalten beprobt werden konnten. Dazu wurden die Ergebnisse zur Grundwasserbeschaffenheit in den Vorfeldmessstellen herangezogen (vgl. Kapitel 4.7).

Die Lage der Messstellen findet sich in Abbildung 3.3.3.

Tabelle 5.2.1. Ausgewählte Messstellen mit ausgewählten Beschaffenheitsparametern

Brunnen- bezeichnung [Meßtermin]	Filtertiefe [m uGOK]	NO₃⁻ mg/l	SO₄²⁻ mg/l	Cl⁻ mg/l	O₂ mg/l	LF µS/cm
P 335 [2] ^a	13-15	187	41,5	31,0	3,8	567
P 336 [2]	23-25	< NG ^b	118,6	39,6	0,1	446
P 337 [2]	33-35	< NG	57,4	34,4	0,1	275
P 389[2]	57-59	< NG	13,4	31,5	0,1	164
P 370 [2]	22-24	< NG	144,2	29,1	0,1	440
P 369 [2]	8-10	116,8	35,9	23,3	8,5	430
P 481 [2]	7,5-9,5	128,4	80,8	26,7	8,4	571
P 377 [2]	10-12	16,9	102,5	15,8	1	350
P 183 [2]	43-45	15,7	7,1	48,2	4,3	237
SGM 1 [1]	5	29,3	27,9	12,8	9,2	136
SGM 2 [1]	10	47,2	76,8	11,1	9,0	219
SGM 3 [1]	15	133,7	58,7	27,9	9,0	346
SGM 4 [1]	20	144,5	69,1	40,2	4,8	394
SGM 5 [1]	25	10,8	76,6	35,8	0,8	232
SGM 6 [1]	30	< NG	33,4	18,1	0,5	119
SGM 7 [1]	35	< NG	13,5	13,9	1,7	68

^a Probenahmetermine: **[1]** (November 2000) und **[2]** (Februar 2001)

^b <NG = kleiner als Nachweisgrenze 0,1 mg/l NO₃⁻

Die Ergebnisse der Probennahmen sind in Anlage 10 dargestellt.

Ergebnisse

Als Ergebnis der Untersuchung wird die Aufenthaltszeit des Grundwassers im Grundwasserleiter aus den FCKW-Gehalten berechnet. Diese Aufenthaltszeit entspricht dann in der Modellvorstellung dem Grundwasseralter. Die Modellalter des Grundwassers wurden mit Hilfe der Betrachtung des Grundwasserleiter als idealer Pfropfenströmungsreaktor berechnet (Piston-Flow-Modell, OSTER, 1996A). Dabei wandert ein Zugabeimpuls wie ein „Pfropfen“ durch den Reaktionsraum, also hier den Grundwasserleiter. Er erscheint nach einer Reaktionszeit, die sich aus der konvektiven Strömungsgeschwindigkeit durch den Reaktor ergibt, in gleicher Form im Auslauf, wie er zugegeben wurde. In dieser Modellvorstellung findet im idealen Pfropfenströmungsreaktor keine seitliche Diffusion oder Vermischung statt, so dass eine zufließende Fluidmenge den Reaktor, hier also den Grundwasserleiter, ohne „Störungen“ passiert. Nacheinander eintretende Elemente können nicht miteinander zusammentreffen, da sich alle Elemente mit der gleichen Geschwindigkeit fortbewegen. Die Übertragung der Piston-Flow Modellvorstellung auf den untersuchten Grundwasserleiter war möglich, da man in Bezug auf den Aufbau und damit auch auf die Durchlässigkeit von einem homogenen sandigen Grundwasserleiter sprechen kann (vgl. Ergebnisse der Gesteinsuntersuchungen in Kapitel 5.1.1). Die Eintrags- und Transportbedingungen können im gesamten landwirtschaftlich genutzten Gebiet als gleich angesehen werden. Die mit Hilfe des Piston-Flow-Modells berechneten Modellalter sind in Tabelle 5.2.2 aufgelistet. Die Modellalter basieren auf den gemessenen FCKW-Konzentrationen. Die angegebene 1σ - Abweichung beschreibt die Abweichung von der mittleren Verweilzeit der verschiedenen Spezies. Sie ergibt sich aus der Anwendung der Normalverteilung bei der Fehlerbetrachtung, hier den Abweichungen von der mittleren Verweilzeit.

Interpretation

Die zeitliche Struktur von Grundwässern kann mit Hilfe der FCKW-Methode untersucht werden, sofern sie nicht älter als 50 Jahre sind. Der FCKW-Gehalt in altem Grundwasser, das vor über 50 Jahren gebildet wurde ist Null. Dagegen haben alle Wässer die nach ca. 1940 infiltriert sind, messbare FCKW-Gehalte. Der zeitliche Verlauf der FCKW-Konzentration wurde mit Hilfe des globalen atmosphärischen FCKW-Anstiegs rekonstruiert. Generell ergaben sich folgende Befunde (OSTER & PÄTSCH, 2001):

- In allen Tiefen wurden analytisch signifikante Gehalte von F12, F11 oder F113 im Grundwasser gefunden. Dies belegt, dass diese Wässer jünger als 40 bis 50 Jahre sind.
- In einigen Tiefen der SGM wurden insbesondere F12-Konzentrationen gefunden, die höher als das natürliche Lösungsgleichgewicht sind. Daraus kann geschlossen werden, dass im Untersuchungsgebiet zusätzlich ein anthropogen bedingter FCKW-Eintrag ins Grundwasser erfolgt ist, z.B. durch Punktinträge (Altlast, Unfall).

- An einigen Messstellen ist im Vergleich zum F12-Gehalt ein zu geringer F11-Gehalt gemessen worden. Aufgrund des anoxischen Milieus kann dieser Befund mit einem natürlichen F11-abbau im Grundwasserleiter erklärt werden. Darüber hinaus bedeutet diese Indikation mit Hilfe von F11, dass im Grundwasserleiter vermutlich ein geochemisches Milieu existiert, das möglicherweise einen natürlichen Abbau von Nitrat ermöglicht.
- An einigen Messstellen liegt eine Doppeldeutigkeit vor (.../...) (siehe Tabelle 5.2.2 in der Spalte des Grundwasseralters). Die FCKW – Modellalter sind hier deutlich höher als die SF₆ – Alter. Dies kann an einem FCKW Abbau liegen oder die gemessenen SF₆ Gehalte sind zu groß. Möglicherweise sind die Ursachen in anderen anthropogenen Quellen, als die Atmosphäre, verursacht.
- Das kleinste Modellalter mit ca. 7 Jahren wurde in der flachsten Messstelle in einer Tiefe von 5 m unter Gelände ermittelt (SGM-5 m uGOK). Das größte Alter mit ca. 50 Jahren wurde in der größten Tiefe von ca. 35 – 59 m Tiefe unter Gelände ermittelt (P337, P389, P183).

Tabelle 5.2.2. Berechnete Modellalter *T* des Grundwassers in den beprobten Messstellen (nach OSTER & PÄTSCH, 2001)

Brunnen-Nr.	Filtertiefe [m uGOK]	Verwendete Tracer	Modellalter <i>T</i> in Jahren	1 σ – Abweichung in Jahren
P 335	13-15	F11, F12, F113 / SF ₆	13	± 2
P 336	23-25	F12 / SF ₆	32	± 7
P 337	33-35	F11, F12, F113 / SF ₆	50 / 21 ¹⁾	-
P 389	57-59	F11, F12, F113 / SF ₆	50 / 26 ¹⁾	-
P 370	22-24	F12 / SF ₆	23	± 2
P 369	8-10	F12 / SF ₆	10	± 2
<i>P 481</i>	<i>7,5-9,5</i>	F12 / SF ₆	<i>10</i>	<i>± 2</i>
<i>P 377</i>	<i>10-12</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>12</i>	<i>± 1</i>
<i>P 183</i>	<i>43-45</i>	F11, F12 / SF ₆	<i>48 / 19 ¹⁾</i>	-
<i>SGM 1</i>	<i>5</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>7</i>	<i>± 2</i>
<i>SGM 2</i>	<i>10</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>10</i>	<i>± 3</i>
<i>SGM 3</i>	<i>15</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>9</i>	-
<i>SGM 4</i>	<i>20</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>16</i>	<i>± 3</i>
<i>SGM 5</i>	<i>25</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>24</i>	<i>± 4</i>
<i>SGM 6</i>	<i>30</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	<i>36</i>	<i>± 4</i>
<i>SGM 7</i>	<i>35</i>	F11, F12, F113 / SF ₆	-	-

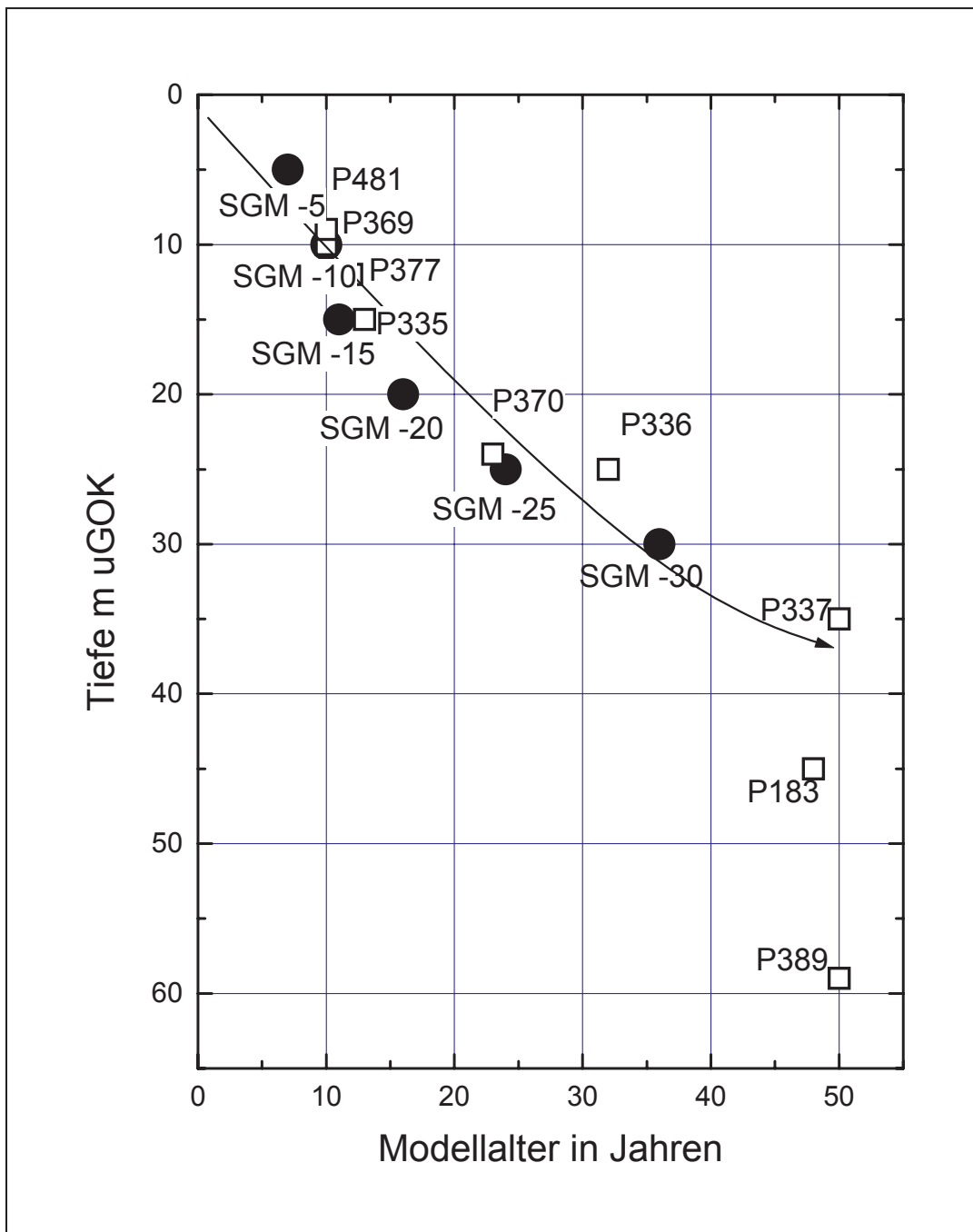
¹⁾ An einigen Messstellen liegt eine Doppeldeutigkeit vor (.../...). Die FCKW – Modellalter sind hier deutlich höher als die SF₆ – Alter.

In Abbildung 5.2.2 sind sämtliche ermittelten Altersdaten über die Tiefe dargestellt. Dabei wurde von der Vorstellung ausgegangen, dass die Eintrags- und die Transportbedingungen im gesamten Grundwasserleiter weitestgehend ähnlich sind. Streng genommen kann eine solche Darstellung nur für einen Punkt gelten. Für den Grundwasserleiter Thülsfeld ist diese Vorgehensweise zulässig, da für das betrachtete Gebiet von einer homogenen Struktur bzgl. der Durchlässigkeit ausgegangen werden kann. Der Tiefenverlauf zeigt - nahezu ideal - die Zunahme des Wasseralters mit der Grundwasserleitertiefe. Für die drei tiefsten Messstellen (P 337, P 183, P389) bleibt das Grundwasseralter dann jedoch konstant bei zirka 50 Jahren. Eine Korrelation zwischen der Teufe der Probennahme und dem Grundwasseralter ist trotz des Tiefenunterschiedes der Pegel 337 und 389 von fast 25 m nicht mehr ableitbar. Ein gleiches Grundwasseralter erscheint hier nicht realistisch. Auffällig ist auch, dass die Doppeldeutigkeiten zwischen den FCKW - und SF₆ - Messungen nur an diesen drei Messstellen auftreten. Die Erklärung für dieses Phänomen ergibt sich aus der Betrachtung der Datierungsgrenzen von 26 Jahren für SF₆ und 50 Jahren für FCKW. Mit der berechneten Grundwasseraltersdatierung von 50 / 21 Jahren am Pegel 337 und 50 / 26 Jahren am Pegel 389 ist die Datierungsgrenze des Grundwassers sowohl für FCKW als auch für SF₆ erreicht. In diesem Fall ist die Altereinordnung aus der SF₆-Messung zu verwerfen. Mit einem berechneten Grundwasseralter von 48 / 19 Jahren am Pegel 183 wird die Vermutung einer Disfunktion dieses Pegels erhärtet (vgl. Aussagen in Kapitel 4.7.1 zu Pegel 183). Obwohl sein Filterbereich 10 m tiefer als der von Pegel 337 liegt, wird hier ein scheinbar jüngeres Grundwasser angezeigt. Da jegliche Art von störenden undurchlässigen Schichten fehlt, kann eine erhöhte Tracerkonzentration nur auf eine Kurzschlussströmung zurückgeführt werden. Das Grundwasseralter von 50 Jahren für den Pegel 337 kann als sehr wahrscheinlich gelten. Das Alter der tiefer liegenden Pegel 183 und 389 muss höher angenommen werden.

Eine weitere Unstimmigkeit ergibt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse für die oberen drei Messpunkte des SGM. In 5 m Tiefe ergibt sich ein berechnetes Grundwasseralter von 7 Jahren, in 10 m Tiefe von 10 Jahren und in 15 m Tiefe von nur 9 Jahren. Eine derartige Schichtung könnte aber nur auftreten, wenn infolge undurchlässiger Schichten altes von jungem Grundwasser unterströmt wird. Solche Störschichten wurden bei der Bemusterung der Kern- und ungestörten Proben an der SGM - Messstelle nicht nachgewiesen. Die Auswertung vorhandener Bohrprofile im Einzugsgebiet ergab darauf ebenfalls keine Hinweise.

Ausgehend von der Theorie der Grundwasserdatierung ist das Grundwasseralter an der Grundwasseroberfläche per Definition 0 Jahre, da das Wasser erst mit dem Eintritt in die gesättigte Zone von weiterem Gasaustausch isoliert wird. Da sich der Messpunkt SGM 5 direkt an der Grundwasseroberfläche befindet, müsste das dortige Grundwasser also gerade erst entstanden sein. Die durch die FCKWs ermittelten 7 Jahre sind demnach viel zu alt. Ein Wert für das Grundwasseralter von 0 Jahren in einer Tiefe von 5 m unter Geländeoberkante würde auf einer Kurve durch die unteren 4 Messpunkte der SGM - Messstelle liegen. Allein aus

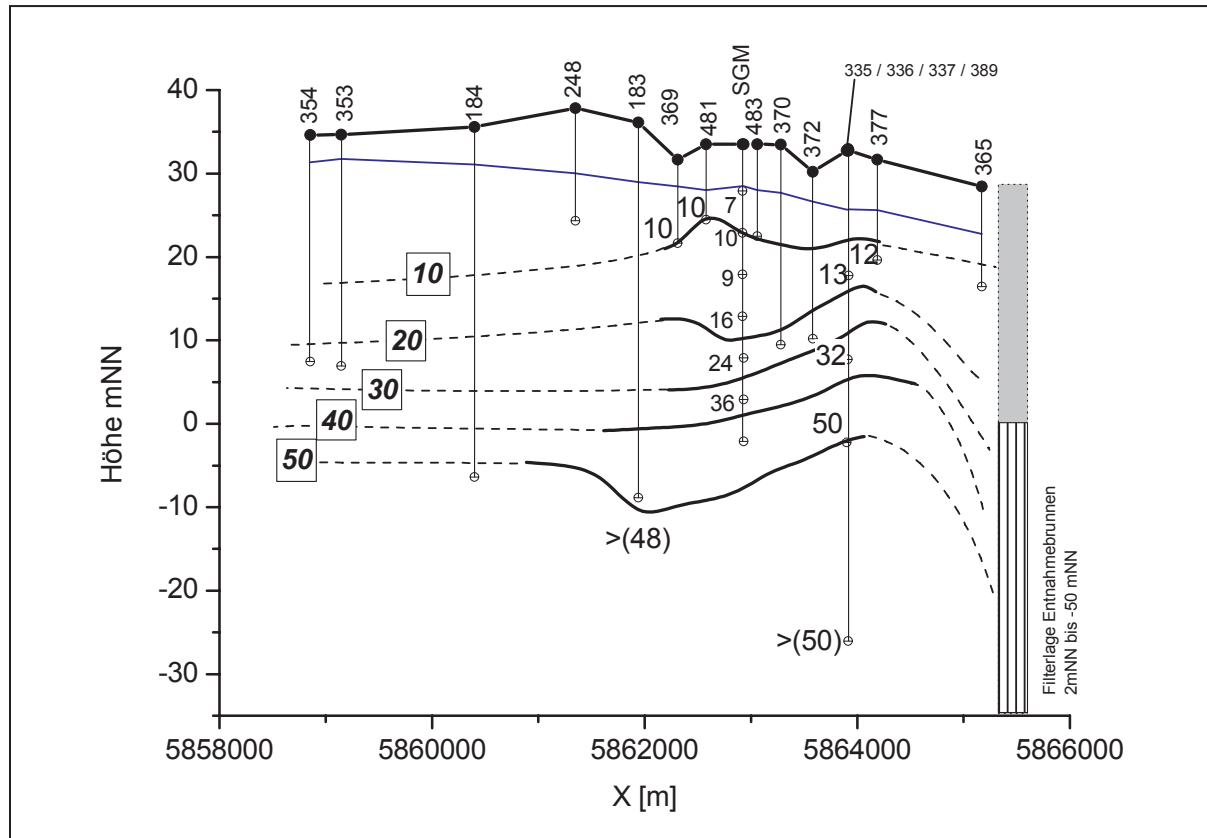
Plausibilitätsgründen müsste dieser Punkt (5 m uGOK und 0 Jahre) auch dort liegen.



^aSGM -5 = SGM-Meßstelle in 5 m unter Geländeoberkante
Abbildung 5.2.2. Alters-Tiefenverteilung

Generell liegen die Abweichungen jedoch in vertretbarer Größenordnung und ergeben in sehr guter Näherung ein Bild der horizontalen Altersschichtung des Grundwasserleiters (Abbildung 5.2.3).

Dargestellt sind neben dem ermittelten Grundwasseralter die interpolierten Altersgleichen, sowie gestrichelt der vermutliche Verlauf im Einzugsgebiet. Interessant für weitere Untersuchungen ist der Verlauf in der Nähe der Fassung, der hier durch den Verlauf zum Filterbereich nur skizzenhaft angedeutet wurde.



Legende:

Längsschnitt Einzugsgebiet

- GOK [mNN]
 - FUK [mNN]
 - Mittlerer Grundwasserstand
-
- 10 Altersgleichen (interpoliert)
 - Altersgleichen (vermutet)

10 Grundwasseralter nach FCKW-Methode

Die mit einem Rechteck umgebenden Zahlen beschreiben die interpolierten Altersgleichen. Die Zahlen an den Filterunterkanten (FUK) zeigen das in den Altersbestimmungen ermittelten Grundwasseralter an.

Abbildung 5.2.3. Längsschnitt durch das Einzugsgebiet, Darstellung von Grundwasseraltersgleichen [10...50 a]

Für die hydraulischen Verhältnisse lässt sich aus den Ergebnissen der Grundwasseraltersbestimmung die vertikale Fließgeschwindigkeit ableiten. Geht man mit Abbildung 5.2.4 davon aus, dass sich das Grundwasseralter vom mittleren Grundwasserspiegel an gerechnet, in 10 m Tiefenschritten jeweils um 10 Jahre erhöht, erhält man eine vertikale Fließgeschwindigkeit von etwa 1 m/a.

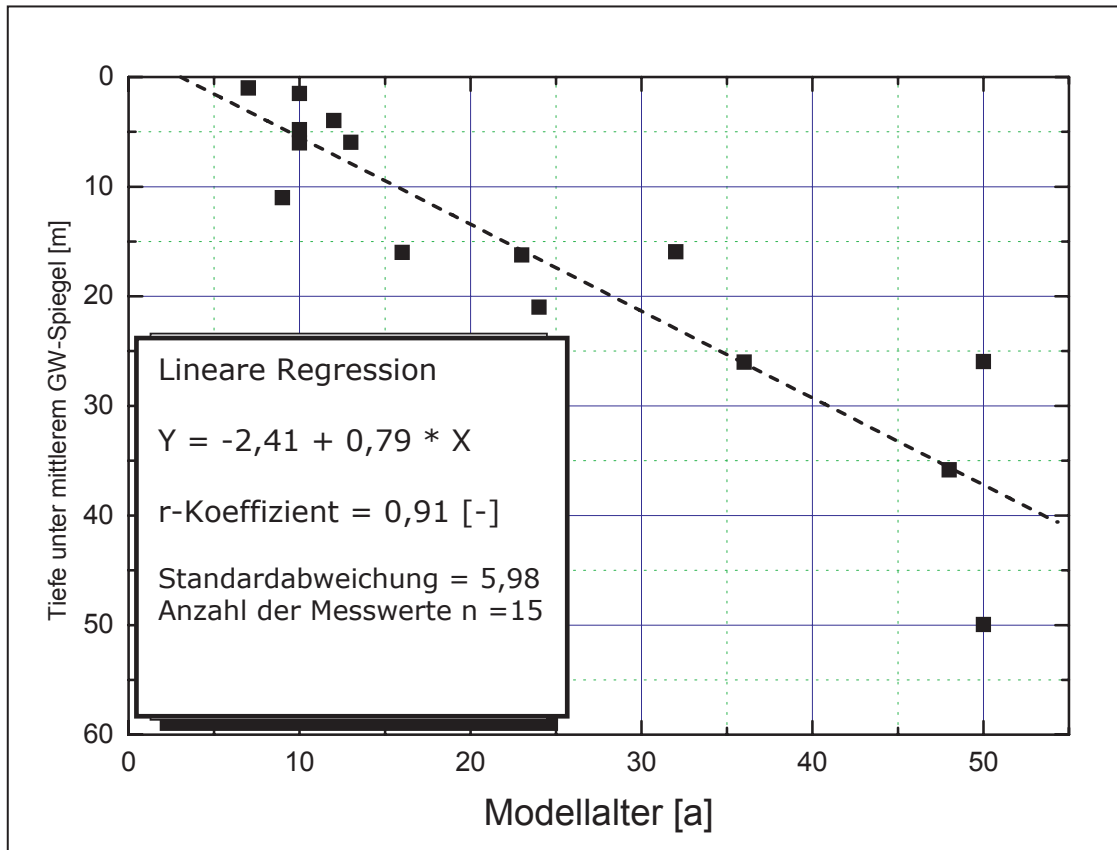
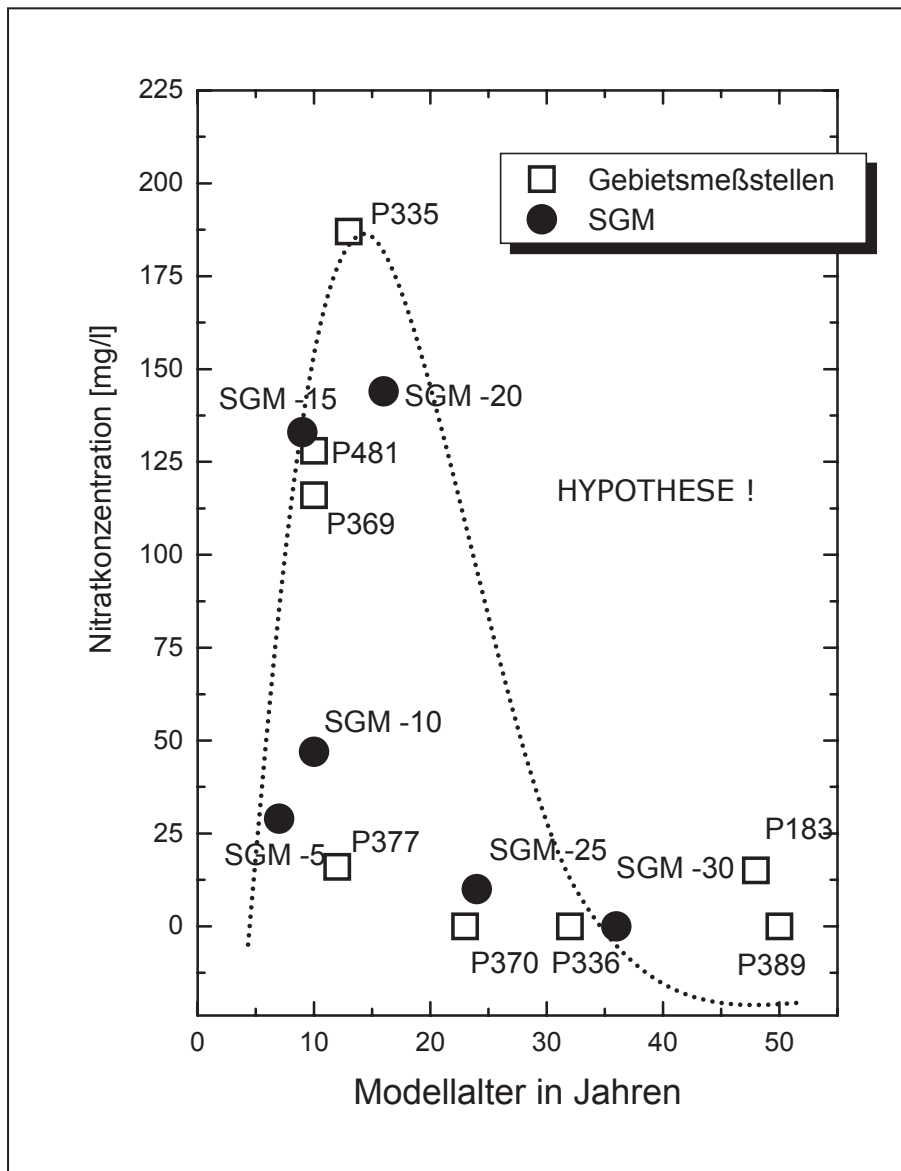


Abbildung 5.2.4. Tiefenprofil des Grundwasseralters, dargestellt in der Tiefe jeweils unterhalb des mittleren Grundwasserspiegels der Probennahmestelle.

In Abbildung 5.2.5 sind die Modellalter gegen den Nitratgehalt aufgezeichnet. Bis auf einen gravierenden Ausreißer (Messstelle P 377) liegen die Datenpunkte gut auf einer parabolförmigen Struktur. Die maximalen Nitratgehalte sind mit einem Modellalter von 10 bis 15 Jahren verknüpft. Diese Struktur könnte möglicherweise auf eine außergewöhnliche singuläre Eintragungssituation zurückzuführen sein. Die dargestellte Situation ist jedoch auch abhängig vom Nitratreintrag in das Grundwasser im Nahbereich der SGM – Messstelle, der von der ökologischen Bewirtschaftung geprägt ist. Der Verlauf der in Abbildung 5.2.5 gezeigten parabolförmigen Kurve ist daher nur für das Untersuchungsgebiet gültig.



Legende:

- ^aSGM -5 = SGM-Meßstelle in 5 m unter Geländeoberkante
- SGM -10 = SGM-Meßstelle in 10 m unter Geländeoberkante
- usw.
- P369 = Messstelle P 369
- usw.

Abbildung 5.2.5. Beziehung zwischen Modellalter nach PISTON-FLOW-MODELL und Nitrat - Konzentrationen an den beobachteten Messstellen

5.2.2 Die Beschaffenheit des Grundwassers an der Messstelle SGM

Die Auswertungen zur Grundwasserbeschaffenheit aus den Daten der Vorfeldmessstellen sind detailliert in Kapitel 4 dargestellt worden. Damit konnte die Redoxgrenze für einen Längsschnitt durch das Einzugsgebiet im Grundwasserleiter abgebildet werden. Das Grundwasseralter wurde an Proben aus dem teufendifferenzierten Entnahmesystem (SGM-System) und Vorfeldmessstellen analytisch bestimmt.

Weitere Probenahmen und Analysen der Grundwasserbeschaffenheit wurden am SGM vorgenommen. Damit ergab sich der nachfolgend dargestellte Erkenntnisgewinn:

- höhere Tiefenauflösung der Beschaffenheit
- in Verbindung mit den Gesteinsuntersuchungen Abgrenzung reaktiver und nichtreaktiver Zonen
- Identifikation des bevorzugten Umsatzprozesses.

Die folgende Tabelle 5.2.3 zeigt die statistischen Parameter Maximal-, Minimalwert, Mittelwert und Standardabweichung der Parameter Leitfähigkeit, Redoxpotential, pH – Wert, sowie der Konzentrationen des Nitrat, Sulfat, Calcium, Hydrogencarbonat, Sauerstoff, Chlorid, Mangan, Magnesium, Kalium, Aluminium und Natrium gemessen. Die gemessenen Konzentrationen von Ammonium, gelöstem organischen Kohlenstoff und Eisen lagen zum Teil unter der Nachweisgrenze oder konnten nicht regelmäßig bestimmt werden.

In Abbildung 5.2.6 werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Grundwasserproben, die am 12.08., 09.09. 1999, sowie am 18.04., 30.05., 17.10. und 05.12.2000 aus den 7 Teufen der SGM-Messstelle entnommen worden sind, dargestellt. Dargestellt sind der Minimal-, der Maximal- und der Mittelwert.

Die Daten zu den Grundwasserbeschaffenheitsparametern an der SGM – Messstelle sind in Anlage 11 dargestellt.

Tabelle 5.2.3. Spannweiten und statistische Parameter der Stoffkonzentrationen

Parameter	C_{min} (Tiefe u- GOK)	C_{max} (Tiefe uGOK)	Mittelwert	Standard- abweichung	Messwerte n
NO ₃ ⁻	< 0,1 mg/l (> 30,6 m)	144,5 mg/l (20,6 m)	55.60	54.06	41
SO ₄ ⁻	11,5 mg/l (35,6 m)	87,8 mg/l (25,5 m)	44.76	20.65	41
HCO ₃ ⁻	0 mg/l (< 25,6 m)	18,42 mg/l (35,6 m)	3,8	5,0	40
pH - Wert	3,92 (10,6 m)	6,1 (35,6 m)	4,62	4,58	41
Redoxpotential	94 mV (30,6 m)	424 mV (10,6 m)	281,6	77.97	41
O ₂	0,04 mg/l (25,6 m)	10,8 mg/l (10,6 m)	3,98	3.12	40
NH ₄ ⁺	< 0,01 mg/l	0,04 mg/l (35,6 m)	0.02	0.01	20
Fe _{ges}	< 0,2 mg/l (< 25,6 m)	2,36 mg/l (30,6 m)	0.31	0.42	41
DOC	1,6 mg/l (15,6 m)	4,1 mg/l (5,6 m)	2,55	0,92	7
Leitfähigkeit	68 mS/cm (35,6 m)	412 mS/cm (20,6 m)	231	105	41
Cl ⁻	11,1 mg/l (10,6 m)	45 mg/l (20,6 m)	30,5	14,8	41
Al ³⁺	0,04 mg/l (30,6 m)	8 mg/l (10,6 m)	1,7	2,2	31
Mn ²⁺	< 0,1 mg/l (30,6 m)	0,54 mg/l (10,6 m)	0,21	0,15	41
K ⁺	2,1 mg/l (35,6 m)	24,9 mg/l (5,6 m)	11,4	8,4	41
Na ⁺	5,5 mg/l (5,6 m)	17,5 mg/l (20,6 m)	11	4	41
Mg ²⁺	1 mg/l (35,6 m)	25,5 mg/l (20,6 m)	7,1	7,2	41
Ca ²⁺	4 mg/l (35,6 m)	51,5 mg/l (15,6 m)	18,3	10,1	41

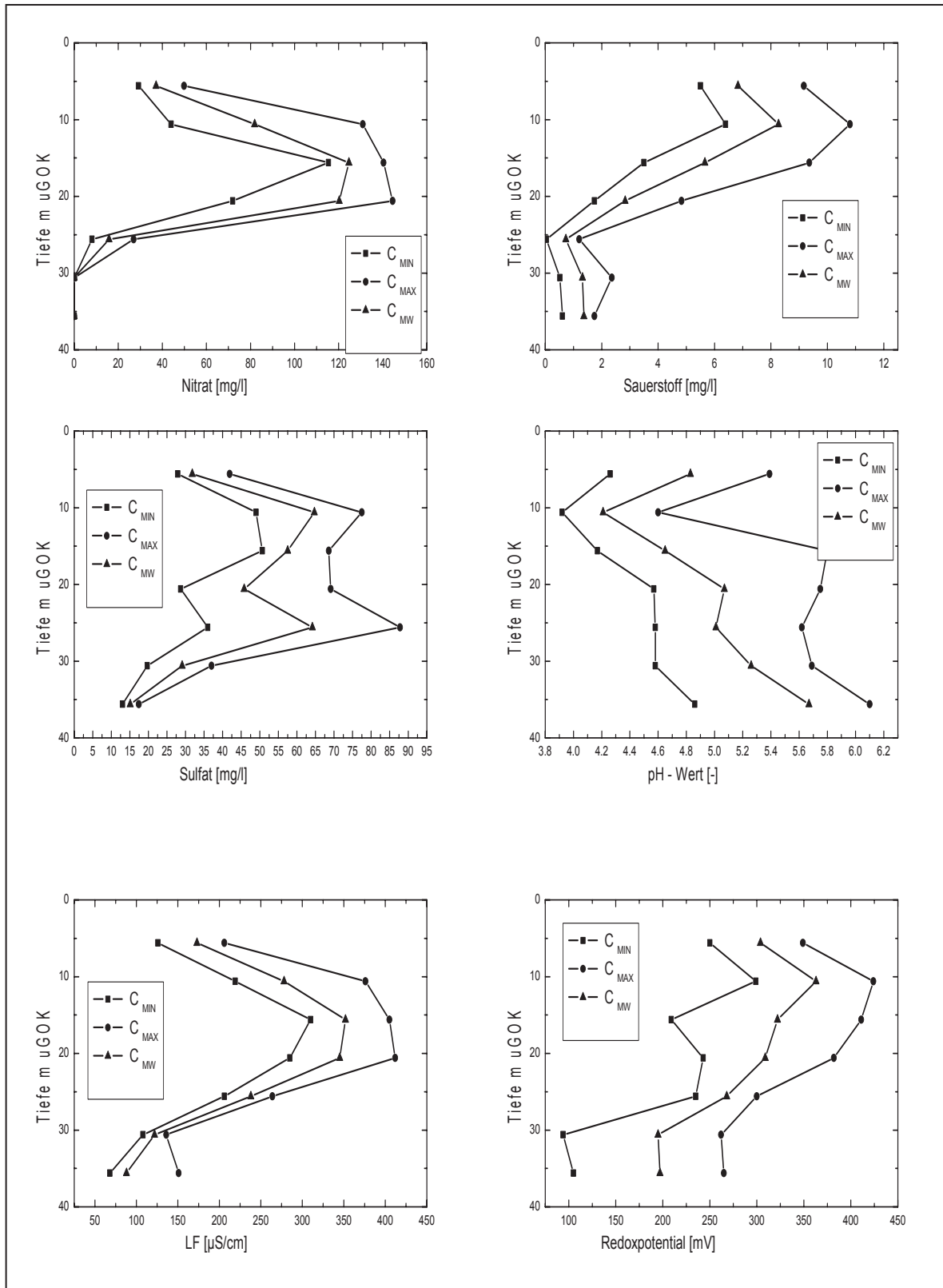
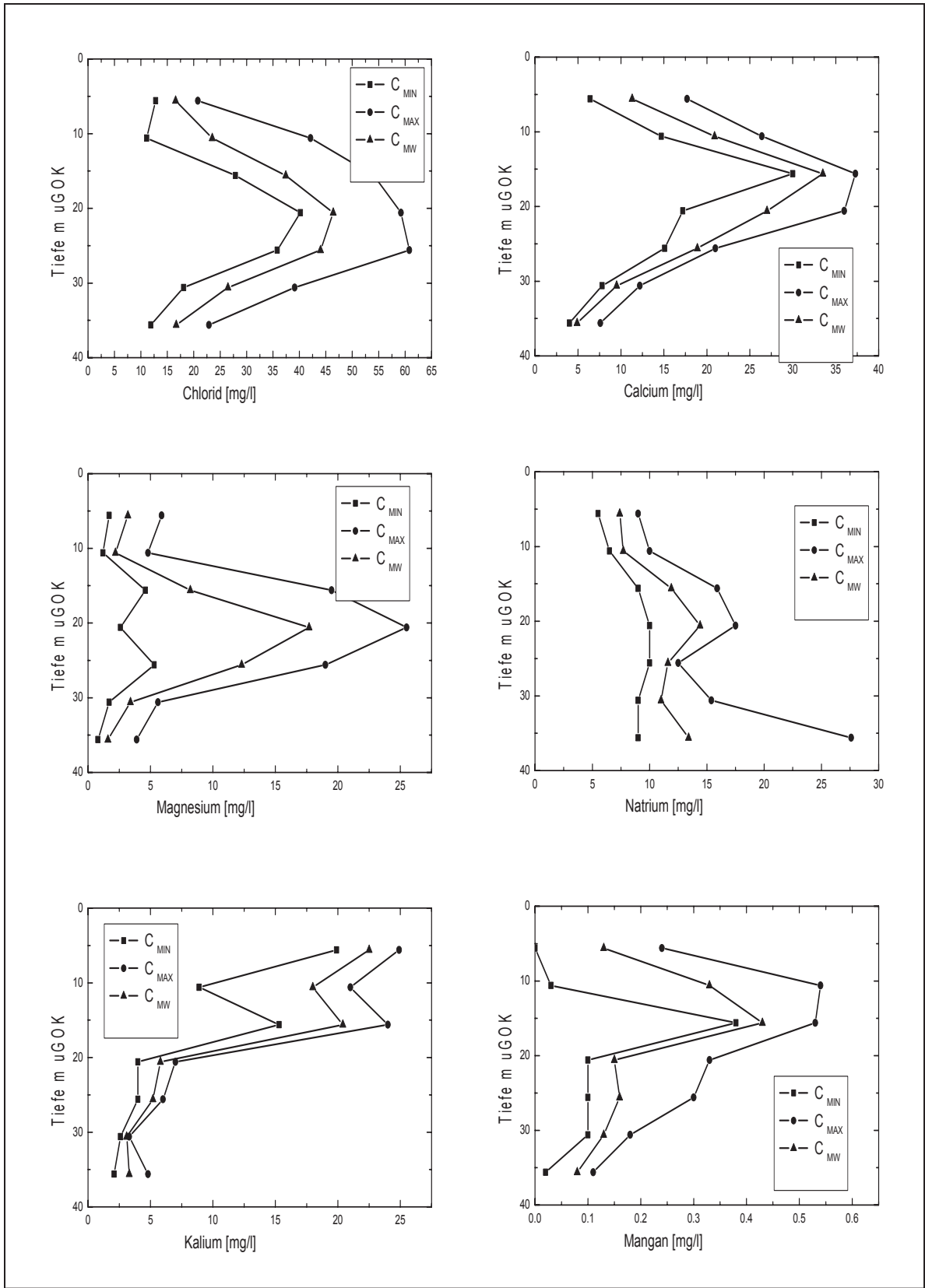
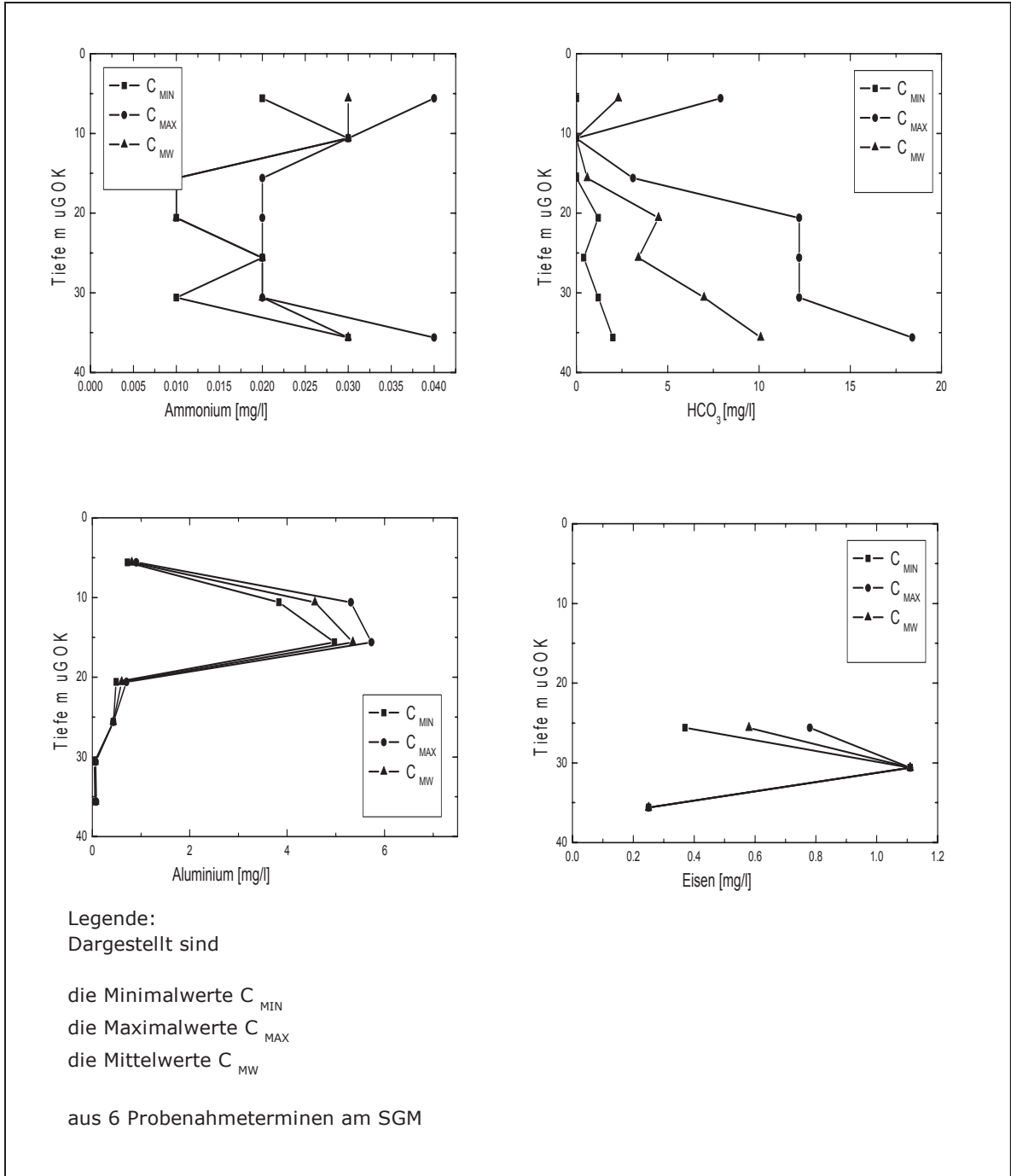


Abbildung 5.2.6. Beschaffenheitsprofile SGM



Fortsetzung Abbildung 5.2.6



Fortsetzung Abbildung 5.2.6

Die vorstehenden Beschaffenheitsprofile zeigen für fast alle Parameter einen ausgeprägten teufendifferenzierten Verlauf. Nachfolgend werden einige charakteristische Verläufe vor dem Hintergrund einer möglichen ablaufenden Denitrifikation kommentiert.

Abnehmende **Nitratgehalte** wurden nur in Teufen mit geringen Sauerstoffgehalten (≤ 5 mg/l O₂) gefunden. Der Verlauf der **Sulfatkonzentration** enthält 2 Maxima, welche zum einen etwa bei 10 m uGOK und zum anderen in 25 m Tiefe anzutreffen sind. In diesen Teufenbereichen werden geringe, zum Teil stark abnehmende Nitratkonzentrationen beobachtet. Im Mittel tritt das Nitratmaximum mit einem lokalen Sulfatminimum auf.

Die **Redoxspannungen** lagen etwa zwischen 100 bis 425 mV, mit Maximalwerten etwa für die Teufen 10, 6 (300 - 390 mV) und 15, 6 m uGOK (210 - 320 mV). In den Teufen ab 20, 6 m uGOK lagen die Werte zur Tiefe hin abnehmend zwischen 315 und 220 mV.

Der **Gesamteisengehalt** steigt im Bereich zwischen 25 und 35 m uGOK an. Die steigenden Gehalte fallen zusammen mit abnehmenden Nitratkonzentrationen. Niedrige **pH – Werte** (bis zu pH = 3,9) werden in den Teufen zwischen 10 und 15 m uGOK beobachtet. Mit abnehmender Nitratkonzentration steigt der pH – Wert in 35 m uGOK auf bis zu 6,1 an, möglicherweise bedingt durch eine vorausgehende Denitrifikation oder eventuell durch Desulfurikation.

Der steigende Gehalt von **Hydrogencarbonat** in Teufen (tiefer 20 – 25 m uGOK) in denen nach den bisherigen Auswertungen (vgl. Kapitel 4) ein Nitratabbau stattfindet, deutet auf den Ablauf einer organotrophen Denitrifikation hin.

Durch Protonenverbrauch kommt es beim Ablauf der organotrophen Denitrifikation unter den hier vorhandenen anzutreffenden sauren Milieubedingungen zum Anstieg des pH – Wertes (Tiefenbereich 20 – 35 m uGOK) .

Im Untersuchungsgebiet laufen vermutlich beide Prozesse (autotrophe und heterotrophe Denitrifikation) ab. Die Betrachtung der Konzentrations- und Parameterprofile allein, liefert für die autotrophe Denitrifikation jedoch deutlichere Indizien.

In Tiefenbereichen zwischen 6 und 20 m uGOK steigen die Konzentrationen von **Aluminium** (mit einem Maximum in etwa 10m uGOK), **Mangan, Calcium, Kalium** (Maximum 15m uGOK) bei gleichzeitig niedrigen pH-Werten an. Ab einer Teufe von 20 bzw. 25 m uGOK sinken sie, bei gleichzeitigem Anstieg des pH-Wertes, wieder ab. Hier zeigt sich die Abhängigkeit der Metall-Löslichkeit im Grundwasser vom pH-Wert. Die hohen **Kalium**-Konzentration im oberflächennahen Grundwasser können ihre Ursache in der landwirtschaftlichen Nutzung bzw. dem Düngeverhalten haben. Die **Chlorid**-Konzentration steigt bis in eine Tiefe von etwa 25 m uGOK von im Mittel 20 mg/l (5,6 m uGOK) auf Werte von im Mittel 45 mg/l, bei einer beobachteten Maximalkonzentration von etwa 60 mg/l (25,6 m uGOK) an, und nimmt wieder auf im Mittel 20 mg/l, bei einer beobachteten Minimalkonzentration von etwa 10 mg/l, wieder ab (35,6 m uGOK). Wie auch Kalium können hohe Chlorid-Konzentrationen als Indikator für eine anthropogene Beeinflussung gelten.

Die **elektrische Leitfähigkeit** zeigt den gleichen prinzipiellen Verlauf, wie die wichtigsten Salze in der Lösung (z.B. Calcium). Im oberflächennahen Grundwasser wurden Werte von im Mittel 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen. Bis in eine Tiefe von etwa 20 m uGOK steigt die Leitfähigkeit auf im Mittel etwa 350 (Maximalwert 415) $\mu\text{S}/\text{cm}$ an. Ab dieser Teufe nimmt der Wert kontinuierlich auf 80 - 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ab (35,6 m uGOK).

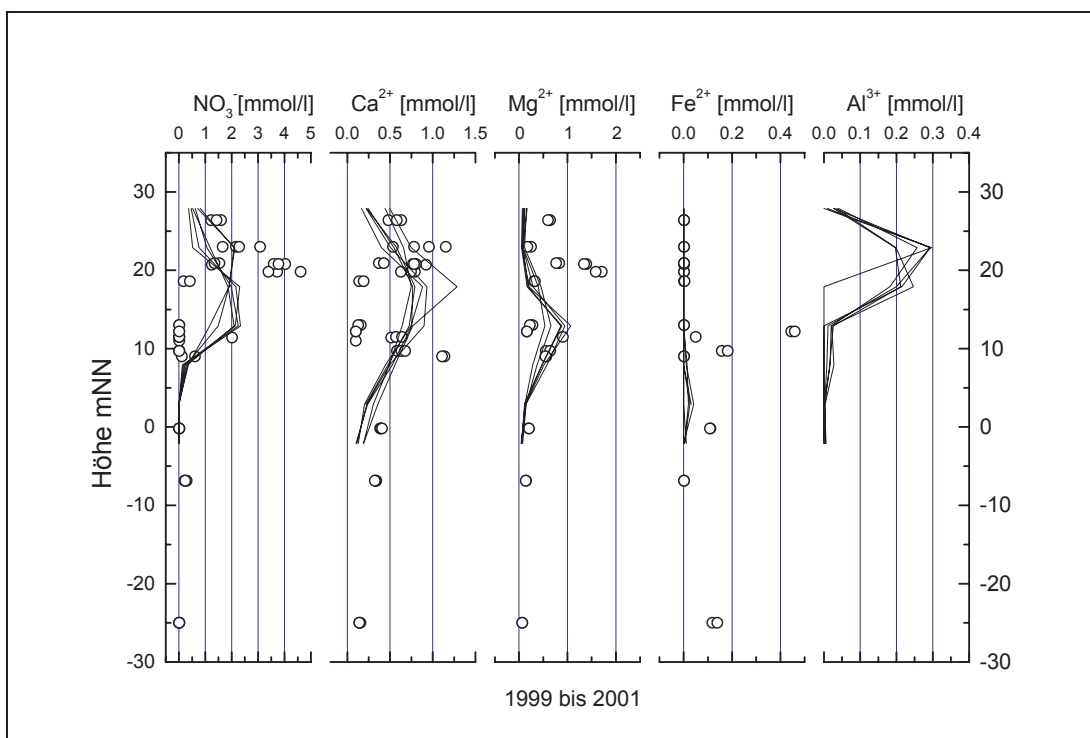
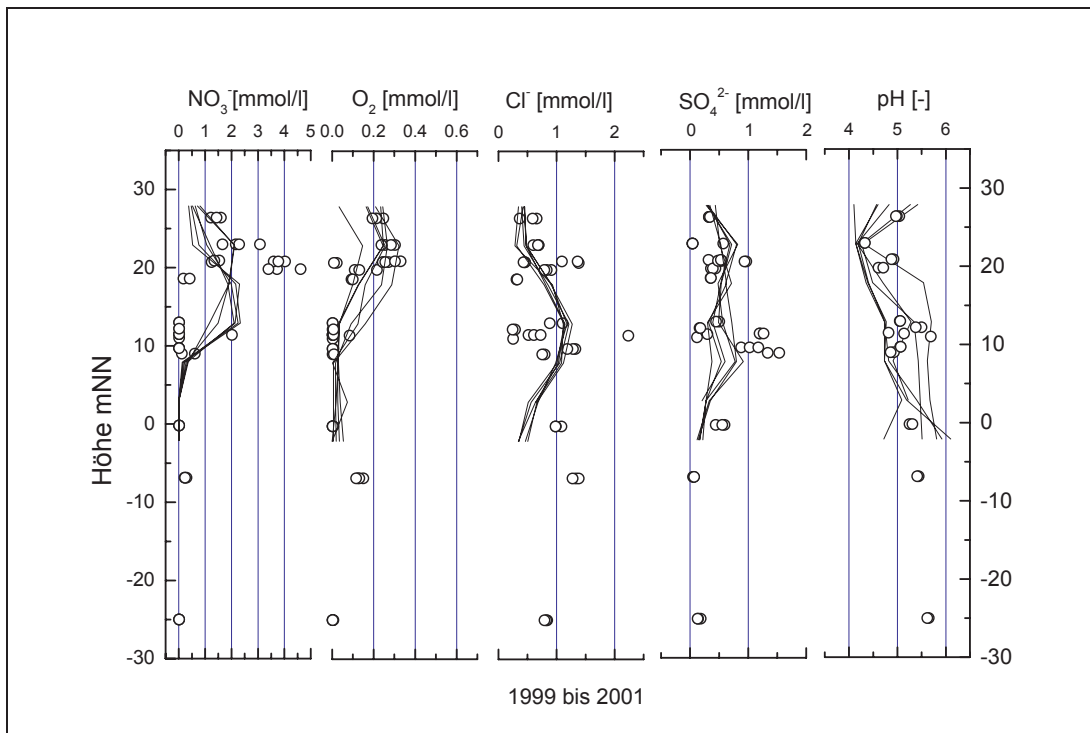
Im nachfolgenden Kapitel werden diese Beobachtungen zusammen mit den Ergebnissen zur Beschaffenheit aus den Vorfeldmessstellen nochmals aufgenommen und vertieft interpretiert.

5.2.3 Interpretation der Beschaffenheitsdaten unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Vorfeldmessstellen

Nachfolgend werden die Beschaffenheitsdaten vor dem Hintergrund einer ablaufenden Denitrifikation als mögliche Nitrat-Senke betrachtet. Zunächst kann festgestellt werden, dass der Verlauf der Beschaffenheitsdaten über die Tiefe an der Messstelle SGM den Verlauf der Beschaffenheit über die Tiefe im Einzugsgebiet nicht abbildet (Abbildung 5.2.7). Die Daten aus der SGM-Messstelle zeigen jedoch, dass eine scharfe Redoxgrenze in einer Tiefe von etwa 10 bis 15 m NN vorhanden ist. Die Lage der Redoxgrenze ist durch die Auswertung der Daten aus den Vorfeldmessstellen ebenfalls in dieser Tiefe festgestellt worden. Nahezu im gesamten Einzugsgebiet kann davon ausgegangen werden, dass die Sauerstoffkonzentrationen ab etwa 15 mNN (entspricht an der SGM-Messstelle etwa 20 m uGOK) Größenordnungen aufweisen, bei der eine Denitrifikation stattfinden kann ($\text{O}_2 < 5\text{mg/l}$ bzw. $0,16\text{ mmol/l}$). Ab einer Tiefe von etwa 10 mNN werden Sauerstoffkonzentrationen $\text{O}_2 < 2\text{ mg/l}$ bzw. $0,06\text{ mmol/l}$ beobachtet.

Auffällig ist die an der SGM beobachtete Nitrat-Spitze zwischen 25 und 15 mNN, der in einer Tiefe von 10 bis 5 mNN nicht mehr nachweisbar ist.

Grundsätzlich gibt es hierzu zwei unterschiedliche Erklärungsansätze. Der erste Ansatz geht von einer außergewöhnlich hohen Stickstoffgabe im Anströmfeld der SGM und in Folge davon von einem hohen Nitratgehalt in der entsprechenden Tiefe aus (Fremdzuströmung). Die darüber liegende Stromröhre transportiert bei dieser Vorstellung nitratärmeres Grundwasser aus dem Neubildungsgebiet der SGM. Es kommt also zu einer Unterströmung nitratarmen Wassers mit nitratreichem Wasser. Als Ergebnis wird die Nitrat-Spitze gemessen (siehe Skizze in Abbildung 5.2.8).



