



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Prozessorientierte Untersuchung zum Nitratabbauvermögen der Grundwasserkörper im Hessischen Ried

als Grundlage für die Umsetzung von Maßnahmenprogrammen in der
Wasserrahmenrichtlinie

Vom Fachbereich Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von Christoph Kludt, Dipl.-Ing. Geowiss.

1. Referent: Prof. Dr. Christoph Schüth

-

2. Referent: Dr. Frank-Andreas Weber

Darmstadt 2020

D17

Tag der Einreichung: 27.02.2020
Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2020
Erster Referent: Prof. Dr. Christoph Schüth
Zweiter Referent: Dr. Frank-Andreas Weber
Prüfer: Prof. Dr. Matthias Hinderer
Prof. Dr. Wilhelm Urban

Kludt, Christoph: Prozessorientierte Untersuchung zum Nitratabbauvermögen der Grundwasserkörper im Hessischen Ried
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-175849

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/17584>

Veröffentlicht unter CC-BY-NC 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Christoph Schüth, der es mir durch sein Engagement ermöglicht hat, diese Arbeit am Institut für Angewandte Geowissenschaften zu erstellen und mich durchgehend unterstützt und begleitet hat.

Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Frank-Andreas Weber bedanken, der sich sehr für diese Arbeit engagiert und mich durchgehend fachlich sowie tatkräftig begleitet und motiviert hat. Ohne seine richtungsweisende Unterstützung wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Ich danke dem IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH), welches mir diese Arbeit nicht nur durch Materialien, Technik und Laborräume, sondern auch durch einen Arbeitsplatz mit einem tollen Arbeitsklima ermöglicht hat. Für die schöne Zeit in Biebesheim möchte ich mich auch bei Christian, Sonja, Anja, Anke und Norbert bedanken. Bei Christine Kübeck möchte ich mich darüber hinaus auch für den tollen fachlichen Input bedanken.

Zudem danke ich allen Mitarbeitern des Fachbereichs Angewandte Geowissenschaften, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Zahra Neumann und Rainer Brannolte danke ich für ihr Engagement bei der Analytik im Labor. Bernd Dreieicher und Rainer Seehaus danke ich für die Unterstützung beim Bau des Säulenexperiments. Gabi Schubert danke ich für die Unterstützung bei der Aufbereitung und Untersuchung der Sedimentproben und Herrn Dr. Laskowski danke ich für die XRF-Messungen. Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe und Mathis M. Müller danke ich für die Unterstützung bei der Auflichtmikroskopie sowie für die REM und BSE-Untersuchung.

Für ihr Engagement und ihre Zuverlässigkeit während ihrer Masterarbeiten, danke ich Elena Knipp, Indriani Preiß und Ulrike Michels. Zudem danke ich Dustin Knabe und Frau Prof. Dr. Irina Engelhardt für die aufwendige Modellierung. Die in den o. g. Masterarbeiten gewonnenen Daten und Erkenntnisse stellen die Basis dieser Arbeit dar.

Ich danke auch Dr. Kay Knöller vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ für die umfangreichen und sehr aufschlussreichen Isotopenmessungen sowie die fachlichen Diskussionen. Zudem möchte ich mich bei Prof. Dr. Klaus-Holger Knorr und Dr. Jörg Göttlicher für die XANES-Messungen bedanken.

Mein Dank gilt auch dem Hessischen Landesamt für Naturschutz Umwelt und Geologie für die Initiierung des Rahmenprojekts sowie die Unterstützung durch Zugang zu Daten und Messstellen. Der Hessenwasser GmbH & Co. KG danke ich für die Bereitstellung der Bohrkern. Dem Projektpartner BGS Umwelt danke ich für die Grundwasserströmungsmodellierung.

Ich danke der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), welche dieses Projekt durch ein Promotionsstipendium gefördert hat.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie und dabei vor allem an Regina und meine Eltern, die mich zu dieser Arbeit ermutigt und mich immer unterstützt haben und an unsere drei Kinder, die oft viel Verständnis und Geduld aufbringen mussten.

ERKLÄRUNG GEMÄß §9 PROMOTIONSORDNUNG

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 27.02.2020

Christoph Kludt

KURZFASSUNG

Mikrobiologische Abbauprozesse tragen maßgeblich zur Minderung der Nitratbelastung in sedimentären Grundwasserleitern bei, indem Nitrat unter Verbrauch von organischem Kohlenstoff (heterotroph) und Eisensulfiden bspw. Pyrit (autotroph) reduziert wird. Allerdings sind diese Phasen in Sedimenten oft nur in Spuren vorhanden und werden im Verlauf der Reaktionen aufgebraucht, sodass der Nitratabbau zum Erliegen kommen könnte. Um Maßnahmen im Zuge der EG-Wasserrahmenrichtlinie umsetzen zu können, wurden das Nitratabbaupotential und die Abbauprozesse in den z. T. stark nitratbelasteten Grundwasserleitern des Hessischen Rieds untersucht. Das Abbaupotential wurde an Bohrkernproben mittels Festphasenanalytik quantifiziert und charakterisiert. Mit Nitratabbauversuchen im Labor (Batch- und Säulenversuchen) wurden Erkenntnisse über die Verfügbarkeit des in den Sedimenten vorhandenen Abbaupotentials gewonnen, wobei die in dem Säulenversuch beobachteten Prozesse in einem reaktiven Transportmodell abgebildet wurden. Mit tiefenorientierter Untersuchung der Hydrochemie (u. a. stabile Isotope und $N_{2\text{Excess}}$) konnten Nitrateinträge, Abbaufortschritt und Abbauprozesse sowie durchschnittliche Abbauraten im Anstrom ausgewählter Grundwassermessstellen bestimmt werden. Trotz vergleichsweise geringer Sulfidgehalte, konnte sowohl in den Nitratabbauversuchen als auch direkt im Grundwasser oft ein dominant autotropher Nitratabbau nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Studie sollen einen Beitrag zur Identifizierung von Risikogebieten liefern, in deren Abstrom in naher Zukunft, bei gleichbleibend hohen Nitrateinträgen, mit nachlassendem Nitratabbau gerechnet werden muss.

ABSTRACT

Microbial denitrification contributes significantly to the mitigation of nitrate contamination in sedimentary aquifers by reducing nitrate, coupled to the consumption of organic carbon (heterotrophic) and iron sulphides like pyrite (autotrophic). However, these phases are often only present in trace amounts and can become depleted, so that denitrification will eventually cease. In order to implement measures within the EC-Water Framework Directive, we investigated the denitrification potential and the denitrification processes in the sediments of the Hessian Ried. The reduction potential was quantified and characterized by solid-phase analyses of drill core samples. Laboratory batch and column experiments were conducted to investigate the availability of electron donors (often organic carbon and pyrite). A reactive transport model was used for investigating the processes in the column experiment. Depth-oriented investigations of hydrochemistry (i.e. stable isotopes, $N_{2\text{Excess}}$) allowed determining nitrate input, reduction progress and average reduction kinetics upstream of selected wells. Despite comparatively low sulphide contents, autotrophic denitrification was often the dominant process under laboratory conditions as well as in the groundwater. The results can be used to delineate risk areas, downstream of which denitrification can be expected to cease in the near future.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	<i>Atom-Absorptions-Spektrometrie</i>
AVS	<i>säurevolatile Sulfide "acid volatile sulphides"</i>
BG	<i>Bestimmungsgrenze</i>
BSE	<i>Elektronenrückstreubeugung "back-scattered electrons" (Analyse im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie)</i>
CAS	<i>in Carbonaten gebundene Sulfate "carbonate associated sulfates"</i>
C _{org}	<i>organischer Kohlenstoff</i>
CRS	<i>chromreduzierbarer Schwefel (reduzierte Schwefelphasen im Feststoff)</i>
DBU	<i>Deutsche Bundesstiftung Umwelt</i>
DO	<i>Sauerstoffgehalt "dissolved oxygen"</i>
DOC	<i>gelöster organischer Kohlenstoff in der Wasserphase "dissolved organic carbon"</i>
EB	<i>Eschollbrücken</i>
EB 24,5 - 25,4	<i>Sedimente der Bohrung G 41473 bei Eschollbrücken aus einer Tiefe von 24,5 bis 25,4 m u. Gel.</i>
EDX	<i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie "electron dispersive x-ray" (Messung im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie)</i>
EG	<i>Erfassungsgrenze</i>
E _H	<i>Redoxpotential</i>
ELF	<i>elektrische Leitfähigkeit (Wasserproben)</i>
Exzess-Air	<i>siehe N₂EA</i>
FOK	<i>Filteroberkante</i>
FUK	<i>Filterunterkante</i>
GC	<i>Gaschromatographie</i>
GOK	<i>Geländeoberkante</i>
GrwV	<i>Grundwasserverordnung (Verordnung zum Schutz des Grundwassers auf Grundlage des Wasserhaushaltsgesetzes / Tochtrichtlinie der WRRL)</i>
GWM	<i>Grundwassermessstelle</i>
GWN	<i>Grundwasserneubildung</i>
GWO	<i>Grundwasseroberfläche</i>
H ^{CP}	<i>Henry-Konstante: Verhältnis der Konzentration eines Gases im Wasser (C_{i,Wasser}) zu seinem Partialdruck (p_{i,Atm}) in der umgebenden Luft, im Gleichgewichtszustand</i>
HLUG	<i>Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (seit 2016: Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie - HLNUG)</i>
HMUKLV	<i>Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz</i>
HW	<i>Hessenwasser</i>
IC	<i>Ionenchromatographie</i>
InVeKoS	<i>Integriertes Verwaltungs- und Kontrollsystem</i>
IRMS	<i>Massenspektrometrie zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen "Isotope-Ratio Mass Spectrometry"</i>
IWW	<i>Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH (IWW Rhein-Main mit Regionalstandort in Biebesheim am Rhein)</i>
JW	<i>Jägersburger Wald</i>
JW 25 - 26	<i>Sedimente der Bohrung GS 3373 im Jägersburger Wald aus einer Tiefe von 25 bis 26 m u. Gel.</i>
JW 30 - 31	<i>Sedimente der Bohrung GS 3373 im Jägersburger Wald aus einer Tiefe von 30 bis 31 m u. Gel.</i>
JW 35 - 36	<i>Sedimente der Bohrung GS 3373 im Jägersburger Wald aus einer Tiefe von 35 bis 36 m u. Gel.</i>
k	<i>Reaktionskinetik bzw. Wachstumsgeschwindigkeit von Bakterien der Monod-Kinetik (k_{Monod})</i>
MIMS	<i>"membrane inlet mass spectrometer" (Methode zur N₂/Ar-Messung in Wasserproben)</i>
n. b.	<i>nicht bestimmbar</i>

N ₂ EA	<i>im Grundwasser gelöster Stickstoff (N₂) aus "überschüssiger Luft" bzw. "Exzess-Air", verursacht durch Luftblasen im Schwankungsbereich des Grundwassers (zur Berechnung des N_{2Exzess})</i>
N ₂ EQ	<i>im Grundwasser gelöster Stickstoff (N₂) aus dem Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre "EQ-Equilibrium" (zur Berechnung des N_{2Exzess})</i>
N _{2Exzess}	<i>überschüssiger Stickstoff im Grundwasser, Endprodukt des Nitratabbaus im Grundwasserleiter</i>
NG	<i>Nachweisgrenze</i>
N _{min}	<i>Gehalt an mineralisiertem Stickstoff im Boden</i>
R	<i>Isotopenverhältnis: Stoffmengenverhältnis des schwereren zum leichteren Isotop eines Elements in einer Phase</i>
T	<i>Temperatur</i>
TIC	<i>gesamter anorganischer Kohlenstoff im Festsstoff "total inorganic carbon"</i>
TOC	<i>gesamter organischer Kohlenstoff im Festsstoff "total organic carbon"</i>
TrinkwV	<i>Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung)</i>
VSMOW	<i>Isotopenstandard für Wasserproben "Vienna Standard Mean Ocean Water"</i>
WDRFA	<i>(engl. WDXRF) wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse</i>
WHR	<i>Wasserverband Hessisches Ried</i>
WRRL	<i>EG-Wasserrahmenrichtlinie „Richtlinie 2000/60/EG“ (siehe auch GrwV)</i>
XANES	<i>Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie "X-ray Absorbtion Near-Edge Spectroscopy"</i>
δ	<i>Maß für das Verhältnis stabiler Isotope: Verhältnis (R) des schwereren zum leichteren Isotop relativ zu einem Standardwert "Delta-Notation"</i>
ΔG	<i>Gibbssche Freie Energie "Energiegewinn" einer Reaktion (Differenz von Reaktant und Produkt)</i>

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. ANLASS	1
1.2. ZIELSETZUNG	4
1.3. METHODISCHER ANSATZ	4
2. GRUNDLAGEN, STAND DER FORSCHUNG	6
2.1. STICKSTOFF IN DER UMWELT (HERKUNFT, SPEZIES UND AUSWIRKUNGEN)	6
2.2. NITRATEINTRAG UND TRANSPORT IM GRUNDWASSER	8
2.3. NITRATUMSATZPROZESSE.....	9
2.3.1. <i>Mikrobielle Denitrifikation</i>	9
2.4. REDOXZONIERUNG UND NITRATABBAU.....	12
2.4.1. <i>Einfluss der Sauerstoffkonzentration</i>	14
2.4.2. <i>Einfluss des pH-Werts</i>	14
2.5. NITRATABBAUPOTENTIAL (NITRATREDUZIERENDE SPEZIES IM GRUNDWASSERLEITER)	15
2.5.1. <i>organischer Kohlenstoff (C_{org}) – heterotrophe Denitrifikation</i>	15
2.5.2. <i>Eisen-Sulfidspezies – autotrophe Denitrifikation</i>	16
2.6. ISOTOPENGEOCHEMIE	18
2.6.1. <i>Isotopenverhältnis und Fraktionierung</i>	18
2.6.2. <i>Stickstoffisotopie (Nitrat)</i>	19
2.6.3. <i>Schwefelisotopie (Sulfat, Sulfid)</i>	20
2.7. REAKTIONSKINETIK	20
2.7.1. <i>Reaktionskinetik verschiedener Ordnungen</i>	21
2.7.2. <i>Monod und Michaelis-Menten-Kinetik</i>	21
2.7.3. <i>Kinetik der Pyritoxidation - Modellansatz</i>	22
2.8. NITRATABBAUPOTENTIAL UND REAKTIONSKINETIK	23
2.8.1. <i>Dominierende Abbauprozesse</i>	23
2.8.2. <i>Nitratabbaukinetik in Abhängigkeit des Nitratabbaupotentials</i>	24
3. ARBEITSGEBIET HESSISCHES RIED	27
3.1. GEOLOGIE.....	27
3.2. BODEN.....	29
3.3. HYDROGEOLOGIE	29
3.4. FLÄCHENNUTZUNG UND WASSERWIRTSCHAFT	31
3.4.1. <i>Grundwasserentnahme und -anreicherung</i>	32
3.5. STOFFEINTRÄGE IM HESSISCHEN RIED.....	32
3.5.1. <i>Landwirtschaftliche Flächen</i>	32
3.5.2. <i>Denitrifikationsleistung der ungesättigten Zone/Bodenzone</i>	33
3.5.3. <i>Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone</i>	34
3.5.4. <i>Geogenes N-Freisetzungspotential</i>	35
3.5.5. <i>Atmosphärische Deposition</i>	35
3.5.6. <i>Oberflächengewässer</i>	35
3.6. GRUNDWASSERBESCHAFFENHEIT	36
3.6.1. <i>Nitrat</i>	36
3.6.2. <i>Sauerstoff</i>	41
3.6.3. <i>Ammonium</i>	41
3.6.4. <i>Sulfat und Eisen</i>	41
4. METHODIK	42
4.1. UNTERSUCHUNGEN UND BEPROBUNG IM GELÄNDE	42

4.1.1.	Grundwassermessstellen	42
4.1.2.	Bohrungen	42
4.1.3.	Sedimentprobenahme und Konservierung	43
4.1.4.	Wasserprobenahme und Konservierung	44
4.2.	SEDIMENTCHARAKTERISIERUNG – KORNVERTeilUNG, KORNDICHTE	45
4.2.1.	Korngrößenverteilung – Sieb- und Sedimentationsanalyse.....	45
4.2.2.	Korndichte - Pycnometrie	45
4.3.	QUANTIFIZIERUNG DES ABBAUPOTENTIALS.....	46
4.3.1.	Methodenvalidierung	46
4.3.2.	WDRFA – wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	47
4.3.3.	CRS – Chromreduzierbarer Schwefel	50
4.3.4.	TOC/TIC – organischer und anorganischer Kohlenstoff.....	52
4.4.	IDENTIFIZIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG DES ABBAUPOTENTIALS.....	55
4.4.1.	IRMS – “Isotope-Ratio Mass Spectrometry“ Schwefel im Feststoff.....	55
4.4.2.	Rasterelektronenmikroskopie, BSE und EDX - Analyse	56
4.4.3.	XANES - Analyse	56
4.4.4.	Extraktionsversuche	57
4.5.	WASSERANALYTIK	58
4.5.1.	Multiparametermessung (In situ - Redoxfrontscreening)	58
4.5.2.	Hauptionen, Eisen/Mangan	60
4.5.3.	N ₂ /Ar (N ₂ Exzess).....	61
4.5.4.	IRMS – “Isotope-Ratio Mass Spectrometry“ Wasserphase (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻)	64
4.6.	NITRATABBAUVERSUCHE	65
4.6.1.	Batchversuche	65
4.6.2.	Säulenversuche.....	66
4.7.	NUMERISCHE MODELLIERUNG UND ANALYTISCHE BERECHNUNGEN	69
4.7.1.	Grundwasserströmung, Fließzeiten und Verweilzeiten in der ungesättigten Zone	69
4.7.2.	Analytische Lösung zur Bestimmung hydraulischer Parameter, Tracertest - Säulenversuch	69
4.7.3.	Numerische Modellierung des Chemismus und der Abbaureaktionen im Säulenversuch.....	70
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	77
5.1.	IDENTIFIZIERUNG DER REDOXZONEN, QUANTIFIZIERUNG VON NITRATEINTRÄGEN UND NITRATABBAU	77
5.1.1.	Redoxzonierung der Grundwasserkörper	77
5.1.2.	Nitrateintrag und Abbau	82
5.1.3.	Diskussion von Nitrateintrag, -abbau und Redoxzonierung.....	83
5.2.	SEDIMENTCHARAKTERISIERUNG ZUSAMMENSETZUNG, FORMEN, GEHALT UND VERTEILUNG DES NITRAT- ABBAUPOTENTIALS IN SEDIMENTEN	84
5.2.1.	Zusammensetzung der Sedimente, Verteilung des Abbaupotentials	84
5.2.2.	Charakterisierung des autotrophen Abbaupotentials	88
5.2.3.	Diskussion zur Sedimentcharakterisierung.....	89
5.3.	BESTIMMUNG DER VERFÜGBARKEIT DES ABBAUPOTENTIALS (REAKTIVE PHASEN), DER REAKTIONSKINETIK UND DER PROZESSE IN BATCH- UND SÄULENVERSUCHE	93
5.3.1.	Batchversuche	93
5.3.2.	Säulenversuche.....	98
5.3.3.	Reaktives Transportmodell – Abbauprozesse und Abbaupotential in Säule II	112
5.3.4.	Diskussion zum Nitratabbauvermögen	120
6.	ABBAUPROZESSE UND ABBAURATEN IM ANSTROM VERSCHIEDENER MESSSTELLEN	128
7.	FAZIT UND AUSBLICK.....	134
7.1.	VERLAGERUNG DER REDOXFRONT	134
7.2.	WIRKUNGSWEISE DER TONSCHICHTEN	137

7.3.	AUSWEISUNG VON RISIKOGEBIETEN	139
8.	ZUSAMMENFASSUNG – SCHLUSSBETRACHTUNG UND AUSBLICK.....	141
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	145
10.	TABELLENVERZEICHNIS	151
11.	LITERATURVERZEICHNIS.....	153
12.	ANHANG	166
12.1.	ANHANG 1 – SCHICHTENVERZEICHNISSE DER BOHRUNGEN	166
12.2.	ANHANG 2 – ERGEBNISSE DER SEDIMENTUNTERSUCHUNGEN.....	170
12.2.1.	<i>Bohrung Eschollbrücken „G 41473“ (Koordinaten, Gaus-Krüger DHDN, Rechts 34 68 830, Hoch 55 20 900), gebohrt im März 2012</i>	<i>170</i>
12.2.2.	<i>Bohrung Jägersburger Wald „GS 3373“ (Koordinaten, Gaus- Krüger DHDN, Rechts 34 66 220, Hoch 55 07 330), gebohrt im März 2012</i>	<i>172</i>
12.2.3.	<i>Bohrungen nördlich von Eschollbrücken „GE 1150“ (RW: 34 69 313; HW: 55 22 681) gebohrt im März 2014 und</i>	<i>174</i>
12.2.4.	<i>Bohrungen nördlich von Eschollbrücken „GE 1170“ (RW: 34 68 592; HW: 55 21 521), gebohrt im März 2014</i>	<i>175</i>
12.3.	ANHANG 3 – ZUSAMMENSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN GRUNDWASSERMESSTELLEN	176

1. Einleitung

1.1. Anlass

Die Freisetzung von reaktiven Stickstoffverbindungen zählt neben dem Klimawandel und dem Verlust biologischer Vielfalt zu den weltweiten Umweltproblemen. Neben Schäden an Flora und Fauna durch luftgetragene Stickstoffverbindungen werden insbesondere Oberflächen- und Grundwässer durch hohe Gehalte negativ beeinflusst ([UBA, 2011b](#)).

In der Landwirtschaft werden seit mehreren Jahrzehnten stickstoffhaltige Düngemittel zur Steigerung der Produktivität eingesetzt. Über den Boden und die ungesättigte Zone können sie in gut durchlässige Grundwasserleiter (bspw. quartäre Sedimente) eindringen und zu einer erheblichen Qualitätsbeeinträchtigung des Grundwassers führen, welches in ergiebigen Gebieten häufig zur Trinkwassergewinnung genutzt wird ([BMU & BMELV, 2012](#); [Böhlke, 2001](#); [Böttcher & Strebel, 1987](#); [Liao et al., 2012](#)). Laut dem Umweltbundesamt ([UBA, 2011b](#)) ist besonders für Säuglinge eine Gesundheitsgefährdung durch hohe Nitratkonzentrationen gegeben, da diese den Sauerstofftransport im Blut stören und zur sog. „Methämoglobinämie“ (Blausucht) führen können. Des Weiteren kann Nitrat im schwach sauren Magensaft des Menschen zu Nitrit (NO_2) umgewandelt und dort zu Nitrosaminen reagieren, welche z. T. als krebserzeugend gelten. Als Grenzwert für die Trinkwassergewinnung „Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001 (neugefasst durch Bek. v. 10.03.2016, zuletzt geändert durch Art. 2 G v. 17.7.2017)“ in Deutschland und als Umweltqualitätsnorm für einen schlechten chemischen Zustand in der EG-Wasserrahmenrichtlinie „Richtlinie 2000/60/EG“ (WRRL) bzw. als Schwellenwert in der Grundwasserverordnung „GrwV“ wurde daher eine Konzentration von maximal 50 mg/l festgesetzt.

Mit der Bestandsaufnahme im Rahmen der WRRL im Jahr 2005 wurde bereits deutlich, dass es in Deutschland trotz der bisherigen Maßnahmen zur Verringerung des Stickstoffüberschusses aus landwirtschaftlich genutzten Flächen immer noch eine problematische Nitratbelastung im Grundwasser gibt. Dabei zeigte sich, dass 50% aller Grundwasserkörper in Deutschland gefährdet sind, wobei etwa 1/3 einen schlechten chemischen Zustand aufgrund der Überschreitung der WRRL Nitrat-Qualitätsnorm von 50 mg/l aufwiesen ([UBA, 2011a](#)).

Der aktuelle Zustand und die Entwicklung der Nitratbelastung im Grundwasser werden im Rahmen der Nitratrichtlinie (Richtlinie zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen 91/676/EWG) alle vier Jahre im Nitratbericht beschrieben. Für den Berichtszeitraum von 2012 bis 2014 wiesen 28 % der Messstellen des EU Nitratmessnetzes mehr als 50 mg/l Nitrat auf. Im Vergleich mit dem vorhergehenden Beobachtungszeitraum (2008-2011) ist für alle gemeinsamen Messstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes der Anteil der unbelasteten oder gering belasteten Messstellen nur minimal gestiegen ([BMU & BMELV, 2008](#); [BMU & BMELV, 2012](#); [BMUB & BMEL, 2017](#)).

Das übergeordnete Ziel der WRRL ist es, einen guten chemischen Zustand nach dem Prinzip des minimalen anthropogenen Einflusses in allen Grundwasserkörpern zu erzielen. Im März 2016 wurde Deutschland, wegen der anhaltenden Verunreinigung der deutschen Gewässer durch Nitrat, von der europäischen Kommission vor dem Gerichtshof der EU verklagt¹. Um alle hessischen Gewässer in einen guten ökologischen Zustand zu versetzen, werden laut dem

¹ https://ec.europa.eu/germany/news/nitratbelastung-gew%C3%A4ssern-eu-kommission-verklagt-deutschland_de (15.05.2017)

Hessischen Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (HMUKLV) (gem. Bewirtschaftungsplan 2009 bis 2015 [HMUKLV \(2015\)](#)) noch die beiden Bewirtschaftungsperioden 2015 bis 2021 und 2021 bis 2027 in Anspruch genommen werden müssen.

In Hessen stellt das Hessische Ried angesichts der Überschreitung der o. g. Nitrat-Qualitätsnorm in allen fünf ausgewiesenen Grundwasserkörpern einen Belastungsschwerpunkt dar (Abbildung 1).

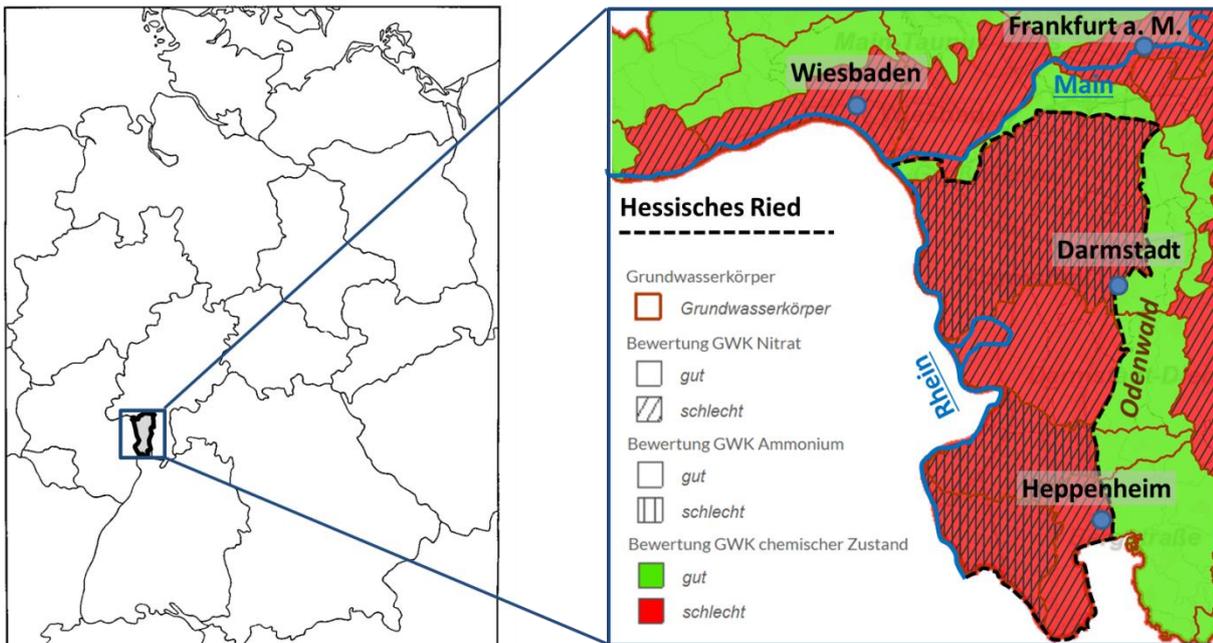


Abbildung 1 Lage des Hessischen Rieds in Deutschland/Hessen und chemischer Zustand der Grundwasserkörper im Hessischen Ried. Bearbeitet nach <http://wrrl.hessen.de> „WRRL Bewirtschaftungsplan 2009 - 2015“ (26.01.2018)

Das Hessische Ried hat eine Fläche von ca. 1.200 km², von denen ca. 1/3 intensiv landwirtschaftlich genutzt werden (InVeKoS-Daten, [Weber et al. \(2015\)](#)). Als Teil des Oberrheingrabels zeigen die sedimentären Grundwasserleiter (insbesondere die sandig-kiesigen Quartärsedimente) eine sehr hohe Ergiebigkeit und stellen eine essentielle Wasserressource für die Versorgung des Rhein-Main Gebiets dar. Durch die aus der landwirtschaftlichen Nutzung stammenden Stickstoff- bzw. Nitrateinträge und der wasserwirtschaftlichen Nutzung ergibt sich ein hohes Konfliktpotential.

Verschiedene Messstellen im Hessischen Ried weisen anstelle von Nitrat erhöhte Ammoniumkonzentrationen (oberhalb der WRRL-Qualitätsnorm von 0,5 mg/l) auf. Dies weist darauf hin, dass in den Grundwasserkörpern hohe Nitratmengen mikrobiologisch umgesetzt werden.

Der vollständige mikrobiologische Abbau von Nitrat elementarem, gasförmigem Stickstoff (N₂) kann im Grundwasserleiter unter anoxischen/reduzierenden Bedingungen durch zwei dominierende Prozesse erfolgen. Zum einen unter Verwendung von leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen (C_{org}) „heterochemotroph“ und zum anderen durch reduzierte Eisenphasen z. B. Pyrit (FeS₂) „autotroph“.

In letzter Zeit verdichten sich Anzeichen, dass in bestimmten Grundwasserkörpern die Gehalte der für den Nitratabbau verantwortlichen reaktiven Phasen durch anhaltende Nitrateinträge

soweit aufgebraucht sind, dass sich der Nitratabbau im Grundwasser verlangsamt bzw. ganz zum Erliegen kommt ([Bergmann et al., 2013](#); [Hansen et al., 2011](#)).

Das Nitratabbauvermögen im Grundwasserleiter muss in diesem Zusammenhang als „endliche Ressource“ angesehen werden, die schrittweise aufgezehrt wird.

Aufgrund der Flächennutzung und hydrogeologischen Struktur des Hessischen Rieds (sandig-kiesige Quartärsedimente mit eingelagerten Ton-/Schluff-Schichten) ist von regionalen Unterschieden bei der Verfügbarkeit und Zehrung des Nitratabbauvermögens auszugehen. Eine Prognose über die zukünftige Entwicklung der Nitratkonzentration sowie die Identifizierung von Risikogebieten mit erhöhtem Belastungspotential und nachlassendem Abbaupotential im Abstrom ist daher nur unter Berücksichtigung der Nitrateinträge mit der Identifizierung der dominierenden Abbauprozesse und Quantifizierung der Abbaukinetik und des Abbaupotentials auf dem Fließpfad im Grundwasser möglich ([Kludt et al., 2016](#)). Eine irreversible Aufzehrung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern ist entscheidend dafür, wie sich die Grundwasserqualität über den in der WRRL betrachteten Zeithorizont verändern wird und ob die gesetzten Ziele erreicht werden können.

Die Befürchtung, dass in quartären Grundwasserleitern in Zukunft mit einem Nachlassen des Nitratabbauvermögens durch die Aufzehrung und letztendlich Erschöpfung reaktiver Phasen durch die Reaktion mit Nitrat zu rechnen ist, wurde bereits unter anderem von [Kölle et al. \(1983\)](#), [Strebel et al. \(1992\)](#) und [Postma et al. \(1991\)](#) formuliert. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Fülle von Methoden zur Messung des Nitratabbaus und zur Identifizierung der Abbauprozesse in verschiedenen Anwendungsbereichen entwickelt ([Groffman et al., 2006](#)). Bisherige Arbeiten haben gezeigt, dass die in sedimentären Grundwasserleitern ermittelten Abbauraten sehr starke Unterschiede zeigen (siehe Kapitel 2.8), welche einerseits mit der heterogenen Verteilung und Verfügbarkeit der reduktiven Phasen und den geochemischen Bedingungen im Grundwasserleiter, aber auch mit den angewandten Methoden zusammenhängen. Die Identifizierung und Quantifizierung der Nitratabbauprozesse und des Nitratabbauvermögens im Hessischen Ried stellen daher eine große Herausforderung dar.

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) hatte im Jahr 2011 die Projektpartner IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH) mit seinem Regionalstandort Rhein-Main in Biebesheim, das Ingenieurbüro BGS Umwelt und das Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt zusammen mit dem WRRL-Maßnahmenträger Wasserverband Hessisches Ried (WHR) mit Untersuchungen zur „Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten“ beauftragt.

Die Ziele lagen darin eine regional differenzierte Bestandsaufnahme des verfügbaren Nitratabbauvermögens zu erarbeiten und Risikogebiete zu lokalisieren, in denen hohe Nitrateinträge einem geringen Abbaupotential gegenüberstehen, um dort Maßnahmenprogramme zu intensivieren. Des Weiteren sollte eine Einschätzung des Zeitraums geliefert werden, wann sich die Maßnahmenprogramme der WRRL auf eine Verbesserung der Nitratbelastungssituation im Grundwasser auswirken werden.

Dieses zweijährige HLUG-Rahmenprojekt wurde Ende 2014 abgeschlossen und in Form eines Abschlussberichts eingereicht sowie in der Schriftenreihe Grundwasser in Hessen, Heft 1 veröffentlicht ([Weber et al., 2015](#)).

1.2. Zielsetzung

Diese von der DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) geförderte Promotion hat zum Ziel, im Rahmen des mittlerweile abgeschlossenen HLUG-Rahmenprojekts ([Weber et al., 2015](#)), das Nitratabbauvermögen in Grundwasserleitern des Hessischen Rieds zu untersuchen. Dazu wurde, durch kontrollierte Laborversuche an Bohrkernproben und Feldmessungen, eine prozessorientierte Untersuchung des Abbauvermögens im Hessischen Ried durchgeführt, um ein grundlegendes Prozessverständnis über den Nitratabbau zur Lokalisierung von Risikogebieten und Ableitung einer Prognose der Nitratbelastung entwickeln zu können. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in das HLUG-Rahmenprojekt eingeflossen ([Kludt et al., 2016](#); [Weber et al., 2015](#)).

Dabei stand die Entwicklung und Validierung geeigneter Methoden zur Messung des vorhandenen Abbaupotentials sowie der Klärung von grundlegenden wissenschaftlichen Fragestellungen über die Dominanz und Kinetik der einzelnen Abbauprozesse in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds im Vordergrund.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Denitrifikationsprozesse mit einer Kombination verschiedener Methoden (Kapitel 4) untersucht. Es wurden der Gehalt an reaktiven Phasen in den Sedimenten des Hessischen Rieds bestimmt und die Verfügbarkeit für den Nitratabbau in Batch- und Säulenversuchen untersucht.

1.3. Methodischer Ansatz

Da es keine etablierte Methode zur Bestimmung des Nitratabbaupotentials an Sedimentproben gibt, bestand ein Ziel darin, ein Konzept inkl. Probenahme, Probenkonservierung, Aufbereitung und Festphasenanalytik zu entwickeln und zu validieren, welches auch in Zukunft für flächendeckende Untersuchungen angewandt werden kann. Hierzu wurden im Rahmen einer Masterarbeit ([Knipp, 2012](#)) verschiedene Methoden zur Quantifizierung der potentiell für den Nitratabbau zur Verfügung stehenden reaktiven Phasen angewandt. Die Sedimentproben wurden auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff, elementarem Schwefel und anderen Elementen sowie auf reduzierte Schwefelverbindungen hin untersucht. Zudem wurden die Methoden mittels synthetisch hergestellter Proben mit verschiedenen Schwefelspezies validiert, um die Selektivität und Reproduzierbarkeit im Vorfeld der weiterführenden Untersuchungen zu ermitteln. Ergänzt wurden die o. g. Methoden durch verschiedene Untersuchungen zum direkten und indirekten Nachweis sowie der Charakterisierung des Abbauvermögens (Rasterelektronenmikroskopie, BSE "back-scattered electrons" und EDX "electron dispersive x-ray" - Analyse und Isotopenuntersuchung) sowie der Quantifizierung der Anteile der in den Sedimentproben vorhandenen Schwefelspezies (XANES "X-ray Absorbtion Near-Edge Spectroscopy"- Analyse, Extraktionsversuche).

Neben dem o. g. Konzept zur Bestimmung des theoretisch zur Verfügung stehenden Nitratabbaupotentials bestand ein weiteres Ziel in der Bestimmung des für den Nitratabbau zur Verfügung stehenden Nitratabbauvermögens und, damit einhergehend, die Bestimmung der in den Grundwasserleitern ablaufenden Nitratabbauprozesse. Hierzu wurden Nitratabbauversuche im Labor (Batch- und Säulenversuche) durchgeführt. Ziel war es dabei, zum einen Erkenntnisse über das tatsächlich zur Verfügung stehende Nitratabbauvermögen in den Sedimenten sowie der Kinetik des Nitratabbaus zu gewinnen, zum anderen sollten damit Erkenntnisse über mögliche Indikatoren zur Identifizierung der Prozesse im Grundwasser

(Feldversuche) gewonnen werden. Für die Säulenversuche wurde ein reaktives Transportmodell entwickelt, um die komplexen Prozesse und den damit verbundenen Umsatz an Nitrat und Reduktionsmitteln quantifizieren zu können.

Ziel der tiefenorientierten Multiparametermessungen (Redoxfrontscreening) war es, oxische Bereiche mit hohen Nitratkonzentrationen gegenüber anoxischen Bereichen mit potentielltem Nitratabbauvermögen im Hessischen Ried abzugrenzen und die Lage der Redoxfront zu lokalisieren. Zudem sollten durch die Probenahme und Wasseranalytik (insbesondere $N_{2Exzess}$ -Messungen sowie Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen), in Kombination mit einer Grundwassermodellierung, Nitrateinträge sowie der auf dem Fließpfad stattfindende Nitratabbau quantifiziert und die im Grundwasserleiter ablaufenden Nitratabbauprozesse identifiziert werden.

Die Ergebnisse der Laborversuche wurden mit den Ergebnissen aus Felduntersuchungen und Modellrechnungen verglichen um Prozesse auf dem Fließpfad zu rekonstruieren. Die Zielsetzung besteht dabei in neu gewonnenem Verständnis über Abbauprozesse in quartären Grundwasserleitern mit geringem/nachlassenden Abbaupotential und der erfolgreichen Anwendung/Kombination geeigneter Methoden zur Untersuchung des Abbaubauvermögens und der Abbauprozesse am Sediment und auf dem Fließpfad.

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse wurden Möglichkeiten zur Prognose der Entwicklung der Nitratbelastung im Hessischen Ried im Hinblick auf ein Nachlassen des Nitratabbauvermögens und der damit einhergehenden Verlagerung der Redoxfront geschaffen. Ziel ist dabei die Identifizierung von Risikogebieten, in denen hohe Nitrateinträge einem geringen bzw. nachlassenden Abbauvermögen gegenüberstehen, um die Effizienz der WRRL-Maßnahmenprogramme zu bewerten und ggf. weiter optimieren zu können.

2. Grundlagen, Stand der Forschung

2.1. Stickstoff in der Umwelt (Herkunft, Spezies und Auswirkungen)

Der größte Teil des weltweiten Stickstoffvorrats befindet sich in der Atmosphäre, welche zu ca. 78% aus elementarem Stickstoff (N_2) besteht, der durch eine stabile Dreifachbindung und der damit verbundenen hohen Bindungsenergie weitgehend reaktionsträge (inert) ist. Im Gegensatz zu elementarem Stickstoff sind reaktive Stickstoffverbindungen durch eine abweichende (höhere bzw. niedrigere) Oxidationsstufe gekennzeichnet und umfassen damit auch alle biologisch reaktiven N Verbindungen.

Der Stickstoffkreislauf in Abbildung 2 stellt die Prozesse zur Umwandlung verschiedener Stickstoffspezies vereinfacht dar. Dabei muss beachtet werden, dass komplexe Zusammenhänge zwischen dem Stickstoffkreislauf und anderen geochemischen Reservoiren und Stoffkreisläufen existieren. Laut [Stumm & Morgan \(1996\)](#) bestehen Zusammenhänge hauptsächlich zwischen Sedimenten, Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O_2).

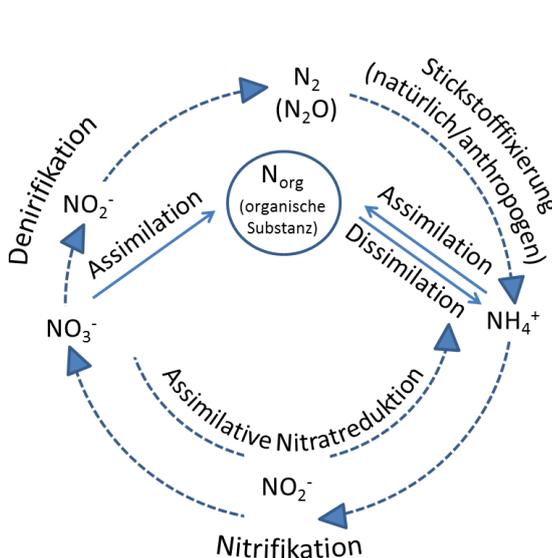


Abbildung 2 Vereinfachter Stickstoffkreislauf verändert nach ([Appelo & Postma, 2005](#))

Das natürliche Gleichgewicht zwischen dem inertem Luftstickstoff (N_2) und den reaktiven Stickstoffverbindungen wird laut [Galloway et al. \(2003\)](#) hauptsächlich durch zwei Prozesse innerhalb der natürlichen Stickstofffixierung (Abbildung 2) bestimmt bei denen der elementare Stickstoff in chemisch reaktive Verbindungen umgesetzt wird. Zum einen durch die abiotische Stickstofffixierung bspw. durch Blitze oder Verbrennungsvorgänge (bspw. Brände, Vulkanausbrüche), bei der sich hauptsächlich Stickoxide bilden ([Stumm & Morgan, 1996](#); [UBA, 2011b](#)). Zum anderen durch biologische (mikrobielle) Stickstofffixierung, an denen Bakterien, häufig in Symbiose mit höheren Pflanzen, beteiligt sind ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Diese Prozesse sind limitiert und stehen mit der Bildung des

elementaren Stickstoffs durch Denitrifikation im Gleichgewicht, weshalb sich laut ([Galloway et al., 2003](#)) reaktive Stickstoffverbindungen ohne anthropogene Einflüsse nicht in der Umwelt anreichern können.

Laut dem ([UBA, 2011b](#)) begann die anthropogene Freisetzung von reaktiven Stickstoffverbindungen mit dem Anbruch der Industrialisierung vor etwa 150 Jahren durch die stark zunehmende Verbrennung fossiler Brenn- und Treibstoffe und der damit verbundenen Anreicherung von Stickoxiden in der Atmosphäre und dem Niederschlag. Zudem begann durch die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens um 1910 die industrielle Stickstofffixierung hauptsächlich (ca. 85% [Galloway et al. \(2003\)](#)) zur Produktion von Düngemitteln, da die Biomasseproduktion von Pflanzen u. a. durch Stickstoff als wachstumslimitierender Faktor begrenzt wird ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Laut [Galloway et al. \(2003\)](#) ist seit dem Jahr 1860 bis 2000 ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Weltbevölkerung und der anthropogenen Freisetzung von reaktiven Stickstoffverbindungen durch Verbrennung fossiler

Brennstoffe und landwirtschaftlicher N-Fixierung (symbiotische N₂-Bindung bei Hülsenfrüchten „Leguminosen“ durch Knöllchenbakterien „Rhizobium“, [Schlegel & Zaborosch \(1992\)](#)) von ca. 15 auf ca. 60 Megatonnen/Jahr zu beobachten. Ab 1960 ist zudem der steigende Einfluss reaktiver Stickstoffverbindungen aus dem Haber-Bosch-Verfahren deutlich zu erkennen. Nach Angaben des Umweltbundesamtes ([UBA, 2015](#)) hat sich besonders in Europa die Umwandlung des trägen Luftstickstoffs in reaktive Stickstoffverbindungen im Laufe der vergangenen 100 Jahre vervierfacht. Laut [UBA \(2011b\)](#) werden jährlich weltweit über 80 Megatonnen elementaren Stickstoffs (N₂) durch das Haber-Bosch-Verfahren in reaktiven Stickstoff zur Düngemittelproduktion überführt und freigesetzt.

Mit ca. 53% ist der Anteil der industriellen Düngemittelproduktion an der anthropogenen Gesamtfixierung von elementarem Stickstoff am größten, gefolgt von der landwirtschaftlichen Fixierung durch den Anbau von Hülsenfrüchten mit ca. 27% und der Verbrennung fossiler Brennstoffe mit ca. 20% ([Rockström, 2009](#); [UBA, 2011b](#)).

Die zunehmend aus anthropogenen Quellen stammenden reaktiven Verbindungen treten hauptsächlich in den in Tabelle 1 nach [Stumm & Morgan \(1996\)](#) und [Rohmann & Sontheimer \(1985\)](#) zusammengefassten Verbindungen auf.

Tabelle 1 Erscheinungsformen, Quellen u. negative Auswirkungen reaktiver Stickstoffverbindungen in der Umwelt

Bezeichnung	Formel	Oxidationsstufe des Stickstoffs	(Stumm & Morgan, 1996)	
			Hauptquelle	negative Auswirkungen
Nitrat	NO ₃ ⁻	+5	Düngemittel	Trinkwasser und Gesundheit, Eutrophierung von Gewässern
Salpetersäure	HNO ₃	+5	Verbrennung fossiler Brennstoffe	saurer Regen
Stickstoff-dioxid	NO ₂	+4	Verbrennung fossiler Brennstoffe Denitrifikation im Boden	trägt zur Bildung v. Ozon in der Troposphäre bei, toxisch für versch. Pflanzen
Nitrit	NO ₂ ⁻	+3	Zwischenprodukt der Nitrifikation, Denitrifikation, NO ₃ ⁻ Reduktion	toxisch u. A. für Fische
Stickstoff-monoxid	NO	+2	Verbrennung fossiler Brennstoffe, Denitrifikation im Boden	trägt zur Bildung v. Ozon in der Troposphäre bei, toxisch für versch. Pflanzen
Distickstoff-monoxid (Lachgas)	N ₂ O	+1	Zwischenprodukt der Nitrifikation, Denitrifikation, NO ₃ ⁻ Reduktion	Zerstörung von Ozon in der Stratosphäre
elementarer Stickstoff	N ₂	0	Atmosphäre, Endprodukt der Denitrifikation (Nitratabbau) s. u. A. Rohmann & Sontheimer (1985)	/
Ammoniak	NH ₃	-3	Düngemittel, Futterplätze	Übersäuerung von Böden durch Nitrifizierung, Toxizität von NH ₃ für Fische
Ammonium	NH ₄ ⁺	-3		

Laut dem Umweltbundesamt [UBA \(2015\)](#) und [UBA \(2011b\)](#) unter Berufung auf [Rockström \(2009\)](#) sind die globalen Belastungsgrenzen der Ökosystemen durch die anthropogene Beeinflussung des Stickstoffkreislaufes mittlerweile überschritten.

Insbesondere das Grundwasser ist durch den Eintrag von reaktiven Stickstoffverbindungen wie Nitrat und Ammonium gefährdet. Dabei ist Nitrat aus Sicht des Gesundheitsschutzes gefährlich, da es im schwach saurem Magensaft zu Nitrit (NO₂⁻) umgewandelt werden kann und dort mit bestimmten Aminen zu Nitrosaminen reagiert, von denen viele als krebserzeugend gelten ([UBA](#),

[2011b](#)). Des Weiteren kann eine hohe Nitritkonzentration im Blutkreislauf, insbesondere bei Säuglingen, den Sauerstofftransport stören und „Methämoglobinämie“ (Blausucht) auslösen. Der aktuelle Grenzwert zur Gewinnung von Trinkwasser sowie die Schwellenwert für einen guten chemischen Zustand im Sinne der Wasserrahmenrichtlinie ([BMU, 2010](#)) ist daher für Nitrat bei 50 mg/l festgelegt.

2.2. Nitrateintrag und Transport im Grundwasser

Als Eintragsquelle für Nitrat kann laut [Rohmann & Sontheimer \(1985\)](#) im Allgemeinen zwischen lokalen, punktförmigen und diffusen, großflächigen Belastungsquellen unterschieden werden ([HMUKLV, 2015](#); [Rohmann & Sontheimer, 1985](#)). Die lokalen, punktförmigen Quellen umfassen dabei Nitrat aus der Versickerung von Abwässern und Sickerwässer unter Abfalldeponien. Bei den bedeutenderen diffusen, großflächigen Quellen handelt es sich hauptsächlich um Nitrat aus landwirtschaftlichen Flächen (Düngemittel), geogenes N-Freisetzungspotential (Nitrat aus der Mineralisierung des organisch gebundenen Stickstoffvorrats humoser Böden), atmosphärische Deposition (Niederschläge) und Infiltration von Oberflächengewässern.

Eintrag in das Grundwasser

Die Nitrateinträge über die Bodenzone bzw. ungesättigte Zone in das Grundwasser werden im Wesentlichen durch die Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone bestimmt ([Weber et al., 2015](#)). Dabei ist die Nitratverlagerung in das Grundwasser laut [DVGW \(2013\)](#) von verschiedenen Standortfaktoren (u.a. von der Bodenart, Feldkapazität, effektive Durchwurzelungstiefe, Humusgehalt, pH-Wert), der Bewirtschaftung (u.a. Saattermin, Anbaukultur, Düngemittel, Ertrag, Zwischenfruchtanbau, auf der Fläche verbleibende Erntereste, Beregnungsintensität) sowie den Witterungsverlauf abhängig, wobei der Denitrifikation von Nitrat zu gasförmigem N₂ eine entscheidende Rolle zukommt .

Mit der Methodik nach [Weber et al. \(2015\)](#) kann die Nitrat-Konzentration C_{NO₃} im Sickerwasser aus dem N-Flächenbilanzüberschuss, der Denitrifikationsleistung in der Bodenzone und der Grundwasserneubildung abgeschätzt werden, wobei die im Vergleich zum Düngemiteleinsatz geringe atmosphärische N-Deposition nicht berücksichtigt wird.

$$C_{NO_3} \approx \frac{N\text{-Flächenbilanzüberschuss} - \text{Denitrifikationsleistung Bodenzone}}{\text{Grundwasserneubildung}} \cdot \frac{62}{14} \cdot 100$$

Transport

Laut [Appelo & Postma \(2005\)](#) bewegt sich nitrathaltiges Wasser meist im Abstrom von landwirtschaftlich genutzten Flächen als Fahne durch den Grundwasserleiter. Da Nitrat im Grundwasserleiter i. A. keine schwerlöslichen Mineralphasen bildet oder durch signifikante Adsorption (Kapitel 2.3.1) beeinflusst wird, wird der Transport und Verbleib des Nitrats im Wesentlichen durch Nitratumsatzprozesse bestimmt.

2.3. Nitratumsatzprozesse

2.3.1. Mikrobielle Denitrifikation

Unter Denitrifikation versteht man die mikrobiell (chemotroph) gesteuerte Reduktion des im Nitrat bzw. Nitrit gebundenen Stickstoffs zu gasförmigen Verbindungen wie NO, N₂O (Lachgas) und N₂. Die Denitrifikation ist der einzige biologische Prozess, durch den gebundener Stickstoff (bspw. Nitrat) in gasförmigen molekularen Stickstoff überführt wird und ist daher aus globaler Sicht für die Erhaltung des Lebens auf der Erde von entscheidender Bedeutung ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Nach Angaben von [Ballantine et al. \(2014\)](#) wird ca. 58% des globalen Nitrat-Abbaus durch Denitrifikation in Küsten- bzw. Schelfgebieten und OMZ's (oceanic oxygen minimum zones) umgesetzt, gefolgt von ca. 22% in Süßwassersystemen wie Grundwasser, Seen und Flüsse und ca. 20% in terrestrischen Böden.

Die am Nitrat-Abbau beteiligten Mikroorganismen besitzen eine hohe biochemische und taxonomische Variabilität, zu ihnen gehören u. A. *Pseudomonas denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, *Thiobacillus denitrificans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus licheniformis* ([Knowles, 1982](#); [Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Diese Mikroorganismen sind fakultativ anaerob und besitzen somit ein komplettes Atmungssystem, wobei sich das für die Denitrifikation nötige Enzymsystem bei Sauerstoffmangel bzw. in Gegenwart von Nitrat induziert bzw. deprimiert. Die Umsetzung von Nitrat erfolgt laut [Schlegel & Zaborosch \(1992\)](#) allgemein mit den aus den

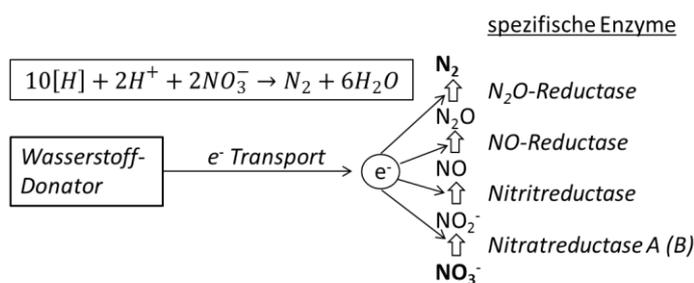


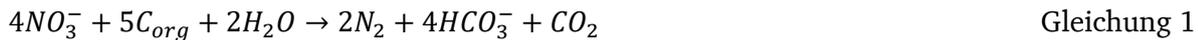
Abbildung 3 Schema der Denitrifikation mit den beteiligten Enzymen verändert nach ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#))

Reduktionsmitteln stammenden Reduktionsäquivalenten Elektronen- (Wasserstoff-) Donatoren nach der in Abbildung 3 gegebenen Stöchiometrie in den schematisch angedeuteten Schritten von NO₃⁻ zu N₂ über die Zwischenprodukte NO₂⁻, NO und N₂O. Dabei wird jeder Schritt von einem spezifischen Enzym (Reduktasen) katalysiert.

Laut ([Knowles, 1982](#)) existieren neben Bakterien, welche die notwendigen Reduktasen besitzen um NO₃⁻ über die Zwischenprodukte NO₂⁻ und N₂O zu N₂ zu reduzieren, auch Bakteriengruppen, denen die NO₃⁻ oder N₂O Reduktasen fehlen, was zu einem Verbrauch bzw. einer Akkumulation der oben genannten Zwischenprodukte führen kann.

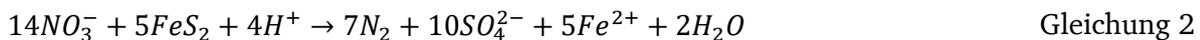
Die bei der mikrobiellen Denitrifikation ablaufenden Stoffwechselprozesse werden als „chemotroph“ bezeichnet, da ihre Energiegewinnung durch Redoxreaktionen an den als Nährstoff dienenden Substraten beruht ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Voraussetzung dafür sind anaerobe Verhältnisse und geeignete Reduktionsmittel.

Insbesondere in der ungesättigten Bodenzone, wie auch in Grundwasserleitern mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff (TOC), kann die Denitrifikation bei hoher Wassersättigung und entsprechend eingeschränkter Sauerstoffverfügbarkeit hauptsächlich mit leicht abbaubarem organischem Kohlenstoff (C_{org}) durch heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation (im Folgenden als „heterotrophe Denitrifikation“ bezeichnet) nach Gleichung 1 stattfinden ([Bradley et al., 1992](#); [Bragan et al., 1997](#); [Rohmann & Sontheimer, 1985](#); [Smith et al., 1996](#); [Starr & Gillham, 1993](#); [Trudell et al., 1986](#)).