— Beschaffenheitswerte SGM
 ○ Beschaffenheitswerte Vorfeldmessstellen

Abbildung 5.2.7. Darstellung der Beschaffenheitsdaten an der SGM-Messtelle und den Vorfeldmessstellen, Messperiode 1999 – 2001

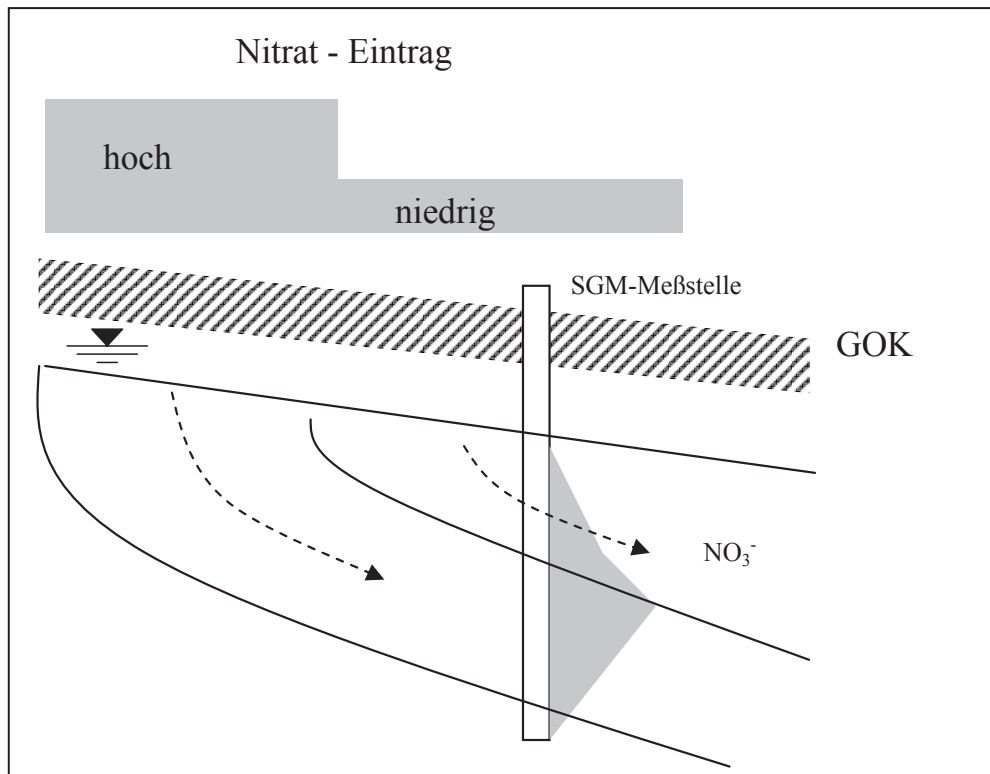
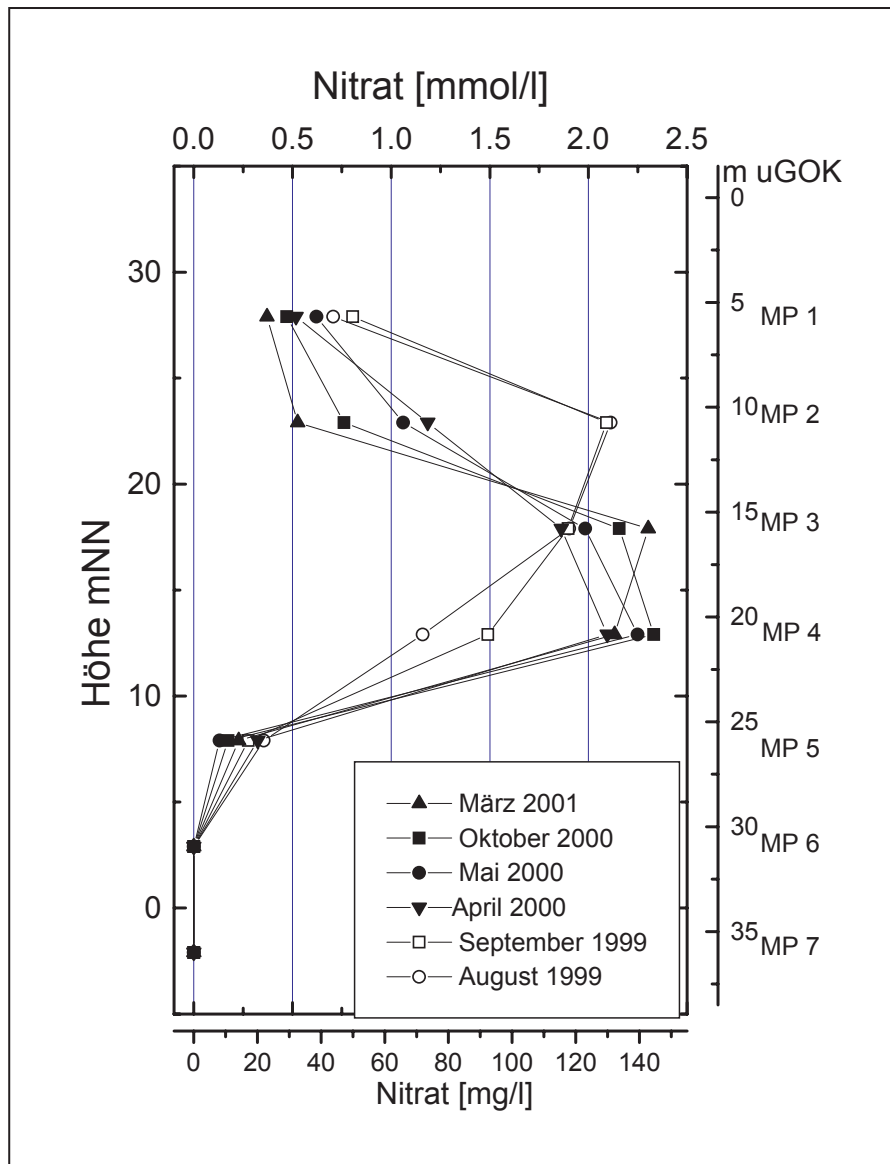


Abbildung 5.2.8. Skizze der Tiefenfunktion von Nitrat (graue Fläche) mit Unterströmung von nitratreichem Wasser aus entfernten Neubildungsgebieten

Die Validierung dieses Ansatz ist jedoch abhängig von der Kenntnis der Eintragungssituation von Nitrat im Einzugsgebiet. Die Verlagerung der Nitratspitze im SGM verläuft in vertikaler Richtung nach unten (Abbildung 5.2.9). Mit dem Ansatz des Nitratreintrages als Funktion von Fläche und Zeit verlagert sich eine Konzentrationspitze sich mit der Zeit im Grundwasserströmungsfeld sowohl vertikal wie auch horizontal.

Die Auswertung der Beschaffenheitsdaten an den Vorfeldmessstellen im Untersuchungsgebiet spiegelt diese Erscheinung wieder (vgl. Kapitel 4.7.2). In sauerstoffreichen oberflächennahen Messpegeln wurden im Jahr 1996 die höchsten Nitrat-Konzentrationen ermittelt (vgl. Abbildungen 4.7.7 – 4.7.8 in Kapitel 4.7.2). Das Untersuchungsgebiet wird, zumindest lokal, von einer Nitratspitze durchwandert, die durch einen flächenhaft hohen Nitratreintrag verursacht wurde. Entsprechend der Altersuntersuchung ist dieser erhöhte Eintrag sehr wahrscheinlich auf den Zeitraum zwischen 1983 und 1987 zu datieren (vgl. Abbildung 5.2.5 - Alters-Nitratbeziehung). Die im SGM beobachtete Spitze passt gut in diese Anschauung, ein punktueller Eintrag kann daher ausgeschlossen werden.



Legende:

MP1-MP7: Messpunkte in 7 Teufen

Abbildung 5.2.9. Tiefenverlagerung der Nitratkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001

Zur Identifikation des relevanten Abbauprozesses werden nachfolgend ausgewählte Ergebnisse zur Beschaffenheit aus der teufengerechten Betrachtung an der SGM-Messstelle diskutiert.

Nitrat

Generell konnten geringe Nitratgehalte nur in Teufen mit geringen Sauerstoffgehalten ($\leq 5 \text{ mg/l O}_2$) gefunden werden. Die Nitratkonzentrationen im obersten Messpunkt (5,6 m uGOK, bzw. 27,9 mNIN) sind am geringsten. Sie sind über den gesamten betrachteten Zeitraum rückläufig. Dieser Rückgang ist vermutlich auf die seit 1993 im Einzugsgebiet praktizierte landwirtschaftliche Zuzatzberatung zu-

rückzuführen. Im Messpunkt 2 (10,6 m uGOK, bzw. 22,9 mNN) werden im ersten Messjahr noch sehr hohe Werte ermittelt (130 mg/l bis 75 mg/l). Dieser extreme Rückgang kann ebenfalls mit einem geringeren Eintrag erklärt werden. Er wurde gerade zum Messzeitpunkt von nitratärmeren Wasser erreicht. Die ermittelten Werte im Messpunkt 3 (15,6 m uGOK, bzw. 17,9 mNN) zeigen im Betrachtungszeitraum ein gegenläufiges Verhalten, was auf die vertikale Verlagerung der Konzentrationsspitze schließen lässt.

Im Messpunkt 4 (20,6 m uGOK, bzw. 12,9 mNN) schwanken die Nitratkonzentrationen, bleiben aber mit Werten bis zu 145 mg/l hoch.

Erst die darunter liegenden Schichten sind für eine Denitrifikation bestimmend. In einem Schichtpaket von etwa 5 m Mächtigkeit wird fast das gesamte Nitrat reduziert. Im Messpunkt 5 (25,6 m uGOK, bzw. 7,9 mNN) sind gerade noch 10 – 20 mg/l Nitrat vorhanden. Bereits in Messpunkt 6 (30,6 m uGOK, bzw. 2,9 mNN) ist das gesamte Nitrat aufgebraucht. Der Messpunkt 5 definiert nicht exakt die Grenzschicht zum nitratfreien Wasser. Es ist jedoch davon auszugehen, dass das Grundwasser schon wenig tiefer nitratfrei ist. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die geringe Nitratkonzentration von wenigen mg/l noch einmal 5 m benötigt, um abgebaut zu werden.

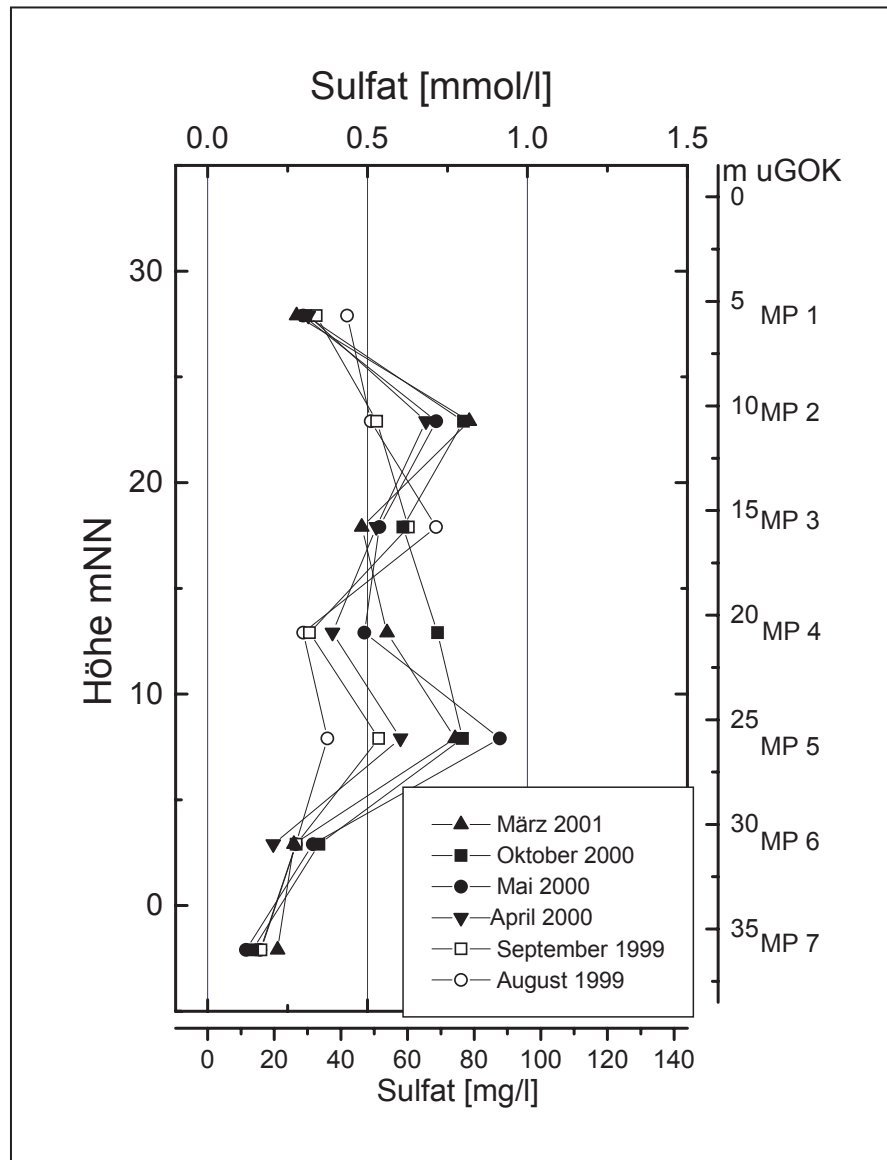
Ausgehend von der Annahme, dass es im vorliegende Fall nur ein biologisch induzierter Prozess sein kann, der hier als Nitrat-Senke fungiert (siehe auch Kapitel 2), konnten die nachfolgend dargestellten Hinweise aus den Beschaffenheitsdaten auf den Ablauf einer **chemolithotrophen (autotrophen) Denitrifikation** herausgearbeitet werden.

Sulfat

Die Sulfatkonzentrationen sind am ersten Messpunkt ebenfalls rückläufig (Abbildung 5.2.10), die Konzentration von 21 mg/l am letzten Messtermin ist als gering einzuschätzen. Die Schwankungen der Sulfatgehalte im Grundwasser zwischen den Tiefen 5,6 und 20,6 m uGOK sind vermutlich auf unterschiedlich hohe Einträge der Vergangenheit zurückzuführen.

Der Verlauf der Sulfatkonzentration enthält 2 Maxima, welche zum einen etwa bei 10,6 m uGOK und zum anderen in 25,6 m uGOK anzutreffen sind. In diesen Teufen sind geringe Nitratkonzentrationen anzutreffen. Bei fast allen Konzentrationsverläufen, ausgenommen zum Zeitpunkt 12.08.99, liegt das Nitratmaximum ungefähr beim Sulfatminimum. Das obere Maximum der Sulfatkonzentration liegt anfangs (1999) etwa bei 15 m uGOK und zu den Messterminen im Jahr 2000 bereits bei 10 m uGOK. In dem Bereich, in dem das gesamte Nitrat reduziert wird (zwischen den Messpunkten in 20,6 und 25,6 m uGOK) kommt es immer zu einer Erhöhung der Sulfatkonzentrationen, was als Hinweis auf den Ablauf einer lithotrophen Denitrifikation interpretiert werden kann. Ohne Kenntnis der Ausgangs-sulfatkonzentration des Grundwassers am Messpunkt 4 (20,6 m uGOK)

zum Zeitpunkt 5 Jahre vor dem Messtermin, sind Rückschlüsse auf die Menge des entstanden Sulfats am Messpunkt 5 (25,6 m uGOK) nur bedingt möglich. Unterhalb von Messpunkt 5 (25,6 m uGOK) nimmt die Sulfatkonzentration kontinuierlich bis auf 10 –20 mg/l ab. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um eine Desulfurikation handelt, die sich bei totaler Nitratfreiheit des Grundwassers an eine Denitrifikation anschließt.



Legende:

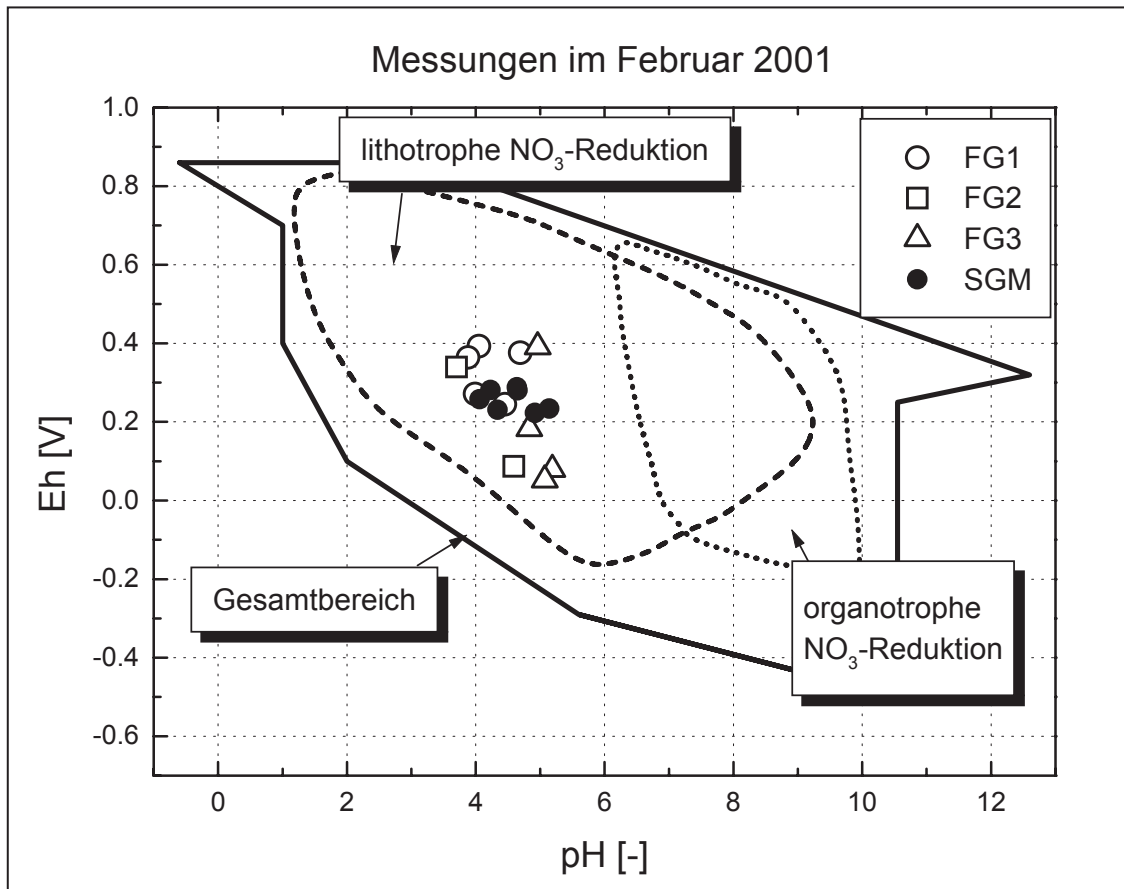
MP1-MP7: Messpunkte in 7 Teufen

Abbildung 5.2.10. Tiefenverlagerung der Sulfatkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001

Redoxspannungen

Die Redoxspannungen lagen etwa zwischen 100 bis 425 mV (Abbildung 5.2.6). An den Messterminen findet sich ein Maximum etwa für die Teufen 10, 6 (300 - 390 mV) und 15, 6 m uGOK (210 - 320 mV). In den Teufen ab 20, 6 m uGOK

lagen die Werte zur Tiefe hin abnehmend zwischen 315 und 220 mV. Theoretisch liegen diese Werte in Bereichen, in denen zumindest eine autotrophe (lithotrophe) Denitrifikation ablaufen kann (siehe Abbildung 5.2.11).



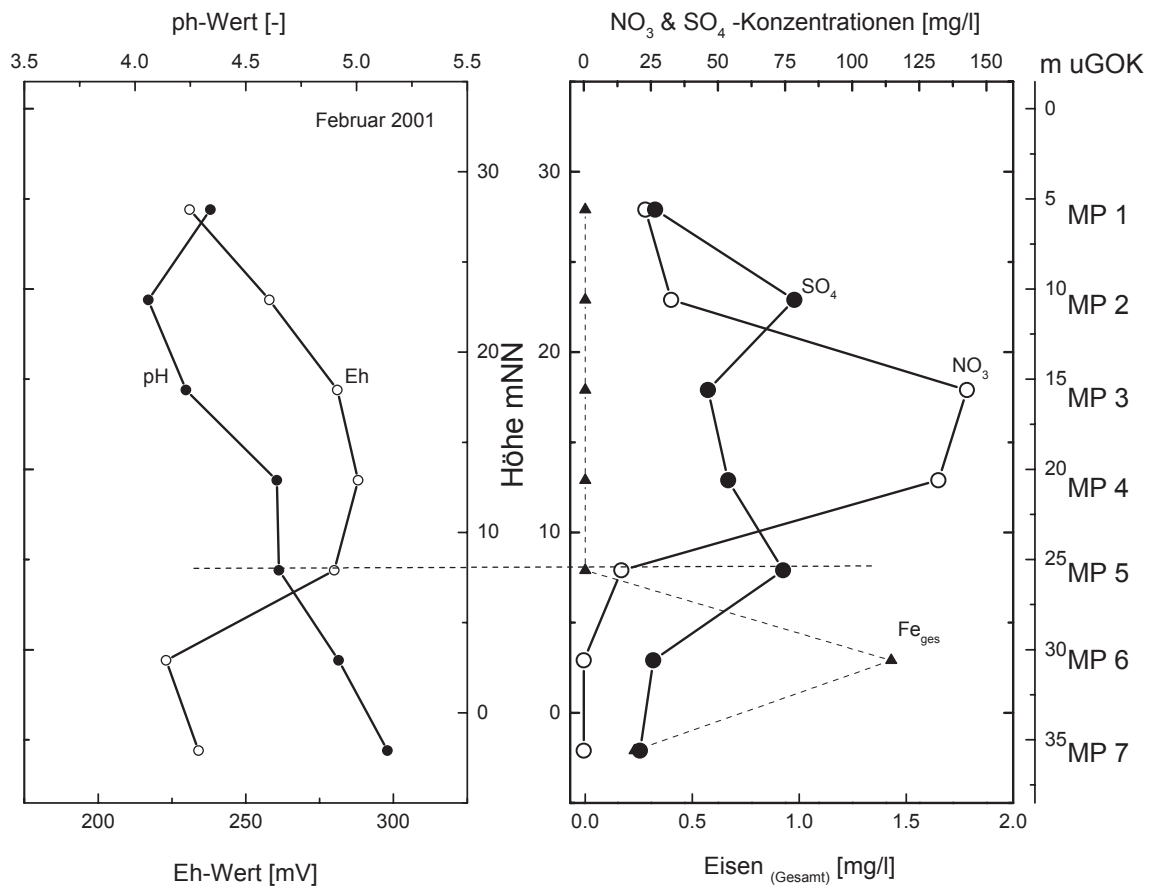
Legende:

- FG1 = Messstellen der Messstellengruppe MG1
- FG2 = Messstellen der Messstellengruppe MG2
- FG3 = Messstellen der Messstellengruppe MG3
- SGM = Messteufen MP1 bis MP7

Abbildung 5.2.11. pH/Eh-Beziehung des Grundwassers und mögliche Reaktionen, in Anlehnung an BAAS BECKING et al. 1960 (aus WALTHER, 1999) Ergebnisse aus Messungen an Vorfeldmessstellen und an der SGM (Messtermin Februar 2001)

In Abbildung 5.2.12 ist ein typisches Beispiel für den vertikalen Verlauf von Redoxpotential, pH-Wert und der Konzentration von Nitrat, Sulfat und Eisen an der SGM dargestellt. Dieser Verlauf lässt sich über den gesamten Probenahmezeitraum beobachten. Gleichzeitig mit den Umsetzungen von Nitrat und Sulfat ist eine deutliche Erniedrigung des Redoxpotentials zu verzeichnen, der pH-Wert steigt an.

Diese Veränderungen sind auf biochemische Stoffumsetzungen zurückzuführen. Die gleichzeitige Darstellung der Parameter macht nochmals deutlich, dass die Beschaffenheit des Grundwassers besonders durch die Tiefendifferenzierung der biochemischen Umsetzungen geprägt ist.



Legende:

MP1-MP7: Messpunkte in 7 Teufen

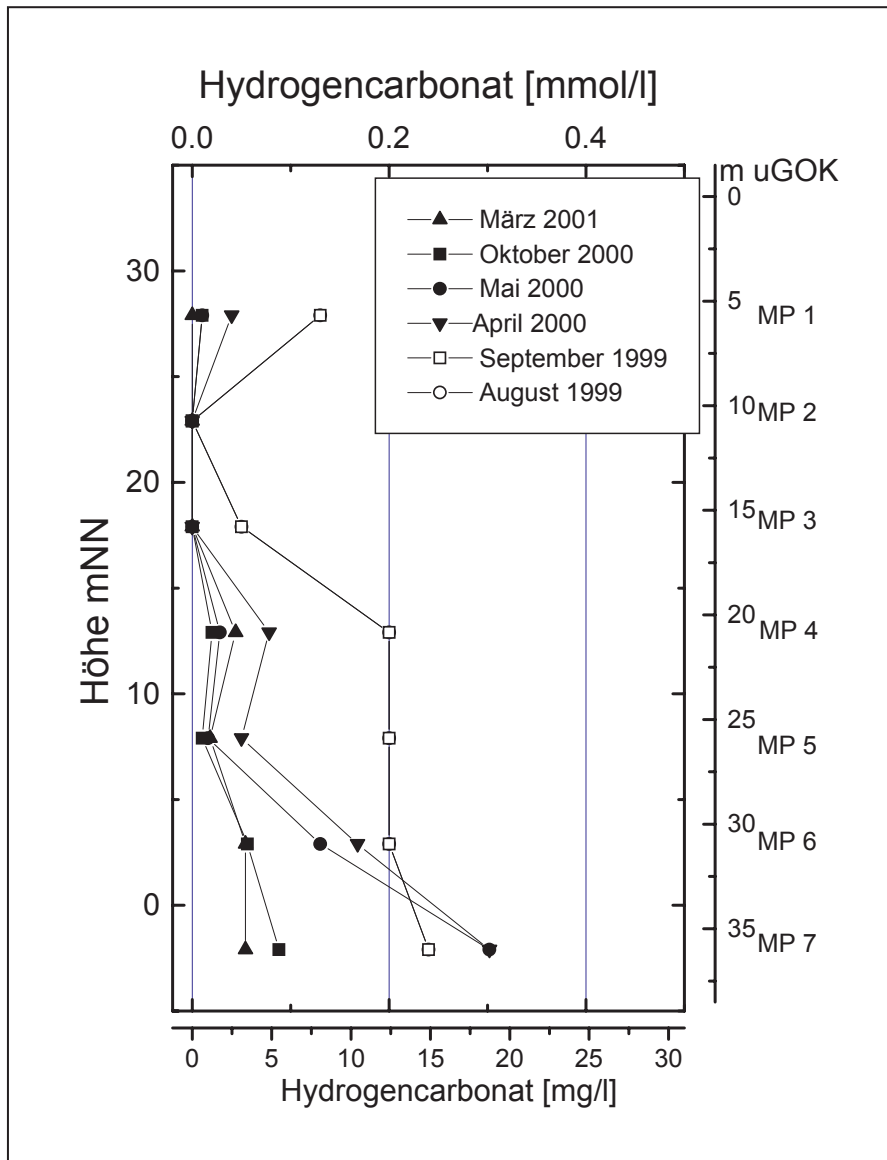
Abbildung 5.2.12. Tiefenfunktionen von Redoxpotential (Eh), pH-Wert, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser der SGM. Ausgewählt wurde exemplarisch ein Messtermin im Februar 2001.

Der Gesamteisengehalt steigt im Bereich abnehmender Nitratkonzentrationen, zwischen 25 und 35 m uGOK, an. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf eine ablaufende lithotrophe Denitrifikation (APPELO & POSTMA, 1999).

Hydrogencarbonat

Die Hydrogencarbonatkonzentration nimmt bis in 10,6 m uGOK ab, bleibt dann relativ konstant bei Werten um 0 mg/l und steigt dann bis in eine Tiefe von 20,6 m uGOK wieder an (Abbildung 5.2.13). Der Anstieg ist jedoch nicht auf eine Denitrifikation zurückzuführen, da in dieser Tiefe noch Sauerstoff im Grundwasser vorhanden ist, was eine ablaufende Denitrifikation nur eingeschränkt ermöglicht.

Zudem werden in 20,6 m uGOK sehr hohe Nitratkonzentrationen gemessen, so dass ausgeschlossen werden kann, dass hier bereits eine Reduktion stattgefunden hat. In der Tiefe zwischen 20,6 – 25,6 m uGOK nimmt die Hydrogencarbonatkonzentration zu jedem der 6 Messtermine ab. Bei einer stattfindenden organotrophen Denitrifikation müsste aber gerade hier Hydrogencarbonat entstehen. Eine organotrophe Denitrifikation als potentielle Nitratsenke kann ausgeschlossen werden. Zumindest kann sie mittels der Betrachtung der Beschaffenheitsprofile nicht bestätigt werden.



Legende:

MP1-MP7: Messpunkte in 7 Teufen

Abbildung 5.2.13. Tiefenverlagerung der Hydrogencarbonatkonzentration an der SGM. Beobachtungszeitraum August 1999 bis März 2001

Der Wiederanstieg der Hydrogencarbonatkonzentration ab 25,6 m uGOK kann auf eine Desulfurikation zurückzuführen sein. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass in diesem Bereich die Sulfatkonzentrationen rückläufig sind.

Aus der Betrachtung der Verteilung der Äquivalentkonzentrationen der 4 Anionen Hydrogencarbonat, Sulfat, Chlorid und Nitrat können Aussagen über die Art einer Denitrifikation getroffen werden. Dabei werden die Anteile der einzelnen Anionen aufsummiert auf einer Skala von 0 – 100 % dargestellt (Abbildung 5.2.14).

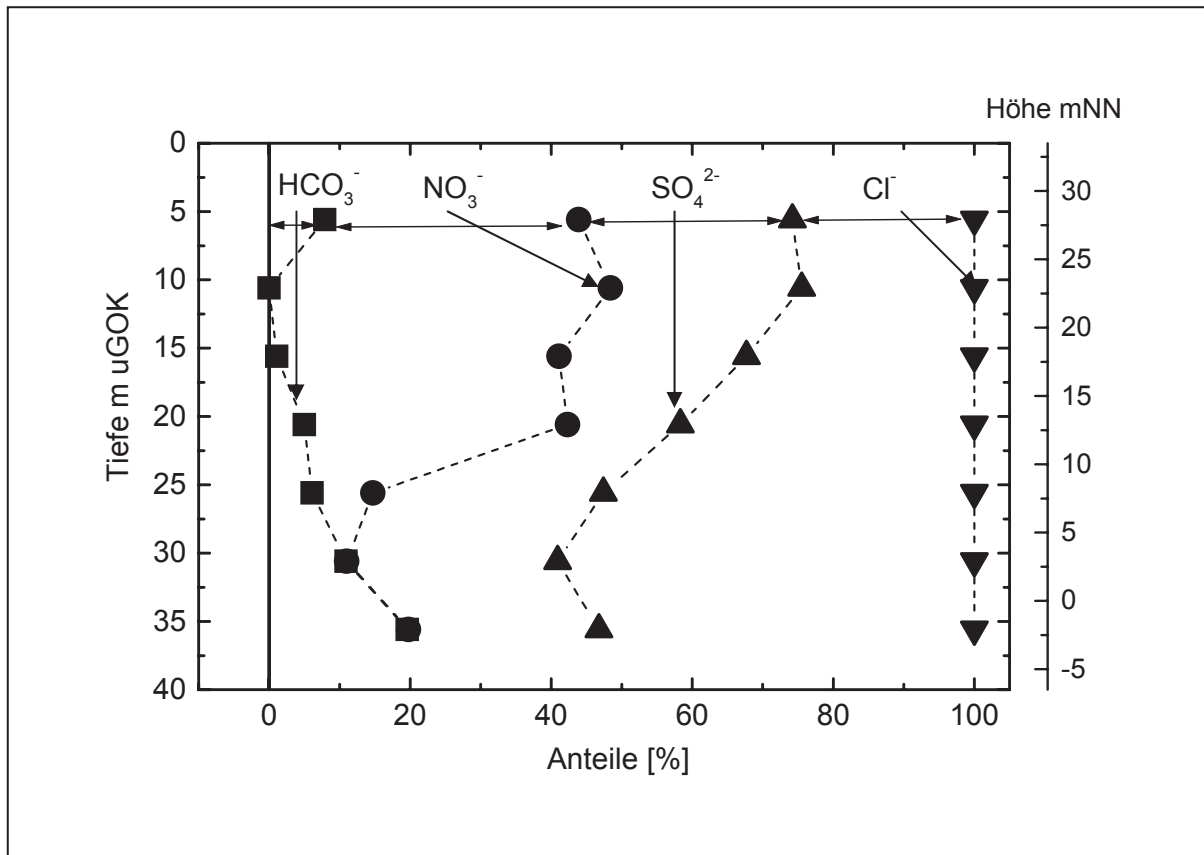


Abbildung 5.2.14. Anteile der Äquivalentkonzentrationen der Anionen Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat und Chlorid an der Summe der 4 Anionen (SGM)

Das Verhalten der Anionen wird am Beispiel eines repräsentativen Messtermins im August 1999 beschrieben. Qualitativ war das Ergebnis der einzelnen Messtermine immer dasselbe. In den oberen Grundwasserschichten dominiert Nitrat über die anderen Anionen. Ab einer Tiefe von 20,6 m uGOK geht der Anteil von Nitrat stark zurück, in 30,6 m uGOK ist Nitrat nicht mehr nachweisbar. Wie im vorhergehenden Kapitel schon erwähnt, ist davon auszugehen, dass das Nitrat schon in einer Tiefe von etwa 27 m uGOK (6,5 mNN) aufgebraucht sein wird.

Der Nitratabbau bewirkt eine Verringerung der Äquivalentkonzentration der Anionen, die Anteile von Hydrogencarbonat, Sulfat und Chlorid nehmen deshalb relativ zu. Beim Vergleich der Konzentrationen in den Messpunkten 20,6 und 25,6 m uGOK fällt auf, dass der Sulfatanteil fast im gleichen Maße zunimmt, wie der

Anteil des Nitrats abnimmt. Gegenüber den Anteilen von Hydrogencarbonat und Chlorid nimmt der Sulfatanteil viel stärker zu.

Der Anteil des Hydrogencarbonats erhöht sich an den Messpunkten in 20,6 und 25,6 m Tiefe durch die Abnahme der Anionen (vor allem Nitrat) insgesamt. Erst ab 25,6 m Tiefe ist eine echte Zunahme des Hydrogencarbonatanteils zu verzeichnen, bei gleichzeitiger geringer Abnahme des Sulfatanteils (vergleiche Abbildung 5.2.14).

Dieses Verhalten der Anionen kann generell ebenfalls in der Mehrfachmessstelle P335, 336, 337, 389 nachgewiesen werden (Abbildung 5.2.15) und stimmt mit den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel (Kapitel 4) überein.

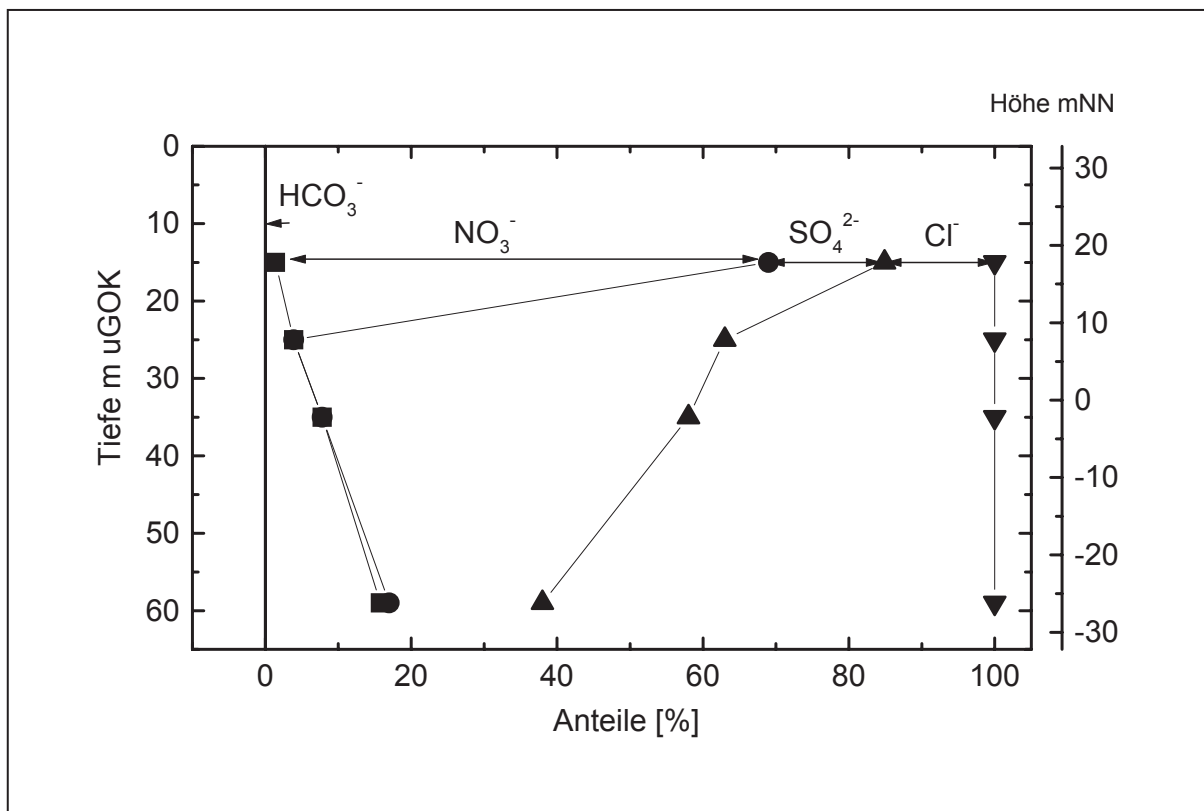
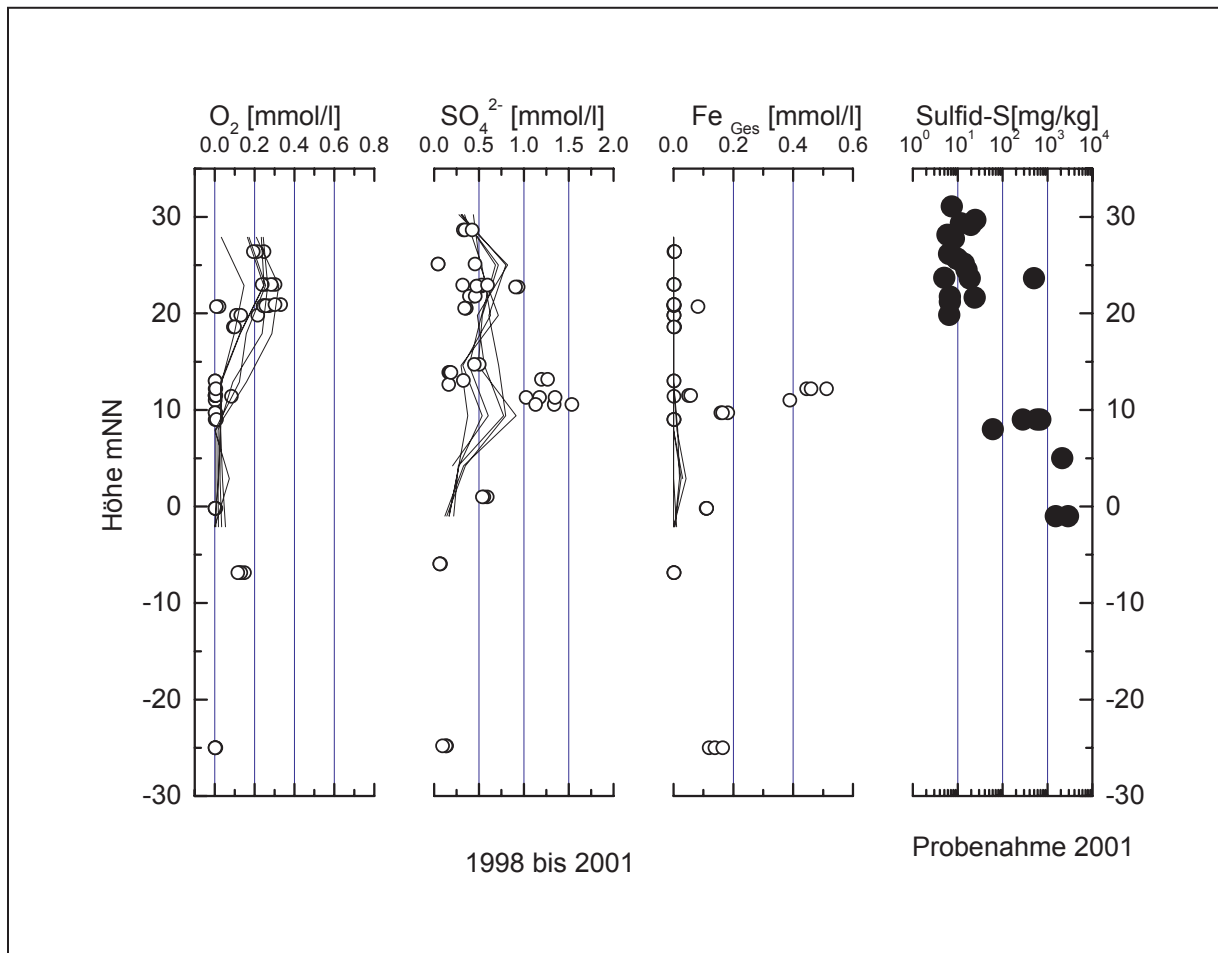


Abbildung 5.2.15. Anteile der Äquivalentkonzentrationen der Anionen Hydrogencarbonat, Nitrat, Sulfat und Chlorid an der Summe der 4 Anionen (Mehrstufenmessstelle P 335, 336, 337, 389)

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass es in einer Tiefe von 20,6 – 25,6 m uGOK zu einer lithotropen Denitrifikation kommt, da der Anteil des Sulfats stark zunimmt, der des Hydrogencarbonats dagegen nicht. Die Zunahme des Hydrogencarbonats ist erst in den darunter liegenden Grundwasserschichten zu beobachten, was bei einer gleichzeitigen Abnahme des Sulfatanteils auf eine Desulfurikation zurückzuführen ist.

5.2.4 Interpretation der Beschaffenheitsdaten unter Berücksichtigung der Gesteinsparameter

In einem weiteren Schritt werden die ermittelten Gesteinsparameter den Beschaffenheitsdaten gegenübergestellt (Abbildung 5.2.16 und Abbildung 5.2.17).



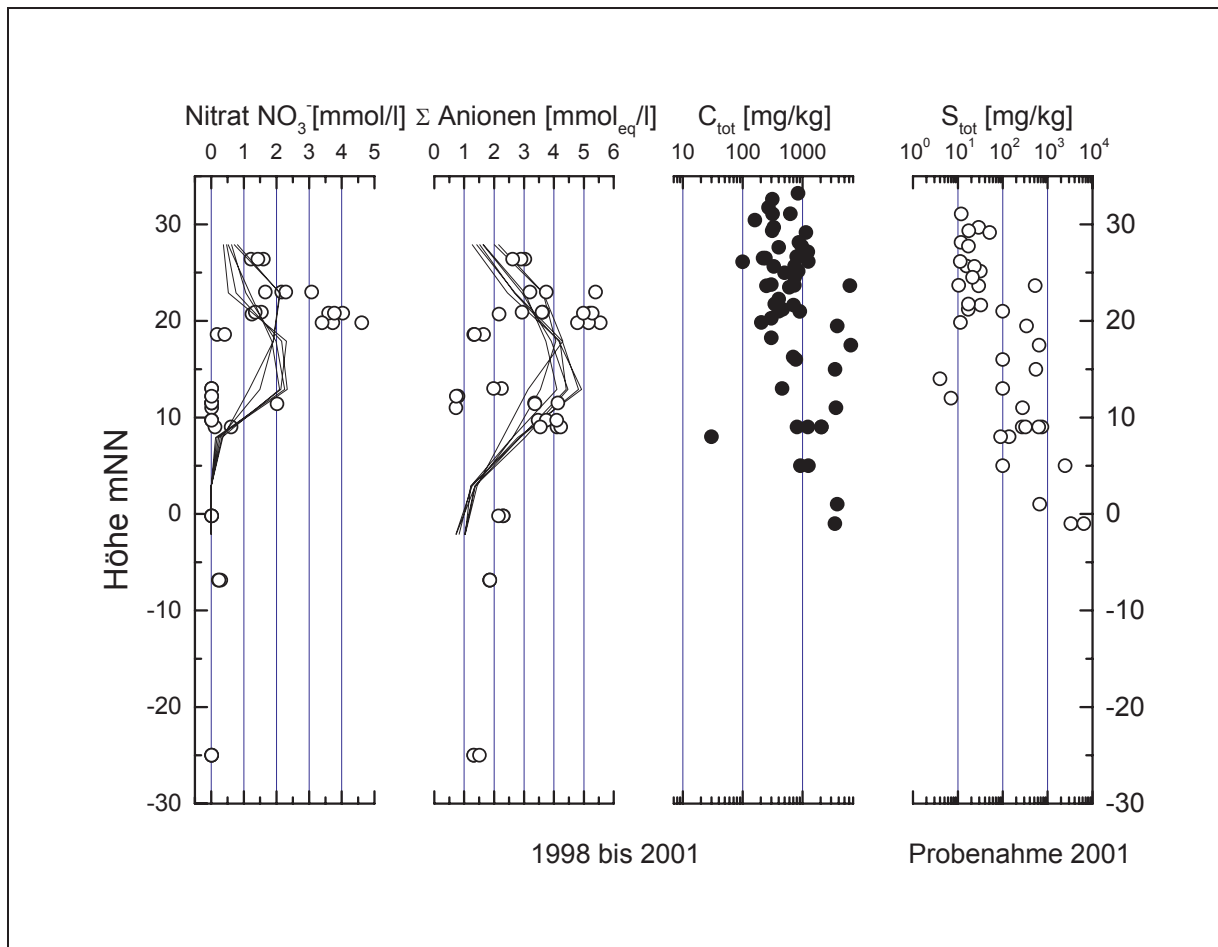
Legende:

{o} Vorfeldmessstellen

{—} SGM

GOK zwischen 25 – 35 mNN

Abbildung 5.2.16. Profile der Beschaffenheitsdaten von Sauerstoff, Sulfat und Eisen im Grundwasser im Vergleich zur Tiefenverteilung von Disulfidschwefel im Einzugsgebiet



Legende:

{o} Vorfeldmessstellen

{—} SGM

GOK zwischen 25 – 35 mNN

Abbildung 5.2.17. Profile der Beschaffenheitsdaten von Nitrat und der Anionensumme, im Vergleich zur Tiefenverteilung von Gesamtkohlenstoff und Gesamt-Schwefel im Einzugsgebiet

Auch bei dieser Darstellung wird deutlich, dass im Einzugsgebiet offensichtlich eine Oxidation von sulfidischem Schwefel stattgefunden haben muss. Bis zur Redoxgrenze (Übergang zwischen oxidischer und anoxischer Zone) sind sowohl Sauerstoff wie auch Nitrat in ausgeprägter Tiefendifferenzierung im Grundwasserleiter nachzuweisen. An der Stelle der Redoxgrenze verschwinden Sauerstoff und Nitrat abrupt und gleichzeitig, was darauf hinweist, dass der Reduktionsprozess schnell abläuft, im Vergleich zur vertikalen Fließgeschwindigkeit von etwa 1 m/a im Grundwasserleiter. Die Oxidation von sulfidischem Schwefel wird mit dem Anstieg von Sulfat und Eisen im Grundwasser angezeigt. Dieser Anstieg passt gut zur Verteilung des reaktiven Materials (Disulfid-Schwefel) im Grundwasserleiter über die Tiefe. Die heutige Verteilung des reaktiven Materials lässt sich über eine historische Betrachtung

erläutern. Mit der Annahme, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt – der weit vor dem Beginn eines anthropogen bedingten Nitratreintrags gelegen hat - die Verteilung von Disulfidschwefel über den Grundwasserleiter einmal gleichverteilt war, kann man aus der heutigen Verteilung folgendes ablesen:

- über die Zeit ist im oberen Grundwasserleiter über eine Oxidation mit Sauerstoff das reaktive Material – in diesem Fall organisches und sulfidisches Material - bis auf einen nicht aufschließbaren Rest verbraucht worden
- in diesen Bereichen hat der Grundwasserleiter sein reaktives Potential – hier aufschließbaren Disulfidschwefel – unwiederbringlich verloren
- der Nitrattransport in diesen Bereichen vollzieht sich mit der vertikalen Fließgeschwindigkeit des Grundwassers
- im Bereich der Redoxgrenze ist die reaktive Schicht vorhanden, hier vollzieht sich auf einer kurzen Strecke die Elimination von Nitrat
- je nach Eintragungssituation in den Grundwasserleiter können auch oberhalb der in der SGM festgestellten Redoxgrenze sauerstofffreie Zonen existieren, dort wäre dann bei vorhandenem reaktivem Material ein Abbau von Nitrat möglich.

Die Untersuchungen des Gesteinsmaterials haben gezeigt, dass als potentiell reaktives Material organischer Kohlenstoff ebenfalls vorliegt. Aus den Beschaffenheitsdaten ließen sich jedoch keine Hinweise auf eine dominierend ablaufende chemoorganotrophe Denitrifikation finden. Warum das organische Material nicht ebenfalls oxidiert wird, oder zumindest merklich oxidiert wird, ist vermutlich auf die Zusammensetzung zurückzuführen. Das im Grundwasserleiter von Thuelsfeld gefundene organische Material besteht in erster Linie aus Holzteilchen. Diese haben, verglichen mit Kohleteilchen, eine geringe Reaktivität, so dass die thermodynamisch vorgegebene Abbausequenz – nämlich chemoorganotrophe Denitrifikation vor Nitrat-Reduktion mittels sulfidischem Material – hier umgekehrt wird.

5.3 Abbau von Nitrat - Ergebnisse von Batch- und Säulen-Versuchen

An dem Material gemäß Tabelle 3.8.1 in Kapitel 3.8 wurden Batch- und Säulenversuche zum Umsatz von Nitrat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3.1 dargestellt. Alle Werte zu den Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse zu Wasseranalysen über die Versuchsdauer sind in den Anlagen 12 bis 15 dargestellt. In Anlage 12a sind die Randbedingungen zu den Batch- und Säulenversuchen dargestellt (Gesteinsmasse, Zugabekonzentrationen, etc.).

Mit den Informationen zur Masse des in den Reaktoren befindlichen Stickstoffs (N oder NO_3^-) zu den Zeitpunkten Beginn des Versuchs T_0 und Ende des Versuchs T_1 kann über eine einfache Bilanz der Abbau von Nitrat in Prozent ausgedrückt werden. Eine einfache Verhältnisrechnung führt zu einer Maßzahl für die Minderung der Nitratkonzentration :

Abbauleistung Nitrat [%] = $[1 - [M_{\text{END}} / M_{\text{ANF}}]] \times 100$ mit:

M_{END} = Masse Nitrat NO_3^- oder Stickstoff N am Versuchende [mg]

M_{ANF} = Masse Nitrat NO_3^- oder Stickstoff N am Versuchanfang [mg]

Die so erzielten Abbauleistungen in Batch- und Säulenversuchen lagen zwischen 0 und 100 %. In Abbildung 5.3.1 ist das Histogramm der Versuche dargestellt.

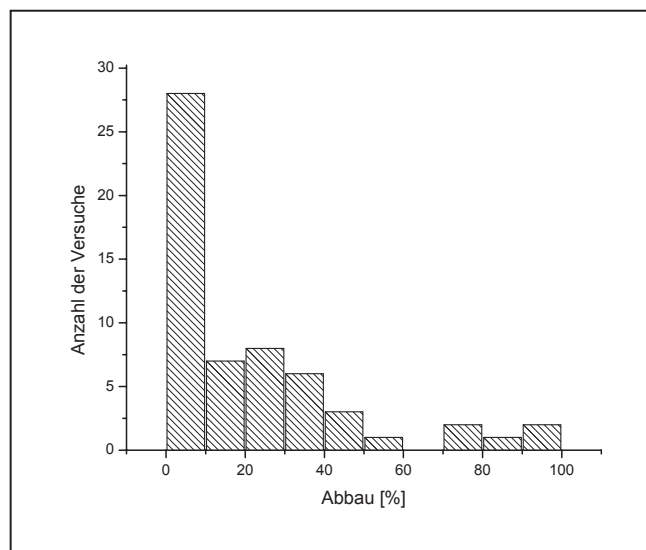


Abbildung 5.3.1. Histogramm der Abbauleistungen aller 57 Versuche.

Von 57 Versuchen hat in 10 Versuchen kein Abbau stattgefunden, in weiteren 18 Versuchen blieb die Abbauleistung unterhalb von 5 %. Nur in 6 batch-Versuchen wurde eine Abbauleistung von etwa 45 % bis 85 % erreicht. Von den 5 Säulenversuchen, die ausgeführt wurden, wurde in L25 und L33 ein Nitrat-Abbau von 100 % erreicht, in L26 wurden 50 % Nitrat abgebaut, in L21 und L29 fand kein Abbau statt.

Tabelle 5.3.1. ist ein Auszug aus der Gesamttabelle der Ergebnisse zu den Batch- und Säulenversuchen in Anlage 12 a.

Für die Tabelle 5.3.1 gilt die nachfolgende Legende.

Jeder Spalte in der Tabelle ist eine Nummer zugeordnet, für die gilt:

1 - Bezeichnung des Probenmaterials gemäß Tabelle 3.3.1.

L = Linermaterial (ungestörte Linerproben) aus der SGM-Messstelle

T = Tütenmaterial (gestörte Proben) aus der SGM-Messstelle

E = Eimerproben (gestörte Proben) aus der SGM-Messstelle

2 - Teufe m uGOK

3 - Inkubationszeit - Versuchsdauer der batch- und Säulenversuche

4 - Abbau von Nitrat in %:

Mit den Informationen zur Masse des in den Reaktoren befindlichen Stickstoffs (N oder NO_3^-) zu den Zeitpunkten T_0 und T_1 kann über eine einfache Bilanz der Abbau von Nitrat in Prozent ausgedrückt werden. Eine einfache Verhältnisrechnung führt zu einer Maßzahl für die Minderung der Nitratkonzentration :

Abbauleistung Nitrat [%] = $[1 - (M_{\text{END}} / M_{\text{ANF}})] \times 100$ mit:

C_{END} = Masse Nitrat NO_3^- oder Stickstoff N am Versuchende [mg]

C_{ANF} = Masse Nitrat NO_3^- oder Stickstoff N am Versuchanfang [mg]

5 - Abbau Stickstoff $\mu\text{gN} / \text{kg}$ = auf die Trockensubstanz bezogene Masse des abgebauten Stickstoffs

6 - Abbau Stickstoff $\mu\text{gN} / \text{kg} / \text{d}$ = auf die Trockensubstanz bezogene Masse des abgebauten Stickstoffs je Tag

7 - Reaktionskonstante k_1 = Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik wird für den Abbau von Nitrat häufig eine Reaktion erster Ordnung verwendet. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Reaktion proportional zur Konzentrationsabnahme. Die Reaktionskonstante k_1 wurde für die batch-Versuche und die Säulenversuche ermittelt. Das Kürzel k.A. steht für : **keine Auswertung möglich**, n.b. für **nicht beprobt**.

8 - Reaktionskonstante k_0 = Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik wird für den Abbau von Nitrat häufig eine Reaktion erster Ordnung verwendet. Hierbei ist die Geschwindigkeit der Reaktion proportional zur Konzentrationsabnahme. Die Reaktionskonstante k_0 wurde für die batch-Versuche und die Säulenversuche ermittelt. Das Kürzel k.A. steht für : **keine Auswertung möglich**, n.b. für **nicht beprobt**.

Tabelle 5.3.1 Ergebnisse der Batch- und Säulenversuche

Material Probenr. Pi	Teufe muGOK	Inku. Zeit d	Berechnung des Abbaus			Reaktions - Konstanten	
			Abbau %	Abbau µgN/kg	Abbau µg N/kg/d	1.Ordnung k ₁ 1/d	0.Ordnung k ₀ mg/Ld
			4	5	6	7	8
L 21	20-21	80	0.0	0.0	0.0		k.A.
L 25 E	24-25	98	100.0	11185.7	114.1		-2.0165
L 25 F	24-25	66	100.0	11461.1	173.7	-0.0431	
L 25 G	24-25	56	100.0	11686.9	208.7	-0.0383	
L 26-K	25-26	110	50.0	22029.9	200.3	-0.0227	
L 29	28-29	70	0.0	0.0	0.0		k.A.
L 33	32-33	132	100.0	11014.9	83.4		-1.85
T 28.2	24-25	65	75.6	23861.0	367.1	-0.05023	
T 26.1	22-23	70	24.9	7594.8	108.5	-0.00421	
T 30.2	26-27	70	46.2	13328.9	190.4	-0.01101	
E 38.1	34-35	65	44.9	13879.2	213.5		-0.63900
T 13.2	9-10	65	11.5	2895.1	44.5		-0.13310
T 20.2	16-17	65	15.1	4285.6	65.9		-0.18170
183.00	3-5	249	29.0	13548.4	54.4	-0.00046	
183.00	5-7	95	21.0	9774.3	102.9	-0.00035	
183.00	7-9	95	21.2	9893.1	104.1	-0.00598	
183.00	9-11	95	21.9	9851.1	103.7	-0.00254	
335.00	5,2-7	128	27.1	11890.9	92.9	-0.00773	
335.00	8-10	98	24.6	11471.0	117.1	-0.01110	
335.00	10-11	98	31.1	14336.9	146.3	-0.00788	
335.00	12-13	93	32.6	18594.4	199.9	-0.01810	
335.00	14-15	98	35.2	18143.1	185.1	-0.03210	
335.00	16-17	93	31.2	13850.9	148.9	-0.00704	
370.00	8-9	95	24.1	10619.7	111.8	-0.00636	
370.00	9-11	263	48.0	23571.0	89.6	-0.0264	
370.00	12-13	95	15.7	7129.8	75.1		k.A.
370.00	13-15	95	30.9	13789.0	145.1		-0.11103
370.00	15-17	263	83.4	41530.8	157.9		-0.26900
370.00	18-19	263	76.5	38273.6	145.5		-0.26321
P 248	0,8-4,0	121	3.7	1799.2	14.9	k.A.	k.A.
P 248	4,0-6,0	121	3.0	1416.1	11.7	k.A.	k.A.
P 248	6,0-7,5	121	3.1	1513.7	12.5	k.A.	k.A.
P 248	7,5-9,5	121	3.9	1960.4	16.2	k.A.	k.A.
P 354	0,6-2,8	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	2,8-4,3	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	5,8-7,2	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	8,0-10,0	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	10,0-12,0	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	12,0-13,8	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 354	13,8-15,8	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.

Material	Teufe	Inku. Zeit	Berechnung des Abbaus			Reaktions - Konstanten	
			Abbau %	Abbau µgN/kg	Abbau µg N/kg/d	k ₁ 1.Ordnung 1/d	k ₀ 0.Ordnung mg/Ld
Probenr. Pi	muGOK	d	4	5	6	7	8
P 365	3,0-5,0	112	0.0	0.0	0.0	k.A.	k.A.
P 365	5,5-9,0	112	2.7	1286.5	11.5	k.A.	k.A.
P 369	3,0-4,8	125	3.9	1973.7	15.8	k.A.	k.A.
P 369	5,0-6,0	125	3.7	1922.3	15.4	k.A.	k.A.
P 369	6,0-8,3	125	2.6	1372.0	11.0	k.A.	k.A.
P 372	2.0-3.5	121	5.6	2789.4	23.1	k.A.	k.A.
P 372	3.5-5.5	121	6.1	3013.7	24.9	k.A.	k.A.
P 372	5.5-7.4	121	2.2	1048.0	8.7	k.A.	k.A.
P 372	7.6-9.5	163	5.9	2842.8	17.4	k.A.	k.A.
P 377	1,5-3,0	125	3.9	1916.1	15.3	k.A.	k.A.
P 377	3,0-6,0	125	7.1	3562.3	28.5	k.A.	k.A.
P 377	6,0-7,0	125	3.3	1603.6	12.8	k.A.	k.A.
P 377	7,0-9,0	167	16.4	7835.1	46.9	k.A.	k.A.
481	9-11	76	4.1	1195.6	15.7	k.A.	k.A.
481	13-15	76	5.3	1431.7	18.8	k.A.	k.A.
481	15-17	76	6.0	1586.9	20.9	k.A.	k.A.
481	17-19	76	10.7	2830.1	37.2	k.A.	k.A.
483	8-9	76	14.7	3803.9	50.1	k.A.	k.A.
483	12.5-13	76	33.8	8091.9	106.5	k.A.	k.A.

Fortsetzung Tabelle 5.3.1

5.3.1 Batch-Versuch P183

Die vier Batch-Versuche für Gesteinsmaterial aus der Entnahmestelle P 183 ergaben einen relativen Abbau von Nitrat (Masse am Ende des Versuches) zwischen 21 und 29 % bezogen auf die Anfangsmasse (vgl. Berechnung nach Tabelle 5.3.1).

Drei Versuche liefen über einen Zeitraum von 95 Tagen, ein Versuch lief über 249 Tage. Die Ergebnisse für die Abnahme der Nitratkonzentration sind in Abbildung 5.3.2 für alle 4 Versuche dargestellt.

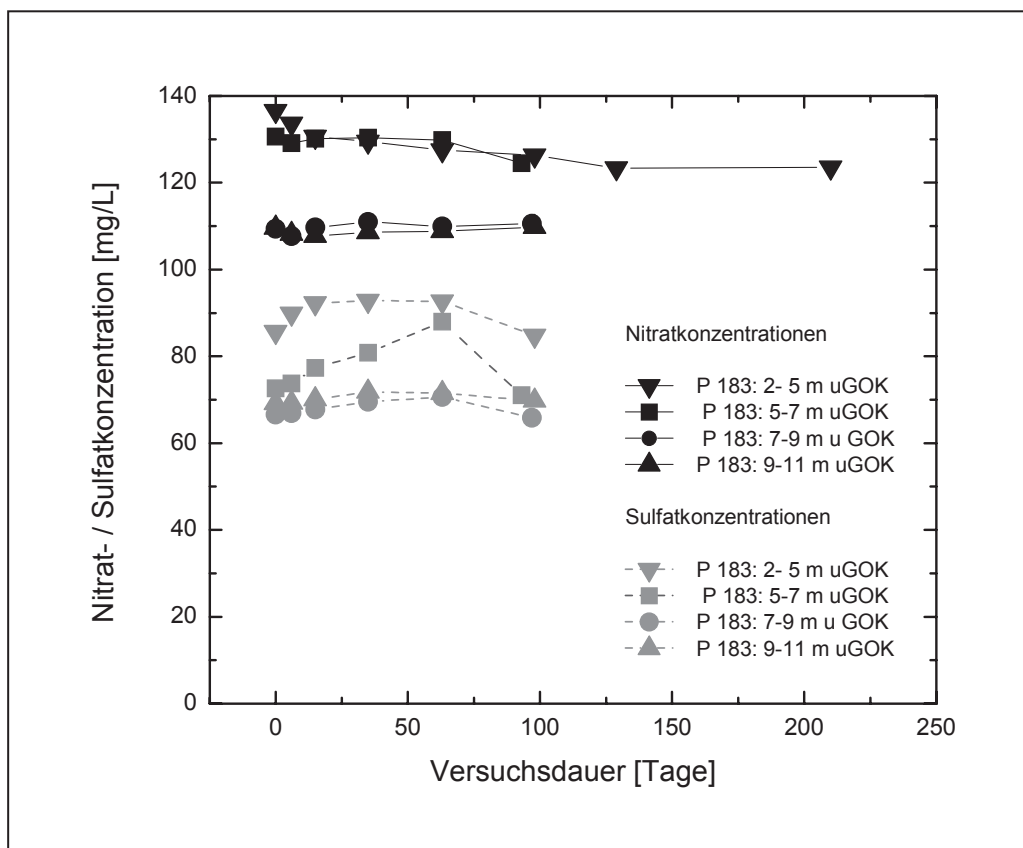


Abbildung 5.3.2. Darstellung der Nitrat- und Sulfatkonzentration in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 183 (4 Entnahmetiefen).

In den Versuchen P 183 (2-5), P 183 (7-9) und P 183 (9-11) ist ein Umsatz von Nitrat bereits nach 6 bzw. 15 Tagen nicht mehr an den Konzentrationsverläufen festzustellen. Im Versuch P 183 (5-7) kam es nach 35 Tagen zu einer Wiederaufnahme der Umsatzfähigkeit. Bis auf den Versuch P 183 (2-5) wurden alle Versuche nach 95 Tagen abgebrochen. Der Versuch der bis zu diesem Zeitpunkt kontinuierlich Nitrat umgesetzt hat, P 183 (2-5), lief weitere 154 Tage.

Alle Versuche zeigten bis zum Versuchstag 65 einen Anstieg der Sulfatkonzentrationen (Abbildung 5.3.1). Von den drei abgebrochenen Versuchen hätte insbesondere der Versuch P 183 (5-7) noch weiter laufen können, hier scheint die Umsatzfähigkeit noch nicht am Ende gewesen zu sein. Andererseits zeigt der wei-

ter gelaufene Versuch P 183 (2-5) bis zu seinem Versuchsende (Tag 249) keinen weiteren maßgeblichen Umsatz.

Im Verlauf des Versuches konnte auch Nitrit nachgewiesen werden (Abbildung 5.3.3.), dass während des Versuchszeitraumes in Versuch P 183 (2-5) und P 183 (9-11) wieder umgesetzt wurde.

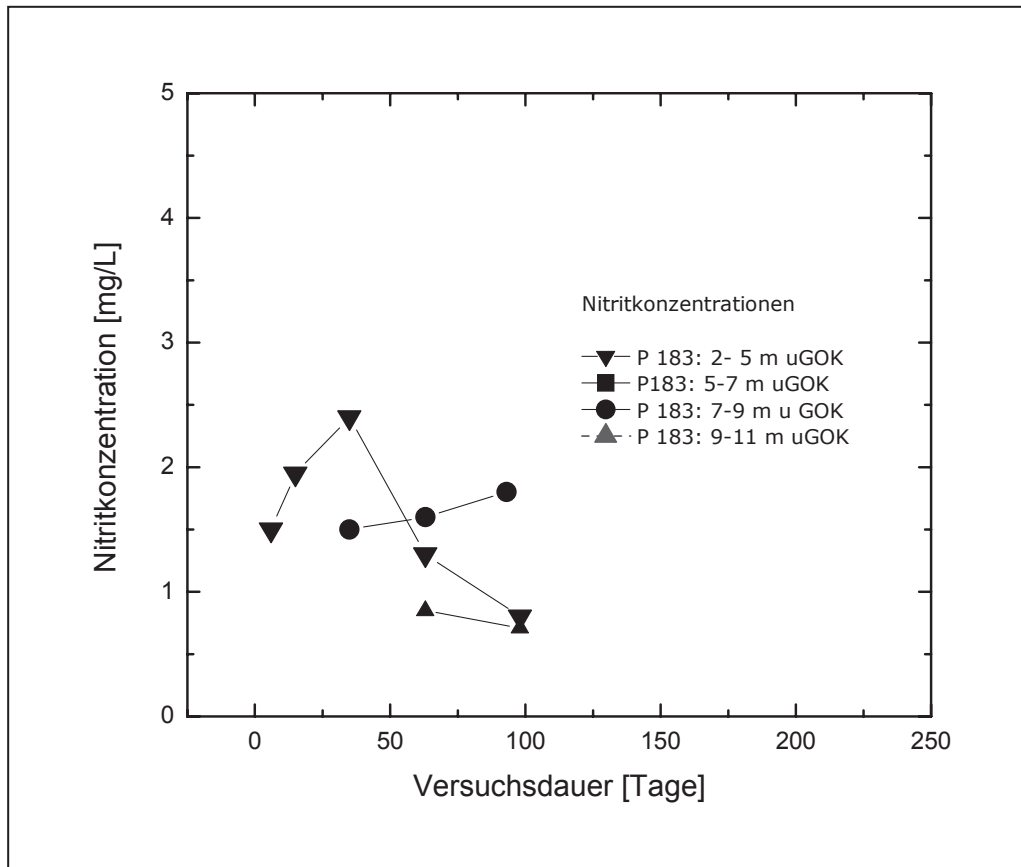


Abbildung 5.3.3. Nitritbildung in den Batchversuchen P 183.

In P 183 (7-9) deutet sich eine Akkumulation von Nitrit an, die einen weiteren Umsatz gehemmt hätte. Für die gefundenen hohen Nitritkonzentrationen können ungünstige Milieubedingungen für eine vollständige Denitrifikation verantwortlich sein. Ammonium konnte gleichzeitig nicht nachgewiesen werden, so dass eine Hemmung der Nitratammonifikation nicht anzunehmen ist. Es ist für die Versuche nicht auszuschließen, dass die Tiefkühlung der Proben einen Einfluss auf die optimale Einstellung der Milieubedingungen hatte.

Die Versuche wurden hinsichtlich der kinetischen Parameter ausgewertet. Es wurden Reaktionen 1.ter Ordnung angepasst. Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_1 zeigt Abbildung 5.3.4 Für die Ermittlung einer Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung werden die Nitratkonzentrationen im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Auftragung der Konzentration $\ln c$ über der Zeit t ergibt dann eine Gerade mit der Steigung $-k_1$ (vgl. Kapitel 2.3.7 – Kinetik der Denitrifikation).

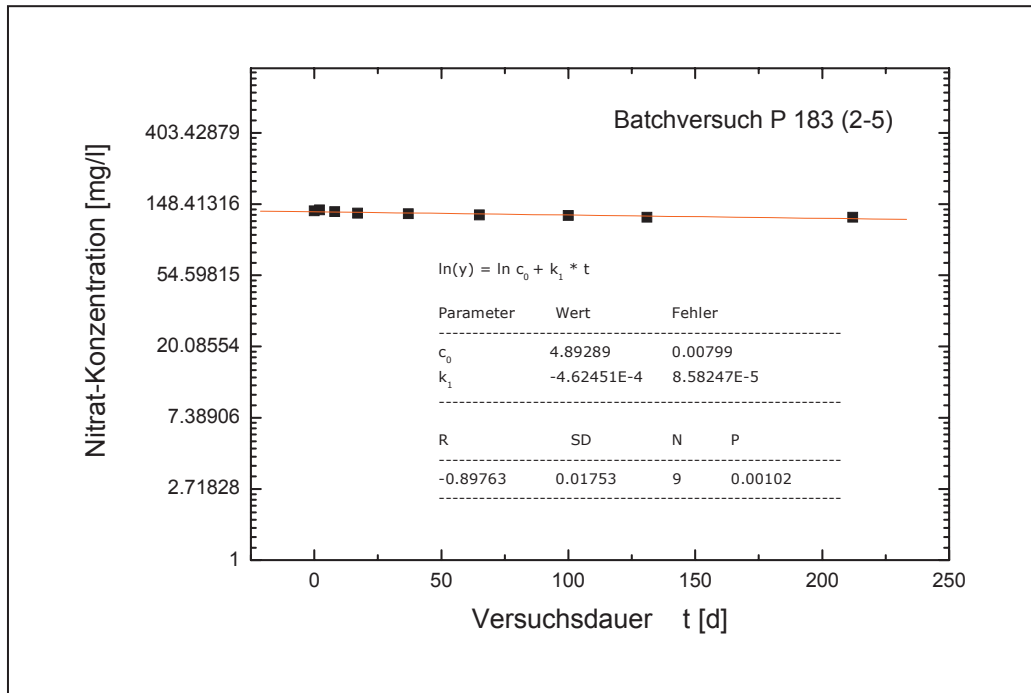


Abbildung 5.3.4. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_1 [1/d] für den Nitratabbau in P 183 (2-5).

Für die Anpassung wurde der Zeitraum verwendet, in dem noch ein Abbau, bzw. eine Konzentrationserniedrigung, stattgefunden hat. Die Dauer des Auswertungszeitraumes ist angegeben.

Für alle Versuche sind die Ergebnisse in Tabelle 5.3.2 dargestellt.

Tabelle 5.3.2. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 183.

Versuch	Versuchsdauer d	Auswertungszeitraum d	k_0 (mg/Ld)	k_1 (1/d)	c_0 (mg/L)	R
P 183 (3-5)	249	249	-	-0,00046	136,6	-0,89
P 183 (5-7)	95	95	-	-0,00035	130,6	-0,76
P 183 (7-9)	95	8	-	-0,00598	113,9	-0,86
P 183 (9-11)	95	17	-	-0,00254	113,7	-0,78

Legende:

- k_0 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung
- k_1 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung
- c_0 = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion
- R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion

Die Ergebnisse zeigen eine mäßige Korrelation, die wahrscheinlich durch die Hemmung der Denitrifikation und der für eine vollständige Denitrifikation nicht vorliegenden Milieubedingungen bedingt ist. Der Gehalt an verfügbarem reaktivem Material (sulfidischer Schwefel oder organischer Kohlenstoff) ist in den oberen Bereichen des Grundwasserleiters zudem als gering einzustufen (vgl. Kapitel 5.1.3 und 5.1.4).

5.3.2 Batchversuch P 335

An den 6 ausgeführten Batch-Versuchen an der Messstelle P 335 wurde ein Abbau zwischen 24 und 36 % bezogen auf die Anfangsmasse von Nitrat im Versuchsgefäß festgestellt. Die Abbildungen Abbildung 5.3.5 und Abbildung 5.3.6 zeigen den Verlauf der Nitrat-, Nitrit- und Sulfatkonzentrationen während des Versuchs.

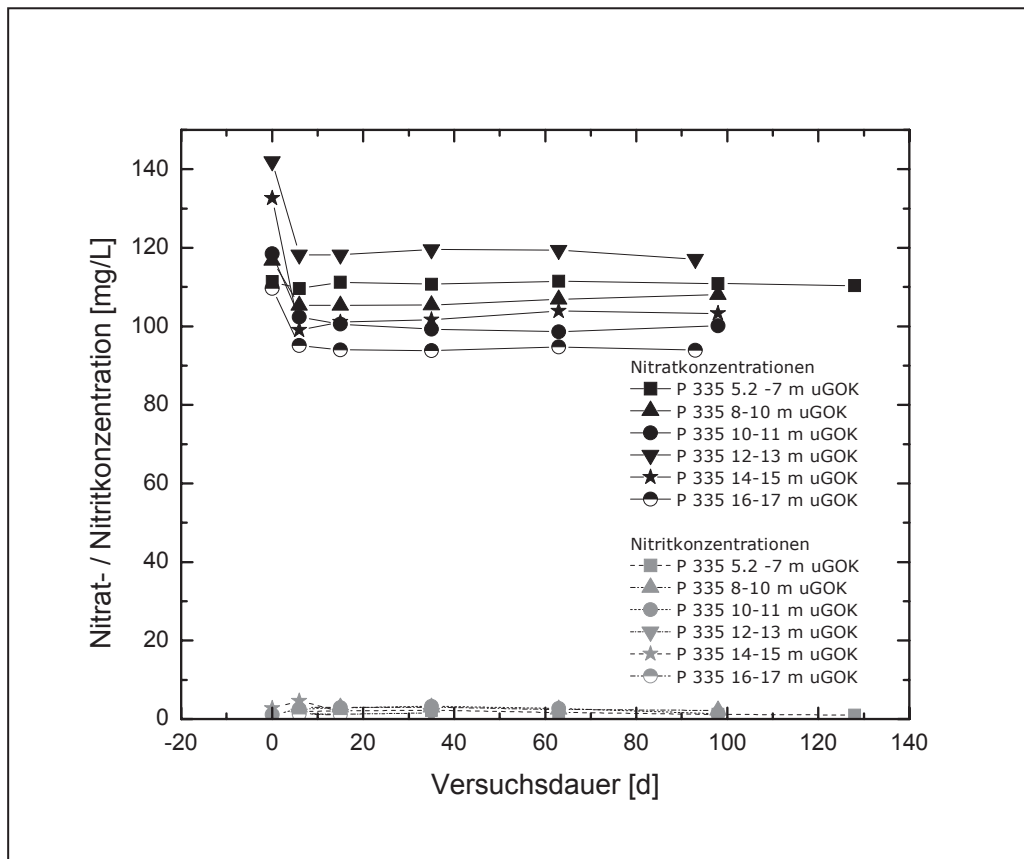


Abbildung 5.3.5. Darstellung der Nitrat- und Nitritkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 335 (6 Entnahmetiefen).

In den Versuchen findet der Abbau innerhalb der ersten 10 bis 20 Versuchstage statt. Es findet kein vollständiger Abbau statt, alle Versuche weisen eine erhöhte Nitritkonzentration auf, die sich über den Versuchszeitraum nicht wesentlich verändert. Auch die Sulfatkonzentrationen verändern sich nur wesentlich in den ersten Versuchstagen (Abbildung 5.3.6).

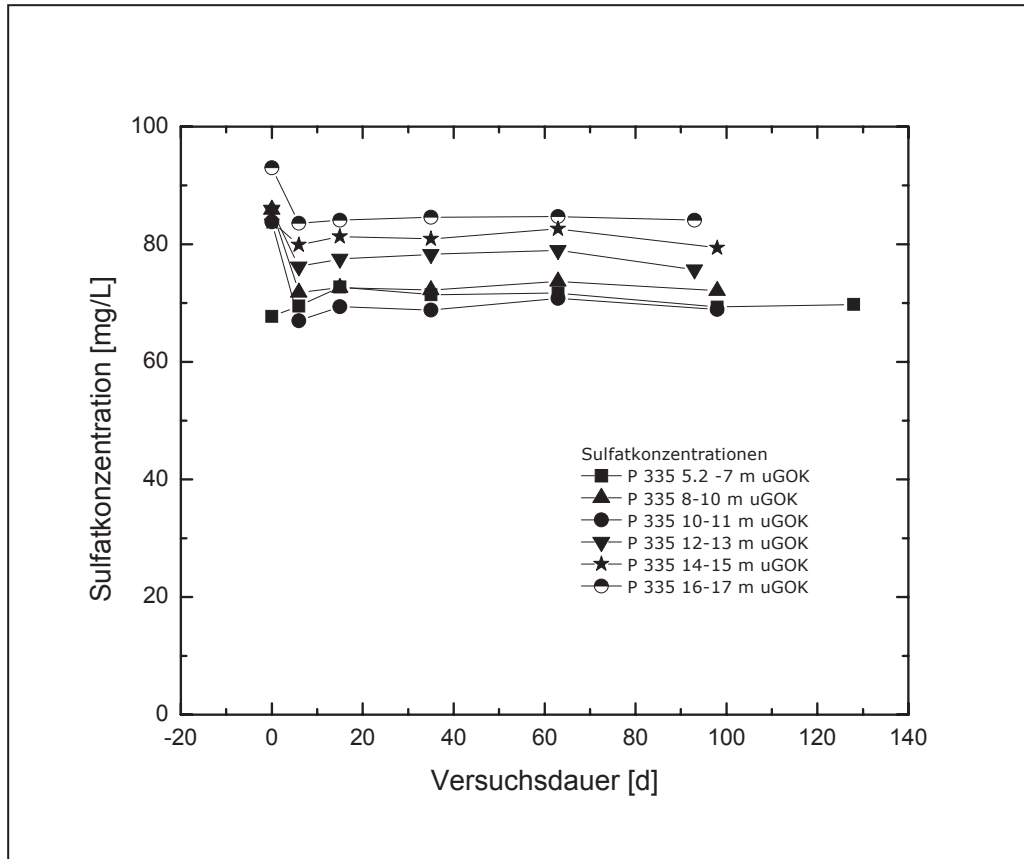


Abbildung 5.3.6. Darstellung der Sulfatkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 335 (6 Entnahmetiefen).

An den Versuchen P335 (5,2-7) und P 335 (12-13) lässt sich zum Versuchsende hin ein geringfügiger Umsatz feststellen. Die Versuche wurden nach 93, 98 und 128 Tagen abgebrochen. Die Abbausituation scheint auch bei diesen Versuchen geprägt zu sein von der Verfügbarkeit reaktiven Materials (oberer Bereich des Grundwasserleiters mit wenig reaktivem Material) sowie einer möglichen Hemmung durch Nitritakkumulation. Wie bei P 183 sind die Gehalte verfügbaren reaktiven Materials, bei Schwefelgesamtgehalten kleiner als 100 mg/kg und Gesamtkohlenstoffgehalten von 300 bis 800 mg/kg, eher gering. Das verwendete Gesteinsmaterial stammt aus einem oxidierten Bereich des Grundwasserleiters (vgl. Tabelle 4.7.3) in dem verfügbares Material vermutlich bereits aufgebraucht ist.

Da jedoch Nitrat abgebaut wurde, wurden Geschwindigkeitskonstanten entsprechend dem Vorgehen bei P 183 ermittelt. Wie bei P 183 wurde für die Anpassung der Zeitraum verwendet, in dem noch ein Abbau, bzw. eine Konzentrationserniedrigung, stattgefunden hat. Die Dauer des Auswertungszeitraumes ist angegeben. Angepasst wurden Reaktionen 1. Ordnung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3.3 dargestellt.

Tabelle 5.3.3. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 335.

Versuch	Ver- suchs- dauer	Auswer- tungszei- traum	k_0	k_1	c_0	R
	d	d	(mg/Ld)	(1/d)	(mg/L)	
P 335 (5,2-7)	128	8	-	-0,00773	118,8	-0,83
P 335 (8-10)	98	8	-	-0,0111	116,8	-0,87
P 335 (10-11)	98	17	-	-0,00788	118,5	-0,82
P 335 (12-13)	93	8	-	-0,0181	142	-0,73
P 335 (14-15)	98	8	-	-0,0321	132,6	-0,9
P 335 (16-17)	93	17	-	-0,00704	109,7	-0,76

Legende:

k_0 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung

k_1 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung

c_0 = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion

R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion

5.3.3 Batch-Versuch P 370

Die Auswertung der Batchversuche ist nachfolgend an den Versuchen der Probenahmestelle P370 dargestellt. In Abbildung 5.3.7 sind die Kurven der Konzentrationen von Nitrat für Gesteinsmaterial aus 6 unterschiedlichen Teufen der Probenahmestelle P370 abgebildet.

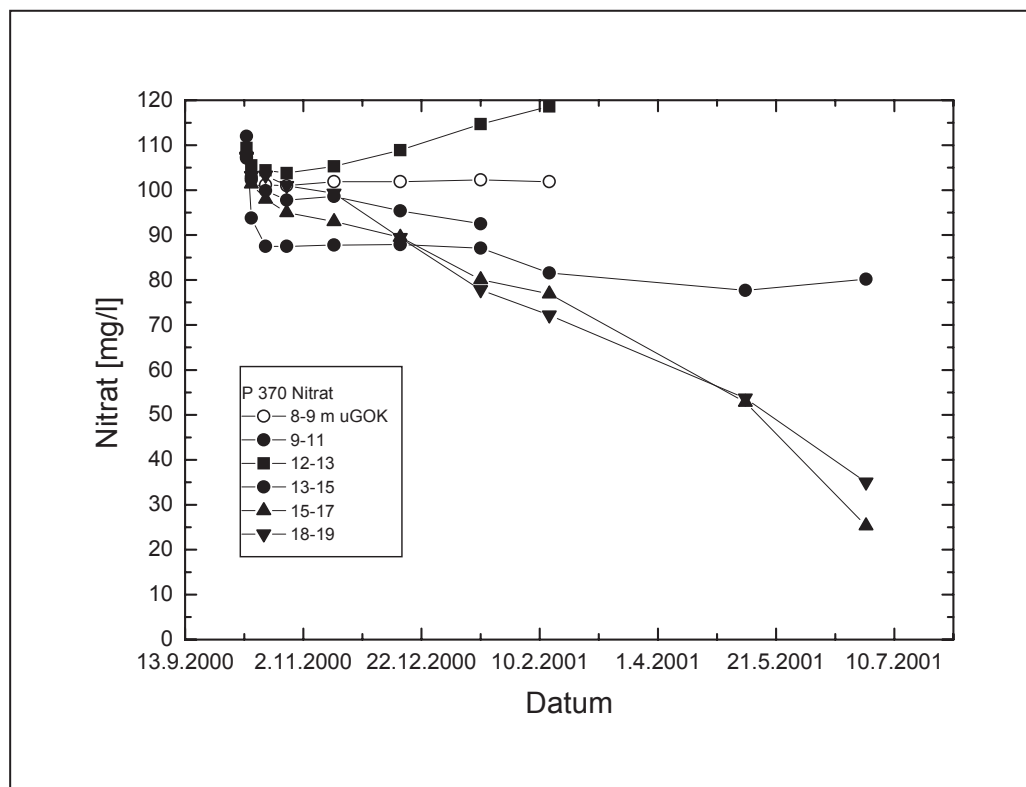


Abbildung 5.3.7. Darstellung der Nitrat- und Nitritkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 370 (6 Entnahmetiefen).

Von den ausgeführten Versuchen erreichen 2 Versuche Abbauleistungen gemäß der Definition aus Tabelle 5.3.1 von 83,4 % (P370 – 15-17 m uGOK) sowie 76,5 % (P370 – 18-19 m uGOK). Ein Versuch erreicht 48 % Abbauleistung (P370 – 9-11 m uGOK), die anderen drei Versuche bleiben mit ihrer Abbauleistung deutlich unterhalb von 50 % Abbauleistung. In einem Versuch ist ein Anstieg der Nitratkonzentration zu verzeichnen. Hier hat kein Abbau stattgefunden, im Gegenteil, die Nitratkonzentration erhöhte sich linear. Dies ist vermutlich nicht auf eine Nitrifikation zurückzuführen, sondern hängt mit der Probenahme zusammen:

Um die ausgewählten Parameter der Batch-Lösung zu analysieren, musste zu den Zeitpunkten der Probenahme eine Wasserprobe aus dem Batch-Gefäß entnommen werden. Um das Verhältnis zwischen Wasser und Sediment nicht zu beeinflussen, wurde die so entnommene Wasserprobe mit dem üblichen Zugabewasser (i.d.R. Wasser aus der Messstelle P481) ersetzt. Dabei kam es über das Zugabewasser wieder zu einem Eintrag von Nitrat in das Batch-Gefäß. Dieser Eintrag wurde in der Stickstoffbilanz eines jeden Versuches rechnerisch berücksichtigt. Der Eintrag kann jedoch im Fall einer gehemmten oder gar nicht ablaufenden Umsatzreaktion von Nitrat nach mehreren Beprobungen und Wiederauffüllungen zu dem beobachteten Phänomen führen.

Die Versuche zeigen deutlich die Tiefenabhängigkeit der Abbauleistung. Je tiefer der Bereich liegt, aus dem eine Probe für den Batch-Versuch entnommen wurde, desto höher ist die Abbauleistung. Für die Proben aus den Tiefen 15-17 und 18-19 m uGOK gilt, dass sie den höchsten auf die Trockensubstanz des eingesetzten Materials bezogenen Abbau im ganzen Untersuchungsgebiet aufweisen. Mit Werten von 41.530 µgN/kg (15-17 m uGOK) und 38.273 µgN/kg (18-19 m uGOK) liegen sie um den Faktor 2 bis 3 höher als Versuche mit vergleichbar hohen Abbauleistungen (vgl. Tabelle 5.3.1). An der Stelle der Gesteinsentnahme, an der sich gleichzeitig die Grundwassermessstelle P370 befindet, herrschen reduzierte Bedingungen im Grundwasserleiter (vgl. Tabelle 4.7.3, Kapitel 4.7.2). Zudem weisen die Teufen einen vergleichsweise hohen Schwefelgesamtgehalt auf (vgl. Tabelle 5.3.1). Hier ist reaktives Material vorhanden, gleichzeitig wird bei Vorhandensein des entsprechenden Oxidationsmittels (Nitrat) eine Denitrifikation einsetzen. Betrachtet man den Verlauf der Sulfatkonzentrationen über die Zeit und die Tiefe wird deutlich, dass in den Teufen, in denen Nitrat abnimmt, Sulfat stark zunimmt (Abbildung 5.3.8).

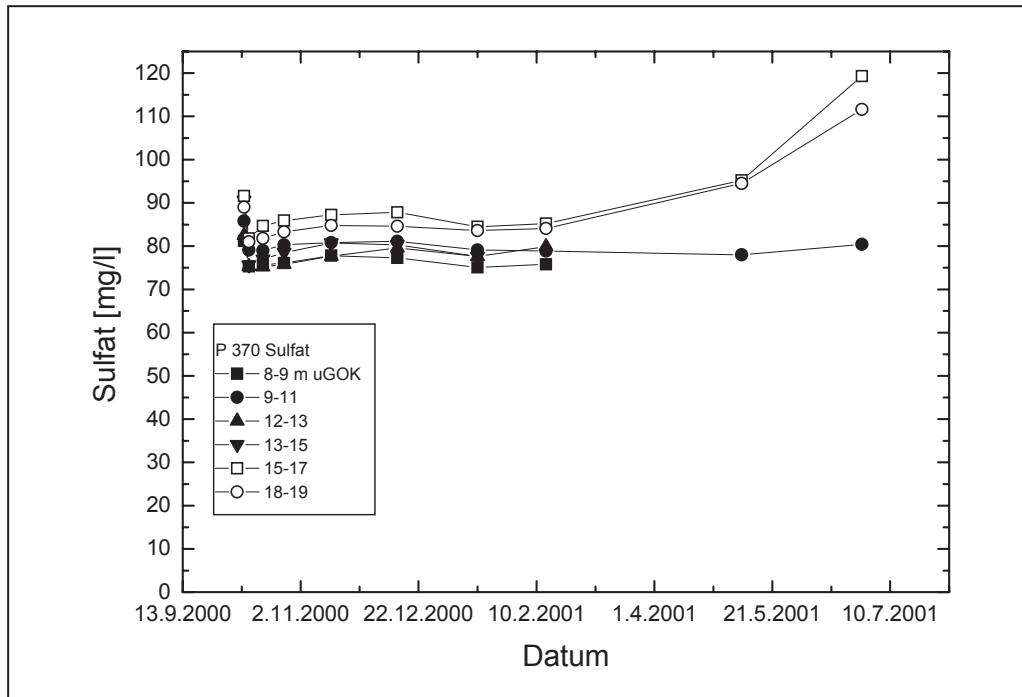


Abbildung 5.3.8. Darstellung der Sulfatkonzentrationen in Batch-Versuchen an Material der Entnahmestelle P 370 (6 Entnahmetiefen).

In Abbildung 5.3.9 ist der theoretisch mögliche Verlauf der Sulfatkonzentration für die beiden Batch-Versuche P370 (15-17) und P370 (18-19) dargestellt. Er entspricht der Stöchiometrie der Gleichung (Gl. 2.3.11), dargestellt in Tabelle 5.3.4.

Tabelle 5.3.4. Theoretische Umsatzverhältnisse von Nitrat / Sulfat – autotrophe Denitrifikation (vgl. Umsatzgleichungen in Kapitel 2)

Umsatzreaktion	Umsatzverhältnis
Aus Gleichung 2.3.11 ergibt sich	
$\text{FeS}_2 + 3 \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{FeOOH} + 1,5 \text{N}_2 + \text{CO}_2$	
	1 mg/L NO_3^- setzt 1,033 mg/L SO_4^{2-} frei

Die Zunahme von Sulfat im Batch-Versuch lag danach nur unwesentlich unter der stöchiometrisch zu ermittelnden. Für den Bereich der Messstelle kann daher ein Potential für eine Denitrifikation mit Disulfidschwefel angenommen werden.

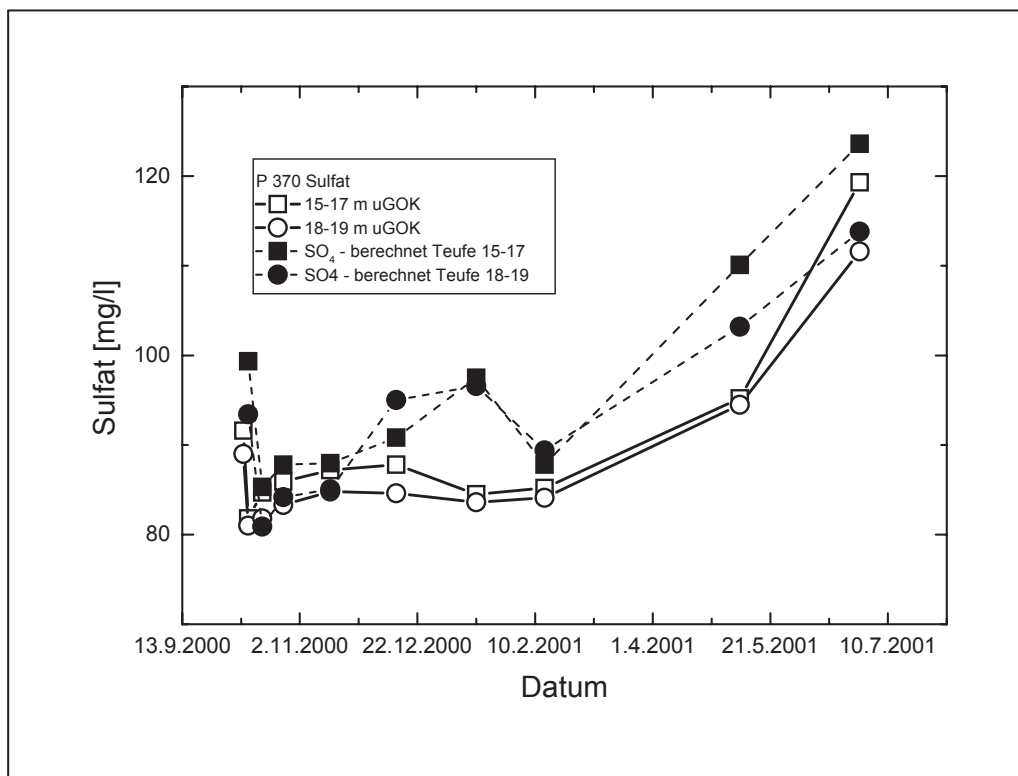


Abbildung 5.3.9. Verlauf der Sulfatkonzentration im Batchversuch P 370, Teufen 15-17 und 18-19 m uGOK und Darstellung des theoretischen Verlaufs der Sulfatkonzentration für eine Denitrifikation mit Disulfidschwefel.

Die Kinetik der Reaktion lässt sich aus dem Konzentrationsverlauf ermitteln (vgl. Kapitel 2.3.7). An den Verlauf der Nitratkonzentration im Bereich der Messstelle P 370 können Reaktionen 0.ter Ordnung und Reaktionen 1.ter Ordnung angepasst werden. Die Reaktionskonstanten k für Nitrat sind der Tabelle 5.3.5 dargestellt.

Tabelle 5.3.5. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat in P 370.

Versuch	Ver- suchs- dauer d	Auswer- tungszei- traum d	k_0 (mg/Ld)	k_1 (1/d)	c_0 (mg/L)	R
P 370 (8-9)	95	8	-	-0,00636	107,4	-0,86
P 370 (9-11)	263	8	-	-0,0264	112	-0,87
P 370 (12-13)	95	17	-	k.A.	k.A.	k.A.
P 370 (13-15)	95	95	-0,11031	-	107,1	-0,87
P 370 (15-17)	263	262	-0,26900	-	108,9	-0,98
P 370 (18-19)	263	262	-0,26321	-	107,5	-0,99

Legende:

- k_0 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung
- k_1 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung
- c_0 = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion
- R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion
- k.A. = keine Auswertung möglich

Zur Ermittlung der k-Werte siehe auch Kapitel 2.3.7.

Die Abbildung 5.3.10 zeigt für die Messstelle P370, Tiefe 15-17 m uGOK, beispielhaft die Auswertung für die Anpassung der Reaktion 0.ter Ordnung an den Konzentrationsverlauf von Nitrat.

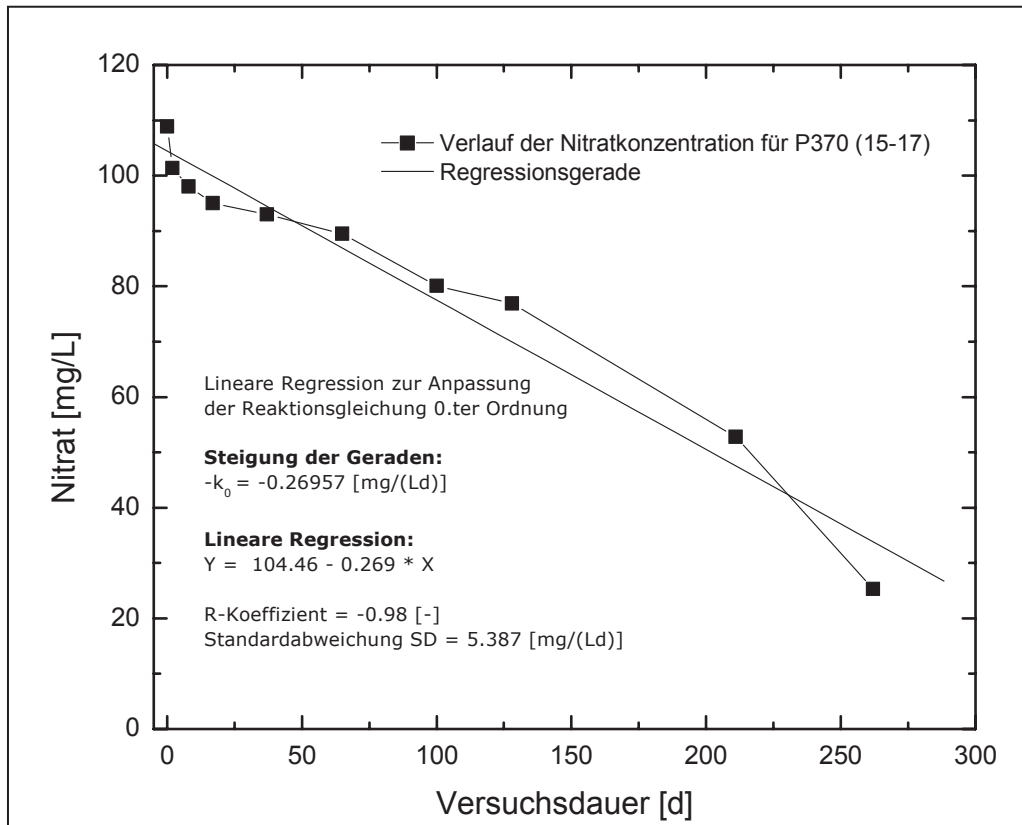


Abbildung 5.3.10. Anpassung der Reaktionsgleichung 0.ter Ordnung an den Nitrat-Konzentrationsverlauf des Batch-Versuchs P370, Tiefe 15-17 m uGOK.

5.3.4 Batch-Versuche an weiteren Gesteinsproben aus Rammkernsondierungen

Mit Material aus den Entnahmestellen P 248, P 354, P 365, P 369, P 372, P 377, P 481 und P 483 wurden weitere 30 Versuche zum Abbau von Nitrat ausgeführt (Rohdaten in Anlage 15). Dabei konnte nur für 9 Versuche ein Abbau über 5 % entsprechend der o.a. Definition erreicht werden. Nur für die Versuche P 377 (7-9), P 481 (17-19), P 483 (8-9) und P 483 (12,5-13) wurde eine Abbauleistung von mehr als 10 % ermittelt. Das Material stammte überwiegend aus oberflächennahen Bereichen des Grundwasserleiters, d.h. bis zu 10 m uGOK. Die höchsten Abbauleistungen ergaben sich dort, wo erhöhte Disulfidgehalte im Boden festgestellt wurden. In keiner Messstelle lief eine vollständige Denitrifikation ab. Zusammenfassend weisen die Versuche P 248, 354, 365, 369, 372 bei Betrachtung der Wasseranalysen keine Anzeichen einer Hemmung der Denitrifikation auf (siehe Wasseranalysen in Anlage 15). Der geringe Abbau ist wahrscheinlich auf

das geringe Angebot an reaktivem, bzw. verfügbarem reaktiven Material zurückzuführen. Daher wurden die Versuche nach 267, 265, bzw. 271 Tagen abgebrochen. Zum Zeitpunkt des Abbruchs hatten sich bereits seit etwa 120 Tagen keine Veränderungen mehr in den Konzentrationen ergeben.

Der Versuch 377 weist in der Tiefe 7-9 m uGOK (P 377 (7-9)) eine stark gestiegene Konzentration von Aluminium im Batch-Gefäß auf. Die Konzentration von Aluminium (als Al^{3+}) in der Tiefe, die die höchste Abbauleistungen ergab (P 377 – (7-9)), betrug am Versuchsende 14.680 $\mu\text{g/L}$ bei einem pH-Wert von $\text{pH}=3,93$. Die Vermutung einer ablaufenden autotrophen Denitrifikation ergab sich aus der Entwicklung von Nitrat- und Sulfatkonzentration. Die Sulfatkonzentration stieg allerdings schon nach etwa 50 Versuchstagen auf Werte an, die nicht nur durch eine autotrophe Denitrifikation entstanden sein können. Hier muss der Einfluss von Luftsauerstoff vermutet werden.

Der Versuch P 377 (7-9) wurde nach 285 Tagen Laufzeit beendet, da seit dem Versuchstag 237 keine Veränderung in den Nitratkonzentrationen mehr zu verzeichnen war.

Für die Versuche wurde kein Geschwindigkeitsparameter angepasst, da die Abbauleistung zu gering war.

5.3.5 Batchversuche an Material aus der SGM-Bohrung

An den gestört entnommenen Gesteinsproben an Material aus der SGM-Bohrung nach Tabelle 5.3.6 wurden Batch-Versuche ausgeführt. Die Rohdaten sind in Anlage 13 dargestellt.

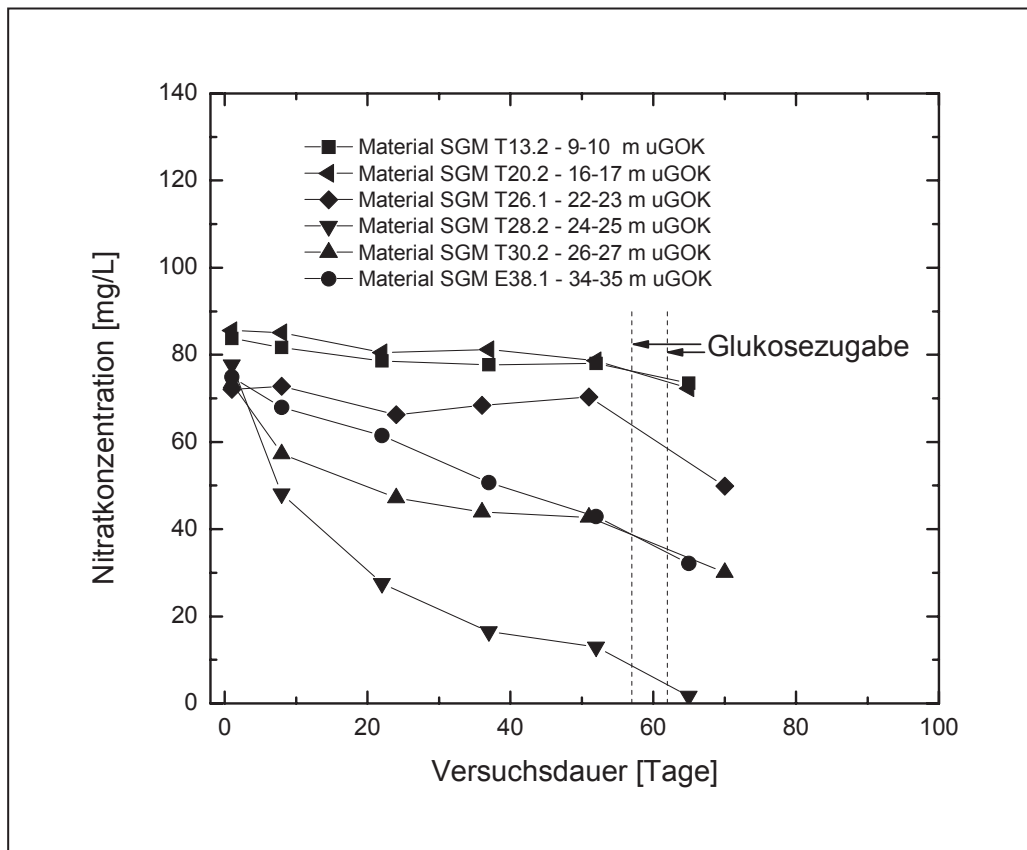
Tabelle 5.3.6. Batchversuche an Material aus der SGM-Bohrung

Proben-Nr.	Teufe [m]
T13.2	9-10
T20.2	16-17
T26.1	22-23
T28.2	24-25
T30.2	26-27
T38.2	34-35

In Abbildung 5.3.11 ist die Entwicklung der Nitratkonzentrationen über den Versuchszeitraum dargestellt.

Die größte Abbauleistung lag bei 75,6 % und wurde in der Tiefe 24-25 m erreicht (T28.2). Die zwei Versuche T30.2 und E38.1 erreichten etwa 50 % Abbauleistung und T13.2 und T20.2 erreichten etwa 15 % Abbauleistung. Die Sulfatkonzentra-

tionen sind nur relativ geringen Schwankungen unterworfen. Ein Anstieg, wie z.B. für eine autotrophe Denitrifikation zu erwarten wäre, fand nicht statt (vgl. Anlage 13).



Legende:

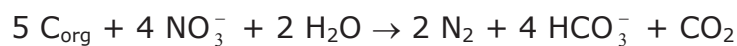
Glucosezugabe

Am 57. Tag wurde den Versuchen T13.2, T20.2, T28.2 und E38.1 Glucose zugegeben, am 62. Tag den Versuchen T26.1 und T30.2.

Abbildung 5.3.11. Entwicklung der Nitratkonzentration in Batchversuchen an Material aus der SGM-Bohrung

Nach etwa 50 Tagen veränderten sich die Nitratkonzentrationen in fünf Versuchen nicht mehr. Nur im Versuch E38.1 sinkt die Nitratkonzentration weiter. Den Proben wurde Kohlenstoff in Form von je 2mg Glucose zugegeben. Alle Proben reagierten auf die Zugabe nochmals mit einem deutlichen Rückgang der Nitratkonzentrationen, wie man an dem steiler werdenden Kurvenverlauf in Abbildung 5.3.11 sehen kann (T28.2 und T30.2). Die Kurve der Probe E38.1 fällt etwa genauso stark ab, wie vor der Glucosezugabe. Daraus kann man schließen, dass hier eine heterotrophe Denitrifikation vorliegt, deren Reaktionsgeschwindigkeit bis dahin jedoch noch nicht durch Substratmangel limitiert wurde. Im Fall der Proben mit wieder steiler abfallendem Kurvenverlauf könnte die Stagnation im Nitratrückgang auf Substratmangel bei heterotropher Denitrifikation zurückzuführen sein.

Bei den Proben T13.2, T20.2 und T26.1, die bis zur Zugabe von Glucose nur eine geringe Nitrat-Abnahme zeigten, ist lediglich bei der Probe T26.1 ein deutlicher Konzentrationsrückgang zu erkennen. Ein Mangel an verwertbarem Kohlenstoff könnte die Ursache dafür sein, dass bisher kaum Nitrat abgebaut wurde. Die Nitratkonzentrationen der beiden anderen Proben sind zwar auch etwas rückläufig, aber nur in sehr geringem Maße. Ob eine heterotrophe Denitrifikation vorliegt kann mit einer stöchiometrischen Betrachtung abgeschätzt werden, wenn der Nitratrückgang und die Abnahme des Kohlenstoffvorrates in der Lösung betrachtet wird. Ausgehend von Gleichung (Gl. 2.3.8):



werden der Nitratrückgang und der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) stöchiometrisch in Beziehung gesetzt. Nach dieser Gleichung müsste das Verhältnis zwischen $\Delta C : \text{NO}_3^-$ gleich 1,25 sein. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 5.3.7 dargestellt:

Tabelle 5.3.7. DOC-Gehalt bei Batchversuchen zur Denitrifikation

Versuch	T13.2	T20.2	T28.2
DOC [mg/L] Startwerte	16,1	7,0	27,0
Δ DOC [mg/L] nach 52 Tagen	-2,43	-0,90	-3,72
$\Delta C : \Delta \text{NO}_3$	0,42	0,13	0,06

Legende:

Δ DOC negativ bedeutet DOC-Abnahme, Δ DOC positiv DOC-Zunahme

Das Ergebnis zeigt, dass weniger DOC verbraucht wird, als stöchiometrisch zu erwarten ist. Dies kann verschiedene Gründe haben:

- die heterotrophe Denitrifikation wird von einem anderen Vorgang überlagert, der ebenfalls zu einer Abnahme der Nitratkonzentration führt
- der DOC ist als Parameter zu ungenau, um einen Abbau nach Gleichung 2.3.8 berechnen zu können
- der DOC war nicht von Mikroorganismen verwertbar.

Alle drei Begründungen können zutreffen. Die Versuche an Material aus den Rammkernsondierungen haben gezeigt, dass eine autotrophe Denitrifikation stattfinden kann. Zudem ist ebenfalls organisches Material in Form von fossilen Holzteilchen im Grundwasserleiter vorhanden das Umsatzreaktion zugänglich sein könnte.

Für die Kinetik der Reaktion wurden Reaktionen 0.ter Ordnung und Reaktionen 1.ter Ordnung angepasst. Die Reaktionskonstanten k_0 und k_1 für Nitrat sind der Tabelle 5.3.8 dargestellt.

Tabelle 5.3.8. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung.

Versuch	Ver- suchs- dauer	Auswer- tungszei- traum	k_0	k_1	c_0	R
	d	d	(mg/Ld)	(1/d)	(mg/L)	
T 28.2	65	65	-	-0,05023	77,7	-0,94
T 26.1	70	70	-	-0,00421	72,1	-0,77
T 30.2	70	70	-	-0,01101	73,5	-0,95
E 38.1	65	65	-0,639	-	74,9	-0,99
T 13.2	65	65	-0,1331	-	83,8	-0,94
T 20.2	65	65	-0,1817	-	85,6	-0,94

Legende:

- k_0 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung
- k_1 = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung
- c_0 = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion
- R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion
- k.A. = keine Auswertung möglich

5.3.6 Zusammenfassende Betrachtung der Batch-Versuche an Material aus Rammkernsondierungen

Eine Auftragung des Abbaus [$\mu\text{g N / kg}$] für alle Untersuchungen an Material aus Rammkernsondierungen zeigt Abbildung 5.3.12. Die Abbildung zeigt die Zunahme des Abbaus von Stickstoff mit der Tiefe aus dem das Material stammt. Diese Zunahme ist verknüpft mit dem steigenden Gehalt von Gesamt- und Disulfidschwefel über die Tiefe. Allerdings sind in den Bereichen bis 20 m u GOK nur geringe Gehalte an Gesamtschwefel und Disulfidschwefel im Grundwasserleiter vorhanden (vgl. Kapitel 5.1.4).

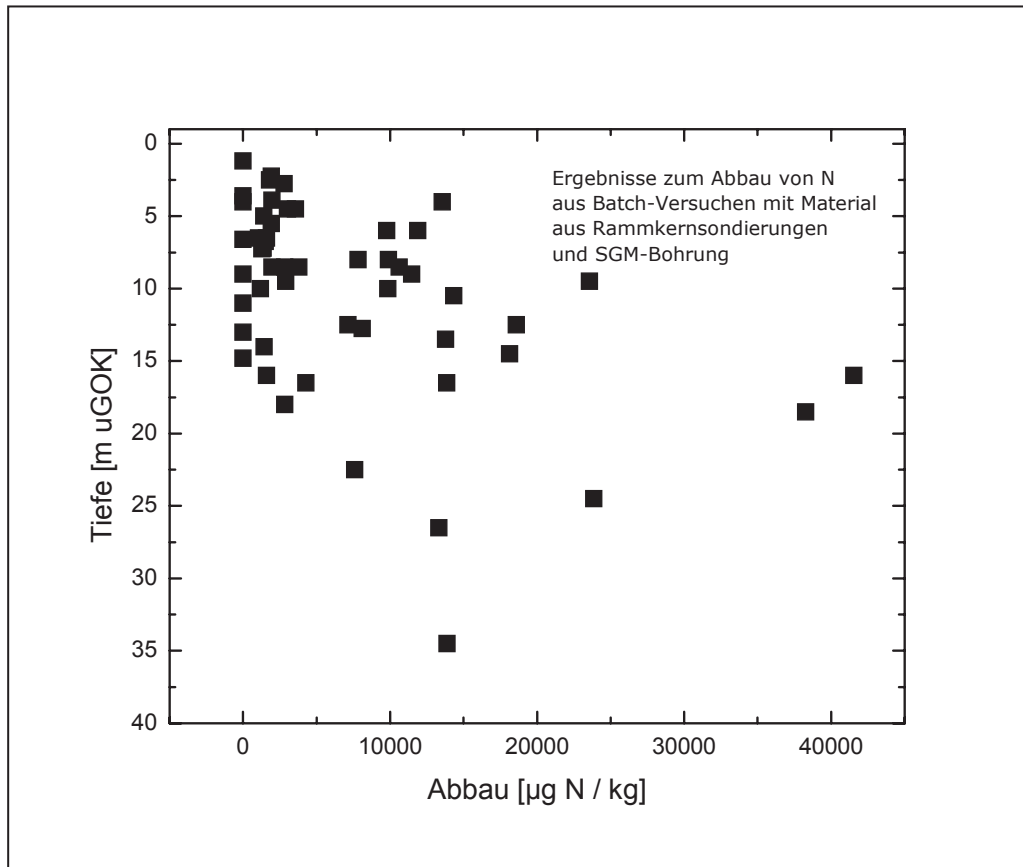


Abbildung 5.3.12. Darstellung der Abbauergebnisse an Material aus den Rammkernsondierungen und der SGM-Bohrung über die Tiefe.

Es ist zu beachten, dass für die Versuche kein vollständiger Abbau erreicht wurde. Dies ist sowohl auf Hemmungen des Prozesses zurückzuführen (hohe Aluminiumkonzentrationen, Nitritakkumulation), wie auch auf ein geringes Angebot an verfügbarem reaktivem Material. Aus den Versuchsergebnissen ergibt sich zudem, dass für Batch-Versuche teilweise mit langen Versuchsdauern zu rechnen ist, da sich die Mikroorganismen erst an die Umgebung anpassen müssen, bevor eine Umsatzreaktion beginnen kann.

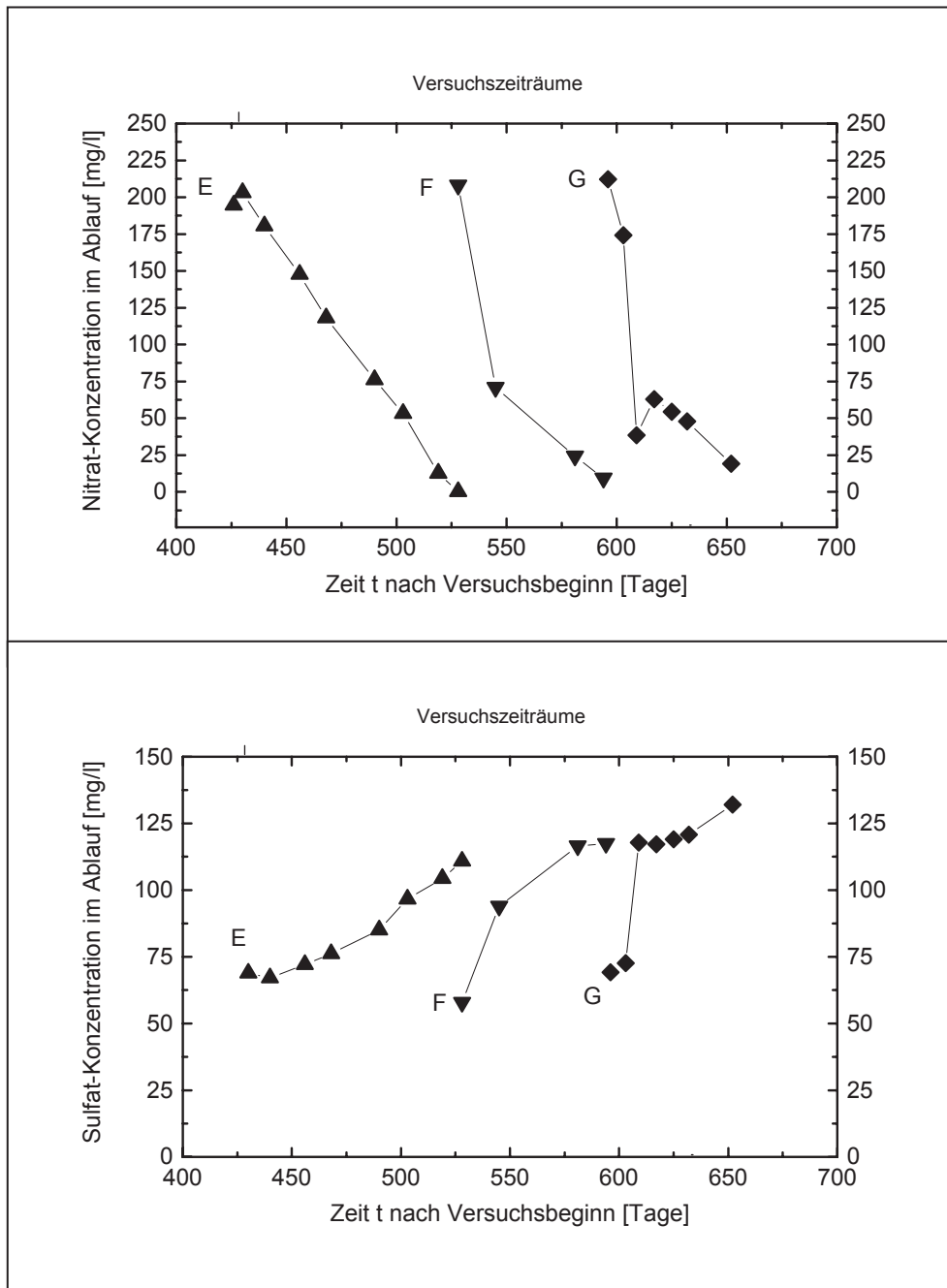
5.3.7 Säulenversuche

In den Säulenversuchen am Material der Kernproben L25 und L33 wurden ebenfalls Hinweise für das Ablaufen einer autotrophen Denitrifikation gefunden. Exemplarisch für die Auswertung der Säulenversuche ist hier der Säulenversuch L25 dargestellt (Abbildung 5.3.13).

Die Rohdaten aller Säulenversuche sind in Anlage 12 dargestellt.

Die Säule hat nach einer Adaptionsphase von etwa 100 Tagen die Reduktion von Nitrat aufgenommen. Die Ablaufkonzentrationen von Nitrat sind so gering, dass für die betrachteten drei Versuchszeiträume (E, F und G) jeweils von einer vollständigen Reduktion ausgegangen werden kann.

Erstaunlich sind jeweils die sehr kurzen Zeiträume, in denen die Reduktionsprozesse abgelaufen sind (siehe Abbildung 5.3.13 und Tabelle 5.3.9).



Dargestellt sind exemplarisch die Versuchszeiträume E, F und G im Zeit-Konzentrations-Diagramm von Nitrat (**oben**) und von Sulfat im Zeit-Konzentrations-Diagramm im Ablauf von Säule L25 (**unten**).

Abbildung 5.3.13. Darstellung der Zeit-Konzentrations-Diagramme von Nitrat und Sulfat im Ablauf von Säule L25.

Tabelle 5.3.9. Anfangs -und Endwerte im Ablauf der Säule L25 in den Versuchszeiträumen E, F und G. Darstellung der Reaktionsdauer.

Versuchs- zeitraum	Reakti- onsdauer	Nitrat mg/L		Sulfat mg/L		pH- Wert	
		C _{ANF}	C _{END}	C _{ANF}	C _{END}	pH _{ANF}	pH _{END}
E	98 Tage	203,1	0,2	68,9	110,8	4,6	5,5
F	66 Tage	208,1	9,3 ¹⁾	57,9	117,4	5,6	5,8
G	56 Tage	212,2	19,1 ²⁾	69,2	132	5,9	5,9

¹⁾ Zum Ende des Versuchszeitraumes F wurde bereits bei einer Nitratkonzentration von 9,3 mg/l im Ablauf eine neue Befüllung der Vorratsflasche mit 212,2 mg/L Nitrat im Zugabewasser vorgenommen. Es wurde nicht abgewartet, bis die Nitratkonzentration ganz auf < 0,1 mg/L zurückgegangen war, da die Denitrifikationsgeschwindigkeit größer war, als die Möglichkeit im Labor wirtschaftlich schnell Werte zu analysieren. Dies ist gerechtfertigt, wenn man betrachtet, dass die Reaktion auch nach Zugabe des neuen Ansatzes weiter lief.

²⁾ Der Wert der Nitratkonzentration von 19,1 mg/L im Ablauf ist hier als Endwert eingetragen, da die Säulen für eine spätere Verwendung unmittelbar nach dem Versuchsende eingefroren wurden.