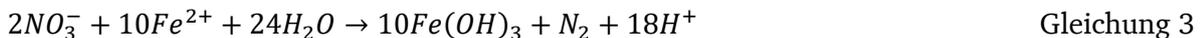


Als „chemotroph“ werden die Mikroorganismen bezeichnet, die ihren Zellkohlenstoff aus organischen Quellen beziehen, wobei der Begriff „organotroph“ beschreibt, dass organische Verbindungen als Elektronen-Donatoren verwendet werden ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)).

Das aus der ungesättigten Zone in den Grundwasserleiter ausgewaschene Nitrat kann auf der Fließstrecke im Grundwasserleiter weiteren Abbaureaktionen unterworfen sein. Neben der heterotrophen Denitrifikation mit sedimentärem C_{org} (Gleichung 1) kann dabei die autotrophe-chemolithotrophe Denitrifikation (im Folgenden als „autotrophe Denitrifikation“ bezeichnet) mit Eisensulfid-Phasen (wie bspw. Pyrit; Gleichung 2) in quartären Porengrundwasserleitern eine übergeordnete Rolle spielen.



Als „autotroph“ werden die Mikroorganismen bezeichnet, die in der Lage sind ihren Zellkohlenstoff aus anorganischen Quellen zu beziehen, wobei der Begriff „lithotroph“ die Fähigkeit beschreibt, anorganische Elektronen-Donatoren zu verwenden zu können ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). In zahlreichen Untersuchungen in Deutschland (u.a. [Böttcher et al., 1989](#); [Kölle et al., 1983](#); [Konrad, 2006](#); [Pätsch, 2006](#); [Strebel et al., 1992](#); [Wisotzky et al., 2011](#)), Dänemark ([Postma et al., 1991](#)), den Niederlanden ([Zhang et al., 2009](#)) und Nordamerika ([Tesoriero et al., 2000](#); [Tesoriero & Puckett, 2011](#)) konnte der an die Oxidation von Eisensulfid gebundene Nitratabbau in sandigen Grundwasserleitern beobachtet werden. Der Prozess der autotrophen Denitrifikation umfasst dabei auch die in Gleichung 3 aufgeführte konsekutive Oxidation von Eisen (II) „ Fe^{2+} “ ([Appelo & Postma, 2005](#)). Die Nitratreduktion kann dabei abiotisch oder mikrobiell katalysiert ablaufen ([Bergmann et al., 2013](#); [Korom, 1992](#); [Ottley et al., 1997](#)).



Zudem kann auch das in Tonmineralen gebundene Fe(II) einen signifikanten Beitrag zur Nitratreduktion in tonreichen Sedimenten leisten ([Ernstsen, 1996](#); [Ernstsen et al., 1998](#); [Gorski et al., 2012a](#); [Gorski et al., 2012b](#); [Gorski et al., 2013](#)). Laut [Hofstetter et al. \(2002\)](#) können in Tonmineralen drei unterschiedliche Typen von potentiell reaktivem Fe(II) unterschieden werden (strukturelles Fe(II), durch Oberflächen- Hydroxylgruppen komplexiertes Fe(II) am Rand der Oberfläche und Fe(II) durch Ionenaustausch an basalen Siloxan-Oberflächen). Seine Untersuchungen ergaben dabei, dass bspw. in Smektiten wie Nontronit über 10% des Eisens als reaktives Fe^{2+} vorliegen kann.

Des Weiteren wurden auch Reaktionen mit Eisen(II)-Silikaten ([Postma, 1990](#)), Magnetit und Grünem Rost (Green Rust) beschrieben ([Hansen et al., 1994](#); [Hansen & Koch, 1998](#)). Allerdings konnten diese Reaktionen bisher nur in Laborversuchen nachgewiesen werden. Ihr tatsächlicher Einfluss im Grundwasserleiter wird als gering eingeschätzt, da die Reaktion mit Eisen(II)-Silikaten sehr geringe Raten ([Postma, 1990](#)) zeigt und die Reduktion mit Grünem Rost (Green Rust) laut [Pätsch \(2006\)](#) nur unter stark reduzierenden Bedingungen bei gehemmter mikrobiologischer Nitratreduktion und fehlenden alternativen Reduktionsmitteln eine Rolle spielen kann.

Neben dem mikrobiellen Nitratabbau und der Stickstofffixierung aus N_2 (Kapitel 2.1) können folgende Prozesse aus dem Stickstoffkreislauf ebenfalls einen Einfluss auf die Nitratkonzentration im Grundwasserleiter haben.

Nitrat-Assimilation

Nitrat und Ammonium stellen die grundsätzlichen Stickstoffquellen von Bakterien und Pflanzen dar ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Bei der assimilatorischen Nitratreduktion wird Nitrat über verschiedene Zwischenprodukte zu Ammonium reduziert. Im Anschluss wird das entstandene Ammonium bei der Synthese von Aminosäuren assimiliert und somit in organisch gebundenen Stickstoff überführt ([Rohmann & Sontheimer, 1985](#)). Die für die Reduktion von Nitrat zu Ammonium notwendige Energie wird bei Pflanzen aus der Photosynthese und bei den Bakterien aus der Respiration (Atmungsprozessen) gewonnen ([Pätsch, 2006](#)).

Viele Bakterien verfügen über die Enzyme zur Nitrat-Assimilation unter aeroben sowie anaeroben Bedingungen, welche aber erst gebildet werden, wenn Nitrat die einzige Stickstoffquelle darstellt. An der Nitratreduktion zu Ammonium sind zwei spezifische Enzyme beteiligt. Die *Nitrat-Reduktase B* führt zur Bildung und Freisetzung von Nitrit (vgl. Abbildung 3), welches mit einer Nitrit-Reduktase über die Zwischenprodukte HNO_2NH zu NH_3 (Ammoniak) reduziert wird ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Da die Nitratassimilation bereits bei sehr niedrigen Ammoniumkonzentrationen (0,1 mg/l) gehemmt wird, kann davon ausgegangen werden, dass diese im Bereich von Ackerflächen, durch das Aufbringen von Wirtschaftsdünger, häufig keine übergeordnete Rolle spielt ([Pätsch, 2006](#)).

N-Mineralisation

Laut [Schlegel & Zaborosch \(1992\)](#) wird unter Stickstoffmineralisierung die Überführung von organisch gebundenem Stickstoff in pflanzenverfügbaren anorganischen Stickstoff wie NH_4^+ (Ammonium) verstanden. An diesem Prozess sind demnach hauptsächlich Pilze und Bakterien als „Destruenten“ beteiligt, wobei Ammonium als Produkt des Abbaus von Eiweißen und Aminosäuren (*Decarboxylierung, Desaminierung*) gebildet wird.

Nitrifikation

Im Anschluss an die Ammoniumbildung durch N-Mineralisation erfolgt in gut belüfteten Böden die Nitrifikation durch mikrobiell gesteuerte Oxidation von Ammonium zu Nitrit und Nitrat. Die Umsetzung erfolgt immer in zwei Schritten durch verschiedene Bakteriengruppen, wobei die erste Gruppe bspw. *Nitrosomonas* (Ammoniumoxidierer) Ammonium zu Nitrit oxidiert und die zweite Gruppe bspw. *Nitrobacter* (Nitritoxidierer) das Nitrit zu Nitrat oxidiert ([Schlegel & Zaborosch, 1992](#)). Der Einfluss der Nitratbildung durch Mineralisierung organischer Substanz kann insbesondere bei der Belüftung von Moor und Niedermoorböden eine große Rolle spielen (siehe Kapitel 3.5.4).

Anamox (Anaerobe-Ammoniumoxidation)

Neben der aeroben Nitrifikation kann es unter Sauerstoffmangel auch zu einer anaeroben Ammoniumoxidation kommen, wobei bspw. Nitrit oder auch Eisenoxide als Oxidationsmittel dienen können, um Ammonium zu N_2 zu oxidieren ([Ding et al., 2014](#); [Jasper et al., 2014](#); [Jetten et al., 1998](#)).

Sorption

Die Sorption von Anionen wie Nitrat wird in Böden und im Grundwasser stark durch den pH-Wert, Al- oder Fe- Oxide und Tonminerale beeinflusst und spielt demnach nur in sauren eisenoxidreichen, tonhaltigen Grundwasserleitern eine Rolle, für Kationen wie bspw. Ammonium kann dieser Prozess allerdings von Bedeutung sein ([Appelo & Postma, 2005](#); [Pätsch, 2006](#)).

2.4. Redoxzonierung und Nitratabbau

Redoxprozesse zählen zu den wichtigsten Reaktionen in der Hydrosphäre und steuern im Wesentlichen die Schwefel-, Stickstoff und Kohlenstoffkreisläufe, womit sie für die Konzentration wichtiger Spezies (u. a. reaktive Stickstoffverbindungen) im Grundwasser verantwortlich sind (siehe auch [Appelo & Postma, 2005](#); [Langguth & Voigt, 2004](#)).

Der Gleichgewichtszustand einer Redoxreaktion wird, bei gegebener Stoffkonzentration, durch die Tendenz zur Freigabe oder Aufnahme von Elektronen der an den Halbreaktionen beteiligten Spezies bestimmt. Die Tendenz zur Reduktion/Oxidation einer Spezies wird konventionell unter Standardbedingungen (101,325 kPa, 25°C, einheitliche Aktivität der beteiligten Spezies) als Standardpotential E^0 [Volt] der jeweiligen Halbreaktionen gegenüber der H_2/H^+ - Halbreaktion angegeben ([Appelo & Postma, 2005](#)). Das Standardpotential einer Halbreaktion ergibt sich aus der „Gibbsschen Freien Energie“ ΔG der Reaktion und ist damit ein Maß für den Energiegewinn. Ist das Standardpotential E^0 einer Halbreaktion höher als das einer anderen, so ist die oxidierte Spezies (Oxidationsmittel) dieser Halbreaktion energetisch in der Lage Elektronen der reduzierten Spezies (Reduktionsmitteln) aus der anderen Halbreaktion aufzunehmen und diese (unter Standardbedingungen) zu oxidieren.

Bei einem vertikalen Eintrag von gelöster organischer Substanz in den Grundwasserleiter können sich mikrobiell gesteuerte Redoxzonen ausbilden, welche nach dem Energiegewinn der jeweiligen Redoxreaktion (Oxidation der organischen Substanz) entlang des Fließweges (bspw. von oben nach unten) gestaffelt sind ([Langguth & Voigt, 2004](#); [Stumm & Morgan, 1996](#)). In Abbildung 4 sind wichtige mikrobiell gesteuerte, thermodynamisch günstige (exergonische) Redoxprozesse im aquatischen System, sortiert nach Redoxpotential/Energiegewinn (ΔG°) aufgelistet ([Stumm & Morgan, 1996](#)) sowie der vertikale Verlauf einer Redoxzonierung bei Eintrag von organischer Substanz nach [Appelo & Postma \(2005\)](#) mit charakteristischen Reaktionen aufgezeigt ([Langguth & Voigt, 2004](#)).

Laut [Rickard & Luther \(2007\)](#) kann der Übergangsbereich (suboxischer Bereich) zwischen oxischer Zone (Sauerstoff anwesend) und anoxischer Zone (H_2S anwesend) in Sedimenten zwischen wenigen Millimetern und mehreren Zentimetern variieren.

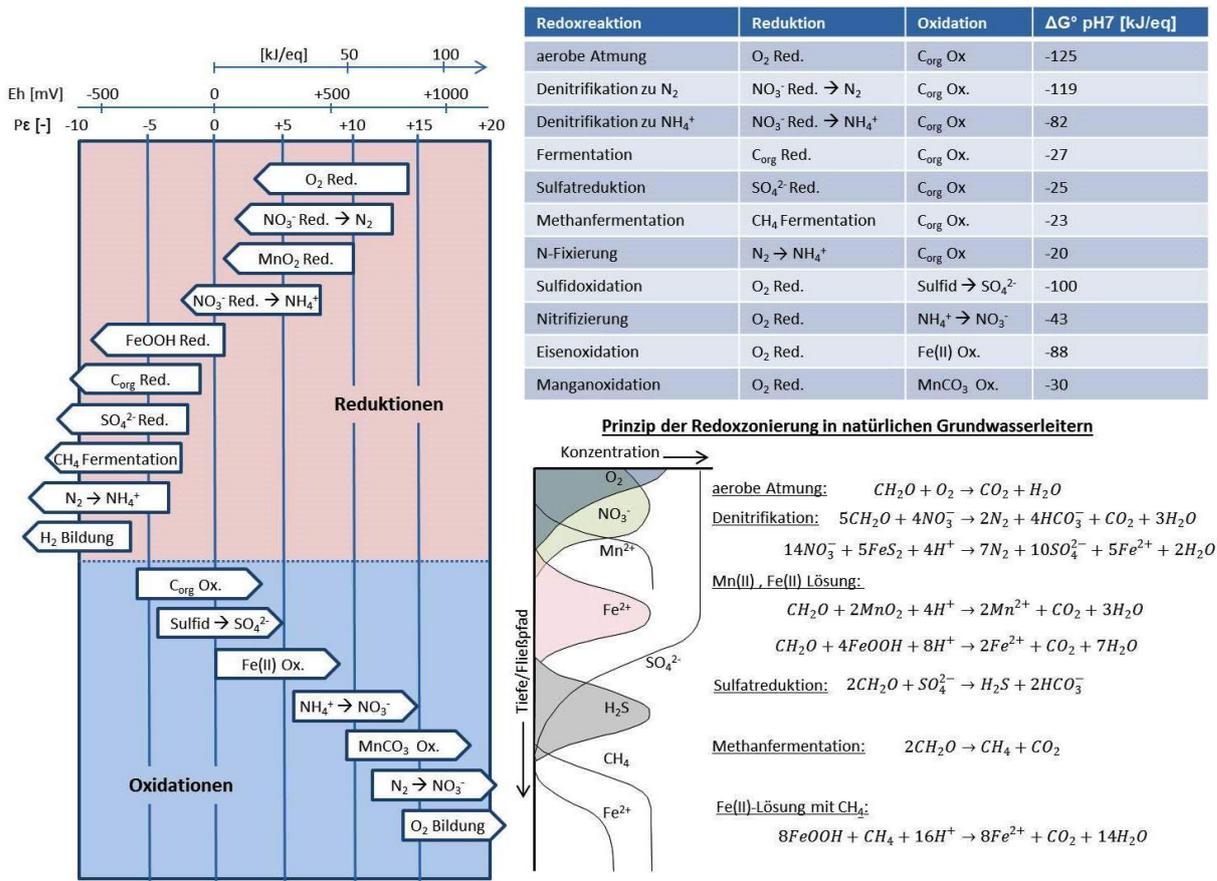


Abbildung 4 Sequenz und Energieausbeute (ΔG°) der häufigsten mikrobiell induzierten Redoxreaktionen (verändert nach [Stumm & Morgan \(1996\)](#)) mit dem Prinzip der Redoxzonierung im Grundwasserleiter (verändert nach [Appelo & Postma \(2005\)](#) und [Langguth & Voigt \(2004\)](#)).

Mit dem hohen Energieertrag der Denitrifikationsprozesse ist Nitrat, nach Sauerstoff, das stärkste Oxidationsmittel in natürlichen Grundwasserleitern. Der Energieertrag der heterotrophen und autotrophen Denitrifikation wurde von [Postma et al. \(1991\)](#) basierend auf den Reaktionen in Tabelle 2 mit Graphit und Pyrit, auf Grundlage der thermodynamischen Daten von [Wagman \(1982\)](#) und [Nordstrom \(1982\)](#) berechnet. Dabei stellt laut ([Postma et al., 1991](#)) Graphit, mit einem niedrigeren Energieertrag als andere Kohlenstoffverbindungen, die stabilste Form des organischen Kohlenstoff dar.

Tabelle 2 Vergleich der Gibbsschen Freien Energie von heterotropher und autotropher Denitrifikation

Reaktion nach (Postma et al., 1991)	ΔG° (pH=7) [kJ/mol]
$5C(\text{Graphit}) + 2H_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2$	-458,06
$2FeS_2(\text{Pyrit}) + 6NO_3^- + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 2FeOOH(\text{Goethit}) + 4SO_4^{2-} + 2H^+$	-415,84

Dabei wird deutlich, dass der Energieertrag der heterotrophen Denitrifikation höher ist und diese damit die thermodynamisch günstigere Reaktion darstellt. Dennoch weisen Beobachtungen darauf hin, dass die autolithotrophe Denitrifikation die dominierende Reaktion in quartären Grundwasserleitern darstellt (siehe Kapitel 2.8).

Laut [Bergmann et al. \(2013\)](#) führt die sequenzielle Abfolge der Redoxreaktionen mit der Fließrichtung häufig zu einer hydrogeochemischen Schichtung im Grundwasserleiter, welche

sich in einer sprunghaften Abnahme des Redoxpotentials (E_H -Wert) zeigt, wobei sauerstoff- und nitrat-haltige Grundwässer mit hohen Redoxpotentialen von stärker reduzierten, sauerstoff- und nitratfreien Grundwässern unterlagert werden.

2.4.1. Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Da der aerobe Stoffwechsel die höchste Energieausbeute ermöglicht (Abbildung 4) und die stickstoffreduzierenden Enzyme der denitrifizierenden Mikroorganismen laut [Rohmann & Sontheimer \(1985\)](#) erst bei vollständiger Sauerstofffreiheit aktiv werden, ist der Sauerstoffgehalt des Wassers für die Denitrifikation entscheidend.

Die für die Denitrifikation limitierenden Sauerstoffgehalte (O_2) liegen je nach Autor zwischen 1 und 5 mg/l.

Tabelle 3 Angaben zum limitierenden Sauerstoffgehalt bei der Denitrifikation nach [Wendland & Kunkel \(1999\)](#)

> 5 mg/l	(Höling & Coldewey, 2009; Kölle, 1990; Rohmann & Sontheimer, 1985)
> 2 mg/l	(Oberrmann, 1982)
> 1 mg/l	(DVWK., 1989; Ebeling et al., 1988)

Laut [Pätsch \(2006\)](#) ist nach [Misra et al. \(1974\)](#) der Einfluss des Sauerstoffs auf die Denitrifikation bei niedrigen Temperaturen wesentlich stärker als bei höheren. Bei niedrigen pH-Werten ist der Einfluss zudem schwächer ausgeprägt als unter neutralen oder alkalischen Bedingungen ([Rohmann & Sontheimer, 1985](#)).

2.4.2. Einfluss des pH-Werts

Laut [Pätsch \(2006\)](#) wurde bereits von [Ottow \(1969\)](#) pH-Wert als eine der wichtigsten Regelgrößen in Denitrifikationsprozessen genannt. Dabei haben die pH-Bedingungen laut [Rohmann & Sontheimer \(1985\)](#) einen großen Einfluss auf das Ausmaß und den Ablauf der o. g. Prozesse und insbesondere auf die Akkumulation von Zwischenprodukten.

Aufgrund der Beziehung zwischen Redoxreaktionen und dem pH-Wert, lassen sich innerhalb des Stabilitätsfeldes des Wassers (zwischen H_2 Bildung (reduzierend) und O_2 Bildung (oxidierend)) Stabilitätsfelder definieren, in denen bestimmte Spezies im Wasser stabil sind ([Appelo & Postma, 2005](#)). Laut [Pätsch \(2006\)](#) lässt sich über die Stabilitätsfelder definierter Redox-Paare auf den optimalen Lebensbereich von Mikroorganismen und deren Stoffumsetzungen (bspw. Denitrifikation) schließen. Abbildung 5 zeigt die Lebensbereiche der Mikroorganismen, welche hauptsächlich an Nitratumsatzprozessen im Grundwasserleiter beteiligt sind. Der Lebensbereich der denitrifizierenden Bakterien (heterotrophe Denitrifikation) und der sulfidoxidierenden Bakterien „*Thiobacillus*“ (autotrophe Denitrifikation) liegt in einem Bereich von $E_H = 800$ mV bis $E_H = -200$ mV. Die heterotrophe Denitrifikation wird demnach durch höhere pH-Werte (pH ca. 6 - 10) begünstigt als die autotrophe Denitrifikation (pH ca. 2 - 9,5).

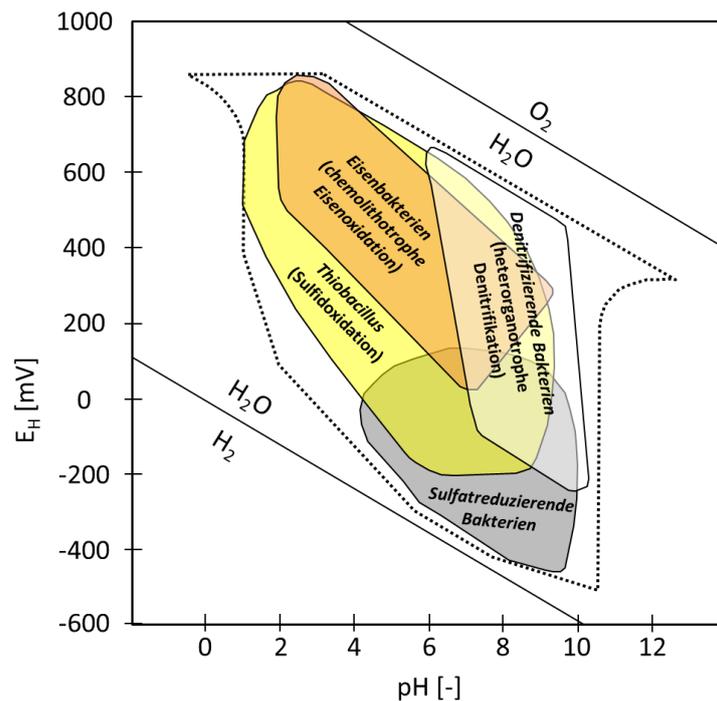


Abbildung 5 pH/ E_H möglich Stabilitätsfelder für mikrobielle Nitratsumsetzungsprozesse (verändert nach [Becking et al. \(1960\)](#))

In der Literatur werden laut [Pätsch \(2006\)](#) unterschiedliche Angaben zu den optimalen Denitrifikationsbedingungen gemacht (pH 5,8 bis 10,2 ([Painter, 1970](#); [Rohmann & Sontheimer, 1985](#))) mit einem Optimum im neutralen bis leicht alkalischen Milieu (pH 7 – 8), wobei eine Überlagerung von verschiedenen Redoxreaktionen mit unterschiedlichen Redoxpaaren sowie die Anpassungsfähigkeit der Mikroorganismen an bestimmte Milieubedingungen die Aussagekraft der einzelnen Stabilitätsfelder verringert. Nach Angaben von [Knowles \(1982\)](#) läuft die Denitrifikation bei niedrigen pH-Werten meist nur noch bis zur Bildung von Lachgas (N_2O) ab, da die NO-Reduktase (vgl. Abbildung 3) bei abnehmendem pH-Wert zunehmend gehemmt wird. Bei hohen pH-Werten läuft der Abbau dagegen meist vollständig zu N_2 ab. Dabei muss beachtet werden, dass die Denitrifikation auch einen Einfluss auf den pH-Wert hat (vgl. Gleichung 1-3). Durch die heterotrophe Denitrifikation kann der pH-Wert durch Erhöhung der Carbonathärte angehoben werden, während die Oxidation der reduzierten Eisenverbindungen (Gleichung 3) als Teil der autotrophen Denitrifikation zu einer Verringerung des pH-Werts führen kann ([Langguth & Voigt, 2004](#)).

2.5. Nitratbaupotential (nitratreduzierende Spezies im Grundwasserleiter)

In quartären Grundwasserleitern konnte unter anderem von [Pätsch \(2006\)](#) und [Konrad \(2006\)](#) beobachtet werden, dass in den Tiefenbereichen mit ansteigenden Gehalten an potentiellen Reduktionsmitteln wie organischem Kohlenstoff und Eisensulfid (gemessen als Gesamtkohlenstoff und Gesamt-Schwefel) im Sediment eine Redoxgrenze im Grundwasser zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen verläuft. Dabei wurde festgestellt, dass unterhalb dieser Redoxgrenze das Grundwasser an den betrachteten Standorten nitratfrei ist.

2.5.1. organischer Kohlenstoff (C_{org}) – heterotrophe Denitrifikation

Organischer Kohlenstoff (C_{org}) kann sowohl als Feststoff im Sediment (TOC) oder in gelöster Form (DOC) im Grundwasser vorliegen.

Das gelöste DOC besteht meist aus Fulvin- und Huminsäuren, welche bei Zersetzungsprozessen in der Bodenzone entstehen und mit dem Sickerwasser ausgewaschen und in die gesättigte Zone transportiert werden. Aufgrund der geringen DOC-Konzentrationen von meist nur wenigen mg/l kann dessen Anteil laut [Bergmann et al. \(2013\)](#) an der Denitrifikation in den meisten quartären sedimentären Grundwasserleitern praktisch vernachlässigt werden. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktivität des DOC's durch die Sauerstoffzehrung bei der Auswaschung in der ungesättigten Zone stark abnimmt und daher, durch einen hohen Anteil refraktärer Bestandteile, eine geringere Verfügbarkeit für Mikroorganismen besitzt ([Green et al., 2008](#); [Tesoriero & Puckett, 2011](#)). Das als Feststoff vorhandene TOC kann im Sediment als fossiles Material in sehr unterschiedlichen Verbindungen in Pflanzenresten, Holz, Torf, Lignit oder/und Huminsäuren vorliegen ([Bergmann et al., 2013](#); [Matthess et al., 1992](#)). Durch den Eintrag von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Nitrat oder Sulfat mit dem Sickerwasser erfolgen auf dem Fließpfad verschiedene Redoxreaktionen mit organischem Kohlenstoff (C_{org}) als feststoffgebundenes Reduktionsmittel (vgl. Abbildung 4).

Aufgrund der verschiedenen Formen des organischen Kohlenstoffes variiert dessen Verfügbarkeit für Mikroorganismen sehr stark, so können reaktive Strukturen leichter abgebaut werden als weniger reaktive Strukturen wie bspw. Braunkohle ([Pätsch, 2006](#)). Dabei existiert laut [Appelo & Postma \(2005\)](#) ein eindeutiger Zusammenhang zwischen zunehmendem Alter des organischen Materials in Sedimenten und einer Abnahme der Reaktivität bzw. Verfügbarkeit.

2.5.2. Eisen-Sulfidspezies – autotrophe Denitrifikation

Eisen-Disulfide wie beispielsweise Pyrit oder Markasit (FeS_2) oder Eisen-Monosulfide wie Pyrrhotin oder Mackinawit (FeS) bestehen aus reduziertem Schwefel - Sulfid S(II-) oder S(I-) sowie reduziertem Eisen – Fe(II) und sind unter stark reduzierenden, sauerstoffarmen Bedingungen im Grundwasserleiter stabil. Bei der am häufigsten vorkommenden Eisen-Sulfidspezies Pyrit handelt es sich, wie bei Markasit, um ein Disulfid. Eisendisulfide bestehen aus Eisen Fe(II) und Disulfid $S_2(II-)$, welches aus zwei Schwefelatomen besteht, die durch eine Disulfidbrücke verbunden sind ([Rickard & Luther, 2007](#)). Die Struktur, Eigenschaften sowie Vorkommen der wichtigsten Eisensulfidminerale in sedimentären Ablagerungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Relevante Eisensulfid und -disulfidminerale in Sedimenten, Festphasen im Fe-S System nach [Rickard & Luther \(2007\)](#)

Name	Struktur, Eigenschaften		Vorkommen
Pyrit	FeS_2	kubisch, stabiles Fe(II)- Disulfid	häufigstes Eisensulfid an der Erdoberfläche
Markasit	FeS_2	orthorhombisch, metastabiles Fe(II)- Disulfid	lokal in hydrothermalen Systemen und Sedimenten
Mackinawit	FeS	tetragonal, metastabil, Hauptbestandteil von Ausfällungen in wässrigen Lösungen	weit verbreitet in allen aquatischen Bereichen
Pyrrhotin	$Fe_{1-x}S$ ($x > 0,2$)	hexagonal ($Fe_{10}S_{11}$), monoklin (Fe_7S_8), stabile Gruppe	häufig in hydrothermalen Systemen zusammen mit Carbonaten
Greigit	Fe_3S_4	kubisch, metastabiles Fe(II)-Fe(III)-sulfid [$Fe^{II}(Fe^{III})_2S_4$], magnetisch	weit verbreitet, häufig in Frischwassersystemen

Neben der Ausfällung aus hydrothermalen Fluiden (Vaughan, 2006) werden Sulfidminerale in Sedimenten meist durch biologisch induzierte Mineralisation gebildet. Die Rate der mikrobiellen Eisensulfidbildung ist an die Rate der mikrobiellen Sulfatreduktion und dem Anteil an verfügbarem C_{org} und Fe(II) gekoppelt (Pósfai & Dunin-Borkowski, 2006). Unter reduzierenden Bedingungen läuft die mikrobiell induzierte Bildung von Eisensulfiden nach den in Abbildung 6 dargestellten schematischen Reaktionen ab (Rickard & Luther, 2007).

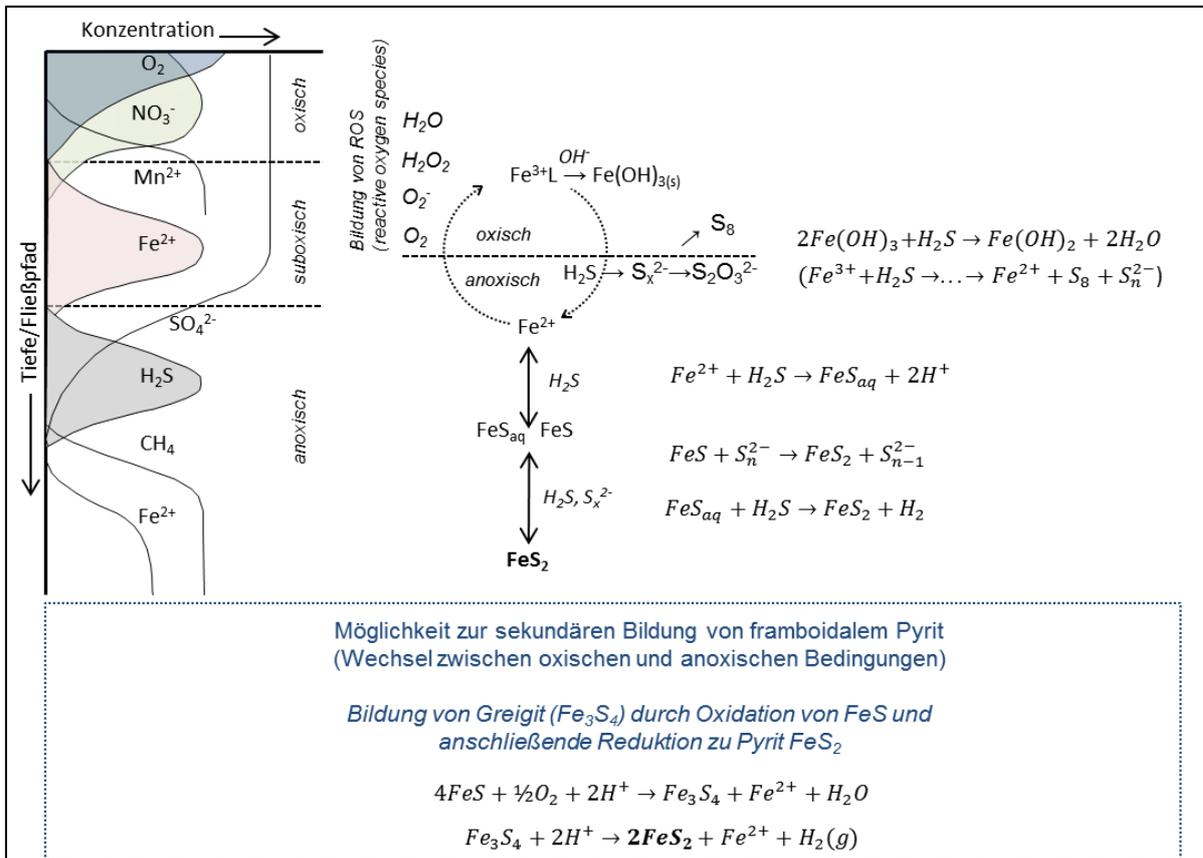


Abbildung 6 Schema der mikrobiell induzierten Eisensulfid und -disulfidbildung in Abhängigkeit von oxischen und anoxischen Verhältnissen im Grundwasserleiter (verändert nach Rickard & Luther (2007), Wilkin & Barnes (1997) und Appelo & Postma (2005))

Pyrit kristallisiert mit einer Dichte von ca. 4,95 bis 5,2 g/cm³ im kubischen Kristallsystem und ist Bestandteil zahlreicher sulfidischer Erze (Rickard & Luther, 2007). In sedimentären Grundwasserleitern liegt Pyrit aufgrund der o. g. mikrobiell induzierten Mineralisation allerdings häufig kaum bis wenig kristallisiert vor (Vaughan, 2006) oder ist oft in "framboidaler" (himbeerähnlicher) Form anzutreffen. Diese sphärischen Aggregate bestehen aus Mikrokristallen (0,1-1 μm), welche oft in jüngeren anoxischen Sedimentablagerungen gefunden werden können (Wilkin et al., 1996). Zur Entstehung des framboidalen Pyrits gibt es unterschiedliche Vorstellungen, welche die charakteristische Form auf die Mineralisation von Bakterienstämmen, organischen Partikeln oder Kolloiden zurückführen oder aber durch abiotische Transformationsprozesse erklären (Rimstidt & Vaughan, 2003; Wilkin & Barnes, 1997). Geht man davon aus, dass für die sekundäre Bildung von framboidalem Pyrit Greigit (Fe(II)(Fe(III))₂S₄) benötigt wird (siehe Abbildung 6), ist dies ein Indikator für einen Wechsel zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen im Grundwasserleiter (Wilkin & Barnes, 1997; Wilkin et al., 1996). In verschiedenen Versuchen konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Reaktivität von Pyrit und dessen spezifischer Oberfläche gezeigt werden (Bosch et al., 2011; Rimstidt & Vaughan, 2003). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die

Verfügbarkeit bzw. Reaktivität der Eisensulfide stark von der Kristallinität/Oberflächenstruktur der Sulfid-/Disulfidphasen abhängt, welche regional unterschiedlich ausgeprägt sein kann.

Markasit bildet im Gegensatz zu Pyrit orthorhombische Kristalle mit einer etwas geringeren Dichte als Pyrit. Aufgrund seiner geringeren Stabilität kommt es, ebenso wie die Monoeisensulfide Pyrrhotin / Mackinawit (FeS), weniger häufig in Grundwasserleitern vor ([Pätsch, 2006](#)).

Der theoretische Einfluss des sedimentären Pyritschwefelgehalts auf den Nitratabbau wurde von [Wisotzky \(2011\)](#) in einem hypothetischen sedimentären Grundwasserleiter (in Anlehnung an die Situation in der Niederrheinischen Bucht) berechnet, wonach bereits sehr geringe Pyritschwefelgehalte von 200 mg-S/kg durch die autotrophe Denitrifikation die Nitratverlagerungsgeschwindigkeit theoretisch um Faktor 32 verlangsamen können.

2.6. Isotopengeochemie

2.6.1. Isotopenverhältnis und Fraktionierung

Die unterschiedlich schweren stabilen Isotope eines Elementes zeigen bei chemischen Reaktionen eine voneinander abweichende Reaktionskinetik, weshalb sich in bestimmten Stoffen oder Phasen besonders leichte oder schwere Isotope anreichern können. Aus diesem Grund lassen sich durch die messbare Veränderung von Isotopenverhältnissen in bestimmten Phasen (z. B. Wasserphase) Rückschlüsse auf die stattfindenden Prozesse ziehen.

Die Konzentration von stabilen Isotopen wird als das Verhältnis (R) des schwereren (i.d.R. das seltenere) zum leichteren (i.d.R. das häufigere) Isotop (bspw. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ oder $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) relativ zu einem Standardwert ausgedrückt. Als internationale Standards gelten VSMOW „Vienna Standard Mean Ocean Water“ für Sauerstoffisotope, VCDT „Vienna Canyon Diablo Troilite“ für Schwefelverbindungen (bspw. Sulfate und Sulfide) und Standard „AIR“ (Luft) für Stickstoffverbindungen (bspw. Nitrat, $\text{N}_{2\text{Exzess}}$). Da die Variation der Verhältnisse sehr klein ist, werden die Angaben in δ [‰] – Werten nach Gl. 3 ausgedrückt.

$$\delta_{\text{Probe}} = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000 \quad \text{Gleichung 4}$$

$$R = \frac{\text{Konz. des schweren Isotops}}{\text{Konz. des leichten Isotops}}$$

Isotopenverhältnisse unterscheiden sich je nach Ausgangsstoff und können sich durch den Prozess der kinetischen Isotopenfraktionierung ändern. Dabei werden, je nach Reaktionsprozess, leichtere oder schwerere Isotope im Reaktionsprodukt angereichert ([Hölting & Coldewey, 2009](#)). Das Verhältnis der Isotopenzusammensetzung im Reaktanten (Ausgangsstoff bzw. Edukt) und Produkt lässt sich mit dem Fraktionierungsfaktor α folgendermaßen beschreiben (siehe auch [Hayes \(2004\)](#)):

$$\alpha = \frac{R_P}{R_R}$$

α = Fraktionierungsfaktor

R_P = Isotopenverhältnis im Produkt

R_R = Isotopenverhältnis im Reaktanden

Der Effekt der Isotopenfraktionierung zwischen Reaktanten und Produkten lässt sich zudem mathematisch durch die Rayleigh-Gleichung von 1896 beschreiben ([Clark & Fritz, 1997](#)). Diese Gleichung beschreibt die Aufteilung von Isotopen zwischen zwei Reservoirs als exponentielle Beziehung. Die Gleichung setzt voraus, dass Material kontinuierlich aus einem gemischten System entfernt wird (wobei das System mindestens zwei Isotopenarten enthält z. B. Wasser mit ^{18}O und ^{16}O oder Sulfat mit ^{34}S und ^{32}S) und die damit einhergehende Fraktionierung durch einen Fraktionierungsfaktor α beschrieben wird. Die Rayleigh-Gleichung kann laut [Kendall & Caldwell \(1998\)](#) wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{R_R}{R_{R,initial}} = \frac{C_{R,l}}{C_{R,l,initial}}^{\alpha-1}$$

α = Fraktionierungsfaktor

R_R = Isotopenverhältnis im Reaktanden

$R_{R,initial}$ = initiales Isotopenverhältnis im Reaktanden

$C_{R,l}$ = Konzentration (oder Menge) des leichten Isotops im Reaktanden

$C_{R,l,initial}$ = initiale Konzentration (oder Menge) des leichten Isotops im Reaktanden

Insbesondere beim mikrobiologisch gesteuerten Nitratabbau lässt sich eine ausgeprägte Isotopenfraktionierung beobachten (siehe Kapitel 2.6.2). Der Fraktionierungsfaktor α (bzw. Anreicherungsfaktor $\epsilon = (\alpha-1) \cdot 1000$ in ‰) kann bspw. für Stickstoff (N) durch das Verhältnis von $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ im Produkt zum Reaktanden ausgedrückt werden und spiegelt dabei die geringere Reaktionskinetik des schweren ^{15}N gegenüber dem leichten ^{14}N wider. Die Berechnung von ϵ für die Fraktionierung des im Wasser gelösten Nitrats bei der Denitrifikation erfolgt unter Berücksichtigung der initialen NO_3^- -Konzentration und -Isotopenverhältnisse nach Gleichung 5 ([Knöller et al., 2011](#); [Mariotti et al., 1981](#)), basierend auf der oben genannten Rayleigh-Gleichung.

$$\epsilon = \frac{10^3 \ln \frac{10^{-3} \delta(\text{NO}_3^-)_{\text{gemessen}} + 1}{10^{-3} \delta(\text{NO}_3^-)_{\text{initial}} + 1}}{\ln \frac{C(\text{NO}_3^-)_{\text{gemessen}}}{C(\text{NO}_3^-)_{\text{initial}}}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Neben dem Einfluss der Isotopenfraktionierung kann bei Prozessen, die keine nachweisbare Fraktionierung aufweisen, anhand der Ausgangsisotopie verschiedener Quellen die Herkunft und Zusammensetzung dieser Stoffe im Grundwasser rekonstruiert werden. Dazu ist allerdings eine fundierte Kenntnis über die Isotopie der einzelnen Quellen notwendig.

2.6.2. Stickstoffisotopie (Nitrat)

Die Untersuchung von Isotopen-Verhältnissen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) im Nitrat kann, neben der Identifizierung der Stickstoffquelle ([Kendall et al., 2008](#)), der Bestimmung des Nitratumsatzes dienen, da bei der Denitrifikation (Gl. 1 – 3, Kapitel 2.3.1) die schweren Isotope ^{15}N und ^{18}O im residualen Nitrat angereichert werden ([Böttcher et al., 1990](#)).

Die Bandbreite der bisher gemessenen Anreicherungsfaktoren reicht von $\epsilon = 0$ bis zu -40‰ , wobei die max. Fraktionierung durch Transport- und Diffusionsprozesse überlagert und vermindert werden kann ([Brandes & Devol, 2002](#); [Groffman et al., 2006](#); [Mariotti et al., 1988](#); [Sigman et al., 2003](#)). Laut [Knöller et al. \(2011\)](#) und [Wunderlich et al. \(2012\)](#) ist der Fraktionierungsfaktor bei der heterotrophen Denitrifikation sowohl von der Art der

Kohlenstoffquelle als auch von den an der Denitrifikation beteiligten Bakterienstämmen abhängig. Zudem weist die Arbeit von [Frey et al. \(2014\)](#) darauf hin, dass es einen messbaren Unterschied in den Fraktionierungsfaktoren zwischen autotropher und heterotropher Denitrifikation mit dem Bakterienstamm „*Sulfurimonas gotlandica*“ gibt. Dabei ist besonders der Unterschied zwischen Sauerstoff- und Stickstofffraktionierung messbar. Während das Verhältnis zwischen $\delta^{18}\text{O}$ / $\delta^{15}\text{N}$ bei der heterotrophen Denitrifikation bei 1:1 lag, wurde bei der autotrophen Denitrifikation ein Faktor von 0,5:1 gemessen.

2.6.3. Schwefelisotopie (Sulfat, Sulfid)

Bei der Oxidation von Sulfiden wird davon ausgegangen, dass keine signifikante Fraktionierung im Ausgangsstoff und Endprodukt stattfindet ([Seal, 2006](#); [Vaughan, 2006](#)). Unter der Voraussetzung eines schnellen und vollständigen Nitratabbaus, ohne die Möglichkeit der Akkumulation flüchtiger Zwischenprodukte sowie einer Schichtenweise ablaufenden Oxidation von Sulfidmineralen kann somit auch bei der autotrophen Denitrifikation davon ausgegangen werden, dass das daraus entstehende Sulfat (Gl. 2) in der Wasserphase die isotopische Zusammensetzung des Ausgangsstoffs aufweist. Die aus der Sulfidoxidation stammenden Sulfate können nach [Knöller et al. \(2005\)](#) durch eine leichtere Isotopensignatur ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-} < -5\text{‰}$ VCDT und $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-} < +6\text{‰}$ VSMOW) gegenüber den schwereren Sulfaten aus atmosphärischer Deposition ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-} = -1$ bis $+10\text{‰}$ VCDT und $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-} = 6$ bis 18‰ VSMOW) und Düngemitteln ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-} = -1$ bis $+12\text{‰}$ VCDT und $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-} = 10$ bis 15‰ VSMOW) identifiziert werden. Um eine Differenzierung der einzelnen Abbauprozesse und Abbauraten im Grundwasserleiter zwischen heterotropher und autotropher Denitrifikation zu ermöglichen, sind zudem multiple Isotopenuntersuchungen ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) nötig ([Aravena & Robertson, 1998](#)). Durch diesen Ansatz können Nitratquellen und Transportpfade identifiziert sowie Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsprozesse auseinandergelassen werden ([Knöller et al., 2011](#)).

2.7. Reaktionskinetik

Grundsätzlich beschreibt die Reaktionskinetik die Konzentration eines Stoffes, die innerhalb einer chemischen Reaktion pro Zeiteinheit umgesetzt wird, womit die chemische Entwicklung eines Systems in Abhängig von der Zeit beschrieben werden kann. Die Reaktionskinetik wird von vielen verschiedenen thermodynamischen Faktoren (Konzentration der beteiligten Spezies, Temperatur, Druck und Energieausbeute ΔG° aus der Gibbsschen Freien Energie vgl. Kapitel 2.4) sowie weiteren Faktoren (Adaptions- oder Wachstumsphasen bei mikrobiell gesteuerten Reaktionen oder Verfügbarkeit von Stoffen limitiert durch Oberflächenstruktur, Größe oder Kristallinität) beeinflusst. Daher wird allgemein zwischen der thermodynamischen und kinetischen Beschreibung eines Systems unterschieden ([Appelo & Postma, 2005](#); [Langguth & Voigt, 2004](#); [Stumm & Morgan, 1996](#)). Die thermodynamische Beschreibung setzt ein geschlossenes, im Gleichgewicht befindliches System mit einmalig definierter chemischer Zusammensetzung sowie definierten Randbedingungen (Temperatur, Druck) voraus, während eine kinetische Modellierung den gesamten Reaktionsverlauf in Funktion und Zeit berücksichtigt und dabei u. A. auch Stoffflüsse in und aus dem System und die Phasen vor Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit einbezieht (vgl. Kapitel 4.7.3). Der Ansatz zur Beschreibung eines System erfolgt laut [Appelo & Postma \(2005\)](#) meist in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden Umsatzraten aus Labor und Feldversuchen quantitativ beschrieben, um sie im zweiten Schritt mechanistisch zu beschreiben (siehe auch [Stumm & Morgan \(1996\)](#)).

2.7.1. Reaktionskinetik verschiedener Ordnungen

Zur einfachen mathematischen Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten im Gleichgewicht werden diese in verschiedene Ordnungen unterteilt. Bei Reaktionen der 0. Ordnung wird von einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe, ausgegangen. Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration des Ausgangsstoffes, wobei der Zusammenhang zwischen Konzentration und Geschwindigkeit linear ist. Bei einer Reaktionen 2. Ordnung reagieren zwei Reaktanten (Edukte) zu einem oder mehreren Produkten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von den Konzentrationen beider Ausgangsstoffe.

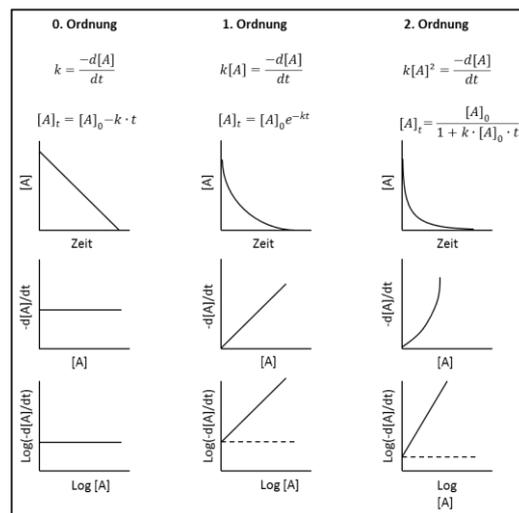


Abbildung 7 Einfache mathematische Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze nach 0., 1. und 2. Ordnung für die Reaktion $A \rightarrow B$ (0. und 1. Ordnung) bzw. $A+A \rightarrow B$ (2. Ordnung), verändert nach [Appelo & Postma \(2005\)](#)

2.7.2. Monod und Michaelis-Menten-Kinetik

Bei mikrobiell gesteuerten Prozessen ist die Kinetik der Abbaureaktionen neben der Konzentration des für den Abbau benötigten Substrats auch von der Konzentration bzw. dem Wachstum der Mikroorganismen abhängig. Nach dem Modell der Monod-Kinetik ([Monod, 1949](#)) ist die Wachstumsgeschwindigkeit (k) von Mikroorganismen direkt von der Konzentration des Substrates abhängig. Bei hohen Substratkonzentrationen (S) wird eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit (k_{max}) erreicht, die sich auch nicht mehr weiter steigern lässt. Die Halb-Sättigungskonstante (half-saturation constant, $k_{1/2}$) beschreibt dabei die Substratkonzentration bei der die Hälfte der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit erreicht wird. Ist die Verfügbarkeit des Substrates für die Bakterien hoch, ist die Halb-Sättigungskonstante gering, so dass sich auch schon bei geringen Substratgehalten die maximale Wachstumsrate einstellt (Gleichung 6 nach [Appelo & Postma \(2005\)](#)).

$$k_{Monod} = -k_{max} \cdot \frac{S}{k_{1/2} + S}$$

Gleichung 6

Durch Übertragung des Konzepts der Monod-Kinetik auf die Enzymkinetik innerhalb der Zelle kann der Substratabbau als Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben werden. Dabei sind die Enzyme innerhalb der Zelle für den Abbau verantwortlich und stehen in einem Reaktionsgleichgewicht mit dem Substrat. Dabei bildet sich aus den Enzymen (E) und dem

Substrat (S) eine Enzym-Substrat-Komplex (ES), welcher die Abbaugeschwindigkeit reguliert und zur Bildung des Produkts führt.

$$\frac{dS}{dt} = -k \cdot ES$$

mit

$$E + S \leftrightarrow ES; K_{ES} = \frac{[ES]}{[E][S]}$$

Bei einer konstanten Gesamtzymkonzentration (E_t) gilt somit laut ([Appelo & Postma, 2005](#)):

$$E_t = E + ES = \frac{ES}{K_{ES} \cdot S} + ES \leftrightarrow ES = \frac{E_t \cdot S}{(K_{ES})^{-1} + S}$$

$$\frac{dS}{dt} = -k \cdot \frac{E_t \cdot S}{(K_{ES})^{-1} + S} \quad \text{Gleichung 7}$$

2.7.3. Kinetik der Pyritoxidation - Modellansatz

Die kinetisch kontrollierte Oxidation von Pyrit durch Nitrat kann laut [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#), basierend auf den Ansätzen von [Williamson & Rimstidt \(1994\)](#) und [Appelo et al. \(1998\)](#), nach Gleichung 10 beschrieben werden.

$$r_{pyr} = \frac{f_{ar}(T_c)}{f_{ar}(T_{ref})} \left[(C_{O_2}^{0.5} + f_2 C_{NO_3^-}^{0.5}) C_{H^+}^{-0.11} (10^{-10.19} \frac{A_{pyr}}{V}) (\frac{C}{C_0})_{pyr}^{0.67} \right] \quad \text{Gleichung 8}$$

C_{O_2} = gelöster Sauerstoff

$C_{NO_3^-}$ = gelöstes Nitrat

f_{ar} = Temperaturfaktor

C_{H^+} = Protonenkonzentration

$f_{ar}(T_c)$ = Faktor Grundwassertemperatur

$f_{ar}(T_{ref})$ = Faktor Referenztemperatur (bspw. Durchschnittstemperatur)

$\frac{A_{pyr}}{V}$ = Verhältnis v. Pyritoberfläche zum Volumen der Lösung

$(\frac{C}{C_0})_{pyr}$ = Verhältnis aktuelle Pyritkonz. zu Ausgangskonz. (Änderung der Pyritoberfläche mit der Reaktion)

Dabei ist die Reaktionskinetik neben der variierenden Konzentration an Oxidationsmitteln (O_2 bzw. NO_3^-) vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration des Reduktionsmittels Pyrit bzw. dessen reaktiver Oberfläche abhängig.

2.8. Nitratabbaupotential und Reaktionskinetik

Neben der Stöchiometrie der grundlegenden Nitratabbauprozesse, welche bereits in vielen Laborversuchen unter kontrollierten Bedingungen nachgewiesen wurden, stellt sich immer wieder die Frage, wie diese Prozesse unter den komplexen geochemischen Verhältnissen im Grundwasserleiter ablaufen.

Neben Laborversuchen mit Sedimentmaterial wurde der Anteil der autotrophen und heterotrophen Denitrifikation am Gesamtnitratabbau auch in Geländestudien oftmals anhand der Elektronenbilanz der Reaktionsprodukte SO_4^{2-} , Fe^{2+} und HCO_3^- (basierend auf Gleichung 1 und Gleichung 2 siehe Kap. 2.3.1) bestimmt ([Postma et al., 1991](#); [Tesoriero et al., 2000](#)). Dabei ist zu beachten, dass die Konzentration der o. g. Reaktionsprodukte insbesondere im Gelände nicht ausschließlich durch den Nitratabbau, sondern durch eine ganze Reihe weiterer Prozesse und damit verbundenen Quellen beeinflusst wird. Dies erschwert die Identifizierung bzw. Differenzierung der Nitratabbauprozesse und die Bestimmung der Abbauraten.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, wie sich das für die Nitratabbauprozesse notwendigen Nitratabbaupotential (C_{org} und Eisensulfid/-disulfidminerale, siehe Kap. 2.5) im Grundwasserleiter quantifizieren lässt und wie sich dessen Gehalt, Verteilung und Zusammensetzung auf die Reaktionskinetik auswirken.

2.8.1. Dominierende Abbauprozesse

Zur Berechnung von Abbauraten und zur Bestimmung der Prozesse auf dem Fließpfad haben sich in den letzten Jahrzehnten verschiedene Methoden etabliert ([Groffman et al., 2006](#)), welche häufig kombiniert angewandt wurden. Die Abbauraten basieren meist auf der Messung des Nitratabbaus über die o. g. Reaktionsprodukte (Elektronenbilanz) oder dem im Wasser gelösten und aus der Denitrifikation stammenden N_2 ($\text{N}_{2\text{Exzess}}$ mittels N_2/Ar Messungen, siehe Kapitel 4.5.3) sowie der isotopischen Zusammensetzung (Fraktionierung von Nitrat, siehe Kap. 2.6.2) im Vergleich mit dem Grundwasseralter oder den berechneten oder modellierten Fließzeiten ([Böhlke et al., 2002](#); [Strebel et al., 1992](#); [Tesoriero et al., 2000](#); [Tesoriero & Puckett, 2011](#); [Wendland & Kunkel, 1999](#); [Zhang et al., 2012](#); [Zhang et al., 2009](#)) (siehe Tabelle 5). Durch geochemische Analysen von Sediment und Grundwasser konnten [Zhang et al. \(2009\)](#) zudem zeigen, dass autotrophe Denitrifikation in sandigen Grundwasserleitern mit erhöhten Eisen und Pyrit-assoziierten Spurenmetallen (bspw. As, Ni, Co und Zn) korreliert.

[Postma et al. \(1991\)](#) konnte dabei, trotz des höheren Energieertrags der heterotrophen Denitrifikation ([Stumm & Morgan, 1996](#); [Wagman, 1982](#)), die autotrophe Denitrifikation als den dominanten Prozess in einem sandigen quartären Grundwasserleiter (West-Dänemark) beobachten. Dabei geht er davon aus, dass die Reaktionskinetik der autolithotrophen Denitrifikation, trotz hoher TOC-Gehalte mit bis zu 3600 mg-C/kg (umgelagerte Braunkohle) und geringer Sulfidgehalte (ca. 230 bis 960 mg-S/kg), höher ist.

Auch in den Arbeiten von [Pätsch \(2006\)](#) und [Konrad \(2006\)](#) wurde eine Dominanz von Sulfiden gegenüber dem organischen Kohlenstoff als Elektronendonatoren während des Nitratabbaus in quartären Grundwasserleitern in Nordrheinwestfalen (Thülsfelde) beobachtet. In Inkubationsversuchen mit Sedimenten aus einem anderen quartären Grundwasserleiter in Nordrhein-Westfalen (Fuhrberger Feld) konnte [Weymann et al. \(2010\)](#) ebenfalls in Sedimenten aus tieferen Schichten mit höheren Schwefel- und C_{org} -gehalten eine vielfach höhere Abbaukinetik (siehe Tabelle 5) nachweisen. Die aus diesem Versuch resultierende

Annahme eines dominanten autotrophen Abbaus im Grundwasserleiter mit den gemessenen Raten, konnte dabei auch auf die Beobachtungen im Gelände angewendet werden.