Die Auftragung der Sulfatkonzentrationen, sowie der pH-Werte in den Versuchszeiträumen E,F und G (Abbildung 5.3.13 und Abbildung 5.3.14) zeigen, dass ein Reduktionsprozess gemäß Reaktion nach Gleichung (Gl. 2.3.9) stattgefunden haben könnte:

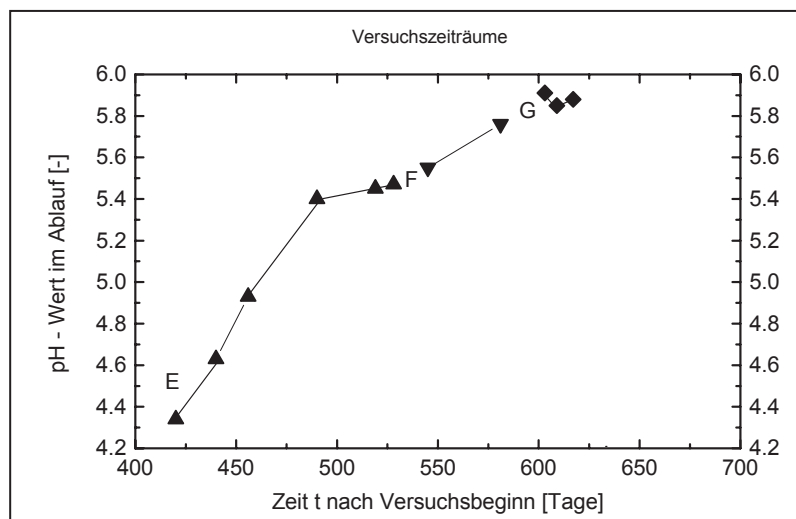


Abbildung 5.3.14. Darstellung des pH-Wertes im Ablauf von Säule L25. Versuchszeitraum E, F und G.

In Abbildung 5.3.15 sind die Konzentrationen von Sulfat über den Nitrat-Konzentrationen aufgetragen. Ebenfalls aufgetragen ist der theoretische Verlauf der Umsatzverhältnisse der Reaktionen nach Gleichung (Gl. 2.3.9) und (Gl. 2.3.11).

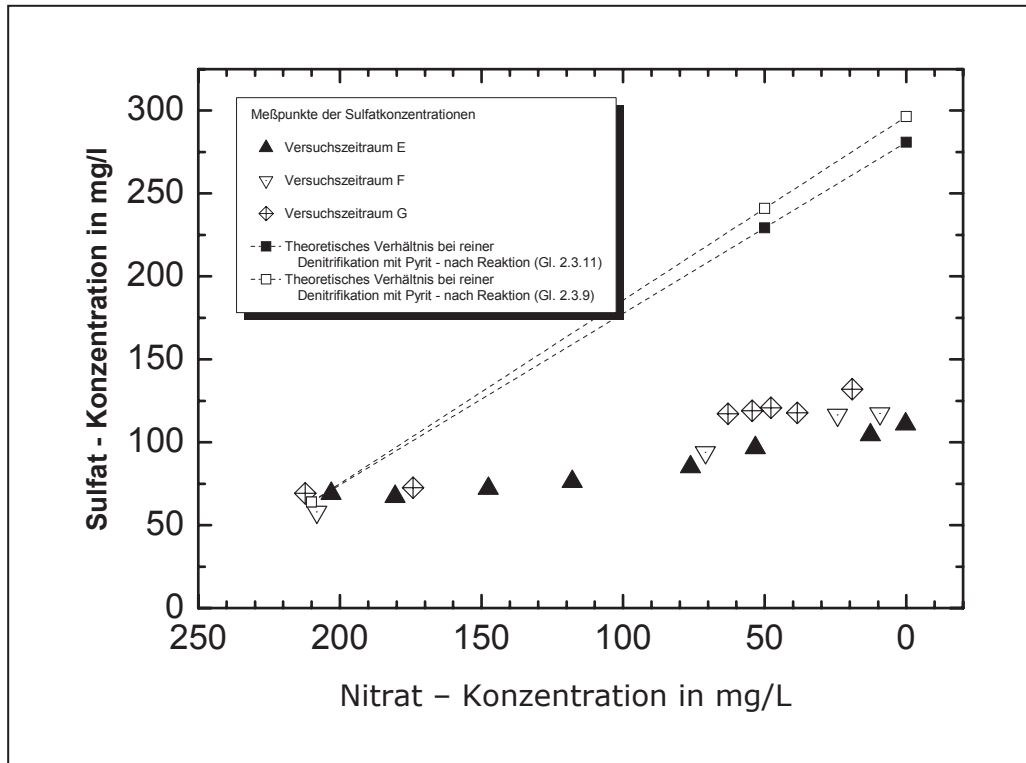


Abbildung 5.3.15. Konzentration von Nitrat und Sulfat im Ablauf von Säule L25 im Vergleich mit den theoretischen Umsatzverhältnissen bei autotropher Denitrifikation. Versuchszeitraum E, F und G

In allen drei betrachteten Versuchszeiträumen ist mit der Nitratreduktion eine Sulfatbildung verbunden. Allerdings entspricht die Sulfatbildung nicht dem gemäß der Stöchiometrie (Reaktion nach Gl. 2.3.9 oder Gl. 2.3.11) erwarteten Verlauf. Die Rohdaten geben hier keinen weiteren Hinweis auf den Verbleib des entstandenen Sulfats. Eine parallel ablaufende heterotrophe Denitrifikation kann ausgeschlossen werden, da der Anstieg des Hydrogencarbonats über den Versuchszeitraum jeweils als nur sehr gering zu bezeichnen ist (vgl. Abbildung 5.3.16).

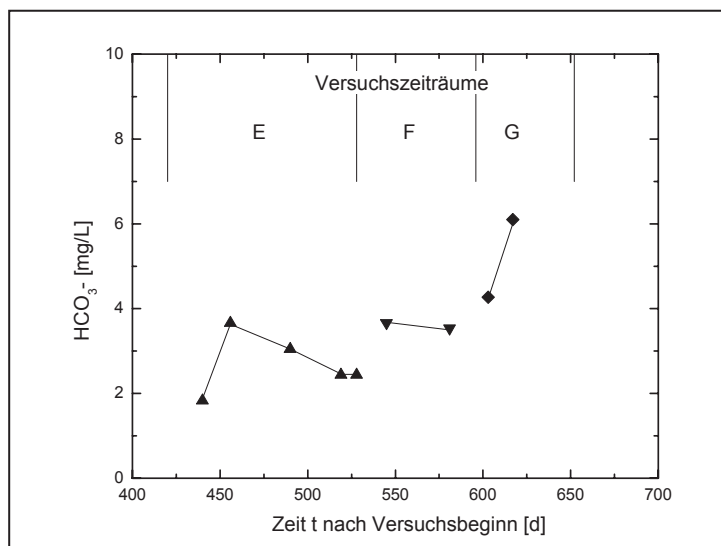


Abbildung 5.3.16. Verlauf der Konzentration von Hydrogencarbonat HCO₃⁻ über die Versuchszeiträume E, F, G.

An die drei Betriebsphasen E, f und G wurden Funktionen für den Abbau von Nitrat angepasst, die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 5.3.10 dargestellt.

Tabelle 5.3.10. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung, Säulenversuch L25.

Versuch	Versuchsdauer d	Auswertungszeitraum d	k ₀ (mg/Ld)	k ₁ (1/d)	c ₀ (mg/L)	R
L25 – E	98	98	-2,0165	-	203,1	-0,99
L25 – F	66	66	-	-0,0431	208,1	-0,99
L25 – G	56	56	-	-0,0383	212,2	-0,86

Legende:

L25 – E = Versuchszeitraum E für Nitratabbau in Säulenversuch L25

L25 – F = Versuchszeitraum F für Nitratabbau in Säulenversuch L25

L25 – G = Versuchszeitraum G für Nitratabbau in Säulenversuch L25

k₀ = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung

k₁ = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung

c₀ = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion

R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion

k.A. = keine Auswertung möglich

Die Versuche zur Reduktion von Nitrat an der Säule L25 haben gezeigt, dass eine Reduktion mittels autotropher Denitrifikation vorliegt, die auch mit der Beendigung des Versuches nach 652 Tagen Laufzeit noch nicht abgeschlossen zu sein scheint. Die Säule scheint weiterhin das Potential für einen Abbau von Nitrat zu besitzen. Interessant ist die Verkürzung der Reduktionszeit von 98 Tagen (Versuchszeitraum E) über 66 Tage (Versuchszeitraum F) bis hin zu 56 Tagen (Ver-

suchszeitraum G). Dies ist ein Hinweis auf die auch nach einer so langen Laufzeit noch nicht abgeschlossene Anpassung an das Umsatzmilieu. Die lange Anpassungszeit könnte in der Probenbehandlung durch Einfrieren des Materials begründet sein:

- Absterben vieler Organismen in der Gesteinsprobe (vgl. Kapitel 3.7.3).
- Verschiebungen der Elementspezifikation können auftreten, insbesondere bei organisch-sulfidischen Bindungsformen (vgl. Kapitel 3.7.3).

Nachfolgend werden für die Säulen L33 und L26-k und L26-L die Ergebnisse der Auswertung zusammengefasst.

Die Säule L26-K hat über einen Zeitraum von 20 Tagen Nitrat abgebaut, danach hat offensichtlich eine Nitritakkumulation stattgefunden, die einen weiteren Abbau von Nitrat gehemmt hat (siehe Versuchsdaten in Anlage 12). Zudem sind die Gehalte an reaktivem Material mit $S_{\text{tot}} = 109 \text{ mg/kg}$ als gering einzustufen.

Die Säule L26-L hat keine Abbauleistung gezeigt.

Die Säule L33 hat nach der Adaptionsphase (Betriebszustand 1, vgl. Kapitel 3.7.2) Nitrat im betrachteten Versuchszeitraum vollständig abgebaut. Es trat während des Versuchszeitraums jedoch eine Störung im Versuchsaufbau der Säule auf, so dass der Säulenkopf umgebaut werden musste. Es ist nicht auszuschließen, dass hierbei ein erheblicher Eintrag von Luftsauerstoff in die Säule stattgefunden hat. Nach dem Umbau (Tag 56 der Versuchsdauer) stieg der Sulfatgehalt im Ablauf der Säule von 94 mg/L auf über 400 mg/L an. Dieser Anstieg war stöchiometrisch nicht auf einen Abbau von Nitrat zurückzuführen, so dass eine Störung angenommen werden musste und die Säule außer Betrieb genommen wurde (vgl. Abbildung 5.3.17).

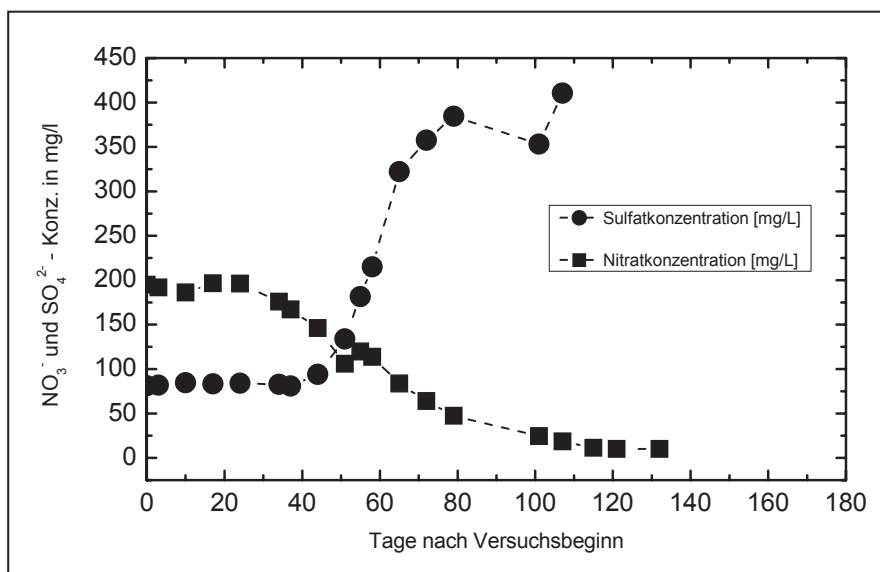


Abbildung 5.3.17. Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Ablauf von Säule L33 im Versuchszeitraum

Nachfolgend sind in Tabelle 5.3.11 die Ergebnisse der auswertbaren Versuche L33 und L26 – K dargestellt.

Tabelle 5.3.11. Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Nitrat an Material aus der SGM-Bohrung, Säulenversuch L33, L26-K und L26-L.

Versuch	Ver- suchs- dauer	Auswer- tungszei- traum	k₀	k₁	c₀	R
	d	d	(mg/Ld)	(1/d)	(mg/L)	
L33	132	132	-1,8493	-	200	-0,98
L26-K	66	20	-	-0,0227	60	-0,82
L26-L	56	k.A.	-	-	-	-

Legende:

L26 – K = Säule im Kühlraum bei 10°C

L26 – L = Säule im Labor bei 19°C

- k₀ = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 0. Ordnung
- k₁ = Geschwindigkeitskonstante für den Abbau 1. Ordnung
- c₀ = gemessene Stoffkonzentration am Beginn der Reaktion
- R = Korrelationskoeffizient der Anpassungsfunktion
- k.A. = keine Auswertung möglich

5.3.8 Tiefenverteilung des Stickstoffabbaus

Aus Abbildung 5.3.20 wird ersichtlich, dass die Abbauleistung in %, der Stickstoffabbau bezüglich der Trockenmasse, sowie die tägliche Abbauleistung bezüglich der Trockenmasse mit der Tiefe zunimmt.

Der Abbau von Nitrat, sowie der Abbau von Stickstoff bzgl. der Trockenmasse des Materials korrelieren dabei positiv mit dem Schwefelgesamtgehalt des eingesetzten Materials (siehe Abbildung 5.3.18 und Abbildung 5.3.19).

Die dargestellten Korrelationen zeigen eine breite Streuung. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass nicht in allen Versuchen eine vollständige Reduktion von Nitrat erreicht worden ist.

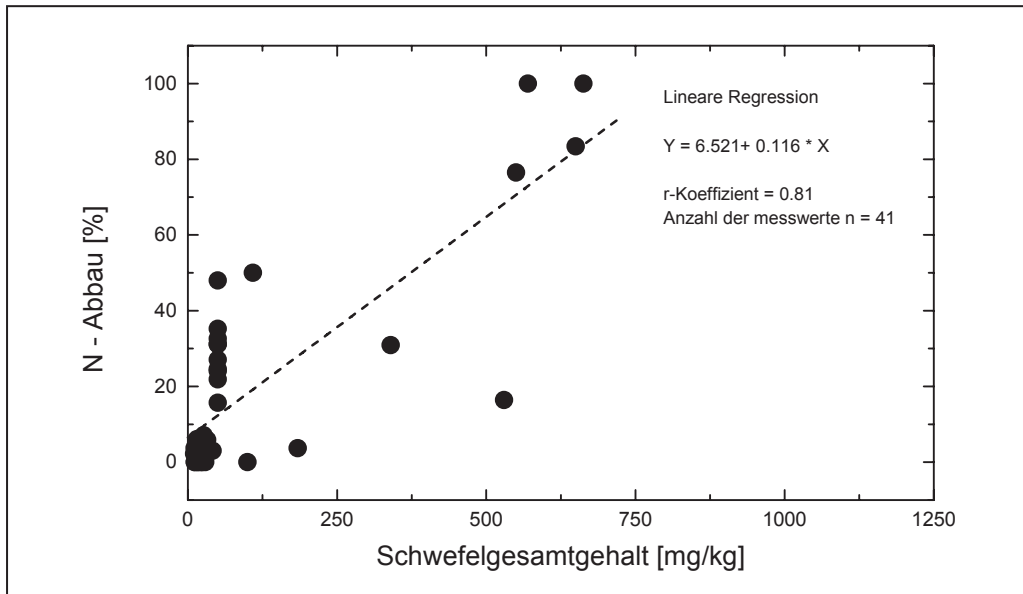


Abbildung 5.3.18. Abbau Stickstoff N [%] vs. Schwefelgesamtgehalt [mg/kg]

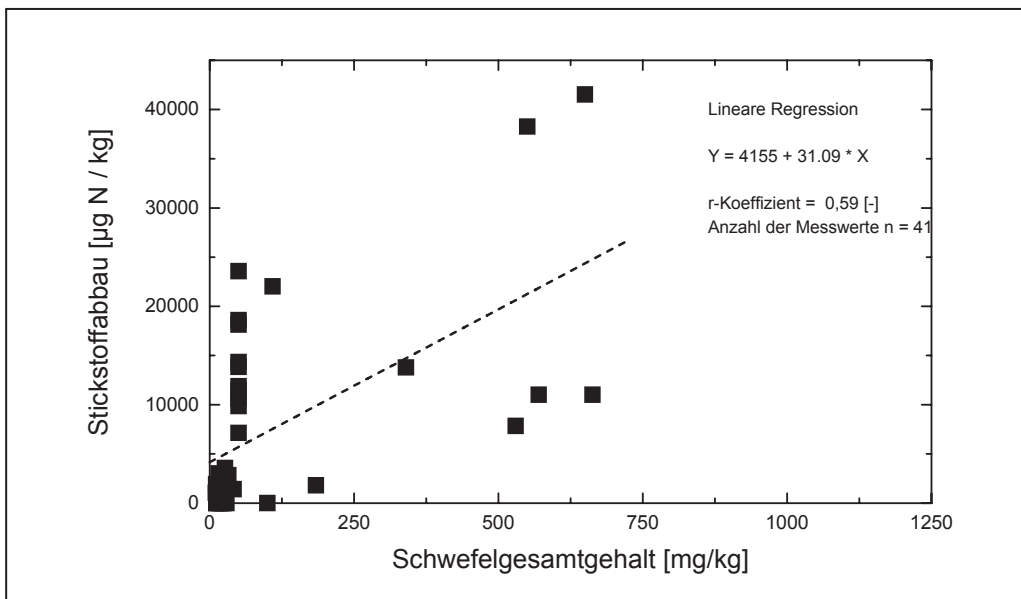


Abbildung 5.3.19. Abbau N [$\mu\text{g N / kg TS}$] vs. Schwefelgesamtgehalt [mg/kg]

Die Abbildung 5.3.20 zeigt, dass in Bereichen bis etwa 15 bis 20 m uGOK generell nur ein Abbau bis 50 % erfolgte, also nur unvollständige Reaktionen abliefen. Die Reaktionen, die während des Versuchsablaufes bei Abbauleistungen von weniger als 50 % Stickstoff N -Abbau zum Stillstand gekommen waren, konnten auch durch gezielte Einstellung der Milieubedingungen (Stickstoffbegasung, neue Befüllung mit nitratreichem Wasser, etc.) nicht wieder angefahren werden.

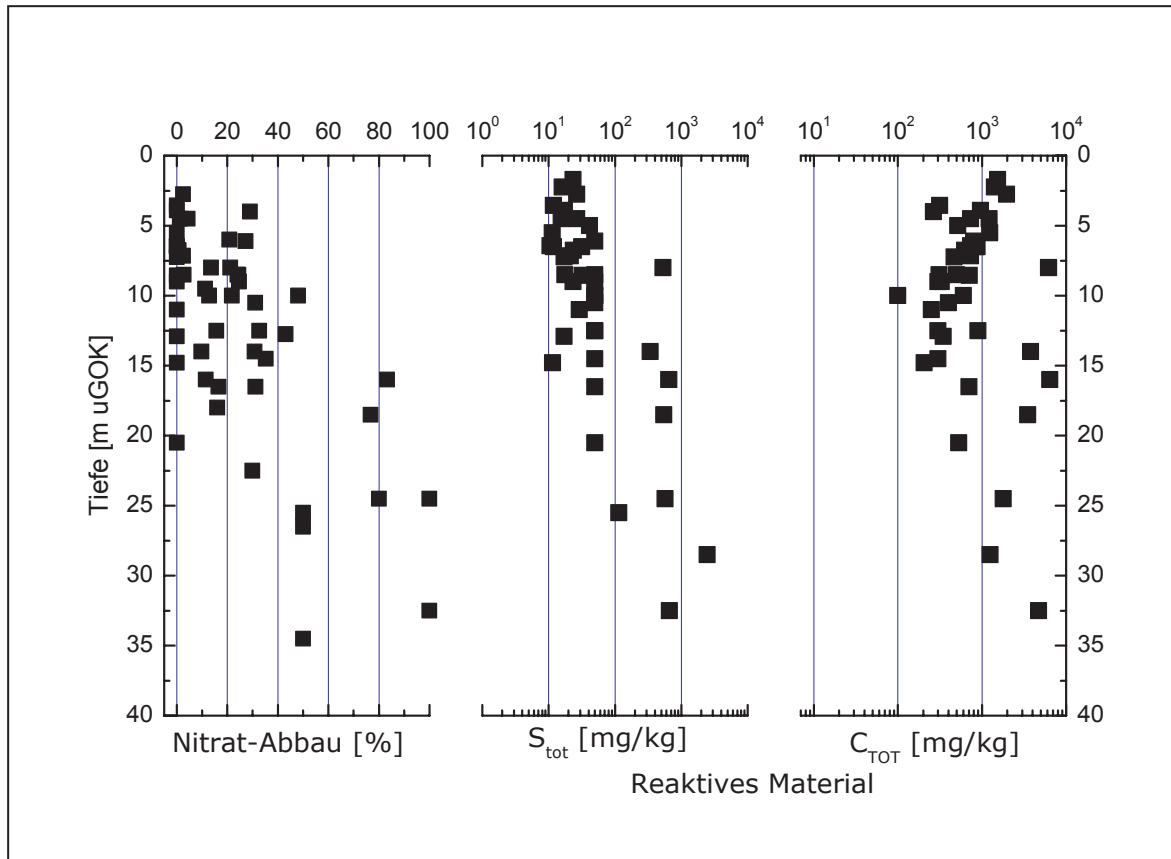


Abbildung 5.3.20. Darstellung des Abbaus von Stickstoff in Batch- und Säulenversuchen sowie der Verteilung von Schwefelgesamtgehalt und Gesamtkohlenstoffgehalt über Tiefe

Allerdings ergaben sich bei der Betrachtung der Beschaffenheitsdaten bei einigen Versuchen Hinweise auf eine Hemmung des Abbauvorgangs (z.B. P183 (7-9), L26-K, L33 (nach dem 1. Versuchszeitraum)).

Einige Versuche wurden zu früh abgebrochen, so dass sich hier keine vollständige Reduktion von Nitrat stattfinden konnte. Bei anderen Versuchen konnte der Nitratabbau durch Zugabe von Glucose kurzzeitig wieder angefahren werden, was als Hinweis auf den Ablauf einer heterotrophen Denitrifikation gedeutet werden kann. Allerdings konnten die sonst typischen chemischen Hinweise in der Beschaffenheit des Grundwassers beim Abbau durch eine heterotrophe Denitrifikation in den Versuchsreaktoren nicht nachgewiesen werden.

In den Batchversuchen, die einen hohen Nitratabbau ($> 50\%$) zu verzeichnen hatten, wurden hingegen Hinweise auf den Ablauf einer autotrophen Denitrifikation gefunden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im oberen Horizont des Aquifers (zwischen 5 und 15 bis 20 m uGOK) für die untersuchten Lokationen kein oder nur ein geringfügiger bzw. unvollständiger Abbau von Nitrat stattfindet. Nitratabbauleistungen über 50% werden generell erst ab einer Tiefe von etwa 15 bis 20 m uGOK festgestellt. Insgesamt ist jedoch mit der Tiefe eine steigende Tendenz festzustellen. Die hohe Anzahl von Versuchen, die keinen Abbau er-

bracht haben, zeigen deutlich die geringe Kapazität im oberen Grundwasserleiter). Bekräftigt werden diese Erkenntnisse durch die Verteilung möglichen reaktiven Materials, z.B. Disulfidschwefel, repräsentiert durch den Gesamtschwefelgehalt (Korrelation S_{tot} / Disulfid-S: $R = 0,96$). Hier zeigt sich eine zunehmende Tendenz mit der Tiefe. Eine Korrelation zwischen Gesamtschwefel und Abbauleistung bzw. Stickstoffabbau ergab Korrelationskoeffizienten von $R=0,81$ bzw. $R=0,59$ (vgl. Abbildung 5.3.18 und Abbildung 5.3.19).

Die Verschneidung dieser Ergebnisse mit den Auswertungen der Grundwasserbeschaffenheit (Nitratverteilung, Sauerstoffverteilung) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der angenommenen räumlichen Lage der Redoxgrenze bei etwa 10 mNN, entsprechend 15 m uGOK.

Die Abbildung 5.3.21 zeigt die Parameter Nitrat, Sauerstoff, Gesamtschwefelgehalt, Disulfidschwefelgehalt und Nitrat-Abbauleistung für die betrachteten Probenahmestellen gegenübergestellt.

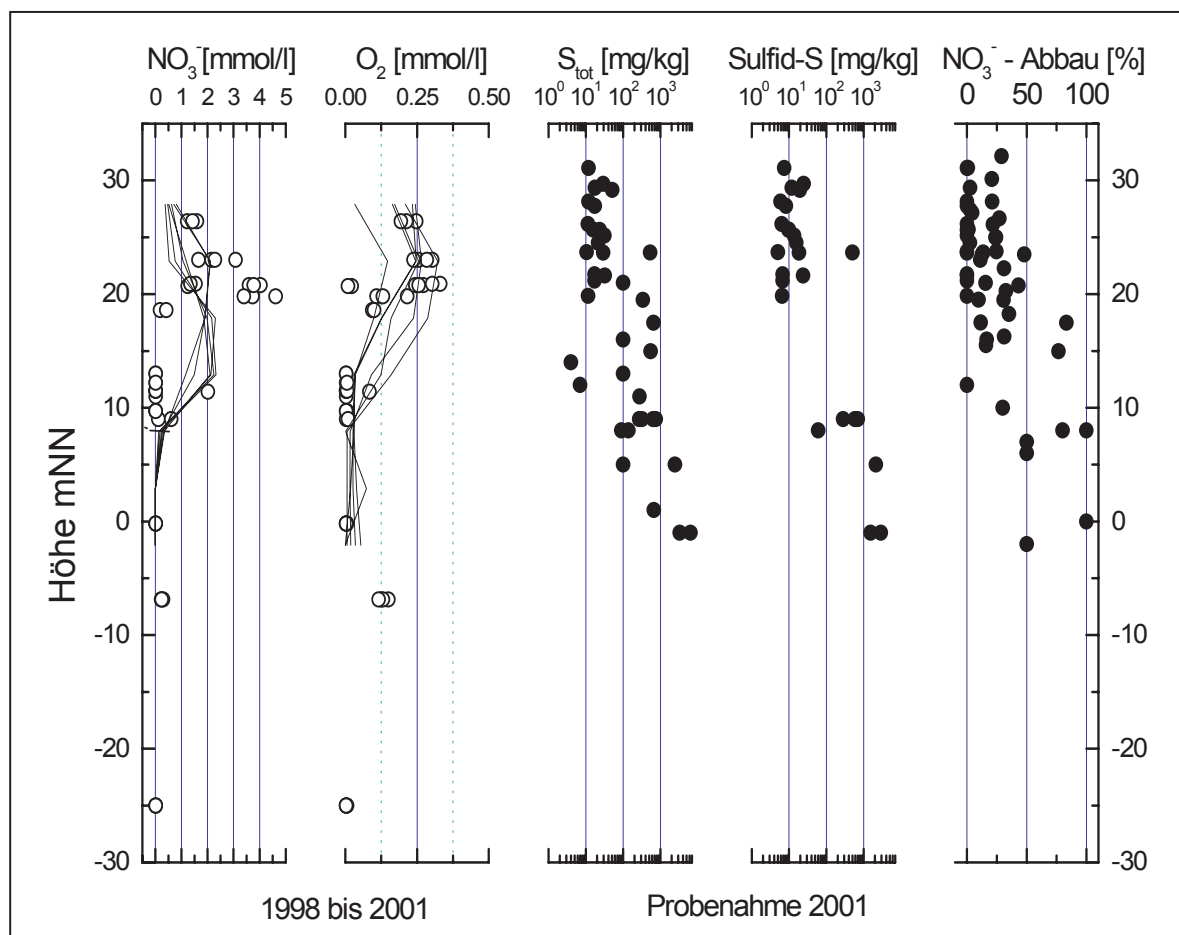


Abbildung 5.3.21. Teufenverteilung von Nitrat und Sauerstoff, Reaktiven Materials (Sulfidschwefel und Gesamtschwefel) sowie der Abbauleistung in batch- und Säulenversuchen

Der dominierende Abbauprozess ist eine autotroph-chemolithotrophen Denitrifikation durch Disulfid-Schwefel, wie es die angestiegenen hohen Sulfatwerte im Versuchsreaktor andeuten, wie es aber auch die Grundwasserbeschaffenheitsdaten und die Gesteinsdaten ausweisen.

Wenn der maßgebliche Prozess die autotroph-chemolithotrophe Denitrifikation durch Disulfidschwefel ist, kann bei den geringen Gehalten dieses reaktiven Pools an den untersuchten Lokationen im oberen Aquiferbereich [Mittelwert aller Versuche (ohne P377 (7-9 m uGOK)) = ca. 12 mg/kg] keine bzw. nur eine schwache Reaktion ablaufen. Im Bereich von der Geländeoberkante bis 15 m unter Gelände (etwa 18 mNN) ist kein ausreichend großes Stoffdepot für eine relevante autotroph-chemolithotrophe Denitrifikation durch Disulfidschwefel vorhanden.

Im Bereich darunter bis in eine Tiefe von -1 mNN (etwa 35 m uGOK an der SGM) sind sowohl ein Stoffdepot, wie auch die hydrochemischen Voraussetzungen für eine Denitrifikation vorhanden.

6. Umsatz von Stickstoff im Grundwasser der Fassung A

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass das Untersuchungsgebiet trotz seiner vermeintlich hydraulischen Homogenität als ausgeprägt heterogener Reaktionskörper zu betrachten ist. Gesteinsparameter sind heterogen über die Fläche und die Tiefe verteilt, die Grundwasserbeschaffenheit weist ebenfalls eine heterogene Struktur auf und mögliche Umsatzreaktionen von Stickstoff sind lokal stark unterschiedlich ausgeprägt.

Im letzten Teil der Arbeit werden die umfangreichen Informationen, die in den vorangegangenen Kapiteln gewonnen wurden, verknüpft und in ein Rechenmodell eingebaut. Mit diesem Rechenmodell soll der Nitrattransport im Einzugsgebiet abgebildet werden. Im Einzelnen wird erarbeitet:

- **Eine Modellvorstellung des Stoffdepots**
- **Die Modellvorstellung des Strömungsfeldes** (siehe Kapitel 7.1)
- **Die Modellvorstellung des Nitrattransports** (siehe Kapitel 7.2)

Zur Modellvorstellung des reaktiven Stoffdepots gehören die Identifizierung und Abschätzung von

- Abbaukinetik
- vorhandener Masse reaktiven Materials
- Verfügbarkeit des Stoffdepots
- Festlegung der räumlichen Lage der reaktiven Schicht.

6.1 Abbaukinetik von Nitrat

Die Kinetik der Nitratreaktion wurde für einzelne Messstellen anhand von Batch- und Säulenversuchen ermittelt. Die Werte zeigen eine breite Streuung, die u.a. auch mit den Versuchsbedingungen zusammenhängt. Das Transportmodell soll mit Werten zur Kinetik nach Abbau 1. Ordnung belegt werden, da hier die meisten Werte vorliegen. Dabei müssen die unterschiedlichen Reaktionszonen mit unterschiedlichen Werten belegt werden. Dies ist ein Ergebnis, das aus den Versuchen aus Kapitel 5.3 abgeleitet werden kann. Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten über die Tiefe ergibt das in Abbildung 6.1.1 (a) gezeigte Bild. Mit der Tiefe nehmen die Werte zu. Für die Halbwertszeiten ergibt sich das in Abbildung 6.1.1 b) gezeigte Bild. Wie in Kapitel 5.3 dargelegt, sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten im oberen Grundwasserleiter mit Unsicherheiten behaftet. Für die tiefen Bereiche liegen nur Punktwerte für die SGM – Messstelle vor. Für den oberen Bereich liegt eine breite Streuung vor, die zum Teil versuchs- und milieubedingt ist.

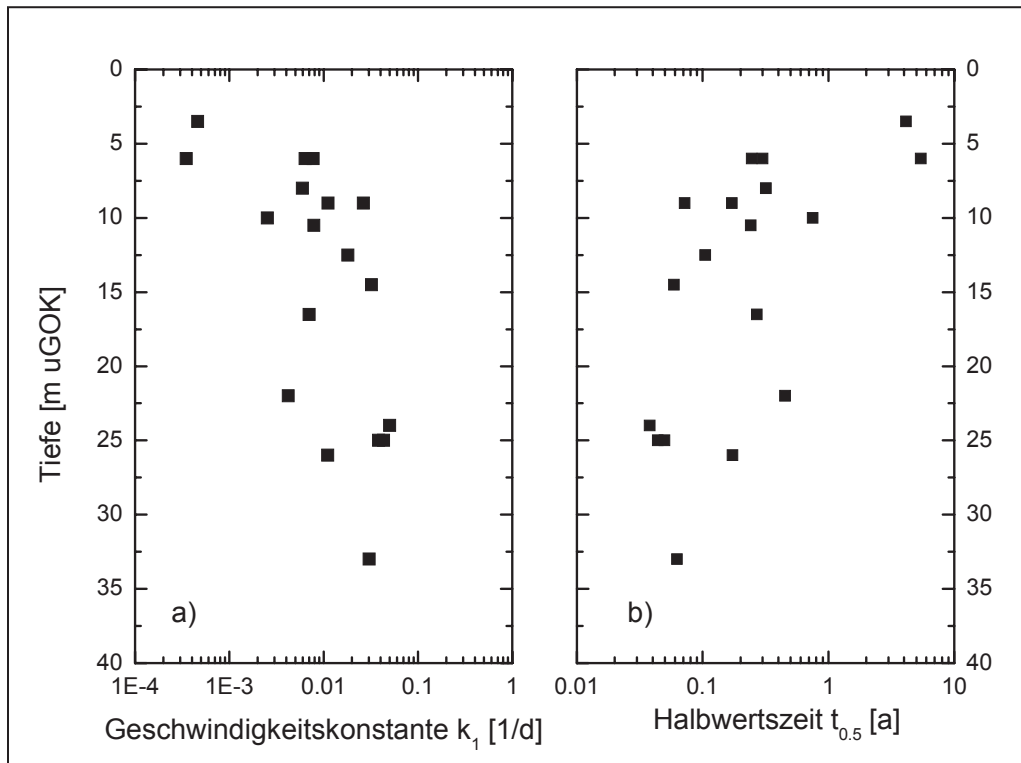


Abbildung 6.1.1. Aus den Versuchen zum Abbau von Nitrat ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_1 über die Tiefe (linker Teil der Abbildung (a)) und berechnete Halbwertszeiten $t_{0,5}$ über die Tiefe (rechter Teil der Abbildung(b)).

Eine weitere Möglichkeit Geschwindigkeitskonstanten für das Untersuchungsgebiet abzuleiten ergibt sich aus der Betrachtung der Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Grundwasseralter. Die Daten zur Nitratkonzentration in Beziehung zum Grundwasseralter können über die Tiefe aufgetragen werden (vgl. Abbildung 5.2.2, Kapitel 5.2). Mit der Annahme, dass der Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet einen Abbaureaktor darstellt, ist die Konzentrationsabnahme im Grundwasser als Funktion der Zeit somit bekannt. Die Unsicherheiten bei dieser Betrachtung ergeben sich aus der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Anfangskonzentrationen von Nitrat im Grundwasserleiter. An die Daten der Messstellen SGM, der Mehrstufenmessstelle P 335, P 336, P 337 und den im Gebiet verteilten Messstellen P 481, P 370, P 377 und P 369 wurden nach einer LN-Transformation die Regressionen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten angepasst, Abbildung 6.1.2. Für die SGM – Messstelle wurden bei dieser Betrachtung die Werte SGM1-SGM3 nicht berücksichtigt, da sie vom ökologischen Landbau an der Lokation der Messstelle SGM überprägt sind (vgl. Kapitel 5.2, Abbildung 5.2.5). Bei der Mehrstufenmessstelle wurden die Ergebnisse der Messstelle P 389, bei den Messstellen im Gebiet die Messstelle P 183 nicht berücksichtigt, da die Auswertung eine Doppeldeutigkeit auswies (vg. Tabelle 5.2.2).

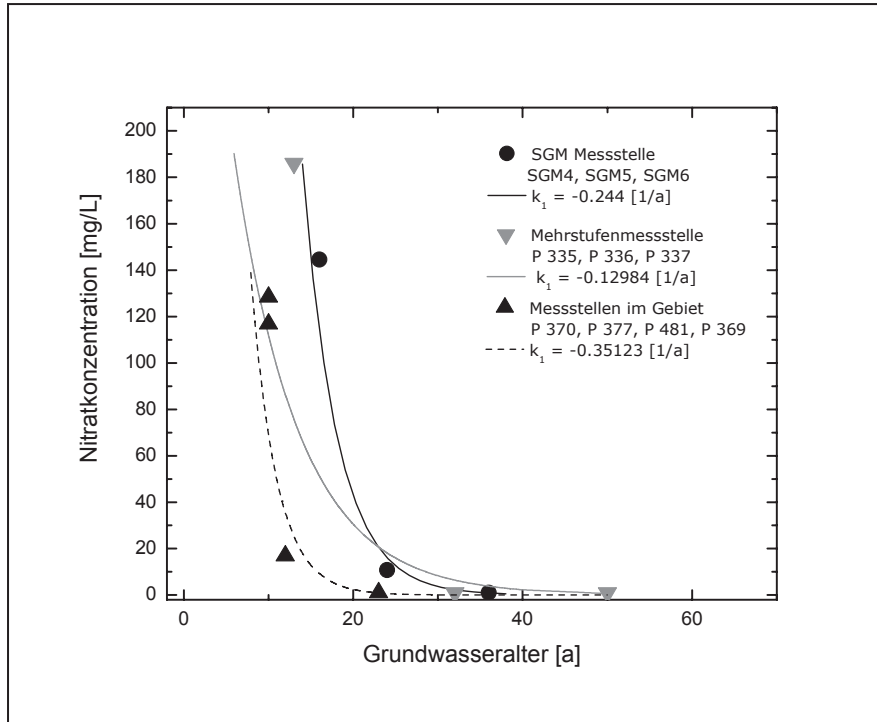


Abbildung 6.1.2. Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Alter des Grundwassers, ermittelt an SGM, Mehrstufenmessstelle und Messstellen im Gebiet.

Die Auftragung aller Werte des Grundwasseralters T und ihrer Streubreite σ (vgl. Tabelle 5.2.2) zeigt Abbildung 6.1.3.

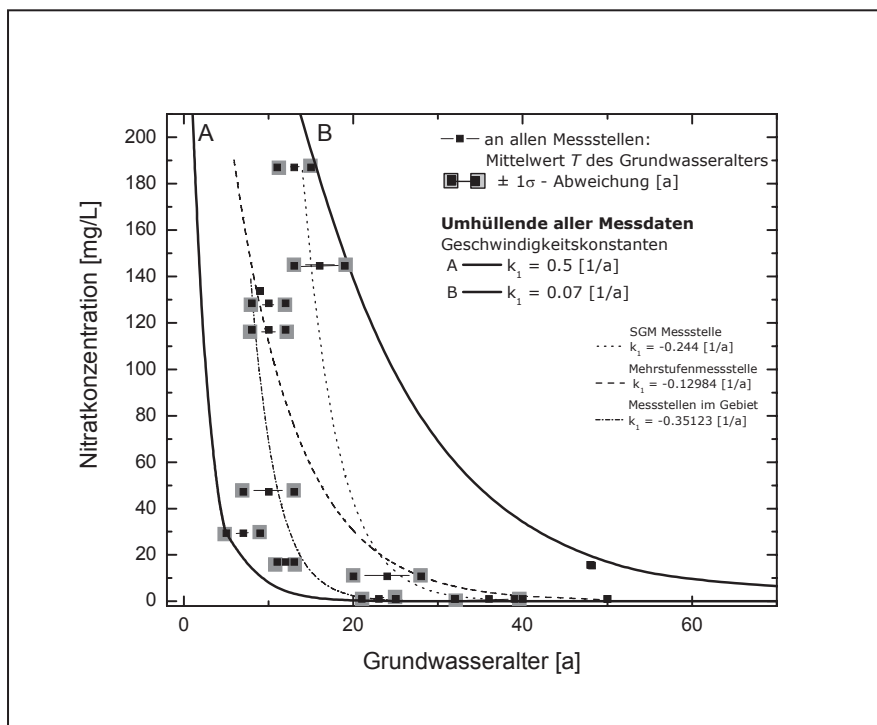


Abbildung 6.1.3. Beziehung zwischen Nitratkonzentration und Alter des Grundwassers, ermittelt als Umhüllende unter Berücksichtigung der Streuung der Ergebnisse aus der Bestimmung des Grundwasseralters.

Dargestellt sind die umhüllenden Kurven der Mittelwerte und ihrer 1σ -Streuung. Für die Kurve A wurde eine Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 0,5$ [1/a] (entspricht $k_1 = 0,00137$ [1/d]), für die Kurve B wurde $k_1 = 0,07$ [1/a] (entspricht $k_1 = 0,000192$ [1/d]) ermittelt. Die Umhüllenden geben den Bereich an, in dem Reaktionskonstanten im Gebiet liegen können (bei der Betrachtung der Beziehung Grundwasseralter - Nitratkonzentration). Den Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den Versuchen im Labormaßstab und der Betrachtung auf der Feldskala zeigt zusammenfassend Tabelle 6.1.1 (betrachtet werden Reaktionen 1. Ordnung):

Tabelle 6.1.1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 , Vergleich zwischen Feld- und Laborskala

Skala	Reaktionskonstante	
	Min. k_1 [1/d]	Max. k_1 [1/d]
Feld	0,000192	0,00137
Labor	0,00035	0,0502

Die Werte für k_1 unterscheiden sich erheblich, im Labor wurden um den Faktor 1,5 bis 30 höhere Werte ermittelt. Die Unterschiede in den Werten spiegeln vermutlich die Skalenunterschiede wieder, die u.a. in der Variabilität der Eintrags- und Umsatzsituation von Nitrat auf der Feldskala begründet sind.

Im Laborversuch wurden neben Reaktionen 1. Ordnung auch Reaktionen 0. Ordnung angepasst. Es kann mit dem gegenwärtigen Informationsstand keine Aussage darüber getroffen werden, welche Kinetik im Untersuchungsgebiet dominiert. Die Wahl der Prozesskinetik bleibt unsicher. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass im Untersuchungsgebiet beide Prozessverläufe parallel, abwechselnd oder sonst wie veränderbar auftreten. Eine weitere Unsicherheit betrifft die Gültigkeit der Voraussetzungen, die zur Wahl einer Prozesskinetik oder einer Reaktionsgleichung führt. Es ist nicht zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort eine voll angepasste Biozönose vorhanden. Die Verfügbarkeit reaktiven Materials in seiner räumlichen, zeitlichen, stöchiometrischen und biochemischen Ausprägung ist nicht unzweideutig ableitbar und in ein Modell einzubauen.

Für die Zuordnung der im Transportmodell anzusetzenden Geschwindigkeitskonstanten zu Reaktionszonen wird im folgenden Kapitel die räumliche Lage der reaktiven Schicht bestimmt.

6.2 Räumliche Lage der reaktiven Schicht

Es konnte gezeigt werden, dass reaktive Zonen, die einen nennenswerten Umsatz von Nitrat im Einzugsgebiet ermöglichen können, erst ab einer Tiefe von etwa 15 bis 20 m uGOK zu erwarten sind. Mit Ausnahme der Lokation SGM konnten für das Einzugsgebiet keine Bohrungen ausgeführt werden, die Tiefenbereiche unterhalb 19 m uGOK erfassen. Daher konnte kein Material für die Untersuchungen zur Existenz und der Verteilung reaktiven Materials ab dieser Tiefe erhoben werden.

Für die Abbildung des Nitrattransportes im Einzugsgebiet sind jedoch Lage, Mächtigkeit und Verfügbarkeit des reaktiven Materials von Bedeutung. Daraus abgeleitet müssen folgende Informationen ermittelt, abgeleitet oder generiert werden:

- Höhenlage der Oberfläche der reaktiven Schicht
- Mächtigkeit der reaktiven Schicht
- Verteilung der Masse des reaktiven Materials in einem Elementarvolumen.

Mit diesen Informationen sollen räumliche Felder für das reaktive Material ermittelt werden. Als Methode steht die Variographie zur Verfügung. Die Parameter, die das Vorhandensein reaktiver Schichten im Untersuchungsgebiet anzeigen, sind die Nitrat- und Sauerstoffkonzentration, die Schwefelgesamtgehalte, als Vertreter für Sulfidschwefel, und der Nitratabbau in den ausgeführten Batch- und Säulenversuchen zur Verfügung.

Als Höhenlage der Redoxgrenze wurden gemäß Kapitel 4.7 – Abbildung 4.7.11 – die Tiefen definiert, ab der kein Sauerstoff und kein Nitrat mehr nachgewiesen werden konnten. Streng genommen sind diese Werte mit Unsicherheiten behaftet, da sie nur für den Bereich der Probennahmeteufe, also der Filterteufe, gelten. Es ist möglich, dass bereits oberhalb dieser Lage nitratfreies Grundwasser vorhanden ist, oder die Lage der Reduktionsfront noch tiefer angesetzt werden müsste. Ist eine Messstelle nitratfrei, kann sie als Stützstelle für eine Übertragung der Punktinformation auf die Fläche angesetzt werden. Für den gegenteiligen Fall – nicht nitratfrei – kann die Information dann als Stützstelle zur Verfügung stehen, wenn andere Parameter an dieser Stelle einen Abbauvorgang anzeigen. Ist dies nicht der Fall, steht sie als Stützstelle nicht zur Verfügung.

Im ersten Schritt werden die Messstellen bzw. die Höhenlagen der Filterunterkante, deren Sauerstoffgehalt < 2 mg/L ist, einer Variogrammanalyse unterzogen. Um den Datensatz zu vergrößern, wurden auch Messstellen aus der näheren Umgebung des Einzugsgebietes in die Analyse einbezogen (Abbildung 6.2.1).

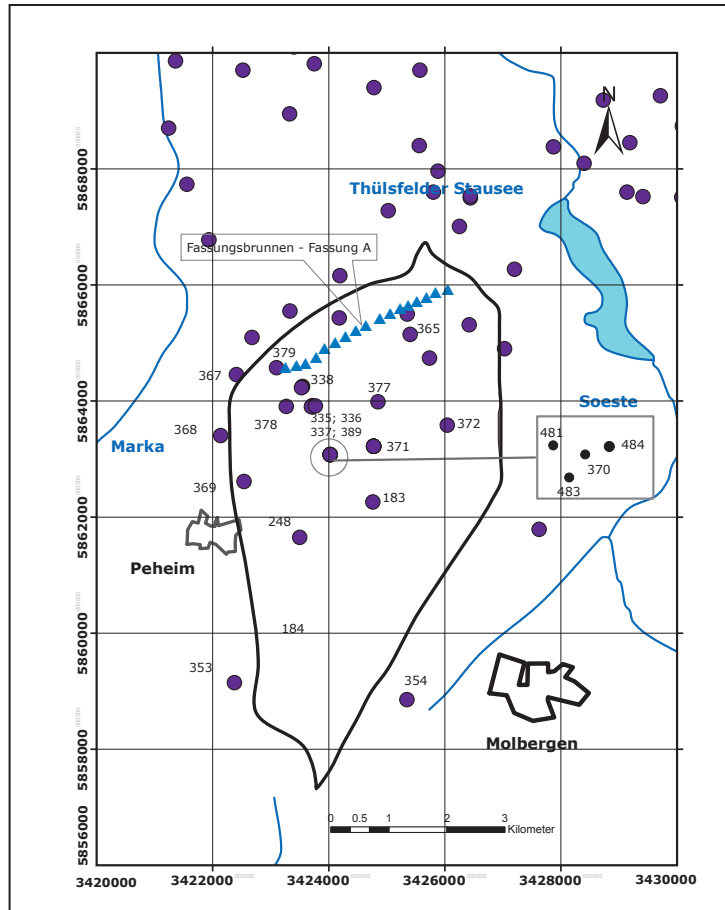


Abbildung 6.2.1. Darstellung der Messstellen zur Analyse der Höhenlage der Redoxgrenze.

An 55 (von 88 beprobten) Messstellen im Gebiet wurden an Stichtagsbeprobungen im I und II Quartal des Jahres 2003 Sauerstoffgehalte von weniger als 2 mg/l ermittelt. Diese Messstellen gingen mit den Höhenlagen ihrer Verfilterung (Filterunterkante) in eine Variogrammanalyse ein (vgl. Kapitel 3). Das Ergebnis dieser Variogrammanalyse zeigt Abbildung 6.2.2 . Dargestellt ist das empirische Variogramm, sowie die Modellanpassung.

Als Variogrammfunktion wird das lineare Modell (nach Gl. 3.11.11)

$$\gamma(h) = c_0 + c_{ST} \cdot h$$

angepasst. Das Variogramm erreicht keinen Gesamtschwellenwert, so dass der Bereich der räumlichen Abhängigkeit auf Grund des Funktionsverlaufes nicht bestimmt werden kann. Dennoch können mit Ansatz dieses Variogramms Kriging-Interpolationen ausgeführt werden.

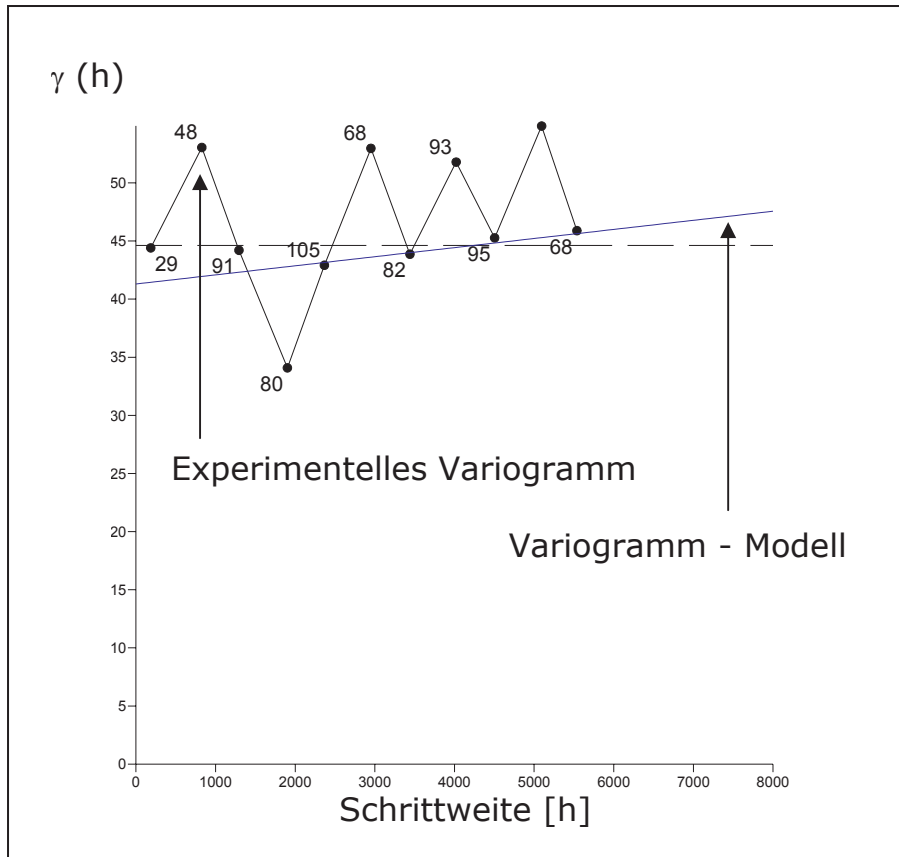


Abbildung 6.2.2. Variogramm der Höhenlagen der Grenzschicht zum sauerstofffreien Milieu (Messstellen mit O_2 -Gehalt $< 2\text{mg/l}$).

Um die räumliche Abhängigkeit zu bestimmen, betrachtet man nun das Variogramm der Sauerstoffgehalte gleich und kleiner als 2 mg/l (Abbildung 6.2.3).

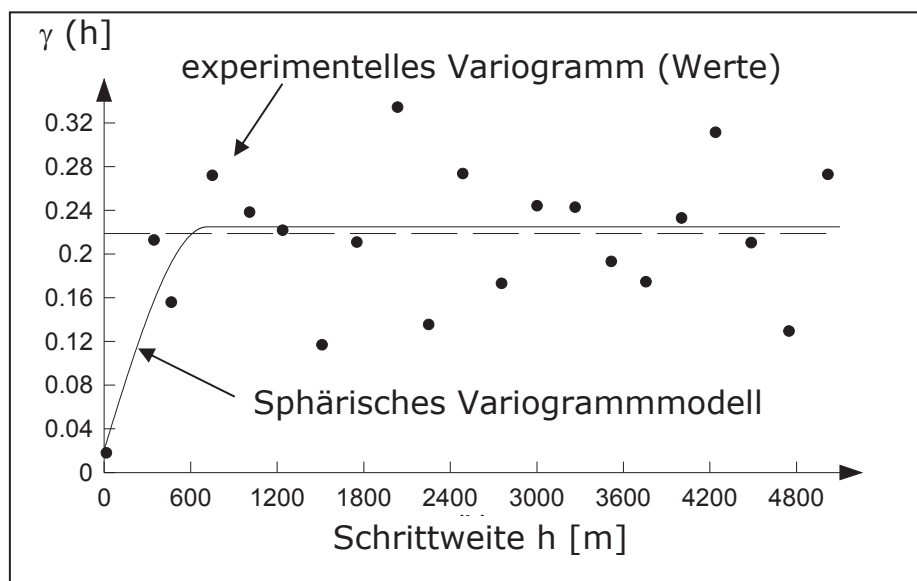


Abbildung 6.2.3 Variogramm der Sauerstoffgehalte gleich und kleiner als 2 mg/l

An das empirische Variogramm kann das sphärische Modell angepasst werden. Es besteht ein räumlicher Zusammenhang der Messwerte. Der Schnittpunkt der Semivariogrammfunktion mit der (Semi-) Varianz ($\gamma(h) = 0,23$) charakterisiert dabei den Bereich, bis zu dem die Messwerte räumlich von einander abhängig sind. Für den vorliegenden Fall ist dies bei einer Entfernung von bis zu 714 m der Fall.

Mit der Anwendung der Methode des Ordinary Kriging auf die Daten der Höhenlage entsteht im Ergebnis die Redoxgrenze als Fläche. Oberhalb der Fläche ist der Sauerstoffgehalt $O_2 > 2\text{mg/L}$, unterhalb der Fläche gilt $O_2 \leq 2\text{ mg/L}$. Damit ist die Höhenlage der Grenzfläche abgeschätzt, unter der per Definition eine Denitrifikation stattfinden kann. Die Höhe der Redoxgrenzfläche ist in Abbildung 6.2.4 als Höhenlage in mNN (A) und als Lage in m uGOK (B) in Isolinienplänen dargestellt.

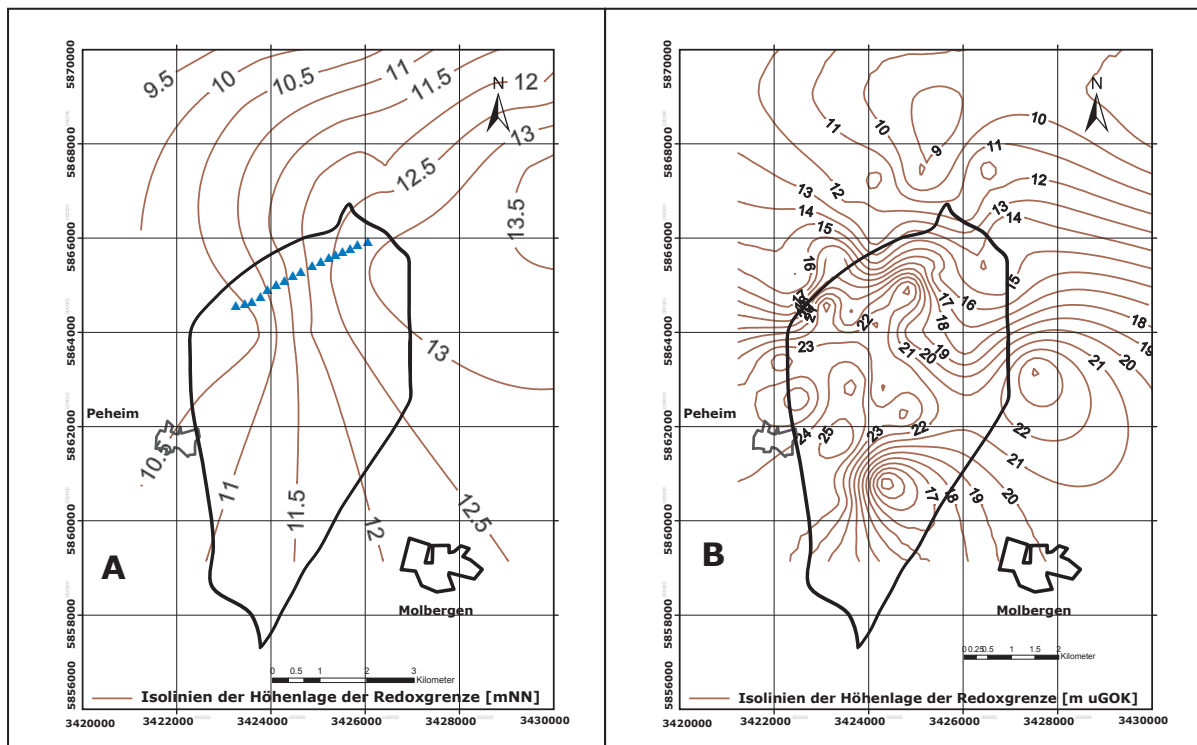
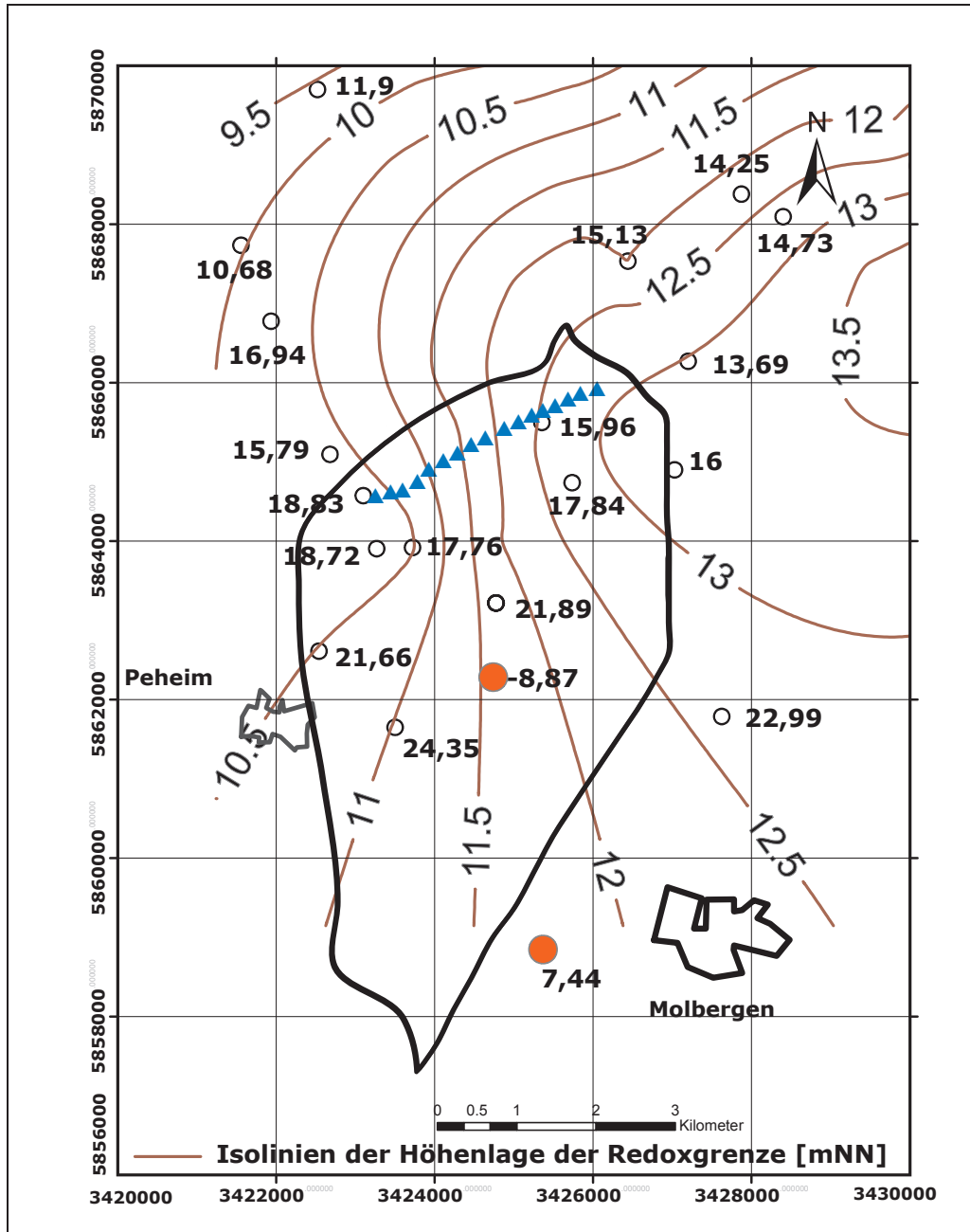


Abbildung 6.2.4. Isolinien­darstellung der Höhenlage der Grenzschicht in mNN (A) und m uGOK (B) zur potentiell denitrifizierenden Schicht.

Die Betrachtung der festgestellten Sauerstoffgehalte $< 2\text{ mg/L}$ erfolgte an einem Punkt – dem Filter. Für die Gültigkeit der Höhenlage der generierten Grenzschicht ist daher zu überprüfen, ob es im Untersuchungsgebiet auch Messstellen gibt, die tiefer als die berechnete Redoxgrenzfläche verfiltert sind, und deren Sauerstoffgehalt $> 2\text{ mg/L}$ ist. Für diesen Fall müsste die Höhenlage der Grenzschicht angepasst werden. Für die Prüfung ob es Messstellen im Untersuchungsgebiet gibt, die diese Eigenschaft aufweisen, wurden die Höhenlagen der Messstellen mit Sauerstoffgehalten $> 2\text{ mg/L}$ mit der erzeugten Höhenlage der Redoxgrenzfläche überlagert (Abbildung 6.2.5).



Legende:

- Isolinen mNN der Höhenlage der Messstellen $O_2 < 2 \text{ mg/L}$
- Höhenlage der Messstellen (Filterunterkante) mit $O_2 > 2 \text{ mg/L}$
- Messstellen, an denen die Höhenlage (in mNN) der Messstellen mit $O_2 > 2 \text{ mg/L}$ unterhalb der generierten Höhenlage $O_2 < 2 \text{ mg/L}$ liegt.
- 8,35 Tiefenlage in mNN der Messstelle mit O_2 - Gehalt $> 2 \text{ mg/L}$

Abbildung 6.2.5. Überlagerung der erzeugten Höhenlage für Sauerstoffgehalte $< 2 \text{ mg/L}$ mit den Höhenlagen der Messstellen $> 2 \text{ mg/L}$.

Im Untersuchungsgebiet gibt es zwei Messstellen mit einem Sauerstoffgehalt > 2 mg/L deren Höhenlage unterhalb der generierten Höhenlage liegt, P 183 (Höhenlage der Filterunterkante bei -8,87 mNN / O_2 bei im Mittel 4,5 mg/L) und P 354 (Höhenlage der Filterunterkante bei 7,44 mNN / O_2 bei im Mittel 3,8 mg/l). Für die Messstelle P 183 gilt das in Kapitel 4.7 geschriebene, der hohe Sauerstoffgehalt ist wahrscheinlich auf einen hydraulischen Kurzschluss zurückzuführen. An der Messstelle P 354 könnte das Fehlen von reaktivem Material, also Sauerstoff zehrendem Substrat, für den hohen Gehalt verantwortlich sein. Da die Messstelle jedoch am äußersten Rand des Einzugsgebietes liegt, besteht keine Veranlassung die generierte Höhenlage zu verändern.

Für die Simulation des Nitrattransportes wurde daher abschließend die erzeugte Höhenlagenverteilung als Redoxgrenze definiert. Die Abbildung 6.2.6 zeigt die Lage und Form der Redoxgrenze in der Fläche als Ergebnis einer Ordinary-Kriging-Interpolation.

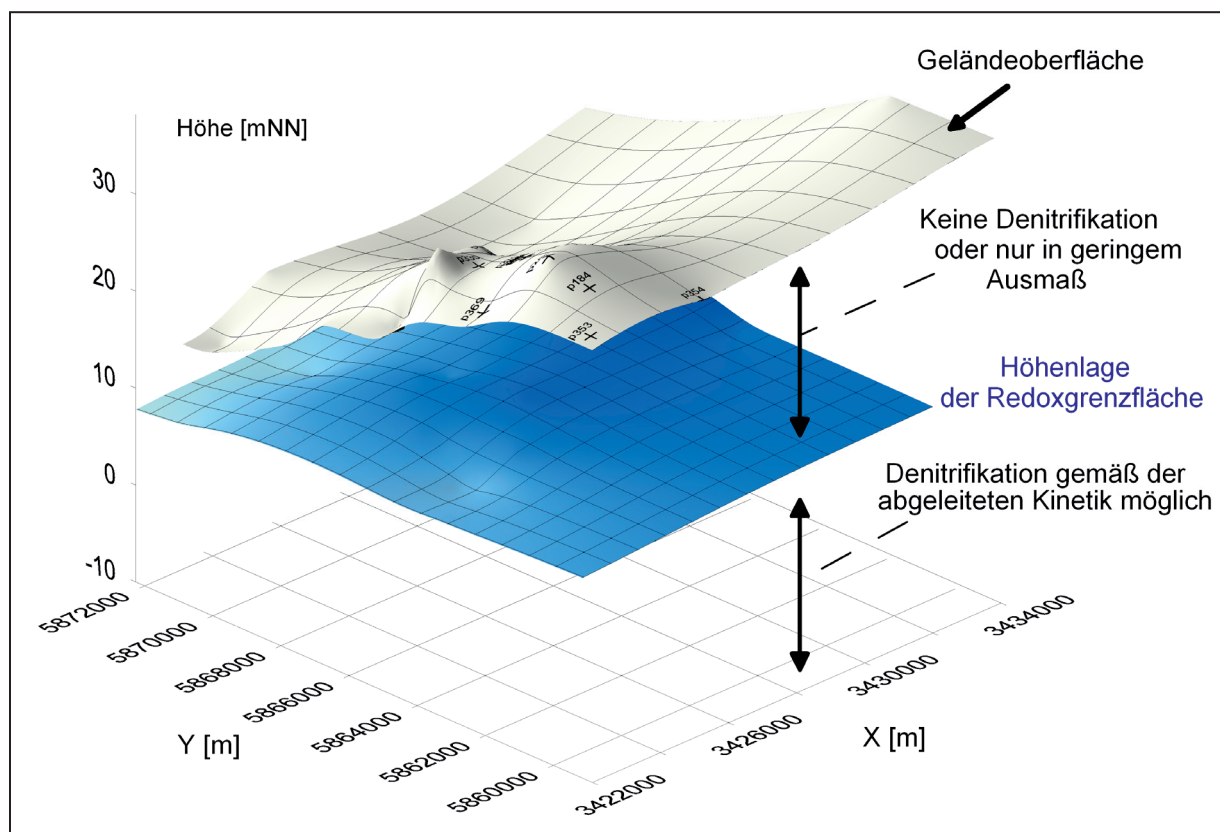


Abbildung 6.2.6 . Skizze der berechneten Redoxgrenzfläche

6.3 Masse reaktiven Materials und Verteilung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Vorhandensein von reaktivem Material sowie den Abbauleistungen in den Batch- und Säulenversuchen haben gezeigt, dass bis zu vier Zonen mit differierenden Massekonzentrationen an Gesamtschwefel unterschieden werden können. In Abbildung 6.3.1 werden die Mächtigkeiten reaktiver Zonen geschätzt. Dargestellt sind die Ergebnisse aus Gesteinsuntersuchungen aus den Rammkernsondierungen (im Gebiet verteilt) sowie aus der SGM-Bohrung. Die Rammkernsondierungen wurden im Gebiet verteilt zwi-

schen 8 und 19 m uGOK ausgeführt. Die Geländehöhen der Bohrpunkte liegen zwischen 28,6 und 37,9 m üNN. Die SGM-Bohrung wurde bis 40 m uGOK ausgeführt, die Geländehöhe liegt bei 33,5 m üNN. Für die gemeinsame Darstellung wurden die Probenahmen auf die Geländeoberkannte bezogen. Es wurden 3 Bereiche der Massenkonzentration von Schwefel betrachtet:

- 1 bis 100 mg/kg S_{tot} ,
- 100 bis 1000 mg/kg S_{tot}
- größer 1000 mg/kg S_{tot}

Es werden 5 Zonen A bis E definiert. Diese Definition bezieht sich zunächst nur auf die Mächtigkeiten, die in Abbildung 6.3.1 abgelesen werden können. Die Höhenlagen der Zonen A bis E entstehen erst aus der Kombination der abgeschätzten Mächtigkeiten und der festgestellten Lage der Redoxgrenzfläche (vgl. Kapitel 6.2). In Abbildung 6.3.1 kann also **nicht** die Höhenlage der Grenzfläche abgelesen werden. Die Mächtigkeit der Zone A definiert sich dabei aus Messstellen aus dem gesamten Untersuchungsgebiet, die der Zonen B bis D konnten nur an einem Punkt, der SGM – Messstelle ermittelt werden.

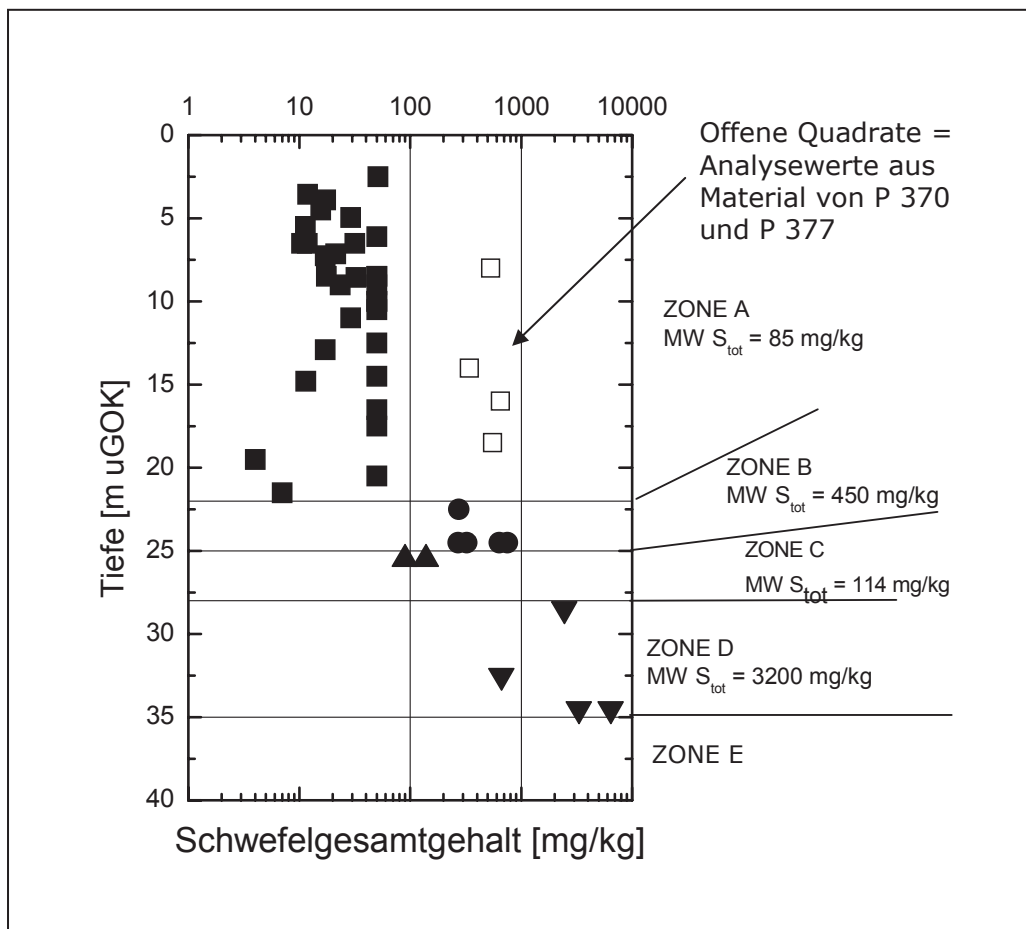


Abbildung 6.3.1. Tiefenverteilung des Gesamtschwefelgehaltes. Definition von Zonen mit unterschiedlichem Gehalt.

Die Lage der einzelnen Schichten zur Geländeoberkante kann nun mit diesen geschätzten Mächtigkeiten und der Lage der Redoxgrenzfläche relativ zur Geländeoberkante berechnet werden.

Schicht A: Grundwasseroberfläche (Grundwasserflurabstand) bis Höhenlage der Redoxgrenze (Schichtmächtigkeit variabel)

Schicht B: Redoxgrenze + 3 m (Schichtmächtigkeit 3 m)

Schicht C: Redoxgrenze + Schicht B + 4 m (Schichtmächtigkeit 4 m)

Schicht D: Die Unterkante der Schicht D wird definiert bei -1 mNN. Dies ist der tiefste Bereich, aus dem noch Probenmaterial entnommen werden konnte (SGM-Bohrung). Für den darunter liegenden Bereich stehen keine Informationen zur Verfügung. Die Schichtmächtigkeit der Schicht D ist variabel.

Schicht E: Die Unterkante der Schicht E wird definiert als die Endteufe der Entnahmebrunnen mit -60 mNN. Die Schicht E hat eine durchgehende Mächtigkeit von 59 m.

Es ergeben sich damit die Werte der Tabelle 6.3.1.

Tabelle 6.3.1. Schichtmächtigkeiten reaktiven Materials und relative Höhe der Schichtgrenzen zur Geländeoberkante

Zo- ne	Bezeichnung der angrenzenden Flä- che	Relative Lage zur GOK [m uGOK]	Berechne- te Mäch- tigkeiten	Mittelwert des Schwefelgesamtge- haltes ¹⁾
	GOK	0	-	
UZ	Grundwasser- oberfläche	3-7	3-7	S _{tot,MW} = 85 mg/kg S _{tot,MW} = 32 mg/kg (oh- ne die Werte von P370 & P377)
A	OK Redoxgrenze	12-25	8,8-21	
B	UK Zone B	15-28	3	S _{tot,MW} = 450 mg/kg
C	UK Zone C	19-32	4	S _{tot,MW} = 114 mg/kg
D	UK Zone D	22,8-35	3,8-7,2	S _{tot,MW} = 3200 mg/kg
E	UK Zone E	bis 95 m uGOK	59 m	Keine Daten verfügbar

Legende:

¹⁾ Schwefelgesamtgehalte, die mit der Methode A (vgl. Tabelle 5.1.5, Kapitel 5.1.4) ermittelt wurden, und dabei unterhalb der Nachweisgrenze von 100 mg/kg blieben, wurden, um sie dennoch in der Berechnung zu berücksichtigen, mit dem halben Grenzwert eingetragen (= 50 mg/kg).

MW = Mittelwert des Parameters. UK = Unterkante, OK = Oberkante

Auffällig in der Zone A sind die Ergebnisse der Messstellen P 370 und P377 (in Abbildung 6.3.1 dargestellt als offene Quadrate). Mit Werten für den Schwefelgesamtgehalt zwischen 340 und 650 mg/kg liegen sie weit über dem Mittel der sonst in dieser Tiefe im Einzugsgebiet festgestellten Schwefelgesamtgehalte. Die hohen Werte resultieren aus bänderartigen Einlagerungen reiner Holzkohle mit Mächtigkeiten von bis zu 3 cm, die in anderen Bohrungen nicht zu beobachten waren. Bei der Zusammenstellung der Mischproben im Gelände sind diese Bänder mit eingemischt worden. Wie bereits erläutert, ist das Vorkommen organischer Substanz mit der Bildung von Schwefelverbindungen vergesellschaftet. Es kommt daher im Vergleich zu den anderen Beprobungen zu höheren Schwefelgesamtgehalten.

Der Gehalt an Gesamtschwefel ist in der Zone A (12 bis 25 m uGOK) und der Zone C (19 bis 32 m uGOK) kleiner als 120 mg/kg.

In der Zone B wurden Gehalte von im Mittel 450 mg/kg Gesamtschwefel gefunden. Für den Modellaufbau müssen aufgrund des fehlenden Datenmaterials für Teufenbereiche ab Zone B (15 bis 28 m uGOK) und darüber hinaus - hier standen nur Analytikergenergebnisse aus der Messstelle SGM zur Verfügung - die Schichtmächtigkeiten über das gesamte Einzugsgebiet gleich mächtig angenommen werden

In der Zone D (zwischen 22,8 und 35 m uGOK) wurden im Mittel 3200 mg/kg bei einem Maximalwert von 6400 mg/kg Gesamtschwefel gefunden. Wie bereits in Kapitel 5 dargestellt, nehmen die Eliminationsraten von Nitrat ebenfalls mit der Tiefe zu, so dass vermutet werden kann, dass die Eliminationsraten auch mit dieser Schichtung gekoppelt sind. In den Zonen A und B werden bis zu 30 % des Nitrats und in den Zonen C und D bis zu 100 % bezogen auf die Ausgangsmasse M_{Beg} eliminiert.

In Tabelle 6.3.1 sind die berechneten reaktiven Zonen mit unterschiedlichen mittleren Gesamtschwefelgehalten mit ihrem Bezug zur Geländeoberkante dargestellt. Ausgehend von der Höhenlage der Geländeoberkante, der Grundwasseroberfläche und der Höhenlage der Redoxgrenze werden die Höhenlagen der einzelnen Schichten wie folgt berechnet:

Die Betrachtungen zur Lage und Mächtigkeit reaktiver Schichten hat ergeben, dass ein relevanter Abbau von Nitrat erst ab einer Teufe von etwa 15 bis 28 m uGOK (Lage der Redoxgrenze) im Untersuchungsgebiet zu erwarten ist. Für diese Tiefen der reaktiven Zonen ist für die Fläche keine Verteilung verfügbar, da Bohrungen bis in diese Teufe nicht ausgeführt werden konnten. Es stand daher auch kein Material in der Fläche für eine Analytik hinsichtlich reaktiven Materials zur Verfügung. Lediglich in der Bohrung SGM konnten derartige Untersuchungen ausgeführt werden.

Unter diesen Voraussetzungen macht es keinen Sinn, für diese Parameter geostatistische Verfahren anzuwenden. Ein Gebiet von der Größe des Einzugsgebietes (27 km²) an nur einer Stützstelle aufzuhängen, ist nicht zielführend. Die Verteilung reaktiven Materials nach einer Verteilungsfunktion ist hier nicht möglich.

Die Betrachtung der Höhenlagen der Filteroberkanten der Fassungsbrunnen der Fassung A zeigt jedoch, dass die Möglichkeit eines Nitratdurchbruches für Brunnen, die die Reaktionszone B berühren, gegeben ist (Tabelle 6.3.2).

Tabelle 6.3.2. Filterlagen der Fassung A

Entnahmebrunnen	FUK mNN	FOK mNN	
F1	-55.93	-5.93	
F2	-53.37	-3.37	
F3	-55.21	-5.21	
F4	-55.73	-5.73	
F5	-55.96	-5.96	
F6	-44.25	5.75	
F7	-41.23	8.77	Zone B
F8	-41.91	8.09	
F9	-43.61	6.39	
F10	-48.3	1.7	
F11	-51.65	-1.65	
F12	-50.7	-0.7	
F13	-50.36	-0.36	
F14	-51.16	-1.16	
F15	-51.09	-1.09	
F16	-48.53	1.47	
F17	-45.48	4.52	Zone B

Die oberen Filterbereiche der Brunnen F 6 bis F 9 ragen in die Schichten hinein, die die geringsten Massenkonzentrationen reaktiven Materials, sowie geringe Nitratabbauwerte zeigen.

Für die Modellierung kann unter Berücksichtigung der erzeugten Höhenlage der Redoxgrenze davon ausgegangen werden, dass in Zone A kein oder nur ein geringer Abbau stattfindet, in den Zonen B bis D findet dagegen ein Abbau statt.

6.4 Ausbreitungsgeschwindigkeit der Nitratfront

Im nachfolgenden Kapitel wird auf der Basis einer einfachen Massenbilanzrechnung die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Nitratfront im Bereich der reaktiven Zonen ermittelt. Dazu werden die Grunddaten Stoffdepot und Stoffeintrag berechnet, um die stöchiometrische Verfügbarkeit des Stoffdepots zu ermitteln. Der Kehrwert der Lebenserwartung entspricht dann der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Reaktionsfront. Diese Betrachtung birgt Unwägbarkeiten. Mit der stöchiometrischen Verfügbarkeit ist nicht notwendigerweise die Bioverfügbarkeit gegeben. Weist z.B. ein hoher Kohlenstoffgehalt auf einen stöchiometrisch hohen Umsatz hin, kann es sein, wie auch im Thülsfelder Aquifer beobachtet, dass der Koh-

lenstoff hauptsächlich aus Holzanteilen besteht, und aufgrund seines hohen Ligningehaltes für Organismen keine bevorzugte Nahrung darstellt. Ebenso kann ein reaktiver Stoffpool zwar stöchiometrisch vorhanden sein, aber aufgrund von Totporenraum (Dead-End-Pores) im Untergrund nicht hydraulisch erreichbar sein. Im Batch-Versuch wird mit dem Prinzip der totalen Durchmischung eine Situation angeboten, die den Organismen in der heterogenen Strömungsmatrix so nicht zur Verfügung steht. Letztlich beruht der Ansatz der Reaktionskinetik auf einem kometabolischen Abbauvorgang. Dieser setzt wiederum eine voll ausgebildete Biozönose voraus. Auch dies ist im System Untergrund nicht die Regel. Häufig besteht für die Organismen die Notwendigkeit der Anpassung an Umweltbedingungen, was dazu führt, dass Abbauprozesse einer Anfangsverzögerung unterliegen. Zusammenfassend muss gesagt werden, dass das Konzept des Stoffdepots eine Näherungslösung darstellt, die prinzipiell mit weiteren Informationen zum hydraulischen, chemischen und biochemischen Systemverhalten unteretzt werden sollte.

Unter Stoffdepot werden Komponenten des Grundwasserleiters verstanden, die im Rahmen des Umsatzes von Nitrat reagieren und dabei aufgebraucht bzw. in eine, für die Reaktion nicht mehr zugängliche Form umgewandelt werden. Für die heterotrophe Denitrifikation ist das Stoffdepot der biochemisch verfügbare organische Kohlenstoff, für die autotrophe Denitrifikation sind es sulfidische Verbindungen. Solange keine Mechanismen erkannt werden, die diese Vorräte wieder regenerieren könnten, muss davon ausgegangen werden, dass die Verfügbarkeit der Stoffdepots und der von ihnen beeinflussten Prozesse endlich sind.

Die Stoffdepots, wie auch die Intensitäten der Umsatzprozesse sind im Untergrund sowohl in der Fläche als auch über die Tiefe heterogen verteilt. Bei der Ermittlung der Verfügbarkeit müsste die unterirdische räumliche Verteilung der Nitratkonzentration und das an der Reaktion beteiligte Material bei der Berechnung berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Gesteinsuntersuchungen haben gezeigt, dass das reaktive Material wie auch die Nitratkonzentrationen Verteilungsfunktionen unterliegen. Aufgrund der Eintragungssituation können z.B. nur eng begrenzte Bereiche des Aquifers belastet sein. Weisen diese Zonen nur einen niedrigeren Gehalt an reaktivem Material auf, als im Mittel berechnet wurde, kann ein Nitratdurchbruch in die Förderanlagen trotz der vermeintlich günstigeren Annahme möglich werden. Dieses Beispiel zeigt die Limitierungen der Massenbilanzrechnung. Sie ist jedoch wertvoll, da sie über die Ermittlung von Spannbreiten ein Gefühl für die Größenordnung der Verfügbarkeit des reaktiven Materials vermittelt.

6.4.1 Berechnungsgang zur Ermittlung des stöchiometrisch wirksamen Stoffdepots

Das nachstehend vorgestellte Berechnungsprinzip ist unabhängig von der Art der Reaktion. Die Betrachtungen werden für ein Aquifervolumen von 1 m^3 angestellt (Gesteinssäule von 1 m Höhe und 1 m^2 Grundfläche):

Das stöchiometrische Stoffdepot ergibt sich nach der Gleichung

$$\text{Stoffdepot } m_{st} \text{ (M/L}^3\text{)} = \text{Stoffgehalt } w \text{ (M/M)} \times \text{Feststoffmasse / Volumen (M/L}^3\text{)} \quad (\text{Gl. 6.4.1})$$

bzw.

$$\text{Stoffdepot } m_{st} \text{ (kg/m}^3\text{)} = \text{Stoffgehalt } w \text{ (kg / kg)} \times \text{Feststoffmasse/Volumen (kg/m}^3\text{)} \quad (\text{Gl. 6.4.2})$$

mit

$$\text{(Feststoffmasse/Volumen (M/L}^3\text{)) bzw. (kg/m}^3\text{)} = \text{Schüttdichte (trocken) } \rho_d \quad (\text{Gl. 6.4.3})$$

Als Stoffgehalt kann z.B. Kohlenstoff angenommen werden, in Thülsfeld reicht die Spannweite von weniger als 100 mg/kg bis zu 6000 mg/kg .

Die Schüttdichte (trocken) des Sediments kann im Mittel zu $\rho_t = 1749 \text{ kg/m}^3$ angenommen werden.

Die Umrechnung des Stoffdepots m in eine äquivalente Stoffmenge n erfolgt gemäß:

$$\text{äquivalentes Stoffdepot } n_{eq} \text{ (mol/m}^3\text{)} = \text{Stoffdepot } m_{st} \text{ (kg/m}^3\text{)} / M \text{ (kg/mol)} \quad (\text{Gl. 6.4.4})$$

mit

M = molare Masse des reaktiven Stoffes in (kg/mol)

Q = Stöchiometrisches Verhältnis der Reaktion:

$$Q = \text{NO}_3^- \text{ (mol) / reaktives Material (mol)} \quad (\text{Gl. 6.4.5})$$

Berechnung des Potentials der Denitrifikation DK

DK = Potential der Denitrifikation:

$$DK \text{ (mol/m}^3\text{)} = \text{Stoffdepot } n_{eq} \text{ (mol/m}^3\text{)} \times Q \quad (\text{Gl. 6.4.6})$$

bzw.

$$DK \text{ (kg/ m}^3\text{)} = \text{Stoffdepot } m_{st} \text{ (kg/m}^3\text{)} \times Q \quad (\text{Gl. 6.4.7})$$

Berechnung der Anlieferung von Nitrat aus der ungesättigten Zone

Nitratanlieferung

$$\text{Fracht } F (\text{NO}_3^-) (\text{M/L}^2 \times \text{T}) = \text{Nitratkonzentration } (\text{M/L}^3) \times \text{Neubildung } (\text{L}^3/\text{L}^2 \times \text{T}) \quad (\text{Gl. 6.4.8})$$

bzw.

$$\text{Fracht } F (\text{NO}_3^-) (\text{kg /m}^2 \times \text{a}) = \text{Nitratkonzentration } (\text{kg/m}^3) \times \text{Neubildung } (\text{m}^3/\text{m}^2 \times \text{a}) \quad (\text{Gl. 6.4.9})$$

$$\text{Fracht } F (\text{mol}/(\text{m}^2 \times \text{a})) = F (\text{kg /m}^2 \times \text{a}) / \text{molare Masse } \text{NO}_3^- (\text{kg/mol}) \quad (\text{Gl. 6.4.10})$$

Ermittlung der stöchiometrischen Verfügbarkeit D (pro m) des reaktiven Materials

$$\text{Verfügbarkeit } D (\text{T/L}) = DK(\text{M/L}^3) / F (\text{M/L}^2 \times \text{T}) \quad (\text{Gl. 6.4.11})$$

$$\text{Verfügbarkeit } D (\text{a/m}) = DK(\text{kg/m}^3)/F (\text{kg/m}^2 \times \text{a}) = DK(\text{mol/m}^3)/\text{Fracht } F (\text{mol}/(\text{m}^2 \times \text{a})) \quad (\text{Gl. 6.4.12})$$

6.4.2 Abschätzung der stöchiometrischen Verfügbarkeit der autotrophen Denitrifikation

Bei der Kalkulation der Verfügbarkeit wird nachfolgend von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Der Aquifer wird an jeder Stelle einheitlich mit einer Nitratkonzentration von 150 mg/l im Grundwasser belastet (total durchmischter Reaktor). Er ist somit per Definition zu 100 % biochemisch verfügbar.
- Die ermittelten Gesteinsparameter werden für die ermittelte Zonierung (A, B, C, D) als Minimal-, Maximal- und Mittelwert angesetzt. Sie werden in den definierten Zonen als gleichverteilt angenommen (vgl. Tabelle 7.3.1).
- Die Schüttdichte (trocken) wird mit $\rho_d = 1749 \text{ kg/m}^3$ angenommen.

Für das Einzugsgebiet wurde die autotrophe Denitrifikation als der relevante Abbauprozess festgestellt.

Dieser Prozess kann durch die Gleichung Gl. 2.3.9 ((Kapitel 2.3.5, Gleichung 2.3.9), der ersten Teilreaktion der autotrophen Denitrifikation (nach KÖLLE, 1999), die beschreibt, wie Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen aus Eisendisulfid (z.B. dem Pyrit) mobilisiert wird:



Danach werden für die Denitrifikation von 1mol Nitrat $5/14 = 0,36$ mol Eisen - Sulfidschwefel benötigt, $Q = 1 / 0,36$.

Die Kalkulationen werden mit den Werten der Tabelle 6.3.1 ausgeführt wobei davon ausgegangen wird, dass der **gefundene Schwefel zu nahezu 100 % als Sulfidschwefel** vorliegt (Kapitel 5.1.5).

Nachfolgend ist der Berechnungsgang, der zu den Werten der Tabelle 6.4.1 führt, exemplarisch für den Mittelwert des Gesamtschwefelgehalts $S_{TOT} = 32$ (mg/kg) in Zone A, dargestellt.

Berechnungsgang (exemplarisch für Zone A – Mittelwert)

Berechnungsgang des Gehaltes an FeS_2 :

molare Masse M

$M(Fe)$	= 55,85	g/mol
$M(S)$	= 32,07	g/mol
$M(FeS_2) = 55,85 + 2 \times 32,07$	= 120	g/mol
	= 0,12	kg/mol

Stoffgehalt $w(FeS_2)$ (mg/kg)

$$S_{TOT} = 32 \text{ (mg/kg)}$$

$$W(FeS_2) = (S_{TOT} \times FeS_2 / S_2) = S_{TOT} \times 120 / 64 = S_{TOT} \times 1,871 = 32 * 1,871 \rightarrow$$

$$W(FeS_2) = 59,9 \text{ mg/kg}$$

Berechnung des Stoffdepots:

Porosität	n	= 0,34	-
Korndichte	ρ_s	= 2650	kg/m ³ ;
Schüttdichte (trocken)	$\rho_d = (1-n) * \rho_s$	= 1749	kg/m ³ .
Stoffgehalt	$W(FeS_2)$	= 59,9	mg/kg

$$\text{Stoffdepot } m_{St} = w * 10^{-6} \text{ (kg/kg)} * \rho_d \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$m_{St} (FeS_2) = 0,105 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Stoffdepot } n_{St} = m_{St} / M$$

$$\text{Molare Masse } M (FeS_2) = 0,12 \text{ (kg/mol)}$$

$$n_{eq} (FeS_2) = 0,105 / 0,12 = 0,875 \text{ mol/m}^3$$

Berechnung des Denitrifikationspotentials:

Zur Denitrifikation von 1 mol Nitrat werden 0,36 mol Eisen - Sulfidschwefel benötigt; $\rightarrow Q = 1/0,36 = 2,777$ (-) (vgl. Gl. 6.4.5)

$$DK = n_{eq} * Q$$
$$DK = 0,875 * 2,777 (\text{mol}/\text{m}^3 \text{NO}_3^-)$$

DK = 2,43 mol/m³
das heißt, mit 0,875 mol/m³ FeS₂ können demnach 2,43 mol/m³ Nitrat denitrifiziert werden.

Nitratbelastung des Grundwassers:

Betrachtet wird eine Fläche von 1 m² und eine Tiefe des Reaktionsraumes von 1 m, also ein Volumenelement von 1 m³. Ausgehend von einer in Thülsfelde ortsüblichen Grundwasserneubildung GWN = 300 (l/m² * a) und einer Nitratkonzentration C = 150 (mg/l NO₃⁻) im Grundwasser (Spitzenwert an der SGM-Messstelle) wird folgende jährliche Fracht F für das Volumenelement ermittelt:

$$F = GWN * C$$
$$F = 300 * 0,15 \quad (\text{l}/\text{m}^2 * \text{a}) (\text{mg}/\text{l} \text{NO}_3^-)$$

F = 0,045 kg/(m² * a)

Umrechnung der Fracht F (g/m² * a NO₃⁻) in Fracht F (mol/m² * a) NO₃⁻):

$$F (\text{mol}/(\text{m}^2 \text{a})) = 0,045 [\text{kg}/(\text{m}^2 \text{a})] / 0,062 [\text{kg}/\text{mol}]$$

F_{mol} = 0,73 mol/(m²a)

Stöchiometrische Verfügbarkeit

Bei einer ermittelten Denitrifikationskapazität **DK = 2,43 mol/m³** für das betrachtete Volumenelement kann somit die stöchiometrische Verfügbarkeit, ausgedrückt als zeitliche Verfügbarkeit wie folgt beschrieben werden:

$$D = DK / n_{st}$$
$$D = 2,43 / 0,73$$

D = 3,3 a/m

Berechnung der Geschwindigkeit der Nitratfront unter der Annahme der gewählten Grundwasserneubildung

$$v(\text{NO}_3^-) = 1/D (\text{m}/\text{a})$$
$$v(\text{NO}_3^-) = 1/3,3$$

v(NO₃⁻) = 0,3 m/a

Entsprechend dieser Berechnung ergeben sich für die definierten Zonen die in Tabelle 6.4.1 dargestellten Werte.

Tabelle 6.4.1. Kalkulation der Verfügbarkeit des reaktiven Materials Eisensulfid

ZONE A	MIN	MAX	Mittelwert
Stoffgehalt S_{TOT} [mg/kg]	4	51.1	32
Stoffgehalt FeS_2 [mg/kg]	7.5	95.8	59.9
Stoffdepot m_{St} [kg/m ³]	0.013	0.168	0.105
molare Masse M			
[FeS_2 kg/mol]	0.12		
Stoffdepot n_{St} in [mol/m ³]			
	0.109	1.396	0.875
Denitrifikations-			
potential DK [mol/m ³]	0.30	3.88	2.43
Fracht			
F [kg/ m ² a] NO_3^-	0.045		
F [mol/m ² a] NO_3^-	0.73		
Verfügbarkeit pro m [~]			
D [a/m] = DK / F	0.4	5	3
Geschwindigkeit der Nitratfront			
$v[NO_3^-] = 1/D$	MAX	MIN	MITTEL
[m/a]	2,4	0,2	0,3

Tabelle 6.4.1. Fortsetzung

ZONE B	MIN	MAX	Mittelwert
Stoffgehalt S_{TOT} [mg/kg]	271	750	450
Stoffgehalt FeS_2 [mg/kg]	508.13	1406.3	843.7
Stoffdepot m_{St} [kg/m ³]	0.889	2.460	1.476
molare Masse M			
[FeS_2 kg/mol]	0.12		
Stoffdepot n_{St} in [mol/m ³]			
	7.406	20.496	12.298
Denitrifikations-			
potential DK [mol/m ³]	20.57	56.93	34.16
Fracht			
F [kg/ m ² a] NO_3^-	0.045		
F [mol/m ² a] NO_3^-	0.73		
Verfügbarkeit pro m [~]			
D [a/m] = DK / F	28	78	47
Geschwindigkeit der Nitratfront			
$v[NO_3^-] = 1/D$	MAX	MIN	MITTEL
[m/a]	0,04	0,013	0,021

Tabelle 6.4.1. Fortsetzung

ZONE C	MIN	MAX	Mittelwert
Stoffgehalt S_{TOT} [mg/kg]	90	139	114
Stoffgehalt FeS_2 [mg/kg]	168.8	260.6	213.7
Stoffdepot m_{St} [kg/m ³]	0.295	0.456	0.374
molare Masse M			
[FeS_2 kg/mol]	0.12		
Stoffdepot n in [mol/m ³]	2.460	3.799	3.115
Denitrifikations-			
potential DK [mol/m ³]	6.83	10.55	8.65
Fracht			
F [kg/ m ² a] NO_3^-	0.045		
F [mol/m ² a] NO_3^-	0.73		
Verfügbarkeit r pro m [~]			
D [a/m] = DK / F	9	14	12
Geschwindigkeit der Nitratfront $v[NO_3^-] = 1/D$	MAX	MIN	MITTEL
[m/a]	0,11	0,069	0,084

Tabelle 6.4.1. Fortsetzung

ZONE D	MIN	MAX	Mittelwert
Stoffgehalt S_{TOT} [mg/kg]	663	6400	3200
Stoffgehalt FeS_2 [mg/kg]	1243.13	12000	6000
Stoffdepot m_{St} [kg/m ³]	2.174	20.988	10.494
molare Masse M			
[FeS_2 kg/mol]	0.12		
Stoffdepot n_{St} in [mol/m ³]	18.119	174.900	87.450
Denitrifikations-			
potential DK [mol/m ³]	50.33	485.83	242.92
Fracht			
F [kg/ m ² a] NO_3^-	0.045		
F [mol/m ² a] NO_3^-	0.73		
Verfügbarkeit pro m [~]			
D [a/m] = DK / F	69	666	333
Geschwindigkeit der Nitratfront $v[NO_3^-] = 1/D$	MAX	MIN	MITTEL
[m/a]	0,01	0,002	0,003

Die Abschätzungen zur Lebensdauer, bzw. zur Geschwindigkeit der Nitratfront ergeben große Spannbreiten. Es wird jedoch deutlich, dass die einzelnen Zonen für unterschiedliche Zeiträume als Reaktionsraum zur Verfügung stehen.

ZONE A

Die Zone A steht praktisch als Reaktionsraum nicht mehr zur Verfügung. Nitrat wird hier mit der Geschwindigkeit des Grundwassers verlagert. Dies unterstreicht die Abschätzung der Höhenlage der Redoxgrenze.

ZONE B

Die Ergebnisse zeigen an, dass das Potential, zumindest zum Teil, in naher Zukunft (28 Jahre pro m) erschöpft sein kann. Aufgrund der Heterogenität der Verteilung des reaktiven Materials kann dies jedoch auch schon früher der Fall sein.

ZONE C

Die Zone C scheint ähnlich wie Zone A nur noch über ein geringeres Potential zu verfügen. Ist der Reaktionsraum B aufgebraucht, ist mit einem beschleunigten Durchbruch von Nitrat zu rechnen.

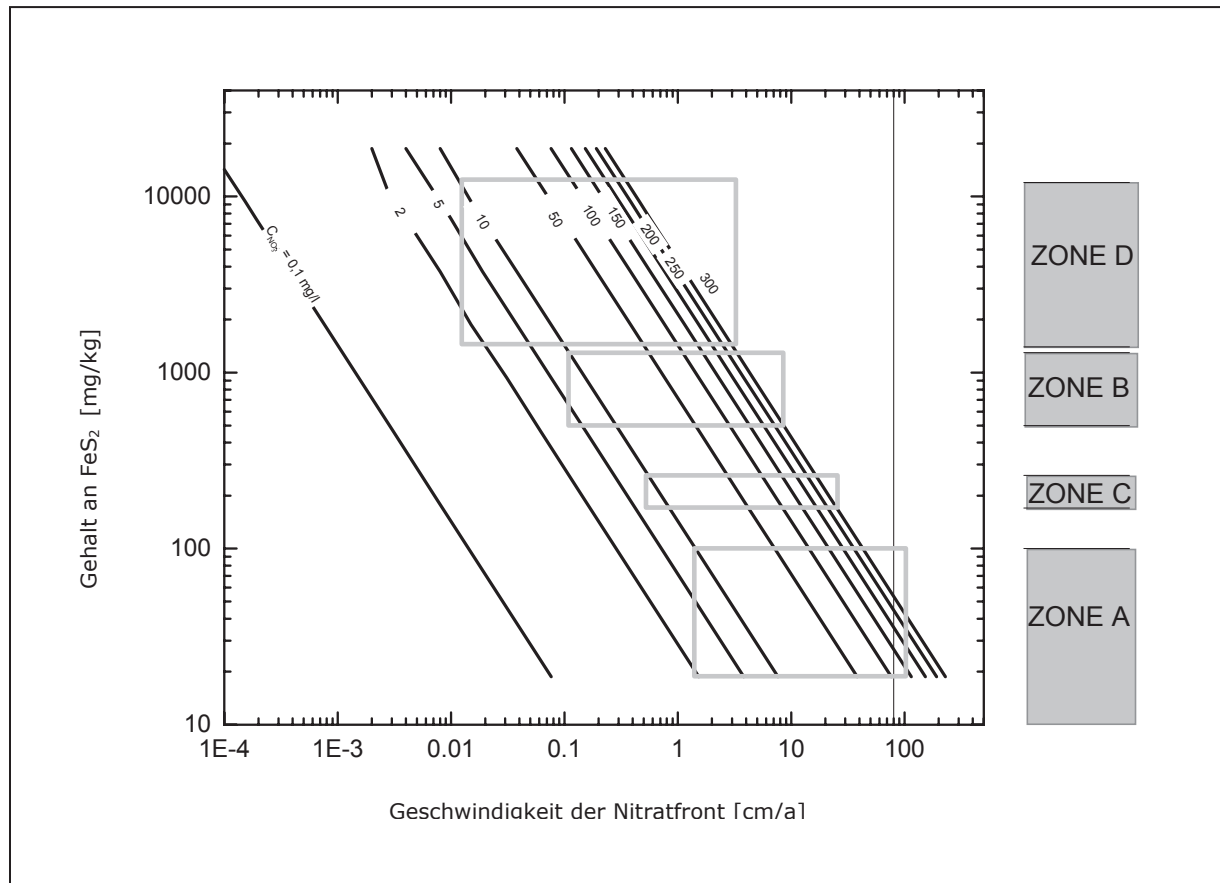
ZONE D

Einzig die Zone D scheint ein hohes Reaktionspotential zu besitzen. Die Spannweite beträgt zwischen 69 und 666 Jahre Lebensdauer je m Grundwasserleiter, oder anders ausgedrückt, die Nitratfront würde sich mit einer Geschwindigkeit zwischen 2 mm/a und 1 cm/a fortbewegen.

Bei dieser Betrachtung ist erneut darauf hinzuweisen, dass es sich um die Berechnung der stöchiometrischen Verfügbarkeit handelt, die nur unter den oben angegebenen Bedingungen gilt.

6.4.3 Das Nitrat-Frontgeschwindigkeits-Diagramm

Die Berechnungen aus Tabelle 6.4.1 sind in Abbildung 6.4.1 für verschiedene Nitratkonzentrationen bei der dort angesetzten durchschnittlichen Grundwasserneubildungsrate dargestellt (siehe auch HOUBEN, 2000).



Legende:



Die grau umrandeten Bereiche geben die Spannweite der FeS₂-gehalte an.

Abbildung 6.4.1. Darstellung der Nitrat-Frontgeschwindigkeit bei unterschiedlichen FeS₂-gehalten und einer durchschnittlichen Grundwasserneubildung von GWN = 300 (l/m²*a).

Die Berechnung erfolgte mit FeS₂, wahrscheinlich als Pyrit, da genaue Untersuchungen zur Art des Sulfidschwefels nicht ausgeführt worden sind. Nach der Erfahrung im Nordeuropäischen Raum ist die Dominanz des Pyrit gegenüber anderen Mineralen jedoch wahrscheinlich (HOUBEN, 2000).

7. Transport von Nitrat im Einzugsgebiet der Fassung

Die Berechnung des Nitrattransportes im Grundwasserleiter Thülsfelde erfolgte mit dem Grundwassertransportmodell MT3D [Geological Survey of the United States], das Grundwasserströmungsmodell wurde mit dem Simulationsmodell VisualMODFLOW (Waterloo Hydrogeologic, 2000) erstellt (vgl. Kapitel 3.9).

7.1 Das hydraulische Modell des Untersuchungsgebietes

Das Untersuchungsgebiet umfasst das gesamte Einzugsgebiet der Trinkwasserfassung A des Wasserwerks Thülsfelde. Es wird am westlichen und östlichen Modellrand durch den Verlauf der Trinkwasserschutzzone III begrenzt. Im Norden bildet die 20-m Grundwasserpotentiallinie und im Süden der Beobachtungspiegel P 184 die Begrenzung.

Die für das Modell verwendeten Koordinaten in X- und Y-Richtung ergeben sich aus den Hoch- und Rechtswerten des Gebietes in der Form:

X – Wert = Rechtswert – 3.400.999 m

Y – Wert = Hochwert – 5.800.000 m

Die Werte der Z-Koordinate sind in Meter über Normalnull (mNN) angegeben.

Daraus ergeben sich die folgenden Koordinaten für das Modellgebiet:

X = 21.900 m bis 27.500 m

Breite = 5.600 m

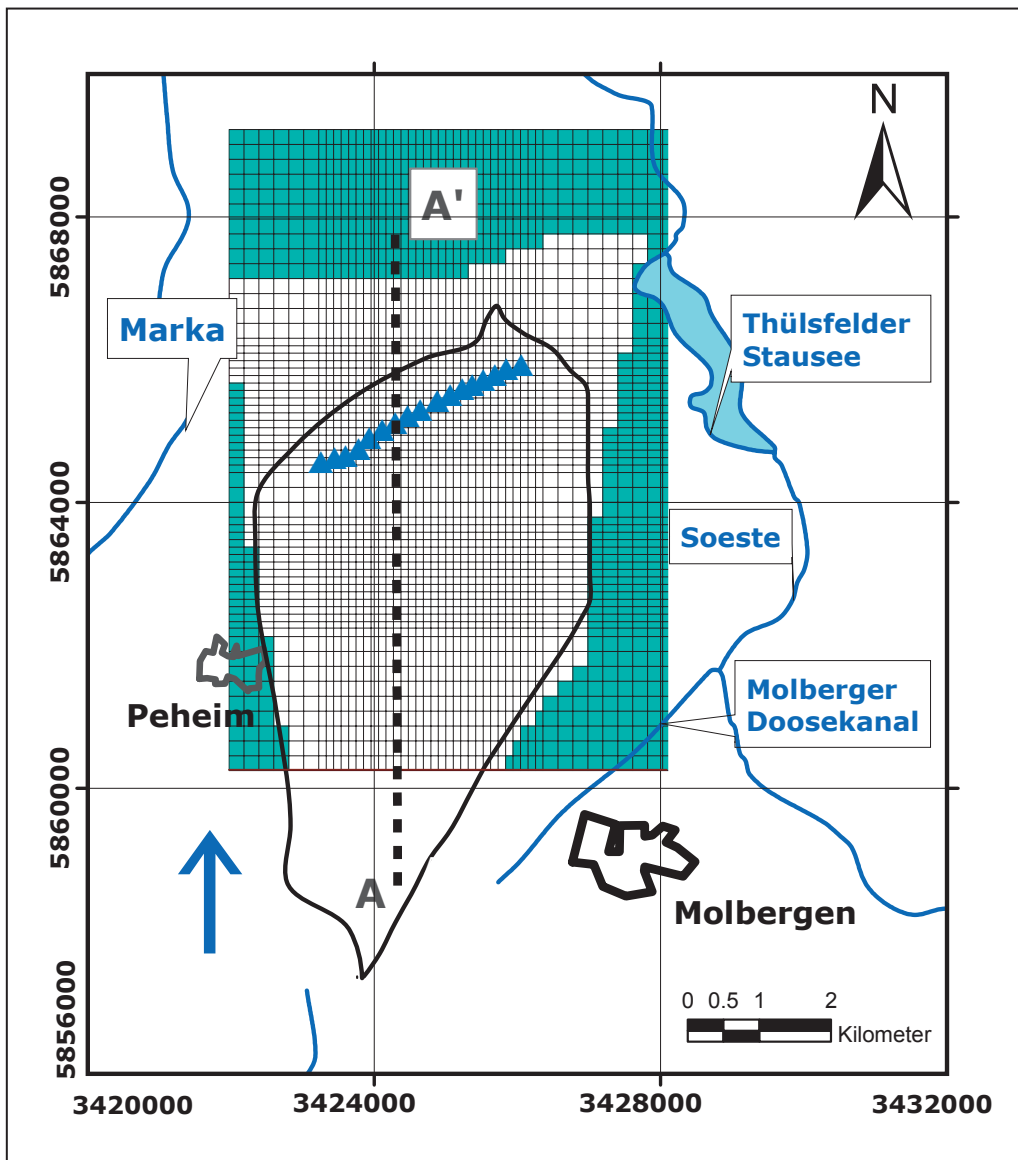
Y = 60.400 m bis 67.600 m

Länge = 7.200 m

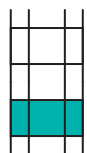
Z = - 60 m bis 40 m

Höhenunterschied = 100 m

Das Modellgebiet erstreckt sich nicht über das gesamte Einzugsgebiet, da als südlichste Messstelle, die eine Information zur Grundwasseroberfläche und zu Beschaffenheitsdaten liefern konnte, die Messstelle P 184 (X = 34 23450; Y = 58 60400) zur Verfügung stand. Hier wurde im Modell eine Randbedingung gesetzt. Das Modellgebiet wurde mit einem Gitternetz, bestehend aus 43 Spalten und 53 Zeilen mit einer Netzweite von 200 m belegt (Abbildung 7.1.1). Im Bereich der Förderbrunnen und der SGM-Messstelle wurde die Netzweite auf 100 m verdichtet.



Legende:



Gitternetz
 aktive Berechnungszellen
 inaktive Berechnungszellen



Strömungsrichtung Grundwasser
 Schnittspur A-A'

Abbildung 7.1.1 Diskretisierung des Einzugsgebietes der Fassung A

Das Modell wurde mit 5 Schichten aufgebaut (Abbildung 7.1.2)

Schicht 1	Zone A bis 9,8 – 12,5 mNN
Schicht 2	Zone B bis 6,8 - 9,7 mNN
Schicht 3	Zone C bis 2,8 – 5,7 mNN
Schicht 4	Zone D bis -1 mNN
Schicht 5	Zone E bis - 60 mNN

Die Geländeoberfläche wurde aus vorhandenen Geländehöhen des Untersuchungsgebietes mit Hilfe des Programms SURFER interpoliert und im Modflow-Modell eingebaut.

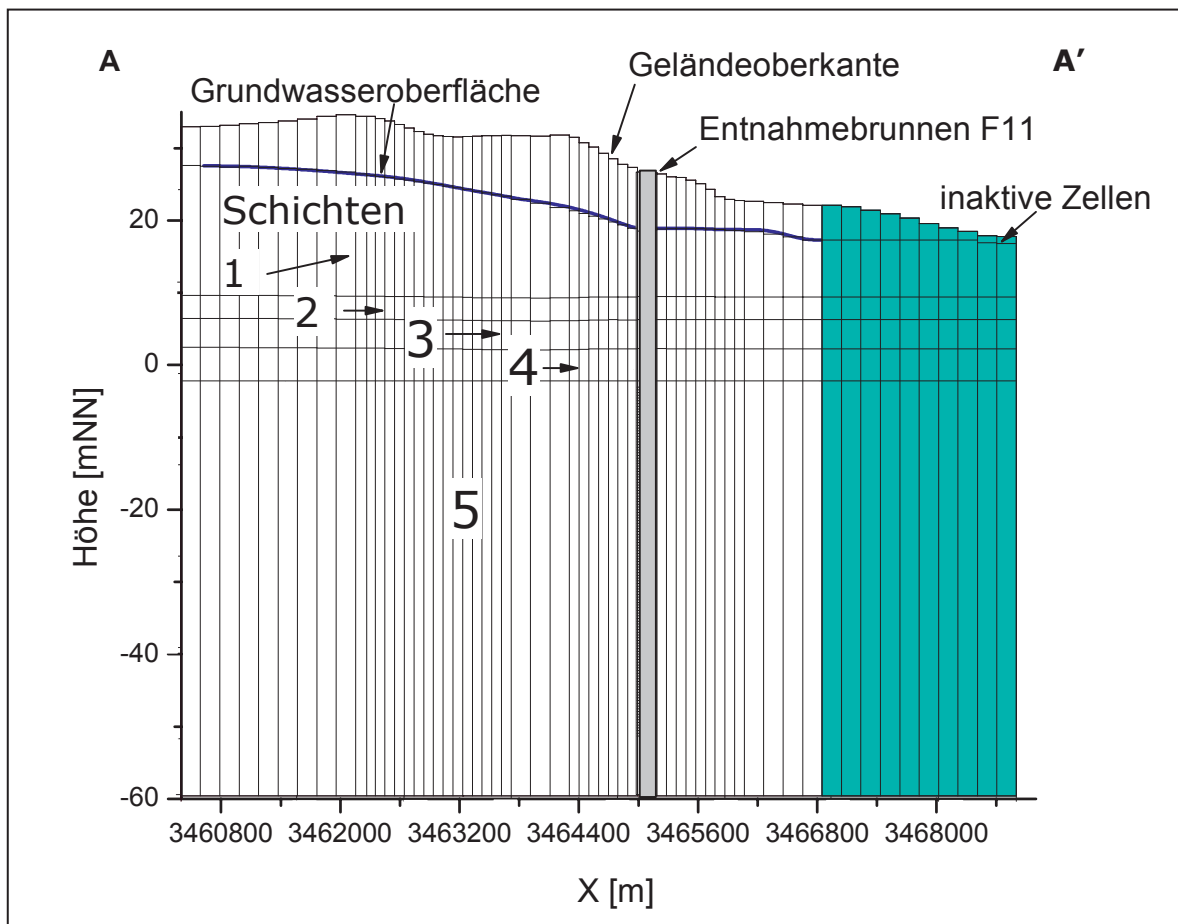


Abbildung 7.1.2. Transsekt A-A' in Süd-Nord-Richtung durch das Modell des Grundwasserleiters

Hydraulische Randbedingungen

Die hydrologischen Randbedingungen im Modell wurden wie folgt definiert:

- Nord: vorgegebene Piezometerhöhe von 20 mNN (Randbedingung 1. Art). Langjährige Beobachtungen ergaben für die 20mNN-Grundwasserpotentiallinie, unabhängig von der Entnahme durch die Förderbrunnen, eine stationäre Lage.
- Süd: Strömungsrandbedingung in Abhängigkeit von der Piezometerhöhe (General-Head-Boundary in MODFLOW) mit einer Piezometerhöhe von 31 mNN (Sonderform aus Randbedingung 1. und 2. Art)
- West: Randstromlinie (Sonderfall der Randbedingung 2.Art)
- Ost: Randstromlinie (Sonderfall der Randbedingung 2.Art)

Eigenschaften des Aquifers

Die Eigenschaften des Aquifers sind aufgrund seiner Homogenität, bezogen auf das dominierende Gesteinsmaterial, weitestgehend einheitlich für das gesamte Modell angesetzt. Als Ergebnis einer inversen Modellierung mittels des MODFLOW-Moduls WIN PEST, wurden die Durchlässigkeitsbeiwerte leicht variiert angesetzt. Der Aquifer wird in Zonen gleicher Durchlässigkeitsbeiwerte eingeteilt, die sich durch alle Schichten fortsetzen. Der Aquifer kann gemäß der Ergebnisse aus Kapitel 6.1.1 als hydraulisch homogen angesehen werden.

Folgende Aquiferparameter wurden angesetzt:

Durchlässigkeitsbeiwert:	$k_{x,y} = 4 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$	[m/s]
Spezifischer Speicherkoeffizient:	$S_s = 1 \cdot 10^{-4}$	[1/m]
Speicherkoeffizient:	$S_y = 0,2$	[-]
Nutzbare Porosität:	$n_e = 0,2$	[-]

Grundwasserneubildung

Die Grundwasserneubildung wird auf die Oberfläche jeder Zelle der obersten Schicht des Modells angesetzt.

Für die Grundwasserneubildung wurden jährliche Mittelwerte im Gebiet angesetzt. Die Werte liegen zwischen 225 und 375 mm/a (OOWV, 2005a). Im nördlichen Teil des Modellierungsgebietes ist die Grundwasserneubildung dabei höher als im südlichen Teil. Dies ist auf die im Norden dominierenden durchlässigeren Bodentypen (Podsole, vgl. hierzu Kapitel 4.3) zurückzuführen.

Förderbrunnen und Pegel im Modell

In das Modell wurden die Förderbrunnen der Trinkwasserfassung A unter der Bezeichnung F1 – F17 eingefügt. Die Jahresleistung der 17 Förderbrunnen der Fassung A beträgt bis zu etwa $5,6 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$. Diese Gesamtförderleistung wurde nach Informationen des Wasserwerks auf die einzelnen Brunnen aufgeteilt.

Ergebnis der Modellierung

Die Kalibrierung des Grundwasserströmungsmodells erfolgte mittels einer Stichtagsmessung (23.06.1999) an 22 Pegeln im Untersuchungsgebiet.