[Tesoriero & Puckett \(2011\)](#) schlossen aus ihren Beobachtungen darauf, dass die höchsten Denitrifikationsraten nur dann auftreten, wenn Sulfid und organischer Kohlenstoff gemeinsam vorliegen.

Selbst bei Sulfidgehalten unterhalb der Nachweisgrenze und gleichzeitig hohen C_{org} -Gehalten konnten [Wisotzky et al. \(2017\)](#) einen Anteil von 25% autotropher Denitrifikation in quartären Sedimenten der Niederterrassenebene der Ems in Ostwestfalen nachweisen.

Isotopenstudien in sedimentären Grundwasserleitern wurden bereits des Öfteren angewandt, um die Abbauprozesse und die involvierten Phasen zu untersuchen ([Aravena & Robertson, 1998](#)). Durch Kombination mit Massenbilanzen (Elektronenbilanzen) fanden bspw. [Böhlke et al. \(2002\)](#) ebenfalls Indizien dafür, dass FeS_2 und andere Fe(II) Phasen die Haupt-Elektronendonatoren in glazial-fluviatilen Grundwasserleitern sind. [Knöller et al. \(2005\)](#) konnte anhand von ^{34}S - und $^{18}O-SO_4^{2-}$ - Messungen im Grundwasser sowie aller infrage kommenden Sulfatquellen, die Herkunft der im Wasser gelösten Sulfate, inklusive der autotrophen Denitrifikation (Sulfidoxidation), in einem sedimentären Grundwasserleiter in Sachsen (Torgau-Mockritz) bestimmen und hat festgestellt, dass insbesondere die Oxidation von sedimentären Sulfiden eine der größten Sulfatquellen im Grundwasser ist.

2.8.2. Nitratbaupotential in Abhängigkeit des Nitratbaupotentials

Eine irreversible Aufzehrung des im Grundwasserleiter vorhandenen Abbaupotentials (Eisensulfide, C_{org}) durch anhaltende Nitrateinträge und den daraus resultierenden Denitrifikationsprozessen wurden bereits u. A. von [Kölle et al. \(1983\)](#), [Postma et al. \(1991\)](#), [Postma et al. \(1991\)](#); [Strebel et al. \(1992\)](#) und [Wisotzky \(2011\)](#) diskutiert. Aktuelle Studien in Deutschland deuten zudem darauf hin, dass die ansteigenden Nitratkonzentrationen in Grundwasserleitern am Niederrhein durch ein nachlassendes Abbauvermögen und Abbauraten in den Sedimenten hervorgerufen werden ([Bergmann et al., 2013](#); [Hansen et al., 2011](#)).

Eine Abschätzung zur zukünftigen Entwicklung der Situation ist allerdings sehr schwierig, da der Gehalt, die Verteilung und Verfügbarkeit des Abbaupotentials in Form von Eisensulfiden/Disulfiden und C_{org} unbekannt ist und die dominierenden Abbauprozesse sowie deren Kinetik im Grundwasserleiter nur mit großen Unsicherheiten abgeschätzt werden können.

Verschiedene Studien haben in den vergangenen Jahrzehnten, mit sehr unterschiedlichen methodischen Ansätzen, eine große Spannweite von Denitrifikationsraten in sedimentären Grundwasserleitern ergeben. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Abbaupotential und –potential (Gehalt an den o. g. Reduktionsmitteln) lässt sich aus den bisherigen Veröffentlichungen nicht ableiten.

Eine Ursache für die unterschiedlichen Raten ist in den methodischen Ansätzen zu finden. Insbesondere zwischen Feldmessungen bzw. In-situ-Versuchen und Laborexperimenten bestehen große Unterschiede. [Smith et al. \(1996\)](#) konnte in Batchexperimenten 1,2 bis 26-fach höhere Abbauraten als bei In-situ-Versuchen feststellen.

Des Weiteren spielt sehr wahrscheinlich auch die Verfügbarkeit des Abbaupotentials eine übergeordnete Rolle. So lässt sich die Kinetik der ablaufenden Abbauprozesse nicht einfach

Anhand des gemessenen Abbaupotentials (C_{org} - und Sulfidgehalte) ableiten. In Versuchen von [Weymann et al. \(2010\)](#) konnte der autotrophe Abbau, bei einem S-Gesamtgehalt 253 – 458 mg-S/kg (der Sulfid Gehalt ist demnach kleiner), mit einer Rate von 0,78 – 3,86 mmol/(L·a) bestimmt werden, während der heterotrophe Abbau in vergleichbaren Versuchen mit 0,005 bis 0,35 mmol/(L·a) deutlich langsamer war. Beim Vergleich der höchsten heterotrophen Abbaurate mit der geringsten autotrophen Abbaurate nach [Weymann et al. \(2010\)](#), wäre von einem Anteil von mind. 70% autotrophen Abbau auszugehen. [Korom et al. \(2005\)](#) hat bei deutlich höheren Sulfidgehalten von 540 – 4100 mg S/kg hingegen keine höhere sondern eine vergleichsweise geringe autotrophe Abbaurate von 0,81 mmol/(L·a) (entspricht rd. 60% der gesamten Abbaurate 1,35 mmol/(L·a)) gemessen. Dies weist darauf hin, dass die Abbaukinetik nicht zwangsläufig durch ein größeres Abbaupotential ansteigt. Auch die künstliche Anreicherung von Sedimentmaterial mit organischem Kohlenstoff ([Zhang et al., 2012](#); [Zhang et al., 2009](#)) oder mit Eisensulfid in Form von FeS ([Jorgensen et al., 2009](#)) hat keine überdurchschnittlich hohen Abbauraten zur Folge. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass bestimmte Phasen nicht vollständig für den Nitratabbau zur Verfügung stehen. In Tabelle 5 sind Untersuchungsergebnisse ausgewählter Arbeiten in sedimentären Grundwasserleitern zusammengefasst.

Tabelle 5 Überblick über die Spannweite von Denitrifikationsraten in sedimentären Grundwasserleitern in wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Denitrifikationsrate (Kinetik 0.Ordnung) [mmol/(L·a)]	Gehalt an C_{org} und Sulfid	Untersuchungsgebiet	Methodik
max, 140 (1,0 bis 2,4 an der Redoxgrenze)	TOC: 500-1300 mg-C/kg Sulfid: k. A.	British Columbia (CA) Washington State (USA) <i>Sand und Kies</i> (Tesoriero et al., 2000)	Grundwasserdatierung, Modellierung der Fließzeiten, Chemie, $N_{2EXCESS}$, In-situ- Experimente
max. 73-86 (< 21 gesättigte Zone)	k. A.	Maryland (USA) <i>riparian silt sand</i> (Bragan et al., 1997)	C_2H_2 -Injektion (Acetylen-Block Methode) in Grundwassermessstellen
4,9-81,3	SOC: 1000-5000 mg-C/kg (DOC: 1-10 mg/l) Sulfid: k. A.	Ontario (Kanada) Fein- bis Mittelsand, vereinzelte Schluff-zwischenlagen (Starr & Gillham, 1993)	Multilevel-GW-Messung, Acetylen-Block Methode, „microcosm experiments“
9,5 – 36,8	C_{Gesamt} : ca. 4000 mg-C/kg S_{Gesamt} : ca. 20000 mg-S/kg	Pétrola basin (Central Spain) <i>endorheisches, hypersalines Becken</i> <i>Schluff, Feinsand, organisch,</i> <i>sulfidreich</i> (Carrev et al., 2013)	Säulenversuch, Chemismus und stabile Isotopenanalyse
1,5 – 24	TOC: 800-1800 mg-C/kg Sulfid: k. A.	Ontario (CA) <i>Sand</i> (Trudell et al., 1986)	in situ Injektion von Nitrate mit Bromid als konservativen Tracer
0,3 – 0,8* *Batchexperimente 1,2 bis 26-fach erhöht	k. A.	Massachusetts (USA) <i>sand gravel</i> (Smith et al., 1996)	in situ Injektion von Nitrate mit Bromid als konservativen Tracer, Batchversuche mit der Acetylen-Block Methode
6,1 – 18,4	C_{org} : k. A. Pyrit: 0,1wt.% (\approx Sulfid: 540 mg-S/kg)	Bretagne (W-Frankreich) <i>Schiefer, sulfidreich, (zerkleinert</i> <i>200 μm)</i> (André et al., 2011)	Batch- und Säulenexperimente, 2. Phase Zugabe von 50 mg/l Acetat
14,38	Acetat: 44 mg/l Pyrit (<0,25mm): 5,7 g/l	Waterloo (Ontario, Kanada) <i>Sand- und Kies-Aquifer</i> (Devlin et al., 2000)	Acetylen-Block Methode, „microcosm experiments“
heterotroph: 0,005 - 0,34	TOC: 485 - 816 mg-C/kg S_{Gesamt} : 13 -92 mg-S/kg	Fuhrberg (Deutschland) <i>carbonatfreier Sand- und Kies-</i>	Inkubationsexperimente

autotroph: 0,78-3,86	TOC: 438 – 1489 mg-C/kg	Aquifer (Weymann et al., 2010)	
	S _{Gesamt} : 253 – 458 mg-S/kg		
3,6 – 5,8	TOC: < 2000 mg-C/kg	Herning (DK) sand (Jorgensen et al., 2009)	Grundwasserchemie (Tiefenprofile), Bilanzierung und Inkubationsexperimente
	Sulfid: >5000 mg-S/kg * *künstl. Zugabe von FeS (urspr. 50 mg-S/kg)		
1,35 (ca. 60% autotroph)	TOC: 4000 – 4300 mg-C/kg	Elk Valley, ND (USA) <i>unconfined, fine sand</i> (Korom et al., 2005)	in situ Messungen "In Situ Mesocosm"
	Sulfid: 540 – 4100 mg-S/kg		
0,97	TOC: 1700 mg-C/kg	Karlsruhe, ND (USA) <i>sand and gravel</i> (Korom et al., 2012)	Multilevel Grundwassermessungen, Bilanzierung
	Sulfid: 500 mg-S/kg		
0,54 – 0,89* *k ₁ =0,335 – 0,557/a, bei 1,6 mmol/L	TOC: 1000 - 1·10 ⁴ mg-C/kg	Fuhrberg (D) <i>quaternary Sediments</i> (Böttcher et al., 1989) (Strebel et al., 1992)	Multilevel Grundwassermessungen, Modellierung, Bilanzierung Isotopenanalyse
	Sulfid: 100 – 1500 mg-S/kg		
0,60	C _{Gesamt} : 100-1300 mg-C/kg (künstl. angereichert auf 15200 mg-C/kg)	Oostrum (NL) <i>sandy aquifer</i> (Zhang et al., 2012 ; Zhang et al., 2009)	tiefenorientierte Grundwasserdatierung , Untersuchung von Porenwasser und Sediment inkl. stabiler Isotope
	S _{Gesamt} : 500 – 4600		
0,09	TOC: 12000 mg-C/kg	Stevinson (USA) <i>sand, silt and clay</i> (Tesoriero & Puckett, 2011)	Modellierung der Fließzeiten, Grundwasserchemie, N ₂ Exzess
	Sulfid: k. A.		
0,02	TOC: 3600 mg-C/kg	Perham (USA) <i>glacial outwash</i> (Tesoriero & Puckett, 2011)	Modellierung der Fließzeiten, Grundwasserchemie, N ₂ Exzess
	Sulfid: k. A.		
0,016	TOC: 1000 - 2000 mg-C/kg (Stellenweise bis 2.4·10 ⁵)	Princeton (USA) (Böhlke et al., 2002)	Grundwasserdatierung, kombiniert mit chemischer, N ₂ Exzess und stabiler Isotopen (N, S, und C) sowie Sediment - Analyse
	Sulfid: 700 mg-S/kg		

Die große Spannweite an Daten zur Abbaukinetik in sedimentären Grundwasserleitern sowie die fehlenden Informationen über Quantität und Verfügbarkeit des Abbaupotentials und den dominierenden Prozessen, stellen einen großen Unsicherheitsfaktor für Voraussagen zur Umsetzbarkeit der Ziele der EU Wasserrahmenrichtlinie im Hessischen Ried dar.

Für eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Kinetik von Nitratabbauprozessen und des zur Verfügung stehenden Abbaupotential ist daher die möglichst genaue Quantifizierung des tatsächlich zur Verfügung stehenden Nitratabbauvermögens notwendig. Hierzu ist die Anwendung verschiedener Methoden zur Identifizierung der Abbauprozesse und der Bestimmung der Abbauraten notwendig.

3. Arbeitsgebiet Hessisches Ried

3.1. Geologie

Das Hessische Ried erstreckt sich mit einer Länge von ca. 60 km und einer Breite von ca. 15 - 20 km über eine Fläche von ca. 1200 km² und wird im Osten durch den Odenwald sowie den Sprendlinger Horst, im Westen vom Rhein und im Norden vom Main sowie im Süden durch die Grenze zu Baden-Württemberg begrenzt ([HMULV, 2005](#); [Hoppe, 1999](#)).

Geologisch umfasst es den nord-nordöstlichen Teil des ca. 300 km langen und ca. 35 km breiten Oberrheingrabens, dessen Entstehung während des Eozäns (vor ca. 56 - 34 Millionen Jahren) parallel zur alpidischen Orogenese begann ([Ziegler, 1992](#)). Während der Grabenbildung wurden die angrenzenden Berge (westlich: Schwarzwald und Vogesen, östlich: Odenwald und Pfälzerwald) entgegengesetzt zum Graben um bis zu 2200 m angehoben und wieder erodiert. Im Graben bildeten sich dagegen Absenkungen von bis zu 3500 m Tiefe (Heidelberger Loch) die weitgehend mit Sedimenten aufgefüllt wurden, wobei der einsinkende Graben das Hauptsedimentationsgebiet für das vom Rhein transportierte alpine Erosionsmaterial aus dem Süden darstellte ([Hagedorn, 2004](#)). Nach einer Deposition von überwiegend feinklastischen Sedimenten im Tertiär und Altquartär wurden, vor allem während der Eiszeiten, im Jungquartär deutlich grobkörnigere Sedimente (kiesige Sande und sandige Kiese) abgelagert. Aufgrund ihrer Mächtigkeit und Ergiebigkeit sind diese oberen quartären Sedimente, im Vergleich zu den tiefer gelegenen tertiären Ablagerungen, im Untersuchungsgebiet wasserwirtschaftlich von größerer Bedeutung ([Hoppe, 1999](#); [Weber et al., 2015](#)). Die Mächtigkeit (Abbildung 8) kann im Hessischen Ried zwischen 10 m nördlich von Darmstadt bis über 250 m nahe des südlichen Odenwalds variieren ([Hagedorn, 2004](#)).

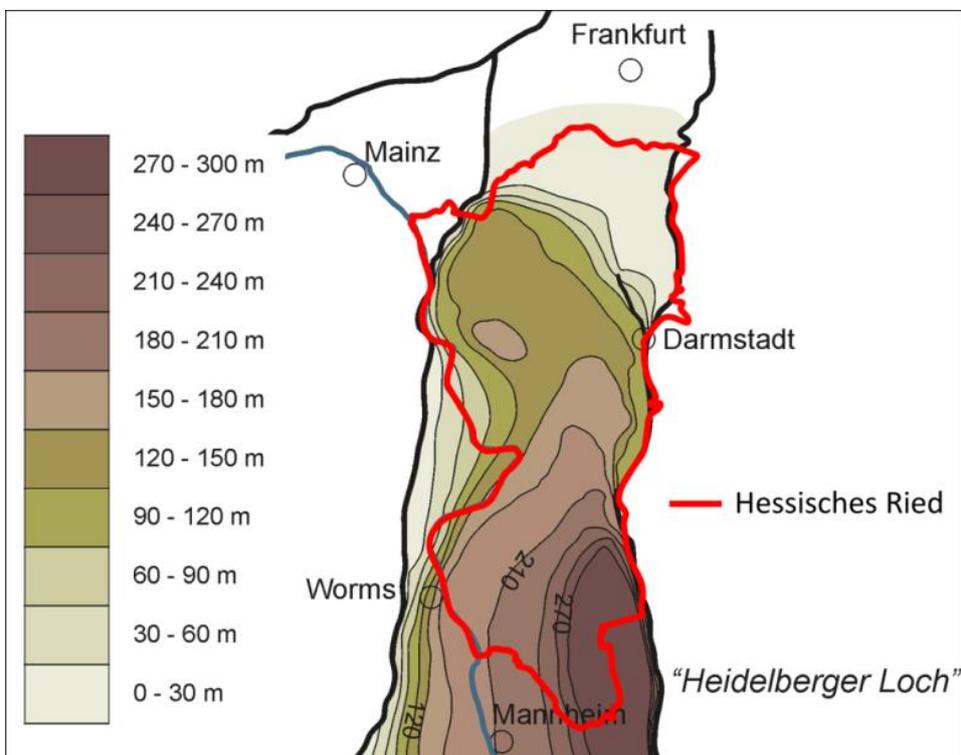


Abbildung 8. Mächtigkeit des Quartärs im Hessischen Ried verändert nach [Hagedorn \(2004\)](#)

Die quartären Sedimente bestehen hauptsächlich aus kalzitreichen fluviatilen und limnischen Schluffen, Sanden und Kiesen des Alt-Rheins und Neckars, die sich im nördlichen Ried mit den

Aufschüttungen des Mains verzahnen. An den Talausgängen des Odenwalds sind zudem teilweise großflächige Schwemmfächer durch die Odenwaldbäche abgelagert worden. Die jüngsten Ablagerungen werden von Hochflutsedimenten und Rinnenfüllungen des Rheins und des Neckars aus dem jüngeren Pleistozän und Holozän gebildet (Abbildung 9).

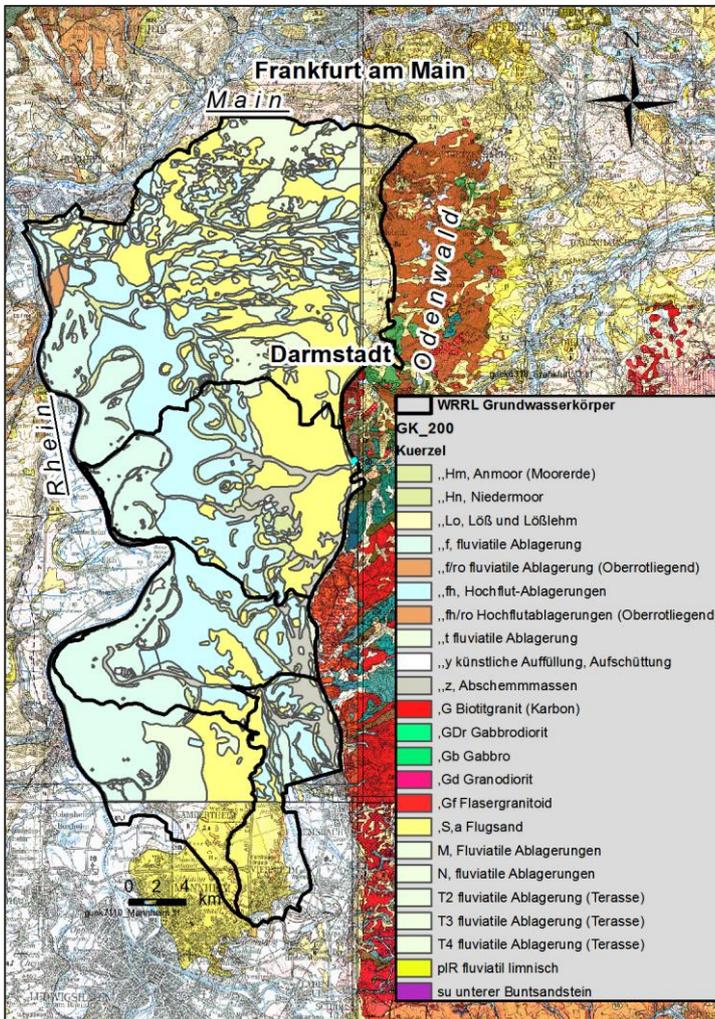


Abbildung 9 Geologische Karte des Hessischen Rieds, GÜK 1 : 200.000

Laut [Kupfahl et al. \(1972\)](#) ist der nördliche Teil des Hessischen Rieds durch eine Wechsellagerung aus Terrassensedimenten (Sande, Kiese, Tone), Flugsanden und z. T. Hochflutablagerungen (tonig, sandiger Schluff) aufgebaut. Im südwestlichen rheinnahen Bereich befinden sich vorwiegend fluviatile Ablagerungen wie Schluffe, Sande und Kiese, die in geringem Umfang von quartären Niedermoorstreifen unterbrochen werden. Im Südosten sind überwiegend pleistozäne Hochflutablagerungen des Alt-Rheins und –Neckars anzutreffen, die von Flugsanden und Niedermoorstreifen unterbrochen werden.

Vor den Talausgängen des Odenwalds sind zudem großflächige Schwemmfächer zu finden. Die jüngsten Ablagerungen im Hessischen Ried stellen die spätpleistozänen bis holozänen Hochflutsedimente und Rinnenfüllungen der Rhein und Neckar-Altläufe dar. Zu den jüngsten landschaftsprägenden Elementen gehören zudem die Dünensande und Lößablagerungen, die während der vegetationslosen Kaltzeiten aus den Rheinablagerungen ausgeblasen wurden ([Rothe, 2012](#)).

In den quartären Grundwasserleitern des Hessischen Rieds ist neben den primär aus alpidischer Ablagerung stammenden Eisensulfiden von einem überwiegenden Anteil an sekundär gebildeten Sulfiden auszugehen, welche sich unter anoxischen Bedingungen gebildet haben (siehe Kapitel 2.5.2).

3.2. Boden

Die Bodenbildung im Hessischen Ried wird neben dem abgelagerten Substrat hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit dem Grundwasser bestimmt. In den unter Grundwassereinfluss stehenden Rheinniederungen mit rezenten Auen und Altarmen haben sich somit vorwiegend Auenböden (Auengleye) entwickelt. In den daran nach Osten hin anschließenden Terrassensedimente und den abgelagerten Flugsanden der pleistozänen Rheinterrassen herrschen Braunerden und Parabraunerden vor. Auf den o. g. Schwemmfächern in Richtung Odenwaldrand sind vor allem Kolluvien entwickelt. Zudem ist im südlichen Bereich der Verlauf des Alt-Neckars durch die Bildung organischer Böden nach seiner Verlandung gut zu erkennen (siehe Bodenkarte von Hessen 1:50.000, BK 50).

3.3. Hydrogeologie

Hydrogeologisch bilden die vorwiegend feinklastischen Sedimente aus dem Tertiär und Altquartär die Basis unter den deutlich grobkörnigen Sedimenten (kiesige Sande und sandige Kiese) des Jungquartärs. Die mächtigen und sehr ergiebigen jungquartären Sedimente sind zudem im zentralen Bereich des Untersuchungsgebiets einer Stockwerkstrennung durch feinkörnige Schichten unterlegen. Dabei lassen sich laut [BGS \(2012\)](#), neben drei Zwischenhorizonten (ZH 1 - ZH 3) zwei flächig ausgebildete feinkörnige Trennhorizonte (Schluffe, Tone, teilweise schluffig-tonige Feinsande) in unterschiedlichen Tiefenlagen über größere Entfernungen korrelieren. Diese werden im Folgenden als „Oberer Ton“ und „Unterer Ton“ bezeichnet. Der Untere Ton ist an den östlichen Grabenschultern flächendeckend und mit großen Mächtigkeiten verbreitet und keilt nach Westen hin aus. Mit einer Mächtigkeit von bis zu 35 m unterteilt er, in einer Tiefe von ca. 60 bis 100 m u. GOK, den wasserwirtschaftlich genutzten Teil des Grundwasserleiters in einen oberen und einen unteren Bereich. Der Obere Ton ist dagegen vergleichsweise lückenhaft verbreitet und erreicht eine maximale Mächtigkeit von knapp 20 m (Abbildung 10) in einer Tiefe von 20-60 m u. GOK ([BGS, 2012](#)). Die hydraulische Trennwirkung der Tonschichten und Zwischenhorizonten lässt sich in den betroffenen Gebieten durch Wasserstands-/Druckdifferenzen von mehreren Metern zwischen nahegelegenen Messstellen, welche in verschiedenen Grundwasserstockwerken verfiltert sind, belegen ([Weber et al., 2015](#)).

Der Grundwasserstand (Abbildung 10), variiert im Hessischen Ried zwischen 82 bis 135 m ü NN. Aufgrund des abfallenden Geländes sind in der Nähe des Rheins vorwiegend geringe Flurabstände bis 0,5 m u. GOK möglich, während an der Grenze zum Odenwald und südlich von Darmstadt große Grundwasserflurabstände von > 30m u. GOK anzutreffen sind. Die übergeordnete Grundwasserfließrichtung folgt einem flachen hydraulischen Gradienten von ca. 0,5‰ von Osten (Odenwald) nach Westen in Richtung Rhein mit höheren Gradienten nahe dem Odenwald. Im nördlichen Bereich des Hessischen Riedes fließt das Grundwasser dem Main zu (Abbildung 10). Dies führt zu vergleichsweise langsamen Grundwasserfließgeschwindigkeiten bzw. Transportzeiten im Grundwasserleiter.

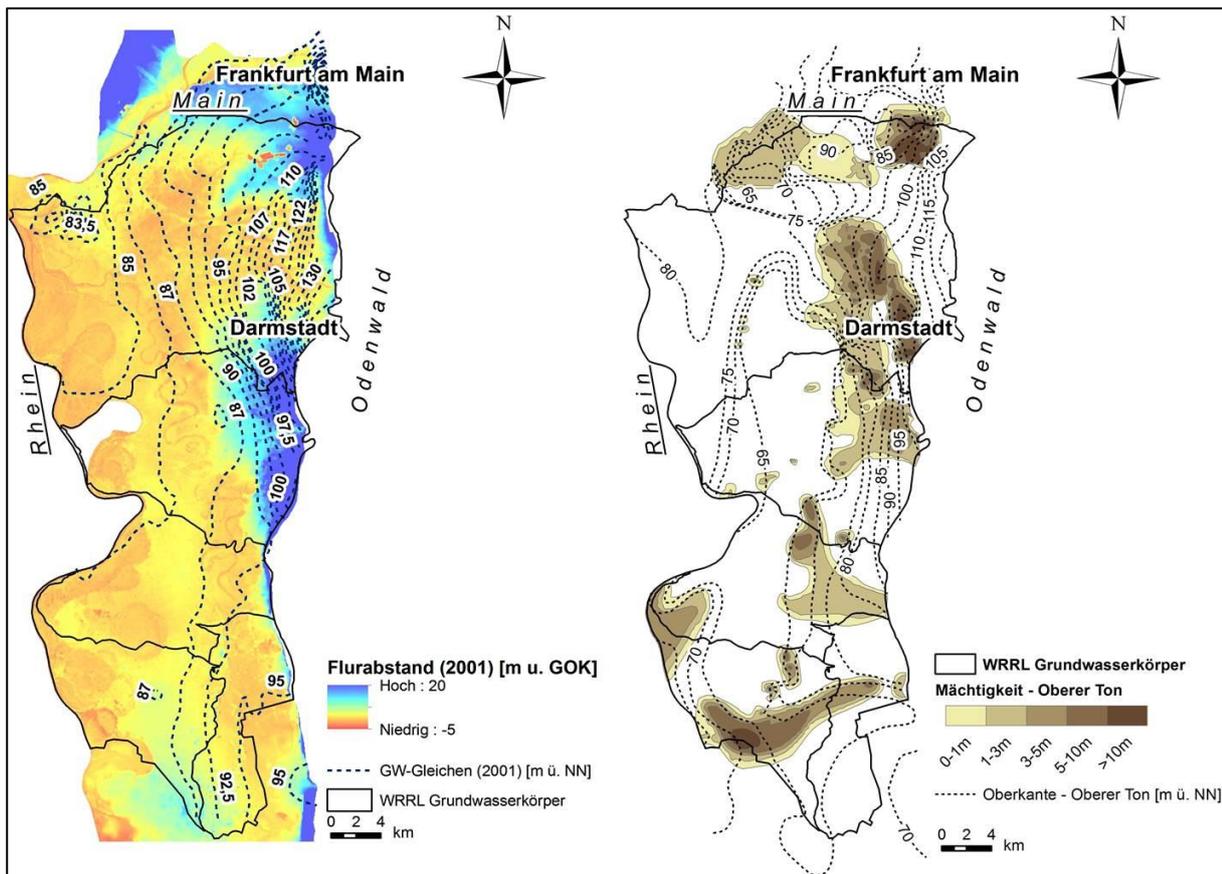


Abbildung 10 Hydrogeologische Situation im oberen Grundwasserleiter des Hessischen Rieds; links: Flurabstand und Grundwassergleichen (Stand 2001); rechts: Verteilung, Lage und Mächtigkeit des Oberen Tons ([Weber et al., 2015](#))

Das Hessische Ried wurde in fünf WRRL Grundwasserkörper mit den ID's 2398, 2396, 2395, 2394 und 2393_3101 unterteilt. Die Abgrenzung dieser Grundwasserkörper erfolgte nach hydrogeologischen und hydrologischen Kriterien. Dabei wurden die Grenzen der hydrogeologischen Teilräume nach [Fritsche et al. \(2003\)](#) mit den Grenzen von hydrologischen Einzugsgebieten verschnitten ([HMUKLV, 2015](#)).

Die natürliche Grundwasserneubildung im Hessischen Ried wird hauptsächlich durch Niederschläge bestimmt, wobei auch Zuflüsse aus dem Odenwaldrand sowie die In- und Exfiltration der Oberflächengewässer eine Rolle spielen ([HMULV, 2005](#)). Der durchschnittliche Jahresniederschlag liegt in dieser Region bei ca. 600 mm/a im Westen und bis zu 700 mm/a nahe dem Odenwald. Die Grundwasserneubildung wird stark durch die effektiven Niederschläge in den Wintermonaten beeinflusst, sie beträgt im Durchschnitt ca. 137 mm/a (flächengemittelte Werte aus den Jahren 1960-2011 nach [Weber et al. \(2015\)](#)). Dabei können Schwankungen zwischen Trockenjahren (bspw. 1964 oder 1973) und Nassjahren (bspw. 1965 oder 1981) von über 250 mm/a auftreten (siehe Abbildung 11). Auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ist die Grundwasserneubildung gegenüber Wald- oder Grünlandflächen mit ca. 154 mm/a erhöht.

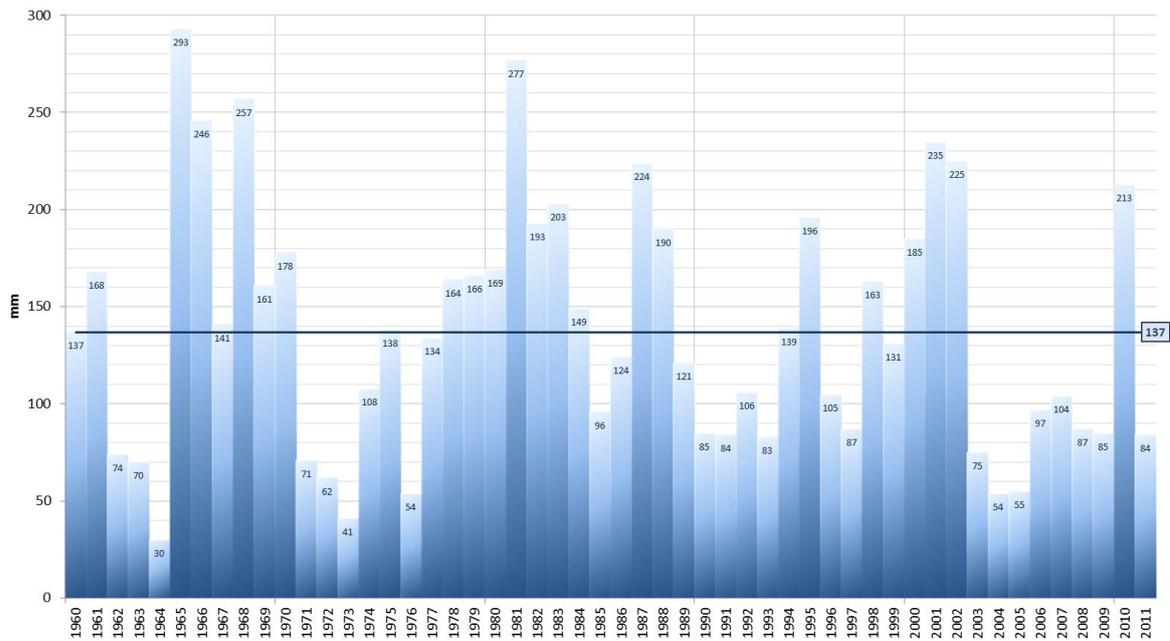


Abbildung 11 Flächengemittelte jährliche Grundwasserneubildung im Hessischen Ried (BGS, 2012)

3.4. Flächennutzung und Wasserwirtschaft

Das Hessische Ried war bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts eine sumpfige Naturlandschaft, die durch anthropogene Einflüsse zu einer bewirtschafteten Kulturlandschaft hin verändert wurde und nun durch intensive landwirtschaftliche Nutzung sowie ausgedehnte Wohn- und Industriestandorte geprägt ist (HMULV, 2005).

In den fünf ausgewiesenen Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds werden ca. 32% der Fläche ackerbaulich genutzt. Weitere 5 bis 8% entfallen auf Dauergrünland und Flächenstilllegungen und jeweils ca. 23% der Fläche sind Siedlungsflächen oder mit Wald bestanden. Die verbleibende Fläche wird überwiegend als Grünland, Feuchtgrünland oder Brachflächen klassifiziert, auf ca. 3% finden sich offene Wasserflächen (Weber et al., 2015).

Die Flächennutzung der ackerbaulich genutzten Flächen ist, auf Grundlage der InVeKoS-Datenbank (*Integriertes Verwaltungs- und Kontrollsystem*) für das Jahr 2009, in Tabelle 6 in Bezug auf die landwirtschaftliche Nutzfläche (LNF) dargestellt.

Tabelle 6 Landwirtschaftliche Flächennutzung (LNF) nach Weber et al. (2015)

Nutzungsgruppen	Fläche [ha] InVeKoS 2009	Anteil an LNF
Getreide	17.724	55%
Gemüse und sonst. Handelsgewächse	5.936	18%
Hackfrüchte	4.415	14%
Ackerfutter/Futtersaaten	2.083	6%
Ölsaaten	1.626	5%
Dauerkulturen	263	1%
Eiweißpflanzen	65	0%
Sonstige Flächen	307	1%
Landwirtschaftlich genutzte Flächen	32.417	100%
Dauergrünland	5.334	-
Flächenstilllegung / aus Produktion genommen / forstliche Förderung	545	-

Demnach wird der Großteil der landwirtschaftlichen Nutzfläche für den Anbau von Getreide, Gemüse und Hackfrüchten genutzt. Dabei zeigt sich allerdings ein Anstieg des Flächenanteils der Ölsaaten, was vermutlich durch einen vermehrten Anbau von Biokraftstoffen erklärt werden kann. Aufgrund veränderter agrarpolitischer Rahmenbedingungen muss zudem damit gerechnet werden, dass ein größerer Teil der in 2009 vorhandenen Stilllegungsflächen wieder landwirtschaftlich bewirtschaftet wird.

3.4.1. Grundwasserentnahme und -anreicherung

Aktuell werden die jungen quartären Sedimente, mit einer jährlichen Grundwasserentnahme von ca. 100 Mio. m³, intensiv zur Deckung der Trinkwasserversorgung und des Wasserbedarfs von Landwirtschaft und Industrie genutzt ([Weber et al., 2015](#)). Die Grundwasserentnahmeraten im Hessischen Ried stiegen in den Jahren 1960 bis 1980 von 100 auf 190 Mio. m³/a an. In Kombination mit der geringen Grundwasserneubildung in Trockenjahren wie 1971 -1973 kam es dabei häufig zu Setzungsschäden an Gebäuden sowie Schäden an Wäldern durch Wassermangel. In Nassjahren mit erhöhten Niederschlägen und dementsprechend niedrigem Wasserbedarf, vor allem durch die Landwirtschaft, kam es dagegen oft zu Vernässungsschäden an Gebäuden und Straßen in Bereichen mit geringen Grundwasserflurabständen.

Um Schäden durch schwankende Grundwasserstände vorzubeugen, wird im Hessischen Ried mit einem komplexen Grundwassermanagementsystem die Wasserentnahme und Grundwasseranreicherung über Bewässerung und Infiltration gesteuert ([HMULV, 2005](#)). Die Hintergründe, Zielgrundwasserstände und Maßnahmen sind im „Grundwasserbewirtschaftungsplan Hessisches Ried“ geregelt ([RP-Darmstadt, 2013](#)).

3.5. Stoffeinträge im Hessischen Ried

Abgesehen von Einträgen aus Oberflächengewässern, die in direktem Kontakt mit dem Grundwasser stehen, erfolgen die Stickstoffeinträge im Hessischen Ried immer über die ungesättigte Zone bzw. Bodenzone in den Grundwasserleiter. Der Stoffeintrag ist dabei von der Kombination aus Flächennutzung und Bodeneigenschaften abhängig, woraus sich die Höhe der Nitrateintragsgefährdung ergibt.

3.5.1. Landwirtschaftliche Flächen

Nach der „guten fachlichen Praxis“ sollten gemäß alten Düngeverordnung (DüV) N-Salden im betrieblichen Nährstoffvergleich von 60 kg-N/ha und gemäß der neuen Düngeverordnung vom 26. Mai 2017 ab 2018 max. 50 kg N/ha (3-Jahresmittel) im gleitenden dreijährigen Mittel nicht überschritten werden. Die durch N-Flächenbilanzüberschüsse in den Boden eingetragenen Stickstoffverbindungen können mit dem Sickerwasser aus dem Boden in das Grundwasser ausgewaschen werden.

Laut [Weber et al. \(2015\)](#) weisen landwirtschaftliche Betriebe in Südhessen stark variierende N-Flächenbilanzüberschüsse auf, wobei besonders große Unterschiede in Abhängigkeit von der Erntefrucht zu erkennen sind, so dass für einzelne Kulturen Werte deutlich über 50 kg-N/ha (in Einzelflächen > 100 kg-N/ha) festgestellt werden konnten. Mittlere herbstliche N_{min}-Gehalte (Gehalt an mineralisierten Stickstoffverbindungen im Boden) wurden auf den Dauerbeobachtungsflächen in den betrachteten Kooperationsräumen in den Jahren 2011 bis 2013 zwischen 30 und 76 kg-N/ha im „Südlichen Ried“ und 30 bis 56 kg-N/ha in den „Riedsanden“ beobachtet, ebenfalls mit Maximalwerten deutlich über 100 kg-N/ha. Die

Schwankungsbreite der gemessenen Werte umfasst dabei 33 bis 113 kg-N/ha im „Südlichen Ried“ 26 – 120 kg-N/ha in den Riedsandten (jeweils 25. bis 75. Perzentil der Messwerte).

Der Anteil des in das Grundwasser verlagerten Nitrats (Nitrat-Eintrag) am N-Flächenbilanzüberschuss, wird neben der Bewirtschaftung (u. a. Saattermin, Anbaukultur, Düngemittel, Ertrag, Zwischenfruchtanbau, auf der Fläche verbleibende Erntereste, Beregnungsintensität), Witterungsbedingungen, Pflanzenwachstum, Bodenbearbeitung und Beregnungsintensität wesentlich durch die bodenhydraulischen Eigenschaften (Feldkapazität, Wasserhaltefähigkeit und Lagerungsdichte des Bodens), effektive Durchwurzelungstiefe, die Sickerwasserrate und die Denitrifikationsleistung (Bodenart, Humusgehalt, pH-Wert) in der Bodenzone bestimmt. Dabei reduziert sich die Gefahr einer Nitratauswaschung im niederschlagsreichen und vegetationsarmen Winterhalbjahr, wenn das Sickerwasser aufgrund einer hohen Feldkapazität bei vergleichsweise geringer Sickerwasserrate eine mehrjährige Verweilzeit in der durchwurzelten Bodenzone aufweist und damit aufgebrauchte N-Flächenbilanzüberschüsse ggf. über mehrere Vegetationsperioden dem Boden über die Pflanzenwurzeln wieder entzogen werden können. Des Weiteren kann ein Teil des eingetragenen Nitrats im Boden durch heterotrophe Denitrifikation reduziert werden. Durch sich zersetzende Biomasse wird C_{org} im Boden in ausreichender Menge nachgeliefert, so dass die Denitrifikation in der Bodenzone fortlaufend regeneriert wird.

3.5.2. Denitrifikationsleistung der ungesättigten Zone/Bodenzone

Im HLUG-Rahmenprojekt ([Weber et al., 2015](#)) wurden landwirtschaftlich genutzte Flächen als nitrateintragsgefährdete Gebiete abgegrenzt, wenn aufgrund der Bodeneigenschaften ein Nitrat-Eintrag von > 50 mg/l in das Grundwasser zu erwarten ist, auch wenn die für die Stoffeinträge im Hessischen Ried o. g. N-Flächenbilanzüberschüsse von < 60 kg-N/ha nach der o. g. „guten fachlichen Praxis“ eingehalten werden. Dabei wurden Sickerwässer durch Grundwassergütemessungen in GWM mit FOK max. 5 m unter Grundwasseroberfläche untersucht. Es wurde deutlich, dass Sickerwasser unter Böden mit hoher Denitrifikationsleistung einen deutlich anderen Chemismus aufweist als Sickerwässer unter Böden mit geringer Denitrifikationsleistung (Abbildung 12).

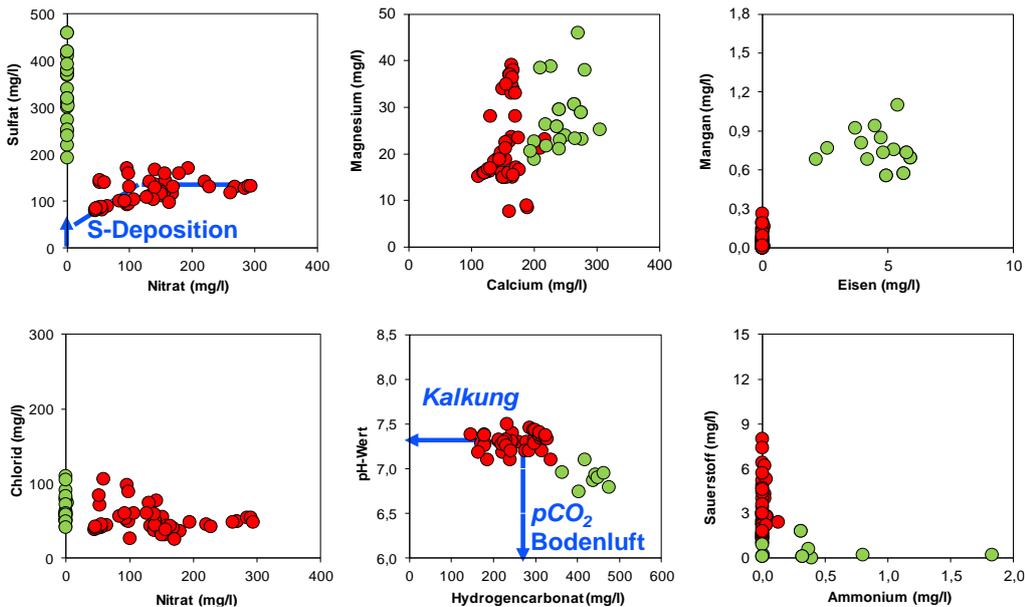


Abbildung 12 Diffuse Stoffeinträge in das Grundwasser (Sickerwasser) unter nitrateintragsgefährdeten Gebieten (rot) und auf Böden mit hoher Denitrifikationsleistung (grün), abgeleitet aus gemessenen Stoffkonzentrationen (1980 - 2011) in 12 GWM im Hessischen Ried ([Weber et al., 2015](#)).

In den untersuchten nitrateintragsgefährdeten Gebieten (geringe Denitrifikationsleistung) wurde nach [Weber et al. \(2015\)](#) mit dem Sickerwasser Nitrat mit Konzentrationen von 45 bis ca. 300 mg/l sowie 80 bis 170 mg/l Sulfat eingetragen. Das Wasser weist zudem weitgehend oxische Bedingungen mit geringen Eisen-, Mangan- und Ammonium-Konzentrationen und durch den CO_2 -Partialdruck der Bodenluft bedingte Hydrogencarbonatkonzentrationen von 150 bis 340 mg/l auf. Calcium sowie Magnesium sind in den karbonathaltigen Sedimenten über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht reguliert wobei Abweichungen durch variable Magnesium-Gehalte im Kalk oder durch gezielte Magnesium-Düngung erklärt werden können. Im Vergleich dazu ist das Sickerwasser unter Böden mit hoher Denitrifikationsleistung anoxisch, nitratfrei und weist erhöhte Sulfat- und Hydrogencarbonatkonzentrationen sowie einen saureren pH-Wert mit daraus resultierenden höheren Calciumkonzentrationen (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) auf. Die Eisen- und Mangan-Konzentrationen liegen im Milligramm-Bereich, während die Ammonium-Konzentrationen zwischen ammoniumfrei und mehreren Milligramm pro Liter variieren.

Als nitrateintragsgefährdete Gebiete (Stufe 1) wurden nach [Weber et al. \(2015\)](#) vor allem die flugsandreichen Böden am Odenwaldrand zwischen Weiterstadt, Griesheim, Pfungstadt und Jugenheim sowie im Bereich des Lorscher Walds von Hüttenberg bis Lampertheim eingestuft. Zudem sind im Westen des Hessischen Rieds nitrateintragsgefährdete Flächen mit nicht-eintragsgefährdeten Flächen eng verzahnt.

3.5.3. Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone

Für das Hessische Ried existiert eine prozessbasierte Modellierung des Bodenwasserhaushalts, basierend auf der hydrologischen Modellierungs- und Simulationssoftware „MIKE-SHE“ (DHI – Institute for Water and Environmen, Dänemark) wobei alle relevanten Prozesse wie Interzeption, Evaporation, Transpiration, Versickerung und kapillarer Aufstieg sowie die künstliche Beregnung landwirtschaftlich genutzter Flächen, mit Niederschlag potentieller Verdunstung als Eingangsgrößen berücksichtigt werden ([Weber et al., 2015](#)).

Die zur Berechnung erforderlichen bodenhydraulischen Kennwerte (Speichervermögen, Durchlässigkeit) im Untersuchungsgebiet wurden aus den digitalen Bodenflächendaten der Bodenkarte „BFD50“ übernommen. Die Auswertung im Hinblick auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen (InVeKoS GIS 2009) hat ergeben, dass das Sickerwasser in der ungesättigten Zone unter dem Großteil der Flächen (60,8%) einer mittleren Verweilzeit zwischen 3 bis 9 a unterliegt. Unter 22,2% der Flächen treten höhere Verweilzeiten auf.

3.5.4. Geogenes N-Freisetzungspotential

In Gebieten mit sehr geringem Grundwasserflurabstand mit teilweise grundwasserbeeinflussten Böden kam es in der Vergangenheit durch Entwässerung für landwirtschaftliche Nutzbarmachung (Grünlandumbruch) sowie starken Grundwasserstandsschwankungen zu einer Belüftung von vormals anoxischen Böden. Bei der Entwässerung und Bearbeitung von anoxischen Böden wie Niedermoor, Moorgley, Anmoorgleye und Tiefumbruchböden muss aufgrund hoher Mineralisierungsraten (siehe Kapitel 2.3) von hohen Nitratreinträgen in das Grundwasser ausgegangen werden. Diese Böden mit geogenen Freisetzungspotentialen wurden daher in dem Projekt [Weber et al. \(2015\)](#), unabhängig von ihrer Nutzung, als Risikogebiete mit hoher Nitrataustragsgefährdung behandelt. Um Nitratreinträge in das Grundwasser durch N-Mineralisierung und Nitrifizierung zu vermeiden, sind auf diesen Flächen geeignete Maßnahmen zur Aufrechterhaltung einer ausreichenden Vernässung (z.B. durch landwirtschaftliche Beregnung und Bewässerung) und eine verträgliche Bodenbearbeitung erforderlich. Erhöhte Nitratreinträge in das Grundwasser in der Vergangenheit sind dabei auch auf eine zeitweilige Belüftung der u.a. entlang der Alt-Neckarschlingen im Hessischen Ried verbreiteten Niedermoor- und anmoorigen Böden während der Niedriggrundwasserstände in den 1970er und Anfang der 1990er Jahren anzunehmen.

3.5.5. Atmosphärische Deposition

Die Deposition (Gesamt- oder Bulk-Deposition) von Stickstoff- und Schwefelverbindungen aus der Atmosphäre setzt sich aus der nassen Deposition sowie der trockenen Deposition durch sedimentierende Partikel zusammen. Messungen der Bulk-Deposition in Hessen haben ergeben, dass im Hessischen Ried (Messstelle D06 in Groß-Gerau) im Zeitraum 2002 - 2004 eine Ammonium-Deposition von 5,3 kg-N/ha pro Jahr und eine Nitrat-Deposition von 3,9 kg-N/ha pro Jahr bei einem mittleren Niederschlag von 562 mm/a stattfand ([HLUG, 2010](#)). Im gleichen Zeitraum wurden an der o. g. Messstelle 4,0 kg-S/(ha·a) Sulfat bzw. inklusive Erfassung von Sulfid auf 4,7 kg-S/(ha·a) gemessen ([Dämmgen, 2007](#)). Neben der o. g. Bulk-Deposition erfolgt zudem ein Eintrag von Stickstoff und Schwefel über die akzeptorabhängige trockene Deposition von Gasen und nicht-sedimentierenden Stäuben. In Hessen wurde im Jahr 2004 eine mittlere jährliche Gesamtdeposition von etwa 27,6 kg-N/ha berechnet, wobei auf Agrarland 16,7 kg-N/ha und unter Wald über 40 kg-N/ha errechnet wurden ([Weber et al., 2015](#)). Dabei werden laut dem Waldzustandsbericht Hessen für das Jahr 2012 etwas geringere Stickstoff-Einträge von 6,7 kg-N/(ha·a) im Freiland, 13,2 kg-N/(ha·a) unter Buchenwald und 26 kg-N/(ha·a) unter Fichtenbestand bilanziert.

3.5.6. Oberflächengewässer

Die Fließgewässer im Hessischen Ried weisen aufgrund des teilweise hohen Abwasseranteils abschnittsweise hohe Nährstofffrachten auf. Aufgrund ihrer entwässernden Funktion und der geringen Grundwasserflurabstände stehen sie meist in Interaktion mit dem Grundwasser und infiltrieren teilweise erheblich in den Grundwasserleiter ([Engelhardt et al., 2011](#)). In der

hyporheischen Zone wird allerdings Nitrat und Sauerstoff meist vollständig abgebaut, so dass allenfalls nitratarmes, sulfat- und hydrogencarbonatreiches Wasser in den Grundwasserleiter infiltriert ([Bergmann et al., 2013](#); [Weber et al., 2015](#)).

3.6. Grundwasserbeschaffenheit

In dem Rahmenprojekt ([Weber et al., 2015](#)) sowie der Arbeit von [Preiß \(2013\)](#) wurde eine räumlich-zeitliche Bestandsaufnahme der Grundwasserbeschaffenheit durch Auswertung der Beschaffenheitsdaten nach GruSchu (Fachinformationssystem Grund- und Trinkwasserschutz Hessen²) von insgesamt 300 Messstellen erstellt. Die Messdaten wurden dabei zur Erfassung der hydrochemischen Schichtung der Grundwasserbeschaffenheit räumlich dreidimensional, im Hinblick auf ihre Position im Grundwasserströmungsfeld, ausgewertet. Die Messdaten wurden entsprechend der Pumpenposition bei der Probenahme der Position der Filterstrecke bzw. der Filteroberkante (FOK) der GWM zugeordnet und entsprechend ihrer Tiefenlage relativ zur Lage der Grundwasseroberfläche (GWO) dargestellt.

3.6.1. Nitrat

In den folgenden Abbildungen ist die mittlere Nitratkonzentration der untersuchten Messstellen für die Zeiträume 2000 - 2012 (Abbildung 13), 1990-1999 (Abbildung 14) und 1980-1989 (Abbildung 15) dargestellt. Die Größe der Symbole in den Kartendarstellungen gibt die Tiefenlage der Filteroberkante unter Grundwasseroberfläche von 2001 an: Kleine Kreise zeigen flach (oberflächennah) verfilterte GWM, große Kreise verdeutlichen tief verfilterte GWM.