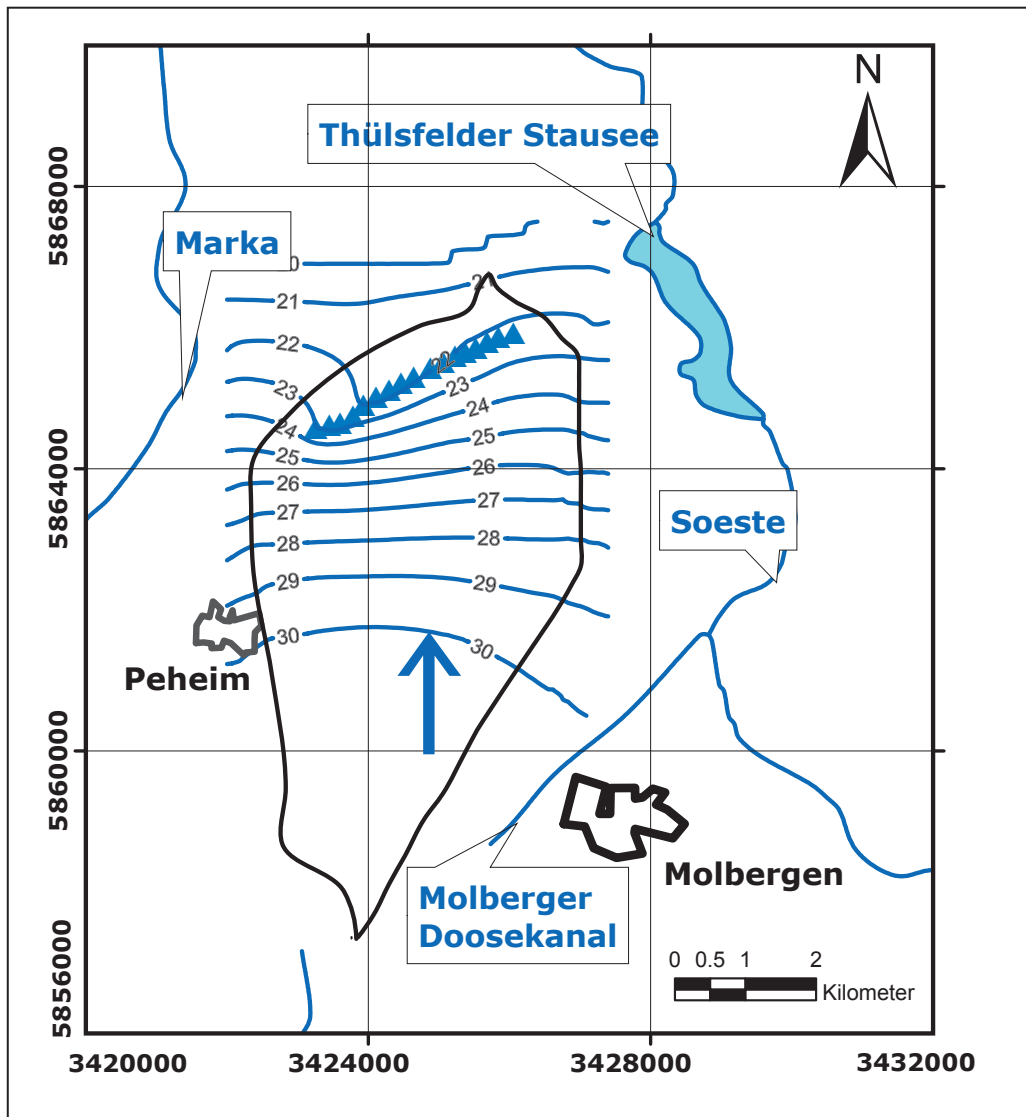
Validiert wurde das Modell an Abstichdaten aus dem Jahr 2000 für den Monat September.

Der durch das Modell berechnete Grundwassergleichenplan ist in Abbildung 7.1.3 dargestellt.

Die Grundwassergleichen verlaufen bis in die Mitte des Modellierungsgebietes relativ gleichmäßig und parallel. Die Grundwasserfließrichtung ergibt sich somit in nördliche Richtung. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss der Brunnengalerie im nördlichen Teil des Modellierungsgebietes. Durch die Absenkrichter der Förderbrunnen wird in Anströmrichtung der hydraulische Gradient erhöht, der Abstand der Grundwassergleichen wird geringer. Am westlichen Rand der Brunnengalerie

legen sich die Grundwassergleichen halbkreisförmig um den Absenktrichter des Förderbrunnens F17.

Um die Lage der im Modell berechneten Grundwasseroberfläche mit der realen zu vergleichen, wurden die berechneten gegen die gemessenen Höhen des Grundwasserspiegels in einem Streu-Diagramm gegeneinander aufgetragen (vgl. Abbildung 7.1.4). Unter dem Diagramm ist die Fehlerbetrachtung dargestellt. Bezogen auf die Größe des Modellgebietes bedeutet eine mittlere absolute Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Piezometerhöhen von 0,34 m eine sehr gute Kalibrierung des Modells.



Legende:



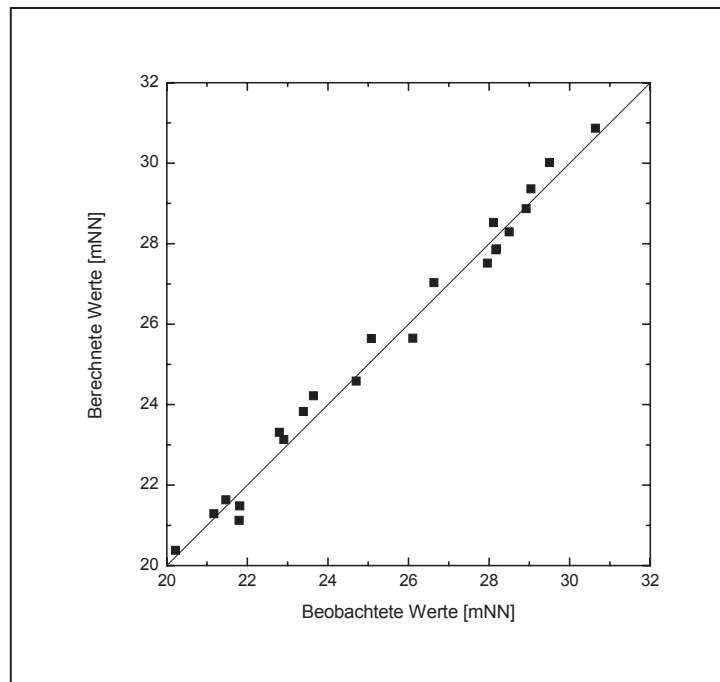
-  Linien gleicher Höhe der Grundwasseroberfläche in mNN
-  Strömungsrichtung Grundwasser

Abbildung 7.1.3. Berechneter Grundwassergleichenplan

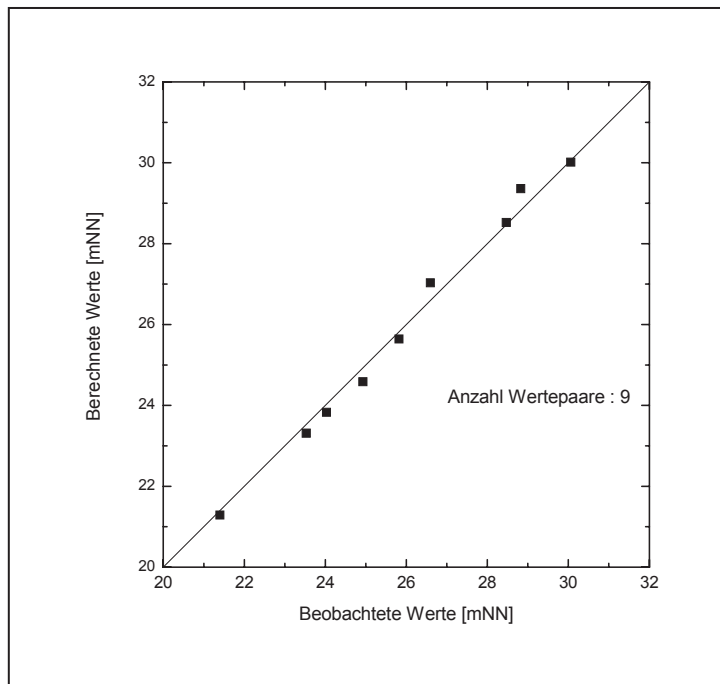


Statistische Auswertung der Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Piezometerhöhen

statistische Maßzahlen	Differenz	absolute Differenz	Einheiten
arithmetisches Mittel	0.08	0.34	[m]
emp. Varianz	0.15	0.03	[m ²]
emp. Standardabweichung	0.38	0.17	[m]
Variationskoeffizient	4.99	0.50	%
Maximum	0.58	0.68	[m]
Minimum	-0.68	0.05	[m]
Spannweite	1.26	0.63	[m]

Abbildung 7.1.4. Streudiagramm, beobachtete vs. berechnete Grundwasserhöhenlagen, für den Kalibrierungstermin 23.6.1999.

Die Abbildung 7.1.5 zeigt das Streudiagramm und die Fehlerbetrachtung für den Validierungszeitpunkt September 2000.



statistische Maßzahlen	Differenz	absolute Differenz	Einheiten
arithmetisches Mittel	0.0083	0.23	[m]
emp. Varianz	0.09	0.03	[m ²]
emp. Standardabweichung	0.30	0.17	[m]
Variationskoeffizient	36.04	0.73	%
Maximum	0.34	0.53	[m]
Minimum	-0.53	0.05	[m]
Spannweite	0.87	0.48	[m]

Abbildung 7.1.5. Streudiagramm, beobachtete vs. berechnete Grundwasserhöhenlagen, für den Validierungstermin September 2000.

7.2 Das Transportmodell

Für die Simulation des Nitratsumsatzes wurde das Strömungsmodell um die Parameter des Stofftransports erweitert. Modelliert wurden Nitratreintrag und Nitratsumsatz. Für die transportrelevanten Schichten in den Zonen A bis D wurde das Netz verfeinert, die Schichtmächtigkeiten variieren zwischen 3 m in den Zonen A bis C und 1 m in der Zone D. Der Bereich unterhalb der Zone D kann als eine Schicht betrachtet werden, da er für diesen Bereich keine Werte vorliegen. Damit sind für die Prognoserechnungen auf der Basis der Fortbewegung der Reduktionsfront (vgl. Kapitel 6) die Voraussetzungen für eine Veränderung der Lage der reaktiven Schichten gegeben. Jede Schicht kann, entsprechend der Definition ihres Vorrates an reaktivem Material gemäß Kapitel 6.4.1 und 6.4.2, über einen Zeitraum Nitrat abbauen. Danach ist die Elimination in dieser Schicht nicht mehr

möglich, das Material ist aufgebraucht. Die Eigenschaft des Abbaus wird der Schicht im Modell „entzogen“. Dabei werden die Reaktionskonstanten manuell im MT3d-Programm auf „0“ gesetzt. Im nächsten Rechenlauf wandert die Nitratfront entsprechend der vertikalen Fließgeschwindigkeit durch diese Schicht hindurch, ohne dass es zu einem Abbau kommt. Diese Vorgehensweise berücksichtigt wiederum nur die stöchiometrische Verfügbarkeit des reaktiven Materials. Das Modell wurde auf 23 Schichten erweitert (vgl. Abbildung 7.2.1).

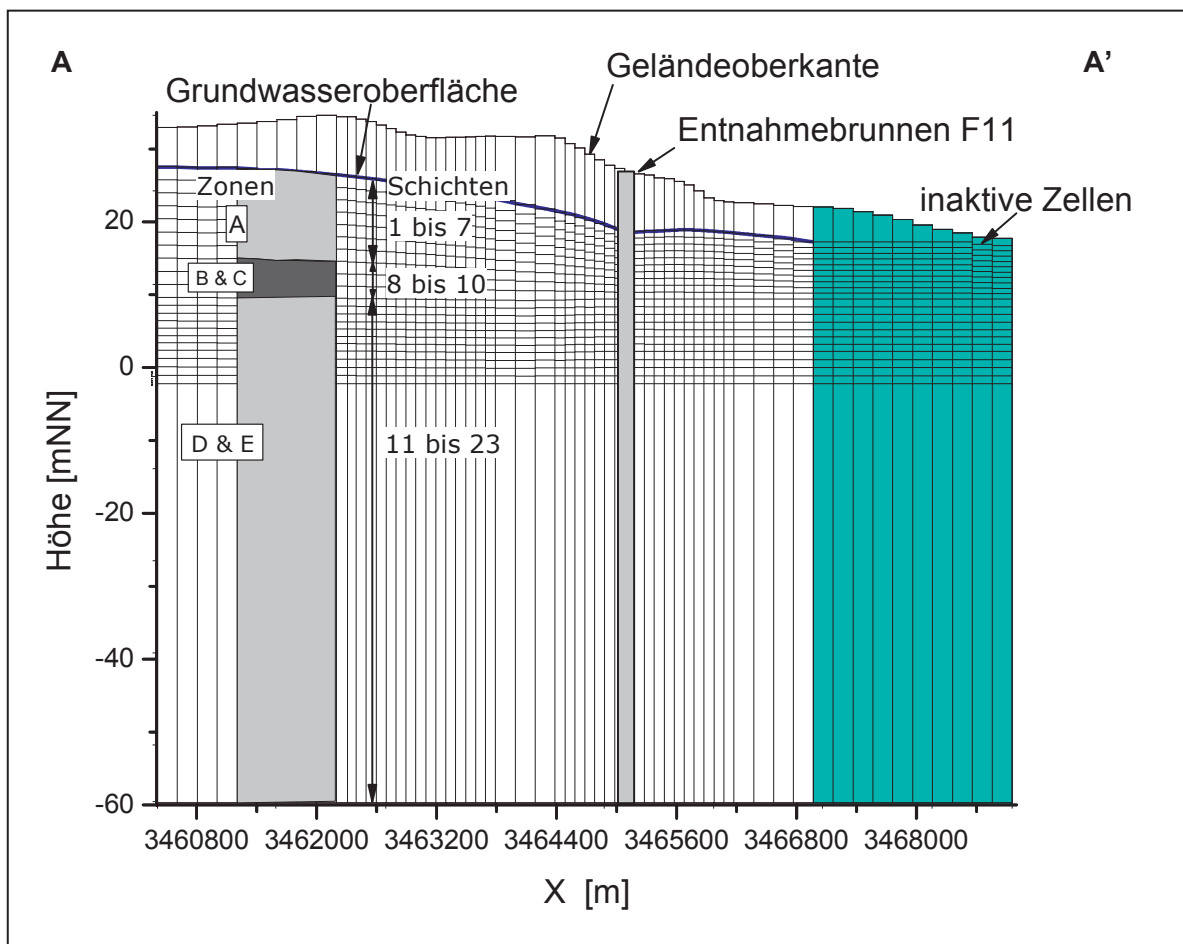


Abbildung 7.2.1. Transsekt A-A' in Süd-Nord-Richtung durch das Modell des Grundwasserleiters mit erweiterter Schichtenanzahl (Schnittspur siehe Abbildung 7.1.1.)

Dargestellt ist das verfeinerte Netz, die Bezeichnung der Zonen (nach Kapitel 6.3), sowie die vertikale Diskretisierung in Schichten 1-7 für die Zone A, 8-10 für die Zonen B und C, sowie 11 bis 23 für die Zonen D und E.

Die obere Grenze des Modells stellt der Grundwasserspiegel dar. MT3D99 ist nur für den Einsatz in der gesättigten Zone konzipiert.

Für den Kalibrierungszeitraum von 1989 bis 1999 standen Daten der Beschaffenheit von 16 Vorfeldmessstellen zur Verfügung (vgl. Kapitel 3.3.1).

Der Transport wurde instationär auf der Basis der stationären Strömung berechnet.

7.2.1 Hydrodynamische Parameter

Die Größe der hydrodynamischen Dispersion im Untersuchungsgebiet wurde nicht experimentell bestimmt, sie ist unbekannt. Die longitudinale Dispersivität wurde mit $\alpha_L=10$ [m] angesetzt. Die Diffusion hat in diesem Modell aufgrund der Diskretisierung keine Auswirkungen, und wird von der numerischen Dispersion überlagert. Die Diffusion wurde auf 0 [m²/d] gesetzt. Die effektive Porosität wurde zu $n_e = 0,2$ [-] angesetzt.

Aus der Ermittlung der Reaktionskonstanten (Kapitel 6.1, Abbildung 6.1.3) wurden im Modell die Werte aus den Feldbetrachtungen angesetzt, da sie für eine Grenzbetrachtung geeignet sind.

Als Reaktionskonstante im Modell wird für die obersten 7 Schichten $k_1 = 0$ [1/d] gesetzt. Zone A steht somit für eine Elimination von Nitrat nicht zur Verfügung (vgl. Kapitel 6.3 und 6.4). Für die sich darunter anschließenden reaktiven Schichten, die unterhalb der Redoxgrenze liegen, wurde als Reaktionskonstante $k_1 = 0,00055$ [1/d] (entspricht $k_1 = 0,2$ 1/a) angesetzt (Schichten 8 – 10). Darunter wurde bis zur Schicht 23 die Reaktionskonstante auf 0,0014 [1/d] (entspricht $k_1 = 0,5$ 1/a) gesetzt.

Nachfolgend sind die in das Transportmodell einfließenden Parameter noch einmal zusammengefasst.

Dispersivität	=	10	[m]	
Diffusion	=	0	[m ² /d]	
Effektive Porosität	=	0,2	[-]	
k_1 -Wert	=	0	[1/d]	für Schicht 1 – 7
k_1 -Wert	=	0,00055	[1/d]	für Schicht 8-10
k_1 -Wert	=	0,0014	[1/d]	für Schicht 11–23

7.2.2 Ermittlung des Nitratreintrages

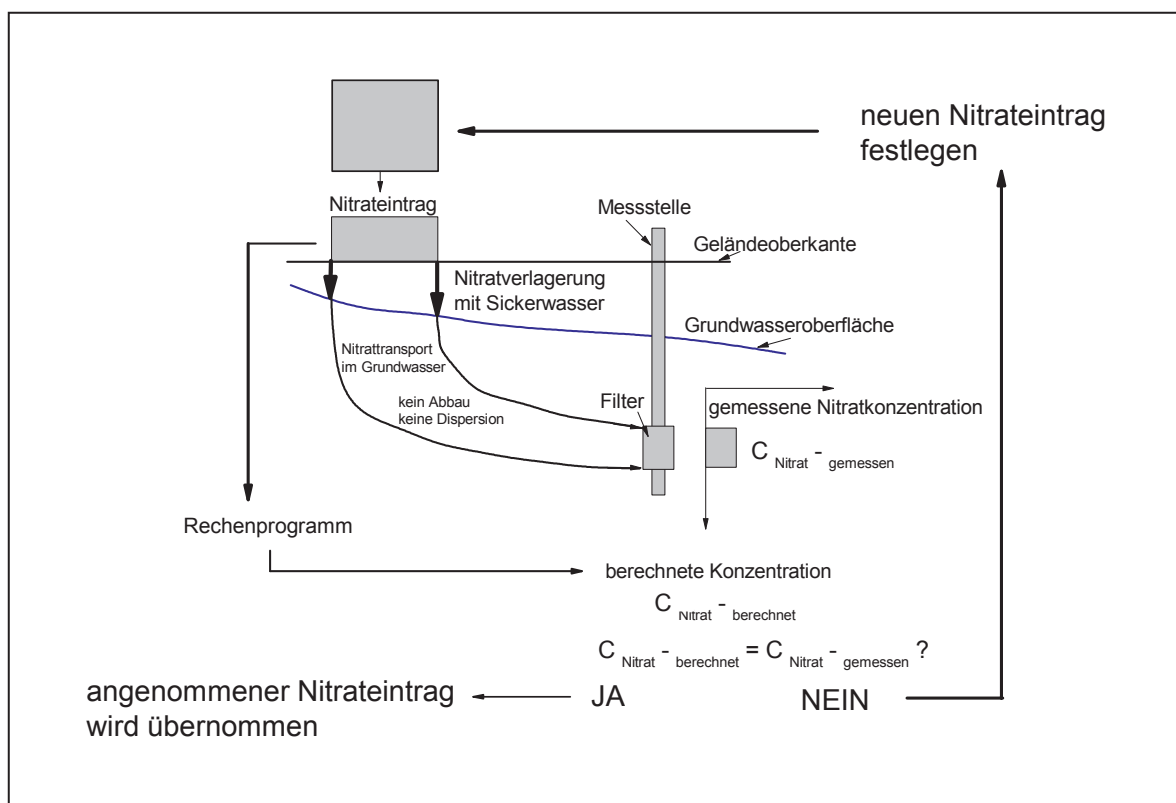
Für die Berechnung des Konzentrationsverlaufes von Nitrat für einzelne Messstellen, muss im Modell ein Nitratreintrag vorgegeben werden. Der Eintrag von Nitrat in das Grundwasser erfolgt über das Sickerwasser. Die Nitratkonzentration an der Messstelle ergibt sich durch die Konzentration des sie umgebenden Grundwassers. Die Nitratbeladung erfolgte stromaufwärts. Wenn keine Abbau- und Dispersionsprozesse auf dem Weg von der Eintragsstelle bis zum Filter der Messstelle stattfinden, findet sich diese Eintragskonzentration zeitverzögert an der Messstelle wieder (vgl. Abbildung 7.2.2).

Für den Kalibrierungszeitraum waren Daten zum Nitratreintrag und seiner Verteilung im Gebiet mit Bezug zu bewirtschafteten Flächen nicht vorhanden. Aus den Berichten der landwirtschaftlichen Zusatzberatung einzelner Jahre (OOWV, 1998, 1999) stehen zwar Durchschnittswerte für die Bewirtschaftung zur Verfügung, diese Daten sind jedoch nicht dazu geeignet, einen Bezug zu einer be-

stimmten Fläche herzustellen. Es stehen somit keine Angaben über die Art der Flächennutzung und die Art und Menge des verwendeten Düngers für eine bestimmte Fläche zu einem bestimmten Zeitpunkt zur Verfügung. Um für das Untersuchungsgebiet sinnvolle Schätzungen abzuleiten wurde der Nitratreintrag durch eine inverse Modellierung berechnet. Dabei wird mit einer Versuch-und-Fehler-Vorgehensweise jener Nitratreintrag in das Grundwasser bestimmt, der in den Pegeln die dort gemessene Nitratkonzentration ergibt (siehe Prinzipskizze in Abbildung 7.2.2).

Der Nitratreintrag wurde zunächst für die Einzelpegel in Tabelle 7.2.1 mittels inverser Modellierung ermittelt. Im Ergebnis dieser Berechnung werden Nitratreinträge für den Kalibrierungszeitraum 1989 bis 1999 für den einzelnen Pegel berechnet. Diese Nitratreinträge sind streng genommen Punktwerte.

Für die Berechnung des Nitratreintrages im Untersuchungsgebiet müssen Flächeneinträge zur Verfügung stehen. Die Punktwerte können mit den im nachfolgenden Kapitel 7.2.3 gemachten Annahmen als Eintragsfunktion über die Fläche zur Verfügung gestellt werden. Die inverse Modellierung der Nitratreinträge an der Einzelmessstelle ist somit eine Voraussetzung für das weitere Vorgehen.



7.2.2. Prinzipskizze der inversen Modellierung am Einzelpegel

Für den Kalibrierungslauf wurden 7 Messstellen verwendet, an denen hohe Nitratkonzentrationen und gleichzeitig hohe Sauerstoffgehalte auftreten (Tabelle 7.2.1, Beschaffenheitsdaten siehe Anlage 9). Wie aus Tabelle 7.2.1 ersichtlich wird, liegen die Beobachtungspunkte, also die Filterstrecken, aus denen Grundwasserproben zur Analyse entnommen werden, überwiegend in der Zone A, wo nach der Definition der Redoxgrenze kein oder nur ein geringer Abbau stattfindet.

det. In der gesättigten Zone ist eine Berücksichtigung eines Umsatzes bei der inversen Berechnung somit nicht notwendig. Auch in der ungesättigten Zone wird Nitrat eliminiert. Dieser Umsatz wird bei der inversen Modellierung nicht berücksichtigt. Findet eine Elimination von Nitrat in der ungesättigten Zone statt, führt diese Vernachlässigung zu einer Überschätzung des mit dem Sickerwasser transportierten Nitrats.

Tabelle 7.2.1. Daten der Messstellen zur inversen Modellierung des Nitratreintrags für Einzelpegel

Bezeichnung	Beprobungstiefe		Lage der Redox-grenzfläche		Zone nach Kapitel 6.2
	X [m]	Y [m]	[m uGOK]	[m uGOK]	
248	3423500	5861650	12,5	25	A
335	3423720	5863920	14	22,5	A
369	3422539	5862612	9	22	A
377	3424847	5863987	11	20	A
378	3423267	5863905	13	23	A
481	3424160	5862880	8,5	23	A
482	3423820	5863080	10	23	A

Wie bereits weiter oben erwähnt, erreicht das mit der Grundwasserneubildung mit Nitrat beladene Wasser die Messstelle zeitverzögert, entsprechend des zurückgelegten Weges und der Abstandsgeschwindigkeit im Grundwasserleiter. Entlang der Stromröhre durch die sich das Wasser von der Eintragsstelle bis zum Filter der Messstelle bewegt, muss im Modellgebiet eine Anfangskonzentration vorgegeben werden. Sie wurde aus Nitratkonzentrationen der Vorfeldmessstellen aus dem Jahr 1989 abgeschätzt.

Folgende Ausgangskonzentrationen des Nitrats wurden im Modell angesetzt:

Schicht 1 – 3	130 mg/l
Schicht 4 – 5	110 mg/l
Schicht 6 – 13	81 mg/l

Die Ergebnisse der Modellierung für die Nitratreinträge an der Grundwasseroberfläche zeigt Tabelle 7.2.2.

Tabelle 7.2.2. Ergebnisse aus der inversen Modellierung zu den Nitrateinträgen an den Eintragsorten für Einzelpegel. Werte in [mg/L]

Jahr	Messstelle							Statistische Parameter	
	P 248	P 335	P 369	P 371	P 378	P 481	P 482	Mittelwert	Standard- abweichung
89/90	55	120	140	130	170	85	100	114	38
90/91	120	170	150	170	200	100	130	149	34
91/92	80	240	250	145	250	110	160	176	71
92/93	80	380	400	165	280	270	20	228	145
93/94	40	280	180	110	290	160	20	154	106
94/95	100	250	160	145	250	210	40	165	78
95/96	100	200	140	140	240	200	170	170	47
96/97	90	150	130	120	220	160	140	144	40
97/98	100	120	100	110	200	130	30	113	50
98/99	95	135	125	100	155	105	55	110	32

7.2.3 Modellkalibrierung

Für die Modellkalibrierung müssen, wie bereits weiter oben beschrieben, die im vorangegangenen Kapitel ermittelten Eintragskonzentrationen auf die Fläche übertragen werden, damit sie als Randbedingungen zur Verfügung stehen können. Für die Ermittlung des Nitrateintrages auf die Flächen des Untersuchungsgebietes müssen die unterschiedlichen Flächennutzungen berücksichtigt werden, da unterschiedliche Nutzungen zu unterschiedlichen Nitrateinträgen führen. Für das Untersuchungsgebiet wird angenommen, dass der Nitrateintrag unter Ackerland am größten ist, gefolgt von Grünland und am geringsten unter Wald. Die Auswertung der Beschaffenheitsdaten zum Nitrat (gleichbleibend hohes Niveau der Nitratkonzentrationen über 15 Jahre in den oberflächennahen Messstellen, vgl. Kapitel 4.7.2) lässt jedoch vermuten, dass es aufgrund des hohen Viehbestandes im Untersuchungsgebiet möglich ist, dass auch unter Grünland hohe Nitratwerte von bis zu 100 mg/L im Sickerwasser vorhanden sein können. Es ist davon auszugehen, dass auf diese Flächen der vorhandene Gülleüberschuss ausgetragen wird.

Für die flächenhafte Modellierung werden unter dieser Annahme die in Tabelle 7.2.2 berechneten Mittelwerte des Nitrateintrags über alle betrachteten Messstellen als jährlicher mittlerer Nitrateintrag in das Grundwasser angesetzt. Die Jahresmittelwerte sind in Tabelle 7.2.3 dargestellt.

Tabelle 7.2.3. Mittlerer Nitratreintrag in das Grundwasser, berechnet aus den Messstellen in Zone A

Jahr	89/ 90	90/ 91	91/ 92	92/ 93	93/ 94	94/ 95	95/ 96	96/ 97	97/ 98	98/ 99
Mittelwert Nitrat [mg/L]	114	149	176	228	154	165	170	144	113	110

Mit dieser Annahme werden die unterschiedlichen Nutzungsarten jedoch noch nicht berücksichtigt. Die Werte stellen eine durchschnittliche Belastung über alle Nutzungsarten dar. Im Folgenden wird daher die Flächennutzung im Gebiet betrachtet. Sie ist im Untersuchungsgebiet nach OOWV (1998, 1999) wie folgt aufgeteilt:

Wald:	39,1 %
landwirtschaftliche Nutzfläche:	54,7 %
Siedlungsfläche:	6,2 %

Im Modellgebiet wurden entsprechend dieser Vorgaben, sowie der Verwendung eines Flächennutzungsplanes (vgl. Abbildung 7.2.3), die Flächen für Waldnutzung und landwirtschaftliche Nutzung festgelegt (vgl. Abbildung 7.2.4).

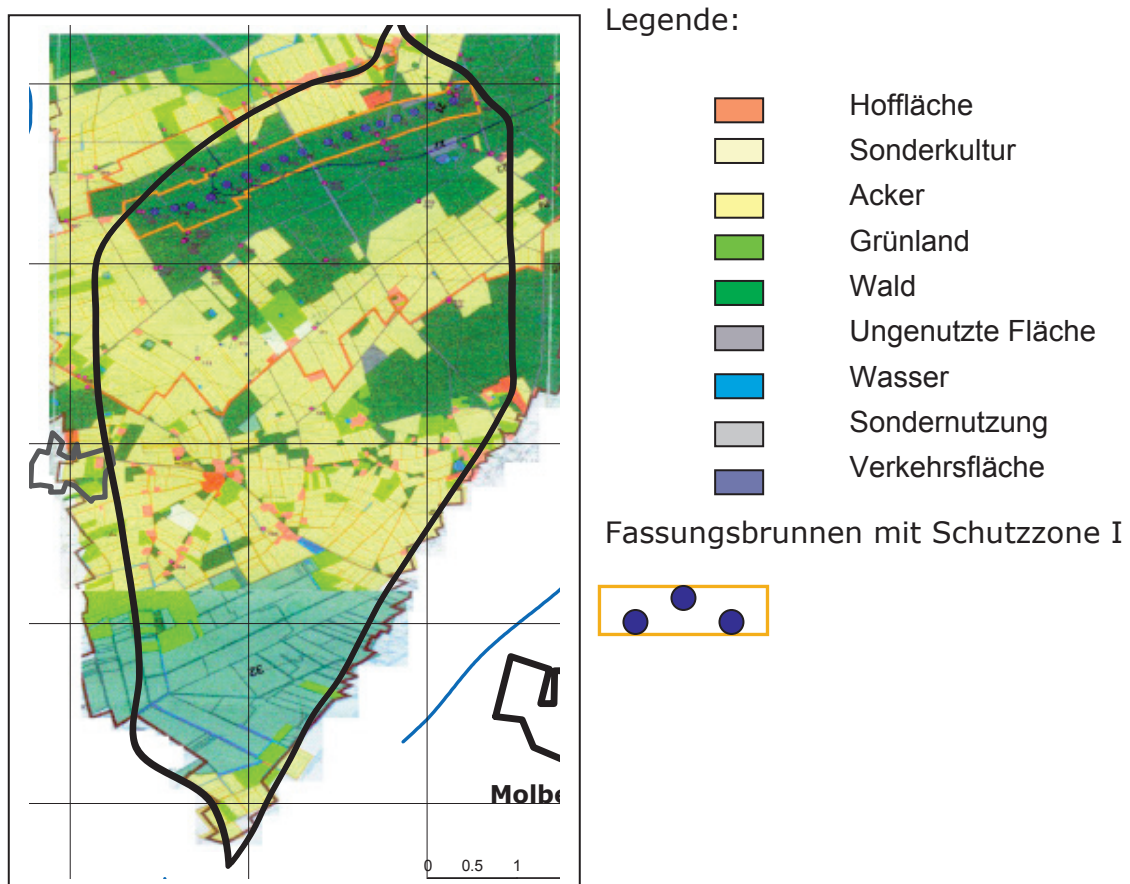


Abbildung 7.2.3. Skizze des Flächennutzungsplans, nach OOWV, 2005a.

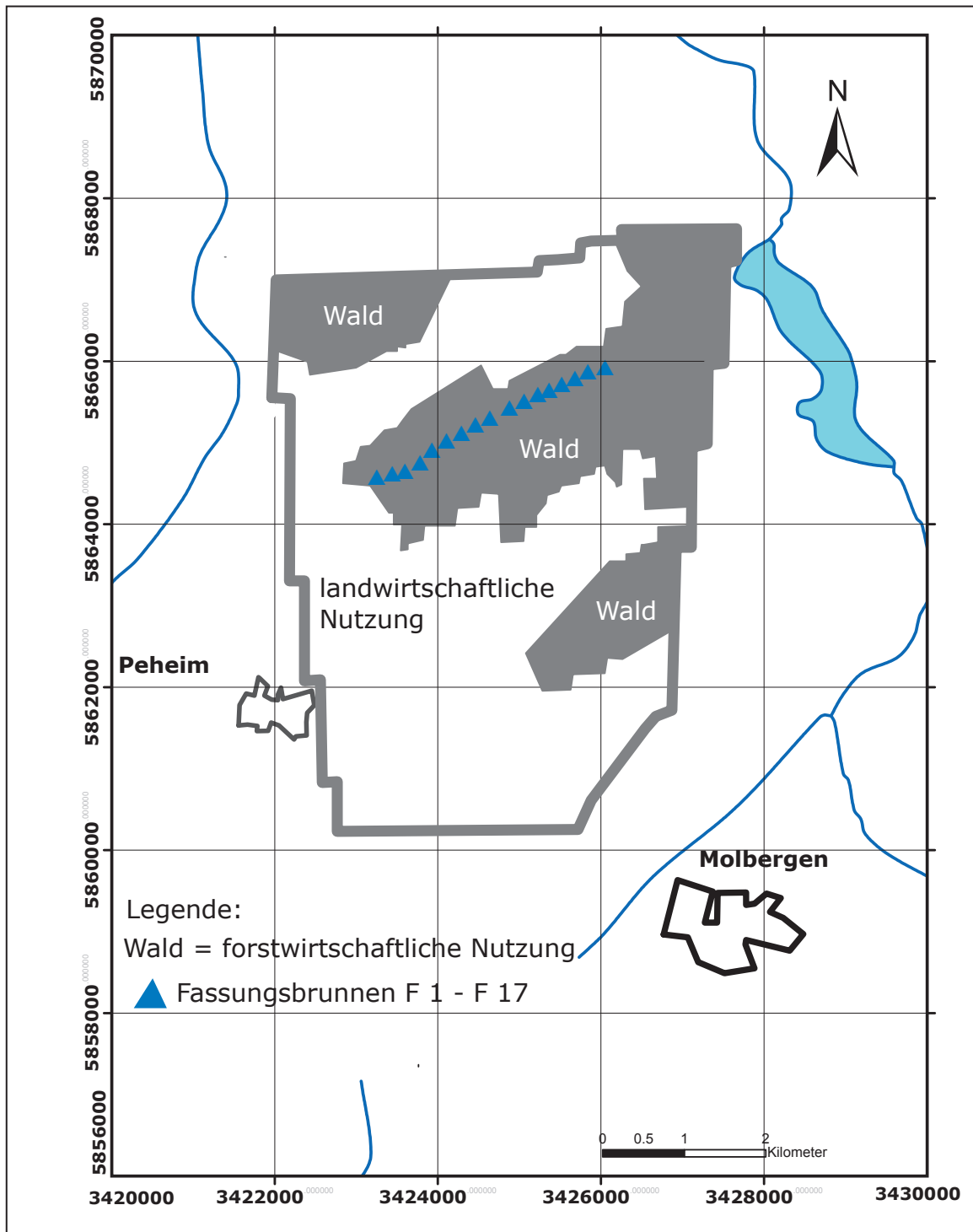


Abbildung 7.2.4. Landnutzungsunterteilung im Modellgebiet, Wald (grau) und landwirtschaftliche Nutzfläche

Eine weitere Untergliederung erfolgt für die Nutzungsarten Getreide, Mais und Grünland. Deren Anteile an der landwirtschaftlichen Nutzung betragen gemäß Kapitel 4.5 :

- Getreide = 54 %
- Mais = 33 %
- Grünland = 3 %.

Für die folgenden Berechnungen wird angenommen, dass sich der Nitrateintrag in das Grundwasser unter den drei Anbauflächen nach dem Muster

$$\text{Eintrag (Mais)} > \text{Eintrag (Getreide)} > \text{Eintrag (Grünland)}$$

verhält.

Die in Tabelle 7.2.3 dargestellten mittleren Nitrateinträge werden, als Annahme, der Nutzungsart Getreide zugeordnet. Der Nitrateintrag unter Mais wurde um 40 % erhöht und der unter Grünland um 40 % verringert, so dass das Mittel aller drei Werte gleich bleibt.

Die im Modell angesetzten Nitrateinträge in das Grundwasser ergeben sich damit zu den in Tabelle 7.2.4 aufgeführten Werten.

Tabelle 7.2.4 Mittlerer Nitrateintrag in mg/L unter den einzelnen Anbauflächen, sowie unter forstwirtschaftlicher Nutzung (Wald)

Jahr	Mais	Getreide	Grünland	Wald
89/90	160	114	69	8
90/91	208	149	89	8
91/92	247	176	106	16
92/93	320	228	137	17
93/94	216	154	93	17
94/95	231	165	99	11
95/96	238	170	102	11
96/97	202	144	87	11
97/98	158	113	68	10
98/99	154	110	66	11

Um die unterschiedlichen Einträge aus den Nutzungsarten im Untersuchungsgebiet zu berücksichtigen, wurde die zur Verfügung stehende Anbaufläche in 60 Teilflächen aufgeteilt (Abbildung 7.2.5). Jede Teilfläche entspricht der durchschnittlichen Größe der im Einzugsgebiet von den angesiedelten Betrieben bearbeiteten Bewirtschaftungsfläche von etwa 30 ha. Einige Flächen sind etwas größer, andere etwas kleiner, die Größe wird dabei von den angrenzenden Waldflächen oder der Randlage der Fläche bestimmt.

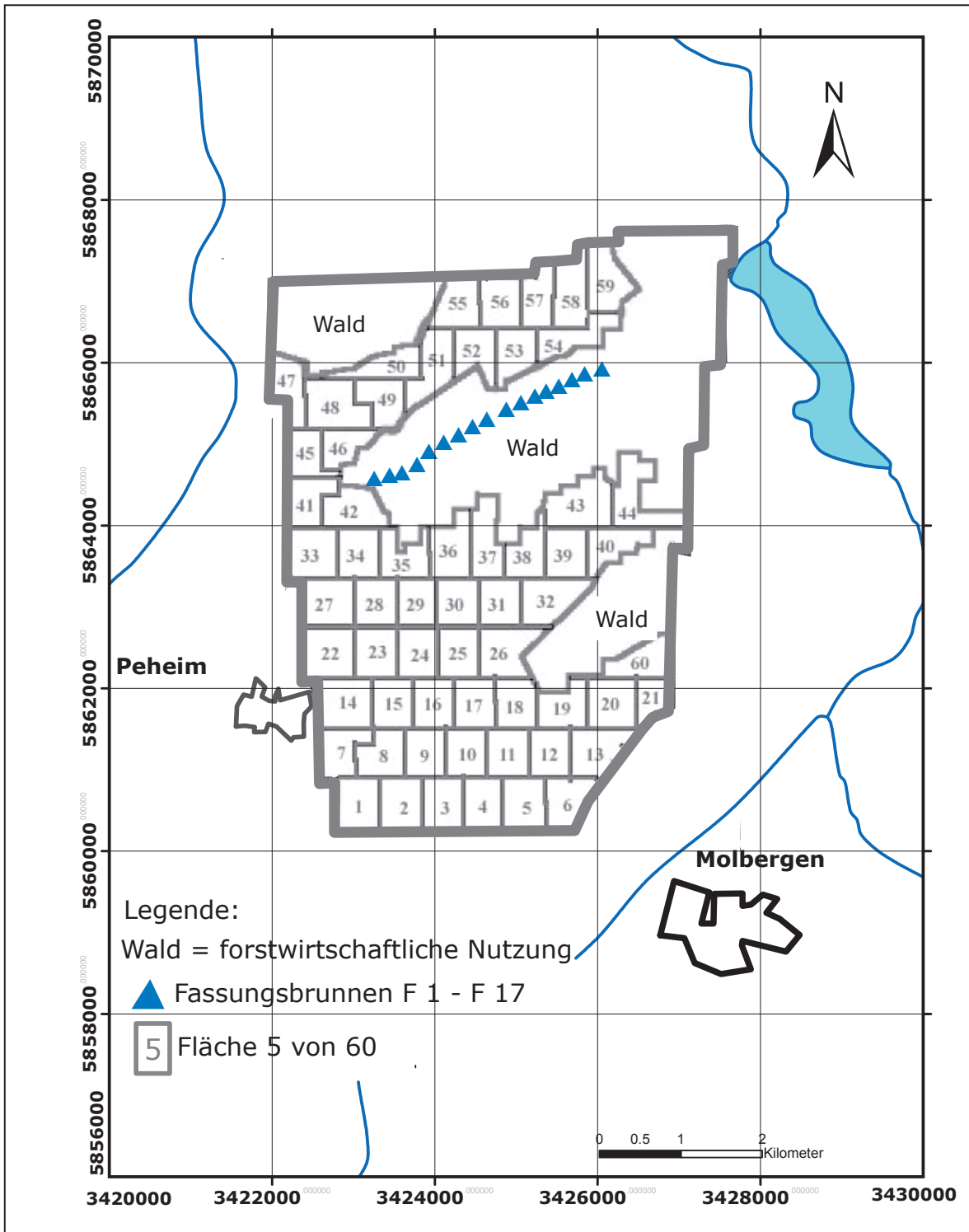


Abbildung 7.2.5. Flächenaufteilung für die Kalibrierung

Die Verteilung der einzelnen Anbauflächen von Mais, Getreide und Grünland im Untersuchungsgebiet wurde mittels eines Zufall-Generators erzeugt. Nach der Eingabe der Anzahl der Felder und dem prozentualen Anteil von Getreide, Mais und Grünland an der Gesamtfläche, wird eine zufällig Verteilung (gleichverteilte Werte für die jeweilige Nutzung) der drei verschiedenen Ackerfrüchte auf den Feldern erzeugt.

Ein Rechenlauf ergibt die Belegung der 60 Felder mit jeweils einer Nutzungsart für ein Jahr. Das Nutzungsverhältnis zwischen Mais, Getreide und Grünland wird dabei eingehalten.

Für den Kalibrierungszeitraum von 1989 bis 1999 wurden 10 Berechnungen für die Verteilung der Anbauarten (für jedes Jahr eine Berechnung) ausgeführt. Somit wurde gewährleistet, dass die Anbauarten über den Kalibrierungszeitraum wechselten, man erhält eine Fruchtfolge. Werden jeder Frucht der Fruchtfolge die in Tabelle 7.2.4 ermittelten Nitratreintragswerte zugewiesen, erhält man für jedes Feld und jedes betrachtete Jahr den Nitratreintrag, in Abbildung 7.2.6 beispielhaft für das Feld 1 dargestellt.

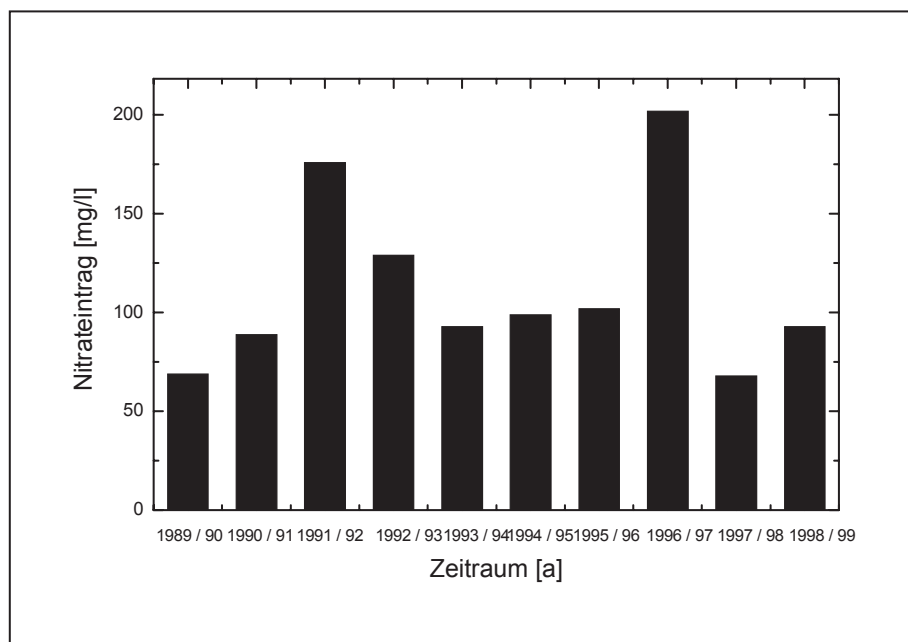


Abbildung 7.2.6. Nitratreintrag in Feld 1

Für die Anfangsbedingungen wurden Messwerte von Probenahmeterminen als Startwerte angesetzt (Messstellen siehe Abbildung 3.3.2). Für den Kalibrierungszeitraum von 1989 bis 1999 lagen zusätzlich Daten aus dem Bericht zur landwirtschaftlichen Zusatzberatung für das Einzugsgebiet vor (OOWV, 1999). Davon ausgehend wurden den einzelnen Schichten folgende Anfangskonzentrationen zugewiesen:

unter Acker		unter Wald	
Schicht 1 – 9	81 mg/L	Schicht 1 – 5	2 mg/L
Schicht 10	51 mg/L		
Schicht 11	35 mg/L		
Schicht 12	10 mg/L		
Schicht 13 – 23	-		

Mit dem Rechenlauf für die so eingestellten Anfangs- und Randbedingungen konnte das Modell hinreichend genau, entsprechend der vorhandenen Daten, kalibriert werden. Die Güte der Anpassung wird nachfolgend an 10 Beobachtungspiegeln für den Konzentrationsverlauf dargestellt (Abbildungen 7.2.7 bis 7.2.9).

Es ist zu beachten, dass die Nachbildung der gemessenen Nitratganglinie mittels einer inversen Modellierung grundsätzlich keine eindeutige Lösung erzielt. Es wird verschiedene Eintragungssituationen geben, mit denen die beobachteten Werte mit einer vergleichbar hohen Güte abgebildet werden können.

Die Ergebnisse der angesetzten Realisationen zeigen, dass die Konzentrationsverläufe gut abgebildet werden. Die Abweichungen zwischen Modell und Beobachtung sind auf die Unsicherheiten im Eintragsverhalten zurückzuführen, können jedoch auch durch lokal eng begrenzte Abbausituationen verursacht werden. Solche eng begrenzten Abbausituationen (vgl. Kapitel 6.3) wurden im Modell in der oberen Zone des Grundwasserleiters an einer Stelle identifiziert (P370). Für die Berechnung der Nitratganglinie wurden daher flächig keine Ansätze für einen Abbau in der oberen Zone des Grundwasserleiters angesetzt. Das Modell kann somit als kalibriert bezeichnet werden.

Eine Validierung konnte nicht vorgenommen werden, da die Datenlage bezüglich des Nitrateintrages dies nicht zuließ. Eine Validierung soll sicherstellen, dass das Modell auch für andere Eintragsdaten und Beschaffenheitsdaten gültige Ergebnisse produziert. Da jedoch die Eintragsdaten wiederum nur auf Annahmen und Schätzungen beruhen würden, kann eine Validierung nicht vorgenommen werden. Der Wert des Modells liegt daher in seinen Möglichkeiten, über eine Veränderung der Parameter, z.B. der Abbauparameter und der Mächtigkeit der reaktiven Schichten, Szenarien zu rechnen und mögliche Spannbreiten der Reaktion des Systems abzubilden.

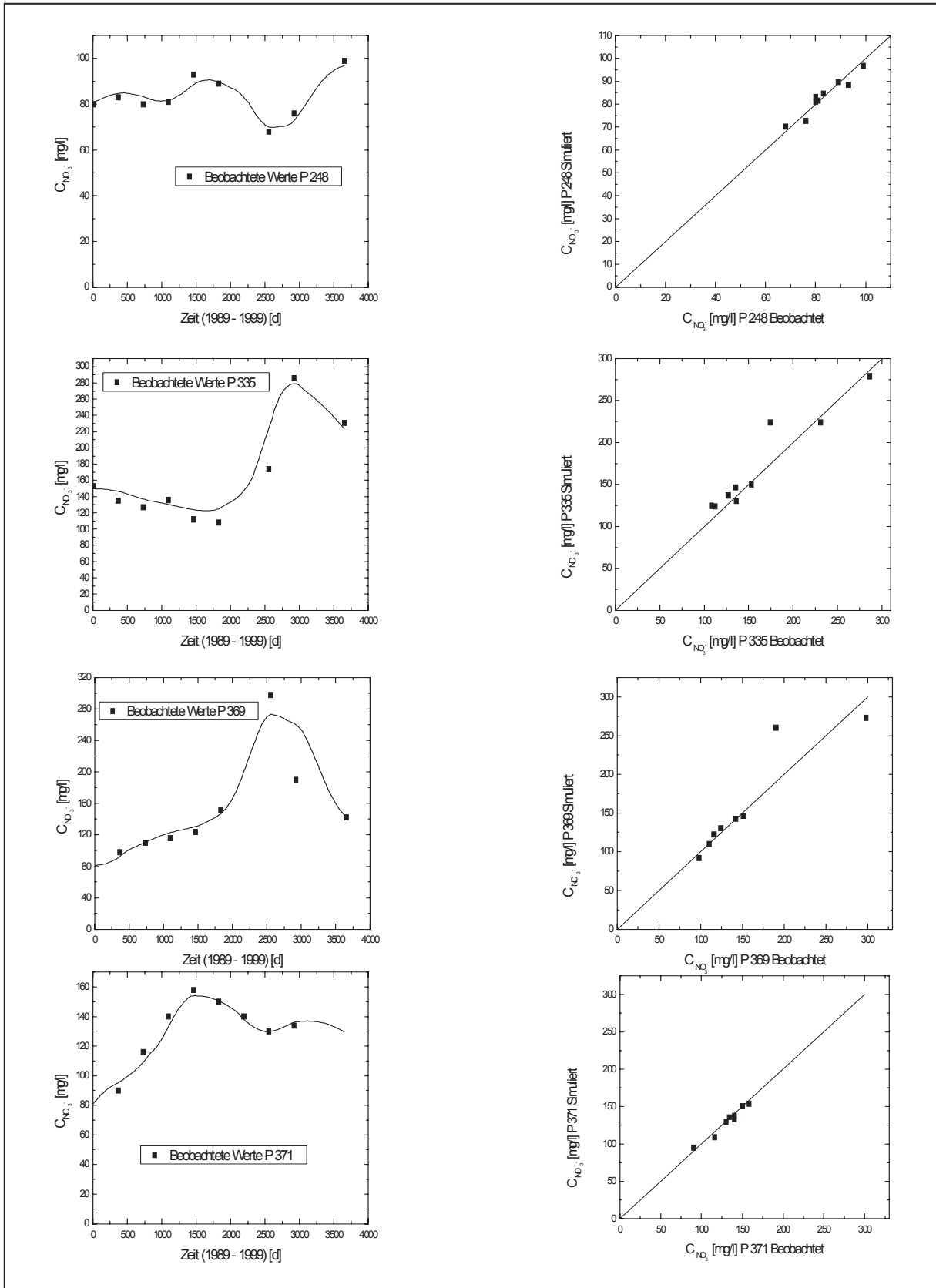


Abbildung 7.2.7. Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme

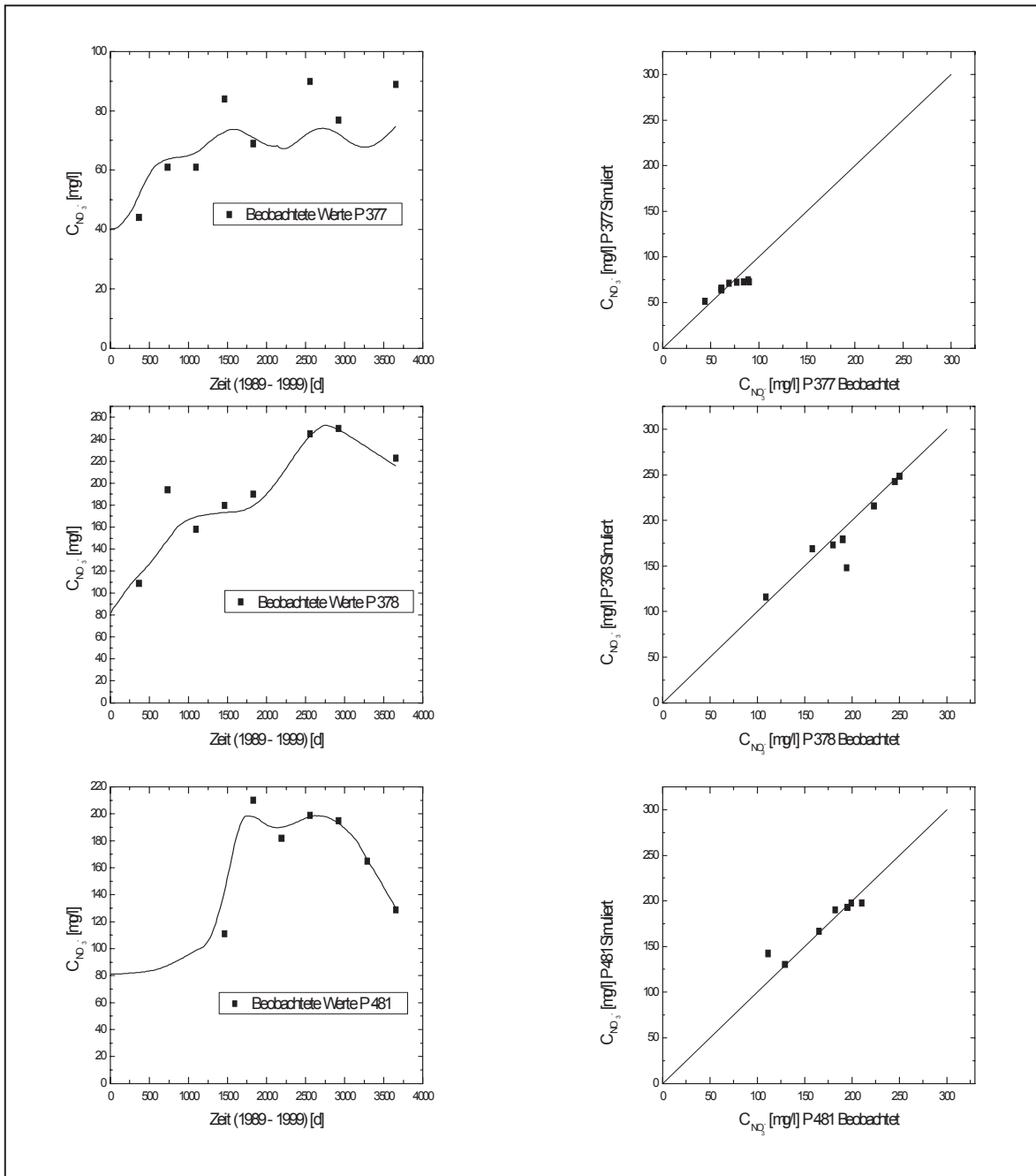


Abbildung 7.2.8. Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme

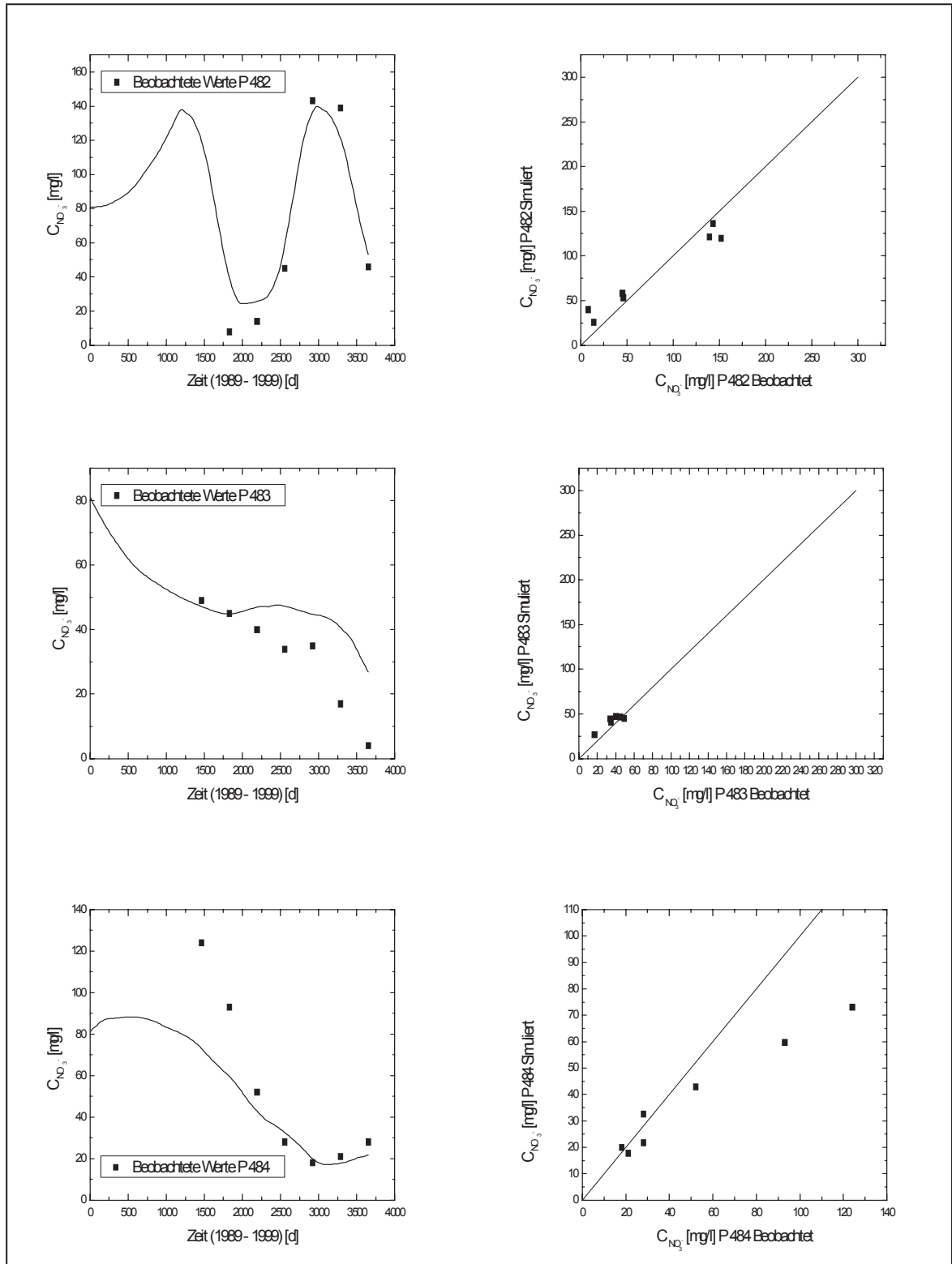


Abbildung 7.2.9. Konzentrationsverlauf von Nitrat beobachtet und berechnet, Streudiagramme

7.3 Prognoserechnungen

Im nächsten Schritt wurden Prognoserechnungen ausgeführt. Dazu wurde die Flächenaufteilung des Einzugsgebietes von 60 Feldern auf 25 Felder verringert (Abbildung 7.3.1). Dies hatte vor allem den Grund die Rechenzeiten und den belegten Speicher überschaubar zu halten.

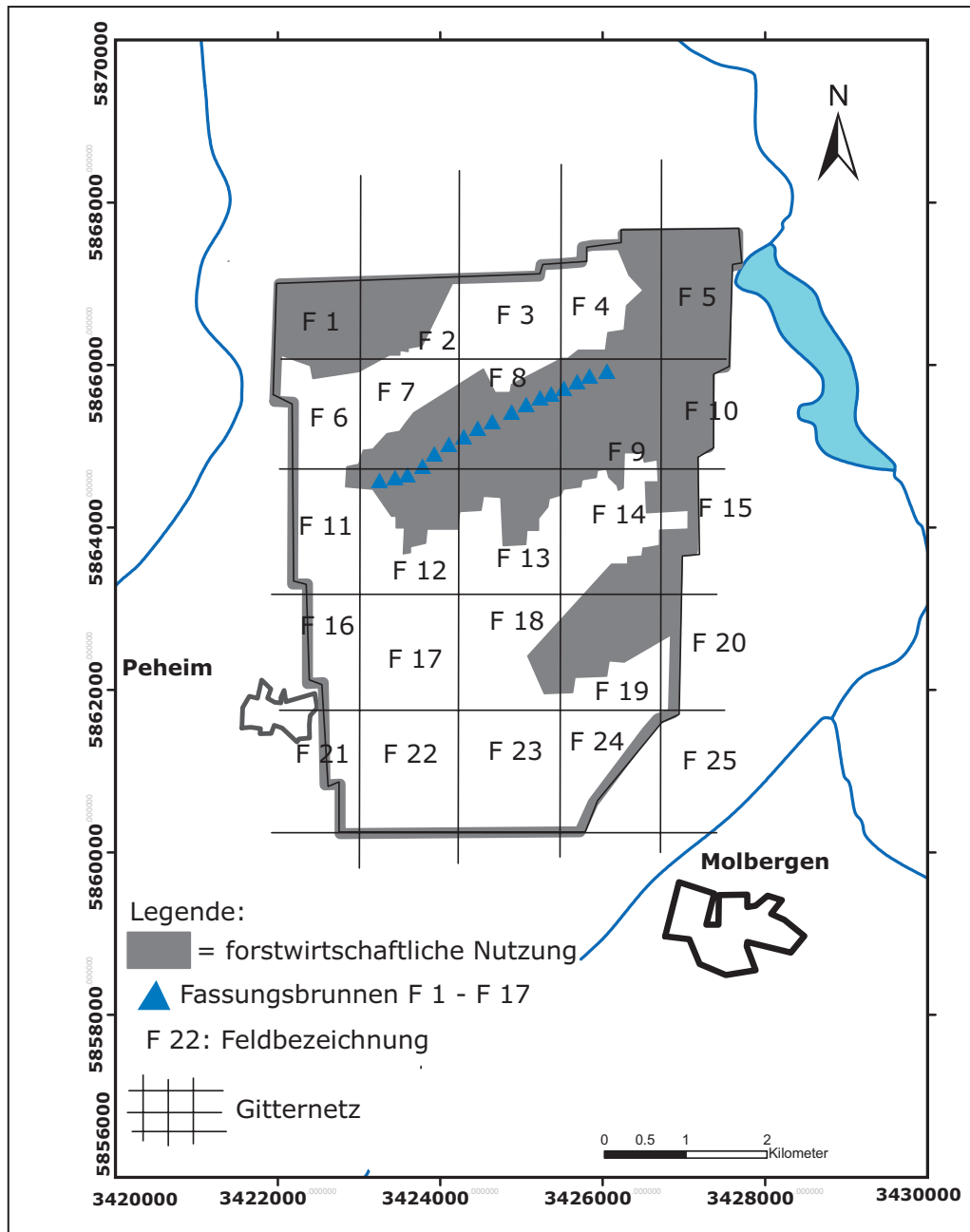


Abbildung 7.3.1. Flächenaufteilung für Prognoserechnungen – 25 Felder

Die hydrodynamischen Parameter wurden entsprechend Kapitel 7.2 beibehalten. Als Anfangskonzentration wurden die Nitratkonzentrationen der Kalibrierungsläufe verwendet (vgl. Kapitel 7.2.3). Der Eintrag in die Regionen, die unter Wald-

nutzung liegen, wurde entsprechend den Kalibrierungsläufen in ihrem Betrag als Randbedingungen beibehalten (vgl. Kapitel 7.2.3).

Als Zeitraum für eine langfristige Prognose (80 Jahre) wurde der Zeitraum vom Jahr 2000 bis zum Jahr 2079 gewählt.

Es wurden drei Prognoseszenarien angesetzt:

Szenario 1

In Szenario 1 wurde eine WORST-CASE-BETRACHTUNG ausgeführt. Dazu wurde davon ausgegangen, dass die höchsten im Kalibrierungszeitraum ermittelten Nitratreinträge ($c_{\text{Nitrat, Mittelwert}} = 228 \text{ mg/l}$ im Grundwasser unter Mais, vgl. Tabelle 7.2.3, Jahr 92/93) aus dem Zeitraum 1992/93 über den gesamten Prognosezeitraum wirksam sind.

Szenario 2

In Szenario 2 wurden die Einträge, die im letzten Kalibrierungszeitraum – 1998/99 – ermittelt wurden, als über den Prognosezeitraum wirksam angesetzt ($c_{\text{Nitrat, Mittelwert}} = 110 \text{ mg/L}$, vgl. Tabelle 7.2.3, Jahr 98/99).

Szenario 3

In Szenario 3 wurde eine ökologische Bewirtschaftung angesetzt. Mit Erfahrungen aus eigenen Untersuchungen (WALTHER ET AL., 2002) wurde die mittlere Eintragskonzentration mit $c_{\text{Nitrateintrag}} = 42 \text{ mg/L}$ angesetzt.

Um die Eintragssituation möglichst realistisch abzubilden, und rechnerisch nachvollziehbar zu halten, wurden folgende Annahmen getroffen:

- Der Nitratreintrag ins Grundwasser ist über die Fläche normalverteilt.
- Die Verteilung besitzt einen Mittelwert μ und eine Standardabweichung σ .
- Der Variationskoeffizient $V_K = \sigma/\mu$ wird als konstant angenommen.
- Die Verteilung ist mit einer Annahme $V_K = 0,5$ nicht von Extremwerten geprägt.

Für jedes Szenario wurde ausgehend von diesen Annahmen eine Normalverteilung mit Mittelwert und Standardabweichung definiert (Tabelle 7.3.1).

Die Mittelwerte der Szenarien 1 und 2 waren durch die Zeitreihen des Kalibrierungszeitraumes vorgegeben, für das Szenario 3 wurde er aus eigenen Untersuchungen am Standort definiert.

Tabelle 7.3.1. Definition der Verteilungsparameter μ und σ

Szenario	Mittelwert μ [mg/L]	Standardabweichung σ [mg/L]
1	228	114
2	110	55
3	42	21

Für jedes Prognosejahr in jedem Szenario wurde mittels eines Zufallsgenerators die Verteilung des Nitrateintrages über die Fläche erzeugt (Normalverteilung). Die Flächenaufteilung und Benennung zeigt Abbildung 7.3.1. Jeder dieser Flächen „erleidet“, je nach Prognosezeitraum und Szenario einen wechselnden Eintrag von Nitrat. Für die Szenarien sind der Mittelwert und die Standardabweichung für eine Normalverteilungen festgelegt. In einem Prognosezeitraum von 10 Jahren wechseln dann jährlich die Belegungen, d.h. jedes Jahr entspricht einer Realisation des Zufallsgenerators. Ein Prognosezeitraum erzeugt somit 10 Realisationen und im Extremfall erleiden manche Flächen hohe Einträge kurz hintereinander, andere werden weniger stark beaufschlagt. Im Mittel, wenn lange genug simuliert wird, gleichen sich diese ungleichmäßigen Beaufschlagungen allerdings wieder aus.

Das Ergebnis einer Erzeugung des Eintrags für das Szenario 1, Prognosezeitraum 2000 bis 2009 ist beispielhaft dargestellt (Abbildung 7.3.2):

Dabei entsteht für jedes Feld in jedem Jahr genau ein Wert für den Nitrateintrag. Für inaktive Zellen, wie z.B. das Feld F25 im Süd-Osten des Einzugsgebietes, werden keine Werte gesetzt. Für Zellen, die unter forstwirtschaftlich genutzten Flächen liegen, wie z.B. die Zelle F1, werden die Werte, die mit dem Zufallsgenerator ermittelt werden, ebenfalls nicht gesetzt. Hier werden die Tabelle 7.3.4 für Wald definierten Größen angesetzt.

Szenario 1 Prognosezeitraum 2000 - 2009

Mittelwert μ = 228 [mg/l] Standardabweichung σ = 114 [mg/l]				
1. Realisation für das Jahr 2000 Flächenbelegung (siehe <i>Abbildung 7.3.1. Flächenaufteilung für Prognoserechnungen – 25 Felder</i>)				
F1 = Wald	F2	F3	F4	F5 = Wald
F6	F7	F8	F9 = Wald	F10 = Wald
F11	F12	F13	F14	F15 = Wald
F16	F17	F18	F19	F20
F21	F22	F23	F24	F25 = inaktive Zellen
Nitrateintrag aus Feldgenerator:				
127	141	102	145	413
230	193	199	118	405
361	310	88	114	176
400	216	185	196	420
285	234	439	112	inaktiv
2. Realisation für das Jahr 2001 Flächenbelegung (siehe <i>Abbildung 7.3.1. Flächenaufteilung für Prognoserechnungen – 25 Felder</i>)				
F1 = Wald	F2	F3	F4	F5 = Wald
F6	F7	F8	F9 = Wald	F10 = Wald
F11	F12	F13	F14	F15 = Wald
F16	F17	F18	F19	F20
F21	F22	F23	F24	F25 = inaktive Zellen
Nitrateintrag aus Feldgenerator:				
88	329	143	284	215
261	311	159	82	276
168	251	106	67	381
311	122	127	152	228
159	319	270	312	inaktiv
3. Realisation für das Jahr 2002 Flächenbelegung (siehe <i>Abbildung 7.3.1. Flächenaufteilung für Prognoserechnungen – 25 Felder</i>)				
F1 = Wald	F2	F3	F4	F5 = Wald
F6	F7	F8	F9 = Wald	F10 = Wald
F11	F12	F13	F14	F15 = Wald
F16	F17	F18	F19	F20
F21	F22	F23	F24	F25 = inaktive Zellen
Nitrateintrag aus Feldgenerator:				
133	82	108	198	240
235	170	102	92	228
680	231	176	166	138
585	268	145	347	232
106	293	255	317	inaktiv

Schwarz gekennzeichnete Zahlen gehen als Nitrateintrag in das Grundwasser ein, **Rot** gekennzeichnete Zahlen sind zwar das Ergebnis der Zufallsrealisation, gehen jedoch nicht als Nitrateintrag ein, hier werden die unter Kapitel 7.2.3, Tabelle 7.2.4 definierten Größen für Wald angesetzt.

usw. bis zur 10. Realisation für das Jahr 2009

Abbildung 7.3.2. Darstellung der Ergebnisse des Zufallsgenerators für Szenario 1, Prognosezeitraum 2000-2009.

Für das Szenario 1 wurde der Prognosezeitraum von 2000 bis 2079 in 10 Einzelzeiträume 2000-2009, 2010-2019, 2020-2029, usw. aufgeteilt. Diese Aufteilung wurde vorgenommen, um die Lebensdauer der einzelnen reaktiven Schichten zu berücksichtigen. Die Zone A ist bei einem konservativen Ansatz eines reaktiven Stoffgehaltes von etwa 32 mg/kg FeS_2 , einer geringsten Mächtigkeit der Schicht von etwa 9 m (vgl. Tabelle 6.3.1) und einer abgeleiteten Frontgeschwindigkeit von 100 cm/a (vgl. Abbildung 7.3.3) in Teilbereichen bereits nach weniger als 10 Jahren aufgebraucht (vgl. Tabelle 6.4.1). Nach einem Berechnungszeitraum von 10 Jahren müssen den Zellen der entsprechenden Schicht, für die dies gilt, im Modell die Eigenschaft der Elimination von Nitrat „entzogen“ werden. Dazu wird in der entsprechenden Schicht die Reaktionskonstante k_1 gleich Null gesetzt. Ein größerer Prognosezeitraum würde die Erschöpfung von Teilbereichen der Zone A nach 10 Jahren Beaufschlagung mit Nitrat nicht berücksichtigen können. Eine Betrachtung von weniger als 10 Jahren ist bei den Verhältnissen im Grundwasserleiter bezüglich der Gehalte an reaktivem Material, der Mächtigkeiten der reaktiven Schichten sowie der Unsicherheiten bezüglich des Nitratreintrags für die hier vorgestellten Szenariorechnungen nicht notwendig.

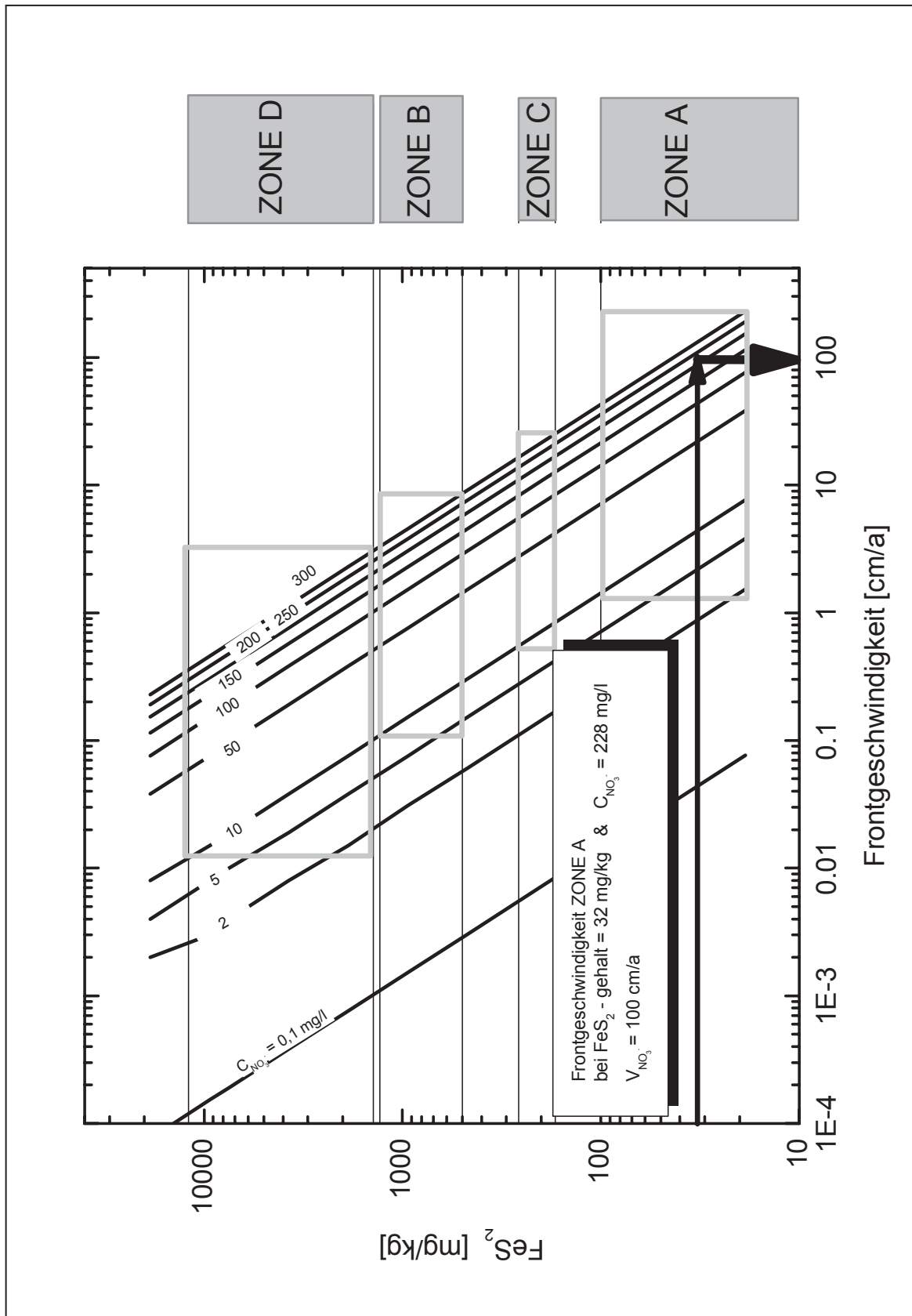


Abbildung.7.3.3. Szenario 1, Prognosezeitraum 1

FeS₂ - Gehalt 32 mg/kg, C_{NO₃} = 228 mg/L, Nitratfrontgeschwindigkeit V_{NO₃} = 100 cm/a

Für die Simulation des Nitrattransports, Szenario 1, Prognosezeitraum 1 (nachfolgend abgekürzt mit SZ1P1) wurden entsprechend den Festlegungen aus Kapitel 6, Tabelle 6.4.1 folgende reaktive Zonen festgelegt:

Zone	Mächtigkeit [m]	Reaktionskonstante k [1/d]
A	(3)	0,0005
B	3	0,0014
C	4	0,0014
D	bis Endteufe SGM	0,0014

In diesem Szenario wurde die Zone A in der Schicht 7 (3 m über Zone B, vgl. Abbildung 7.2.1) mit einer Eliminationsfähigkeit belegt, um den tatsächlich vorhandenen Gehalt an reaktivem Material zu berücksichtigen.

Die Simulationsergebnisse werden nachfolgend exemplarisch in drei Längsschnitten entlang der Entnahmebrunnen F17, F9 und F1 für das Prognosejahr 2001 (Abbildung 7.3.4 – 7.3.6) sowie das Prognosejahr 2009 (Abbildung 7.3.7 – 7.3.10) dargestellt.

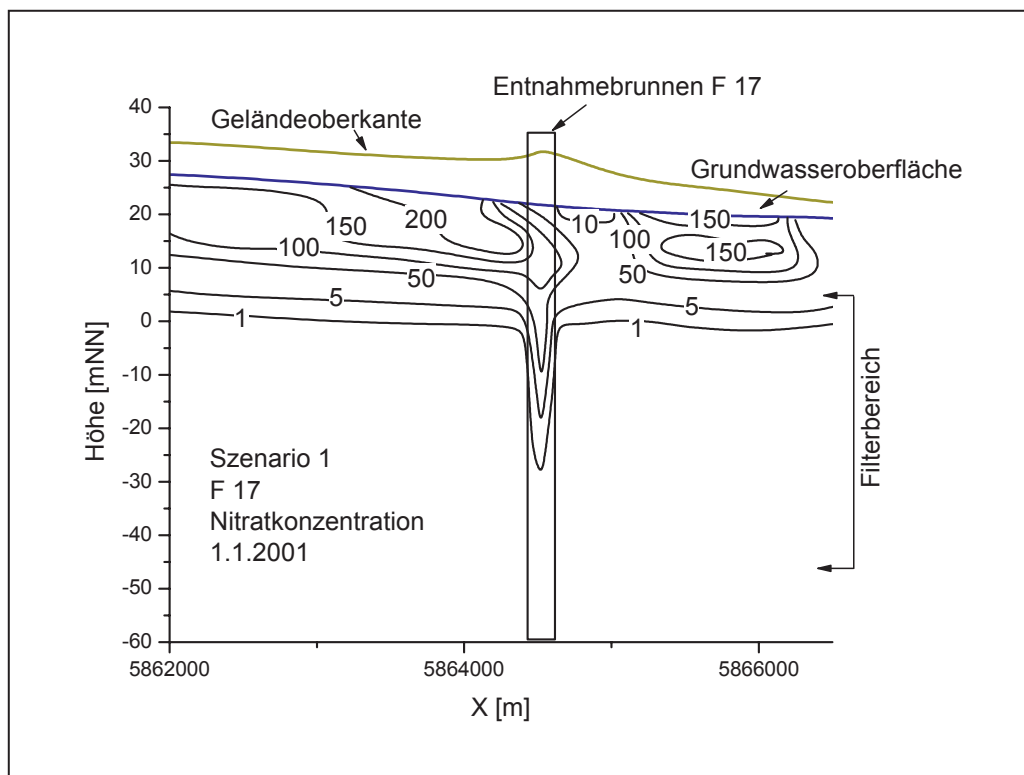


Abbildung 7.3.4. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmebrunnen F17. Darstellung der Nitratkonzentrationen in mg/L zum Zeitpunkt 1.1.2001.

Es wird deutlich, dass bereits nach einem Jahr eine erhöhte Konzentration von Nitrat im Mischwasser des Entnahmebrunnens F17 zu beobachten sein müsste. An der Filteroberkante werden rechnerisch bereits über 50 mg/L Nitrat ermittelt.

Die Analysenwerte des Mischrohwassers aus dem Jahr 2001 zeigen einen leichten Anstieg auf etwa 2 mg/L Nitrat (mdl. Mitteilung OOWV, 2005c). Eine weitergehende Validierung dieser Werte war jedoch nicht möglich, da der Brunnen F17 im selben Jahr außer Betrieb genommen und durch einen tieferen ersetzt wurde.

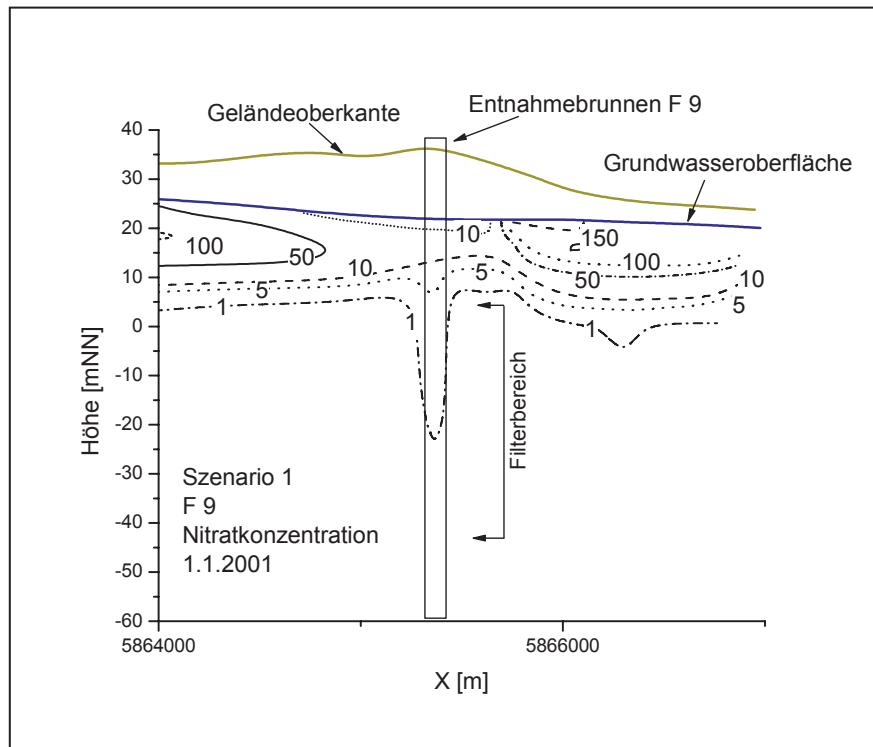


Abbildung 7.3.4. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmehrunnen F9. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 1.1.2001.

In Brunnen F9 sind sehr viel geringere Nitratkonzentrationen berechnet worden. Dies ist auf seine Lage zurückzuführen. Brunnen F17 liegt im Randbereich der Waldnutzung, Brunnen F9 liegt mitten im Wald.

Für den Entnahmehrunnen F1 trifft diese Situation ebenfalls zu, die berechneten Nitratkonzentrationen sind hier noch geringer (Abbildung 7.3.6).

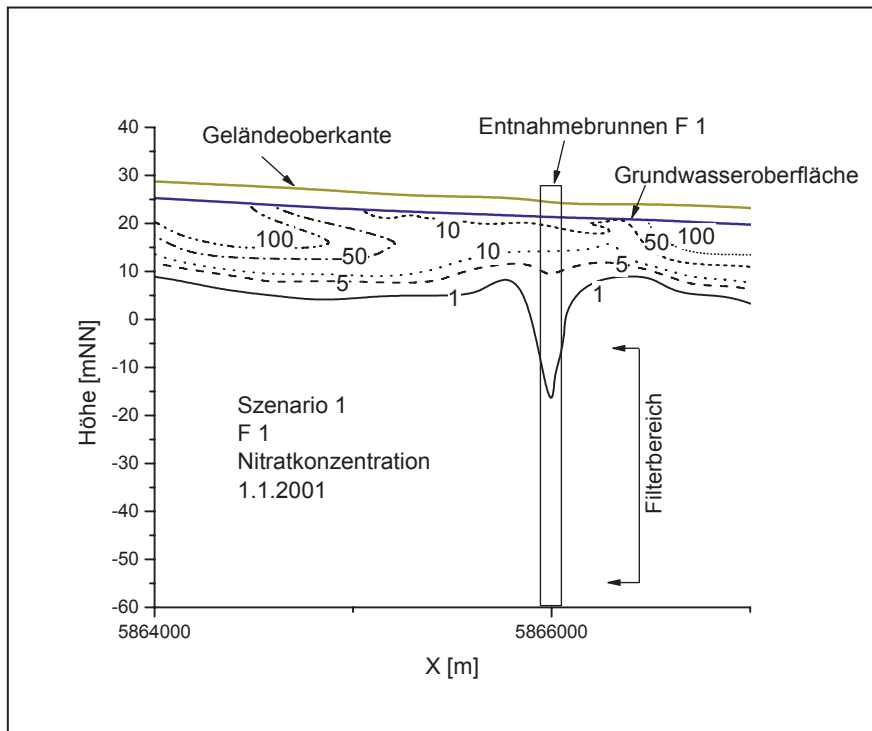


Abbildung 7.3.5. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmek Brunnen F1. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 1.1.2001.

In den Abbildungen 7.3.7 bis 7.3.9 ist die Situation am Ende des Jahres 2009 für die Entnahmek Brunnen F1, F9 und F17 abgebildet. Für die Brunnen F1 und F9 besteht zu diesem Zeitpunkt weiterhin keine unmittelbare Gefahr eines Nitratdurchbruches, obwohl die Nitratfront tiefer gewandert ist. Für den Brunnen F17 zeichnen sich stark erhöhte Nitratkonzentrationen ab.

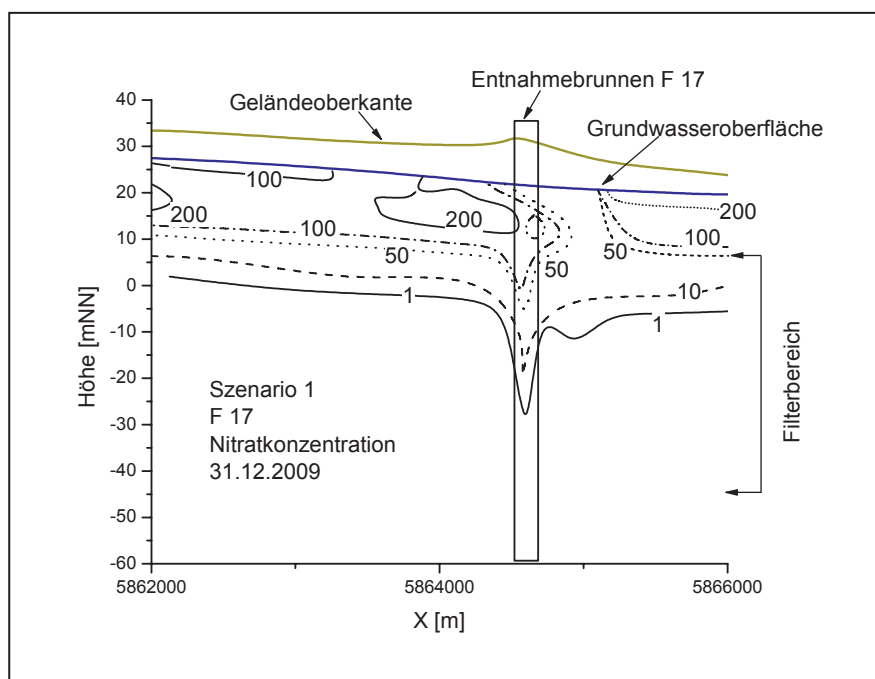


Abbildung 7.3.6. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmek Brunnen F17. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.

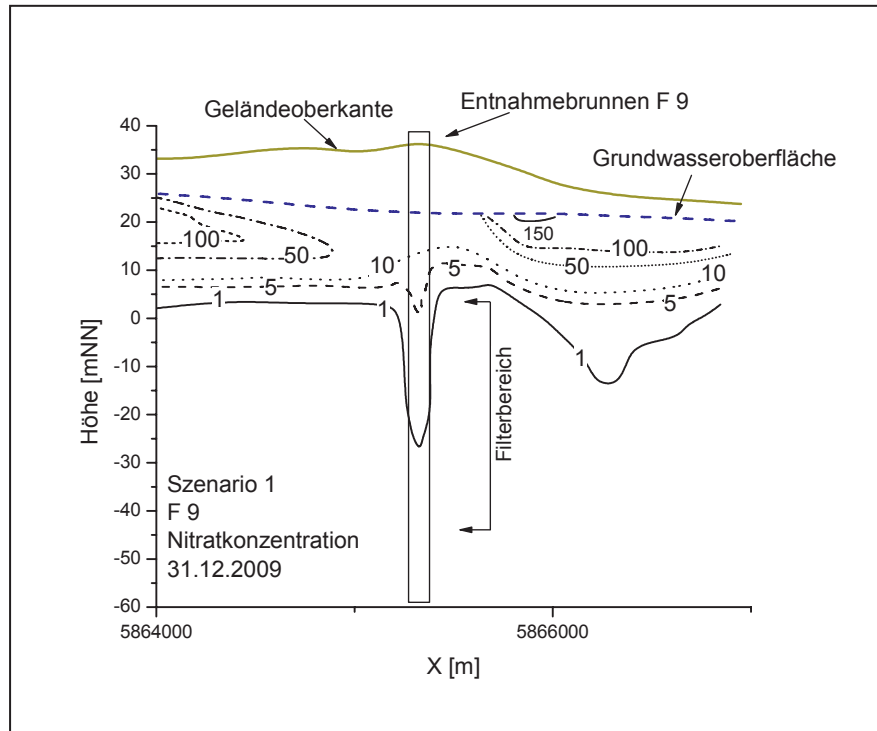


Abbildung 7.3.7. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmekosten F9. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.

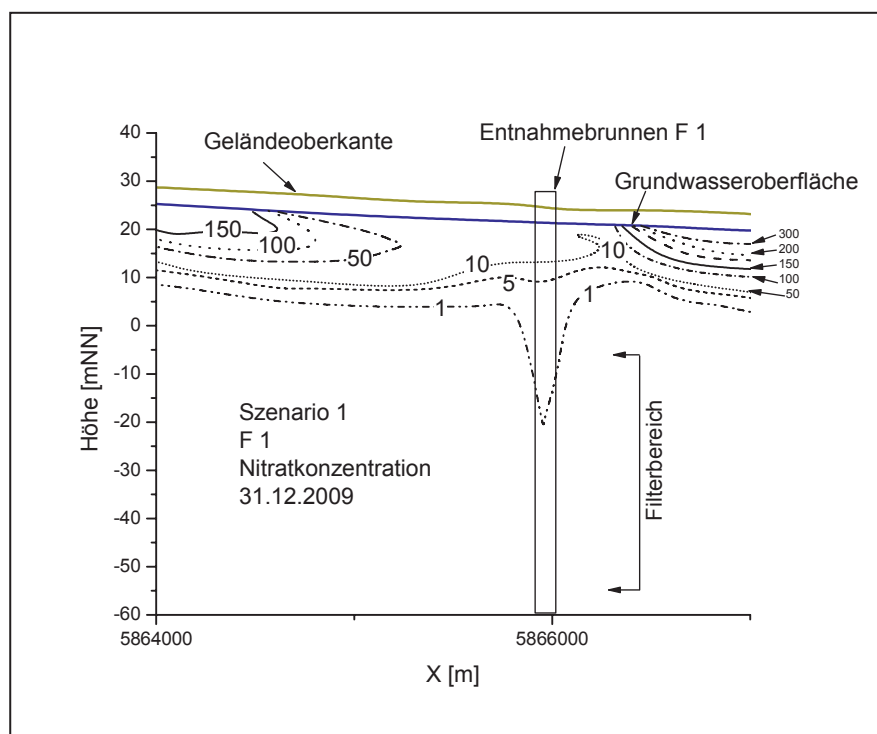


Abbildung 7.3.8. Längsschnitt im Einzugsgebiet durch Entnahmekosten F1. Darstellung der Nitratkonzentrationen zum Zeitpunkt 31.12.2009.

Zusammenfassend für den gesamten Prognosezeitraum werden die Ergebnisse der Szenariorechnung 1 in den Abbildungen 7.3.10 bis 7.3.12 dargestellt.

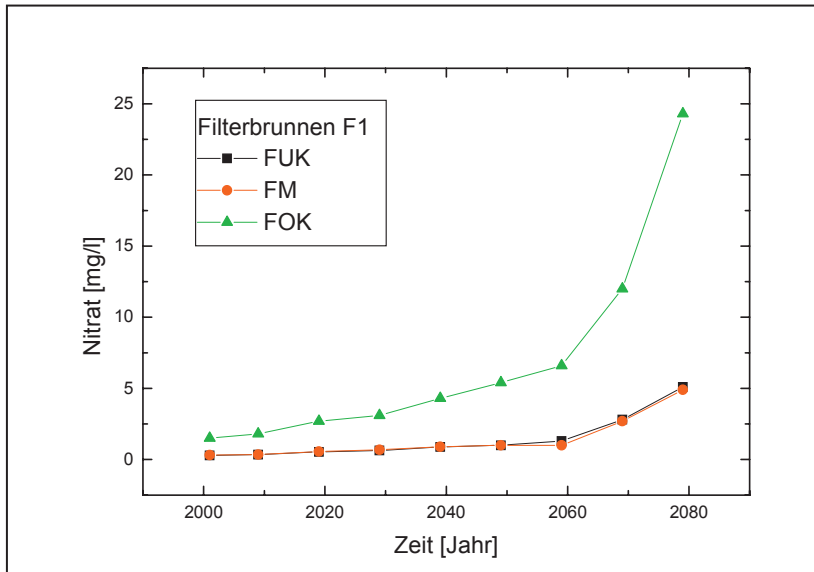


Abbildung 7.3.9. Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.

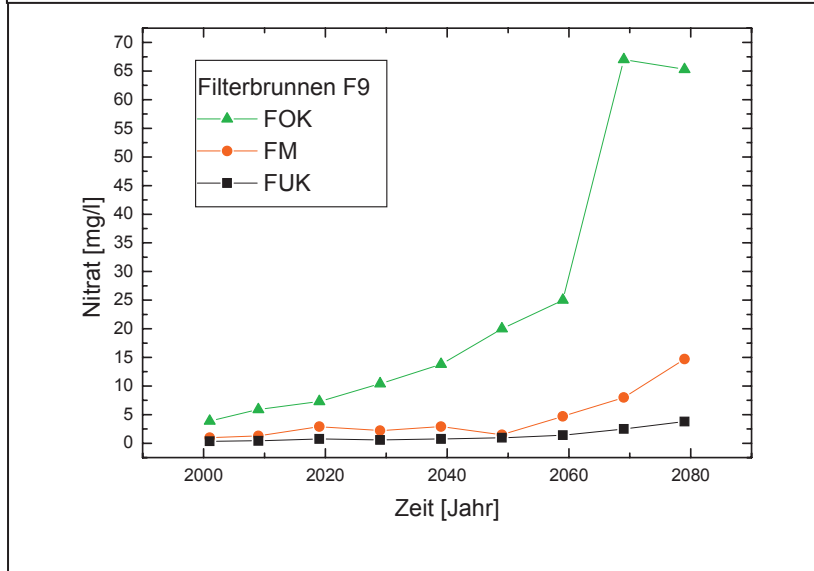


Abbildung 7.3.10. Nitratkonzentrationen im Brunnen F9 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.

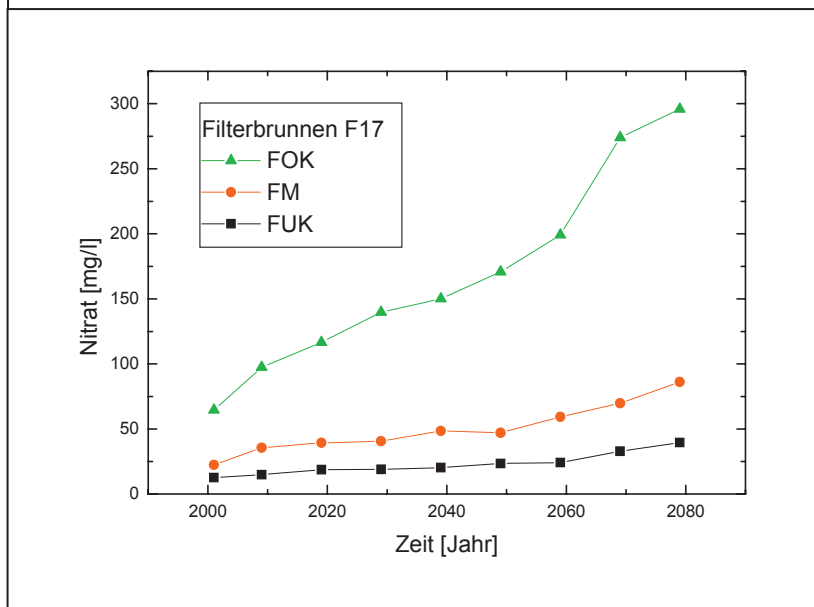


Abbildung 7.3.11. Nitratkonzentrationen im Brunnen F17 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 1.

Legende:
 FOK = Filteroberkante
 FM = Filtermitte
 FUK = Filterunterkante
 der Entnahmehrunnen

Über den Prognosezeitraum 2000 bis 2079 werden für das Szenario 1 - Nitratreintrag bleibt auf dem Stand des Kalibrierungsjahres 1999 – sämtliche Brunnen der Fassung A eine Erhöhung der Nitratkonzentrationen im Rohwasser erfahren. Je näher die Brunnen dabei den landwirtschaftlich genutzten Flächen stehen, umso größer wird der Nitratanstieg ausfallen.

Verantwortlich dafür ist sowohl der Eintrag von Nitrat ins Grundwasser, wie auch der sukzessive "Verbrauch" der reaktiven Schichten.

Diesen Effekt veranschaulicht Abbildung 7.3.13. Dargestellt ist der Verlauf der Nitratkonzentration in der tiefengestaffelten Messstelle SGM. Die oberen 4 Messpunkte (SGM 1 bis 4) verhalten sich ab dem Prognosejahr 2010 entsprechend der Nitratzugabe. Vor 2010 unterliegt die Nitratkonzentration einem geringen Abbau in der Zone A, entsprechend des Ansatzes einer Eliminationsfähigkeit der Schicht 7. Die Nitratkonzentration erfährt durch den möglichen Abbau in den unteren drei Metern der Zone A eine Dämpfung. Nach 2010 steht diese Schicht nicht mehr zur Verfügung. Die Eintragskonzentration paust sich in tiefere Zonen des Aquifers durch. Die Messpunkte SGM 5 bis SGM 7 liegen in den Schichten der reaktiven Zonen B, C und D (vgl. Tabelle 6.3.1 und Abbildung 6.3.1).

Die extremen Schwingungen in den Nitratkonzentrationen sind auf die Nitratrein-gabe zurückzuführen, die mittels inverser Modellierung bestimmt wurde. Insbesondere im Szenario 1, mit einer mittleren Nitratzugabe von $C_{NO_3} = 228 \text{ mg/L}$, wird dies deutlich. Dass die oberen Messstellen den Eintrag zunächst stärker widerspiegeln als die tiefen Messstellen, wird neben der Dispersion auch durch die dämpfende Wirkung eines Abbaus mit bestimmt. Dies ist sehr gut an der Reaktion der tiefen Messstellen SGM 5, SGM 6 und SGM 7 abzulesen, die nach dem Durchbruch von Nitrat ebenfalls die vorher beschriebenen Schwingungen zeigen.

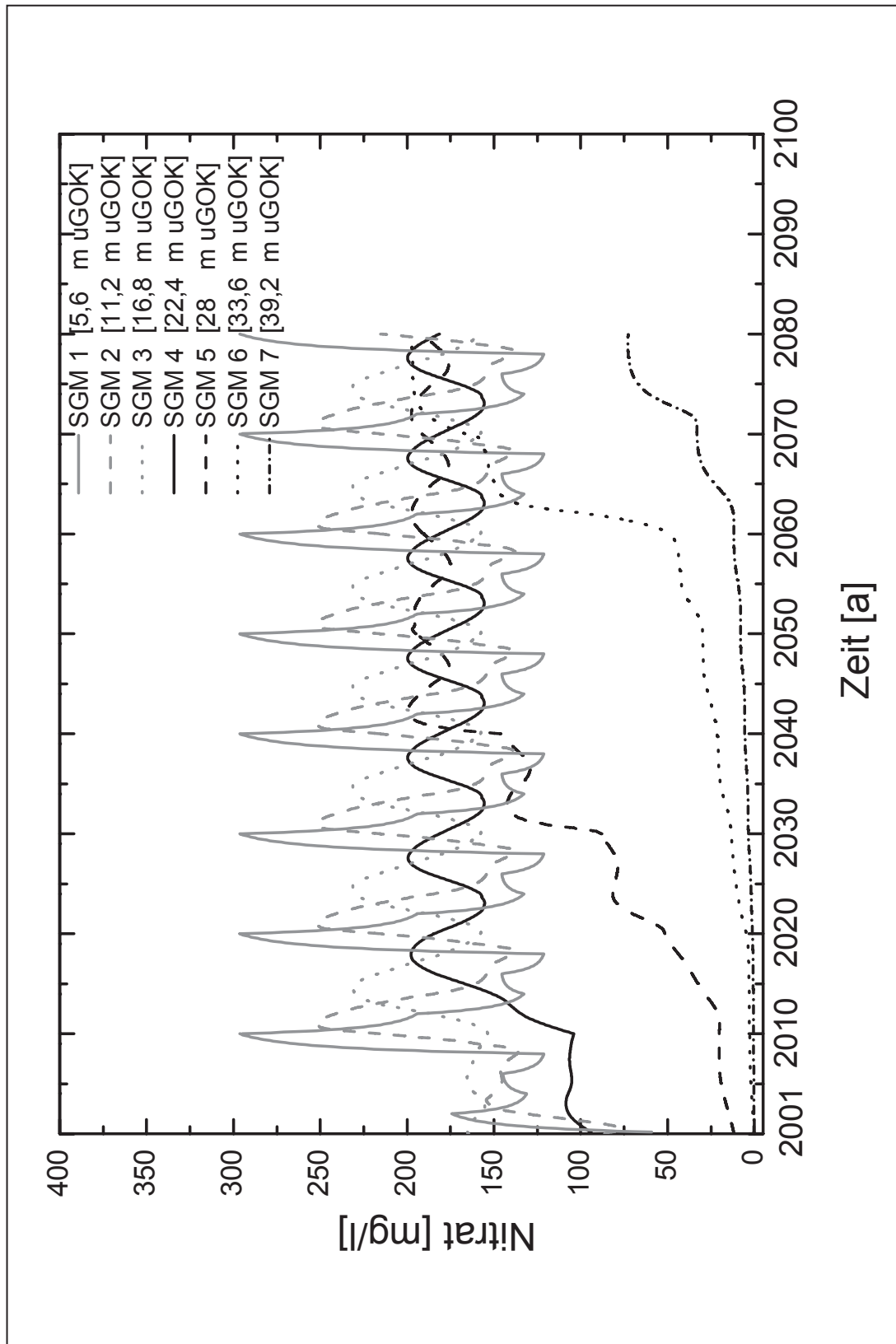


Abbildung 7.3.13. Nitratkonzentrationen (simuliert) an der SGM-Messstelle, Szenario 1.

Bis zum Prognosezeitraum im Jahr 2040 verringert sich für das Szenario 1 die Mächtigkeit der reaktiven Schicht – Zone B – auf weniger als einen Meter und steht ab 2049 nicht mehr zur Verfügung. Der Nitratgehalt im Grundwasser aus Entnahmeelement SGM 5 steigt. Mit dem „Verbrauch“ der reaktiven Schicht in Zone B steigt auch der Nitratgehalt in SGM 6 gering an, bis es im Jahr 2060 aufgrund der Aufzehrung reaktiven Materials der Zone C zu einem „Durchbruch“ von Nitrat kommt. Ab diesem Zeitpunkt steigt auch der Nitratgehalt in SGM 7 an.

Die Rohwasserbeschaffenheit der Fassung A bei Ansatz des WORST-CASE-Szenarios 1 wird sich bei der momentanen Tiefenlage der Filterlagen der Entnahmebrunnen (Zeitpunkt 2001) über den Prognosezeitraum aufgrund der Aufzehrung der reaktiven Schichten nachhaltig verändern (vgl. Abbildungen 7.3.10 bis 7.3.12). Mit der Berechnung konnte ein Durchbruch der Nitratfront in die Zonen des Aquifers abgebildet werden, aus denen Grundwasser entnommen wird. Die Sensitivität des Aquifers einem hohen Eintrag gegenüber konnte aufgezeigt werden.

Im Szenario 2 wurde ein realistischeres Abbild der Eintragungssituation generiert. Die Ergebnisse fallen entsprechend günstiger im Sinne einer gesicherten Entnahme von nitratfreiem Wasser aus. Dargestellt sind die Verläufe der Nitratkonzentrationen in den Brunnen F1, F9 und F17, sowie der SGM-Messstelle (Abbildungen 7.3.14 bis 7.3.17).

Zwar bleiben die Nitratkonzentrationen im oberflächennahen Grundwasser mit Werten zwischen etwa 70 bis 150 mg/l hoch (entsprechend des erzeugten Nitratintrags), im Brunnen F17 sinken die Konzentrationen an der Filteroberkante jedoch unter 100 mg/l Nitrat ab, in den Brunnen F1 und F9 unter 10 mg/l Nitrat. Auch hier wirken die Verminderung des Nitratintrags und die reaktiven Schichten zusammen. Die Nitratkonzentrationen in SGM 6 und SGM 7 bleiben unterhalb von 5, bzw. 1 mg/l Nitrat. Trotz eines geringfügigen Anstieges in SGM 5 bleiben auch hier die Werte mit etwa 25 bis 30 mg/l Nitrat gering im Vergleich zu Szenario 1.

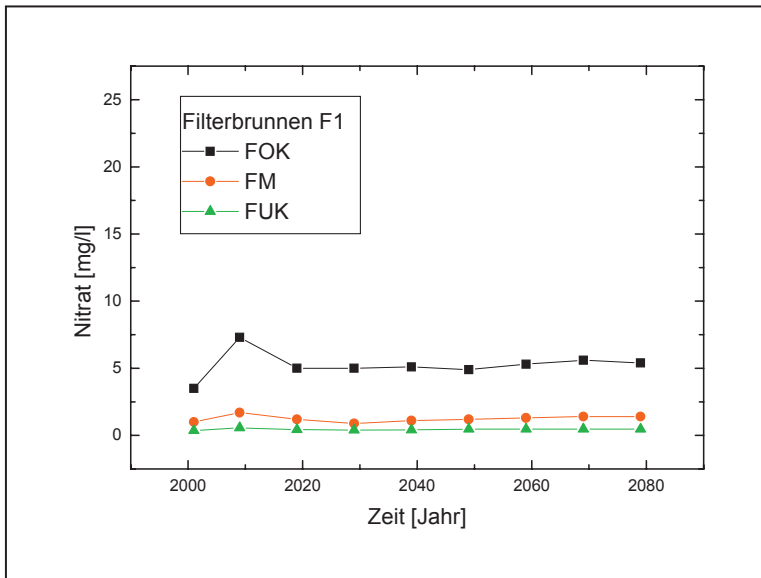


Abbildung 7.3.13.
Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.

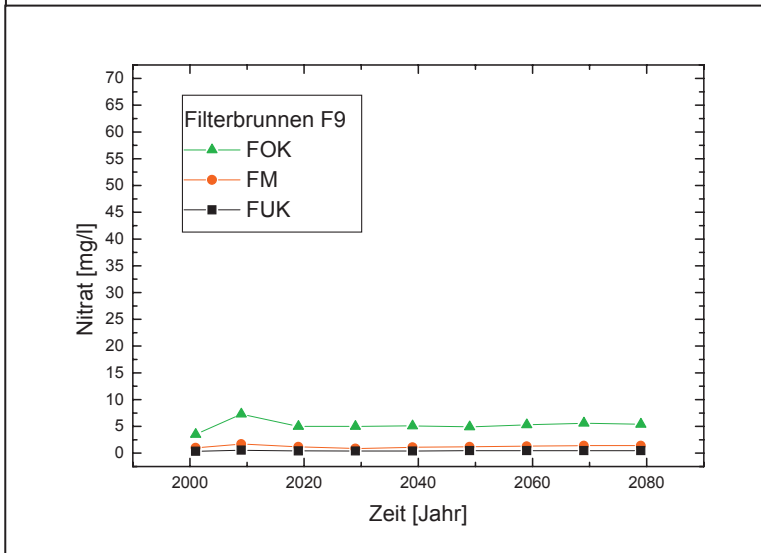


Abbildung 7.3.14.
Nitratkonzentrationen im Brunnen F9 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.

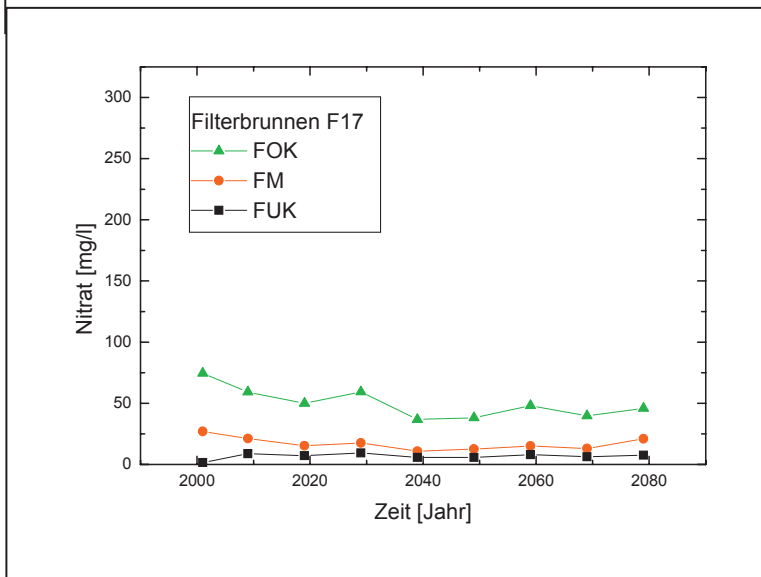


Abbildung 7.3.15.
Nitratkonzentrationen im Brunnen F17 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 2.

Legende:
 FOK = Filteroberkante
 FM = Filtermitte
 FUK = Filterunterkante
 der Entnahmebrunnen

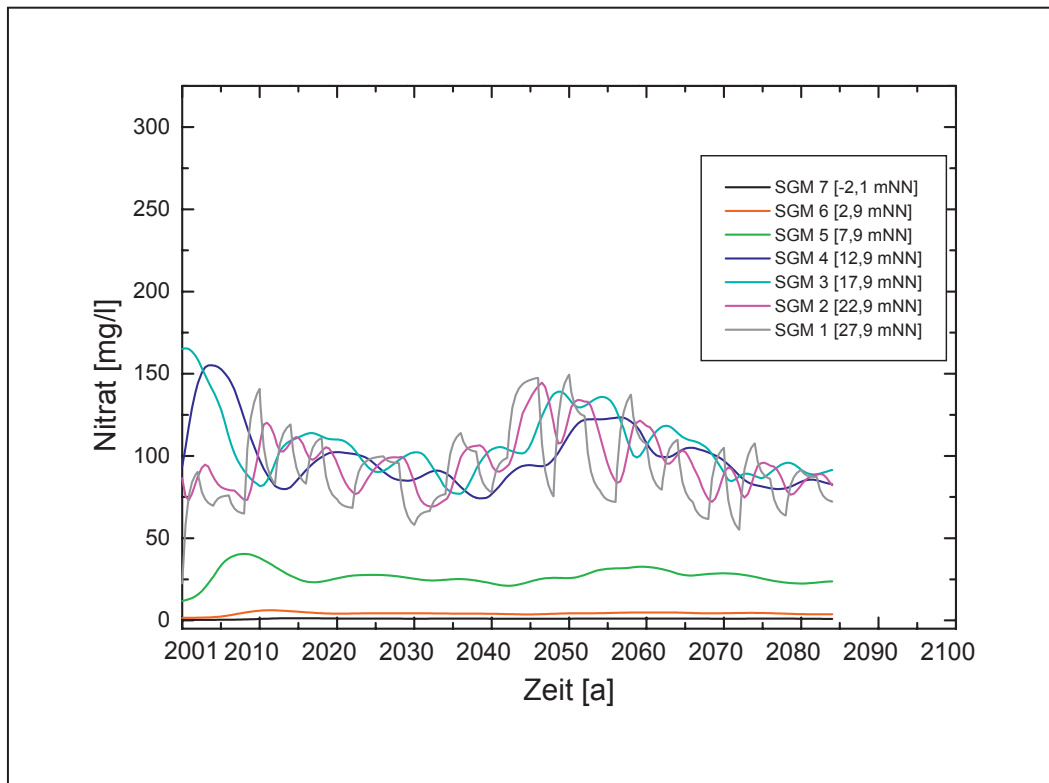


Abbildung 7.3.16. Nitratkonzentrationen (simuliert) an der SGM-Messtelle, Szenario 2.

Für das Szenario 3 – ökologische Bewirtschaftung – ist das Ergebnis noch günstiger (Abbildungen 7.3.18 bis 7.3.21).

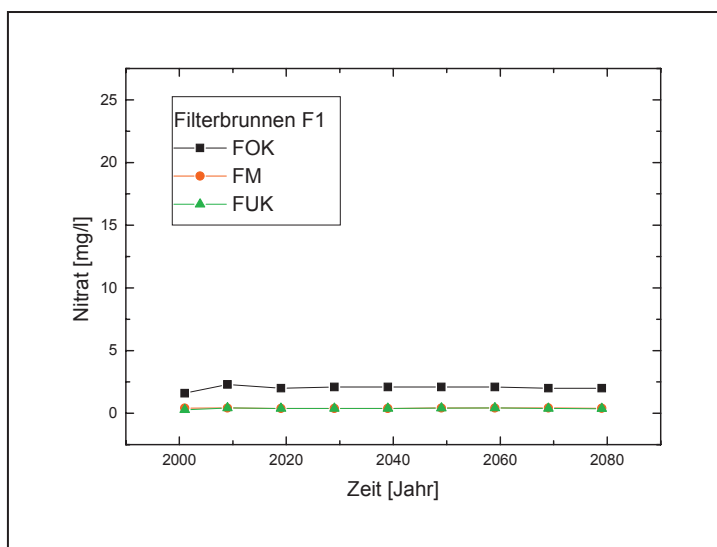


Abbildung 7.3.17. Nitratkonzentrationen im Brunnen F1 über den Zeitraum 2001 bis 2079 – Szenario 3.

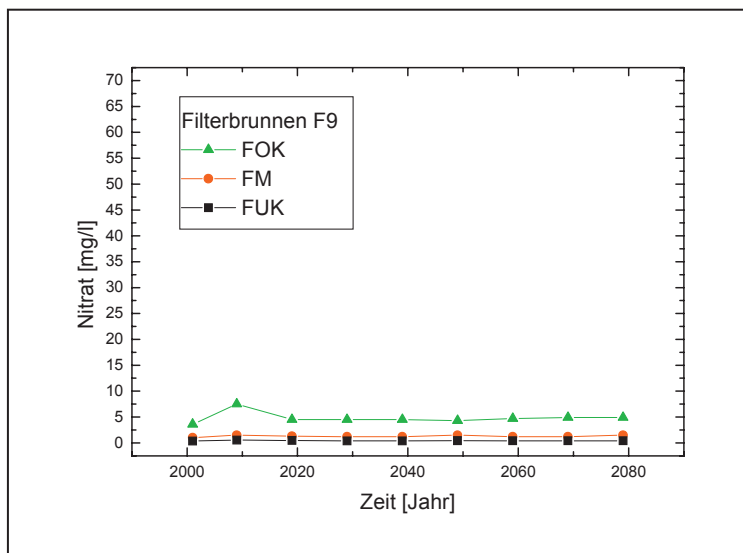


Abbildung 7.3.18.
Nitratkonzentrationen im
Brunnen F9 über den
Zeitraum 2001 bis 2079 –
Szenario 3.

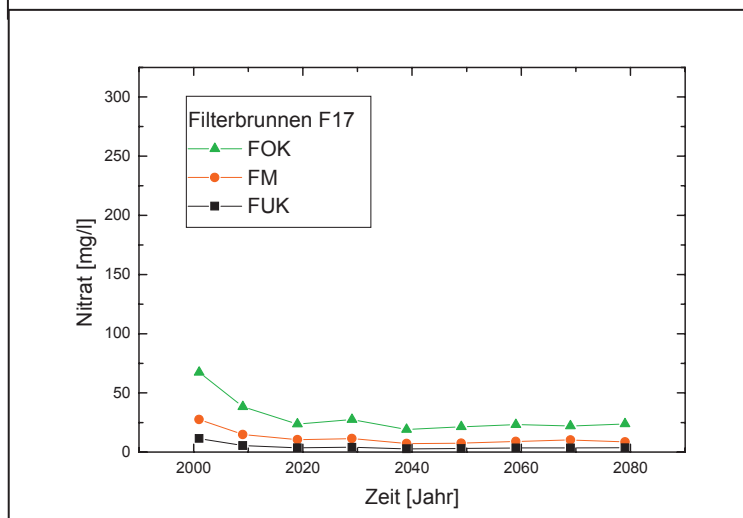


Abbildung 7.3.19.
Nitratkonzentrationen im
Brunnen F17 über den
Zeitraum 2001 bis 2079 –
Szenario 3.