² <http://gruschu.hessen.de> (21.05.2017)

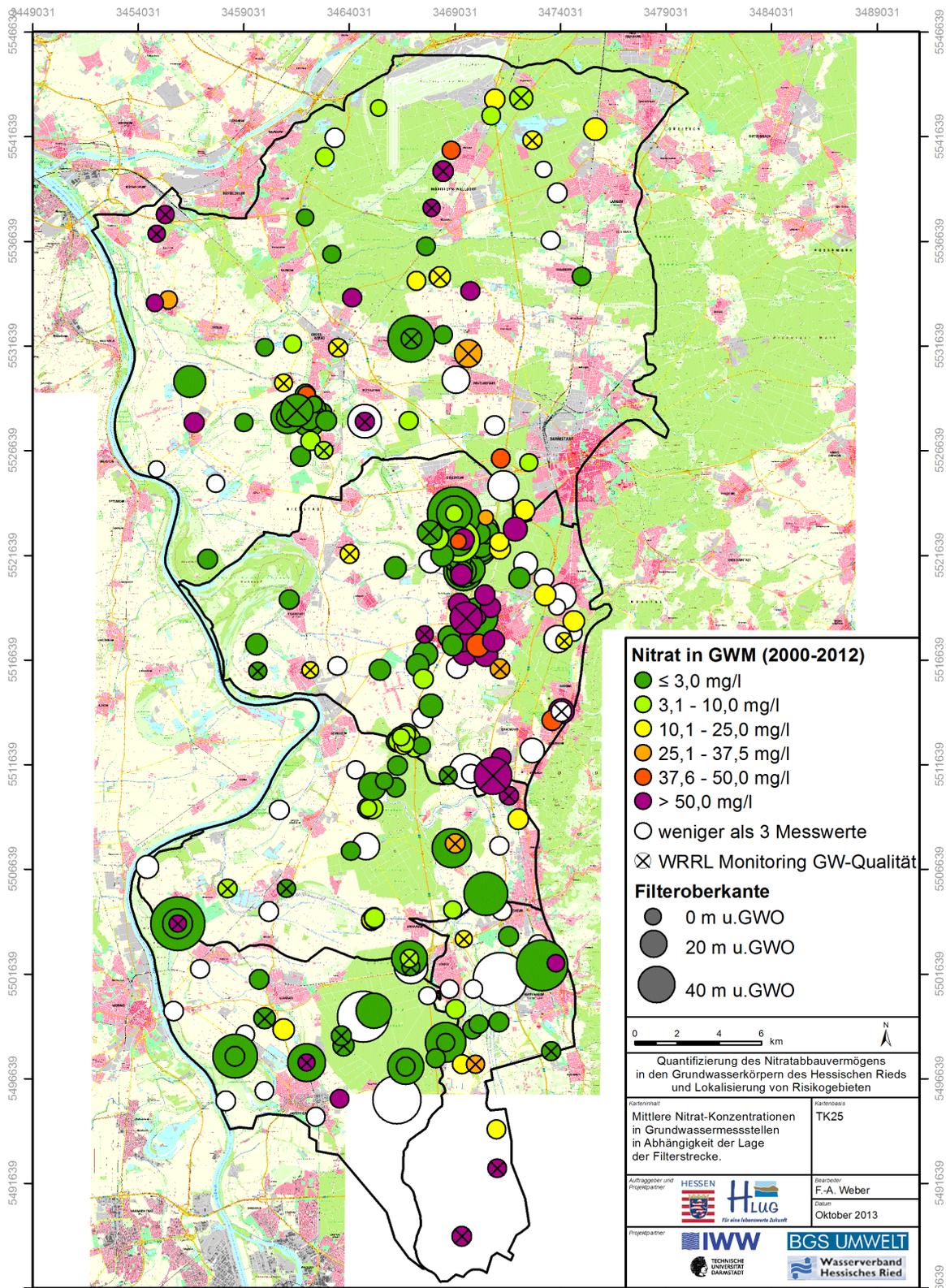


Abbildung 13 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 2000-2012. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen (Weber et al., 2015)

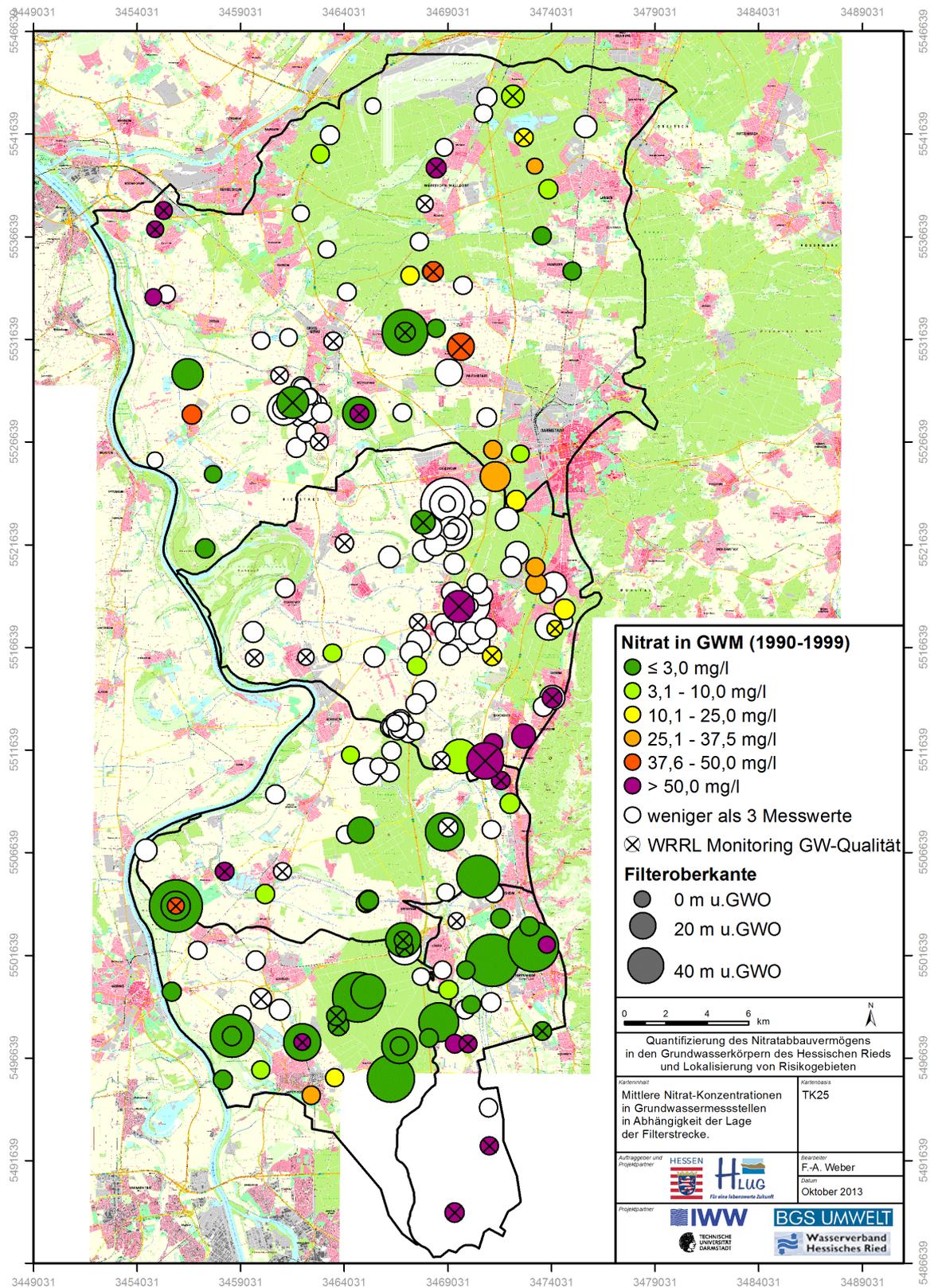


Abbildung 14 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 1990 - 1999. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen (Weber et al., 2015).

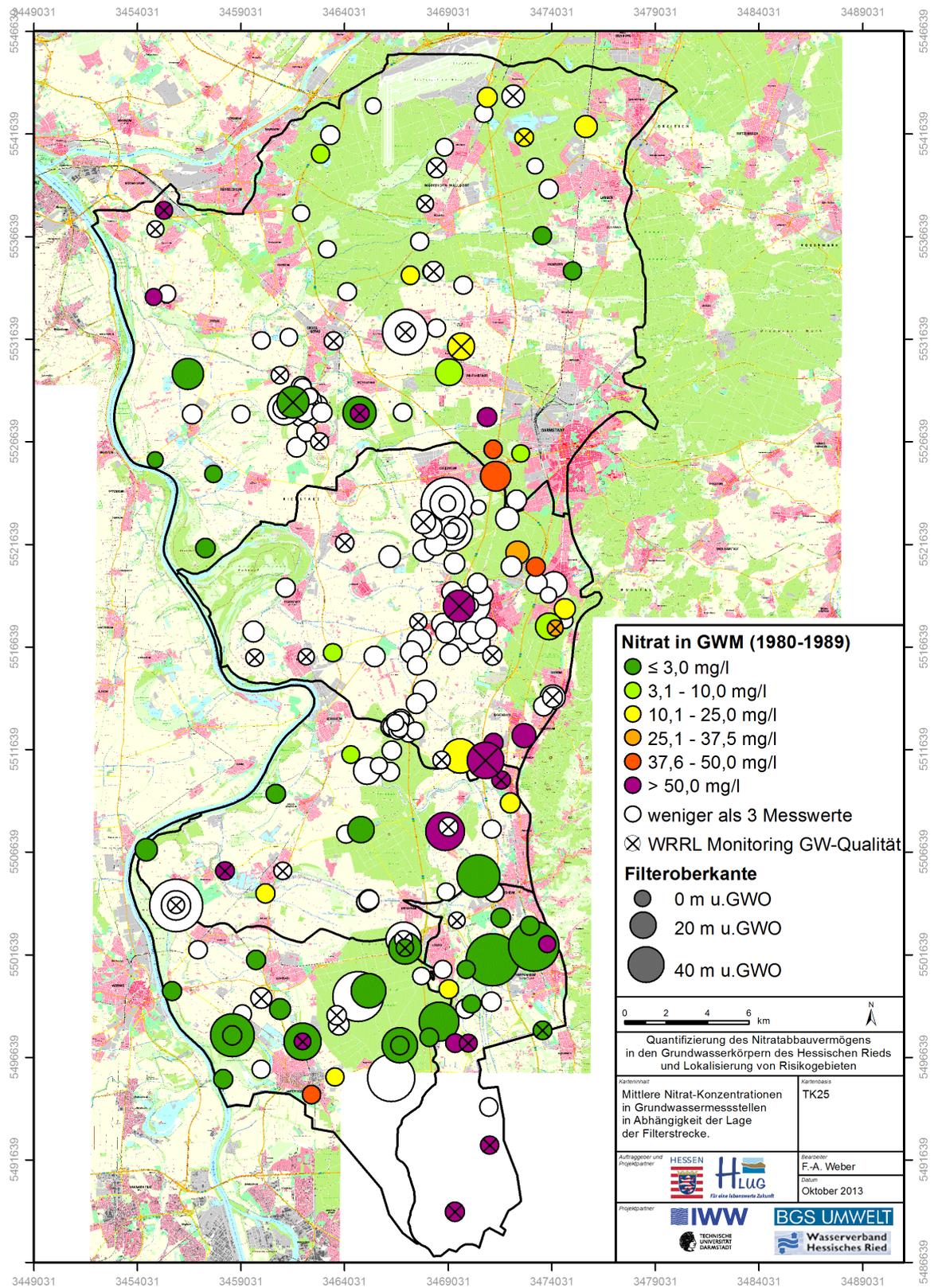


Abbildung 15 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 1980 - 1989. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen [Weber et al. \(2015\)](#).

Laut [Weber et al. \(2015\)](#) wird die kleinteilig heterogene Nitratbelastung in weiten Teilen des Hessischen Rieds dadurch deutlich, dass sich in jedem der fünf untersuchten Grundwasserkörper Grundwassermessstellen mit mittleren Nitratkonzentrationen über dem Schwellenwert von 50 mg/l, teilweise in enger räumlicher Nähe zu Messstellen mit Nitratkonzentrationen von <10 mg/l, befinden. Im Gegensatz dazu weisen im östlichen Hessischen Ried zwischen Griesheim, Pfungstadt, Seeheim-Jugenheim und Zwingenberg eine Reihe von Grundwassermessstellen auf eine flächenhafte Nitratbelastung des Grundwasserleiters von über 50 mg/l hin. Die zeitliche Auswertung der Nitrat-Konzentrationen deutet darauf hin, dass kein großflächiger Rückgang der Nitratbelastung zwischen den 1980er und 2000er Jahre zu erkennen ist.

Abbildung 16 verdeutlicht die Schichtung der Nitratbelastung in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds. Oberflächennah verfilterte Grundwassermessstellen zeigen die höchsten Nitrat-Konzentrationen während tiefere Grundwässer in der Regel geringere Nitrat-Konzentrationen aufweisen. Allerdings sind auch in größerer Tiefe bereits erhöhte Konzentrationen anzutreffen.

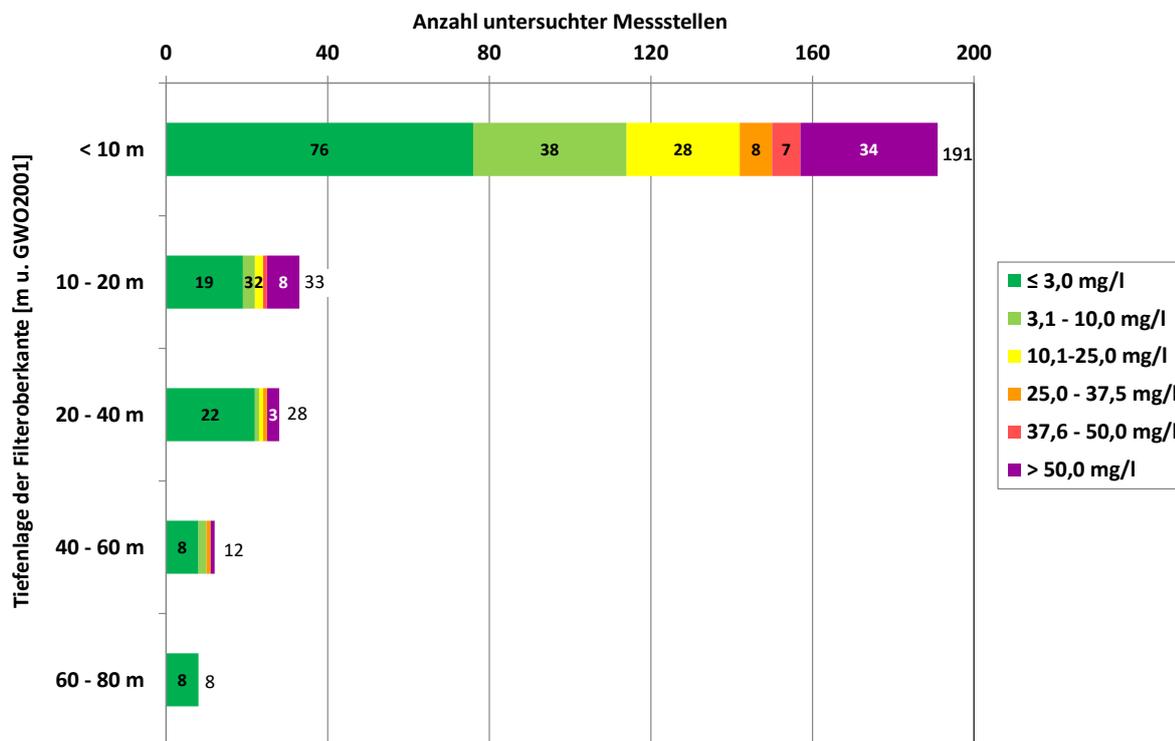


Abbildung 16 Schichtung der Nitratbelastung im Hessischen Ried: Mittlere im Zeitraum 2000-2012, Nitrat-Konzentrationen in Grundwassermessstellen in Abhängigkeit der Tiefenlage der Filteroberkante ([Weber et al., 2015](#)).

Die tiefenorientierte Auswertung der Messdaten 2000 - 2012 macht deutlich, dass 34 von 191 untersuchten flach verfilterten Messstellen (Filteroberkante < 10 m u. GWO) mittlere Nitrat-Konzentrationen von über 50 mg/l aufweisen. Im Gegensatz dazu wurden in zwölf tiefer verfilterten Messstellen zwischen Griesheim, Pfungstadt, Seeheim-Jugenheim und Zwingenberg (Filteroberkante 10 - 40 m u. Grundwasser Oberfläche von 2001) flächenhaft Nitrat-Konzentrationen > 50 mg/l gemessen. Dabei sind diese Messstellen entweder über dem Oberen Ton verfiltert oder fassen Bereiche, in denen die obere Tonschicht nicht verbreitet ist.

Messstellen mit einer Filteroberkante unterhalb von 51 m u. der Grundwasseroberfläche sind weitgehend nitratfrei.

3.6.2. Sauerstoff

Die dreidimensionale Auswertung der Bestandsdaten nach [Preiß \(2013\)](#) zeigt, dass erhöhte Nitratgehalte meist zusammen mit hohen Sauerstoffgehalten auftreten. Im Bereich der Bergstraße liegen die Konzentrationen nahe an der Sauerstoffsättigung. Neben flach verfilterten Messstellen sind auch in einigen tieferen Bereichen z. T. hohe Sauerstoffgehalte zu finden. Anoxische Bedingungen liegen überwiegend im Süden des Hessischen Rieds vor. Im Übrigen Hessischen Ried sind die Sauerstoffsättigung wie auch die Nitratkonzentrationen kleinräumig heterogen verteilt.

3.6.3. Ammonium

Die Bestandsaufnahme der im Zeitraum 2000 - 2012 gemessenen mittleren Ammonium-Konzentrationen zeigt, dass Konzentrationen über dem Schwellenwert von 0,5 mg/l vor allem in einigen flach verfilterten Grundwassermessstellen im zentralen Hessischen Ried zu beobachten sind, die typischerweise im Abstrom infiltrierender Fließgewässer oder grundwasserbeeinflusster Böden liegen. In den südlichen Grundwasserkörpern (2393_3101 und 2394_3101) wurden Ammonium-Konzentrationen > 0,5 mg/l auch in verschiedenen tief verfilterten Messstellen beobachtet. Die oben genannten Messstellen am Odenwaldrand zwischen Griesheim, Pfungstadt, Seeheim-Jugenheim und Zwingenberg mit flächendeckend erhöhten Nitrat-Konzentrationen sind dagegen weitgehend ammoniumfrei (< 0,1 mg/l).

3.6.4. Sulfat und Eisen

Hohe Sulfat-Konzentrationen von 60 bis 140 mg/l sind häufig in oberflächennah verfilterten Messstellen anzutreffen. In einigen mitteltief verfilterten Messstellen ist zudem teilweise Sulfat über dem Schwellenwert von 240 mg/l insbesondere im Abstrom der Tonschicht anzutreffen. Tiefen Bereiche der Grundwasserleiter weisen meist Sulfat-Konzentrationen < 60 mg/l auf.

Erhöhte Eisen-Konzentrationen wurden vor allem unter reduzierenden Bedingungen in tiefen Messstellen gemessen. Oberflächennah verfilterte Messstellen weisen unter grundwasserbeeinflussten Böden und im Abstrom infiltrierender Fließgewässer Konzentrationen > 1 mg/l auf. Das Grundwasser in Messstellen mit hohen Nitrat-Konzentrationen am Odenwaldrand ist dagegen weitgehend frei von Eisen (< 0,1 mg/l).

4. Methodik

4.1. Untersuchungen und Beprobung im Gelände

Um die im Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse zu identifizieren und zu quantifizieren, wurden neben Vorortparametermessungen in ausgewählten Grundwassermessstellen sowohl Grundwasser- als auch Sedimentproben im Untersuchungsgebiet entnommen und untersucht.

4.1.1. Grundwassermessstellen

Die Auswahl der Messstellen zur Untersuchung des Grundwassers erfolgte in konsekutiven Schritten von der Auswertung der Bestandsdaten der o. g. 300 Messstellen (siehe Kapitel 3.6) zu einer Messkampagne mit Vorortuntersuchungen (Multiparametermessung) und tiefenorientierten Beprobung ausgewählter Messstellen (Intervalle).

Als Auswahlkriterien galten erhöhte oder ansteigende Nitrat-, Sulfat- und Eisenkonzentrationen sowie potentielle Nitratreinträge im Einzugsgebiet. Für die tiefenorientierte Vorortuntersuchung der geochemischen Parameter des Grundwassers mittels Multiparametersonde (siehe Kapitel 4.5.1) musste neben dem Standort (Flächennutzung/Einzugsgebiet) der Ausbau (Durchmesser, Tiefe, Filterlänge) berücksichtigt werden. Dabei wurden Messstellen mit langen Filterstrecken bevorzugt bzw. vollverfilterte Messstellen ausgewählt, um möglichst repräsentative Erkenntnisse über die Redoxzonierung im Grundwasserleiter (vgl. Kapitel 2.4) sowie den Nitratabbauprozessen auf dem Fließpfad gewinnen zu können.

Bei der Auswahl der Messstellen musste, aufgrund der eingesetzten Multiparametersonde (siehe Kapitel 4.5.1), die Auswahl auf einen Innendurchmesser von mindestens 100 mm (Nennweite DN>100) beschränkt werden. Des Weiteren wurden wegen der limitierten Kabellänge (max. 30 m) nur Messstellen mit einer Filteroberkante über 30 m unter POK ausgewählt. Zudem konnten die druckempfindlichen ionenselektiven Sonden nicht tiefer als 15,2 m unter Grundwasserspiegel verwendet werden.

Aus den zur Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit begutachteten Messstellen (siehe Kapitel 3.6) wurden somit 33 Grundwassermessstellen für eine Multiparametermesskampagne ausgewählt.

Anhand der Ergebnisse der ersten Messkampagne wurden acht von den o. g. 33 Messstellen für eine zum Teil tiefenorientierte Grundwasserbeprobung ausgewählt (siehe Abbildung 17). Dabei wurden die unter Kapitel 4.5 erläuterten Analysen durchgeführt.

4.1.2. Bohrungen

Im Jahr 2012 und 2014 wurden von Bohrfirmen insgesamt 4 Inliner-Kernbohrungen im Auftrag der Hessenwasser GmbH & Co. KG im Arbeitsgebiet durchgeführt, welche zur Entnahme von Sedimentproben genutzt werden konnten. Dabei wurden drei Bohrungen im Gebiet nordwestlich von Eschollbrücken abgeteuft, welches durch eine landwirtschaftliche Flächennutzung geprägt ist. Zudem wurde im Gebiet des Jägersburger Waldes gebohrt, dessen Einzugsgebiet hauptsächlich als Waldgebiet charakterisiert ist und in dem seit 1989 eine Grundwasseranreicherung betrieben wird (Kapitel 3.4.1).

Im März 2012 wurde die Bohrung in Eschollbrücken „G 41473“ (RW: 34 68 830, HW: 55 20 900) bis 60 m u. GOK abgeteuft. Der Grundwasserflurabstand beträgt in diesem Bereich ca. 5 – 10 m u. GOK. Ebenfalls im März 2012 wurde die Bohrung im Jägersburger Wald

„GS 3373“ (RW: 34 66 220, HW: 55 07 330) bis 41 m u. GOK abgeteuft, wobei ein Grundwasserstand (Ruhewasserspiegel) in der Bohrung von 3,3 m u. GOK gemessen wurde (Knipp, 2012). Im März 2014 erfolgten zudem weitere Bohrungen nördlich von Eschollbrücken „GE 1150“ (RW: 34 69 313; HW: 55 22 682) und „GE 1170“ (RW: 34 68 592; HW: 55 21 521) mit einer Endteufe von jeweils 40 Metern.

Die Lage der Bohrgebiete sowie die Lage der mittels Grundwasserbeprobung untersuchten acht Messstellen sind mit der hydrogeologischen Situation (Grundwassergleichen, Verbreitung + Mächtigkeit Oberer Ton) in Abbildung 17 dargestellt.

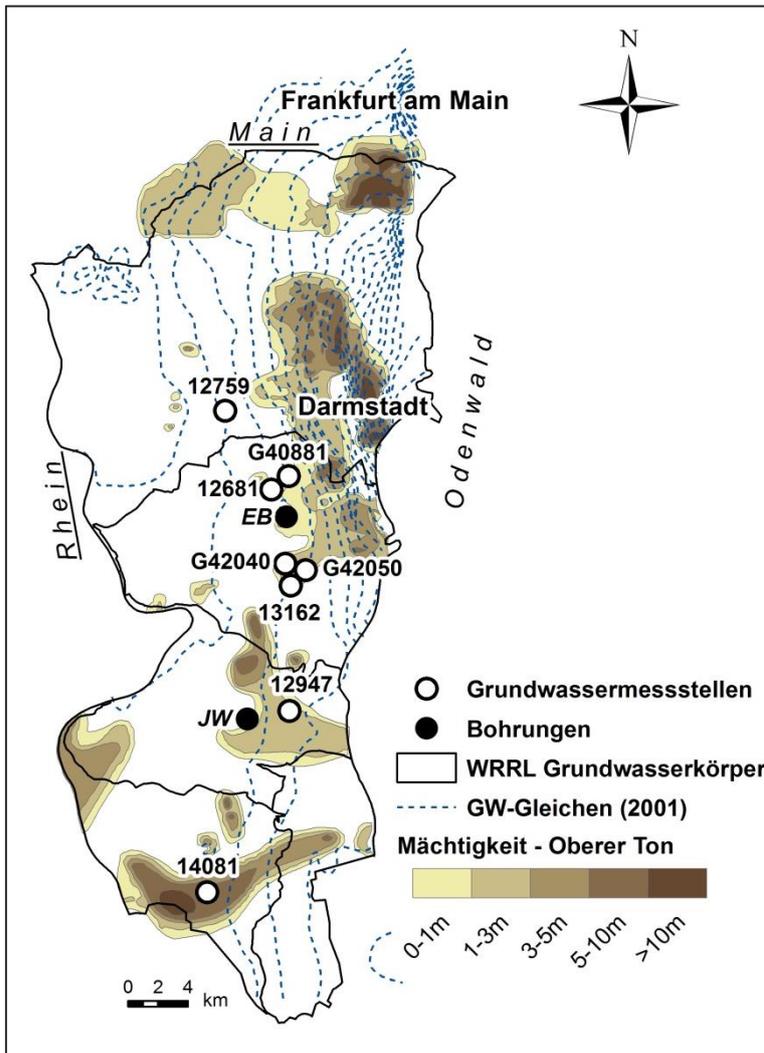


Abbildung 17 Lage der Bohrungen (EB – Eschollbrücken, JW - Jägersburger Wald) und der acht zur tiefenorientierten Beprobung ausgewählten Grundwassermessstellen im Hessischen Ried mit hydrogeologischer Situation (5 WRRL Grundwasserkörper, Grundwassergleichen (2001, Intervall 2,5 m) sowie Verbreitung und Mächtigkeit des Oberen Tons)

4.1.3. Sedimentprobenahme und Konservierung

Vor den Probenahmen erfolgte zunächst eine detaillierte Bohrkernaufnahme der gesamten Bohrung mit Sedimentansprache zur Erstellung eines Schichtenverzeichnisses nach DIN 4020. Um die entnommenen Proben vor äußeren Einflüssen zu schützen, wurden diese daraufhin unter Stickstoffatmosphäre in luftdichten und lichtundurchlässigen Probenbeuteln

(Polyethylen-Aluminium Verbundbeutel) verschweißt und innerhalb weniger Stunden bei -25°C tiefgefroren. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden die tiefgefrorenen Proben gefriergetrocknet und abschließend auf <2 mm gesiebt.

Aus den Bohrungen des Jahres 2012 wurden insgesamt 22 Proben aus repräsentativen Bereichen der angesprochenen Schichten zur Bestimmung der Zusammensetzung entnommen. Zudem wurden aus verschiedenen Tiefen größere Probemengen entnommen, um Batchversuche durchzuführen. Die Proben wurden einerseits aus repräsentativen grob- und mittelsandigen Schichten entnommen, welche die dominierenden Sedimentstrukturen in den vorliegenden Grundwasserleitern darstellen. Außerdem wurden im Jägersburger Wald Proben aus geringmächtigen z. T. tonig bis schluffigen und organischen Lagen entnommen, um zu prüfen, ob sie als lokale Abbauhorizonte eine wesentliche Rolle bei der Denitrifikation im Grundwasserleiter spielen können.

Aus den Bohrungen des Jahres 2014 in Eschollbrücken wurden zudem insgesamt fünf Proben aus repräsentativen Bereichen der angesprochenen Schichten entnommen, welche in diesem Gebiet hauptsächlich aus mittel- bis feinsandigen Sedimenten bestehen. Dabei wurden insgesamt weniger Horizonte beprobt, dafür aber größere Probenmenge von ca. 3 – 5 kg pro Schicht für den Aufbau von Säulenversuchen entnommen (siehe Kapitel 4.6.2).

4.1.4. Wasserprobenahme und Konservierung

Zur Entnahme von Grundwasserproben wurde eine 12V Tauchpumpe (GEO-DUPLO-PLUS, COMET – Pumpen, Systemtechnik GmbH & Co. KG, Pfaffschwende) verwendet. Um repräsentative Proben aus verschiedenen Tiefenstufen der durchgehend verfilterten Bereiche ausgewählter Grundwassermessstellen entnehmen zu können, wurde ein speziell angefertigtes Packersystem verwendet, in welches die o. g. Pumpe integriert wurde. Das Packersystem ist an einer zentralen Gewindestange befestigt und hat eine Länge von ca. 1 m. Die beiden Packer bestehen jeweils aus zwei Hart-PVC-Scheiben, zwischen denen sich eine mehrlagige Schicht aus dünnen Silikonscheiben befindet. Diese sind auf den Durchmesser der Grundwassermessstelle zugeschnitten und verhindern einen Zustrom aus den darunter und darüber liegenden Bereichen der Messstelle (Ein Zustrom über den Filterkies im Ringraum ist allerdings nicht gänzlich ausgeschlossen).

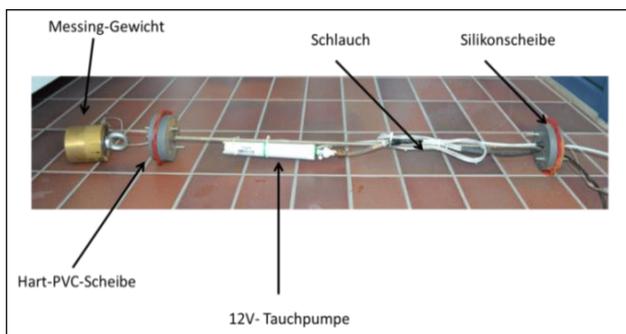


Abbildung 18 Aufbau des Packersystems mit integrierter Tauchpumpe zur tiefenorientierten Probenahme.

Die Pumpraten in diesem Versuchsaufbau sind mit ca. 100 - 150 ml/min vergleichsweise gering. Dies verhindert die Bildung eines Absenktrichters und verringert den Einfluss von präferenziellen Fließwegen während der Probenahme. Vor der Beprobung wurde zudem ein mehrfaches Totvolumen (3-faches Volumen des abgepackerten Intervalls) abgepumpt und die Probengefäße mit Probenwasser gespült.

Bei der Gewinnung von Wasserproben zur N₂/Ar (N_{2Exzess}) – Analyse (siehe Kapitel 4.5.3) wurden die Probenflaschen (125 ml, Septumflaschen) mehrfach überlaufen gelassen und in einem geeigneten Gefäß unter Wasser luftblasenfrei abgefüllt und verschlossen, um den Kontakt mit der Atmosphärenluft zu verhindern.

Wasserproben zur Analyse der Hauptionen sowie der Sulfatisotopie wurden in 100 ml Braunglasflaschen abgefüllt und während der Lagerung unter Lichtabschluss gekühlt gelagert.

Wasserproben zur Analyse von gelöstem Eisen (Fe²⁺) und Mangan (Mn²⁺) wurden zudem im Gelände mit Schwefelsäure (2N-Lösung) konserviert (pH-Wert 3-4).

4.2. Sedimentcharakterisierung – Kornverteilung, Korndichte

Neben der unter Kapitel 4.1.3 angesprochenen Ansprache der Sedimente während der Probenahme wurden zusätzlich die Korngrößenverteilung und Korndichte von ausgewählten Sedimentproben im Labor bestimmt.

4.2.1. Korngrößenverteilung – Sieb- und Sedimentationsanalyse

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde Proben, in denen der Anteil der Korngrößenfraktion mit einer Größe >0,063 mm über 90% beträgt, in Anlehnung an die [DIN_66165-2 \(1987\)](#) untersucht. Für die Trockensiebung wurden die Siebe der Maschenweiten 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm und 0,063 mm verwendet und der Rückstand gewogen.

An Proben, welche einen Anteil von >10% an der Korngrößenfraktion <0,063 mm enthielten wurden zudem eine Sedimentationsanalyse in Anlehnung an [DIN_66111 \(1989\)](#) durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit von [Michels \(2015\)](#) wurden dazu die getrockneten Sedimente in einem Gefäß mit Wasser aufgeschlämmt, durchgerührt und durch ein Feinsieb (Maschenweite 0,063 mm) gewaschen sowie der Siebdurchgang aufgefangen. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis keine Trübung bei der abgegossenen Flüssigkeit mehr erkennbar war. Das Material mit der Korngrößenfraktion >0,063 mm wurde anschließend mittels Trockensiebung (siehe oben) gesiebt. Der Feinkornanteil <0,063 mm wurde bei 105°C (bzw. bei hohem Feinanteil zur Verhinderung einer Teilchenagglomeration (Probe JW 25 - 26) bei 55°C) bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen. Anschließend wurden 45 g des Materials mit 100 ml deionisiertem Wasser angerührt und mit 25 ml des Dispergierungsmittels Natriumpyrophosphat (Na₄P₂O₇ · 10H₂O, Konzentration 0,5 g pro 1000 cm³) vermengt und in einen Messzylinder überführt und bis auf einen Liter aufgefüllt. Nach definierten Zeitintervallen (30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h) wurden die Temperatur und die Dichte der Suspension mittels Aräometer bestimmt. Die Daten wurden anschließend mit der Software GGU-SIEVE (GGU ZV mbH, Braunschweig) ausgewertet ([Michels, 2015](#)).

4.2.2. Korndichte - Pyknometrie

Die Korndichte der Sedimente wurde mittels Hydro-Pyknometrie, basierend auf der Massendifferenz zwischen dem mit Probe und Wasser gefüllten Pyknometer und dem nur mit Wasser gefüllten Pyknometer ermittelt ([Dyer, 2004](#)). Dazu wurde ein Pyknometer mit 100 ml Kapazität verwendet. Zur Bestimmung der Korndichte wurden etwa 20 g des Sedimentes genutzt ([Michels, 2015](#)). Dazu wurden die Masse des leeren und trockenen Pyknometers sowie die Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers und die zugehörige Wassertemperatur bestimmt. Zudem wurden die Masse der getrockneten Probe und die Masse des mit Probe und

Wasser gefüllten Pyknometers mit der dazugehörigen Wassertemperatur bestimmt, womit sich das Kornvolumen des eingesetzten Probematerials bestimmen ließ. Aus dem Quotienten der Probenmasse und des Kornvolumens wurde anschließend die Korndichte der Probe berechnet. Bei diesem Verfahren wurde deionisiertes, entgastes Wasser verwendet. Das zu untersuchende Sediment wurde zuvor homogenisiert und ofengetrocknet (siehe [Michels \(2015\)](#) und [Punmia & Jain \(2005\)](#)).

4.3. Quantifizierung des Abbaupotentials

Die Festphasenanalytik setzt sich einerseits aus Methoden zur quantitativen Bestimmung der Gesamt-Elementgehalte und insbesondere der reaktiven Spezies (C_{org} , Eisensulfide) zusammen, welche für diese Arbeit im Rahmen einer Masterarbeit ([Knipp, 2012](#)) einer Methodenvalidierung unterzogen wurden. Zum anderen wurden weitere Methoden zum direkten und indirekten qualitativen Nachweis sowie der Charakterisierung der Eisensulfidspezies (Rasterelektronenmikroskopie, BSE- und EDX - Analyse und Isotopenuntersuchung) und den Anteilen der in den Sedimentproben vorhandenen Schwefelspezies (XANES – Analyse, Extraktionsversuche) angewandt.

4.3.1. Methodenvalidierung

Die Methoden zur Untersuchung der Sedimente auf Kohlenstoff-, Gesamtschwefel- und Sulfidgehalte (TOC/TIC, WDRFA und CRS) wurden mit dem Ziel ausgewählt besonders geringe Gehalte an Sulfiden und organischem Kohlenstoff in den Sedimenten zu erfassen. Dabei stellen insbesondere der Nachweis und die Quantifizierung geringer Gehalte an Sulfiden-/Disulfiden hohe Anforderungen an die Analytik.

Da die Genauigkeit der Messmethoden von vielen Faktoren (Methode, Gerät, Gehalt des Analyten, Probennahme, -konservierung und -vorbereitung bzw. Präparation) abhängt, wurden in der Arbeit von [Knipp \(2012\)](#) mit dem Titel „*Charakterisierung des Nitratabbaupotentials an Bohrkernproben aus dem Hessischen Ried – Methodenvalidierung zur Lokalisierung regionaler Abbauhorizonte*“ die Methoden zur Bestimmung der Gesamt-Elementgehalte, Sulfidgehalte und der Gehalte an organischem und anorganischem Kohlenstoff mittels synthetischer Feststoff- sowie Bohrkernproben (siehe Kapitel 4.1.2) validiert und die Selektivität und Reproduzierbarkeit ermittelt.

Für die Herstellung der synthetischen Proben wurde reiner Quarzsand (*Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe; säuregewaschen, Reinheit $\geq 99\%$*) durch Mischung mit definierten Mengen verschiedener schwefel- und kohlenstoffhaltiger Verbindungen verwendet. Als Schwefelquelle diente Pyrit (*Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe; kristallin, Körnung bis ca. 0,5 mm*) sowie elementarer und organisch gebundener Schwefel (S_{org}) „L-Cystein“ (*Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe; Reinheit jeweils $\geq 99\%$*). Der Pyrit wurde unmittelbar vor der Vermischung mit dem Quarzsand mit einem Achat-Mörser zerkleinert. Als anorganische Kohlenstoffverbindung wurde Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und als organische Kohlenstoffverbindung Nicotinsäureamid ($C_6H_6N_2O$) verwendet, wobei der Quarzsand für die TOC/TIC-Messung zuvor mittels Wolfram-Carbitmühle auf $< 0,063$ mm gemahlen wurde.

Zur Bestimmung die Einwaage wurde eine Waage (*BP 210D, Sartorius, Göttingen*) verwendet, welche nach Messungen mittels Standardgewichten (10 mg, 50 mg, 100 mg) eine Standardabweichung von 0,03 mg (für Einwaage 10 mg) aufwies.

Die Präzision (Reproduzierbarkeit), als Ausmaß der gegenseitigen Annäherung von Ermittlungsergebnissen ([DIN_ISO_5725-1, 1997](#)), wurde in Form der Standardabweichung (S) bzw. als relative Standardabweichung (Variationskoeffizient V) angegeben und beschreibt die prozentuale Streuung vom Mittelwert ([DIN_38402-42, 2005](#)) (siehe Gleichung 9 und Gleichung 10).

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Gleichung 9

$$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

Gleichung 10

Die Wiederfindungsrate (WFR), zur Überprüfung von Verlusten bei der Präparation und Analyse, wurde nach [DIN_38402-42 \(2005\)](#) aus dem an der Referenzprobe gemessenen Gehalt (x_{ist}) geteilt durch vor der Probenvorbereitung zu der Probe hinzugefügten (ursprünglichen) Gehalt (μ) ermittelt (siehe Gleichung 11).

$$WFR = \frac{x_{ist}}{\mu} \cdot 100$$

Gleichung 11

Zudem erfolgte nach [Knipp \(2012\)](#) eine Bewertung der Selektivität, Linearität und Robustheit, wobei eine hohe Selektivität eine gegenseitige Beeinflussung zwischen den gemessenen Komponenten ausschließt. Die Linearität spiegelt die Abhängigkeit des Messsignals zum wahren Wert wider, wenn bei der Einwaage unterschiedlicher bekannter Gehalte die Messsignale proportional zur Konzentration der Probe sind. Die Prüfung auf Robustheit erfolgte durch den Vergleich der Ergebnisse vom Anfang und Ende einer Analysenreihe um sicherzustellen, dass die Ergebnisse nicht von kleineren Schwankungen (z.B. Gerätedrift) beeinflusst wurden.

Die Definition bzw. Bezeichnung der Grenzwerte erfolgte nach [DIN_32645 \(1994\)](#), wobei die Nachweisgrenze (NG) den geringsten nachweisbaren Gehalt des zu analysierenden Stoffes beschreibt (Nachweiswahrscheinlichkeit 50%). Die Erfassungsgrenze (EG) wird durch eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit (ca. 95%) definiert. Die Bestimmungsgrenze (BG) definiert den Gehalt eines Stoffes, welcher mit vorgegebener Genauigkeit quantitativ bestimmt werden kann.

Die Grenzwerte wurden in Anlehnung an die in der [DIN_32645 \(1994\)](#) beschriebenen Leerwertmethode, mit den Gleichungen zur Schnellabschätzung berechnet ([Knipp, 2012](#)). Die Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze wurde dabei mittels der Blindproben aus dem o. g. reinen Quarzsand und der Kalibriergeraden der synthetischen Proben (Einwaage über Messergebnis) ermittelt.

4.3.2. WDRFA – wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Methode der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) wird zur Bestimmung von Gesamt-Elementgehalten in Feststoffproben angewandt. Die zu untersuchende Probe wird durch Röntgenstrahlen zur Eigenstrahlung angeregt. Durch Röntgenstrahlung (Photonen) können ein oder mehrere Elektronen eines Elements aus einem energetisch niedrigen Energieniveau (Orbital) geschlagen werden, woraufhin ein Elektron aus einem höheren Energieniveau in die entstandene Lücke fällt und eine für dieses Element

charakteristische Strahlung emittiert ([Markl, 2008](#)). Eine Unterscheidung verschiedener Oxidationszustände ist mit diesem Verfahren nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Messung mittels WDRF-Methode mit einem „WDXRF, AXS S8 Tiger 1K“ (Bruker GmbH, Karlsruhe) mit einer Rhodium-Endfensterröhre (Rh-Anode), welche mit Elektronen aus einem Glühdraht zur Röntgenstrahlung angeregt wird ([Knipp \(2012\)](#) nach [Tucker \(2001\)](#)). Die Strahlung wird durch ein Berylliumfenster und einen zwischengeschalteten Cu-Al-Filter auf die Probe gelenkt, wodurch die charakteristische, elementabhängige Fluoreszenz entsteht. Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird im nachgeschalteten Kollimator gebündelt und auf den wellenlängendispersiven Detektor gelenkt. Dieser besteht aus einem Analysatorkristall, an dem die Strahlung nach dem Bragg'schen Gesetz gebeugt und durch Variation des Einfallswinkels in unterschiedliche Wellenlängen aufgespalten und in ein nachgeschaltetes Zählrohr mit Szintillationszähler gelenkt wird, wo die Wellenlänge und Intensität bestimmt wird. Aus der Wellenlänge (Lage) sowie der max. Intensität und der Fläche der Peaks im Fluoreszenzspektrum können die in der Probe vorhandenen Elemente identifiziert und ihr Gehalt (Peakfläche) quantifiziert werden ([Harmel, 2001](#)). Die Nachweisgrenze dieser Methode ist abhängig von der Ordnungszahl des Elementes, der Qualität des Spektrometers, der Probenmatrix und dem Verfahren zur Herstellung der Proben.

Für den Einsatz in der Blendenapparatur des o. g. WDRFA-Gerätes wurde aus den zu analysierenden Proben Pulver-Presslinge (*Powder-Pellets*) hergestellt.

Dazu wurde das Probenmaterial in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbit-Mühleneinsatz auf eine Korngröße $<0,063$ mm gemahlen und homogenisiert. Durch den Einsatz von Wolframcarbit konnten störende Einflüsse aus möglichem Mühlenabrieb auf die signifikanten Parameter (Schwefel und Eisen) unterbunden werden. Zudem wurden mögliche Verunreinigungen zwischen den Mahlvorgängen durch zusätzliche Reinigungs-Mahlvorgänge in der Scheibenschwingmühle mit säuregewaschenem, reinem Quarzsand zwischen jeder Probe verringert.

Zur Stabilisierung der Presslinge wurde Hoechst Wachs C ($C_{38}H_{76}N_2O_2$) (*Merck KGaA, Darmstadt*) als Bindemittel im Massenverhältnis 1:4 (2 g Bindemittel + 8 g Probe) verwendet. Die Einwaage erfolgte mit einer Feinwaage (*Sartorius 2004 MP, Göttingen; S.: 0,01 mg*).

Nach der Zugabe des Bindemittels wurden die Probenmaterialien, mit Achatkugeln zur Durchmischung, in einem Überkopfschüttler „GFL 3040“ (*GFL - Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel*) für 30 Minuten homogenisiert. Das Pressen erfolgte anschließend in einem für die Blendenapparatur passenden Aluminiumcup mit einer hydraulischen Tablettenpresse (*Fluxana, Bedburg-Hau*) bei 160 bar.

Zur Analyse wurde das für Schwefelerfassung optimierte Programm „Quant express best detection S300 (QEBDS300)“ verwendet. Dabei werden die Elemente Natrium bis Uran mit einer 10-fach längeren Bestrahlungsdauer detektiert, um eine möglichst niedrige Bestimmungsgrenze für Schwefel zu erzielen. Zur Validierung erfolgte eine vergleichende Messung von zwei zertifizierten Standards mit dem Programm „QEBDS300“ und dem Programm „QEBD“. Bei dem Programm „QEBD“ handelt es sich um eine universelle Methode zur Bestimmung einer unbekanntem Probenzusammensetzung.

Die Referenzproben stammen von der ETH (Eidgenössische Technische Hochschule) Zürich, die dazugehörigen Referenzmessergebnisse basieren auf energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) („X-Lab2000“, *Spektro, Kleve*).

Genauigkeit der Methode (Methodenvalidierung/Fehlerbetrachtung nach [Knipp \(2012\)](#)):

Für die Validierung der WDRFA-Methode wurden synthetische Proben aus Quarzsand mit einem Pyrit-Gehalt von 163,4 bis 537,9 mg-S/kg, S_{org}-Gehalt (L-Cystein) von 139,4 bis 1059,5 mg-S/kg und einem Gehalt an elementarem Schwefel von 104,7 bis 1001,3 mg-S/kg hergestellt.

Für den Nachweis von Eisensulfiden (kristalliner, gemahlener Pyrit) zeigte die WDRFA-Methode mit mittleren Wiederfindungsrate von 96,2 ± 17,7% und einem relativen Fehler zwischen 10% und 29% (in Abhängigkeit vom Pyritgehalt) eine hohe Richtigkeit.

Für die organische Schwefelspezies „L-Cystein“ weist diese Methode, mit einem relativen Fehler von max. 40,7% und einer mittleren Wiederfindungsrate von 112,5 ± 19,9%, ebenfalls eine hohe Richtigkeit auf. Die Wiederfindungsrate von über 100% (Messergebnisse über der Einwaage) wurden bei Proben im unteren Konzentrationsbereich festgestellt.

Für elementaren Schwefel zeigte diese Methode dagegen eine geringere Wiederfindungsrate von 65,6 ± 8,6%, welche mit steigender Konzentration weiter abnimmt. Der relative Fehler betrug hier max. 47%. Bei Gesamtschwefelgehalten von 500 bis 600 mg-S/kg belief sich der Fehler auf rd. 10% für das L-Cystein und rd. 20% für Pyrit.

Tabelle 7 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Schwefel mit der WDRFA-Methode nach [Knipp \(2012\)](#)

Genauigkeit							
Schwefelspezies		Einwaage [mg-S/kg]	absoluter Fehler [mg-S/kg]	relativer Fehler [%]	Wiederfindungsrate [%]	Präzision/ Reproduzierbarkeit synthetische Probe (PRAE 1-5)	
						[mg-S/kg]	rel. Fehler [%]
Pyrit	S ₂ (II-)	163,4 – 537,9	-47 – 104	10 – 29	96,2 ± 17,7	19,24	1,32
elementar	S(0)	139,4 – 1059,5	-39 – 473	23 – 47	65,6 ± 8,6		
L-Cystein	S _{org}	104,7 – 1001,3	-57 – 115	8 – 41	112,5 ± 19,9		
Grenzwerte nach DIN 32645 (1994) für die Erfassung von Schwefel mit der WDRFA-Methode							
Nachweisgrenze (NG):			131 mg-S/kg				
Erfassungsgrenze (EG):			158 mg-S/kg				
Bestimmungsgrenze (BG):			185 mg-S/kg				

Die systematischen Fehler dieser Methode können durch Fehler bei der Einwaage und Verluste von Probenmaterial während der Präparation (Umfüllen) oder Verunreinigungen entstehen.

Neben Schwefel wurden mit Hilfe der synthetischen pyritartigen Proben ebenfalls die Grenzwerte für Eisen ermittelt, allerdings konnten aufgrund der hohen Nachweisgrenze und geringen Eisengehalte in den synth. Proben keine Aussagen bzgl. der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit gemacht werden.

Tabelle 8 Grenzwerte für die Erfassung von Eisen (Pyrit) mit der WDRFA-Methode nach [Knipp \(2012\)](#)

Grenzwerte nach DIN 32645 (1994) für die Erfassung von Eisen (Pyrit) mit der WDRFA-Methode	
Nachweisgrenze (NG):	568 mg-Fe/kg
Erfassungsgrenze (EG):	766 mg-Fe/kg
Bestimmungsgrenze (BG):	964 mg-Fe/kg

Als Ursache für Abweichungen bei der Wiederfindungsrate synthetischer pyrithaltiger Proben können größere kristalline Strukturen durch unzureichende Zerkleinerung sein. Dagegen haben mögliche Oxidationsprozesse keinen Einfluss auf die Messung, da auch oxidierte Schwefel- oder Eisenspezies durch Messung der Gesamtelementgehalte mitbestimmt werden ([Knipp, 2012](#)). Die WDRFA-Methode ist generell zur Bestimmung von Gesamtelementgehalten in Sedimentproben geeignet. Da diese Methode allerdings keine Unterscheidung der Eisen- und Schwefelspezies (bzw. der Oxidationszustände von Fe und S) ermöglicht und die im Hessischen Ried zu erwartenden Gehalte an Eisensulfiden die Nachweisgrenzen für Schwefel- und Eisen oft unterschreiten, ist sie nicht zur Quantifizierung des autotrophen Nitratabbaupotentials (vgl. Kapitel 2.5.2) geeignet.

4.3.3. CRS – Chromreduzierbarer Schwefel

Die CRS-Methode (chromreduzierbarer Schwefel) wird zur Quantifizierung reduzierter Schwefelphasen in Feststoffproben angewandt. Dabei werden die in der getrockneten Probe vorhandenen Sulfid- und Disulfid-Phasen (vgl. Kapitel 2.5.2) in einem Extraktionsschritt (AVS+CRS, siehe Abbildung 4) durch Reaktion mit Cr(II) in heißer salzsäuresaurer Lösung unter Bildung von H₂S(g) aufgeschlossen und zur Analyse in einer Zinkacetat-Lösung gefällt. Bei den säurevolilen Schwefelverbindungen (AVS - "acid volatile sulphides") handelt es sich um Monosulfide (amorphe Eisenmonosulfide, Mackinawit, Pyrrhotin etc.), welche durch Behandlung des Sediments mit Salzsäure unter Bildung von H₂S erfasst werden können. Pyrit und andere Disulfide können durch Zufügen von Cr²⁺ und konzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von H₂S erfasst werden ([van der Veen, 2003](#)).

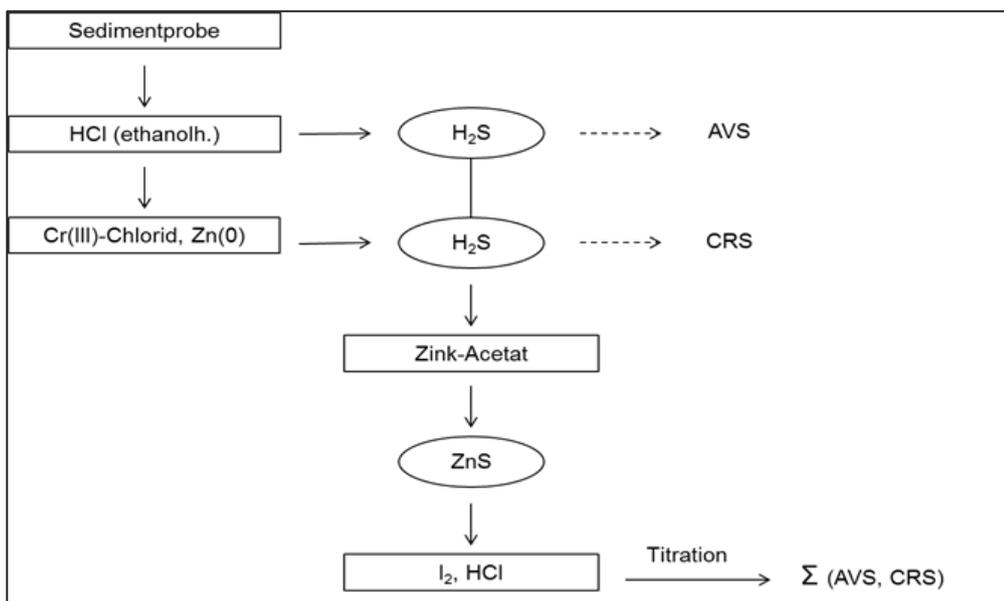
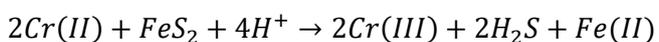


Abbildung 19 Schema des CRS-Verfahrens (inkl. AVS) nach ([Knipp, 2012](#)) .

In der hier angewandten Methode wurde das eingewogene Probenmaterial durch Zugabe von ethanolhaltiger Salzsäure (HCl), granuliertem Zink (Zn(0)) und Chrom(III)-Chlorid unter Wärmezufuhr aufgeschlossen, womit die reduzierten Schwefelverbindungen nach Gleichung 12 in gasförmigen Schwefelwasserstoff überführt wurden.



Gleichung 12

Der dabei entstehende Schwefelwasserstoff wurde mit CO₂ als Trägergas, über einen mit wässriger Säure gefüllten Kolben, in einen mit alkalischer Zinkacetatlösung ((CH₃COO)₂Zn * H₂O) gefüllten Kolben überführt, in dem das Sulfid als Zinksulfid gefällt wurde.

Anschließend wurde das gefällte Zinksulfid durch die Zugabe von Iodlösung (I₂) und Salzsäure gelöst, wobei das Iod zu Iodid reduziert und Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert wurde.

Um die Bestimmungsgrenzen dieser Methode auf die geringen (z. T. nur in Spuren vorhandenen) Eisensulfidgehalte der Sedimente im Hessischen Ried zu senken, wurde, in Kooperation mit einem externen Labor (*Eurofins Umwelt Ost GmbH, Halsbrücke OT Tuttendorf*), die Analysemethodik auf Grundlage der in der [DIN_51724-2 \(1999\)](#) beschriebenen Methode für geringe Sulfidgehalte angepasst. Zur Verbesserung des Aufschlusses kristalliner Pyritverbindungen wurde das Verfahren mit heißer Cr(II)-Lösung und einer Reaktionszeit von min. 30 Minuten durchgeführt. Des Weiteren wurde auf eine sequenzielle Extraktion von Sulfid-Phasen als AVS in saurer Lösung ([Vaughan, 2006](#)) wurde bei dieser Methode verzichtet, um in einer Einschnitt-Extraktion die Summe aus Sulfid + Disulfid-Gehalten mit niedriger Bestimmungsgrenze analysieren zu können. Zudem wurde nur gefriergetrocknetes Material <2 mm verwendet, welches nicht zusätzlich präpariert/gemahlen wurde. Der Anteil des Sulfid- und Disulfidschwefels wurde anschließend nach der in der [DIN_51724-2 \(1999\)](#) beschriebenen Methode bestimmt und berechnet.

Allerdings haben verschiedene Arbeiten gezeigt, dass die Selektivität dieser Methode für Sulfide/Disulfide Schwankungen aufweisen und somit nicht ausschließlich Sulfide, sondern ein gewisser Anteil elementaren Schwefels miterfasst werden kann, organische Schwefelverbindungen zeigten dabei keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis ([Canfield et al., 1986](#); [Fossing & Jørgensen, 1989](#)).

Genauigkeit der Methode (Methodenvalidierung/Fehlerbetrachtung nach [Knipp \(2012\)](#)):

Für die Validierung der CRS-Methode wurden synthetische Proben aus Quarzsand mit einem Pyrit-Gehalt von 28,7 bis 269,5 mg-S/kg, S_{org}-Gehalt (L-Cystein) von 132,4 bis 265,3 mg-S/kg und einem Gehalt an elementarem Schwefel von 107 bis 503,3 mg-S/kg hergestellt. Zudem wurden zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit/Wiederfindung Proben aus der Bohrung Jägersburger Wald aus einer Tiefe von 35 - 36 m „JW 35 - 36“ verwendet (siehe Kapitel 6.1.2).

Die CRS-Methode weist für die Bestimmung von Pyrit, im Vergleich zu elementarem und organischem Schwefel, die höchsten Wiederfindungsraten (60 ± 15%) und einen geringen relativen Fehler (abhängig von der Einwaage 16% - 61%) auf. Dabei sind die gemessenen Werte immer geringer als die Einwaage. Die mittlere Wiederfindungsrate nimmt mit ansteigendem Pyritgehalt deutlich zu. Elementarer Schwefel wurde mit einer mittleren Wiederfindungsrate von 46 ± 1% bei einem relativen Fehler zwischen 53% und 56% nachgewiesen. Organischer Schwefel (L-Cystein) hat mit einer Wiederfindungsrate von 2 ± 2% praktisch keinen Einfluss auf das Messergebnis.

Da bei dieser Methode die Bestimmung des Pyrits bzw. Di-/Sulfidschwefels von übergeordnetem Interesse ist, wurden zur Bestimmung Grenzwerte nur die Werte der pyrithaltigen synthetischen Proben verwendet.