Legende:

- FOK* = Filteroberkante der Entnahmebrunnen
- FM* = Filtermitte der Entnahmebrunnen
- FUK* = Filterunterkante der Entnahmebrunnen

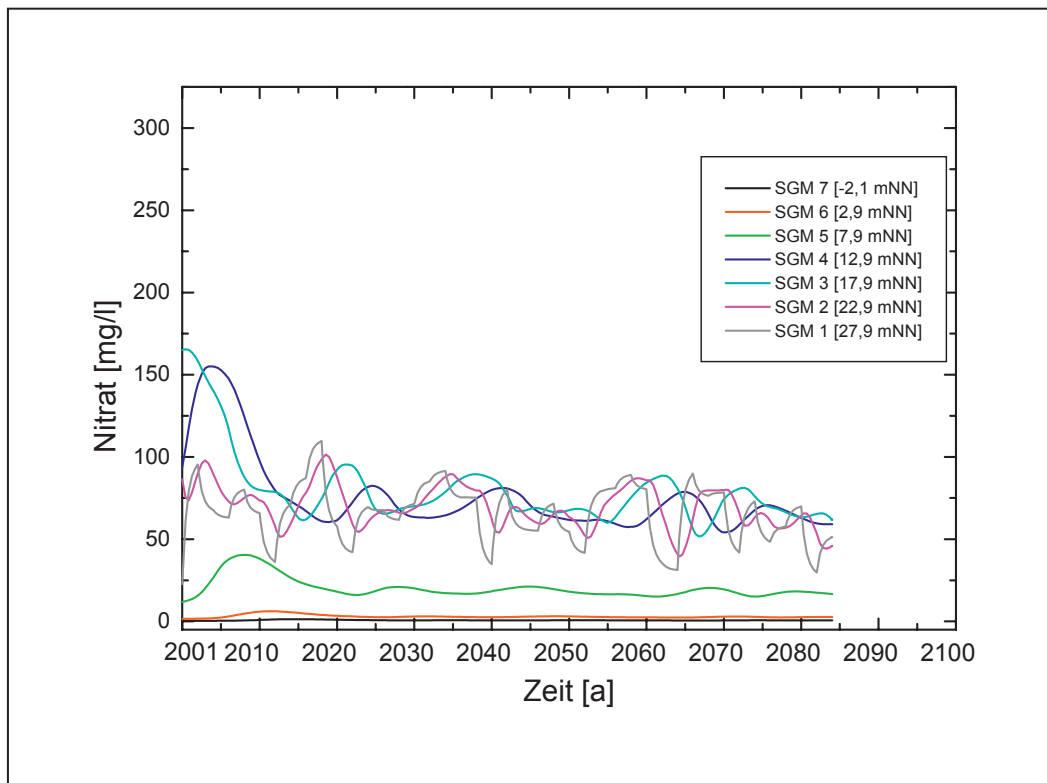


Abbildung 7.3.20. Nitratkonzentrationen (simuliert) an der SGM-Messstelle, Szenario 3.

Die Ergebnisse für das Szenario 3 zeigen einen eindeutig abnehmenden Verlauf der Nitratkonzentrationen.

Dieses Ergebnis war zu erwarten, wenn weniger eingetragen wird, kann sich auch weniger im Aquifer verteilen. Entscheidend bei der vorgenommenen Szenariobetrachtung ist das Verhalten des reaktiven Materials. Es konnte gezeigt werden, dass ansteigende Nitratkonzentrationen von der Masse vorhandenen reaktiven Materials, der Reaktionskinetik und dem Nitratintrag abhängen. Je nach Szenario kann der Verbrauch reaktiver Schichten auch zu einem Durchbruch von Nitrat innerhalb nur weniger Jahre führen, wie dies in Szenario 1 berechnet wurde. Vor dem Hintergrund einer nachhaltigen Grundwasserbewirtschaftung noch gravierender ist die Tatsache, dass bei den Prognoserechnungen die Umsetzung des Nitrats im Grundwasserleiter durch reaktives Material berücksichtigt wurde, und somit die Verlagerung der Nitratfront verzögert wird. Aufgrund der Datenlage war es nicht möglich, für das reaktive Material im tiefen Grundwasserleiter Verteilungsfunktionen abzuleiten, vielmehr wurde eine Gleichverteilung angenommen. Grundsätzlich ist von einer solchen Gleichverteilung jedoch nicht auszugehen, vielmehr wurden bei den eigenen Untersuchungen Hinweise auf eine ausgeprägte Heterogenität des reaktiven Materials in der Fläche gefunden (vgl. Kapitel 7.3). Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Annahmen zu konservativ getroffen wurden. Lokal könnten somit Nitratdurchbrüche in oberflächenfernen Aquiferzonen auftreten.

8. Schlussbetrachtung, Vorschläge zur Anwendung in der Praxis

Das Ziel der Arbeit war es, Bausteine für ein Handlungskonzept zu entwerfen, dass es dem Wasserwerksbetreiber ermöglicht, sein wirtschaftliches Anliegen technisch einwandfrei, umweltverträglich und nachhaltig zu gestalten. Nachhaltigkeit ist hier in dem Sinne zu verstehen, dass sein wirtschaftliches Handeln den Gegenstand seiner Tätigkeit auch für zukünftige Nutzungen verfügbar hält. Im Falle der Wasserwerksbetreiber ist das der Grundwasserleiter, aus dem er sein Rohmaterial für sein wirtschaftliches Handeln entnimmt. Sein Handeln steht dabei in der Konkurrenz zur Landwirtschaft, Forstwirtschaft und dem Naturschutz. Die grundlegende Voraussetzung, dem vor genannten Anspruch gerecht zu werden, ist das Wissen um die Konsequenzen seines Handelns. Und hier stehen Wasserwerksbetreiber, wie es das Beispiel Thülsfeld darlegt, häufig vor dem Problem der Unkenntnis. Der OOWV, der Betreiber des Wasserwerks Thülsfeld, ist auf dem Feld der Wasser-Forschung sehr aktiv. Er unterstützt Forschergruppen bei ihrem Bemühen das System Atmosphäre – Boden – Grundwasser – mit Bezug zur speziellen Problematik in einem landwirtschaftlich intensiv genutzten Gebiet – besser zu verstehen und für eine Regelung zugänglich zu machen.

Die vorliegende Arbeit will einen Beitrag zu diesem Anliegen leisten. Es wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm aufgelegt, dessen Ziel zunächst die Beschreibung der Heterogenität von Gesteinsparametern, Umsatzprozessen und Grundwasserparametern war. In einem nächsten Schritt wurde ein Strömungs- und Transportmodell für den Grundwasserleiter aufgebaut, um die gefundenen Systemeigenschaften für eine praktische Nutzung, und dies ist in der Regel die Prognose, anwendbar zu machen. Der Einbau der gefundenen Eigenschaften in das Modell konnte zeigen, dass das System sehr empfindlich auf die Variation des Nitratreintrages und gleichzeitig der Verfügbarkeit eines reaktiven Depots reagiert. Die Szenario-Analysen konnten dies zeigen. Die Ergebnisse jedoch auch, dass die Unkenntnis über die Verteilung reaktiven Materials zu großen Spannbreiten in der Ermittlung der Geschwindigkeit der Nitratfront führt. Der Ansatz einer geostatistischen Analyse, die z.B. die Verteilung von reaktivem Material in einem betrachteten Gesteinskörper gut abbilden könnte, war auf den vorliegenden Grundwasserleiter nicht anwendbar. Es hat sich gezeigt, dass maßgebende Depots reaktiven Materials erst ab einer Tiefe von etwa 20 m uGOK existieren. Diese Tiefen waren mit dem Bohrgerät der TU Dresden nicht erreichbar. Hier können durch einfache Untersuchungen am Gestein, z.B. des Schwefelgesamtgehaltes oder des Glühverlusts, kostengünstig Aussagen über das zu erwartende Depot reaktiven Materials abgeleitet werden.

Ein erster einfacher Baustein eines Handlungskonzeptes ist der Vorschlag, bei Bohrungen im Einzugsgebiet das geförderte Material in einem Untersuchungsprogramm auf diese einfachen Parameter hin zu untersuchen. Dies ist eine fast kostenneutrale Aufgabe, da bei jeder neuen Bohrung, z.B. für Vorfeldmessstellen oder neue Fassungsbrunnen genügend Gestein anfällt. Es geht in diesem ersten

Baustein darum, die Tätigkeiten, die der Wasserwerksbetreiber in bestimmten Zeitabständen im Einzugsgebiet ausführen muss, für eine Verbreiterung der Informationsbasis zu nutzen. In der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, dass die Zusammenführung von Informationen, die mit unterschiedlichem Ziel erhoben wurden, zielführend ausgewertet, einen Informationszuwachs ergeben, der es dem Wasserwerksbetreiber ermöglicht, vorhandene Modelle zum Umsatz von Nitrat zu erweitern, zu verbessern und so weitere Szenarien zum Nitrattransport für das betreffende Gebiet zu simulieren.

Ein zweiter Baustein eines Handlungskonzeptes ist die Analyse des reaktiven Stoffdepots. Es hat sich gezeigt, dass reaktives Material heterogen verteilt vorliegt und über Vertreter-Parameter identifiziert werden kann, wie die Korrelationsanalysen in Kapitel 5 deutlich machen. Die Ausführung einer Bohrkampagne mit dem Ziel der Gesteinsprobenahme ist eine Möglichkeit die Wissensbasis zu erweitern. Hier könnte durch neuartige Methoden (z.B. Direct-Push-System) eine nach Tiefen differenzierte Probenahme ausgeführt werden, ohne dass für jeden Probenahmeort eine Bohrung ausgeführt werden müsste.

Ein dritter Baustein ist die Weiterführung der Untersuchung der Grundwasserbeschaffenheit. Die Auswertung in der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, dass sich hieraus wertvolle Hinweise für das Systemverhalten ableiten lassen können, insbesondere dann, wenn sie mit Informationen zum Grundwasseralter und zum Stoffdepot verschnitten werden. Neueste Forschungen auf dem Gebiet der Ermittlung von Denitrifikationspotentialen, bzw. zur Erschöpfung von Denitrifikationspotentialen mittels ^{15}N -Tracertechnik (WELL ET AL. 2003; MEHRAVAN, 2003) weisen hier einen Weg, der ebenfalls geeignet ist, ohne einen direkten Aufschluss im Gestein ausführen zu müssen, die Informationsbasis zu erweitern. Es hat sich gezeigt, dass für Prognosen der Nitratkonzentrationen im Grundwasser mittels eines Rechenmodells, Informationen über das zur Verfügung stehende reaktive Material, seine Verteilung und seinen Umsatz erhoben werden müssen. Die vorliegende Arbeit hat durch Laborversuche zeigen können, dass das Umsatzpotential heterogen verteilt ist. Für den Umsatz von Nitrat wurden Reaktionen 0.ter, wie auch 1.ter Ordnung angepasst. Die Geschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Laborversuchen zum Umsatz von Nitrat weisen teilweise erhebliche Spannweiten auf ($k_1 = -3,5 \cdot 10^{-4}$ bis $-0,05$ [1/d] bei Reaktionen 1. Ordnung und $k_0 = -0,11$ bis $-2,02$ [mg/l/d] bei Reaktionen 0. Ordnung). Auch innerhalb von Versuchsanordnungen konnte eine Veränderung der Reaktionskonstanten während des Versuchsablaufes festgestellt werden (vgl. Kapitel 5.3 – Säulenversuch L25: $k_1 = -0,038$ bis $-0,043$ [1/d]). Die im Feld mit den Ergebnissen der Grundwasseraltersbestimmung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wichen wiederum erheblich von denen ab, die im Labor ermittelt wurden (vgl. Kapitel 6.1: $k_1 = -0,000192$ bis $-0,00137$ [1/d]). Es stellt sich die Frage, inwieweit Laborversuche die Situation in der Praxis nachbilden können. Insbesondere die Batch-Versuche sind aufgrund der Versuchseinstellung von der Praxis weit entfernt. Im Batch-Reaktor steht den Organismen eine total durchmischte Umwelt zur Verfügung, die Hydraulik spielt keine Rolle. Im natürlichen System ist es je-

doch gerade die hydraulische Situation, die einen Umsatz ermöglicht (Kontaktzeit) oder behindern kann (Totraumsporen). Für weitergehende oder zukünftige Untersuchungen ist der Säulenversuch bei der vorliegenden Fragestellung ein geeigneter Weg, Ergebnissen zu erhalten, die in eine rechnerische Betrachtung eingehen können. Die Maßstabeffekte werden jedoch nicht ausgeschlossen werden können. Es ist daher empfehlenswert Laborversuche und Feldversuche zur Kinetik in einem Gebiet auszuführen, um die Größenordnung der Unterschiede zu ermitteln. Als nachteilig bei der Ausführung von Säulenversuchen hat sich die Versuchszeit erwiesen. Es ist zu empfehlen Versuche möglichst an frischem Material auszuführen.

Ein vierter Baustein ist die Anwendung von Rechenmodellen. Bei Kenntnis der Hydraulik, des reaktiven Stoffdepots und der Art und Verteilung der Umsatzprozesse ist ihre Anwendung geeignet, das Wissen um das betrachtete System zu erweitern. Ihre Ergebnisse sollten jedoch vor dem Hintergrund des Kenntnisstandes um das reaktive Material betrachtet werden. Einzugsgebietsmodelle zum Nitrattransport, die ohne Informationen des reaktiven Stoffdepots, seiner Verteilung und Verfügbarkeit aufgebaut wurden, ergeben für die Ergebnisse große Unsicherheiten.

Die Arbeit hat gezeigt, dass viele Unwägbarkeiten in den Ansätzen zum Nitrattransport liegen. Insofern ist auch das vorliegende Modell, das im letzten Teil der Arbeit aufgebaut wurde, vor diesem Hintergrund zu betrachten. Dennoch, die Zusammenführung der unterschiedlichen Informationen hat eine Wissenserweiterung gebracht und ermöglicht es weiteren Forschungsprojekten, hierauf aufzubauen.

9. Zusammenfassung

Im Einzugsgebiet der Fassung A des Wasserwerks Thülsfelde wurden in langjährigen Beobachtungen Nitratgehalte an einzelnen Lokationen von bis zu 300 mg/L im oberflächennahen Grundwasser gemessen. Dennoch ist die betrachtete Fassung A des 27 km² großen Einzugsgebietes weitgehend nitratfrei.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welche Prozesse im Untersuchungsgebiet wirken, wie die hierfür in Frage kommenden Abbauprozesse und das für die Prozesse notwendige reaktive Material verteilt sind.

Es ist bekannt, dass mikrobielle Reduktionsprozesse die effektivsten Nitratsenken sind. Diese Prozesse benötigen geeignete Reaktionspartner, die im Untergrund auch vorhanden sind, z.B. organischer Kohlenstoff oder Disulfidschwefel.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Teilaufgaben bearbeitet:

- Identifikation reaktiver Zonen
- Identifikation der Umsetzungsprozesse
- Identifikation ihrer räumlichen Lage
- Identifikation der Verteilung reaktiven Materials

- Aufbau eines Prognosewerkzeuges.

Die Identifikation reaktiven Materials stellte das größte Problem dar. Aus einem Grundwasserleiter mit einer Mächtigkeit von bis zu 100 Metern können nicht genügend Proben zur Analyse seiner Gesteinschemie, bevorzugt hinsichtlich Disulfidschwefel und organischem Material, erbohrt werden. Dies wird auch in Zukunft nicht möglich sein, da es mit zu hohen Kosten verbunden ist.

Mit den Ergebnissen der Untersuchungen (Gesamtschwefelgehalt, Gesamtkohlenstoffgehalt) an Gesteinsmaterial aus 13 Rammkernsondierungen bis in eine Tiefe von 19 m uGOK sowie einer Bohrung bis in eine Tiefe von 40 m uGOK, konnte im Grundwasserleiter eine vertikale Zonierung des reaktiven Materials abgebildet werden. Bis in eine Tiefe von 20 m uGOK sind nur geringe Gehalte reaktiven Materials gefunden worden (gemessen als Schwefelgesamtgehalte: kleiner 100 [mg/kg]). Erst darunter wurden bis 26 m uGOK Schwefelgesamtgehalte zwischen 100 und 1000 [mg/kg] und in Tiefen bis zu 36 m uGOK bis zu 6400 [mg/kg] Gesamtschwefel gefunden. Die Auswertung der Beschaffenheitsdaten an Vorfeldmessstellen und an der für diese Arbeit projektierten Mehrstufenmessstelle SGM (7 Beprobungshorizonte, bis in 35,6 m uGOK) zeigten, dass genau in den Tiefenbereichen mit ansteigenden Gehalten reaktiven Materials die Redoxgrenze verläuft. Unterhalb von 25 m uGOK ist das Grundwasser praktisch nitratfrei. Untersuchungen zum Grundwasseralter ergaben für den Bereich der Redoxgrenze ein Alter zwischen 15 und 25 Jahren. Dies konnte als Hinweis darauf gedeutet werden, zusammen mit den beschriebenen Erkenntnissen zur Zonierung des reaktiven Materials und der Nitratkonzentrationen in diesem Bereich, dass der Grund für die praktische Nitratfreiheit unterhalb von 20 bis 25 m uGOK Umsatzprozesse im Grundwasserleiter sind. Die durchgeführten Batch- und Säulenversuche zum Abbau von Nitrat an Material aus dem Grundwasserleiter zeigten in ihren Ergebnissen ebenfalls eine vertikale Zonierung über die Tiefe. Mit zunehmender Tiefe wurde eine höhere Abbauleistung (bezogen auf die Ausgangsmassenkonzentrationen von Nitrat in den Versuchsgefäßen) erreicht. Im oberen Grundwasserleiter wurden bis zu 50 % Abbauleistung erreicht, nur in den tiefen Zonen wurden mehr als 50 bis zu 100 % Abbauleistung erreicht. In den Versuchen mit Material aus dem oberen Grundwasserleiter konnten keine vollständigen ablaufenden Reaktionen beobachtet werden. Dies kann allerdings auch auf Reaktionshemmungen (z.B. durch Nitritakkumulation), sowie auf die Probenbehandlung vor den Versuchen zurückzuführen sein. Die Proben wurden nach der Probennahme tiefgefroren aufbewahrt und erst zum Versuchsbeginn aufgetaut. Zwar wurde der Zutritt von Luftsauerstoff durch eine Versiegelung verhindert, es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass ein Teil der Organismen diesen Frost-Tau-Wechsel nicht überstanden hat. Im Verlauf der Versuche musste sich eine Biozönose für diesen Fall erst wieder aufbauen.

Für die Berechnung des Nitrattransportes wurde ein Grundwasserströmungs- und Transportmodell aufgebaut. Verwendet wurde die Software Modflow und MT3d99.

In das Transportmodul MT3d99 wurden für den Abbau von Nitrat aus Feldversuchen ermittelte Geschwindigkeitskonstanten eingebaut.

Mit dem Prognosewerkzeug wurden Szenarien unterschiedlicher Nitrateinträge abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass steigende Nitratkonzentrationen im Grundwasserleiter abhängig vom Eintrag und von der reaktiven Kapazität eines Grundwasserleiters sind. Dabei wurde anhand von 3 unterschiedlichen Szenarien deutlich, dass das Vorhandensein z.B. von Disulfidschwefel im Untergrund nur eine Scheinsicherheit darstellt. Der Reaktionspartner wird bei dem mikrobiellen Umsatz aufgebraucht. Es kann innerhalb weniger Jahre zum Ansteigen der Nitratkonzentrationen und zum Nitratdurchbruch kommen. Das aufgebaute Modell ist in der Lage unterschiedliche Szenarien für den Nitrateintrag, z.B. bei Landnutzungsänderungen, unter der Berücksichtigung der Verteilung reaktiven Materials, zu simulieren. Das Ergebnis des Rechenmodells sind Spannweiten von Nitratkonzentrationen für das System Grundwasserleiter.

Ein Hauptanliegen muss es nach wie vor sein, die Eintragungssituation zu verändern. Für die Prognose wäre es ein Fortschritt, wenn Daten zum Stickstoffeintrag flächendeckend, in langen Zeitreihen und flächengenau zur Verfügung stehen würden. Für das Einzugsgebiet des Wasserwerkes Thülsfelde war dies nicht der Fall. Der Nitrateintrag wurde daher mittels Zufallsverteilung auf der Basis einer Normalverteilung für die Fläche erzeugt. Was fehlte, waren Daten zur Beschaffenheit, insbesondere die tiefendifferenzierte Auflösung der Beschaffenheitsdaten führt zu Unwägbarkeiten bei der Kalibrierung.

Für die Fassung A bleiben noch Fragen offen:

- Wie ist die Verteilung reaktiven Materials im tiefen Grundwasserleiter?
- Welche Massen reaktiven Materials sind verfügbar, nicht nur stöchiometrisch?
- Wie sind die Reaktionen im tiefen Grundwasserleiter verteilt?
- Welche Abbausequenzen existieren im tiefen Grundwasserleiter?

10. Literaturverzeichnis

ABOU-SEDA, M.N.I, J.C.G. OTTOW (1985):

Effect of increasing oxygen concentration on total denitrification and nitrous oxide release from soil by different bacteria. *Biol. Fert. Soils* 1, 31-38.

D'AGOSTINO, V.; GREENE, E.A.; PASSARELLA, G.; VURRO, M. (1998):

Spatial and temporal study of nitrate concentration in groundwater by means of coregonalization. *Environmental Geology* 36. 3-4: 285-295

AKIN, H., SIEMES, H. (1988):

Praktische Geostatistik - Eine Einführung für den Bergbau und die Geowissenschaften. Springer Verlag

ALMEIDA, J., SANTOS E., BIO, A. (2002):

Characterization of population and recovery of Iberian hare in Portugal through direct sequential co-simulation. *GeoENV IV – Geostatistics for environmental applications*. Kluwer Academic Publishers

APPELO, C.; D. POSTMA (1999):

Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam. 4th corrected print

BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. (1960):

Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*

BACKES P. (1995):

Nitratabbaukapazitäten im grundwassererfüllten Sediment bei Verden an der Aller Köln, Univ., Diss., 1994

BALL, J.W., NORDSTROM, D.K., (1979):

WATEQ2 - A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters - S.815-835, in: E.A. Jenne (Hrsg.): *Chemical modeling in aqueous systems - Am. Chem.Soc.Symp. Series*, 93, Washington D.C.

BEL, L. (2002):

Non parametric variogram estimator. Application to air pollution data. *GeoENV IV – Geostatistics for environmental applications*. Kluwer Academic Publishers

BERKE O, VON KEYSERLINGK M, BROLL S, KREIENBROCK L (2002):

Zum Vorkommen von *Echinococcus multilocularis* bei Rotfüchsen in Niedersachsen: Identifikation eines Hochrisikogebietes mit Methoden der räumlichen epidemiologischen Clusteranalyse.

Berl Munch Tierarztl Wochenschr 2002, 115:428-434.

BEYER, M. (2001):

Modellierung des Stickstoffumsatzes im Aquifer des Wasserwerkes Thülsfelde. Technische Universität Dresden, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Diplomarbeit (unveröffentlicht)

BFG (2002):

Mathematisch-numerische Modelle in der Wasserwirtschaft. Mitteilung Nr. 24. Bundesanstalt für Gewässerkunde. Koblenz, Berlin.

BIRKINSHAW S.J., EWEN J. (2000):

Modelling nitrate transport in the Slapton Wood catchment using SHETRAN, J.o.Hydrol. 230(2000) 18-33

BÖCKLE, R. , ROHMANN, U., SONTHEIMER, H. (1984): 264

Die Bedeutung eines natürlichen Nitratabbaus im Untergrund für die Grundwasserqualität und dessen Nachweis mit Hilfe eines einfachen Verfahrens zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration in Grundwässern. Vom Wasser, 62: 25-37

BOENING, D. (1990):

Verifikation thermodynamischer Gleichgewichtsmodelle anhand von Labor- und Feldversuchen. In: DFG-Kolloquium : Modellierung hydrogeochemischer Reaktions- und Transportprozesse im Grundwasserbereich, Universität Karlsruhe, Institut für Hydromechanik, S.5

BÖHLKE J.K., DENVER J.M. (1995):

Combined use of Groundwater dating, chemical, and isotopic analysis to resolve the history and fate of nitrate in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. Wat.Res.Res. Vol31. No9. PP 2319-2339
Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. Water Resources Research

BÖHLKE J.K (2002):

Groundwater recharge and agricultural contamination. In Hydrogeology Journal. Springer-Verlag GmbH ISSN: 1431-2174 (Paper) 1435-0157 (Online)
Issue: Volume 10, Number 3 Pages: 438 - 439

BÖTTCHER, J., STREBEL, O. u. W. H. M. DUYNISVELD (1985):

Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergestein-Aquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld). In: Z. dt. geol. Ges. 136, 543-552, Hannover

BRADLEY, P. M. (1992):

Carbon Limitation of Denitrification Rates in an Anaerobic Groundwater System Environmental Science and Technology, Vol. 26, No. 12

BUSENBERG E., PLUMMER L.N. (1992):

Use of chlorofluorocarbons (CCl F and CCl F) as hydrologic tracers and age-dating 3 22 tools: the alluvium and terrace system of Central Oklahoma. Water Resour Res 1992;28(9):2257 -2283.

BURT, T.P., MATCHETT, L.S., GOULDING, K.W.T., WEBSTER, C.P., HAYCOCK, N.E. (1999):

Denitrification in riparian buffer zones: the role of floodplain hydrology Hydrological Processes. Hydrological Processes, 13: 1451-1463

BUTTERBACH-BAHL, K., P. VON UNOLD (2001):

BaPS, ein neues anwendungsnahes Verfahren zur Bilanzierung von gebietsspezifischen Stickstoffumsetzungsprozessen. 9. Gumpensteiner Lysimetertagung, 24. und 25. April 2001. Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, A-8952 Irdning : 23-28
<http://www.gumpenstein.at/publikationen/lysi2001/butterba.pdf>

CHAPELLE, F.C. (2001):

Ground-water microbiology and geochemistry /. - 2. ed. - New York, NY [u.a.] : Wiley, c 2001 ISBN: 0-471-34852-X

CHRISTENSEN, S., SIMKINS, S., TIEDJE, J.M. (1990A):

Spatial Variation in Denitrification: Dependency of Activity Centers on the Soil Environment. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 1608-1613

CHRISTENSEN, S., SIMKINS, S., TIEDJE, J.M. (1990B):

Temporal Patterns of Soil Denitrification: Their Stability and Causes. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 1614-1618

CIRPKA, O. (1997):

Numerische Methoden zur Simulation des reaktiven Mehrkomponententransports im Grundwasser. Stuttgart : Inst. f. Wasserbau, 1997
Mitteilungen / Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart ; H. 95. Diss.

CLARK, I., HARPER, W.V. (1979):

Practical geostatistics 1979. Online html version
<http://geoecosse.bizland.com/PG1979/html/>

CLARK, I., HARPER, W.V. (2000):

Practical geostatistics 2000 / Isobel Clark & William V. Harper.
p. cm. ISBN: 0-9703317-0-3; 0-9703317-1-1 (CD-Rom); 0-9703317-2-X
Ecosse North America Llc, publishers.

CLEMENT, T.P. (1997):

RT3D (Version 1.0). A Modular Computer Code for Simulating Reactive MultispeciesTransport in 3-Dimensional Groundwater Systems. The U.S. Department of Energy.

DEUTSCH C.V., JOURNAL, A.G. (1992):

GSLIB - Geostatistical Software Library and User's Guide. Applied Geostatistics Series

CYPIONKA, H. (1999):

Grundlagen der Mikrobiologie. Springer, Berlin, Heidelberg 1999.

DAHAB, M.F. u. LEE, P.Y. (1992):

Nitrate Reduction by in situ Bio-Denitrification in Groundwater. Wat.Sci.Tech. Vol.26, No.7-8, pp. 1493-1502.

DELWICHE, C.C (1956):

Denitrification. In : McELROY, W.D. and GLASS, B. (eds.):Symposium on inorganic nitrogen metabolism. The Hopkins Press, Baltimor.

DÖRING, U., JAECKEL, U., NEUENDORF, O., SEIDEMANN, R. VEREECKEN, H. (1999):

Analysis of reactive solute transport in a heterogeneous aquifer: The Krauthausen field experiment. 3. Characterization of sorption heterogeneity and its impact on solute transport, Forschungszentrum Jülich

DREVER, J.I. (1997):

The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments, 3. ed. Upper Saddle River, NJ [u.a.] : Prentice Hall, 1997

DUMFAHRT, E., E.J. LORUP (1999):

Online Kurs – Geostatistik . Geostatistical Interpolation: <http://www.gis-tutor.de/>

DUTTER, R. (1985):

Geostatistik - Eine Einführung mit Anwendungen. Mathematische Methoden in der Technik 2. Teubner Verlag

DUTTER, R. (2006): Online Vorlesungsskript Statistik

www.statistik.tuwien.ac.at/public/dutt/vorles/inf_bak/node43.html

DVWK (1992):

Anwendung hydrogeochemischer Modelle. DVWK Schriften 100, Verlag PaulParey, Hamburg und Berlin.

DVGW (2002):

Kurzfassung aus: Flaig, H., Lehn, H., Pfenning, U., Akkan, Z., Elsner, D., Waclawski, N. (2002): Umsetzungsdefizite bei der Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers". Materialienband Akademie für Technikfolgenabschätzung Baden-Württemberg, 317 S., 3 Anh.; Stuttgart (<http://www.ta-akademie.de>)

EG (2000):

Deutscher Nitratbericht an die EG (2000) Herausgeber: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

EKWURZEL, B. JR., L. N. PLUMMER, E. BUSENBERG, R. L. MICHEL, R. WEPPERNIG, M. STUTE (1994):

Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers $3\text{H}/3\text{He}$, chlorofluorocarbons, and 85Kr , Water Resour. Res., 30(6), 1693-1708, 10.1029/94WR00156, 1994.

ELKINS, J.W., THOMPSON, T.M., SWANSON, T.H., BUTLER, J.H., HALL, B.D., CUMMINGS, S.O., FISHER, D.A., RAFFO, A.G., (1993):

Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons F11 and F12. Nature, 364: 780 - 783.

ELMADFA, I., BURGER, P. (1999):

EXPERTENGUTACHTEN ZUR LEBENSMITTELSICHERHEIT NITRAT
Institut für Ernährungswissenschaften der Universität Wien
Wien 1999

ENGESGAARD, P., KIPP, K.L. (1992):

A Geochemical Model for Redox-Controlled Movement of Mineral Fronts in Groundwater Flow Systems: A Case of Nitrate Removal by Oxidation of Pyrite. *Wat.Res.Res.* 28, 10: 2829-2843

ENTENMANN, W. (1998):

Hydrogeologische Untersuchungsmethoden von Altlasten. Berlin [u.a.] : Springer

EPPINGER, R. u. WALRAEVENS, K. (1998):

Mobility and removal of nitrate in heterogeneous Eocene aquifers. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, (Proceedings of the GQ`98 Conference held at Tübingen, Germany, September 1998.) IAHS Publ. No. 250, 1998.

ETMANN, J. (1991):

Nitratdynamik in Sicker- und Grundwasser des Einzugsgebiets der Wassergewinnungsanlage Thülsfelde. Institut für Geographie. Univ. Göttingen. Diplomarbeit (unveröffentlicht)

FLAIG, H., LEHN, H., PFENNING, U., AKKAN, Z., ELSNER, D., WACLAWSKI, N. (2002):

Umsetzungsdefizite bei der Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers". Materialienband Akademie für Technikfolgenabschätzung Baden-Württemberg, 317 S., 3 Anh.; Stuttgart (<http://www.ta-akademie.de>)

FLANAGAN, D. A., GREGORY, L. G., CARTER, J. P., KARAKAS-SEN, A., RICHARDSON, D. J. & SPIRO, S. (1999):

Detection of genes for periplasmic nitrate reductase in nitrate respiring bacteria and in community DNA. *FEMS Microbiol Lett* 177, 263-270.

FULDA, C. (1998):

Untersuchungen junger Grundwässer mit Hilfe anthropogen erzeugter Spurenstoffe. Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Diss.

FURTAK, H., LANGGUTH, H.R. (1967):

Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. *International Association Hydrogeology*, 7: 89.86. Hannover

GERB, L. (1958):

Grundwassertypen. *Vom Wasser*, 2, 16-47

GERMON, J.C. (1985):

Microbiology of denitrifikation and other processes involving the reduction of oxygenated nitrous compounds. In: H.L. GOLTERMANN (ed.): *Denitrification in the nitrogen cycle*. Nato Conference Series I (9), 31-46.

GOOVAERTS, P. (1997):

Geostatistics for natural resources evaluation /. - New York [u.a.] : Oxford Univ. Press, 1997. Applied geostatistics series. ISBN:0-19-511538-4

GRAF, H., SCHÄFER, W. (2002):

Simulation des Nitrattransports im Einzugsgebiet eines Wasserwerks
Grundwasser. Springer-Verlag GmbH. ISSN: 1430-483X (Paper) 1432-1165
(Online). Volume 7, Number 4: 233 - 242

GREGORY, L. G., KARAKAS-SEN, A., RICHARDSON, D. J. & SPIRO, S. (2000):

Detection of genes for membrane-bound nitrate reductase in nitrate-respiring bacteria and in community DNA. FEMS Microbiol Lett 183, 275-279

HANSEN, H. C. B., O. K. BORGGAARD, J. SÖRENSEN (1994):

Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III)hydroxide-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. Geochim. Cosmochim. Acta 58(12): 2599-2608.

HARMS, E. (1987):

Hydrogeologische und ökologische Beweissicherung im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Thülsfelde, Lkrs. Cloppenburg und Kartierungen im südlichen Teil der TK 25 Markhausen (Nr. 3013). Diplomarbeit Inst. Für Geologie und Paläontologie TU Braunschweig (unveröffentlicht)

HARTOG, N. & GRIFFIOEN, J. (2000):

Experimental investigation of the reduction reactivity of aquifer sediments. In K. Rosbjerg et al., (eds) Groundwater Research. Balkema, Rotterdam (2000)

HEINRICH, U. (1992):

Zur Methodik der räumlichen Interpolation mit geostatistischen Verfahren. Wiesbaden: Dt. Univ. Verlag. ISBN 3-8244-2027-9

HENNING, I., HENNING, D. (1977):

Klimatologische Wasserbilanz von Deutschland. Annalen der Meteorologie 12: 119-123. Offenbach

HESSER, F. (2001):

Trinkwasser aus Grundwasserleitern. Mitteilungen der TU Clausthal-Zellerfeld, TU Contact Nr.8, Juni 2001

HINTERDING, A. (2006):

Online- Tutorium zur Geostatistik. http://ifgivor.uni-muenster.de/vorlesungen/Num_Modellierung/Raum_Interpol/KrigingSemiar_1_Teil.html

HISCOCK, K.M. (1991):

Review Of Natural And Artificial Denitrification Of Groundwater. Wat.Res. Vol. 25, No. 9, pp. 1099-1111.

HOLLERUNG, R. (1990):

Grenzen und Probleme der Anwendung von thermodynamischen Gleichgewichtsmodellen bei der Modellierung hydrochemischer Reaktionen in Grundwassersystemen. In: DFG-Kolloquium : Modellierung hydrogeochemischer Reaktions- und Transportprozesse im Grundwasserbereich, Universität Karlsruhe, Institut für Hydromechanik, S.6 - 9

HÖRING, H. (1999):

Gesundheitsrisiken durch Nitrat im Trinkwasser? Grenzwerte und deren Begründung, Risikogruppen, Empfehlungen Zusammenfassung des Workshops. Nitrat - Nitrit -Nitrosamine; Nitrat im Trinkwasser - Ursachen und Gefahren. 8. Gumpensteiner Lysimetertagung, 13. und 14. April 1999
Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, A-8952 Irdning

HÖTZL, H. & WITTHÜSER, K. (1999):

Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit.- DVWK Schriften 125; Bonn (Wirtschafts- und Verl.-Ges. Gas und Wasser).

HOUBEN, G. (2000):

Modellansätze zur Prognose der langfristigen Entwicklung der Grundwasserqualität – Fallbeispiel Bourtanger Moor (Emsland). Aachener Geowissenschaftliche Beiträge, Band 36. Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen. RWTH Aachen, Fachgruppe Geowissenschaften. Dissertation.

ISAAKS, E.H. & SRIVASTAVA, R.H. (1989):

Applied Geostatistics. New York Oxford (Oxford University Press).

JASMUND, K., LAGALY, G. (1993):

Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften und Einsatz in Industrie und Umwelt, Steinkopff Verlag, Darmstadt

JOSOPAIT, V. (1976):

Gutachterlicher Bericht über die hydrogeologischen Gegebenheiten im Bereich des Wasserwerkes Thülsfelde des OOWV. (unveröffentlicht)

JOSOPAIT, V. (1990):

Hydrogeologisches Gutachten zur Bemessung und Gliederung eines Wasserschutzgebietes für die Wassergewinnungsanlagen des Wasserschutzgebietes Thülsfelde. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung Hannover, 1990. (unveröffentlicht)

JOURNEL, A.G. ; HUIJBREGTS C.J. (1978):

Mining Geostatistics. London (Academic Press)

KETELSEN, H. ; WIDMOSER, P. (2000):

Trend und Verteilungsmuster der Nitratbelastung im Grundwasser des westlichen Geestkerns. HW 44.2000, H2

KINZELBACH, W.(1987):

Numerische Methoden zur Modellierung des Transportes von Schadstoffen im Grundwasser. Schriftenreihe GWA-Wasser, Abwasser, 21, Oldenbourg Verlag, München.

KINZELBACH, W.; SCHÄFER, W.; HERZER, J.(1991):

Numerical Modeling of Natural and Enhanced Denitrification Processes in Aquifers. Water Resources Research, Vol. 27, No.6; pp 1123-1135

KITANIDIS, P.K. (1997):

Introduction to geostatistics. Cambridge Univ. Press.

KLEMME, J.-H. (1981):

Neuere Erkenntnisse über die Nitratreduktion. Forum Mikrobiol. 4, 330-337

KNOWLES, R. (1982):

Denitrification. Microbiol. Rev. 46, 43-70.

KOCH, C. B., HANSEN, H. C. (1997):

Reduction of Nitrate to Ammonium by Sulphate Green Rust. In:Advances in GeoEcology 30, S. 373-393, Cantena Verlag Reichskirchen, 1997

KÖLLE, W., WERNER, P., STREBEL, O., BÖTTCHER, J. (1983):

Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. Vom Wasser 61. 125-147.

KÖLLE, W. (1988):

Natürliche Denitrifikation durch Schwefel-Eisen-Verbindungen im Aquifer.

KÖLLE, W. (1990):

Stoffumsatz und Bilanzierung, Mobilisierung von Nickel und anderen Metallverbindungen durch Nitrat, 5. Mühlheimer Wassertechnisches Seminar, 6.12.1990, "Probleme der öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen".

KÖLLE, W. (1991):

Nitratabbauvermögen des Aquifers Wasserwerk Thülsfeld des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes. Bericht an das Niedersächsische Landesamt für Wasser und Abfall, März 1991.

KÖLLE, W. (1996):

Konzept zur Bewertung des Stickstoffumsatzes im Grundwasser; Institut für Grundwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden, Mitteilung Heft 1, Grundwasserschutz, Konzepte '96

KÖLLE, W. (2001):

Wasseranalysen – richtig beurteilt. Wiley-VCH. Weinheim [u.a.] 2001.

KORN, R. (1995):

Grundwassergütebericht für das Wassergewinnungsgebiet Thülsfelde (Bericht OOWV. (unveröffentlicht)

KOROM, S. F. (1992):

Natural Denitrification in the Saturated Zone: A Review Water Resources Research, Vol. 28, No.6, pp. 1657 – 1668

KRIGE, D.G. (1951):

A statistical approach to some basic mine valuation problems on the witwatersrand. J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Africa. 52. 6: 119-139

KRITZNER, W. (1992):

Verfahren und Techniken zur Entnahme repräsentativer teufenorientierter Grundwasserproben. Wasserwirtschaft 82 (1992) 1

KUHN, M. (1998):

Untersuchungen zur Auswirkung der Variabilität von Bodeneigenschaften auf die Wasserflüsse : Feldversuche und Simulation Braunschweig : Inst. für Geographie und Geoökologie Schriftenreihe Landschaftsökologie und Umweltforschung ; H. 31. Diss.

LABO (2001): Bund- / Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (Labo) – Altlastenausschuss (ALA) ad-hoc AG „ Arbeitshilfen zur Qualitätssicherung in der Altlastenbearbeitung Teilthema 2.7 Phase 3 Stand Juli 2001

LAMP, J. (1998):

Erfassung der kleinräumigen Heterogenität in der teilflächenspezifischen Pflanzenproduktion, Memorandum zum KTBL Fachgespräch, Agrartechnik Bornim, Potsdam, 1998

LAWA (1995):

Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit Nitrat. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart

LENSING, H. J., VOGT, M., HERRLING, B. (1994):

Modeling of biologically mediated redox processes in the subsurface Journal of Hydrology 159, 125 - 143

LICHTENBERG, E.; SHAPIRO, L. K. (1997):

Agriculture and Nitrate Concentrations in Maryland Community Water System Wells. J. of Environmental Quality 26: 145-153

LIEDTKE, H., MARCINEK, J. (HRSG.) (1994):

Physische Geographie Deutschlands. Justus Perthes Verlag Gotha 1994. ISBN 3-623-00840-0

LIEDTKE, H. (1994):

Die Gliederung des Eiszeitalters in Norddeutschland und das Holozän. In: Physische Geographie Deutschlands. Justus Perthes Verlag Gotha 1994. ISBN 3-623-00840-0

LINDNER S., KARDEL, K. (2000):

Wie genau sind geochemische Karten? In Mathematische Geologie Joachim Menz (Hrsg.) : Angewandte Geostatistik in Bergbau, Geologie, Geophysik, Geodäsie und Umweltschutz Band 5 (August 2000) ISSN 1431-8016

LOZÁN, J.L., KAUSCH, H. (2004):

Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler : 3. Aufl. Hamburg : Wiss. Auswertungen, 2004

LÖHNERT, E.P., OSWALD, TH. (1991):

Ein Beispiel von Nitratverteilung und Stoffumsetzungen in einem pleistozänen Aquifersystem. Wasser und Boden, 2: 98 – 102

LUCKNER, L.; NITSCHKE, C.; EICHHORN, D. (1992):

Das SGM-System – eine neue Technik und Technologie zur Boden- und Grundwasserüberwachung in Deutschland. In: Die Geowissenschaften 10 (1992) 2

MALINOWSKY, P., OTTOW J.C.G. (1985):

Ökologische Bedingungen der Denitrifikation von Pilzen. Landwirtsch. Forsch. 38, 30-34.

MANIAK, U. (1995):

Ingenieurhydrologie in: Der Ingenieurbau. Grundwissen Hydrotechnik, Geotechnik. Hrsg. Gerhard Mehlhorn. Berlin: Ernst & Sohn

MARINONI, O. (2000):

Geostatistisch gestützte Erstellung baugelogeischer Modelle am Beispiel des zentralen Bereiches von Berlin. Berlin : Mensch-und-Buch-Verl., 2000 ISBN: 3-89820-076-0

MATHERON, G. (1963):

Principles of geostatistics.- Economic Geology
58: 1246-1266.

MATHERON, G. (1971):

The theory of regionalized variables and its applications - Fontainebleau : Centre de Morphologie Mathématique, 1971. Les cahiers du Centre de Morphologie Mathématique ; 5

MATTHEß, G. (1990):

Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2. Die Beschaffenheit des Grundwassers. Gebr. Bornträger. Berlin Stuttgart 2. Aufl.

MATTHIES, M. (2002): Einführung in die Systemwissenschaft. Institut für Umweltsystemforschung (USF). Universität Osnabrück.

<http://www.usf.uos.de/archive/~vberding/syswi/skript10.pdf>. 2002

MCDONALD, M.G., HARBAUGH, A.W. (1988): A modular three dimensional finite-difference groundwater flow model. US Geological Survey Modelling Techniques Book 6. USA

MCMAHON, P.B., J.K.BÖHLKE, B.W.BRUCE (1999):

Denitrification in marine shales in northeastern Colorado Water Resources Research

MEIER, S., KELLER, W. (1990):

Einführung in die Theorie der Zufallsprozesse / Siegfried Meier, Wolfgang Keller. - Wien ; New York : Springer, ISBN: 2-211-82185-6

MEHRANVAR, O. (2003):

Laboruntersuchungen zum langfristigen Denitrifikationspotential im oberflächennahen Grundwasser hydromorpher Mineralböden Nordwestdeutschlands. Fakultät für Agrarwissenschaften. Georg-August-Universität Göttingen. Diss.

MEYNEN, E. (HRSGB.) (1962):

Handbuch der naturräumlichen Gliederung Deutschlands. Deutsches Institut für Landeskunde. Band I

MISRA, C., NIELSEN, D. R., BIGGAR, J. W. (1974):

Nitrogen transformations in soil during leaching. III. Nitrate reduction in soil columns. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.38, 300–304 (1974b)

MOHR, R. (2003): Statistik für Ingenieure und Naturwissenschaftler :

Grundlagen und Anwendung statistischer Verfahren. Renningen : expert-Verl, 2003

MONCASTER, S. J., BOTTRELL S. H., TELLAM J. H., LLOYD J. W., KONHAUSER K. O. (2000):

Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. Journal of contaminant Hydrology Pages 147-163 Volume 43, Issue 2, Pages 91-189 (30 April 2000)

MÜLLER, H.J. (1991):

Ökologie. Gustav Fischer Verlag Jena, 1991

NITZSCHE, O. (1997):

TReAC-Modell zur Beschreibung des reaktiven Stofftransportes im Grundwasser. 105 Seiten, Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie des Institutes für Geologie der TU Bergakademie Freiberg

NlFB (1996):

Anlagen zur Geologie zu: Gutachterlicher Bericht über die hydrogeologischen Gegebenheiten im Bereich des Wasserwerkes Thülsfelde des OOWV. (unveröffentlicht)

OBERMANN, P. (1982):

Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. - Bes. Mitt. Dt. Gewässerkdl. Jb. 42; 217 S.

OOWV (1995):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Grundwassergütebericht. (unveröffentlicht)

OOWV (1998):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Landwirtschaftskammer Weser-Ems, Landwirtschaftsamt Cloppenburg: Landwirtschaftliche Zusatzberatung im Sinne des Gewässerschutzes. Sachbericht 1998, Wasservorranggebiete Thülsfelde (unveröffentlicht)

OOWV (1999):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Landwirtschaftskammer Weser-Ems, Landwirtschaftsamt Cloppenburg: Landwirtschaftliche Zusatzberatung im Sinne des Gewässerschutzes. Sachbericht 1999, Wasservorranggebiete Thülsfelde (unveröffentlicht)

OOWV (2000):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband: mdl. Mitteilung Harms

OOWV (2005a):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Stammdaten Vorfeldmessstellen, Grundwassergüte, Grundwasserstand (unveröffentlicht)

OOWV (2005b):

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Stammdaten Vorfeldmessstellen, Landnutzung, Fassungsbrunnen (unveröffentlicht)

OOWV (2005c):

mdl. Mitteilung

OSTER, H.; SONNTAG, C.; MÜNNICH, K.O. (1996A):

Methodische Aspekte zur Datierung von Grundwasser mittel FCKW F11, F12 und F113. Vom Wasser 86: 205-216

-

OSTER, H.; SONNTAG, C.; MÜNNICH, K.O. (1996B):

Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. Water Resources Research 32 (10): 2989-3001

OSTER, H.; SONNTAG, C.; MÜNNICH, K.O. (1996C):

FCKW-Datierung nitratbelasteten Grundwassers: ein Fallbeispiel. Grundwasser 1 (3-4): 149-155. Springer-Verlag GmbH

OSTER, H.; PÄTSCH, M. (2001):

Grundwasseraltersbestimmungen mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Einzugsgebiet des Wasserwerks Thuelsfelde. Forschungsbericht OOWV vom 30.8.2001 (unveröffentlicht). (Groundwater age dating with chlorofluorocarbons in the Thuelsfelde catchment area.) Research report (not published).

OTTLEY, C. J., DAVISON, W., EDMUNDS, W. M. (1997):

Chemical catalysts of nitrate reduction by iron(II); Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, No. 9, pp. 1819-1828, 1997

OTTOW, J.C.G. (1969):

Mechanism of iron reduction by nitrate reductase inducible aerobic microorganisms. Naturwissen. 56, 371.

OTTOW, J.C.G., FABIG, W. (1985):

Influence of oxygen aeration on denitrification and redox level in batch cultures of various bacteria. Proc. 6th Intern. Symp. Environm. Biogeochem. Santa Fe (USA) : 427-440

OWENS, L.B. (2003):

Groundwater Pollution by Nitrogen Fertilizers. Encyclopedia of Water Science Encyclopedia | Print Published: 07/22/2003 | Online Published: 07/31/2003
Hard Cover
950 pages | Illustrated
ISBN: 0-8247-4241-9

PAINTER, H. A. (1970):

A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganism. Water Res. 4, 6, 393-450.

PANNATIER, Y. (1996):

VarioWin – Software for spatial data analysis in 2D.- 91 S.; New York.

PARKHURST, D.L., THORSTENSEN, D.C., PLUMER, L.N., (1980):

Phreeq - a computer program for geochemical calculations. - U.S. Geological Survey, Water Resources Investigation 80 (96)

Parkhurst, D.L. (1995): Users guide to PHREEQC: A computer model for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations. - USGS Water Resources Investigations Reports 95-4227, Lakewood, Colorado

POSTMA, D., BOESEN, C., (1991):

Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modelling. Water Resources Research, Vol. 27, NO. 8, PAGES 2027-2045

POSTMA, D. (1990):

Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 54, S. 903-908, 1990.

Price P. B., Sowers T. (2004):

Temperature dependence of metabolic rates for microbial growth, maintenance, and survival. Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS). Vol. 101. No. 13 pp. 4631-4636. March 2004

RHEINHEIMER, G. (Hrsg.) (1988):

Stickstoffkreislauf im Wasser. Oldenbourg Verlag, München.

RISS, A., GERBER, I., KESSLER-SCHMITT, M., MEISCH, H.-U., SCHWEISFURTH, R. (1988):

Altlastbeseitigung mittels Nitratdosierung- Laborversuche zum mikrobiologischen Abbau von Heizöl (EL). Wasser Abwasser 129, H. 1

ROHMANN, U., SONTHEIMER, H. (1985):

Nitrat im Grundwasser. Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, Eigenverlag, 1985.

ROLLAND, W. (1996):

Organotrophe und chemolithoautotrophe Denitrifikation in der ungesättigten Zone – Messung und Simulation. Technische Universität Braunschweig, Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation.

RÖNZ, B., STROHE, H.G. (HRSG.) (1994):

Lexikon Statistik. Gabler Wirtschaft

RYDEN, J.C. (1985): Denitrification Loss from managed Grassland. In:

Denitrification in the Nitrogen Cycle. Hrsg. Han L. Golterman. Plenum Press New York and London. 1985

SACHS, L. (2002):

Angewandte Statistik : Anwendung statistischer Methoden ; mit 317 Tabellen und 99 Übersichten / 10.Aufl. Berlin [u.a.] : Springer

SCHÄFER, W., 1992:

Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransport Vorgänge im Grundwasser. Diss., GWF-Schriftenreihe Wasser, Abwasser, Oldenbourg Verlag München, 156 Seiten.

SCHÄFER, D., SCHÄFER, W., THERRIEN, R. (1998):
TBC Transport, Biochemistry, and Chemistry, Heidelberg.

SCHAFMEISTER, M.-T. (1999):
Geostatistik für die hydrogeologische Praxis.- 172 S., 81 Tab., 17 Abb.; Berlin, Heidelberg.

SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1998):
Lehrbuch der Bodenkunde. Enke Verlag Stuttgart, 1998.

SCHEIDEGGER, A. M., SPARKS, D. L. (1996):
A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface; Soil Science, 1996, Vol. 161, Iss. 12, 813 - 831

SCHENK, D., KAUPE, M. (1998):
Grundwassererfassungssysteme in Deutschland - dargestellt auf der Basis hydrogeologischer Prozesse und geologischer Gegebenheiten. Verlag Metzler Poeschel, Stuttgart, 226 S.

SCHERELIS, G., BLÜMEL, W.D. (1988):
Geostatistik und ihre Anwendungsperspektiven in der Geoökologie am Beispiel des Kriging-Verfahrens. Karlsruher Manuskripte zur Mathematischen und Theoretischen Wirtschafts- und Sozialgeographie. H. 92. ISSN 0344-7073

SCHERER, E., RICKERT, K., WICHMANN, K. (1998):
Entwicklung eines Klassifizierungssystems für reduzierte Grundwässer - beispielhaft für Grundwässer aus Förderbrunnen des Norddeutschen Flachlandes. Vom Wasser, 91, 121-136

SCHIPPERS, A., REICHLING, J. (2006):
Laboruntersuchungen zum Einfluss von Temperaturveränderungen auf die Mikrobiologie des Untergrundes. Grundwasser Volume 11, Number 1, March 2006. S.40 - 45. Springer Berlin / Heidelberg

SCHLEGEL, H.G. (1992):
Allgemeine Mikrobiologie. 7. Überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992.

SCHLEYER, R., KERNDORFF, H. (1992):
Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen.- 249 S., 187 Abb., 77 Tab.; Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

SCHLICHTING, E., BLUME, H.-P., STAHR, K. (1995):
Bodenkundliches Praktikum - Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler. - Pareys Studentexte, 81, 2. Aufl., 295 S.; Berlin-Wien

SCHLOE, K. (1996):
Investigations of Starter Cultures for the Heterotrophic Denitrification of Drinking Water. Ulrich E. Grauer Verlag, Stuttgart, 1996.

SCHLÜTER, M. (1996): Einführung in geomathematische Verfahren und deren Programmierung. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

SCHRÖDER, W., VETTER, L., FRÄNZLE, O. (HRSG.) (1994):

Neuere statistische Verfahren und Modellbildung in der Geoökologie. Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden. ISBN 3-528-06448-X

SCHWAN, M., KRAMER, D., GERICKE, C. (1984):

Simulation des Nitratabbaus im Grundwasser. Acta hydrochim. Et hydrobiol. 12/2, 163 - 171

Seedorf, H.H.; Meyer, H.H. (1992):

Landeskunde Niedersachsen : Natur- und Kulturgeschichte eines Bundeslandes /Band 1: Historische Grundlagen und naturräumliche Ausstattung
Neumünster : Karl Wachholtz Verlag, 1992

SMITH, R.L., HOWES, B.L., DUFF, J.H. (1991):

Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: Occurrence in steep vertical geochemical gradients. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 55, pp. 1815-1825

SOKRUT, N. (2001):

A distributed coupled model of surface and subsurface dynamics as a tool for catchment management. Licentiate Thesis Department of Land and Water Resources Engineering. Royal Institute of Technology. Stockholm Sweden. ISBN 91-7283-170-7

SPALDING, R.F.; PARROTT, J.D. (1994):

Shallow groundwater denitrification. The Science of the total Environment 141: 17-25

SPOSITO, G. (1989):

Bodenchemie. Übers. Von A. Eifert, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998. (Originalausgabe: „The Chemistry of Soils“, Oxford University Press, 1989.).

STATISTISCHES BUNDESAMT (2000):

Absatz von mineralischen Stickstoffdüngern. Pressemitteilung.

STEINHAUSEN, D. (1993):

Simulationstechniken. Oldenbourg

STORM, R. (1995):

Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle. Fachbuchverlag Leipzig - Köln

TIEDJE, J.M. (1994):

Denitrifiers. Soil Science Society of America. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chapter 14: 245-267

TRUDELL, M.R., GILLHAM, R.H., CHERRY, J.A. (1986):

An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. Journal. Hydrol. 83. 251-268

UBA, UMWELTBUNDESAMT (2005):

Daten zur Umwelt. Online Ressource
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser-und-gewaesserschutz/index.htm>

VAN BEEK, C.G.E.M., BOUKES, H.; VAN RIJSBERGEN, D.; STRAATMANN, R. (1988):

The threat to the Netherland Waterworks by nitrate in the abstracted groundwater, demonstrated on the wellfield Vierlingsbeek. Water Supply, 6. 313-318

VAN BEEK, C.G.E.M., (1990):

Schutz von Trinkwasser-Einzugsgebieten in landwirtschaftlich genutzten Regionen, Erfahrungen in den Niederlanden. In: W. Walther, Hrsg.: Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen. Diffuser Nitratreintrag, Fallstudien, Proceedings Institut für Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig, 48, ISSN 0934-9731.

VAN DER VEEN, A. (2003):

mdl. Mitteilung

VAN DER VEEN, A. (2004):

Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten. Braunschweig : Technische Universität Braunschweig. Inst. für Umweltgeologie, Diss.

WALTHER, W. (1999):

Diffuser Stoffeintrag in Böden und Gewässer, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig.

WALTHER, W.; PÄTSCH, M.; WELLER, D.; KONRAD, C. (2001):

Untersuchung des vertikal differenzierten Stickstoffumsatzes in der gesättigten Zone und der Lebensdauer der Nitratelimination, im Einzugsgebiet der Fassung A, Wasserwerk Thülsfelde. Forschungsbericht. Unveröffentlicht.

WALTHER, W.; PÄTSCH, M.; WELLER, D.; REINSTORF, F.; HARMS, E.; KERSEBAUM, C. (2001):

Nutrient loads on a Northern German Sandy Aquifer, reduction Processes, their Distribution and Management tools, XXXI. IAH Congress. New approaches to characterising Groundwater Flow, September 10th – 14th 2001, Munich, ISBN 902651

WALTHER, W., MIODUSZEWSKI, W., DIANKOV, Z., QUERNER, E., PÄTSCH, M., FIC, M., VELKOVSKY, G., F. REINSTORF, MARINOV, D., WELLER, D., SLESICKA, A., RADOSLAVOV, S. J., NITCHEVA, O., ROELSMA, J. (2002):

Inco 2002: Development of tools needed for an impact analysis for groundwater quality due to changing of agricultural soil use. Final Report, 4th Framework Programme INCOCOPERNICUS of EU, Contract number IC 15-CT98-0131

WALTHER, W., REINSTORF, F., WORCH, E., WOHLNICH, S., (HRSG.) (2003):

Diffuser Eintrag von Chemikalien in Boden und Grundwasser – Bewertung & Management. Werkstattgespräch 26. – 28. Februar, 2003. Mitt. Institut für Grundwasserwirtschaft, TU Dresden, Heft 3, 373 Seiten

WASY (2005):

FEFLOW USERS MANUAL. WASY GmbH: Institute for Water Resources Planning and Systems Research. D-12526 Berlin

WELL, R.; AUGUSTIN, J.; MYROLD D.D. (2003):

Comparison of field and laboratory measurements of denitrification and N₂O production in the daturates zone of hydromorphis soils. Soil Biology and Biogeochemistry 35, 783-799. Springer.

WELL, R.; HÖPER, H.; MEHRANFAR, O. (2001):

Empirische Modelle zur Prognose der Denitrifikation im oberflächennahen Grundwasser. Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges. 96, S. 667-668.

WELLMER, F.W. (1989):

Rechnen für Lagerstättenkundler und Rohstoffwirtschaftler / Teil 2: Lagerstättenstatistik, Explorationsstatistik einschliesslich geostatistischer Methoden Clausthaler tektonische Hefte ; 26, ISBN: 3-87639-026-5

WENDLAND, F.; KUNKEL, R. (1999):

Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment Band 13

WEYER P.J., CERHAN J.R., KROSS B.C., HALLBERG G.R., KANTAMNENI J., BREUER G. (2001):

Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study. Epidemiology 2001; 12: 327-38

WILLIAMS, A.E., JOHNSON J.A. (1998):

Spatial and temporal Variations in Nitrate Contamination of a Rural Aquifer, California. J. of Environmental Quality, 27: 1147-1157

WOKÖCK, M., 1991:

Bestandsaufnahme Beschaffenheit Grundwasser im Raum Cloppenburg/Thülsfeld. Abschlußbericht Niedersächsisches Landesamt für Wasser und Abfall. (unveröffentlicht)

WRIEDT, G., 2004:

Modelling of nitrogen transport and turnover during soil and groundwater passage in a small lowland catchment of Northern Germany. Institut für Geoökologie der Universität Potsdam UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH. Diss. 2004

ZACHMANN (2002):

mdl. Mitteilung

ZHENG, C. (2000): MT3D99 a modular 3d multispecies transport simulator. Users guide.

ZHENG, C., WANG, P. (1999): MT3DMS, A modular three-dimensional multi-species transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide, U.S. Army Engineer Research and Development Center Contract Report SERDP-99-1, Vicksburg, MS, 202 p.)

ZOBRIST J. (2000):

Die Qualität von Grundwasser - Resultat biogeochemischer Prozesse. In: Grundwasserforschung für die Praxis. EAWAG news 49d (September 2000)