Tabelle 9 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Schwefel mit der CRS-Methode nach [Knipp \(2012\)](#)

Genauigkeit							
Schwefelspezies		Einwaage [mg-S/kg]	absoluter Fehler [mg-S/kg]	relativer Fehler [%]	Wiederfindungs- rate [%]	Präzision/ Reproduzierbarkeit synthetische Probe (PRAE 1-5)	
						[mg-S/kg]	rel. Fehler [%]
Pyrit	S ₂ (II-)	28,7 - 269,5	18 - 69	16 - 62	60,6 ± 15,1	22,54	16,8
elementar	S(0)	107 - 503,3	57 - 280	53 - 56	45,5 ± 1,2		
L-Cystein	S _{org}	132,4 - 265,3	-	-	2 ± 2		
Grenzwerte nach DIN 32645 (1994) für die Erfassung von Pyrit-Schwefel mit der CRS-Methode							
Nachweisgrenze (NG):			7,5 mg-S/kg				
Erfassungsgrenze (EG):			12,7 mg-S/kg				
Bestimmungsgrenze (BG):			17,9 mg-S/kg				

Als Fehlerquellen kommen bei dieser Methode eine Oxidation des Pyrits durch den Kontakt mit Luftsauerstoff bei der Präparation der synthetischen Proben sowie bei der Einwaage der synthetischen und sedimentären Proben in Betracht, da die oxidierten Schwefelspezies kaum bzw. gar nicht erfasst werden. Zudem könnte eine unzureichende Probenzerkleinerung bei der Präparation der synthetischen Proben sowie die erhöhte Kristallinität, im Vergleich zum meist sekundär gebildeten Pyrit in den Sedimenten, die Verfügbarkeit zum Aufschluss mit dieser Methode verringern und somit zu geringeren Messwerten führen.

Im Folgenden wird angenommen, dass diese Methode bei Anwendung an natürlichen Sedimenten mit kaum bis wenig kristallinem, sekundär gebildeten Eisensulfiden eine höhere Genauigkeit und Richtigkeit aufweist. Zudem ist diese Methode aufgrund der, im Vergleich zu WDRFA-Methode, geringen Nachweisgrenze von 7,5 mg-S/kg für die zu erwartenden geringen Eisensulfidgehalte in den Sedimenten des Hessischen Rieds geeignet. Des Weiteren ist die hohe Selektivität zwischen Pyrit (bzw. Sulfiden/Disulfiden) und oxidierten sowie organischen Schwefelspezies, insbesondere in Sedimenten mit hohem Anteil an organischen Verbindungen, von großem Vorteil. Die geringe Selektivität gegenüber elementarem Schwefel (S(0)) spielt wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle, da dieser meist nur als metastabiles Übergangsprodukt in Böden und Sedimenten vorkommt ([Blume et al., 2010](#)).

4.3.4. TOC/TIC – organischer und anorganischer Kohlenstoff

Zur Messung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (C_{org}) als TOC (*Total Organic Carbon*) sowie des anorganischen Kohlenstoffs als TIC (*Total Inorganic Carbon*) wurde eine mehrstufige Verbrennungsmethode mit quantitativer Erfassung des entstandenen gasförmigen CO₂ angewandt. Das Prinzip dieser Methode basiert auf den unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen organischer und anorganischer Kohlenstoffverbindungen. Nach den Angaben der [DIN EN 13137 \(2001\)](#) verbrennen organische Kohlenstoffverbindungen bei Temperaturen zwischen 500°C – 600°C, während anorganischer Kohlenstoff bei Temperaturen oberhalb von 800°C aufgeschlossen wird.

Die Messungen wurden mit einem „Liqitoc II“ (*Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau*) durchgeführt.

Das Probenmaterial (10 – 50 mg) wird bei dieser Methode, nach der Einwaage, in einem Tiegel im luftdicht verschlossenem Verbrennungsreaktor mit einem Trägergas (synthetische Luft: Kohlenwasserstoff < 0,1 ppm, Kohlendioxid < 0,1 ppm; *AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf*) durchströmt um atmosphärisches CO₂ vor der Messung zu entfernen. Danach erfolgt ein Anstieg der Temperatur auf 500°C, bei einem gleichbleibenden Trägergasfluss von etwa

200 ml/min und einem Druck von ca. 1 bar. In diesem Schritt wird der organische Kohlenstoff aufgeschlossen und mit dem durchströmenden Sauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert. Nach dem Aufschluss des TOC erfolgt eine, in der [DIN EN 13137 \(2001\)](#) definierte, Abkühlungsphase zur besseren Differenzierung der TOC- und TIC-Gehalte. Darauf folgt eine Aufheizung auf 950°C bei der der anorganische Anteil (TIC) aufgeschlossen wird.

Die Messung des bei der Verbrennung entstandenen gasförmigen CO₂ erfolgt mittels Infrarot-Detektor bei einer Wellenlänge von 2,6 µm und 4,0 µm, wobei die Menge des entstandenen CO₂ indirekt über die Energieabnahme der Infrarotstrahlung ermittelt wird ([Bisutti et al., 2004](#)). Die Gehalte an TOC und TIC (in Gew. %) werden anschließend aus den Peakflächen und einer Kalibriergeraden berechnet, wobei vom Hersteller die Messung eines Feststoffstandards (Bodenstandard mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 4,1 Gew. %) nach jedem Geräte-neustart vorgegeben wird. Die Abweichung sollte bei dieser Messung max. 5% betragen. Bei diesen Vorgaben wird vom Hersteller eine Nachweisgrenze von 2 µg angegeben.

Zudem wurde ein Teil der Sedimentprobenreplikate im Voraus mit Salzsäure (18% HCl) behandelt, um den anorganischen Kohlenstoff in Form von Carbonaten zu entfernen. Nach dem Ansäuern und Trocknen wurden diese Proben dann ebenfalls dem zweistufigen Verbrennungsprozess unterzogen. Die Messergebnisse mit vorbehandelten Proben wurden mit den nicht angesäuerten Proben verglichen, um die Richtigkeit der zweistufigen Verbrennungsmethode zu validieren ([Knipp, 2012](#)).

Genauigkeit der Methode (Methodenvalidierung/Fehlerbetrachtung nach [Knipp \(2012\)](#)):

Für die Validierung der TOC/TIC-Messung wurden synthetische Proben aus gemahlenem Quarzsand (<0,063 mm) mit TOC-Gehalten von 3,9 – 12,2 mg-C/kg (Nicotinsäureamid-C₆H₆N₂O) und TIC-Gehalten von 0,8 – 2,1 mg-C/kg (Natriumcarbonat-Na₂CO₃) hergestellt. Zudem wurden zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit/Wiederfindung Proben aus der Bohrung Jägersburger Wald aus einer Tiefe von 30-31 m „JW 30 - 31“ und, zur Validierung gegenüber der Säurevorbehandlung, Proben der Bohrung Eschollbrücken (Tiefen: 6 – 7 m, 12 – 13 m, 16 – 18 m, 20 – 21 m, 23,5 – 24 m, 24,5 – 25 m und 48,8 – 49 m) verwendet (siehe Kapitel 4.1.2).

Die zweistufige Verbrennungsmethode zeigte, mit relativen Fehlern von 0,5% bis 5,3% (TOC) und 4,9% bis 11,2% (TIC) sowie einer Wiederfindungsrate von 100,2 ± 3,8% (TOC) und 92,4 ± 2,3% (TIC), eine hohe Richtigkeit für die Bestimmung des organischen und anorganischen Kohlenstoffs. Dabei ist erkennbar, dass der relative Fehler bei der Bestimmung des TIC mit steigender Einwaage (absolut) des Kohlenstoffs zunimmt.

Tabelle 10 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Kohlenstoff mit der zweistufigen Verbrennungsmethode (TOC/TIC-Methode) nach [Knipp \(2012\)](#)

Genauigkeit						
Kohlenstoffspezies		absoluter Fehler [mg-C/kg]	relativer Fehler [%]	Wiederfindungsrate [%]	Präzision/ Reproduzierbarkeit Sedimentproben (JW 30-31m)	
					[mg-C/kg]	rel. Fehler [%]
TOC	C ₆ H ₆ N ₂ O	-0,3 – 0,6	0,6 – 5,3	100,3 ± 3,8	24,4	3,74
TIC	Na ₂ CO ₃	0,03 – 0,3	5 – 11,2	92,4 ± 2,3	35,07	0,33
Grenzwerte nach DIN 32645 (1994) für die Erfassung von TOC (C _{org}) mit der TOC/TIC-Methode						
Nachweisgrenze (NG):			48 mg-C/kg			
Erfassungsgrenze (EG):			69 mg-C/kg			
Bestimmungsgrenze (BG):			90 mg-C/kg			

Der Vergleich der zweistufigen Verbrennungsmethode mit und ohne Vorbehandlung mit 18%iger Salzsäure hat ergeben, dass nach der Vorbehandlung nahezu kein TIC mehr erfasst wird, was die effektive Entfernung der anorganischen Kohlenstoffverbindung aufzeigt. Allerdings wurde nach der Vorbehandlung auch ein geringerer TOC-Gehalt gemessen. Dies wird evtl. durch eine Verflüchtigung organischer Substanzen (VOC) und ein Austrag von Probenmaterial verursacht.

Da die Erfassung des organischen Kohlenstoff TOC durch die zweistufige Verbrennungsmethode, ohne vorheriges ansäuern, eine hohe Genauigkeit aufweist, wurde diese Methode für die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit als geeignet eingestuft.

4.4. Identifizierung und Charakterisierung des Abbaupotentials

4.4.1. IRMS – "Isotope-Ratio Mass Spectrometry" Schwefel im Feststoff

Um die isotopische Zusammensetzung der Sulfide (siehe Kapitel 2.6) in den Sedimenten zu bestimmen, wurden die Sulfide/Disulfide, in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ (Forschungsstandort Halle - Saale), auf Grundlage der CRS-Methode ([Canfield et al., 1986](#); [Fossing & Jørgensen, 1989](#)) extrahiert und anschließend mittels Massenspektrometer (IRMS) analysiert.

Im Gegensatz zu der unter Kapitel 4.3.3. beschriebenen Methode wurden die Sedimentproben gemahlen (<0,063 mm) und nach der Zugabe der angesäuerten CrCl_2 -Lösung für min. 2h gekocht, um eine vollständige Extraktion der Sulfide/Disulfide zu gewährleisten, da eine kinetische Isotopenfraktionierung während des Aufschlussvorgangs bei unvollständiger Extraktion zu einer starken Verfälschung der Messergebnisse führen würde. Das gasförmige H_2S wurde, mit N_2 als Trägergas, ebenfalls in einen mit Zinkacetatlösung ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$) gefüllten Kolben geleitet und in Zinksulfid überführt. Die weißliche Zinksulfid-Suspension wurde anschließend, anstelle von saurer Iodlösung (siehe Kapitel 4.3.3), mit 0,1 M Silbernitrat (AgNO_3) und 25%iger NH_3 -Lösung versetzt und das Zinksulfid als dunkel gefärbtes Silbersulfid (Ag_2S), in der zuvor mit HNO_3 angesäuerten und kurz aufgekochten Lösung, gefällt. Anschließend wurde der dunkle Ag_2S -Niederschlag mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen und der Ag_2S -Rückstand anschließend abfiltriert (*Membranfilter, Cellulose-Acetat (CA), Porengröße 0,45 μm*). Das abfiltrierte Silbersulfid (Ag_2S) wurde anschließend getrocknet und analysiert.



Abbildung 20 AVS/CRS-Extraktion der Sulfide zur Ermittlung der isotopischen Zusammensetzung; links: Aufschluss der Sedimentproben in kochender CrCl_2 -Lösung und Überführung des H_2S in Zinkacetatlösung (weißer Niederschlag, ZnS); Mitte: Bildung von Ag_2S durch Zugabe von NH_3 - und AgNO_3 -Lösung zur ZnS -Suspension; rechts: neutral gewaschenes Filtrat – Ag_2S (Abbildung verändert nach [Knipp \(2012\)](#))

Bei der anschließenden Analysemethode wird das Ag_2S bei 1020°C in einem Quarzreaktor (*Carlo-Erba-Elementaranalysator*) mittels „continuous flow combustion“-Technik zu SO_2 umgesetzt und im Wasserstoffstrom zu der Ionenquelle des Massenspektrometers IRMS „Isotope-Ratio Mass Spectrometry“ delta S, (*Thermo Scientific, Waltham MA, USA*) geleitet. Die Detektion der unterschiedlich schweren Isotope erfolgt, nachdem der gebündelte Ionenstrahl durch ein Trennrohr zu einem Magnetfeld weitergeleitet wird, wo die ionisierten Isotope nach Masse und Ladung aufgetrennt werden.

Das zur Herstellung des synthetischen Grundwassers für die Nitratabbauversuche (Kapitel 4.6) verwendete Magnesiumsulfat (MgSO_4) wurde ohne Vorbereitungsschritte direkt mittels Massenspektrometer analysiert.

Die Schwefel-Isotopensignatur wurde in der Notation ($\delta^{34}\text{S}$) angegeben und in Promille (‰) relativ zum VCDT – Standard „Vienna Canyon Diablo Troilite“ angegeben (siehe Gleichung 4, Kapitel 2.6). Zur Normierung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte wurden die Referenzmaterialien NBS 127 (BaSO_4 , 20,3‰ VCDT) und IAEA-S1 (Ag_2S ; 0,3‰ VCDT) verwendet. Die gesamte analytische Präzision der Schwefelisotopenmessung wird mit $\pm 0,4\%$ angegeben.

4.4.2. Rasterelektronenmikroskopie, BSE und EDX - Analyse

Zur Identifizierung und Visualisierung verschiedener Eisensulfidspezies wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und „back-scattered electron“ (BSE) in Kombination mit „electron dispersive x-ray“ (EDX) an den Sedimentproben durchgeführt.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl in einem Vakuum in einem Raster über die zu untersuchende Probe gelenkt, wobei die von der Probe ausgesandten Sekundärelektronen bzw. „backscattered electrons“ detektiert werden. Die BSE – Aufnahmen spiegeln die Ordnungszahl der Elemente wider und geben somit Aufschluss über die Verteilung von schweren Elementen wie Eisen (bspw. in Eisensulfiden wie Pyrit) gegenüber leichteren Elementen wie bspw. Silizium in Siliziumdioxid.

Durch den Einsatz der EDX-Methode lässt sich die bei der REM-Messung entstehende Röntgenstrahlung an verschiedenen Punkten der Probe messen. Über das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (vgl. Kapitel 4.3.2) ergeben sich somit Rückschlüsse über die elementare Zusammensetzung der Probe. Zudem lässt sich durch die SE – Analyse die Struktur und Morphologie der untersuchten Bereiche abbilden. Dabei lassen sich laut [Markl \(2008\)](#) mit dieser Methode Strukturen im Bereich von 100 nm sichtbar machen.

Die REM und BSE (back-scattered electron) Aufnahmen der Sedimentproben wurden, in Kombination mit EDX Spektren von eisen- und schwefelreichen Körnern, mit einem JSM 7600F (*JEOL, Japan*) mit einem BSE- und EDX-Detektor (*INCAEnergy 350, Oxford, USA*) mit einer max. Auflösung von 1 nm (15 kV) gemessen.

4.4.3. XANES - Analyse

Bei der XANES „X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy“ Methode wird, ähnlich der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (Kapitel 4.3.2), das zu untersuchende Material durch Röntgenstrahlung zur Eigenstrahlung (Fluoreszenz durch den Übergang von Elektronen zwischen versch. Energieniveaus) angeregt. Die Lage der im Spektrum entstehenden Kanten entspricht der Bindungsenergie und ist charakteristisch für jedes Element. Durch einen intensiven monochromatischen Röntgenstrahl, der auf die Bindungsenergie der Elektronen (1s Elektronen) eines Elements, in diesem Fall Schwefel (S-K α -Röntgenfluoreszenz), angepasst ist, lässt sich die genaue Lage und Struktur der Absorptionskante bestimmen. Da die Position (Energie) und Struktur der Absorptionskante eines Elements je nach Oxidationsstufe variieren kann, lassen sich über die Auswertung des „Nahkantenbereichs“ Aussagen über die Spezies und Konfiguration einzelner Elemente bzw. den Anteil bestimmter Spezies (bspw. Schwefelspezies) in der zu untersuchenden Probe treffen ([Pingitore Jr et al., 1995](#)).

Die Messungen zur Charakterisierung der Schwefelspezies wurden nach Vermittlung durch Dr. Andreas Vögelin (eawag) in Kooperation mit Dr. habil. Klaus-Holger Knorr (WWU Münster) im Rahmen der Arbeit von [Yu et al. \(2016\)](#) an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) am Karlsruher Institut für Technologie KIT im März 2014 an der SUL-X Beamline durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient in diesem Aufbau ein „Wiggler“ (*Si(111) Monochromator Kristall Paris*, „collimated beam“) mit einer linearen Anordnung von Dipolmagneten.

Die Proben wurden vor der Messung mit einer Mikromühle zu einem Pulverpräparat verarbeitet und als dünne Lage mithilfe von Kapton®-tape ([KIT, 2012](#)) auf dem Probenhalter fixiert und mit Referenzmaterialien (Pyrit, Na₂SO₄, Cystein und elementarer Schwefel) verglichen. Das Referenzmaterial wurde mit Cellulose (*Sigmacell Type 20, 20 μm, Sigma, Aldrich*) verdünnt, um einen mit den Sedimentproben vergleichbaren geringen Schwefelgehalt zu erhalten, da hohe S-Gehalte mit Eigenabsorptionseffekten während der Messung zu einer Abschwächung des Signals führen können ([Prietzel et al., 2011](#)).

Vor der Messung wurde der Strahl für die Anregungsenergie von Sulfat (Na₂SO₄) bei 2,4814 keV kalibriert. Die S-Kα-Röntgenfluoreszenz wurde durch einen „Si(Li)-solid-state“ Detektor (*SGX Sensortech, Buckinghamshire UK*) gemessen. Die Messung erfolgte in einem schnellen „quick-scan“ Modus, um Schäden an den Proben zu vermeiden, welche bei Messzeiten über 20 min. auftreten können. Die Messungen erfolgten in Schritten von 1 eV zwischen 2,4314 und 2,4614 keV, 0,3 eV im Bereich der S-Kα-Röntgenfluoreszenz 2,4614 – 2,5014 keV und wiederum in 1 eV zwischen 2,5014 und 2,7564 keV. Es wurden bis zu vier aufeinanderfolgende Messungen für jede Probe (Spektrum) durchgeführt. Die Spektren wurden mit der Software Athena/Demeter 0.9.18 bearbeitet, normalisiert und ausgewertet ([Ravel & Newville, 2005](#)).

4.4.4. Extraktionsversuche

Die Extraktion unterschiedlicher Schwefelspezies (elementarer Schwefel, Sulfat) sowie weiterer löslicher Spezies erfolgte mit Hilfe verschiedener selektiver Lösemittel an 2,5 bis 30 g Sedimentmaterial.

Sequentielle Extraktion

Der im Sediment gebundene Schwefel, sowie weitere Elemente (Fe, Mn, Ca), wurden mit Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten extrahiert, um den sorbierten vom löslichen Schwefel unterscheiden zu können. Die Extraktion des austauschbaren (sorbierten) Schwefels erfolgte in einer NaHCO₃/NaOH Pufferlösung mit einem pH-Wert von 8,5 und mehrstündigem Schütteln (2h) in Anlehnung an [Kilmer & Nearing \(1960\)](#) sowie [Rehm & Caldwell \(1968\)](#).

Im Anschluss daran erfolgte die Extraktion der bei niedrigen pH-Werten löslichen Sulfate (bspw. an CaCO₃ gebundene Sulfate „carbonate associated sulfates – CAS“) mit einer wässrigen Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer-Lösung (CH₃COOH/CH₃COONH₄) in Anlehnung an [Tessier et al. \(1979\)](#) bei einem pH-Wert von 5 durch mehrstündiges Schütteln (5h).

Die o. g. sequentielle Extraktion erfolgte an 30 g Probematerial. Im ersten Schritt wurden 120 ml NaHCO₃/NaOH Pufferlösung (pH 8,5) mit 42 mg NaHCO₃ und ca. 2 ml NaOH-Lsg. (34%ig) auf 1 Liter deionisiertem Wasser (18 MΩ·cm, Milli-Q Millipore) verwendet. Der zweite Extraktionsschritt erfolgte anschließend mit 160 ml Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer-Lösung (pH 5 mit ca. 1M HOAc) am selben Material.

Konsequente Extraktion

Bei der konsekutiven Extraktion wurde die Extraktion bei pH 5, nach vorheriger Extraktion mit deionisiertem Wasser (18 M Ω -cm, Milli-Q Millipore), in drei Schritten an derselben Probe wiederholt. Es wurden rd. 2,5 g Probematerial zuerst mit 200 ml deionisiertem Wasser (18 M Ω -cm, Milli-Q Millipore) und anschließend dreimal mit 200 ml Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer-Lösung (pH 5 mit ca. 1M HOAc) für jeweils 1,5 h geschüttelt und anschließend zentrifugiert und dekantiert. Da es bei der Versuchsdurchführung zu einer Verschleppung von Ionen durch Haft- und Porenwasser von einem Extraktionsschritt zum nächsten kommen kann, wurde eine Verschleppung von 5% zwischen den Extraktionsschritten berücksichtigt.

Sowohl bei der sequentiellen als auch der konsekutiven Extraktion erfolgte die Bestimmung des gelösten/extrahierten Schwefels als Sulfat mittels Ionenchromatographie und die Bestimmung des gelösten/extrahierten Fe, Mn und Ca mittels AAS, wobei die Sulfatbestimmung, aufgrund eines hohen Verdünnungsfaktors mit erhöhter Ungenauigkeit verbunden war (Kapitel 4.5.2).

Dichlormethan-Extraktion

Zur Extraktion des elementaren Schwefels S(0) wurden die Sedimentproben, in Anlehnung an die Methode von [Duan et al. \(1997\)](#), mit Dichlormethan (CH₂Cl₂) versetzt und geschüttelt. Anschließend wurde der im Sediment verbliebene Schwefelgehalt mit dem WDRFA – Verfahren (Kapitel 4.3.2) gemessen und die extrahierte Menge an elementarem Schwefel aus der Differenz zu dem ursprünglichen Gesamtschwefelgehalt bestimmt. Es wurden jeweils 30 g Sedimentmaterial und 150 ml Dichlormethan (\geq 99,5%, p.a.) verwendet, geschüttelt und abschließend dekantiert.

4.5. Wasseranalytik

4.5.1. Multiparametermessung (In situ - Redoxfrontscreening)

Die tiefenorientierte Multiparametermessung wurde angewandt, um die Lage der Redoxzonen im verfilterten Bereich der Grundwassermessstellen zu identifizieren (In Situ - Redoxfrontscreening) und Rückschlüsse auf die Redoxzonierung im Grundwasserleiter und die Verteilung des Nitratabbaupotentials ziehen zu können (vgl. Kapitel 2.4). Um das Nitratabbaupotential und die ablaufenden Prozesse in einem größeren Maßstab flächendeckend untersuchen zu können, wurden in 23 ausgewählten Messstellen hydrochemische Tiefenprofile aufgenommen (siehe Kapitel 4.1.1).

Zur Aufnahme der Profile wurde eine Multiparametersonde „YSI Professional Plus“ (*Yellow Springs OH, USA; Vertrieb Deutschland: ecoTech Umweltmesssysteme GmbH, Bonn*) mit vier Anschlüssen in Kombination mit einem 30 m langen Kabel (*Quattro-Kabel*) und austauschbaren Sonden zur Messung der Temperatur (T), Leitfähigkeit (ELF), des pH-Werts, Sauerstoffgehalts (DO), Redoxpotentials (E_H) und der Nitratkonzentration (NO₃⁻) verwendet (siehe Tabelle 11). Aufgrund der Abmaße des verwendeten Sondenkopfes (Außendurchmesser: 4,7 cm; Länge 18,6 cm) und der Kabellänge wurden nur Messstellen mit einem geeigneten Ausbau ausgewählt (siehe Kapitel 4.1.1).

Tabelle 11 Spezifikationen der zur Multiparametermessung verwendeten Sonden

Parameter	Sonde	Messprinzip	Genauigkeit, Einschränkungen (Herstellerangaben)
Sauerstoffgehalt (DO)	YSI 5913	elektrochemisch (galvanisch)	0 - 20 mg/l ($\pm 2\%$ oder $\pm 0,2$ mg/l)*
Leitfähigkeit (ELF)	YSI 5560	Leitfähigkeitssensor	0 - 200 mS/cm ($\pm 1\%$ oder 0,001 mS/cm)*
Redoxpotential (E_H)	YSI 1002	elektrochemisch (Platinelektrode mit Ag/AgCl-Referenzelektrode)	-1999 - +1999 mV (+/-20 mV)
pH-Wert (pH)	YSI 1001	elektrochemisch, Glas-Einstabmesskette (Ag/AgCl)	0 - 14 ($\pm 0,2$)
Nitrat (NO_3^-)	YSI 1006	elektrochemisch, (Ag/AgCl-Elektrode mit ionenselektiver Polymermembran)	N- NO_3^- : 0 - 200 mg/l, ($\pm 10\%$ oder 2 mg/l)* <u>max. Einsatztiefe 17m unter Wasserspiegel</u>

* der größere Wert ist relevant

Die Messung der Temperatur erfolgte über den in der Sonde YSI 5560 integrierten Temperatursensor mit einer Genauigkeit laut Hersteller von $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Die Umrechnung des mit der Sonde YSI 1002 gemessenen Redoxpotentials auf den Standardwert gegenüber der Normalwasserstoffelektrode erfolgte durch Addition von 217 mV auf den gemessenen Wert (Annahme: 10°C in einer 3 mol/l KCL Lösung).

Die Eignung der Multiparametermessung zur Abschätzung des Nitratabbauvermögens wurde in der Masterarbeit von [Preiß \(2013\)](#) mit dem Titel „Anwendbarkeit einer Screeningmethode zur Bestimmung des Nitratabbaupotentials mittels Redoxprofilmessungen in Grundwassermessstellen im Hessischen Ried“ untersucht. Dabei wurden Fehlerquellen und Störeinflüsse bei der Redoxmessung sowie der Einfluss von Diffusions- und Konvektionsprozesse in den Grundwassermessstellen auf das Messverfahren ermittelt.

Die Kalibrierung und Kontrolle der Sonden mit Standardlösungen wurden vor jeder Messkampagne durchgeführt. Die Kalibrierung der Sonde YSI 1001 erfolgte mit Pufferlösungen für pH 4,00 und pH 7,00. Für die Kalibrierung der Sonde YSI 1006 wurden Lösungen der Nitratkonzentrationen 1 mg/l und 100 mg/l N- NO_3^- verwendet. Für die Kalibrierung / Kontrolle der Sonde YSI 1002 (E_H) wurde eine Standardlösung (mit $E_H = 230$ mV) verwendet. Die Kalibrierung der Sonde YSI 5913 (DO) erfolgte am Luftsauerstoff (100% Sättigung), während die Sonde YSI 5560 (ELF) mit einer Standardlösung (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kontrolliert wurde. Um die Entwicklung (Alterung) der Sonden und eine mögliche Drift der Messwerte zu dokumentieren, wurde nach einigen Messkampagnen eine zusätzliche Kalibration bzw. Kontrollmessung durchgeführt. Laut [Preiß \(2013\)](#) konnte die Drift bei allen Sonden als gering eingestuft werden.

Die Aufnahme des Tiefenprofils erfolgte in 1 Meter-Schritten oberhalb der Filterstrecke und in Halbmeter-Schritten im Bereich der Filterstrecken. Da maximal vier Sonden gleichzeitig eingesetzt werden konnten, wurden für die fünf verschiedenen Parameter zwei direkt aufeinanderfolgende Durchgänge ausgeführt. Im ersten Durchgang wurde E_H , DO, ELF und NO_3^- gemessen. Im zweiten Durchgang wurde die Sonde zur Messung des Nitratgehalts gegen die pH-Sonde getauscht und somit E_H , DO, ELF und pH-Wert gemessen.

Zur Anwendbarkeit der Screeningmethode konnte im Rahmen der Arbeit von [Preiß \(2013\)](#) festgestellt werden, dass sich der Redoxsprung mit diesem Verfahren in dafür geeigneten

Messstellen identifizieren lässt. Zudem konnte durch die Messung in zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen gezeigt werden, dass der Effekt einer vertikalen Durchmischung durch den Einsatz der Multiparametersonde innerhalb der Messstelle nicht zu einer Verschiebung der Redoxgrenze führt. Aus den in beiden Durchgängen gemessenen Parametern wurde der Mittelwert tabelliert.

4.5.2. Hauptionen, Eisen/Mangan

Ionenchromatographie (IC)

Für die quantitative Bestimmung der Hauptionen (Kat- und Anionen: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) wurde ein Ionenchromatograph (IC) 882 Compact IC plus (Metrohm AG, Herisau) mit Leitfähigkeitsdetektion verwendet. Die Auftrennung der im Wasser gelösten Ionen erfolgte mit Ionenaustauschersäulen (Kationen: Metrosep C4 – 25/4.0; Anionen: Metrosep A Supp 5 250/4.0). Zur Bestimmung der Kationen wurde als mobile Phase ein Eluent aus Salpetersäure und Dipicolinsäure verwendet. Zur Anionenbestimmung wurde als mobile Phase ein Eluent aus Natriumcarbonat und Natrium-Hydrogencarbonat verwendet, wobei für die Verringerung der Grundleitfähigkeit bei der Messung der Anionen ein Suppressor eingesetzt wird. Bei einer Grundleitfähigkeit von $> 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ wurden die Proben verdünnt. Die Nachweisgrenze kann anhand der kleinsten erkennbaren Peaks abgeschätzt werden und liegt in etwa bei 0,1 mg/l.

Am Extrakt der Extraktionsversuche mit Ammonium-Acetat-Pufferlösung (Kapitel 4.4.4) war, aufgrund des hohen Ammoniumgehalts, keine Bestimmung der Kationen möglich. Zur Bestimmung der Anionen mussten die Proben zudem, aufgrund der hohen Leitfähigkeit, mit Faktor 1:50 verdünnt werden.

Des Weiteren musste bei der Beprobung der Säulenversuche (Kapitel 4.6.2), aufgrund der z. T. geringen Probenmenge, eine 3- bis 4,6-fache Verdünnung gewählt werden ([Michels, 2015](#)).

Titration

Der Hydrogencarbonatgehalt wurde im Labor zudem mittels Titration mit einem Dosimat 665 (Metrohm GmbH & Co, Essen) mit 0,1 N HCl und Methylorange bei einem pH von 4,4 unter Verwendung von 25 ml Probenvolumen bestimmt. Im Gelände wurde ein Digitaltitrator Modell 16900 (Hach Lange GmbH, Düsseldorf) mit 1,6 N H_2SO_4 und 100 ml Probenmenge verwendet.

Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Die Eisen-, Mangan und Calciumkationen (Ca nur bei den Extraktionsversuchen) wurden mittels Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) mit einem ContrAA 300 (AnalytikJena, Jena) gemessen, bei der die Probe mit Hilfe einer Acetylen/Luft-Flamme atomisiert wird. Die Quantifizierung der atomisierten Elemente erfolgt durch die Bestrahlung der Flamme mit dem Licht einer Xenonlampe und anschließender Messung der dabei entstehenden Extinktion, welche für jedes Element charakteristisch ist. Voraussetzung für diese Methode ist die vorherige Kalibration durch Kalibrierstandards. Zur Messung von Eisen und Mangan wurden 8 Standards mit Konzentrationen von 0,5 mg/l, 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, 20 mg/l, 25 mg/l und 30 mg/l genutzt. Aufgrund der geringen Probenmenge wurden für die Auswertung der Proben der Säulenversuche (siehe Kapitel 4.6.2) individuelle Messmethoden erstellt. Hierzu wurde für eine Einfachmessung ohne Wiederholmessungen für eine Probenmenge von einem Milliliter eine viersekündige und für 11 ml eine zehnssekündige Messzeit gewählt ([Michels, 2015](#)).

4.5.3. N₂/Ar (N_{2Exzess})

Die N₂/Argon-Methode bietet über die Messung der N₂- und Argon-Konzentration im Grundwasser die Möglichkeit, den Umfang des Nitratabbaus im Grundwasserleiter entlang des Fließweges zwischen Eintrag und Grundwassermessstelle durch Messung des beim Nitratabbau entstandenen N₂ „N_{2Exzess}“ zu bestimmen (NLWKN, 2012). Da N₂, außer als Endprodukt der Nitratreduktion, auch ein Hauptbestandteil der Atmosphäre ist und dessen im Wasser gelöste Konzentration stark von Druck und Temperatur während der Grundwasserneubildung und dem schwankenden CO₂-Gehalt der Bodenluft (CO₂ Partialdruck) abhängt, lässt sich anhand des absoluten N₂-Gehalts kein Rückschluss auf die Denitrifikation treffen. Das aus der Denitrifikation stammende N_{2Exzess} lässt sich allerdings unter Berücksichtigung von Argon bestimmen, da es sich in Bezug auf Temperatur-, Luft- und Partialdruckschwankungen wie N₂ als „ideales Gas“ verhält und seine Konzentration nicht durch biologische Abbau- oder Umsetzungsprozesse auf dem Fließpfad beeinflusst wird.

Veränderungen im Verhältnis von N₂ zu Ar auf dem Fließpfad im Grundwasser können daher maßgeblich auf mikrobielle Stickstoffumsatzprozesse unter Bildung von N₂ (Denitrifikation) zurückgeführt werden. Werden sowohl die N₂/Ar-Gehalte wie auch die Nitrat-Konzentration in einer GWM bestimmt, lässt sich daraus die Nitrat-Eintragskonzentration im Neubildungsgebiet berechnen, siehe Abbildung 21 (Groffman et al., 2006; NLWKN, 2012). Liegen Kenntnisse zur Fließzeit des Grundwassers vor, kann auch eine mittlere bzw. Mindestumsatzrate entlang des Fließpfads ermittelt werden (siehe auch Kapitel 5.1). Die Probenahme erfolgte, in Anlehnung an die DVGW-Regel W 112 (DVGW, 2011), tiefenorientiert, luftblasenfrei und unter Ausschluss von Atmosphärenkontakt (siehe Kapitel 4.1.4).

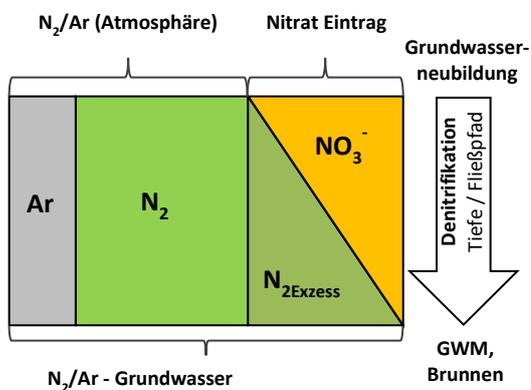


Abbildung 21 Prinzip der N₂/Ar Methode, Anreicherung von N₂ (N_{2Exzess}) durch Abbau von Nitrat auf dem Fließpfad und daraus resultierende Änderung des N₂/Ar Verhältnisses im Grundwasser.

Die Messung des N₂/Ar sowie die Berechnung des N_{2Exzess}-Gehalts erfolgte durch das Analytiklabor GBA (Gesellschaft Für Bioanalytik mbH, Hildesheim). Die Messung des N₂/Ar erfolgte mit der MIMS (membrane inlet mass spectrometer) – Methode. Der Messaufbau besteht aus einer Pumpe, Membraneinlass, einem temperierten Wasserbad, einer Kühlfalle und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Kana et al., 1994; NLWKN, 2012). Im Gegensatz zur herkömmlichen GC (Gaschromatographie) – Methode bedarf die MIMS – Methode keiner Probenvorbereitung, so dass die Probengefäße (Septumflasche) erst direkt vor der Messung geöffnet werden und die Probe mit einer Schlauchpumpe vom Grund der Septumflasche zum Membran-Inlet gefördert wird. An der semipermeablen Membran treten die in der Probe gelösten Gase in den Hochvakuumbereich des Quadrupol-Massenspektrometers ein und werden als Ionenströme im Massenspektrometer gemessen. In einer Kühlfalle können wenn nötig, noch

Wasserdampf und CO₂ vor dem Eintritt in das Massenspektrometer ausgefroren werden ([NLWKN, 2012](#)).

Berechnung des N₂Exzess nach [Weymann et al. \(2008\)](#)

Die Berechnung des N₂Exzess erfolgt nach [NLWKN \(2012\)](#) basierend auf den Berechnungen von [Weymann et al. \(2008\)](#). Für die Ermittlung der Eingangsdaten müssen Annahmen zu den Bedingungen bei der Grundwasserneubildung in Bezug auf die Temperatur des neugebildeten Grundwassers, den mittleren Luftdruck (Höhe über NN) und der Zusammensetzung der Bodenluft (1. Näherung ≙ Atmosphäre) getroffen werden. Aus den N₂/Ar – Messungen und den o. g. Eingangsdaten wird die Konzentration an N₂Exzess und Exzess-Air (eingeschlossene Luftblasen im Porenraum unterhalb der Grundwasseroberfläche) berechnet. Zur Berechnung wird angenommen, dass das im Grundwasser gelöste N₂ im Wesentlichen aus zwei Quellen (Atmosphäre und Denitrifikation) stammt.

Das o. g. atmosphärische N₂ besteht demnach zum einen besteht aus dem sog. N₂EQ (aus dem Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre) und zum anderen aus dem sog. N₂EA bzw. „Exzess-Air (aus „überschüssiger Luft“ welches durch Luftblasen im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels verursacht wird).

Für die Berechnung des N₂EQ gilt das Henry-Gesetz, welches die Proportionalität der Konzentration eines Gases im Wasser „X_i“ (hier als molare Konzentration) zum Partialdruck des Gases in der umgebenden Luft (Atmosphäre) „p_{i,Atm}“ über die Henry-Konstante „H^{cp}“ beschreibt (Gleichung 13).

$$X_i = p_{i,Atm} \cdot H^{cp} \leftrightarrow H^{cp} = \frac{X_i}{p_{i,Atm}} \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Henry-Konstante von Argon ist größer als die von Stickstoff, womit sich Argon unter gleichen Bedingungen besser im Wasser löst, so dass das Verhältnis von N₂ zu Ar im neu gebildeten Grundwasser (hier als molare Konzentrationen X_{N₂EQ}/X_{ArEQ}) kleiner ist als das Verhältnis von N₂ zu Ar in der Atmosphäre (hier als molare Konzentration X_{N₂,Atm}/X_{Ar,Atm}). Daraus ergibt sich das in Gleichung 14 beschriebene molare Verhältnis .

$$\frac{X_{N_2EQ}}{X_{ArEQ}} < \frac{X_{N_2,Atm}}{X_{Ar,Atm}} \quad \text{Gleichung 14}$$

Zur Berechnung des N₂EQ wurden in [Weymann et al. \(2008\)](#) eine GW-Temperatur von 10°C sowie Daten zur N₂ – Löslichkeit (Henry-Konstante) nach ([Weiss \(1970\)](#)) verwendet.

Der als N₂EA bezeichnete Stickstoff aus „überschüssiger Luft“ bzw. „Excess Air“ wird durch das Einschließen von Luftblasen in der Nähe des Grundwasserspiegels während der Grundwasserneubildung (GW-Anstieg) verursacht. Diese entstandenen Luftblasen werden beim Grundwasseranstieg vollständig oder teilweise aufgelöst. Die Übersättigung des Grundwassers mit gelöstem „Exzess Air“ wird von [Holocher et al. \(2002\)](#) beschreiben. Die Übersättigung und die Zusammensetzung des gelösten „Excess Air“ ist demnach abhängig vom Druck (hydrostatisch und kapillar), der Größe der Gasblasen, dem Fließregime sowie der Gas-Konzentration und deren Zusammensetzung. Bei der Fraktionierung werden die leichteren Gase bevorzugt. Zudem hat die ursprüngliche Zusammensetzung (Konz.-Verhältnisse) des Gases hat auch einen wichtigen Einfluss.

Der Anteil an Überschüssiger Luft „Excess Air“ wird aus den Edalgaskonzentrationen abgeleitet, wobei näherungsweise vorausgesetzt wird, dass die Zusammensetzung in den Gasblasen der Atmosphäre entspricht. Unter dieser Voraussetzung können zwei Fälle unterschieden werden.

1. Wenn die Gasblasen komplett aufgelöst werden, ist die Zusammensetzung des aus den Gasblasen stammenden Gases identisch zur Zusammensetzung der Atmosphäre. In diesem Fall kann die N_2EA Konzentration direkt von der Argon-Konz. abgeleitet werden. Daraus folgt:

$$\frac{X_{N_2EA}}{X_{ArEA}} = \frac{X_{N_2,Atm}}{X_{Ar,Atm}}$$

mit Berücksichtigung der gesamten Ar-Konzentration ($X_{ArGesamt}$)

$$X_{ArEA} = X_{ArGesamt} - X_{ArEQ}$$

folgt

$$X_{N_2EA} = (X_{ArGesamt} - X_{ArEQ}) \cdot \frac{X_{N_2,Atm}}{X_{Ar,Atm}} \quad \text{Gleichung 15}$$

2. Wenn die Gasbläschen nicht komplett aufgelöst werden, dann ist das N_2/Ar -Verhältnis des N_2EA „Exzess Air“ geringer als das N_2/Ar -Verhältnis in der Atmosphäre, da sich Argon besser löst als Stickstoff (siehe oben).

Das niedrigste N_2/Ar -Verhältnis des im Wasser gelösten des N_2EA „Exzess Air“ ist vorhanden, wenn sich die Gasblasen gerade beginnen aufzulösen. Da die Zusammensetzung der Gasblasen zu Beginn noch der Zusammensetzung der Atmosphäre entspricht, ist zu diesem Zeitpunkt das N_2/Ar Verhältnis des N_2EA „Exzess Air“ gleich dem Verhältnis im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ($N_2EQ/ArEQ$). Zu Beginn der Auflösung der Gasblase gilt demnach:

$$\frac{X_{N_2EA}}{X_{ArEA}} = \frac{X_{N_2EQ}}{X_{ArEQ}}$$

mit Berücksichtigung der gesamten Ar-Konzentration ($X_{ArGesamt}$)

$$X_{ArEA} = X_{ArGesamt} - X_{ArEQ}$$

folgt

$$X_{N_2EA} = (X_{ArGesamt} - X_{ArEQ}) \cdot \frac{X_{N_2EQ}}{X_{ArEQ}} \quad \text{Gleichung 16}$$

Da nur Argon und keine weiteren Edelgase gemessen werden, kann die genaue Zusammensetzung des im Wasser gelösten des N_2EA „Exzess Air“ nicht genau bestimmt werden. Anhand der zwei oben beschriebenen Fälle kann allerdings eine Spannweite für die Zusammensetzung definiert werden.

Der daraus resultierende Fehler „ U_{N_2EA} “ bei der Bestimmung des N_2/Ar -Verhältnisses des N_2EA „Exzess Air“ liegt somit bei:

$$U_{N_2EA} = (X_{ArT} - X_{ArEQ}) \cdot \left(\frac{X_{N_2Atm}}{X_{ArAtm}} - \frac{X_{N_2EQ}}{X_{ArEQ}} \right) \quad \text{Gleichung 17}$$

Der Anteil des aus der Denitrifikation stammenden $N_{2Exzess}$, kann mit einer einfachen Bilanzgleichung aus dem gesamt Stickstoff im Grundwasser (hier als molare Konzentration $X_{N_2Gesamt}$) abzüglich der o. g. atmosphärischen Anteile berechnet werden (Dabei muss der Fehler durch N_2EA berücksichtigt werden):

$$X_{N_2Exzess} = X_{N_2Gesamt} - X_{N_2EA} - X_{N_2EQ} \quad \text{Gleichung 18}$$

4.5.4. IRMS – “Isotope-Ratio Mass Spectrometry” Wasserphase (SO_4^{2-} , NO_3^-)

Um Rückschlüsse auf die Nitrat- und Schwefel – Umsatzprozesse ziehen zu können (siehe Kapitel 2.6), wurden die Isotopenverhältnisse des im Wasser gelösten Sulfats und Nitrats ebenfalls in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ (Forschungsstandort Halle - Saale) gemessen.

Das im Wasser gelöste Sulfat wurde durch die Zugabe von Bariumchloridlösung als Feststoff ($BaSO_4$) gefällt. Anschließend erfolgte die Messung der Schwefel-Isotopensignatur ($\delta^{34}S-SO_4^{2-}$) nach dem unter Kapitel 4.4.1 beschriebenen IRMS-Verfahren (Schwefel im Feststoff). Die Messung der Sauerstoffisotopie erfolgte ebenfalls durch Analyse des gefällten $BaSO_4$ mit Hochtemperatur-Pyrolyse bei $1450^\circ C$ in einem TC/EA „high temperature conversion elemental analyzer“ in Verbindung mit einem IRMS „Isotope-Ratio Mass Spectrometry“ delta S, (*Thermo Scientific, Waltham MA, USA*) mit einer analytischen Präzision von $\pm 0.5\%$. Die Sauerstoff-Isotopensignatur wurde in der Notation $\delta^{18}O$ angegeben und in Promille (‰) relativ zum VSMOW – Standard „Vienna Standard Mean Ocean Water“ angegeben (siehe Gleichung 4, Kapitel 2.6). Zur Normierung der $\delta^{18}O$ -Werte des gelösten Sulfats wurden das Referenzmaterial NBS 127 mit einem $\delta^{18}O$ Wert 8.6% (VSMOW) verwendet.

Die Messung der Stickstoffisotopie des gelösten Nitrats ($N-NO_3^-$) wurde durch direkte Injektion der Wasserprobe ebenfalls am Isotopen-Massenspektrometer (IRMS) durchgeführt. Die Stickstoffisotopensignatur wurde in der Notation $\delta^{15}N$ angegeben und in Promille (‰) relativ zur Luft/Atmosphäre (Standard AIR) mit der Denitrifizierer – Methode „denitrifier method“ unter Verwendung eines GasbenchII-Systems in Kombination mit einem Delta V IRMS (*Thermo Scientific, Waltham MA, USA*). Bei dieser Methode wird ^{15}N und ^{18}O als gasförmiges N_2O gemessen, welches bei einer kontrollierten mikrobiellen Reduktion des Nitrats aus den zu untersuchenden Proben entsteht ([Casciotti et al., 2002](#); [Sigman et al., 2001](#)). Zur Kalibrierung der Stickstoffisotopenmessung wurden die Referenzmaterialien IAEA-N3 ($\delta^{15}N$: $+4.7\%$ AIR, $\delta^{18}O$: $+25.6\%$ VSMOW), USGS32 ($\delta^{15}N$: $+180\%$ AIR, $\delta^{18}O$: $+25.7\%$ VSMOW), USGS 34 ($\delta^{15}N$: -1.8% AIR), und USGS 35 ($\delta^{15}N$: $+2.7\%$ AIR, $\delta^{18}O$: 57.5% VSMOW) verwendet. Die analytische Präzision der $\delta^{15}N$ -Messung wird mit $\pm 0,4\%$ und die der $\delta^{18}O$ -Messung mit $\pm 0,2\%$ angegeben. Die für die Analyse benötigte Mindestkonzentration wird mit $1 \mu M$ (ca. $0,062 \text{ mg/l}$) Nitrat angegeben. Bei der Bestimmung der $\delta^{18}O$ –Werte mit dem o. g. Verfahren muss berücksichtigt werden, dass bei der N_2O -Bildung nicht der komplette Sauerstoff aus dem Nitrat umgesetzt wird. Die Fraktionierung bei der unvollständigen Sauerstoffumsetzung wird rechnerisch berücksichtigt. Zudem können Austauschprozesse mit Sauerstoffatomen aus den

Zwischenprodukten (NO_2^- , NO) stattfinden, wobei der Einfluss auf die Messergebnisse in Abhängigkeit vom Bakterienstamm variiert [Casciotti et al. \(2002\)](#). Aufgrund der o. g. Unsicherheiten wurden Grundwasserproben mit Nitratgehalten $< 1 \text{ mg/l}$ nicht bei der Auswertung der Nitratisotopie berücksichtigt.

4.6. Nitratabbauversuche

Die Nitratabbauversuche unter Laborbedingungen mit konservierten Sedimentproben aus dem Hessischen Ried (siehe Kapitel 4.1.3) dienen der Identifizierung der für den Nitratabbau dominanten Abbauprozesse (heterotrophe und autotrophe Denitrifikation). Über die Beobachtungen sind zudem Rückschlüsse auf die Verfügbarkeit der mittels Festphasenanalytik bestimmten Reduktionsmittel (Sulfid als CRS und C_{org} als TOC) sowie über die kinetisch gesteuerte Aufzehrung des Abbaupotentials möglich.

4.6.1. Batchversuche

Die Versuche wurden mit Sedimentproben aus drei ausgewählten Bereichen der Bohrungen Eschollbrücken und Jägersburger Wald durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1.2). Die Proben wurden Anhand der Tiefe, Sedimentstruktur und des Gehalts an Sulfiden und organischen Kohlenstoff ausgewählt. Von der Bohrung im Jägersburger Wald wurden Proben aus einer Tiefe von 25 - 26 m u. GOK (JW 25 - 26) und 35 - 36 m (JW 35 - 36) verwendet. Von der Bohrung Eschollbrücken wurde Material aus einer Tiefe von 24,5 - 25,4 m (EB 24,5 - 25,4) verwendet.

Mit den drei o. g. Proben wurden verschiedene Serien von Nitratabbau Batchexperimenten durchgeführt. Für jede Serie wurden pro Sedimentprobe fünf Replikate hergestellt. Dazu wurden 140 g des vorher homogenisierten Sediments in fünf identische Gefäße (konische Zentrifugengefäße 61,5 x 135,6 mit ca. 235 ml Gesamtvolumen, genormt auf 175ml, Polystyrol NALGENE®) gefüllt und anschließend 170 ml synthetisches Grundwasser hinzugegeben. Die Replikate 1-5 einer Batchreihe wurden nach bestimmten Zeitintervallen geöffnet und untersucht.

In der ersten Serie (Versuchsreihe 1), unter Verwendung der Sedimente (JW 25 – 26 und JW 35 – 36) wurde synthetisches Grundwasser mit 200 mg/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (entspr. 100 mg/l NO_3^-), 50 mg/l NaCl und 125 mg/l MgSO_4 verwendet. Die Zusammensetzung des synthetischen Grundwassers ist an die durchschnittliche Zusammensetzung des Grundwassers im Hessischen Ried angelehnt. In der zweiten Serie (Versuchsreihe 2) wurden die Sedimente JW 25 - 26 und EB 24,5 - 25,4 verwendet. In dieser Versuchsreihe wurde dem synthetischen Grundwasser ausschließlich 200 mg/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (100 mg/l NO_3^-) zugegeben und auf die Zugabe von anderen Salzen verzichtet. Zudem wurden nitratfreie Kontrollexperimente mit jeweils drei Replikaten und einer Versuchsdauer von 1, 15 und 91 Tagen mit den Proben JW 25 - 26 und EB 24,5 - 25,4 mit deionisiertem Wasser durchgeführt.

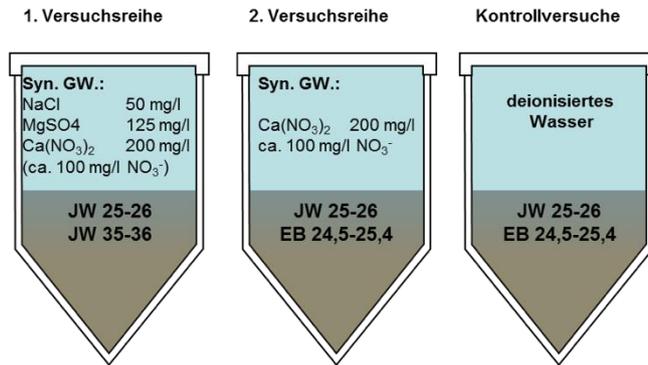


Abbildung 22 Aufbau und Zusammensetzung der Replikate für die Batchversuche Versuchsreihe 1., 2. mit synthetischem Grundwasser und Kontrollversuch mit deionisiertem Wasser in Zentrifugengefäßen.

Um die im Grundwasserleiter herrschenden anaeroben Bedingungen herzustellen, wurden die mit Sediment und Wasser gefüllten Batchgefäße vor dem Verschließen mit Stickstoff (N_{2gas}) gespült, um den Sauerstoff zu entfernen. Die Versuchsreihen wurden bei einer konstanten Temperatur von 25°C in einem Thermoschrank auf einem Schütteltisch (unter ständiger Bewegung) durchgeführt. Diese gegenüber der Grundwassertemperatur von 10 - 11°C erhöhte Temperatur sowie die Platzierung auf einem Schütteltisch wurden gewählt, um die mikrobiellen gesteuerten Abbauraten ([Jorgensen et al., 2009](#)) soweit zu steigern, dass sie innerhalb eines Zeitfensters von mehreren Monaten erfasst werden können. Die Replikate einer Versuchsreihe wurden nach bestimmten Zeitintervallen nacheinander geöffnet und untersucht. Dazu wurden die Proben zentrifugiert und der Überstand zur weiteren Analyse dekantiert und filtriert. Das verbliebende Sediment wurde anschließend gefriergetrocknet.

4.6.2. Säulenversuche

Die Säulenversuche zur Abschätzung des Nitratabbauvermögens und der Abbaukinetik wurden im Rahmen der Masterarbeit von [Michels \(2015\)](#) mit dem Titel „Untersuchung der Nitratabbauprozesse und deren Kinetik in quartären Sedimenten des Hessischen Rieds mittels Säulenexperimenten“ durchgeführt und auf Anwendbarkeit und Fehlerquellen hin untersucht. Der Versuchsaufbau wurde als Durchflusssäulenversuch konzipiert, bei dem Wasser mit konstantem Durchfluss durch eine homogen gepackte Säule gepumpt wird.

Der Aufbau und die Bepackung der Säulen orientiert sich dabei an der [DIN_19528 \(2009\)](#) (siehe Abbildung 23).

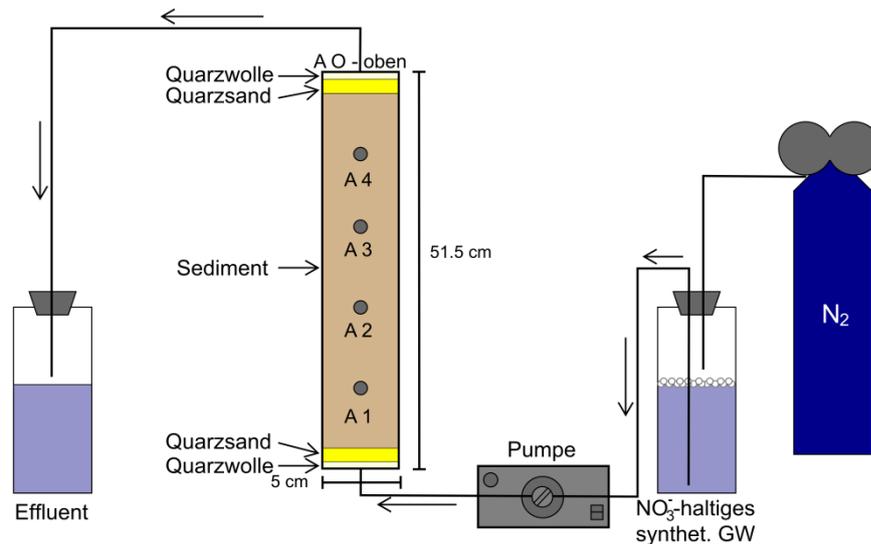


Abbildung 23 Versuchsaufbau, Säule mit Probenahmeports A1 bis A4 und A0 (Abkürzungen: NO₃-haltiges synthet. GW = nitrathaltiges synthetisches Grundwasser; N₂ = Stickstoffgas) nach [Michels \(2015\)](#).

Die Säulen wurden aus Plexiglasröhren mit einer Wandstärke von 5 mm sowie Plexiglasplatten für die Ober- und Unterseite mit einer Stärke von 1,5 mm hergestellt. Die Höhe betrug 51,5 cm mit einem Innendurchmesser von 5 cm. Zur Probenahme wurden, neben dem Auslass (A0-oben), zusätzlich vier Probenahmeports im Abstand von 10 cm in der Säule installiert. Die Ports (A1 bis A4) bestehen aus Saugkerzen - Rhizon Bodenfeuchteprobennehmer (Abbildung 24), Typ MOM bestehend aus einem glasfaserverstärktem porösen Polymerschlauch mit einem Porendurchmesser von 0,15 µm mit Edelstahlverstärkungsdraht (*ecoTech, Bonn*).

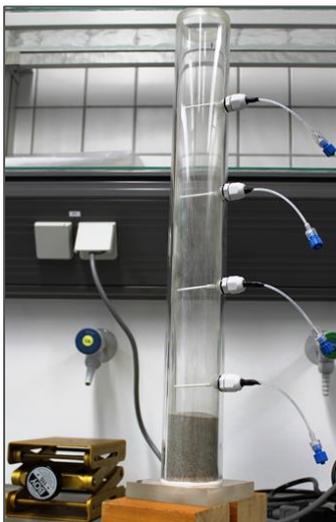


Abbildung 24 Säule mit Probenahmeports (Miniatursaugkerzen), zu rd. 7 cm befüllt

Die Säulen wurden entgegen der Fließrichtung mit einer 0,5 cm Schicht aus Quarzwolle und einer 2 cm dicken Quarzsandschicht an der Ober- und Unterseite gepackt. Zur Dichtung der Säule am Ein- und Auslass sowie den Probenahmeports wurde eine Kombination aus kreisförmigen Dichtringen (Ober- und Unterseite der Säule), Teflonband (PTFE) und selbstverschweißendem Reparaturband verwendet. Zudem wurde die Säule in Aluminiumfolie verpackt, um das Sediment vor Licht zu schützen und Algenwachstum zu verhindern.

Die Säulen wurden entgegen der Fließrichtung mit einer 0,5 cm Schicht aus Quarzwolle und einer 2 cm dicken Quarzsandschicht an der Ober- und Unterseite gepackt. Zur Dichtung der Säule am Ein- und Auslass sowie den Probenahmeports wurde eine Kombination aus kreisförmigen Dichtringen (Ober- und Unterseite der Säule), Teflonband (PTFE) und selbstverschweißendem Reparaturband verwendet. Zudem wurde die Säule in Aluminiumfolie verpackt, um das Sediment vor Licht zu schützen und Algenwachstum zu verhindern.

Für diesen Versuch wurde eine Mehrkanal-Peristaltik-Pumpe MS/CA8-6 in Kombination mit Tygon®-Schläuchen mit 0,38 mm bzw. 0,51 mm Innendurchmesser und Tygon®-Stopperschläuche mit einem Innendurchmesser von 0,64 mm (*ISMATEC/IDEX Health & Science GmbH, Wertheim*) verwendet. Die Aufsättigung und Fließrichtung in der Säule erfolgte von unten nach oben um negative Effekte durch Lufteinschlüsse, Randumläufigkeiten und präferenzielle Fließwege bzw. die Verblockung von Strömungskanälen durch Gasbildung zu minimieren ([Pätsch, 2006](#)). Als Sammelbehälter wurden Braunglasflaschen in unterschiedlichen Größen (1 ml, 10 ml, 50 ml, 100 ml, 500 ml, 1 l und 2,5 l) verwendet.

Vor der Aufsättigung mit Wasser wurde die Säule über eine Dauer von zwei Stunden mit Kohlendioxid begast, um die Atmosphärenluft aus dem Porenraum zu verdrängen. Aufgrund

der höheren Wasserlöslichkeit von gasförmigem CO₂ gegenüber der Atmosphärenluft kann mit diesem Verfahren eine optimale Aufsättigung mit Wasser erreicht werden. Zudem wird Sauerstoff aus dem System verdrängt.

Die Aufsättigung erfolgte zu Anfang mit nitratfreiem synthetischem Grundwasser mit 50 mg/l NaCl, 125 mg/l MgSO₄ in deionisiertem Wasser. Erst nach einer Stabilisierungsphase von 21 – 37 Tagen (Durchfluss 2,1 bis 4,6 l), nachdem sich konstante Verhältnisse der hydraulischen und chemischen Parameter eingestellt hatten, wurde nitrathaltiges synthetisches Grundwasser zugegeben, welches zu der oben genannten Zusammensetzung ca. 200 mg/l Ca(NO₃)₂ (ca. 100 mg/l NO₃⁻) sowie 10 mg/l Bromid (aus einer 5g/l Standardlösung) als konservativen Tracer enthielt. Das synthetische Grundwasser wurde zur Herstellung anaerober Bedingungen mit Stickstoff 5.0 (Reinheit: 99,999%) gespült bzw. begast. Dabei wurden Polypropylen-Kugeln (Durchmesser 1,5 cm) auf der Wasseroberfläche im Ausgangsbehälter verwendet um die Verdunstung während der Stickstoffspülung/-begasung zu minimieren. Um hohe Kontaktzeiten zwischen Probenflüssigkeit und Sediment zu erzielen, welche den Fließgeschwindigkeiten im Hessischen Ried entsprechen (vgl. Kapitel 3.3), wurde eine geringe Pumprate von 0,031 ml/min gewählt.

Die Probenahme erfolgte am Auslass (Effluent) A0 – oben (siehe Abbildung 23) in einem Abstand von zwei bis drei Tagen. Die Probenahmeports A1 bis A4 wurden einmal pro Woche beprobt, wobei jeweils maximal 6,5 ml zeitgleich mit einer einheitlichen Pumprate von 0,031 ml/min abgepumpt wurden. Während der Beprobung der Probenahmeports wurde die Pumprate vervierfacht, um ein Trockenfallen des Sediments zu verhindern und die Störungen im Fließmuster in der Säule zu verringern.

Es wurden zwei Säulen befüllt. Für Säule I wurde Flugsand (aus der Bohrung GE 1170 aus 34 - 35 m Tiefe) mit einem geringen Gehalt an organischem Kohlenstoff und Sulfiden gewählt. Für Säule II wurden die tonig-schluffigen Sedimente (JW 25 - 26) gewählt. Das Sediment wurde zunächst homogenisiert und größere organische Bestandteile bzw. größere Gesteinskiesel mit mehr als 0,5 cm Durchmesser entfernt.

Im Vorfeld der Versuche wurden die Materialeigenschaften der Sedimente nach Kapitel 4.2 und 4.3 bestimmt. Die Ergebnisse der Säulenversuche wurden im Rahmen der Arbeit von [Michels \(2015\)](#) erhoben. Die in den Abbildungen des Kapitels 5.3.2 angegebenen Fehlerbalken beziehen sich auf die Messfehler nach [Michels \(2015\)](#). Die Messfehler der Hydrogencarbonatkonzentration beziehen sich dabei auf den Ionenbilanzfehler der einzelnen Messungen (Kationenüberschüsse sind als positive Abweichungen, Anionenüberschüsse als negative Abweichungen dargestellt). Die Fehlerbalken der mit dem AAS-Gerät gemessenen Eisen- und Manganionen, entsprechen der Standardabweichung der zuvor durchgeführten Kalibration. Die Messfehler der übrigen Ionen beziehen sich auf die Schwankungsbreite der Konzentrationen im synthetischen Grundwasser (Influent), welches in regelmäßigen Abständen neu angemischt wurde und die größte Fehlerquelle darstellte.

4.7. Numerische Modellierung und analytische Berechnungen

4.7.1. Grundwasserströmung, Fließzeiten und Verweilzeiten in der ungesättigten Zone

Die Modellierung der Grundwasserströmung im Hessischen Ried erfolgte im Rahmen des Projekts [Weber et al. \(2015\)](#) mit dem Softwarepaket Spring® (*Ingenieurgesellschaft delta h GmbH, Witten*), welches als modular aufgebautes Programmsystem zur Berechnung von Grundwasserströmungs- und Stofftransportvorgängen auf der Finiten-Elemente-Methode (FEM) beruht. Für das Untersuchungsgebiet wurde das dreidimensionale, stationär und instationär kalibrierte „Grundwassermodell der Wasserwerke im Hessischen Ried“ ([BGS, 2012](#)) verwendet. Dieses Modell umfasst den nördlichen Oberrheingraben zwischen dem Neckar im Süden und dem Main im Norden, erstreckt sich über eine Fläche von ca. 1.300 km² und wurde bereits zur Entscheidungsfindung in zahlreichen Wasserrechtsverfahren sowie dem „Grundwasserbewirtschaftungsplan Hessisches Ried“ eingesetzt ([Weber et al., 2015](#)).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das dreidimensionale Grundwasserflussmodell eingesetzt, um Fließzeiten zu berechnen und Einzugs- bzw. Grundwasserneubildungsgebiete der untersuchten Grundwassermessstellen (Intervalle) mittels instationärer Bahnlinienberechnungen zu identifizieren. Die Bahnlinien starten an den Filterstrecken der Messstellen und wurden unter Annahme von mittleren klimatischen Verhältnissen jeweils für die wasserwirtschaftlichen Rahmenbedingungen 1960, 1980 und 2000 „rückwärts“, d.h. gegen die Strömung gerechnet und bis zur Grundwasseroberfläche zurückverfolgt, um auch die Variabilität des Einzugsgebiets und somit das gesamte potentielle Einzugsgebiet zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung identifizieren zu können ([Weber et al., 2015](#)).

Die Ergebnisse der Modellierung dienen zudem dazu, die hydraulische Wirkung verschiedener Sedimentschichten (Kies-, Sandschichten gegenüber Ton/Schluffschichten) zu bestimmen und somit ihren tatsächlichen Beitrag zum Nitratabbau (in Kombination mit dem darin enthaltenen Abbaupotential) auf dem Fließpfad bewerten zu können.

4.7.2. Analytische Lösung zur Bestimmung hydraulischer Parameter, Tracertest - Säulenversuch

Zur Bestimmung der hydraulischen Parameter (effektive Porosität, Dispersivität) des in der Säule eingebauten Sediments wurde ein Tracertest mit Bromid als konservativem Tracer durchgeführt. Dabei wurde während der Stabilisierungsphase (vor der Nitratzugabe) ein finiter Puls und während der Nitratzugabe ein konstanter (infiniter) Puls zugegeben.

Unter einfachen Strömungs- und Randbedingungen lässt sich laut [Langguth & Voigt \(2004\)](#) die Konzentration eines Stoffs direkt als Funktion von Ort und Zeit geschlossen als analytische Transportgleichung ausdrücken. Die vereinfachten analytischen Lösungen sind demnach insbesondere für die Abschätzung der hydraulischen Parameter in Laborsäulen durch Tracerversuche sowie zur Überprüfung/Bestätigung numerischer Modelle geeignet.

Zur Auswertung der Durchbruchkurven wurden analytische Lösungen unter Berücksichtigung der Advektion und Diffusion verwendet ([Appelo & Postma, 2005](#); [Langguth & Voigt, 2004](#)). Bei finiter Zugabe von Bromid (pulsförmiger Stoffeintrag) wurde Gleichung 19 angewandt. Die Auswertung der (Durchbruchkurve) des konstant zugegebenen Bromids erfolgte mit Gleichung 20.

$$c(x, t) = \frac{\dot{M}}{A \cdot n_{\text{eff}} \cdot \sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - vt)^2}{4Dt}\right) \quad \text{Gleichung 19}$$

$$c(x, t) = \frac{\dot{M}}{2 \cdot A \cdot n_{\text{eff}} \cdot v} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x - vt}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{Gleichung 20}$$

$$\left(\begin{array}{l} \dot{M} = \text{Tracer - Zugaberate } \left[\frac{\text{M}}{\text{T}}\right], t = \text{Zeit } [\text{T}], x = \text{Weg } [\text{L}], A = \text{Gesamtfläche } [\text{L}^2], n_{\text{eff}} = \text{effektive Porosität,} \\ v = \text{Fließgeschwindigkeit } \left[\frac{\text{L}}{\text{T}}\right], c_0 = \text{Eingangskonz. } \left[\frac{\text{M}}{\text{L}^3}\right], D = \text{Dispersivität } [\text{L}] \end{array} \right)$$

Dabei ist zu beachten, dass diese Gleichungen nur bei überwiegend advektivem Transport angewendet werden können. Als Kriterium gilt dabei laut [Langguth & Voigt \(2004\)](#) eine Peclet-Zahl (Pe) > 10.

Die Dispersivität sowie effektive Porosität wurde durch grafische Anpassung der berechneten Werte an die gemessene Durchbruchskurve ermittelt.

4.7.3. Numerische Modellierung des Chemismus und der Abbaureaktionen im Säulenversuch

Die Modellierung der Abbaureaktion und Abbaukinetik für den Säulenversuch erfolgte u.a. im Rahmen einer Masterarbeit in Kooperation mit der TU-Berlin ([Knabe et al., 2018](#)) mit dem eindimensionalen reaktiven Transportmodell HP1 (HYDRUS-1D-PHREEQC). Das Modell HP1 koppelt das eindimensionale Stofftransportmodell HYDRUS-1D mit dem Code des geochemischen Modellierungsprogramms PHREEQC. HYDRUS-1D ist ein numerisches Transportmodell mit einer räumlichen Diskretisierung auf Basis finiter Elemente, welches das Strömungsfeld in (variabel gesättigten) porösen Medien gekoppelt mit dem Stofftransport lösen kann, wobei auch eine inverse Modellierung möglich ist ([Langguth & Voigt, 2004](#)). Bei PHREEQC handelt es sich um ein Programm zur hydrogeochemischen Modellierung (basierend auf thermodynamischen Datenbanken), welches unter anderem Spezies-, Sättigungs- und Mischungsberechnung sowie Reaktionsberechnung auf Basis frei programmierbarer Kinetik beherrscht ([Appelo & Postma, 2005](#); [Langguth & Voigt, 2004](#)). Der HP1-Code enthält Module zur Simulation des Transports mehrerer Komponenten und gemischten Gleichgewichten sowie der Kinetik von geochemischen Reaktionen. Laut [Jacques & Simunek \(2005\)](#) ist die Software somit geeignet, um Reaktionen in Wasser, Boden und Grundwassersystemen mit den Interaktionen zwischen Mineralen, Gasen, Ionentauschern, Sorbenten sowie thermodynamische Gleichgewichte, Kinetikraten und Mischungs-Gleichgewichts-Kinetik-Reaktionen zu simulieren.

Zur Modellierung der Kinetik der autotrophen Denitrifikation wurde die Kinetik für die Pyritoxidation aus [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) nach [Williamson & Rimstidt \(1994\)](#) und [Eckert & Appelo \(2002\)](#) verwendet (Kapitel 2.7.3).

Konservatives Transportmodell

Die unter Kapitel 4.6.2 beschriebene Säule wurde auf einer Länge von 51,5 cm in 115 Knotenpunkte mit einheitlicher Größe unterteilt. Das Modell berücksichtigt die Filter an der Ober- und Unterseite mit jeweils 2,5 cm (0,5 cm Quarzwolle und 2 cm Quarzsand) sowie das Sedimentmaterial mit einer Mächtigkeit von 46,5 cm. Für beide Bereiche (Filter aus Quarzwolle und Quarzsand sowie dem Sedimentmaterial) wurde die gleiche hydraulische Leitfähigkeit und Dispersivität angenommen. Verschiedene Testsimulationen im Rahmen der Arbeit von [Knabe et al. \(2018\)](#) haben gezeigt, dass der bei diesem Ansatz verursachte Fehler insgesamt vernachlässigt werden kann. Die verwendete hydraulische Leitfähigkeit (k_f -Wert) des Sediments und der Filter basiert auf dem Darcy-Gesetz. Die Porosität und Dispersivität wurden anhand der Bromid-Durchbruchskurve (konservativer Tracer) kalibriert (BTC: bromide tracer breakthrough curve).

Reaktives Transportmodell

Zur reaktiven Transportmodellierung wurden verschiedene Ansätze gewählt. Da beiden Formen des Nitratabbaus (heterotrophe und autotrophe Denitrifikation) auf mikrobiologischen Stoffwechselprozessen beruhen (Kapitel 2.3.1), wurden für die Modellierung Wachstums- und Sterberaten berücksichtigt. In den ersten beiden Anpassungsschritten wurde ein vereinfachter Ansatz gewählt, der ausschließlich den autotrophen Nitratabbau berücksichtigt. Im reaktiven Transportmodell nach [Knabe et al. \(2018\)](#) (finaler Anpassungsschritt) wurden hingegen beide Formen des mikrobiellen Nitratabbaus berücksichtigt.

1. Vereinfachtes Modell unter Berücksichtigung von ausschließlich autotrophem Abbau

Im ersten Anpassungsschritt wurde die Gleichung zur Pyritoxidation nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) verwendet (Kapitel 2.7.3). Dabei wurde, aufgrund der konstanten Temperaturen von rd. 20°C während der Versuche, die Temperaturkorrektur unberücksichtigt gelassen. Die Anpassung der Parameter erfolgte über die in Gleichung 21 dargestellten Parameter (parm1 bis 4):

$$r_{pyr} = \left(C_{O_2}^{0.5} + f_2 C_{NO_3^-}^{(parm2)} \right) C_{H^+}^{(parm3)} (10^{-10.19} (parm4)) \left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}^{(parm1)} \quad \text{Gleichung 21}$$
$$= \left(C_{O_2}^{0.5} + f_2 C_{NO_3^-}^{(parm2)} \right) C_{H^+}^{(parm3)} \left(k_p \cdot \frac{A_{pyr}}{V} \right) \left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}^{(parm1)}$$

C_{O_2} = Sauerstoffkonz. (unter anoxischen Bedingungen = 0), f_2 = Konstante (nach Prommer & Stuyfzand (2005) = 1),
 $C_{NO_3^-}$ = Nitratkonz. [mol/l], C_{H^+} = Wasserstoffionenkonz. [mol/l],
 k_p = spez. Reaktionskonstante $\left[\frac{dm \cdot l}{d \cdot mol} \right]$ (nach Williamson und Rimstidt (1994) = $10^{-10.19}$)
 $\frac{A_{pyr}}{V}$ = Verhältnis von Pyritoberfläche zu Flüssigkeitsvolumen $\left[\frac{1}{dm} \right]$
 $\left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}$ = Verhältnis vom initialen zum ursprünglichen Pyritgehalt

Dabei stellt parm1 den Einfluss des Pyritgehalts, parm2 den Einfluss der Nitratkonzentration, parm3 den Einfluss des pH-Werts und parm4 die Reaktivität des Pyrits anhand seiner Verfügbarkeit als Verhältnis von Fläche zu Volumen dar ([Prommer & Stuyfzand, 2005](#)). Parm2 und parm3 wurden in der Arbeit von [Williamson & Rimstidt \(1994\)](#) mit 0,5 und -0,11 für die Oxidation von Pyrit durch Sauerstoff definiert. Danach wurden diese Werte in den Arbeiten

[Eckert & Appelo \(2002\)](#) und [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) auch für den Nitratabbau verwendet. Der Wert für $\text{parm1} = 0,67$ stammt aus der Arbeit von [Appelo et al. \(1998\)](#).

Im zweiten Anpassungsschritt (Kapitel 5.3.3) wurden zwei unterschiedliche FeS_2 -Phasen (Pyritea und Pyriteb) sowie zwei gleichnamige Kinetikraten definiert. Die Definition der beiden FeS_2 -Phasen erfolgte in der HP1-Databse „Phreeqc“ (vom 05.09.2008) unter „Phases“ mit den gleichen thermodynamischen Eigenschaften wie Pyrit. Die zwei Phasen sollen mit zwei verschiedenen Bakterienstämmen bzw. Reduktasen eines Bakterienstamms (vgl. Kapitel 2.3.1) assoziiert werden, welche verschiedene Lag-Phasen besitzen und verschiedene Eisensulfidphasen für den Nitratabbau bevorzugen. Zudem wurde eine Kopplung an eine weitere Kinetikrate zur Berücksichtigung des Bakterienwachstums umgesetzt. Hierzu wurden die Phasen Nitreda und Nitredb definiert. Das „Wachstum“ wurde im geochemischen Modell von HP1 über eine einfache Stöchiometrie (*formula Nitreda -0.1* und *-formula Nitredb -0.1*) an den Nitratumsatz gebunden. Für den Abbau von Nitreda und Nitredb wurde jeweils eine Rate als Nitreda_dec und Nitredb_dec definiert. Diese Rate beschreibt den Abbau (Sterberate) der Bakterien in Abhängigkeit von der Zeit und der Bakterienzahl in Anlehnung an die Monod-Kinetik (Kapitel 2.7.2), wobei die Sterberate erst bei steigender Bakterienzahl gegen ihr Maximum tendiert und unterhalb einer Mindestkonzentration ($c_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) nicht berücksichtigt wird. Die Konzentration von Nitreda und Nitredb ist wiederum, in Anlehnung an Monod bzw. Michaelis-Menten-Kinetik (Kapitel 2.7.2) an die Nitratabbaurrate (Pyritea und Pyriteb) gekoppelt ($m\text{Nitreda}/(k_{\text{Nitreda}} + m\text{Nitreda})$). Dabei entspricht k_{Nitreda} der Halbsättigungskonstante (vgl. Kap. 2.7).

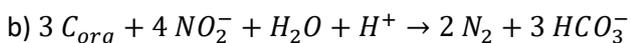
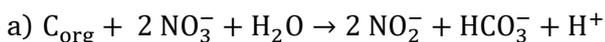
2. Reaktives Transportmodell nach [Knabe et al. \(2018\)](#)

Das reaktive Transportmodell nach ([Knabe et al., 2018](#)) berücksichtigt sowohl den heterotrophen, als auch den autotrophen Nitratabbau und somit beide zur Verfügung stehenden Elektronendonatoren. Im Gegensatz zu dem ersten und zweiten Anpassungsschritt wurde nicht nur die vollständige Reaktion von Nitrat zu N_2 , sondern auch die Akkumulation des Zwischenproduktes Nitrit berücksichtigt (siehe Kapitel 2.3.1, 5.3.2 und 5.3.3). Zudem wurde der Transport der Mikroorganismen berücksichtigt, dabei wurde zwischen mobilen und gebundenen Mikroorganismen unterschieden.

In dem o. g. reaktiven Modell wurden die folgenden Gleichungen berücksichtigt.

Heterotropher Nitratabbau

Der heterotrophe Nitratabbau, basierend auf dem Abbau von organischem Kohlenstoff, wird durch Gleichung 1 (Kapitel 2.3.1) beschrieben. Zur Modellierung des zweistufigen Abbaus von a) Nitrat zu Nitrit und b) Nitrit zu N_2 wurden die folgenden Gleichungen verwendet:



Die Oxidation von organischem Kohlenstoff wird nach Gleichung 22 durch die Michaelis-Menten-Kinetik (Kapitel 4.7.2) beschrieben, wobei die Abbaurate linear von der Masse der Mikroorganismen abhängt und durch das Reduktionsmittel (C_{org}) und die Oxidationsmittel (Nitrat und Nitrit) limitiert wird.

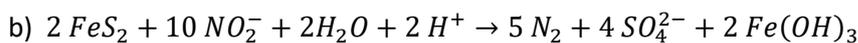
$$r_{Corg} = k \cdot c_{micr,C} \cdot \frac{c_{ED}}{c_{ED} + k_{ED}} \cdot \frac{c_{EA}}{c_{EA} + k_{EA}} \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\left(\begin{array}{l} r_{Corg} = \text{Abbaurrate organischer Kohlenstoff [mol/(l \cdot d)], } k = \text{spezifische Reaktionskonstante [mol/(Zellen \cdot d)],} \\ c_{micr,C} = \text{Konz. an Mikroorganismen [Zellen/l],} \\ c_{ED} \text{ bzw. } c_{EA} = \text{Konzentration der Reduktions- bzw. Oxidationsmittel (Elektronendonatoren und - akzeptoren)} \\ k_{ED} \text{ bzw. } k_{EA} = \text{Halbsättigungskonst der Reduktions bzw. Oxidationsmittel} \end{array} \right)$$

Die Michaelis-Menten-Kinetik wurde gewählt, da der Ansatz nach Monod keine ansteigenden Reaktionsraten bei gleichzeitig abnehmenden Konzentrationen der Reduktions- und Oxidationsmittel zulässt (siehe auch Kapitel 2.7.2).

Autotropher Nitratabbau

Die autotrophe Denitrifikation, basierend auf der Oxidation von Eisensulfiden, berücksichtigt ebenfalls die Oxidation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen nach Gleichung 2 und Gleichung 3 (Kapitel 2.3.1). Die Modellierung des zweistufigen Abbaus von a) Nitrat zu Nitrit und b) Nitrit zu N₂ basiert auf den folgenden Gleichungen:



Zur Modellierung der Reaktionsraten wurde, wie in dem vereinfachten Modellansatz (siehe oben), die empirische Gleichung 8 (Kapitel 2.7.3) bzw. Gleichung 21 zur Pyritoxidation nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) verwendet.

Modellierung des Bakterienwachstums und des Transports der Mikroorganismen

Das Bakterienwachstum wurde mit Gleichung 23 modelliert, welche unter anderem in den Arbeiten von [Lee et al. \(2009\)](#) und [Rodríguez-Escapes et al. \(2016\)](#) publiziert wurde.

$$r_{Micr} = -y \cdot r_{ED} + d \cdot c_{Micr} \quad \text{Gleichung 23}$$

$$\left(\begin{array}{l} y = \text{„microbial yield factor“ [Zellen/mol], } r_{ED} = \text{Oxidationsrate des Elctronendonators [mol/(l \cdot d)]} \\ d = \text{Zerfallskonstante [d}^{-1}\text{], } c_{Micr} = \text{Konzentration der Mikroorganismen [Zellen/l]} \end{array} \right)$$

Zur Modellierung des Bakterientransports wurden bereits verschiedene Ansätze publiziert ([u.a. Tufenkji, 2007](#)). Dabei stellt die Gleichung nach [Clement et al. \(1997\)](#) den einfachsten Ansatz dar und wurde daher für diese Arbeit nach Gleichung 24 und Gleichung 25 verwendet.

$$r_{att} = k_{att} \cdot c_{s,Micr} \quad \text{Gleichung 24}$$

$$r_{det} = k_{det} \cdot c_{a,Micr} \quad \text{Gleichung 25}$$

$$\left(\begin{array}{l} k_{att} \text{ und } k_{det} = \text{Bindungs- und Lösungskonstante [d}^{-1}\text{], } c_{s,Micr} = \text{Konzentration der mobilen Mikroben [Zellen/l]} \\ c_{a,Micr} = \text{Konzentration der gebundenen Mikroben} \end{array} \right)$$

Da nicht bekannt ist, welche Bakterienstämme tatsächlich an der Reaktion beteiligt waren (siehe auch Kapitel 2.3.1) wurde zur Vereinfachung angenommen, dass es sich um zwei verschiedene Spezies handelt. Dabei wird angenommen, dass eine Spezies ausschließlich für den autotrophen Abbau und die andere Spezies ausschließlich für den heterotrophen Abbau verantwortlich ist. Transport, Wachstum und Sterbeverhalten der Mikroorganismen wurden für beide Spezies nach den Gleichung 25 und Gleichung 26 aus den o. g. Gleichungen formuliert,

wobei eine Rate für gebundene Mikroorganismen ($r_{a,micr}$ – attached) und für mobile Mikroorganismen ($r_{s,micr}$ – suspended) unterschieden wird.

$$r_{a,micr,i} = -Y_i \cdot f_{a,i} \cdot r_{ED,i} + d \cdot c_{a,micr,i} + k_{att} \cdot c_{s,micr,i} - k_{det} \cdot c_{a,micr,i} \quad \text{Gleichung 26}$$

$$r_{s,micr,i} = -Y_i \cdot f_{s,i} \cdot r_{ED,i} + d \cdot c_{s,micr,i} - k_{att} \cdot c_{s,micr,i} + k_{det} \cdot c_{a,micr,i} \quad \text{Gleichung 27}$$

$$\text{mit } f_{j,i} = \frac{c_{j,micr,i}}{c_{tot,micr,i}} = \frac{c_{j,micr,i}}{c_{s,micr,i} + c_{a,micr,i}}$$

$$\left(\begin{array}{l} i = \text{indiziert das Reduktionsmittel} \\ \text{mit } p = \text{Pyrit (autotropher Abbau) und } c = \text{org. Kohlenstoff (heterotropher Abbau)} \\ f = \text{mikrobielle Verteilungsfaktor [-], Verteilt das Wachstum zwischen gebundenen und mobilen} \\ \text{Mikroorganismen anhand ihres Anteils am Gesamtgehalt der Mikroorganismen, es wird davon ausgegangen,} \\ \text{dass neue Mikroorganismen in Abhängigkeit ihrer Ursprungsmikrobe als gebunden oder mobil starten} \end{array} \right)$$

Die Konzentration der Mikroorganismen wurden als Anteil der Anfangskonzentration der mobilen und gebundenen Mikroorganismen nach Gleichung 28 formuliert.

$$\frac{c_{a,micr,i}(t)}{c_{tot,micr,i}(t=0)} = \frac{c_{a,micr,i}(t)}{c_{tot,micr,i,0}} = c_{a,rel,i}(t) \quad \text{Gleichung 28}$$

($c_{a,rel,i}$ = rel. Konzentration der Gebundenen Mikroorganismen [-] zur Oxidation von Reduktionsmittel i)

Die gesamte relative Konzentration der gebundenen und mobilen Mikroorganismen ist zu Beginn der Modellierung 1.

Die Rate (basierend auf relativen Konzentrationen) für gebundene Mikroorganismen kann somit nach den untenstehenden Gleichungen formuliert werden.

$$r_{a,rel,i} = -\frac{\partial c_{a,rel,i}}{\partial t} = -\frac{\partial \left(\frac{c_{a,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}} \right)}{\partial t} = \frac{1}{c_{tot,micr,i,0}} \cdot -\frac{\partial c_{a,micr,i}}{\partial t} = \frac{r_{a,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}}$$

$$r_{a,rel,i} = \frac{Y_i \cdot f_{a,i} \cdot r_{ED,i} - k_{att} \cdot c_{s,micr,i} + k_{det} \cdot c_{a,micr,i} + k_{dec} \cdot c_{a,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}}$$

$$r_{a,rel,i} = -\frac{Y_i}{c_{tot,micr,i,0}} \cdot f_{a,i} \cdot r_{ED,i} - k_{att} \cdot \frac{c_{s,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}} + k_{det} \cdot \frac{c_{a,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}} + k_{dec} \cdot \frac{c_{a,micr,i}}{c_{tot,micr,i,0}}$$

$$r_{a,rel,i} = -Y_i \cdot f_{a,i} \cdot r_{ED,i} - k_{att} \cdot c_{s,rel,i} + k_{det} \cdot c_{a,rel,i} + k_{dec} \cdot c_{a,rel,i}$$

(Y_i = relativer Ertrag des Wachstums [l/mol] bei Oxidation von Reduktionsmittel i)

Für mobile Mikroorganismen ($r_{s,rel}$) kann die Gleichung analog formuliert werden.

Für die Modellierung des heterotrophen Nitratabbaus in den Stufen a) Nitrat zu Nitrit und b) Nitrit zu N_2 ergeben sich somit folgende Gleichungen (Gleichung 29 und Gleichung 30):

$$r_{a,Corg} = k_a \cdot c_{tot,micr,C} \cdot \frac{c_{Corg}}{c_{Corg} + k_{Corg,a}} \quad \text{Gleichung 29}$$

$$r_{b,Corg} = k_b \cdot c_{tot,micr,C} \cdot \frac{c_{Corg}}{c_{Corg} + k_{Corg,b}} \cdot \frac{c_{NO_2^-}}{c_{NO_2^-} + k_{NO_2^-}} \quad \text{Gleichung 30}$$

$$\left(\begin{array}{l} k_a \text{ und } k_b = \text{spezifische Reaktionskonstanten für Schritt a und b [mol/(Zellen} \cdot \text{d)]} \\ c_{tot,micr,C} = \text{Konz. gebundener und mobiler Mikroorganismen zur Oxidation von Corg} \\ c_{Corg} = \text{Gehalt an organisckhe Kohlenstoff im Sediment bezogen auf das Wasservolumen [mol/l]} \\ k_{Corg,a} \text{ und } k_{Corg,b} = \text{Halbsättigungskonstanten für Schritt a und b } \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right], \\ c_{NO_2^-} = \text{Nitritkonzentration [mol/l],} \\ k_{NO_2^-} = \text{Halbsättigungskonstante für Nitrit [mol/l]} \end{array} \right)$$

Die Modellierung des autotrophen Nitratabbaus basiert auf der oben beschriebenen Gleichung 8 bzw. Gleichung 21 nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#). Dabei wurde diese Gleichung ebenfalls an die Konzentration die Mikroorganismen gekoppelt, um die Wachstumsrate und deren Einfluss auf die Reaktion zu berücksichtigen. Zudem wurde berücksichtigt, dass die Pyritoxidation mit Sauerstoff durch die Anwesenheit von gut verfügbarem organischem Kohlenstoff gehemmt ([Marchand & Silverstein, 2002](#)) werden kann. Es ergibt sich somit für den autotrophen Nitratabbau von a) Nitrat zu Nitrit Gleichung 31 und b) Nitrit zu N₂ Gleichung 32.

$$r_{a,pyr} = \left\{ c_{NO_3^-}^{0.5} \cdot (K_{pyr,a} \cdot c_{pyr}) \cdot \left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}^{(p_{arm1})} \right\} \cdot c_{tot,rel,p} \cdot \frac{I_{Corg}}{c_{Corg} + I_{Corg}} \quad \text{Gleichung 31}$$

$$r_{b,pyr} = \left\{ c_{NO_3^-}^{0.5} \cdot (K_{pyr,b} \cdot c_{pyr}) \cdot \left(\frac{C}{C_0} \right)_{pyr}^{(p_{arm1})} \right\} \cdot c_{tot,rel,p} \cdot \frac{I_{Corg}}{c_{Corg} + I_{Corg}} \quad \text{Gleichung 32}$$

$$\left(\begin{array}{l} \{ \} = \text{die Formel in den Klammern entspricht Gleichung 15 nach Prommer Stuyfzand (2005)} \\ c_{Corg} = \text{Gehalt an organischem Kohlenstoff im Sediment bezogen auf das Wasservolumen } \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \\ c_{tot,rel,p} = \text{relativer Pyritgehalt (aktueller Gehalt/Anfangsgehalt)} \\ I_{Corg} = \text{Halbsättigungskonstanten für Hemmung des Nitratabbaus durch org. Kohlenstoff [mol/l]} \end{array} \right)$$

Rand- und Anfangsbedingungen

Für das Modell wurde von einem konstanten Fluss am Einlass und Auslass der Säule ausgegangen (constant flux boundary). Für den konservativen Transport (Bromid Tracer-Test) wurde am Einlass von einer konstanten Konzentration und somit einem konstanten Massenfluss (concentration flux boundary) ausgegangen. Es wurde eine Fließgeschwindigkeit von 0,0016 cm/min angenommen. Die Zusammensetzung des Wassers entspricht dem synthetischen Grundwasser (siehe Kapitel 4.6.2). Die Anfangsbedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Porenwasser zu Beginn der Versuche frei von Nitrat und Nitrit war.

Tabelle 12 Ausgangskonzentration in der Säule und Konzentration am Einlass (synth. Grundwasser)

	Br ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
Konz. am Einlass [mmol/l]	0,12	1,52	0,00	0,55
Ausgangskonz. in der Säule [mmol/l]	0,00	0,00	0,00	0,55

Die Anfangskonzentration an Mikroorganismen für den heterotrophen und autotrophen Nitratabbau wurde mit 1 angegeben, da die Konzentration im Folgenden als relativer Wert mit

Bezug zur Ausgangskonzentration angegeben wurde (siehe Gleichung 28). Dabei wurde davon ausgegangen, dass zu Beginn ein Gleichgewicht zwischen gebundenen und mobilen Mikroorganismen vorliegt.

Die numerische Kalibrierung des Modells erfolgte automatisiert mit der Software „PEST“ (Model-Independent Parameter Estimation and Uncertainty Analysis) ([Doherty, 2016](#)). Die Anpassung der modellierten an die gemessenen Werte erfolgt dabei durch Minimierung der gewichteten Summen der Fehlerquadrate (Methode der kleinsten Quadrate). Dabei werden der Einfluss (Signifikanz) der verschiedenen Daten sowie die Messfehler durch entsprechende Wichtungsfaktoren berücksichtigt. In einem ersten Schritt wurden die hydraulischen Parameter der Sedimente durch Kalibrierung auf die Ergebnisse des Bromid-Tracerversuchs (siehe auch Kapitel 5.3.2) ermittelt. Die Kalibrierung des reaktiven Transportmodells erfolgte daraufhin anhand der NO_3^- , NO_2^- und SO_4^{2-} -Konzentration an allen Probenahmeports und am Auslass. Dabei wurde insgesamt 462 Beobachtungspunkte (drei Spezies und 74 Zeitschritte am Auslass und 30 Zeitschritte an den Ports) berücksichtigt. Die Kalibrierung ist in [Knabe et al. \(2018\)](#) ausgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Identifizierung der Redoxzonen, Quantifizierung von Nitratreinträgen und Nitratabbau

5.1.1. Redoxzonierung der Grundwasserkörper

Im Rahmen einer Messkampagne im Jahr 2012 wurden von Mai bis November 2012 in 33 Grundwassermessstellen tiefenorientierte Multiparametermessungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.5.1 sowie [Preiß \(2013\)](#)). Dabei konnte in drei von 33 Messstellen ein Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke beobachtet werden. In 18 Messstellen wurden zu diesem Zeitpunkt oxische Verhältnisse ($E_H > 200$ mV) und 12 anoxische Verhältnisse ($E_H < 200$ mV) ermittelt.

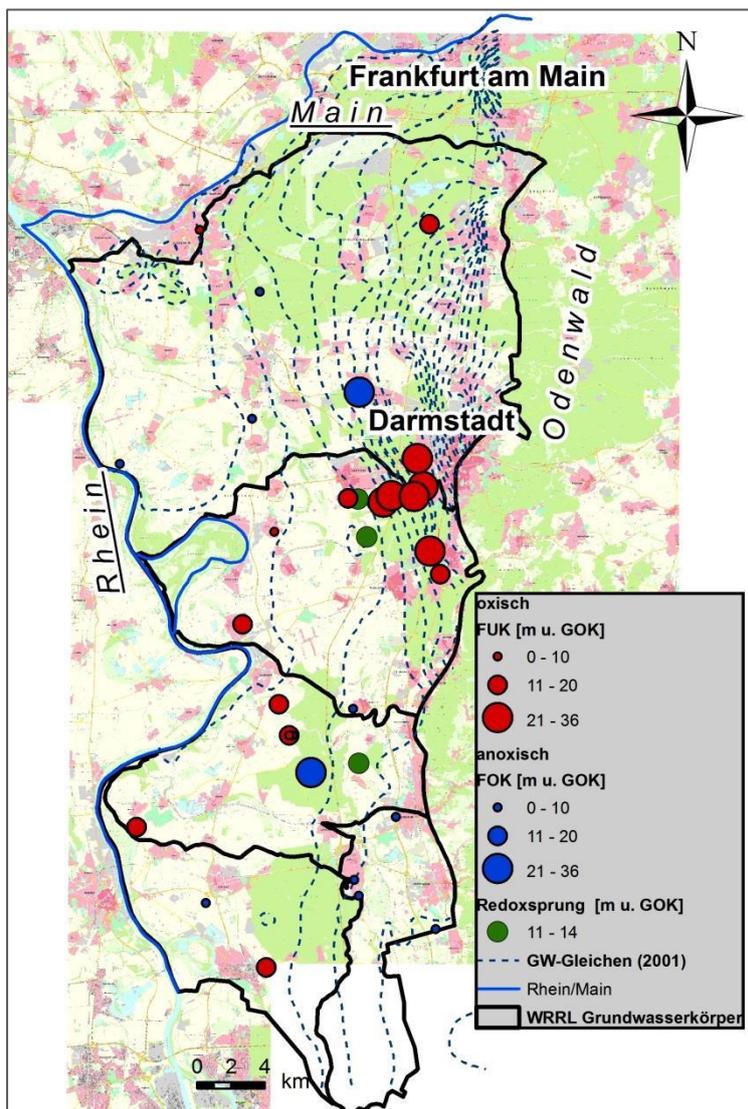


Abbildung 25 Ergebnisse der Multiparametermessungen – Redoxverhältnisse (Redoxpotential) in 33 GW im Hessischen Ried

In den Messstellen, in denen kein Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke ermittelt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass sich der Übergang vom oxischen zum anoxischen Bereich bei durchgehend anoxischen Verhältnissen oberhalb der Filteroberkante (FOK) oder bei oxischen Verhältnissen unterhalb der Filterunterkante (FUK) befindet. In Abbildung 25 ist die Lage der FOK (anoxisch - blau) und FUK (oxisch - rot) sowie die Lage des Redoxsprungs (grün) dargestellt. Die Tiefenlage ist über den Durchmesser der Symbole indiziert.

Oxische GWM (siehe Tabelle 13), bei denen sich der Redoxsprung unterhalb der FUK befindet, wurden vermehrt im Bereich Darmstadt und Griesheim mit FUK bis zu einer Tiefe von 30 m u. GOK und im westlichen Bereich in Richtung Rhein in eher flach verfilterten Bereichen (FUK bis max. 29 m u. GOK) angetroffen. Diese Bereiche sind durch ein Redoxpotential von 218 bis 525 mV gekennzeichnet, wobei der

Sauerstoffgehalt zwischen 0,1 und 10 mg/l variiert. Dabei wurde in sieben Messstellen ein Redoxpotential von > 200 mV bei einer Sauerstoffkonzentration von < 2 mg/l angetroffen. Die Nitratkonzentrationen variieren zwischen 0,9 und 136,8 mg/l bei einem pH zwischen 6,9 und 7,8.

Tabelle 13 Grundwassermessstellen mit oxischen Bedingungen ($E_H > 200$ mV) innerhalb der Filterstrecke

ID	Ort	E_H [mV]	T [°C]	pH	DO [mg/l]	ELF [μ S/cm]	NO_3^- [mg/l]	GOK [m ü. NN]	FOK [m u. GOK]	FUK [m u. GOK]
HW 40890	DA Bezirk 6	535	11,0	6,9	3,9	661	136,8	104,7	10	34
HW 40621	DA Bezirk 5	405	12,4	7,6	8,9	1684	33,9	122,8	16	36
HLUG 14081	Lampertheim	398	11,5	7,3	0,1	946	39,3	94,9	9	15
WHR 3100	Jägersburger Wald	380	12,7	7,2	1,0	719	2,1	91,8	5,1	7,1
HW 40910	Griesheim	370	11,9	7,5	2,8	1348	124,9	96,4	5,3	19,3
HW 40901	DA Bezirk 6	362	11,3	7,0	7,7	1257	45,3	109	7	29
HLUG 15146	Rüsselsheim	343	11,4	7,1	2,5	597	5,7	94,9	6	10
HLUG 15151	Goddelau	334	12,9	7,0	0,1	901	4,7	91,1	7	10
WHR 3111	Jägersburger Wald	326	11,8	7,1	3,6	671	4,7	91,9	5,1	7,1
WHR 3112	Jägersburger Wald	326	12,1	7,3	1,8	550	0,9	91,9	13,1	15,1
HLUG 13032	Gernsheim	309	11,7	7,3	1,2	839	16,0	90,9	7	12
HLUG 12924	Biebesheim	308	12,2	7,2	2,6	830	15,8	88,8	3,8	10,8
HLUG 12592	Eberstadt	268	11,1	7,6	9,2	1380	66,8	125,4	25	29
HLUG 12101	Langen	257	10,0	7,7	4,3	339	54,0	116,7	13	20
HLUG 12559	Eberstadt	235	11,7	7,2	6,5	592	48,4	122,6	15,5	18,5
HW 12706	DA- Pfungstadt	235	10,3	7,8	10,2	544	36,4	127,4	23	26
HLUG 12739	DA- Waldkolonie	230	11,5	7,5	1,6	549	4,1	130,3	18	21
HLUG 13496	Nordheim	218	11,6	7,3	0,1	1080	2,8	92,3	5	20

Neben vereinzelt Messstellen mit einer Filteroberkante in großen Tiefen (bis zu 26 m u. GOK), wurde der Großteil der GWM mit durchgehend anoxischen Bedingungen ($E_H < 200$ mV) innerhalb der Filterstrecke auch in den flach verfilterten Bereichen (bis 15 m u. GOK) gefunden (siehe Tabelle 14). In den anoxischen Bereichen wurden durchgehend niedrige Sauerstoffgehalte $DO < 0,8$ mg/l und mit 1,5 bis 6,1 mg/l geringe Nitratkonzentrationen festgestellt.

Tabelle 14 Grundwassermessstellen mit anoxischen Bedingungen ($E_H < 200$ mV) innerhalb der Filterstrecke

ID	Ort	E_H [mV]	T [°C]	pH	DO [mg/l]	ELF [μ S/cm]	NO_3^- [mg/l]	GOK [m ü. NN]	FOK [m u. GOK]	FUK [m u. GOK]
HLUG12473	Geinsheim	199	12,1	7,2	0,2	994	1,6	87,2	2	49
HLUG11781	Nauheim	196	9,7	7,9	0,1	714	2,1	89,6	3	11
HLUG12511	Berkach	190	11,0	6,8	0,1	1009	1,7	88	6	10
HLUG15153	Alsbach Hähnlein I	186	12,5	6,8	0,2	1177	3,3	98,8	5	8
HLUG13801	Bensheim	185	11,4	6,9	0,2	1197	5,1	15,2	9	15

HLUG13470	Bürstadt	177	11,5	7,3	0	1147	1,5	89,8	10	15
HW3373	Jägers- burgerwald	172	22	7,4	0,5	376	2,5	24	21	24
HLUG13704	Lorsch	147	12,2	7,1	0,1	691	4,1	13,2	10	13
HLUG13581	Heppen- heim	137	11,1	6,8	0,2	847	3,6	96,2	6	10
HLUG11880	Weiterstadt	136	12,5	7,7	0,1	998	5,7	32,5	26	32
HLUG13676	Lorsch	120	11,8	7	0,8	745	6,1	13,3	10	13
HLUG13025	Alsbach Hähnlein2	114	11	7	0	1131	6	11	6	10

Ein Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke wurde in 3 Messstellen im Bereich zwischen 11 und 14 m u. GOK festgestellt. Die Ergebnisse der Multiparametermessungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15 Grundwassermessstellen mit Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke

ID	Ort	E _H [mV]	T [°C]	pH	DO [mg/l]	ELF [μS/cm]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	GOK [m ü. NN]	FOK [m u. GOK]	FUK [m u. GOK]
HLUG 12947	Fehlheim	393	12,8	6,8	0,1	929	28,7	95,0	8,7	13,7
		164	12,9	6,8	0,1	937	3,9			
HW 41351	Pfungstadt	327	11,1	6,7	3,7	580	35,0	98,2	8,0	60,0
		242	10,7	7,0	1,7	469	14,0			
HW 40881	DA Bezirk 6	402	11,8	7,7	6,6	572	19,0	97,2	9,0	45,0
		149	11,4	7,8	0,3	634	1,6			

Die Ergebnisse der Multiparametermessung der GWM Fehlheim 12947 zeigen, mit einer Veränderung des Redoxpotentials von E_H = 400 mV auf unter 200 mV, einen Redoxsprung zwischen 12 und 13 m u. GOK. Die Nitratkonzentration zeigt in diesem Bereich ebenfalls einen signifikanten Rückgang von max. 35,5 mg/l auf unter 4 mg/l. Der Sauerstoffgehalt lag in der gesamten Filterstrecke bei max. 0,1 mg/l.

In der GWM HW 41351 wurde der Redoxsprung im Bereich von 12,5 m u. GOK mit einem Übergang von 327 mV auf 242 mV lokalisiert. Im oxischen Bereich, oberhalb des Redoxsprungs, wurde ein vergleichsweise hoher Sauerstoffgehalt von DO = 6,6 mg/l ermittelt, welcher mit dem Redoxsprung in der anoxischen Zone auf 0,3 mg/l abfiel. Da auch die Nitratkonzentration in diesem Bereich eine signifikante Abnahme zeigte, wird trotz des Redoxpotentials von E_H > 200 mV von einem Redoxsprung zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen in diesem Tiefenprofil ausgegangen.

Die Messstelle G40881 nahe Griesheim wies im August 2012 einen Redoxsprung bei 11 m u. GOK auf. Das Redoxpotential sank von 402 mV auf 149 mV, Nitrat fiel von 19 mg/l auf 1,6 mg/l ab. Der DO-Gehalt senkte sich auf < 1 mg/l. Zudem wurden in dieser Messstelle im November 2012 und November 2013 zwei weitere Multiparametermessungen durchgeführt. Der Redoxsprung ließ sich in jeder Messung eindeutig identifizieren, wobei der Verlauf des Redoxpotentials und des Sauerstoffs, wie erwartet, mit der Nitrat-Konz. einhergeht. Die Lage

der Redoxgrenze zeigte zwischen den Messungen im August und Nov. 2012 bzw. Nov. 2013 einen deutlichen Unterschied von bis zu 7 m, wobei diese im November 2012 und November 2013, bei hohen Nitrat-Konz. von 80 bis >200 mg/l in den oberen Bereichen der Messstelle, deutlich tiefer lag als im August bei Nitrat-Konz. von nur ca. 24 mg/l in der oxischen Zone.

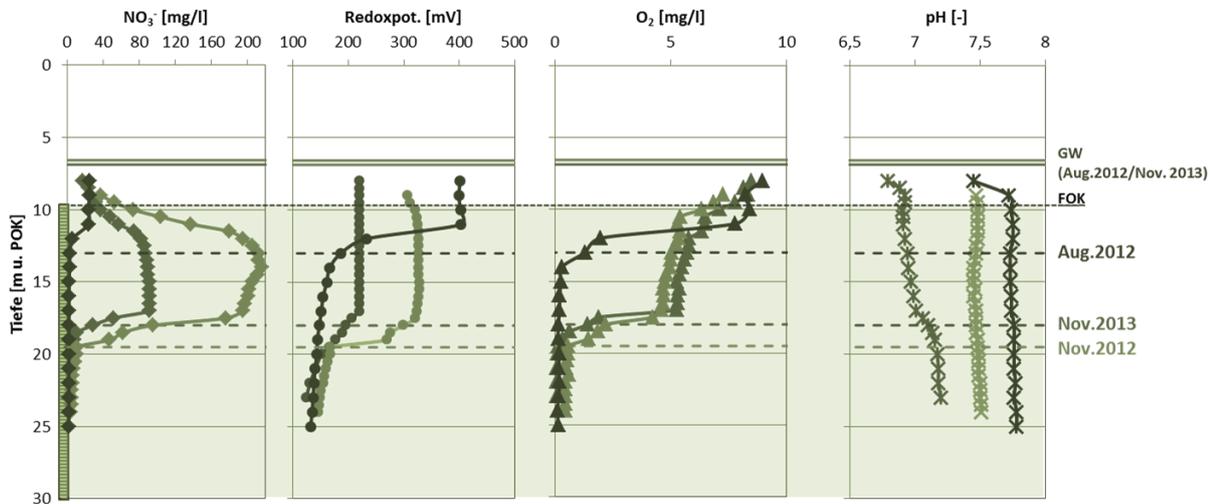


Abbildung 26 Variation der Redoxgrenze in der Messstelle G40881, Multiparametermessung zu verschiedenen Zeitpunkten

Nach uns vorliegenden Informationen wurde am 20.09.2012, wenige Tage vor der Multiparametermessung im Nov. 2012, eine Probenahme in der o. g. Messstelle durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass durch das dabei erfolgte Abpumpen die Nitratfront aus dem Einzugsgebiet in Richtung der Messstelle verlagert wurde. Dabei wurde nitrathaltiges Wasser in den oberen Bereichen der Filterstrecke gefördert, was möglicherweise zu einer Verschiebung der Redoxgrenze führte. Die mehrere Tage bis Wochen anhaltende Verlagerung dieser räumlich instabilen Redoxfront durch kurzzeitiges Abpumpen deutet zudem auf einen langsamen Nitratabbau hin.

Anhand der Multiparametermessungen in 33 GWM lassen sich nach [Preiß \(2013\)](#) zwei exemplarische Gebiete im Hessischen Ried identifizieren. Ein überwiegend oxischer Bereich erstreckt sich von Darmstadt (Eberstadt) im Osten bis Stockstadt im Westen. Dagegen lässt sich im Bereich von Heppenheim im Südosten bis Bürstadt im Südwesten ein Gebiet mit überwiegend anoxischen Bedingungen finden, wobei Nordheim die nordwestliche und Bensheim die nordöstliche Grenze darstellen. Die Gebiete sind in Abbildung 27 dargestellt.

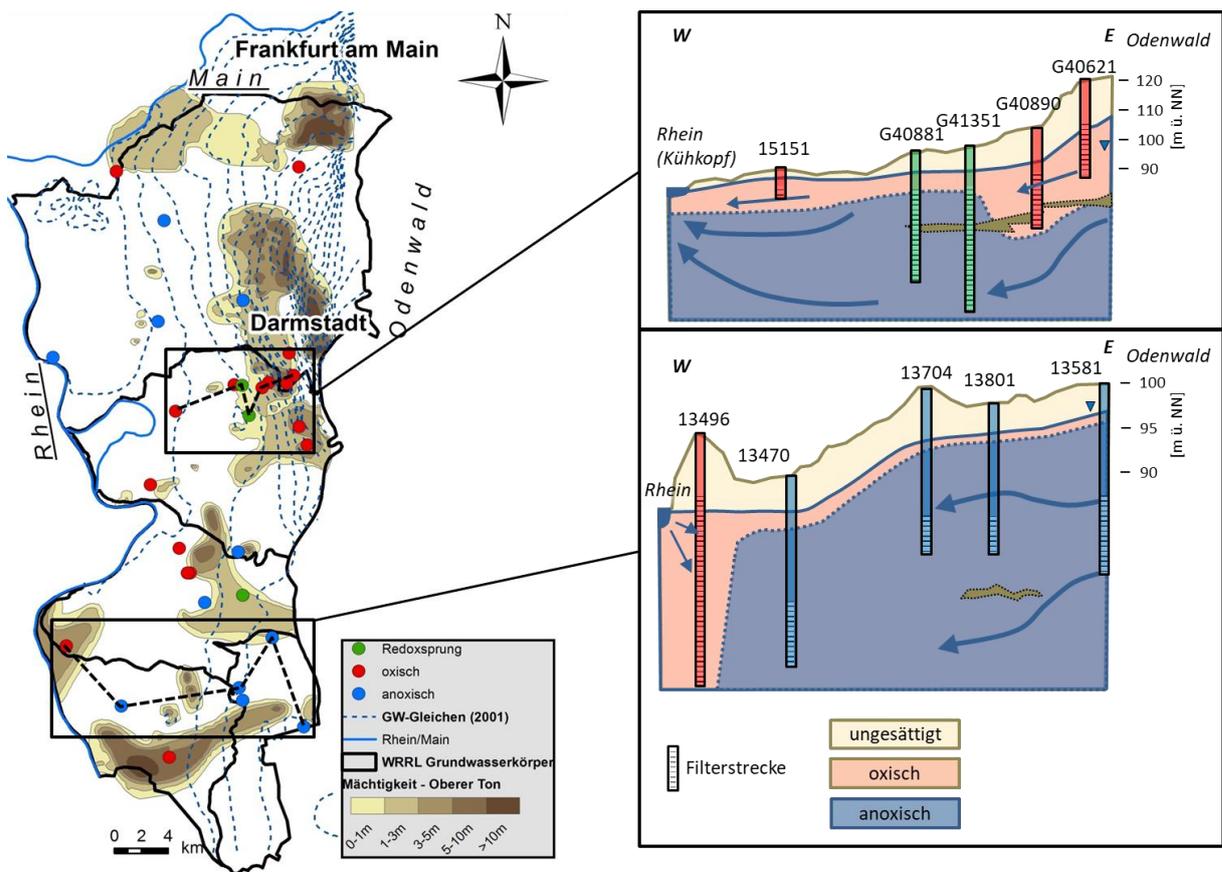


Abbildung 27 Bereiche mit überwiegend oxischen Bedingungen (nördlicher Bereich) und überwiegend anoxischen Bedingungen (südlicher Bereich) mit Profilschnitt (DGM1, stark überhöht) durch ausgewählte Messstellen von Ost nach West mit dem Verlauf der gemessenen bzw. vermuteten Redoxgrenze (blau gestrichelt), basierend auf den Ergebnissen der Multiparametermessungen v. August 2012, mit der Lage des gemessenen Grundwasserspiegels (blaue Linie) und der Lage des Oberen Tons (braun).

Im nördlich (westlich von Darmstadt) gelegenen Bereich befinden sich zehn Messstellen, von denen zwei einen Redoxsprung in der Filterstrecke zeigen. Von diesen Messstellen zeigen, anhand von Bestandsdaten und den Erhebungen während der Messkampagne, drei eine hohe Nitratbelastung mit Konzentrationen >50 mg/l (Mittelwert 136 mg/l), weitere drei mittlere Konzentrationen zwischen 37,5 - 50 mg/l und fünf zeigen geringe Konzentrationen zwischen 0 und 37,5 mg/l. Die Messstellen mit hoher Nitratkonzentration sind dabei sowohl im Abstrom landwirtschaftlicher Flächen als auch von Siedlungsgebieten (DA-Eberstadt) zu finden. In Abbildung 27 ist im oberen Bereich ein schematischer Profilschnitt durch den nördlichen überwiegend oxischen Bereich dargestellt. Diese Transekte verläuft von Darmstadt im Osten (G40621, ca. 120 m ü. NN) bis Goddelau im Westen (15151, ca. 94 m ü. NN). Die östlich gelegenen Messstellen G40621 und G50890 sowie die westlich gelegene Messstelle 15151 zeigen durchgehend oxische Bedingungen mit Nitratkonzentrationen von 4,7 bis 136,8 mg/l und einem Redoxpotential von 334 bis 535 mV. Die Messstellen G41351 und G40881 weisen jeweils einen Redoxsprung mit 19 bis 35 mg/l Nitrat im oxischen und 1,6 bis 14 mg/l im anoxischen Bereich auf, wobei die Lage der Redoxgrenze in der Messstelle G40881 um mehrere Meter zwischen einzelnen Messungen variierte (Abbildung 26, [Preiß \(2013\)](#)).

Im südlich gelegenen Bereich befinden sich fünf anoxische und eine oxische Messstellen die Nitratkonzentration liegt in allen Bereichen unter 10 mg/l. Alle Messstellen sind

oberflächennah verfiltert (anoxisch FOK 6 – 10,3 m u. GOK; oxisch FUK 10 m u. GOK). Die zweite Transekte (Abbildung 27 unten) verläuft von Bensheim im Osten, über Lorsch, Bürstadt bis nach Nordheim im Westen. Die anoxischen Bereiche zeigen Nitratkonzentrationen von 1,5 bis 5,1 mg/l bei einem Redoxpotential zwischen 137 bis 185 mV.

5.1.2. Nitrateintrag und Abbau

Neben den o. g. Multiparametermessungen zur Identifizierung der Redoxfront wurden im Mai 2013 acht Grundwassermessstellen (11 Intervalle) zur Analyse von Hauptionen, N₂/Ar-Gehalten und Isotopensignaturen beprobt, sowie die Vorortparameter gemessen (Kapitel 4.1.1 und 4.5). Die Messstellen werden überwiegend von landwirtschaftlich genutzten Flächen angeströmt. Messstelle 12681 liegt darüber hinaus im Abstrom von Niedermoorböden. In Tabelle 1 sind u. a. die Ergebnisse der N_{2Exzess} (N₂/Ar) – Messung und die daraus berechneten Nitrateinträge im Neubildungsgebiet (Summe aus N_{2Exzess} und NO₃⁻) sowie die Ergebnisse der δ¹⁵N/ δ¹⁸O-NO₃⁻ Isotopenanalytik aufgelistet.

Tabelle 16 Ergebnisse der Wasseranalysen in acht ausgewählten Messstellen (11 Intervalle), Berechnung des Nitrateintrags und Abbaufortschritts anhand der NO₃⁻ - und N_{2Exzess} – Konzentrationen (sortiert nach NO₃⁻ - Eintrag), (n. b. – nicht bestimmbar)

Messstelle Name	Filter- strecke [m u. GOK]	beprobtes Interval [m u. GOK]	Messergebnisse									Berechnungen	
			Eh [mV]	DO [mg/l]	pH	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	N _{2Exzess} [mg-N/l]	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ [‰]	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ [‰]	NO ₃ ⁻ Eintrag [mg/L]	NO ₃ ⁻ Abbau- fortschritt
12759	5,0 – 8,0	-	307	0,2	7,2	383	169	225	10	+9,1	+6,5	270	17%
12681	18,2 - 19,2	-	397	1,7	7,3	389	405	< 1	52	n. b.	n. b.	249	100%
14081	9,0 - 15,0	-	416	1,3	7,4	359	171	22	34	+27,8	+14,8	172	89%
12947	8,7 - 13,7	9,0 - 10,0	407	1,6	7,1	460	57	67	5,5	+12,6	+4,6	91	27%
		12,0 - 13,0	256	1,4	7,1	400	70	49	7,9	+13,5	+5,3	84	42%
G40881	9,0 - 45,0	10,0 - 11,0	434	6,0	7,2	385	68	57	2,6	+5,6	+2,8	69	17%
		14,5 - 15,5	397	5,2	7,3	338	103	88	<0,50	+6,7	+2,6	90	2%
		25,0 - 26,0	127	0,6	7,5	185	97	< 1	16	n. b.	n. b.	71	100%
G42050	18,2 - 19,2	-	434	4,1	7,1	440	107	53	<0,50	+10,1	+3,2	55	4%
G42040	17,8 - 18,8	-	168	0,8	7,2	504	212	< 1	7,6	n. b.	n. b.	34	100%
13162	9,6 - 11,6	-	392	1,6	7,1	510	342	< 1	<0,50	n. b.	n. b.	2	(zu geringer Eintrag)

Die Wasserproben zeigen sehr unterschiedliche Nitratkonzentrationen von 0 bis 225 mg/l. Die im Grundwasser gemessenen N_{2Exzess} – Gehalte lassen darauf schließen, dass bereits zwischen 2 und 248 mg/l Nitrat auf dem Fließpfad zu N₂ (nach Gl. 1 – 3, Kapitel. 2.3.1) abgebaut wurden. Aus der Summe von gelöstem Nitrat (N-NO₃⁻) und N_{2Exzess} (N-N_{2Exzess}) ergeben sich Nitrateinträge im Neubildungsgebiet zwischen 2,2 bis 270 mg/l.

Der Nitratabbau ist, unabhängig vom Nitrateintrag, auf den verschiedenen Fließpfaden sehr unterschiedlich. Die δ¹⁵N-NO₃⁻ - Isotopie in der Wasserphase spiegelt den Nitratabbaufortschritt und die dabei stattfindende Nitrat-Isotopenfraktionierung wider, wobei niedrige Werte (δ¹⁵N = +5,6 bis +10,1‰) auf 2 bis 17% und leicht erhöhte Werte (δ¹⁵N = +12,6 bis +13,5‰) auf 27 bis 42% Abbau hinweisen. Der höchste messbare Wert (δ¹⁵N = +27,8‰) geht mit einem Abbau von 89% einher. Eine Korrelation zwischen dem Nitratabbau (gemessen am N_{2Exzess}) und der Nitrat-Isotopie (Isotopenfraktionierung) ist allerdings nicht erkennbar. Dies kann durch

unterschiedliche Nitratquellen in den verschiedenen Einzugsgebieten oder variierende Fraktionierungsfaktoren (in Abhängigkeit von Substrat und Bakterienstämmen) sowie dem Einfluss von Transport- und Diffusionsprozessen auf dem Fließpfad verursacht werden (Knöller et al., 2011; Wunderlich et al., 2012).

5.1.3. Diskussion von Nitrateintrag, -abbau und Redoxzonierung

Innerhalb der 33 Redoxprofilmessungen (Redoxfrontscreening) konnte mit drei Messstellen nur eine vergleichsweise geringe Anzahl gefunden werden, in denen ein Redoxsprung im Tiefenbereich der Filterstrecke vorlag. Dies kann damit begründet werden, dass der Übergang von oxischen zu anoxischen Bedingungen häufig mit der Lage der Ton-/Schluff-Schichten (Oberer Ton) zusammenfällt (siehe Kapitel 3.3). Dieser Bereich ist allerdings, aufgrund der geringen Durchlässigkeit, häufig nicht durchgehend verfiltert.

In der voll verfilterten Messstelle G40881 nahe Griesheim im Randbereich des Oberen Tons ließ sich der Einfluss der Nitrateinträge auf die Lage der Redoxfront mit einer Verlagerung der Redoxgrenze von bis zu 7 m innerhalb weniger Monate dokumentieren (Abbildung 26). Es ist davon auszugehen, dass diese starken Schwankungen durch hohe bzw. schwankende Nitrateinträge (Nitratfrachten) bei geringen Abbaugeschwindigkeiten in den Sedimenten verursacht werden, was zur Ausbildung einer instabilen Redoxfront führt. Diese kann durch eine Veränderung der Nitratfrachten (z. B. durch starkes Abpumpen) um mehrere Meter innerhalb kurzer Zeit verlagert werden. Eine reduzierende Zone, in der die für den Nitratabbau notwendigen Sulfide sowie reaktive organische Kohlenstoffverbindungen als Abbaupotential vorliegen, kann unter dieser Annahme erst unterhalb der tiefsten gemessenen Redoxgrenze von ca. 18 m u. GOK vermutet werden. Es ist davon auszugehen, dass in den darüber liegenden Bereichen diese sehr reaktiven Phasen, welche eine hohe Nitratabbaukinetik bedingen, nicht

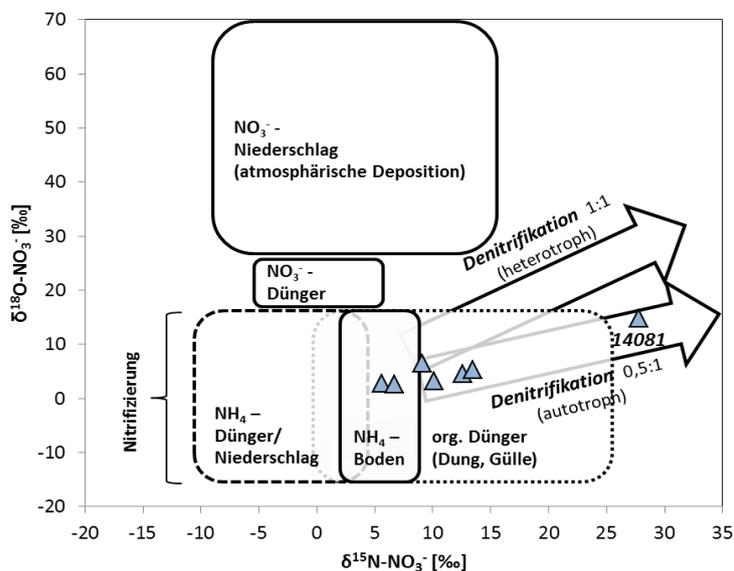


Abbildung 28 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in den Wasserproben von 5 der 8 ausgewählten Messstellen (9 v. 11 Intervalle) im Vgl. zu Nitratquellen nach Kendall et al. (2008) und der Denitrifikation mit „*Sulfurimonas gotlandica*“ nach Frey et al. (2014)

Denitrifikation nach Frey et al. (2014) gibt das Ergebnis der Messstelle 14081 (Tabelle 16, Abbildung 28) bei einem Verhältnis ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$) von 0,5 einen Hinweis auf autotrophen Abbau. Für die restlichen Messstellen lässt sich anhand der Nitrat isotopie keine eindeutige

vorhanden sind bzw. bereits irreversibel oxidiert wurden. Um eine langfristige Zehrung des Nitratabbau-potentials mit dieser Methode dokumentieren zu können, sind daher langjährige Messungen der Redoxtiefenprofile notwendig.

Die $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ -Werte (siehe auch Kapitel 2.6.2) weisen darauf hin, dass das Nitrat (nach Kendall et al. (2008)) überwiegend aus organischem Düngemittel oder der Nitrifikation von NH_4^+ aus Boden oder Düngemitteln stammt (Abbildung 28). Ausgehend von den unterschiedlichen Fraktionierungsfaktoren für die auto- und heterotrophe

Aussage über den Anteil der einzelnen Abbauprozesse treffen, da die Isotopie des ursprünglich eingetragenen Nitrats nicht hinreichend bekannt ist.

5.2. Sedimentcharakterisierung Zusammensetzung, Formen, Gehalt und Verteilung des Nitrat-Abbaupotentials in Sedimenten

5.2.1. Zusammensetzung der Sedimente, Verteilung des Abbaupotentials

Sulfid und TOC-Gehalte

Die Sedimente der Bohrungen (siehe Kapitel 4.1.2) bestehen hauptsächlich aus sandigen bis schluffigen Ablagerungen, wobei in der Bohrung im Jägersburger Wald (JW) der Rand des nach Westen auskeilenden Oberen Tons als 1 m mächtige Ton-/Schluffschicht in 25 - 26 m u. GOK gefunden wurde. In den überwiegend sandigen bis feinsandigen Bereichen (Flugsande) der 22 Proben aus den Bohrungen des Jahres 2012 (siehe Kapitel 4.1.3) wurden TIC-Gehalte zwischen 2 und 16 g-C/kg und TOC-Gehalte zwischen 258 und 852 mg-C/kg gefunden. Die höchsten TIC- (33 bis 42 g-C/kg) sowie TOC- (3200 bis 4400 mg-C/kg) Gehalte wurden in den Schluff-/Tonschichten (EB 48,8 bis 49 und JW 25 bis 26 m u. GOK) gefunden (Abbildung 29). Deutliche Unterschiede sind bei der Verteilung der Sulfide (CRS) zu erkennen. In den Sedimenten der Bohrung EB aus dem Jahr 2012 (Abbildung 29 A) wurde kein Sulfid (< 18 mg-S/kg) gefunden. In den Bohrungen EB aus dem Jahr 2014 (GE 1170 und GE 1150) wurden ebenfalls keine bzw. geringe Sulfidgehalte festgestellt. Auch in den oberen Bereich bis 18 m u. GOK der Bohrung JW (Abbildung 29 B) wurden keine Sulfide (< 18 mg-S/kg) gefunden. Dagegen konnte in JW ab 18 m u. GOK ein deutlicher Anstieg des Sulfids auf über 100 mg-S/kg festgestellt werden. Insbesondere die Schluffschicht (Oberer Ton, siehe Kapitel 3.3) sowie die darunter liegenden Sedimente zeigen die höchsten Gehalte.

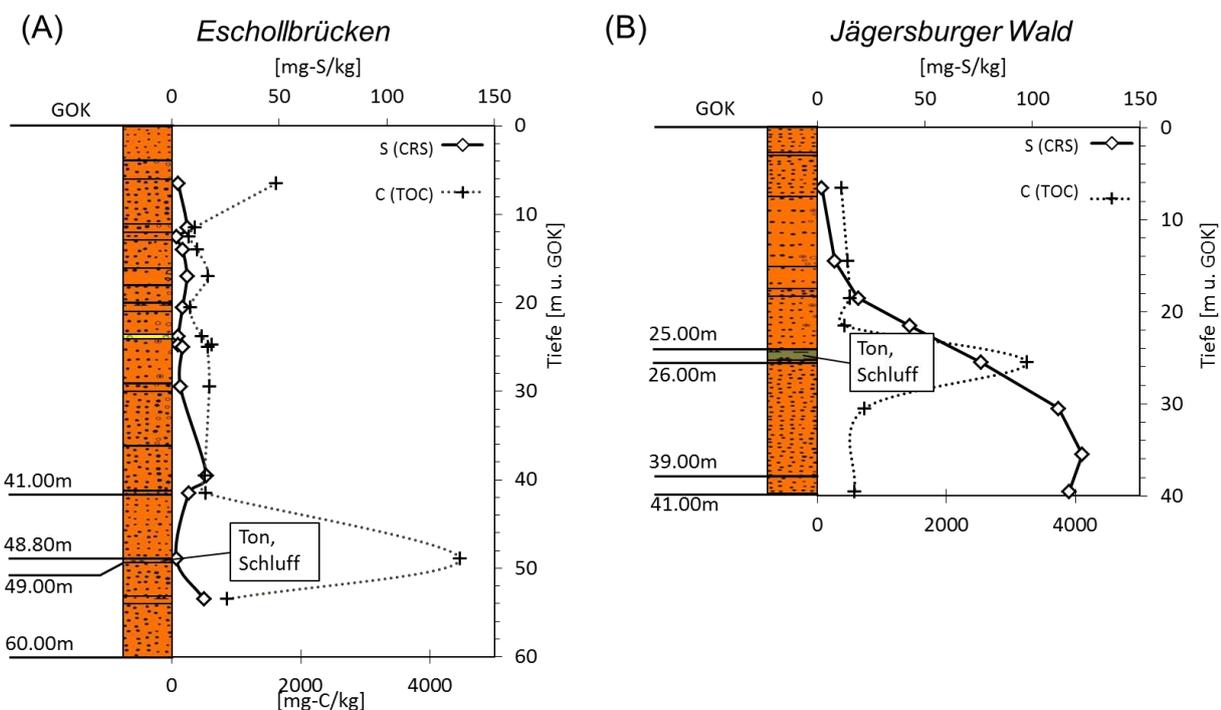


Abbildung 29 Verteilung und Gehalt von TOC (+) und CRS (◇) in den Bohrungen von (A) Eschollbrücken G41473 und (B) Jägersburger Wald G3373

Vergleich von Sulfid-, TOC-, TIC- und Gesamtelementgehalten

Der Anteil des Sulfids (CRS) am Gesamtschwefelgehalt beträgt in den Sedimenten maximal 25% (siehe Abbildung 30). Dies weist darauf hin, dass andere Schwefelspezies wie anorganischer (Sulfat), organischer bzw. elementarer Schwefel in den Sedimenten dominieren. Zudem ist der Anteil an anorganischem Kohlenstoff (TIC) in den Sedimenten zwischen 4- und 31-mal höher als der Anteil an organischem Kohlenstoff (TOC).

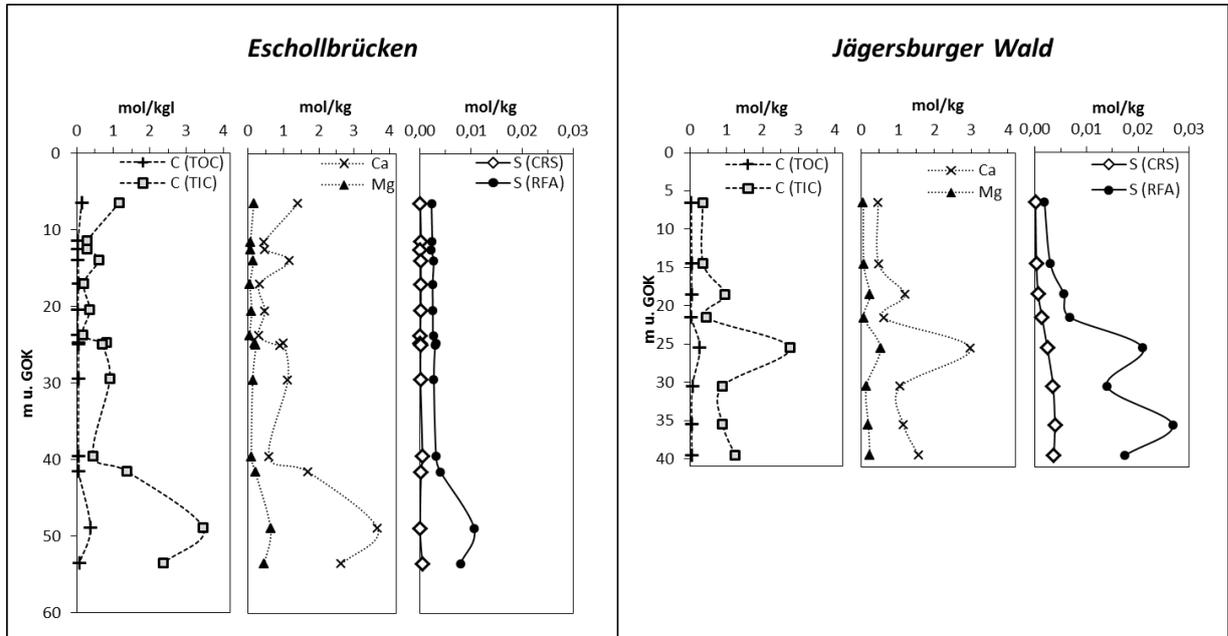


Abbildung 30 Konzentration des anorganischen (TIC) und organischen Kohlenstoffs (TOC) sowie des Gesamtschwefelgehalts (WDRFA) und Sulfidschwefels (CRS) in den Sedimenten von Eschollbrücken und dem Jägersburger Wald.

In beiden Bohrungen ist eine Korrelation zwischen dem TIC-, Ca- und Mg-Gehalt zu erkennen (Abbildung 30). Das Verhältnis von Calcium zu anorganischem Kohlenstoff (TIC) liegt in den Sedimenten EB (bis auf die Tiefe 13 – 15 m u. GOK) bei 1,1 bis 2 mol-Ca/mol-C und in den Sedimenten JW bei 1,1 bis 1,4 mol-Ca/mol-C. Das Verhältnis von Magnesium zu anorganischem Kohlenstoff liegt in allen Sedimenten zwischen 0,1 und 0,4 mol-Mg/mol-C. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der größte Anteil des anorganischen Kohlenstoffs als Calciumcarbonat (CaCO_3), gefolgt von Calcium-/Magnesiumcarbonat (Dolomit - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) vorliegt. Aufgrund des Ca/TIC Verhältnisses > 1 in allen Bereichen ist zudem von weiteren calciumhaltigen Mineralen wie Calciumsulfat und Silikaten auszugehen. Zwischen dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und dem Gesamtschwefel (S (WDRFA)), Sulfidschwefel (S (CRS)) und „nicht Sulfidschwefel“ (S (WDRFA) abzüglich S (CRS)) ist mit $R^2 = 0,03$ bis $0,23$ ($n=8$) bzw. $R^2 = 0,13$ bis $0,45$ ($n=7$, ohne die Ton-/Schluffschicht in JW 25 - 26 m u. GOK) keine eindeutige Korrelation erkennbar. Das Verhältnis von Gesamtschwefel zu TOC liegt bei $0,06$ bis $0,66$ mol-S/mol-C ($n=8$) und das Verhältnis von Gesamtschwefel zu Gesamtkohlenstoff (TOC + TIC) bei $0,005$ bis $0,03$. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Gehalt an organischem Material (TOC) und Schwefelgehalt ist daher nicht vorhanden.

In den Sedimenten wurden Eisengehalte zwischen $0,07$ und $0,49$ mol/kg ($3,6 - 27,2$ g-Fe/kg) gefunden. Der Eisengehalt in mol/kg ist in allen Bereichen über 37-mal höher als der Sulfidgehalt (CRS) und 6- bis 56-mal höher als der Gesamtschwefelgehalt (WDRFA). Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Sulfid- und Schwefelgehalt mit dem Eisengehalt ist

nicht vorhanden. Die gegenüber dem Sulfidgehalt vielfach höheren Eisengehalte weisen darauf hin, dass neben Eisensulfiden weitere Eisenverbindungen wie bspw. Eisenoxide und Hydroxide sowie weitere eisenhaltige Minerale vorliegen. In den Sedimenten der Bohrung JW wurde in einer Tiefe von 18 - 19 m u. GOK grün gefärbtes und mit 13.149 mg-Fe/kg vergleichsweise eisenhaltiges Material gefunden. Die grüne Färbung könnte dabei auch auf das Vorhandensein von Fe(II/III)-hydroxiden „Green Rust“ hindeuten, die unter reduzierenden Bedingungen stabil sind und unter bestimmten Bedingungen einen Beitrag zur Nitratreduktion leisten können (siehe Kapitel 2.3.1).

Die Aluminiumgehalte der Sedimente beider Bohrungen betragen rd. 20.000 bis 63.000 mg/kg und sind, bis auf die Schluffschicht des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26 m), höher als die jeweiligen Eisengehalte. Die Magnesiumgehalte schwanken in beiden Profilen über die Tiefe zwischen 10.000 – 12.000 mg/kg (Eschollbrücken) und 1.000 – 1.500 mg/kg (Jägersburger Wald), wobei die höchsten Gehalte in den Schluffschichten gefunden wurden.

Schwermetalle wie Kupfer, Zink und Nickel wurden erwartungsgemäß in beiden Bohrungen nur in Gehalten unter 100 mg/kg gefunden bzw. konnten nicht nachgewiesen werden. Eine direkter Zusammenhang zwischen den Schwermetallgehalten und den Sulfidgehalten (CRS) als Hinweis auf signifikante Gehalte schwermetallhaltigen Sulfiden wie bspw. CuS, ZnS und CuFeS ([van der Veen, 2003](#)) konnte in den Sedimenten nicht gefunden werden ([Knipp, 2012](#)).

Korngrößenfraktion und Schwefel-/Sulfidgehalt

Die Siebanalysen mit schwefel-/sulfidreichen Sedimenten der Schluffschicht JW 25 – 26 sowie mit mittelsandigen Sedimenten JW 35 – 36 haben ergeben, dass mit abnehmender Korngröße der relative Anteil an Schwefel und Sulfid ansteigt. In den überwiegend mittelsandigen Sedimenten JW 35 – 36 wurden in der Korngrößenfraktion <63 µm mit 4997 mg-S/kg die höchsten Gesamtschwefelgehalte gemessen. In den Korngrößenfraktionen >250 µm und 63 – 250 µm wurden mit 525 und 701 mg-S/kg ähnliche Gesamtschwefelgehalte gemessen. In den überwiegend schluffigen Sedimenten aus der Bohrung JW 25 – 26 m wurden in den Korngrößenfraktionen <63 µm und 63 – 250 µm mit 768 und 780 mg-S/kg ähnliche Gesamtschwefelgehalte gemessen (Die Korngrößenfraktion >250 mm hat in diesen Sedimenten einen Anteil von >2%, weshalb eine Bestimmung nicht möglich war.). In beiden Sedimenten (JW 25 – 26 m und JW 35 – 36 m) ist in der Korngrößenfraktion der Anteil an CRS am Gesamtschwefelgehalt mit 24,6% (JW 35 – 36 m) und 19,9% (JW 25 – 26 m) gegenüber der gröberen Siebfraktion 63 -250 µm mit 20,3% (JW 35 – 36 m) und 10,1% (JW 25 – 26 m) erhöht.

Extraktionsversuche

Sequentielle Extraktionsversuche (Kapitel 4.4.4) an den Sedimentproben JW 25 – 26 m, JW 35 – 36 m und EB 24,5 – 25,4 m haben ergeben, dass der Großteil des Schwefels unter sauren Bedingungen bei pH5 extrahierbar ist. Im ersten Extraktionsschritt bei pH 8,5, wurden aus den Sedimenten JW 25 – 26, JW 35 – 36 und EB 24,5 – 25,4 zwischen 3,7 und 16,6 mg-S/kg extrahiert. Im anschließenden Extraktionsschritt bei pH 5 konnte aus denselben Proben, mit 67,7 bis 104,3 mg-S/kg, deutlich mehr Schwefel extrahiert werden (Abbildung 31).

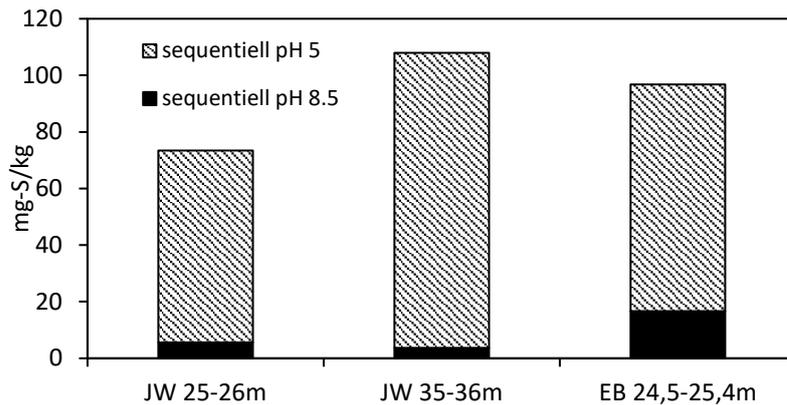


Abbildung 31 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (Kapitel 4.4.4) bei pH 8,5 (Schritt 1) und pH 5 (Schritt 2)

Im Gegensatz zur sequentiellen Extraktion, bei der das Sediment-zu-Lösemittel-Verhältnis mit 30g zu 120ml deutlich höher war, konnten bei der konsekutiven Extraktion, aufgrund des geringen Verhältnisses von Sediment zu Lösemittel (2,5 g zu 200 ml) nur sehr geringe absolute Mengen an Sulfat extrahiert werden. Mit der Ionenchromatographie konnten daher, aufgrund der notwendigen Verdünnung des Extrakts von 1:50 (siehe Kapitel 4.5.2), keine verwertbaren Ergebnisse bei der Schwefelbestimmung erzielt werden. Der Calcium-, Eisen- und Mangangehalt konnte hingegen mittels AAS am Extrakt mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die konsekutive (schrittweise) Extraktion bei pH 5 (drei Schritte hintereinander mit vorheriger Extraktion mit deionisiertem Wasser) hat dabei gezeigt, dass beim ersten Extraktionsschritt der Großteil des im Sediment vorhanden Calciums extrahiert wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass im ersten Extraktionsschritt die leicht löslichen Calciumcarbonate nahezu komplett extrahiert wurden. In den darauffolgenden Schritten nahm der Anteil an extrahierbarem Calcium signifikant ab. Der Anteil an extrahierbarem Eisen und Schwefel (Sulfat) blieb auch bei den Schritten II und III vergleichsweise konstant, wobei die Ergebnisse der Extraktion aus den o. g. Gründen eine geringe Genauigkeit und Aussagekraft besitzen (Abbildung 32).

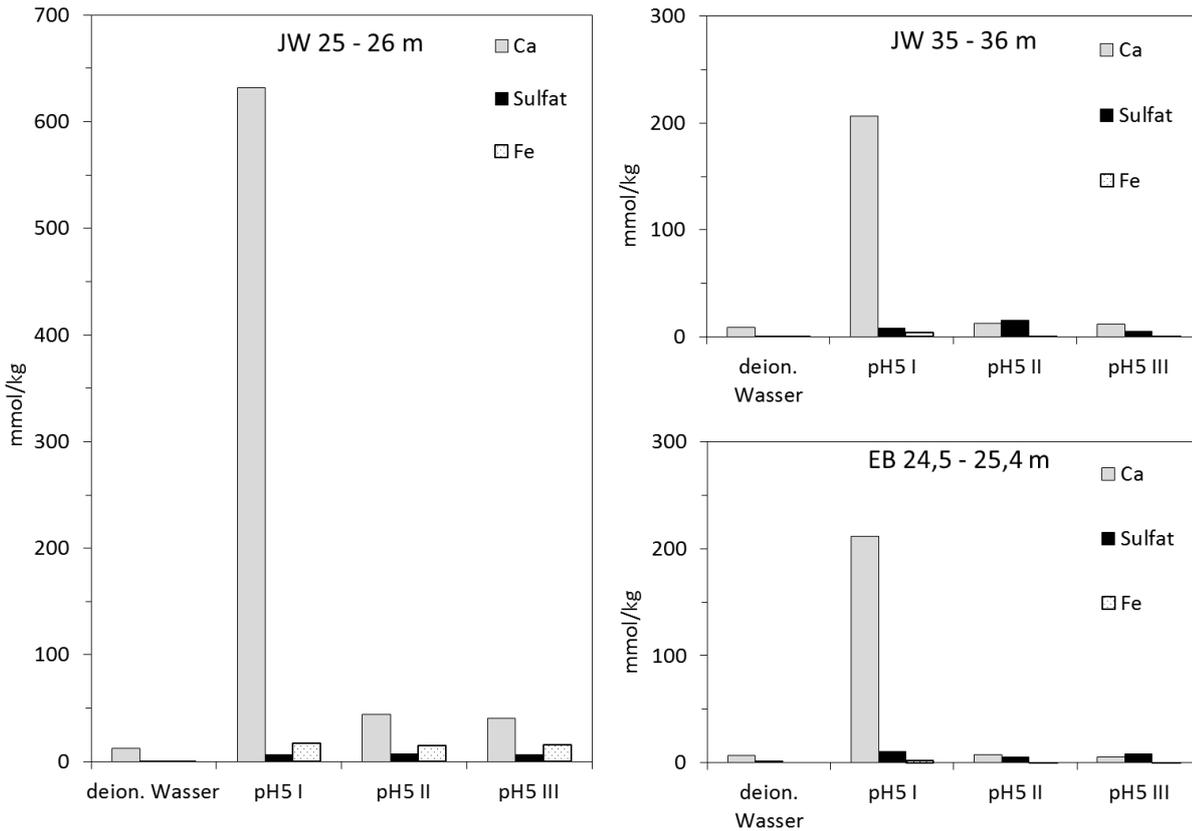


Abbildung 32 Ergebnisse der konsekutive Extraktion von Schwefel (Sulfat), Calcium und Eisen mit wässriger pH 5 - Lösung in drei aufeinanderfolgenden Schritten (pH5 I, II und III) mit vorheriger Extraktion mit deionisiertem Wasser (deion. Wasser) an den Sedimenten JW 25 – 26 m, JW 35 – 36 m und EB 24,5 – 25,4 m. Die Berechnung der Feststoffgehalte (mmol/kg) erfolgte anhand des extrahierten Lösungsinhalts (eine Verschleppung der Konzentration durch Haft-/Porenwasserwasser zw. den Schritten bei der Versuchsdurchführung wurde bei der Auswertung/Berechnung mit pauschal 5% berücksichtigt)

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche mit Dichlormethan (Kapitel 4.4.4) an den Sedimenten JW 25 - 26 und JW 35 - 36 sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17 Ergebnisse der Dichlormethan-Extraktionsversuche (Extraktion von elementarem Schwefel S(0))

Probe	extrahiertes Schwefel (Differenz aus WDRFA-Messung vor und nach der Extraktion)	
	1. Versuch	2. Versuch
JW 25 – 26	270 mg-S/kg	269 mg-S/kg
JW 35 – 36	70 mg-S/kg	119 mg-S/kg

5.2.2. Charakterisierung des autotrophen Abbaupotentials

Mit REM- und BSE-Analysen (Kapitel 4.4.2) der sulfidreichen Sedimentproben der Bohrung Jägersburger Wald (vgl. Abbildung 29 B) wurden unterschiedliche Strukturen eisen-/schwefelreicher Verbindungen gefunden. In Sedimentproben aus 25 – 26 m u. GOK konnten planare hexagonale Kristalle beobachtet werden, welche entweder als Eisensulfidphasen wie Pyrrhotin (vgl. [Horng & Roberts, 2006](#); [Kao et al., 2004](#)) oder als eisenhaltige Sulfatphasen wie Jarosit (Sekundärmineral aus der Pyritverwitterung) interpretiert werden können. Im Sediment aus einer Tiefe von 35 - 36 m u. GOK konnte zudem eindeutig mikrokristalliner (0,1 - 1 μm) framboidaler Pyrit (siehe Kapitel 2.5.2) identifiziert werden (Abbildung 33).

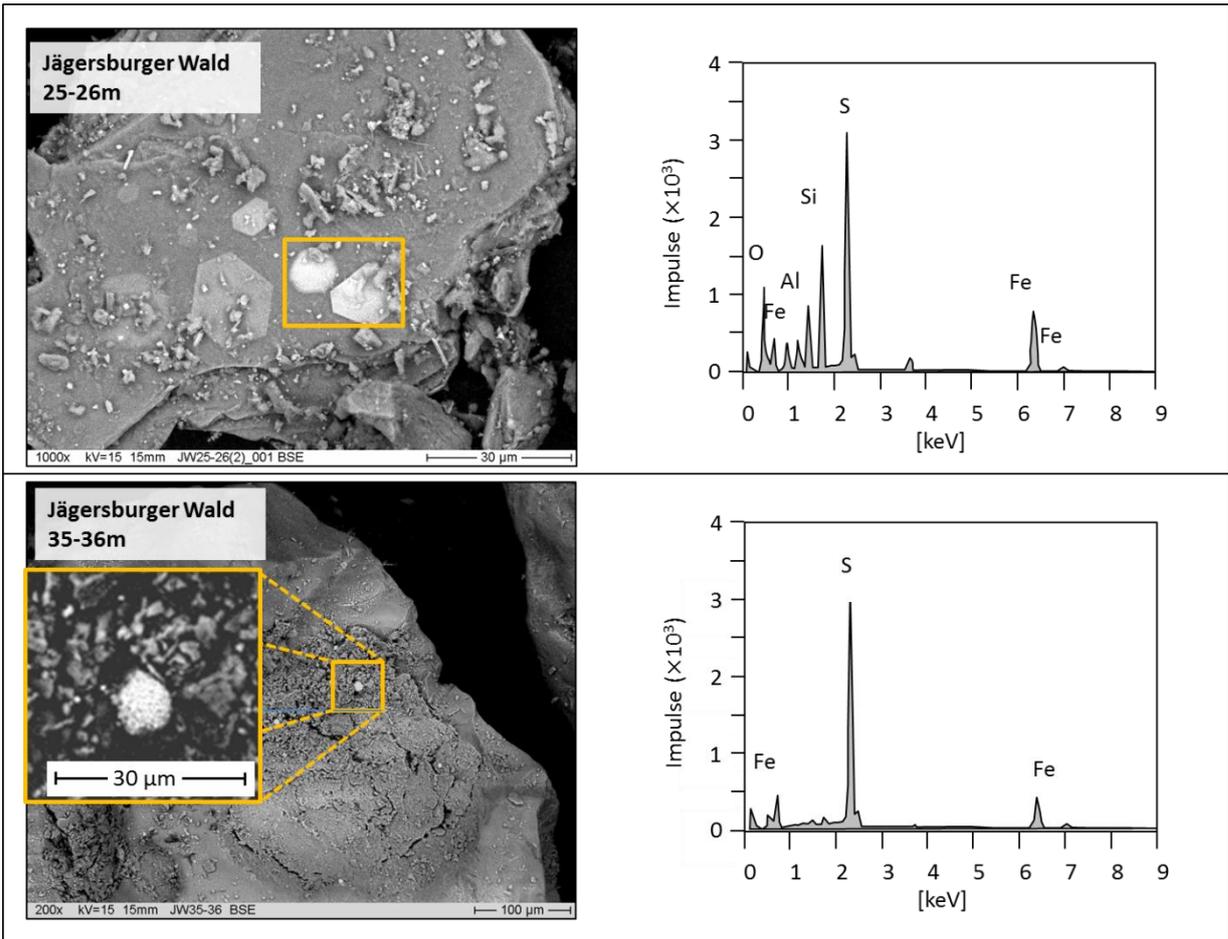


Abbildung 33 REM-BSE Aufnahmen von Sedimenten des Jägersburger Waldes, Die EDX-Spektren (gemessen auf den hellen Bereichen der BSE-Bildes) bestätigen, dass es sich um eisen-/schwefelhaltige Kristalle handelt. Planare hexagonale Kristalle (vermutl. Pyrrhotin oder Jarosit) wurden in einer Tiefe von 25 – 26 m gefunden (Bild oben), framboidaler Pyrit (Durchmesser ca. 10 μm) wurde in einer Tiefe von 35 - 36 m nachgewiesen (Bild unten).

Die Isotopie der in den Sedimenten des Jägersburger Waldes vorhandenen Sulfide wurde nach der Probenahme sowie im Rahmen der Batch- und Säulenversuche mehrfach gemessen (Kapitel 4.3.3 u. 4.4.1). An den Proben aus 25 – 26 m u. GOK wurde ein $\delta^{34}\text{S}$ -Mittelwert von -15,5‰ (n=11, s=2,9‰) gemessen, die Proben aus der Tiefe von 35 – 36 m u. GOK zeigten einen $\delta^{34}\text{S}$ -Mittelwert von -7,4‰ (n=5, s=2,2‰).

5.2.3. Diskussion zur Sedimentcharakterisierung

Hinweise auf ein begrenztes sulfidisch gebundenes (autotrophes) Abbauvermögen

Bei den Sedimentproben aus Eschollbrücken und dem Jägersburger Wald handelt es sich um quartäre Ablagerungen, die sich in ihrer Korngrößenverteilung und Beschaffenheit ähneln. Sowohl die Elementverteilung als auch die TOC- und TIC-Gehalt sind vergleichbar (Abbildung 30). In beiden Bohrungen sind zudem feinkörnige Abschnitte vorhanden (EB 48,8 – 49,9 m und JW 25 – 26 m), die dem Randbereich des in Kapitel 3.3 beschriebenen Oberen Tons zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 17) und jeweils erhöhte TOC-, TIC-, Ca- und Mg-Gehalte aufweisen. Signifikante Unterschiede zwischen beiden Standorten sind allerdings bei der vertikalen Verteilung der Schwefel- und Sulfidgehalte erkennbar.

Unter der Annahme, dass die Sedimente an beiden Standorten ursprünglich ähnliche Schwefel- und Sulfidgehalte aufwiesen, weisen die Messergebnisse auf eine nachträgliche Aufzehrung in

den Sedimenten in Eschollbrücken sowie den oberen Bereichen (< 18 m u. GOK) in der Bohrung Jägersburger Wald hin. Aufgrund der unterschiedlichen Flächennutzung im Einzugsgebiet (überwiegend landwirtschaftlich in Eschollbrücken und Waldgebiet im Jägersburger Wald) ist dabei der Einfluss von autotropher Denitrifikation durch höhere Nitrateinträge und der damit einhergehenden autotrophen Denitrifikation wahrscheinlich.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ist in allen Tiefenbereiche um ein vielfaches höher als der Sulfidgehalt. In Tabelle 18 ist der Sulfidgehalt (CRS) dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) als Elektronenäquivalent (Postma et al., 1991) für drei ausgewählte Sedimentproben gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass das heterotrophe Abbaupotential in Form von org. Kohlenstoff theoretisch 83,2% - 100% des gesamten Abbaupotentials ausmacht.

Tabelle 18 Gehalt an Sulfiden (CRS) und organischem Kohlenstoff (TOC) in den Sedimenten und deren Anteil am Gesamtgehalt des theoretisch vorhandenen Abbaupotentials (autotroph = CRS und heterotroph = TOC)

Sedimentprobe	absoluter Gehalt an TOC und CRS					
	CRS [autotroph]			TOC [heterotroph]		
	[mg-S/kg]	e ⁻ - äquivalent		[mg-C/kg]	e ⁻ - äquivalent	
		[mmol/kg]	Anteil am TOC- u. CRS- Gesamtgehalt		[mmol/kg]	Anteil am TOC- u. CRS- Gesamtgehalt
EB 24,5 - 25,4	< BG	-	-	558,0	185,8	bis nahe 100%
JW 35 - 36	123 – 150*	26,9 -32,8	14,2% - 16,8%	487,0	162,2	83,2% - 85,8%
JW 25 - 26	76	16,6	1,5%	3246,5	1081,2	98,5%

*Im Vorfeld der Säulenversuche nochmals gemessen (siehe Kapitel 5.3.2)

Da sich Unterschiede weitgehend bei der Verteilung des autotrophen Abbaupotentials in Form der Sulfide (CRS) zeigen, kann dies als ein Hinweis darauf betrachtet werden, dass der organische Kohlenstoff zu einem Großteil nicht reaktiv ist bzw. refraktär vorliegt und die autotrophe Denitrifikation bevorzugt abläuft.

Für ein begrenztes autotrophes Abbauvermögen im Hessischen Ried spricht dabei auch, dass die in den Sedimenten nachgewiesenen Sulfidgehalte im deutschland- und auch weltweiten Vergleich um mehrere Größenordnungen geringer sind als in vergleichbaren nitratbelasteten sedimentären Grundwasserleitern (vgl. Tabelle 5 unter Kapitel 2.8).

Schwefelspezies

Während in den Sedimenten in Eschollbrücken keine Sulfide nachgewiesen werden konnten, sind in den Sedimenten des Jägersburger Waldes ab einer Tiefe von 18 m u. GOK deutlich höhere Schwefelgehalte mit einem Sulfidanteil von max. 25% gemessen worden. Bei der CRS Messung ist, wie in Kapitel 4.3.3 ausgeführt, allerdings auch eine Miterfassung verschiedener anderer Schwefelspezies nicht ausgeschlossen. Dabei beschränkt sich die Miterfassung insbesondere auf elementaren Schwefel S(0), von dem angenommen wird, dass dieser in den Sedimenten eher eine untergeordnete Rolle spielt.

Die nichtsulfidischen Anteile des Schwefelgehalts können als organischer und anorganischer (carbonatisch gebundener Schwefel, CAS) sowie elementarer Schwefel vorliegen.

Der Anteil an organischem Schwefel konnte an den vorliegenden Sedimenten nicht eindeutig über den Zusammenhang zwischen dem TOC- und Schwefelgehalt belegt werden (siehe Kap.

5.2.1 “Vergleich von Sulfid-, TOC-, TIC- und Gesamtelementgehalten“). Allerdings ist es nicht auszuschließen, dass ein hoher Anteil des nichtsulfidischen Schwefels in Form von organischem Schwefel vorliegt. Nach [Tabatabai & Bremner \(1972\)](#) und [Blume et al. \(2010\)](#) können die Gehalte von organischem Schwefel (bspw. Aminosäuren und Esterschwefel) am Gesamtschwefelgehalt in Sedimenten und in Böden > 90% betragen. Dabei kann, laut [Nriagu & Soon \(1985\)](#), ein hohes Verhältnis von Gesamtkohlenstoff zum nichtsulfidischen Schwefel, wie es in den vorliegenden Sedimenten auftritt (Eschollbrücken C:S = 97, Jägersburger Wald C:S = 48), auf eine primäre Ablagerung von organischem Schwefel hindeuten ([Knipp, 2012](#)). Eine Quantifizierung des Anteils war anhand der gemessenen Daten allerdings nicht möglich.

Des Weiteren ist ein hoher Anteil an anorganischem Sulfat wahrscheinlich. Sulfate können durch eine primäre Ablagerung oder durch sekundäre Bildung (Oxidation von Sulfiden) entstehen. Die Ergebnisse der Extraktionsversuche weisen darauf hin, dass ein signifikanter Anteil (67 – 104 mg-S/kg) der Schwefelspezies in Form von leicht löslichem, möglicherweise carbonatisch gebundenem Schwefel (CAS) vorliegt. Dafür spricht auch der hohe Anteil an Calciumcarbonat (TIC). Allerdings ist die Aussagekraft der Extraktionsversuche, aufgrund der oben beschriebenen Messgenauigkeit bei der Sulfatbestimmung mit Essigsäure-Ammoniumacetat-Puffer-Lösung (pH 5), insbesondere bei der konsekutiven Extraktion gering. Zudem ist nicht auszuschließen, dass bei der Extraktionsmethode Ammonium-Acetat-Puffer eine Oxidation von Sulfiden wie Pyrit stattgefunden hat ([Marenco et al., 2008](#)).

In Abbildung 34 sind die Ergebnisse der Festphasenanalytik (WDRFA und CRS), der sequentiellen Extraktion und der Extraktion mit Dichlormethan unter Berücksichtigung der jeweiligen Messfehler zusammengefasst. Für die Bestimmung der Sulfide/Disulfide mit der CRS-Methode (Kapitel 4.3.3) wurde von einem relativen Fehler von 16,8 mg-S/kg ausgegangen. Für den mittels WDRAF-Methode gemessenen Gesamtschwefelgehalt („nicht spezifiziert, WDRFA“ in Abbildung 34) wurde von einem Fehler in Höhe von max. 20% ausgegangen. Dies entspricht dem relativen Messfehler dieser Methode bei einem Gesamtschwefelgehalt von 500 – 600 mg-S/kg ([Knipp, 2012](#)). Für die Dichlormethanextraktion und die anschließende WDRFA Messung wurde von einem Fehler, entsprechend der Präzision bei Wiederholungsmessungen, von 19,2 mg-S/kg ausgegangen (Kapitel 4.3.2). Der Fehler der sequentiellen Extraktion beruht auf der Messgenauigkeit der Ionenchromatographie und wurde mit rd. 0,1 mg/l abgeschätzt. Bei einer Verdünnung von 1:50 für die Extraktion mit pH-5 – Lösung (vgl. Kapitel 4.4.4) beträgt der Fehler demnach rd. 5 mg/l. Hochgerechnet auf die Versuchsanordnung zur sequentiellen Extraktion (120 ml bei 130 mg Sedimentmaterial) ergibt das rd. 21,7 mg/kg bei der pH-5 – Lösung und 0,4 mg/kg bei der pH-8 – Lösung (siehe Abbildung 34)

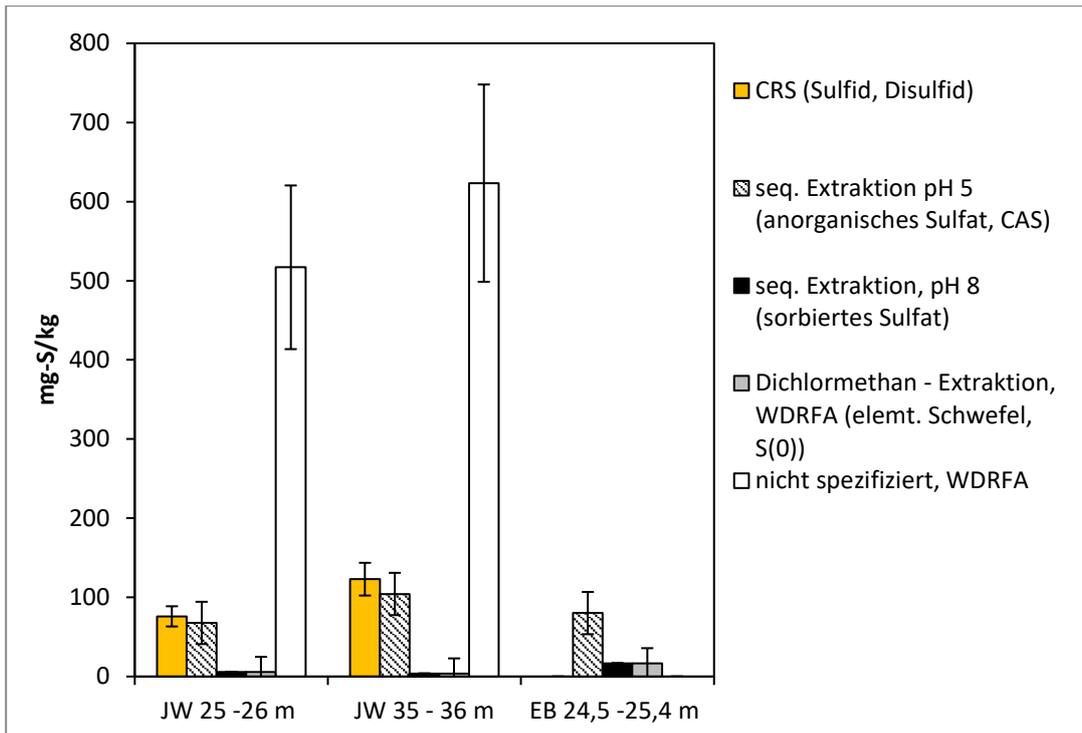


Abbildung 34 Zusammensetzung der Schwefelspezies in ausgewählten Proben (Zusammenfassung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, der Extraktion mit Dichlormethan und der Festphasenanalytik)

Unter der Annahme, dass der nicht spezifizierbare Anteil des Schwefels in Form von organischem Schwefel vorliegt, wird deutlich, dass alle Proben einen ähnlichen Anteil an anorganischem Sulfat bzw. Carbonat gebundenem Schwefel besitzen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der erhöhte Anteil an Sulfiden in den Sedimenten des Jägersburger Waldes mit einem sehr hohen Anteil an organischen Schwefelverbindungen einhergeht. Dies spricht für die unter Kapitel 4.5.2 beschriebene mikrobiologisch induzierte Pyritbildung. Die Bildung von Eisenmonosulfiden, wie sie mit der CRS-Methode erfasst werden, wird durch die bakteriologische Sulfatreduktion unter Verbrauch von organischem Material bestimmt. Die anschließende Bildung von Pyrit ist zudem an das Vorhandensein von elementarem Schwefel gekoppelt (Berner, 1970). Dabei kann laut Marnette et al. (1993) der Wechsel von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen, wie sie im Hessischen Ried teilweise gegeben waren (Kapitel 3), zur Bildung von Eisen(II) und elementarem Schwefel führen und damit auch die Pyritbildung begünstigen.

Charakterisierung der Sulfidspezies

Die mit der CRS-Methode erfassten Sulfide weisen eine typische leichte Schwefelisotopie auf (siehe Kapitel 2.5.2). Die in den REM Aufnahmen sichtbaren framboidalen Pyrite in 35 – 36 m Tiefe der Bohrung Jägersburger Wald weisen zudem auf die mikrobiell induzierte Pyritbildung unter dem Wechsel von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen hin (siehe Kapitel 2.5.2). Die in den darüber liegenden Sedimenten in 25 – 26 m Tiefe gefundenen planaren/hexagonalen Kristalle können als Sekundärmineral aus der Pyritverwitterung (Jarosit) auf eine beginnende Oxidation der Sulfide hinweisen.

5.3. Bestimmung der Verfügbarkeit des Abbaupotentials (reaktive Phasen), der Reaktionskinetik und der Prozesse in Batch- und Säulenversuche

5.3.1. Batchversuche

Nitratabbauversuche - 1. Versuchsreihe

In der ersten Versuchsreihe (Kapitel 4.6.1) mit einer Dauer von rd. 10 Wochen konnte mit den Sedimentproben der Bohrung Jägersburger Wald ein deutlich messbarer Abbau von Nitrat in der Wasserphase beobachtet werden. Dabei wurden durch die organischen, schluffigen Sedimente JW 25 – 26 ca. 96% des ursprünglich in der Wasserphase vorhandenen Nitrats abgebaut, während in den Versuchen mit mittelsandigen Sedimenten JW 35 – 36 rd. 12% abgebaut wurden. Die Sulfatkonzentration stieg in den Versuchen mit den Sedimenten JW 25 – 26 ab Tag 30 stärker an. Die HCO_3^- - Konzentration zeigte in beiden Versuchen einen ähnlichen Verlauf, wobei die Versuche mit den Sedimenten JW 25 - 26 insgesamt höhere Konzentrationen ergaben, was auf den deutlich höheren TIC-Gehalt dieses Sediments zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 30). Die vergleichsweise hohen TIC-Gehalte führen darüber hinaus zu einer Pufferung des pH-Werts im basischen Bereich.

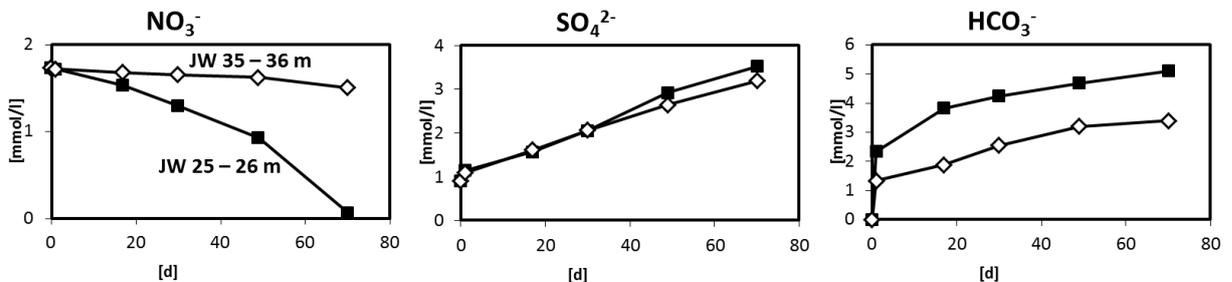


Abbildung 35 Entwicklung der Nitrat-, Sulfat- und Hydrogencarbonatkonzentration in Batch-Nitratabbauversuchen der 1. Versuchsreihe (siehe Kap. 4.6.1) mit Bohrkernproben Jägersburger Wald, JW 25 – 26 (■) und JW 35 – 36 (◇)

Nitratabbauversuche – 2. Versuchsreihe

In der zweiten Versuchsreihe mit Sedimenten des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) und der Bohrung Eschollbrücken (EB 24,5 - 25,4) konnte bei den Versuchen mit den Sedimenten des Jägersburger Waldes ebenfalls ein starker Nitratabbau sowie der Anstieg der Sulfat- und Hydrogencarbonatkonzentration beobachtet werden. Die sulfidfreien Sedimente der Bohrung Eschollbrücken zeigten dagegen über die Versuchsdauer von 90 Tagen keinen messbaren Abbau (siehe Abbildung 36).

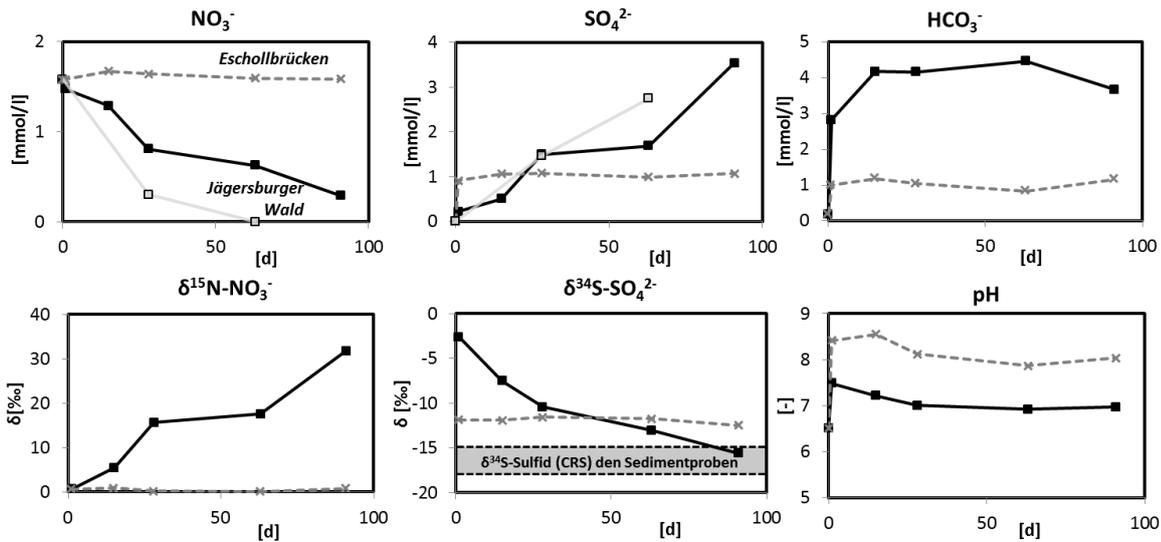


Abbildung 36 Entwicklung der Nitrat- und Sulfatkonzentration, der pH-Werte sowie der $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat und $\delta^{15}\text{N}$ -Nitrat-Isotopie in Nitratabbauversuchen der 2. Versuchsreihe (siehe Kap. 4.6.1) mit Bohrkernproben des Jägersburger Waldes, JW 25 - 26 (■ 2. Versuchsreihe, □ zusätzliche Wiederholungsversuche) und Eschollbrücken, EB 24,5 - 25,4 (× 2. Versuchsreihe) in nitrathaltigem Wasser (100 mg/l Nitrat als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

Abbaukinetik

Die Auswertung der Entwicklung der Nitratkonzentration in der ersten und zweiten Versuchsreihe ergab eine Nitratabbaurrate nullter Ordnung k_0 (siehe Kapitel 2.7.1) von 5,6 bis 45,6 $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{d})$ bzw. 1,3 – 10,4 $\text{mmol}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ für die Sedimente des Jägersburger Waldes (Abbildung 37).

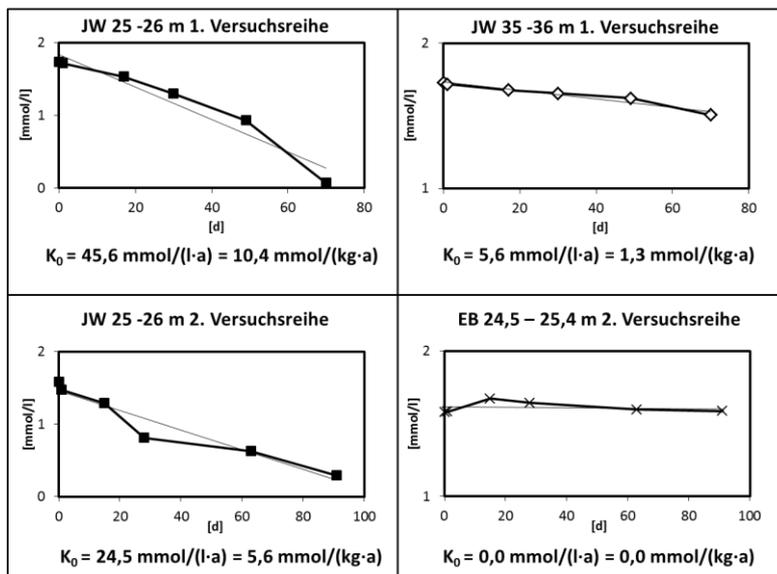


Abbildung 37 Nitratabbaukinetik nullter Ordnung (k_0) der 1. u. 2. Versuchsreihe

Die geringere Abbaukinetik in der zweiten Versuchsreihe kann möglicherweise durch die längere Lagerung der Proben und eine damit einhergehenden Alterung verursacht worden sein.

Auf der linken Seite in Abbildung 36 ist deutlich zu erkennen, dass die Abnahme der Nitratkonzentration mit einer Anreicherung von ^{15}N (Anstieg des $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) im verbleibenden (residualen) Nitrat einherging. Die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte stiegen dabei deutlich von 0‰ am Anfang auf ca. 32‰ bei 80% Nitratabbau. Basierend auf Gleichung 5 (Kapitel 2.6.1) nach [Knöller et al. \(2011\)](#) und [Mariotti et al. \(1981\)](#) ergeben sich daraus Anreicherungsfaktoren von $\epsilon = -21,2$ bis $-17,7$ ‰ (berechnet bei einem Abbaufortschritt von 12,5 bis 82% und einer Versuchsdauer von 14 bis 90 Tagen). Ähnliche, durch Denitrifikation bedingte, Anreicherungsfaktoren wurden bereits in anderen Studien beobachtet ([Lehmann et al., 2003](#)).

Im Gegensatz dazu konnte in den Versuchen mit den Sedimenten der Bohrung Eschollbrücken kein Nitratabbau und keine damit einhergehende Veränderung der Nitratisotopie beobachtet werden.

Im mittleren Teil der Abbildung 36 ist erkennbar, dass in den Versuchen mit Sedimenten des Jägersburger Waldes zudem ein Anstieg der Sulfatkonzentration von 0 auf 3,53 mmol/l stattfand. Mit dem Anstieg der Sulfatkonzentration ging zudem eine deutliche Abnahme der Sulfatisotopie einher. Während der Versuchsdauer von 80 Tagen ging die Isotopie des gelösten Sulfats von $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-} = -2,6$ ‰ auf -15 ‰ zurück und erreichte damit die Isotopensignatur der im Feststoff enthaltenen Sulfide (CRS) (vgl. Kapitel 5.2.2).

Im Gegensatz dazu zeigte sowohl die Sulfatkonzentration als auch die Isotopie der im Wasser gelösten Sulfate, in den Versuchen mit den Sedimenten aus der Bohrung Eschollbrücken keine Veränderung. Während der Versuchsdauer von bis zu 90 Tagen wurden durchgängig rd. 1 mmol/l Sulfat mit einer nahezu konstanten Isotopie von $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-} = -12,47$ bis $-11,57$ ‰ gemessen.

Der pH-Wert und die Hydrogencarbonatkonzentration stellten sich in den Versuchen nach spätestens 15 bis 18 Tagen auf nahezu konstante Werte ein, was auf eine Pufferung in den kalkreichen Sedimenten zurückzuführen ist. In den Versuchen mit den Sedimenten des Jägersburger Waldes wurden, im Gegensatz zu den Versuchen mit Sedimenten aus Eschollbrücken, deutlich geringere pH-Werte gemessen (siehe Abbildung 36, rechte Seite). Dies wird wahrscheinlich durch autotrophe Denitrifikation sowie die konsekutive Oxidation von Eisen(II) (Gleichung 2 und Gleichung 3, Kapitel 2.3.1) verursacht.

Während der Versuche konnten keine signifikanten Konzentrationen an Eisen gemessen werden, was allerdings auch durch Oxidation und Ausfällung während der Filtration der Proben verursacht worden sein könnte.

Es hat sich gezeigt, dass die in den Versuchen mit Sedimenten des Jägersburger Waldes beobachteten Konzentrationen an gelöstem Sulfat zu hoch sind, als dass diese ausschließlich durch autotrophen Nitratabbau (Gleichung 2 und Gleichung 3, Kapitel 2.3.1) verursacht wurden. Gemessen am beobachteten Nitratabbau sowie den im Sediment vorhandenen Sulfidgehalten übersteigt die Sulfatkonzentration die max. mögliche, durch autotrophe Denitrifikation (Sulfidoxidation) verursachte, Sulfatkonzentration um das bis zu 3,8-fache (siehe Abbildung 38).

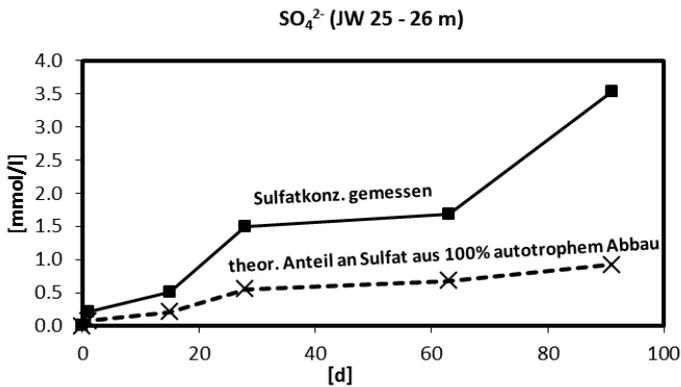


Abbildung 38 Vergleich von gemessener Sulfatkonzentration zum theoretischen Anteil an gelöstem Sulfat, der sich aus autotropher Denitrifikation unter der Annahme von 100% autotrophem Abbau gebildet haben könnte (berechnet aus abgebautem Nitrat).

Kontrollversuche

In den Kontrollversuchen mit deionisiertem (sauerstofffreiem) Wasser konnte bei den Sedimenten des Jägersburger Waldes ein ähnlich starker Anstieg der Sulfatkonzentration beobachtet werden wie in Versuchen mit nitrathaltigem Wasser bzw. synthetischem Grundwasser. Zudem wurde ebenfalls eine Verringerung der Sulfatisotopie gemessen.

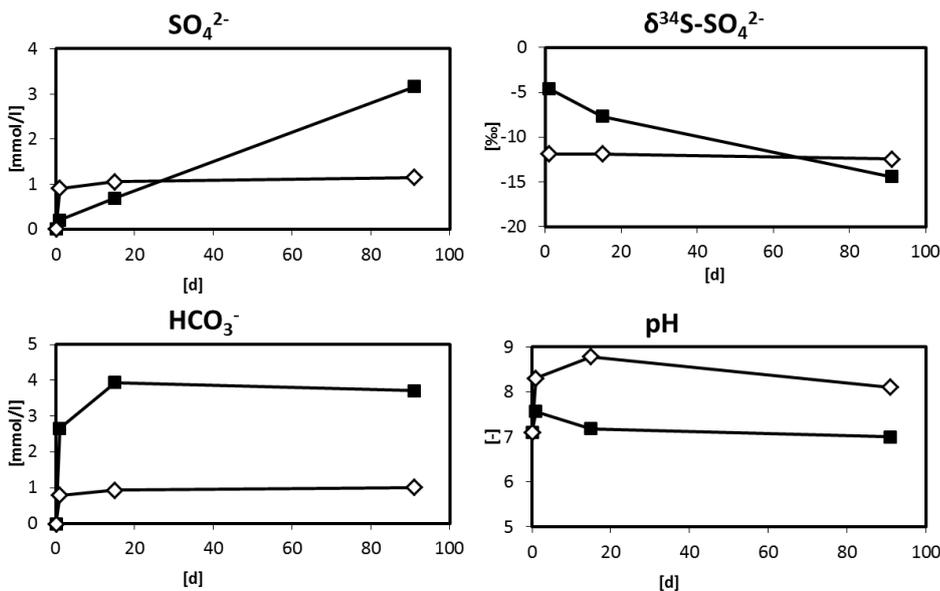


Abbildung 39 Entwicklung der Sulfatkonz., der $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Sulfat-Isotopie, der HCO_3^- -Konzentration und des pH-Wertes in Kontrollversuchen (deionisiertes, sauerstofffreies Wasser) mit den Sedimenten JW 25 - 26 (■) und EB 24,5 - 25,4 (◇)

Untersuchung der Festphase

CRS/TOC-Messung

Die während der Versuche mit den Sedimenten des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) abgebauten Mengen an Sulfid und/oder organischem Kohlenstoff belaufen sich, gemessen am abgebauten Nitrat, theoretisch auf max. 17 mg-S/kg (bei 100% autotrophem Abbau) und max. 24,5 mg-C/kg bei 100% heterotrophem Nitratabbau. Da die CRS-Methode an den vorliegenden

Sedimenten eine Präzision von 22,54 mg-S/kg aufwies und die TOC-Analytik eine Präzision von 24,4 mg-C/kg gezeigt hatte (vgl. Kap. 4.3.3 und [Knipp \(2012\)](#)), konnte der Anteil am autotrophen und heterotrophen Nitratabbau mit der CRS- und TOC-Analytik nicht genau quantifiziert werden. CRS-Messungen am Sediment der Batchversuche nach 91 Tage ergaben einen CRS-Gehalt von 18 mg-S/kg für die Versuche mit nitrathaltigem Wasser (2. Versuchsreihe) und einen CRS-Gehalt von 32 mg-S/kg für die Kontrollversuche mit deionisiertem Wasser.

Extraktionsversuche

Extraktionsversuche an den Sedimenten der Batchversuche haben keinen signifikanten Unterschied zu den Versuchen am originalen Sediment gezeigt (vgl. Kapitel 5.2.1), lediglich die mittels deionisiertem Wasser (deion. W.) extrahierbare Menge an Schwefel (Sulfat) stieg mit zunehmender Versuchsdauer an (Abbildung 40). Dies lässt sich auf den Anstieg der Sulfatkonzentration während der Versuche zurückführen. Damit verblieb nach den Batchversuchen eine größere Menge an gut löslichem Sulfat im Porenraum, welcher sich mittels deionisiertem Wasser leicht extrahieren lässt. Die Unterschiede in den extrahierbaren Schwefelgehalten an Tag 1, 28 und 91 bei den Extraktionsschritten pH I bis III lässt sich in erster Linie nur durch eine inhomogene Verteilung der Schwefelspezies im Sediment erklären.

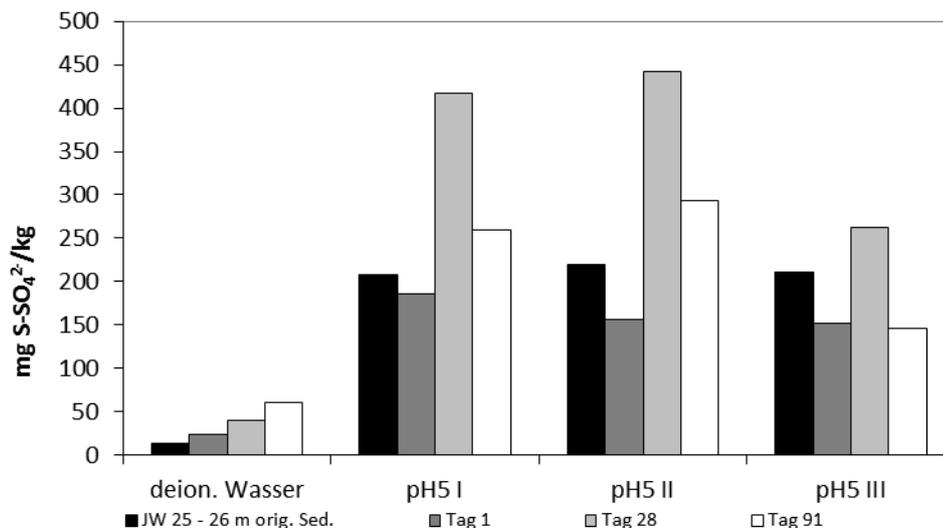


Abbildung 40 Konsekutive Extraktion am originalem Sediment (JW 25 – 26 m) sowie den Sedimenten nach den Batchversuchen (2. Versuchsreihe, JW 25 – 26 m) der Tage 1, 28 und 91.

XANES

Die Ergebnisse der XANES Analytik (Kap. 4.4.3) an den Sedimenten der Batchversuche haben messbare Unterschiede zwischen den verschiedenen Versuchstagen gezeigt. Dabei konnte die Abnahme des Pyrits (Sulfidgehalt) sowie eine Zunahme des Sulfatgehalts während der Batchversuche gezeigt werden. Bei der Auswertung wurden als Referenzspektren Pyrit für die im Sediment vorhandenen Sulfide sowie Na_2SO_4 als Referenz für die Sulfate verwendet. Die Berechnung der jeweiligen Anteile erfolgte mittels „linear combination fitting“. In Abbildung 41 sind die Messergebnisse zusammen mit den Spektren der Standards Pyrit (FeS_2) und Na_2SO_4

vereinfacht dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die gemessenen Spektren mit zunehmender Batchversuchsdauer dem Muster des Na_2SO_4 -Standards näherten und somit der Anteil an Sulfat am Gesamtschwefel in den Sedimenten nach 30 Tagen zugenommen hatte. Dies gibt Hinweise auf eine Umwandlung von Pyrit zu Sulfat während der Versuchsdauer.

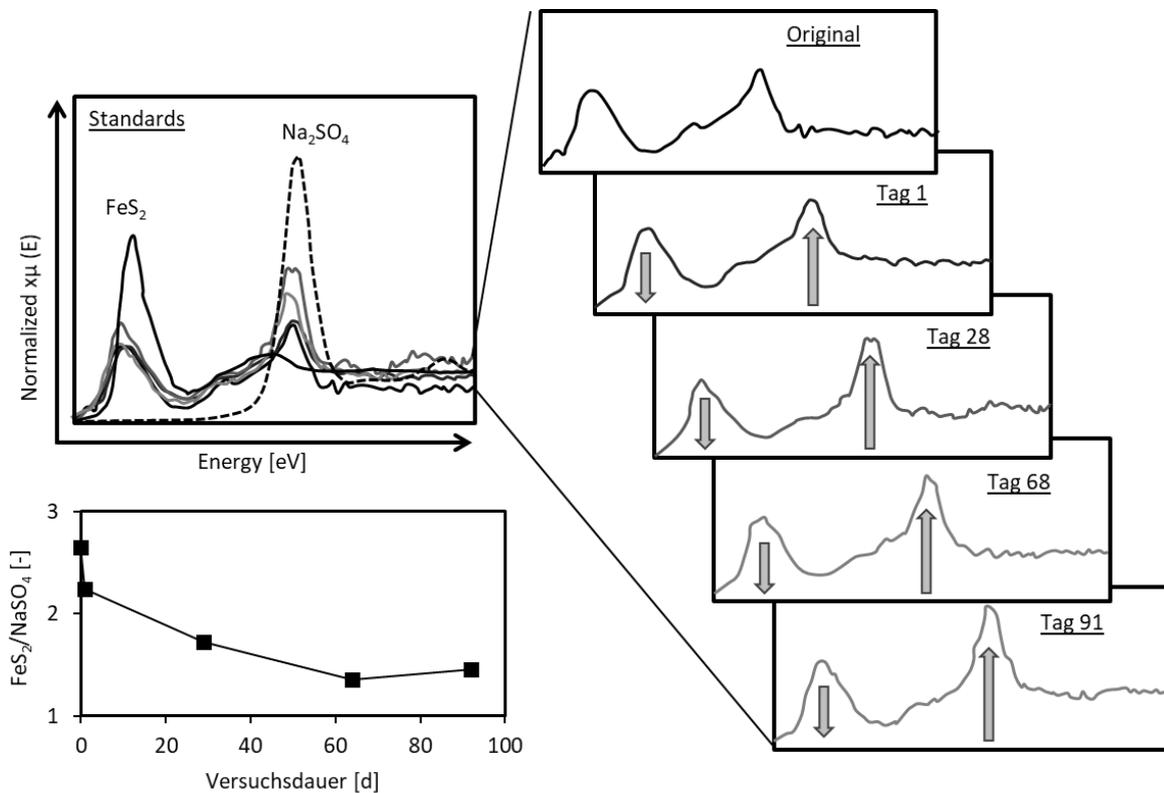


Abbildung 41 Ergebnisse der XANES-Messungen der Sedimente des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) sowie dem Material aus der zweiten Versuchsreihe der Batchversuche (JW 25 - 26 m); oben und rechts die Ergebnisse des "linear combination fitting" und unten links die Entwicklung des molaren Verhältnisses von Sulfiden (FeS_2 (Pyrit) als Referenz) und Sulfaten (Na_2SO_4 als Referenz).

Aufgrund des geringen Gesamtschwefelgehalts von 650 bis 900 mg-S/kg war das gemessene Signal vergleichsweise schwach, was die Auswertung der Daten erschwerte. Es konnte die Veränderung des Anteils am Gesamtsignal sowie die Veränderung des Verhältnisses des Pyrit-Signals zum Na_2SO_4 -Signal ermittelt werden. Der Anteil am gemessenen Gesamtsignal ($\text{S-FeS}_2/\text{S-Na}_2\text{SO}_4$) verschob sich von 2,65 bei Versuchsbeginn zu 1,36 – 1,46 bei Versuchsende. Die Signalstärke des Pyrits (FeS_2) nahm bis zum Versuchsende um rd. 12% ab bzw. die des Sulfats (Na_2SO_4) um rd. 32% zu.

5.3.2. Säulenversuche

Säule I (Sedimente aus Eschollbrücken)

Materialeigenschaften und hydraulische Parameter

Das für die Säule I ausgewählte Material aus der Bohrung nördlich von Eschollbrücken aus dem Jahr 2014 (GE 1170) hatte eine mittlere Korndichte von $2,67 \text{ g/cm}^3$. Vor Versuchsbeginn wurde der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) mit $36,8 \text{ g-C/kg}$ und der Gehalt an organischen Kohlenstoff (TOC) mit 845 mg-C/kg bestimmt. Der Gehalt an Sulfiden (CRS) wurde mit

30 mg-S/kg und der Gesamtschwefelgehalt mit 219 mg-S/kg bestimmt. In die Säule I wurde insgesamt 1.423,03 g Sediment eingebaut.

Die Ergebnisse des Bromid-Tracerversuchs sowie die nach Kapitel 4.7.2 mit Gleichung 20 berechnete Durchbruchskurve, zur Bestimmung der Porosität und Dispersivität, sind in Abbildung 42 dargestellt.

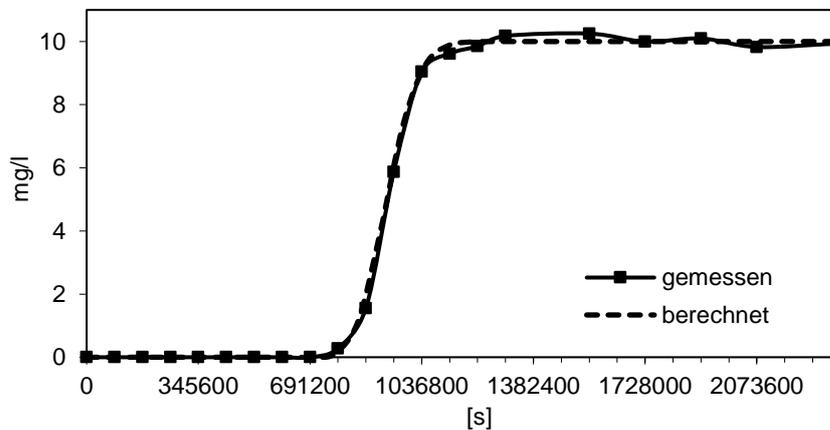


Abbildung 42 Errechnete und gemessene Bromid-Durchbruchskurven bei Durchführung des Tracertests nach Kapitel 4.7.2 (Gleichung 20) am Auslass (Effluent) von Säule I

Die effektive Porosität des Sedimentes in Säule I betrug demnach rd. 49% mit einer Dispersivität (Dispersionslänge) von 0,0018 m bei einer Flussrate von 0,0319 ml/min. Die mittlere Ankunftszeit des Bromids erfolgte nach 11 Tagen, was der Dauer eines ausgetauschten Porenvolumens entspricht.

Messergebnisse am Auslass der Säule I (Effluent A0)

In Abbildung 43 ist die Entwicklung der Konzentration der Anionen Nitrat, Nitrit, Sulfat und Hydrogencarbonat am Auslass (Effluent, A0) der Säule I dargestellt. Über die Versuchsdauer von 175 Tagen konnte eine maximale Abnahme des Nitrates von 0,3 mmol/l gegenüber dem synthetischen Grundwasser beobachtet werden.

Die Nitritakkumulation (0,04 - 0,09 mmol/l) nach zwei bis vier ausgetauschten Porenvolumen (rd. 20 – 60 Tage) gibt einen Hinweis auf einen „unvollständigen“ Nitratabbau, wobei Nitrit als Zwischenprodukt angereichert wird (siehe Kapitel 2.3.1). Die deutlich erhöhte Nitritkonzentration von 0,1 bis 0,26 mmol/l bei 4,5 bis 5,5 ausgetauschten Porenvolumen ist allerdings auf Veränderung des nitrathaltigen synthetischen Grundwassers im Vorratsbehälter zurückzuführen (Michels, 2015). Die Ammoniumkonzentration war mit maximal 0,04 mmol/l vergleichsweise gering (nicht in Abbildung 34 dargestellt). Die Sulfatkonzentration blieb über die Versuchsdauer konstant und zeigte keine ansteigende oder abfallende Tendenz. Die Konzentration an Hydrogencarbonat nahm bis zum Tag 100 um etwa 1,2 mmol/l ab und stabilisierte sich anschließend bei rd. 1,4 mmol/l.

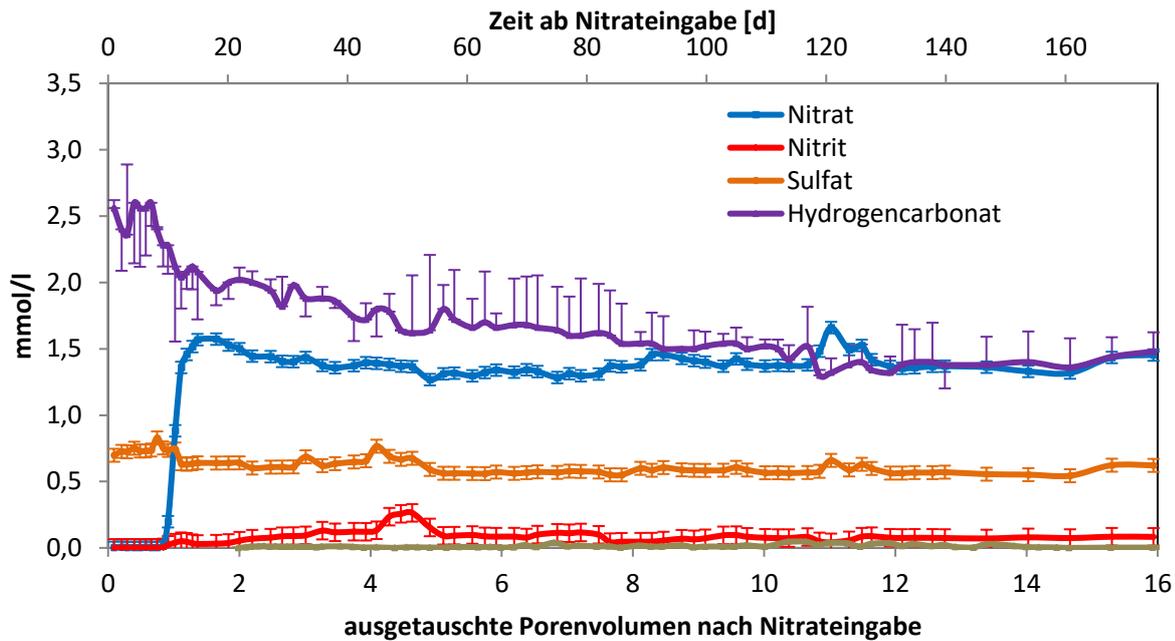


Abbildung 43 Konzentrationen der Kationen Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat und Ammonium am Auslass (Effluent) von Säule I.

In Abbildung 44 ist die Konzentration der Kationen Calcium, Magnesium und Natrium am Auslass (Effluent) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Calciumkonzentration kurz nach der Zugabe des nitrathaltigen Wassers auf ein Maximum zwischen 2 und 2,5 mmol/l anstieg und nach dem Austausch von etwa fünf Porenvolumen auf ihre ursprüngliche Konzentration von 1,4 mmol/l vor Nitratzugabe abfiel. Dies lässt sich durch die Zugabe von Calcium in Form von Calciumnitrat erklären (Kap. 4.6.2). Die nachfolgende Stabilisierung auf den Ausgangswert von rd. 1,5 mmol/l ist auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zurückzuführen. Dabei fiel das Calcium mit Hydrogencarbonationen als Calciumcarbonat aus. Dies konnte u. A. als Niederschlag im Schlauch des Auslasses beobachtet werden.

Während der erhöhten Calciumkonzentration zu Beginn der Nitrateingabe zeigte die Magnesiumkonzentration ein Minimum. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch die erhöhte Calciumkonzentration nicht nur die Löslichkeit von CaCO_3 , sondern auch die Löslichkeit von magnesiumhaltigen Carbonaten wie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ vermindert wurde. Ab Tag 40 konnte wiederum ein deutlicher Anstieg der Magnesiumkonzentration sowie eine darauffolgende Stabilisierung auf 0,6 mmol/l, entsprechend dem Ausgangswert im synthetischen Grundwasser, beobachtet werden.

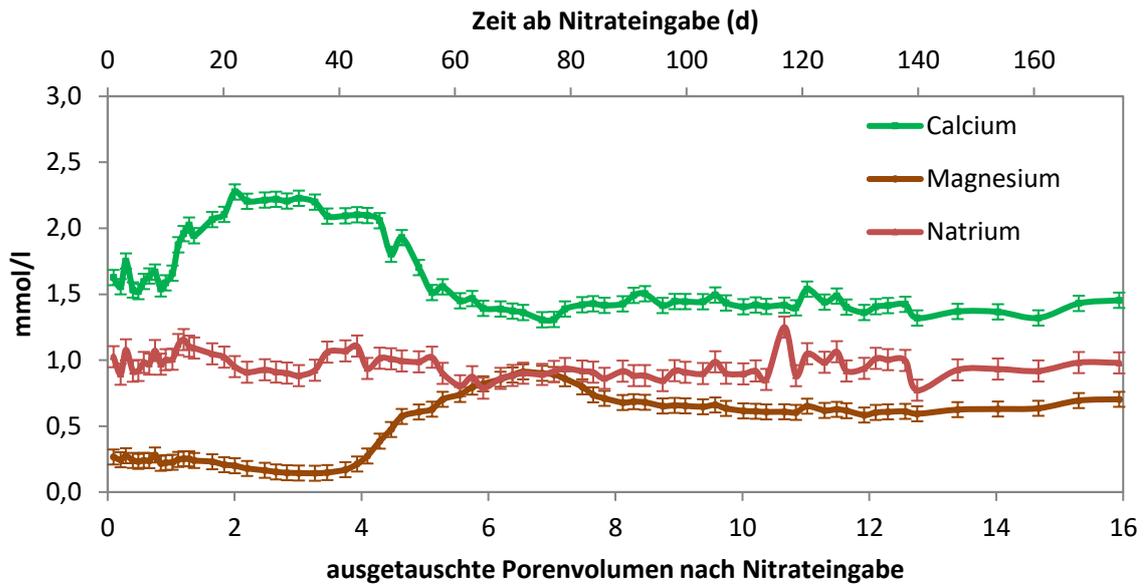


Abbildung 44 Konzentrationen der Anionen Calcium, Magnesium und Natrium am Auslass (Effluent) von Säule I.

In Abbildung 45 sind die Eisen- und Mangankonzentrationen sowie der pH-Wert am Auslass der Säule I ab Nitratzugabe dargestellt. Der pH-Wert lag über die Versuchsdauer zwischen pH 8,0 und 8,4 mit Schwankungen von maximal 0,2 pH-Einheiten, was ebenfalls für eine Pufferung durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht spricht.

Die Eisenkonzentrationen wurden mit $<0,004$ mmol/l und die Mangankonzentrationen mit $<0,008$ mmol/l bestimmt. Die Konzentrationen befanden sich knapp oberhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, weshalb das Messergebnis mit einem relativ hohen Fehler behaftet ist. Die Mangankonzentration zeigte bei fünf Porenvolumen einen kleinen Peak und stieg ab 100 Tagen nach Nitrateingabe (7 Porenvolumen) auf ca. 0,007 mmol/l an. Die Eisenwerte sanken bis Tag 55 ab und stagnierten bis zum Versuchsende bei einem Wert von etwa 0,001 mmol/l.

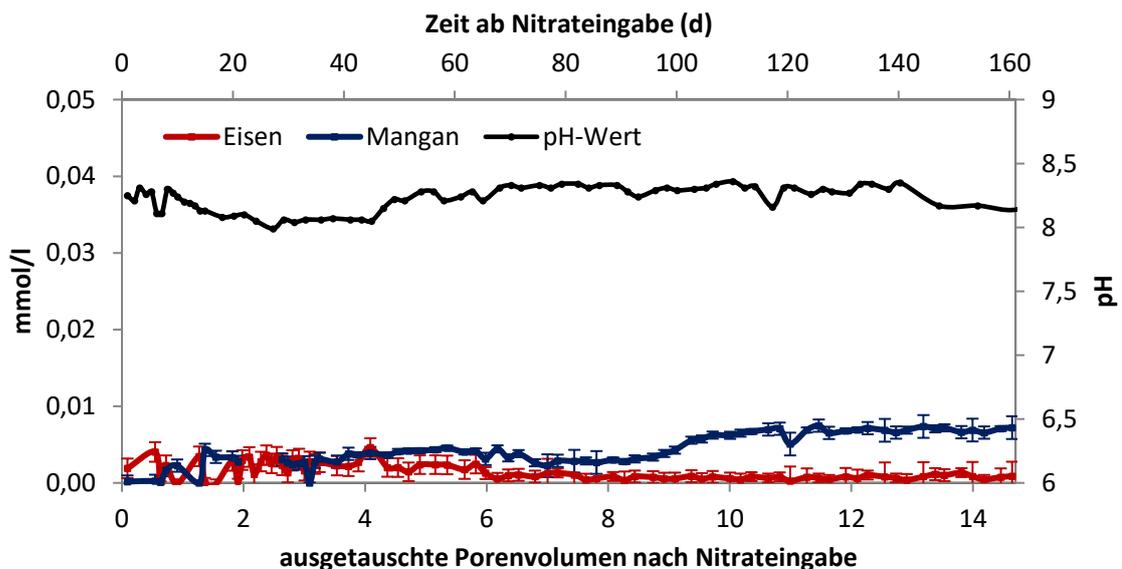


Abbildung 45 Eisen- und Mangankonzentrationen und pH-Wert am Auslass (Effluent) von Säule I

Messergebnisse an den Probenahmeports der Säule I (Effluent A1 – A4)

Die an den Probenahmeports A1 bis A4 der Säule I entnommenen Wasserproben zeigten ebenfalls, dass kein signifikanter Nitratabbau, aber eine leichte Nitrit-Akkumulation innerhalb der Säule stattfand. Zudem ist erkennbar, dass sich zu Beginn des Versuches über die Fließstrecke Calcium anreicherte. Nach fünf Porenvolumen sank die Konzentration an Port A4, bedingt durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, auf ihre ursprüngliche Konzentration von 1,4 mmol/l vor Nitratzugabe ab. Die Abnahme der Calciumkonzentration konnte in jedem Probenahmeport zeitversetzt beobachtet werden. Sulfat blieb über den Untersuchungszeitraum konstant.

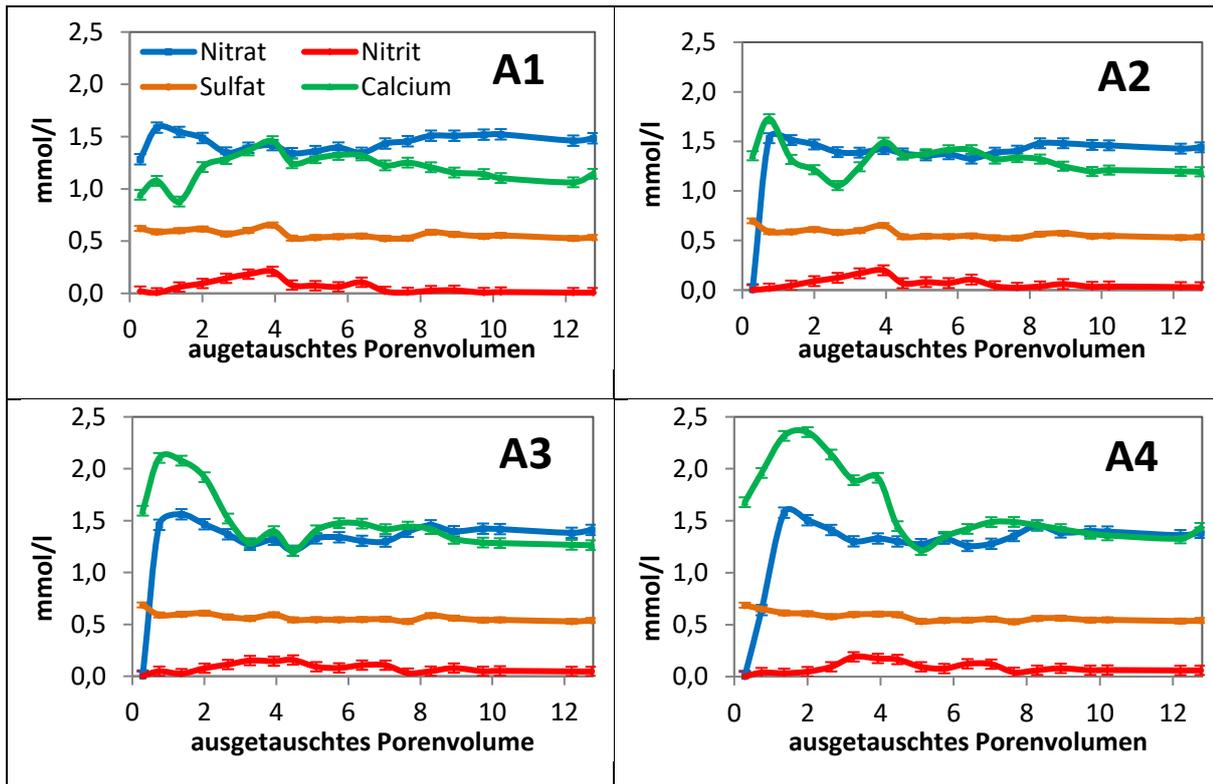


Abbildung 46 Konzentration von Nitrat, Nitrit, Sulfat und Calcium an den Ports A1 bis A4 in der Säule I

Die Eisenkonzentrationen waren in den Ports mit Werten zwischen 0 und 0,0026 mmol/l ebenfalls gering. Ein minimal abnehmender Trend ist erkennbar, was vermutlich durch Auswaschungen des Sedimentes während der Versuchsdauer verursacht wurde.

Säule II (Sedimente aus dem Jägersburger Wald)

Materialeigenschaften und hydraulische Parameter

Für die Säule II wurde das Material JW 25 – 26 (25 – 26 m Tiefe) aus der Bohrung im Jägersburger Wald ausgewählt. Bei diesem Material wurde eine mittlere Korndichte von 2,68 g/cm³ gemessen. Vor Versuchsbeginn wurde der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC) mit 33 g-C/kg und der Gehalt an organischem Kohlenstoff mit 3.247 mg-C/kg bestimmt. Der Gehalt an Sulfiden (CRS) wurde mit 150 mg-S/kg und der Gesamtschwefelgehalt mit 672 mg-S/kg bestimmt. In die Säule II wurde insgesamt 1.172,7 g Sediment eingebaut.

Die Ergebnisse des Bromid-Tracerversuchs sowie die nach Kapitel 4.7.2 mit Gleichung 20 berechnete Durchbruchkurve, zur Bestimmung der Porosität und Dispersivität, sind in Abbildung 47 dargestellt.

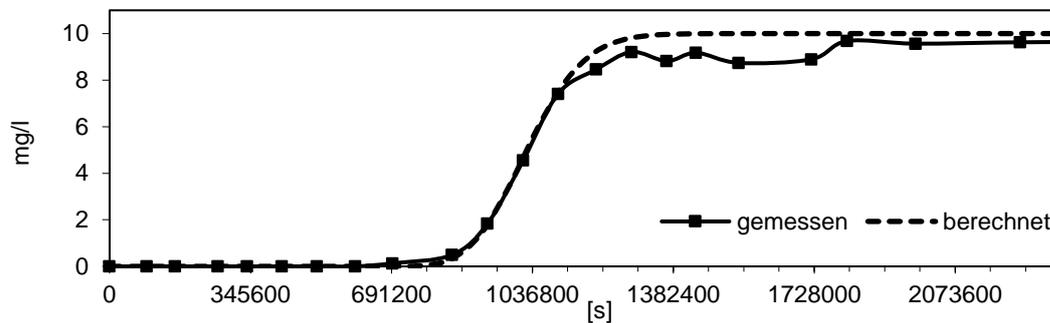


Abbildung 47 Errechnete und gemessene Bromid-Durchbruchkurven bei Durchführung des Tracertests nach Kapitel 4.7.2 (Gleichung 20) am Auslass (Effluent) von Säule II

Die effektive Porosität des Sedimentes in Säule II betrug demnach rd. 59%. Diese sehr hohe Porosität wurde durch die Befüllung der Säule nach [DIN 19528 \(2009\)](#) (Kap. 4.6.2) und die dadurch bedingte sehr geringe Lagerungsdichte verursacht. Die Dispersivität wurde mit 0,003 m bei einer Flussrate von 0,031 ml/min bestimmt. Die mittlere Ankunftszeit des Bromids betrug 12 Tage, was einem ausgetauschten Porenvolumen entspricht.

Messergebnisse am Auslass der Säule II (Effluent A0)

In Abbildung 48 und Abbildung 49 ist die Entwicklung der Anionen (Nitrat, Nitrit, Sulfat und Hydrogencarbonat) und der Kationen (Calcium, Magnesium und Natrium) am Auslass (Effluent, A0) der Säule II dargestellt. Abbildung 50 zeigt die Entwicklung der Konzentration an Eisen und Mangan sowie des pH-Wertes. Über die Versuchsdauer konnten anhand der o. g. Parameter fünf verschiedene Phasen unterschieden werden.

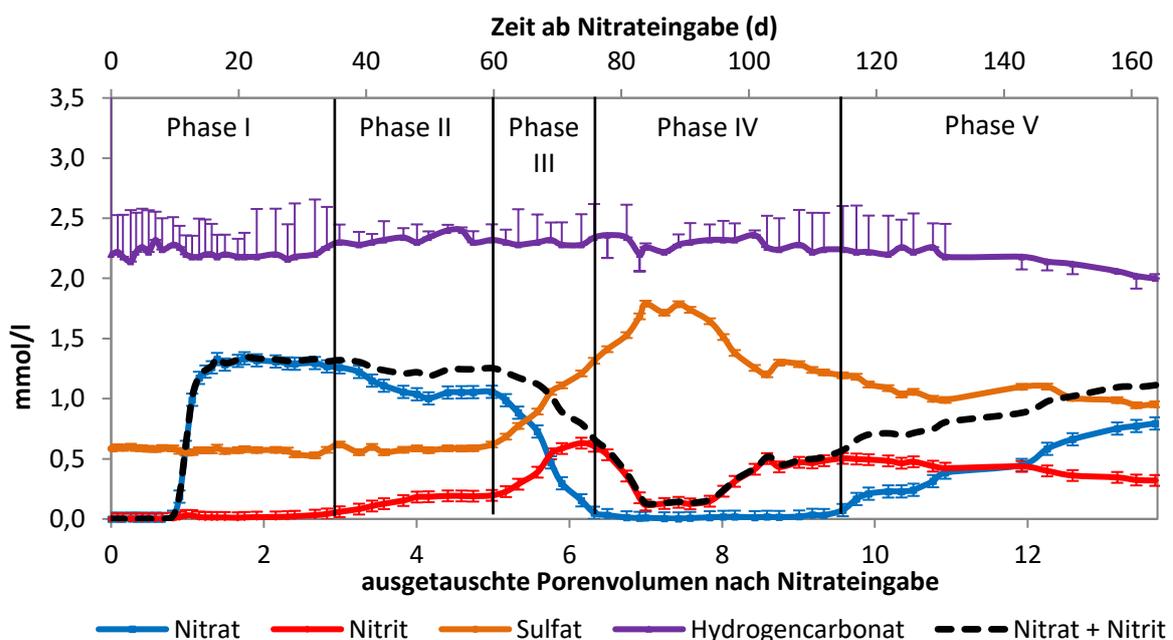


Abbildung 48 Konzentrationen der Kationen Nitrat, Nitrit, Sulfat und Hydrogencarbonat sowie der Summe aus Nitrat und Nitrit am Auslass (Effluent) von Säule II. Unterteilung in der Beobachtungen in 5 Phasen.

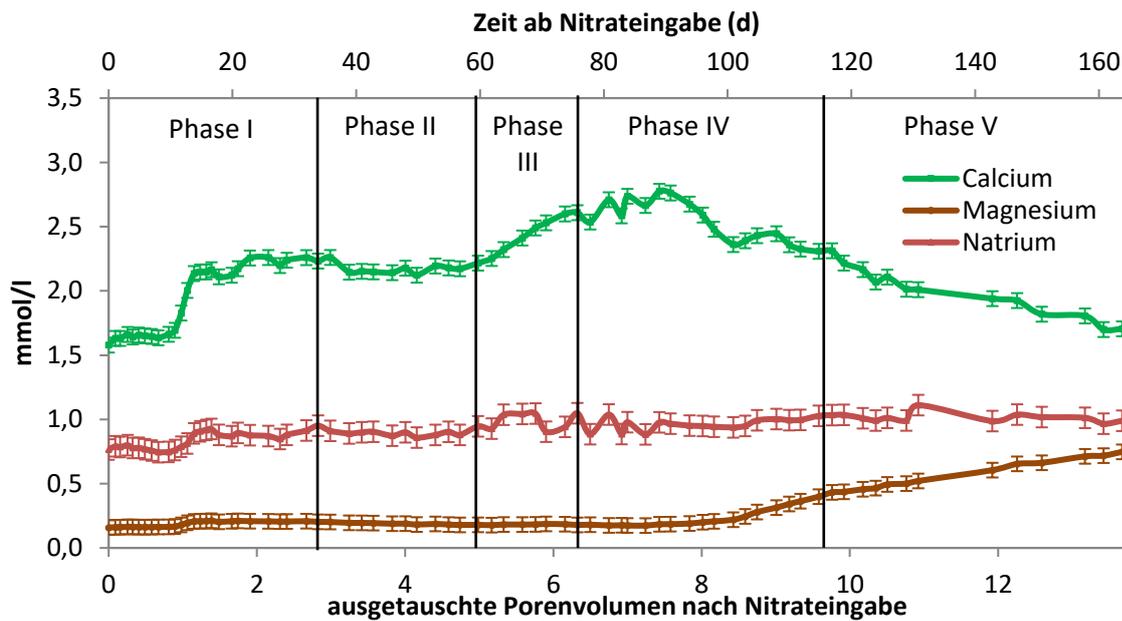


Abbildung 49 Konzentrationen der Kationen Calcium, Magnesium und Natrium am Auslass (Effluent) von Säule II. Unterteilung der Beobachtungen in fünf Phasen.

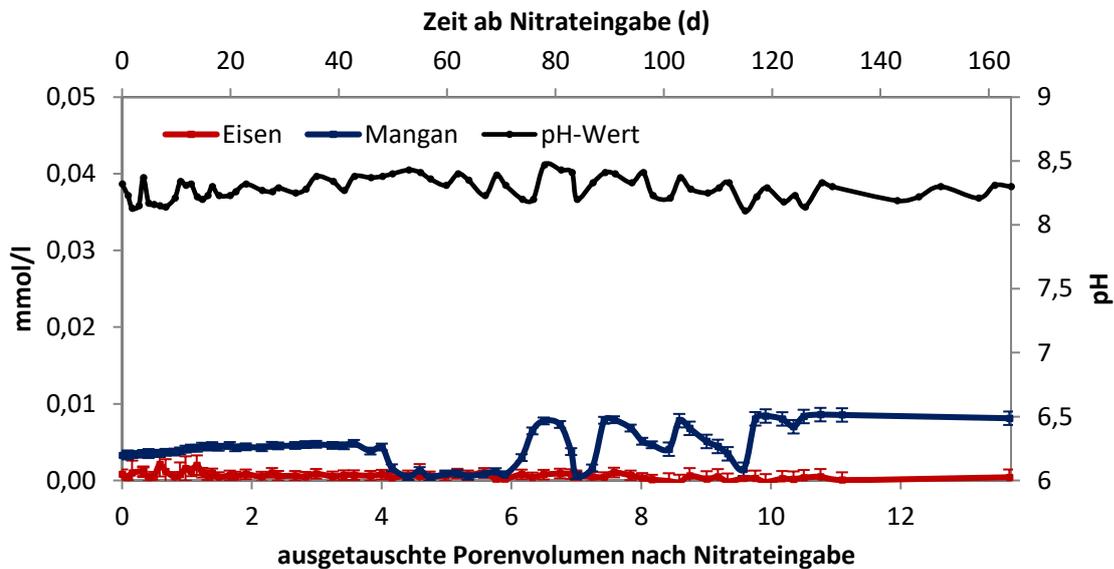


Abbildung 50 Eisen- und Mangankonzentrationen und pH-Wert am Auslass (Effluent) von Säule II

In Phase I konnte ein minimaler Nitratabbau von max. 0,22 mmol/l (ca. 14%) beobachtet werden. Sowohl die Sulfat- als auch die Nitritkonzentration zeigte dabei keine signifikante Veränderung. Die Phase I wird im Folgenden als „Adaptionsphase“ bezeichnet und hielt rd. 35 Tage an.

In Phase II konnte ein deutlicher Nitratabbau von bis zu 0,45 mmol/l (ca. 30%) beobachtet werden. Dabei ging die Abnahme der Nitratkonzentration mit einem deutlichen Anstieg der Nitritkonzentration einher. Die Summe aus Nitrat und Nitrit beläuft sich in dieser Phase auf 1,22 – 1,3 mmol/l. Daraus lässt sich schließen, dass rd. 0,15 bis 0,23 mmol/l des Nitrats

reduziert wurden, wodurch Nitrit als Zwischenprodukt der Denitrifikation angereichert wurde (vgl. Kapitel 2.3.1). In dieser Phase wurde kein Sulfatanstieg festgestellt (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 60). Die Phase II mit „beginnender Nitritakkumulation“ hielt ca. 25 Tage (bis ca. 60 Tage nach Nitratzugabe) an.

Phase III beschreibt eine deutliche Abnahme der Nitratkonzentration sowie eine Zunahme der Nitrit-, Sulfat- und Calciumkonzentration. Die Nitritkonzentration zeigte ein Maximum am Ende dieser Phase bei ca. 75 Tagen nach Nitratzugabe. Am Ende dieser Phase konnte kein Nitrat am Auslass (Effluent) nachgewiesen werden. Diese Phase wird im Folgenden als „Übergangsphase“ bezeichnet und hielt rd. 15 Tage an.

In Phase IV konnte am Auslass (Effluent) kein Nitrat nachgewiesen werden. Die Sulfat- und Calciumkonzentration erreichte in dieser Phase ihr Maximum bei ca. 80 – 90 Tagen nach Nitratzugabe. Zum Ende der Phase IV stieg die Nitritkonzentration deutlich an und es war ein Anstieg der Magnesiumkonzentration sowie eine Abnahme der Hydrogencarbonatkonzentration auf 2 mmol/l zu beobachten. Ammonium konnte mit Maximalwerten von 0,037 mmol/l (knapp oberhalb der Nachweisgrenze) nur in sehr geringen Konzentrationen zwischen Tag 91 und 112 nachgewiesen werden. Die Phase IV wird im Folgenden als „Phase mit der höchsten Abbaukinetik“ bezeichnet und hielt ca. 40 Tage (bis zum Tag 115 nach Nitratzugabe) an.

Phase V beschreibt den Wiederanstieg der Nitratkonzentration am Auslass (Effluent). Die Nitrit-, Sulfat-, Hydrogencarbonat- und Calciumkonzentrationen sanken in dieser Phase kontinuierlich. Die Konzentration an Magnesium stieg in der letzten Phase auf mehr als das Dreifache an. Grund hierfür sind wahrscheinlich kontinuierliche Auswaschungen des Sedimentes während des Betriebs der Säule. Die Natriumkonzentration blieb über die Versuchsdauer mit Werten zwischen 0,9 und 1,1 mmol/l vergleichsweise konstant.

Am Auslass (Effluent) der Säule II wurden über die Versuchsdauer, mit maximal 0,003 mmol/l, sehr geringe Eisenkonzentrationen gemessen (Abbildung 50). Die Mangankonzentration sank nach Austausch von ca. vier Porenvolumen (ca. 44 Tage) um über die Hälfte und stieg ab rd. sechs Porenvolumen (ca. 66 Tage) um das 8-fache auf knapp 0,008 mmol/l an, wobei mehrfache Schwankungen im Konzentrationsverlauf erkennbar waren.

Messergebnisse an den Probenahmeports der Säule II (Effluent A1 – A4)

Die Ergebnisse der an den Probenahmeports A1 bis A4 der Säule II (Abbildung 51) entnommenen Wasserproben zeigen, dass die am Auslass der Säule beobachteten fünf Phasen (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 49) in dem oberen Bereich der Säule (Port A3 und A4) ebenfalls beobachtet werden konnten. Zudem kann am Port A1 und A2, im Gegensatz zum Auslass A0 über die Versuchsdauer, eine sechste Phase (Phase VI) unterschieden werden, in der das Nitratabbauvermögen in den Sedimenten vollständig aufgezehrt ist und kein Nitratabbau mehr stattfindet.

Bei den ersten beiden Ports A1 und A2 ist der maximale Nitratabbau (Phase IV) zwischen fünf und sechs ausgetauschten Porenvolumen erkennbar. Bei Port A3 und A4 ist diese Phase zwischen sieben und acht ausgetauschten Porenvolumen erkennbar (Abbildung 51). Somit ist ein zeitlicher Versatz der einzelnen Phasen in Fließrichtung erkennbar. Nach Wiederanstieg der Nitratkonzentrationen setzt die Erschöpfungsphase (Phase V) ein, wobei in Port A1 nach rd. 9 und in Port A2 nach > 10 ausgetauschten Porenvolumen die o. g. Phase VI erkennbar ist.

Zu Beginn der Übergangsphase (Phase III) konnte in jedem Port eine Zunahme der Sulfatkonzentration gemessen werden. Die Konzentration nahm dabei in Fließrichtung (von A1 zu A4) zu. Die Nitritkonzentration nahm über die Versuchsdauer ebenfalls in Fließrichtung zu und erreichte in Port A1 – A3 in Phase III ihr Maximum. In Port A4 konnte zudem ein zweites Maximum in Phase 4 beobachtet werden, wie es auch in ähnlicher Form am Auslass (Effluent A0) erkennbar war.

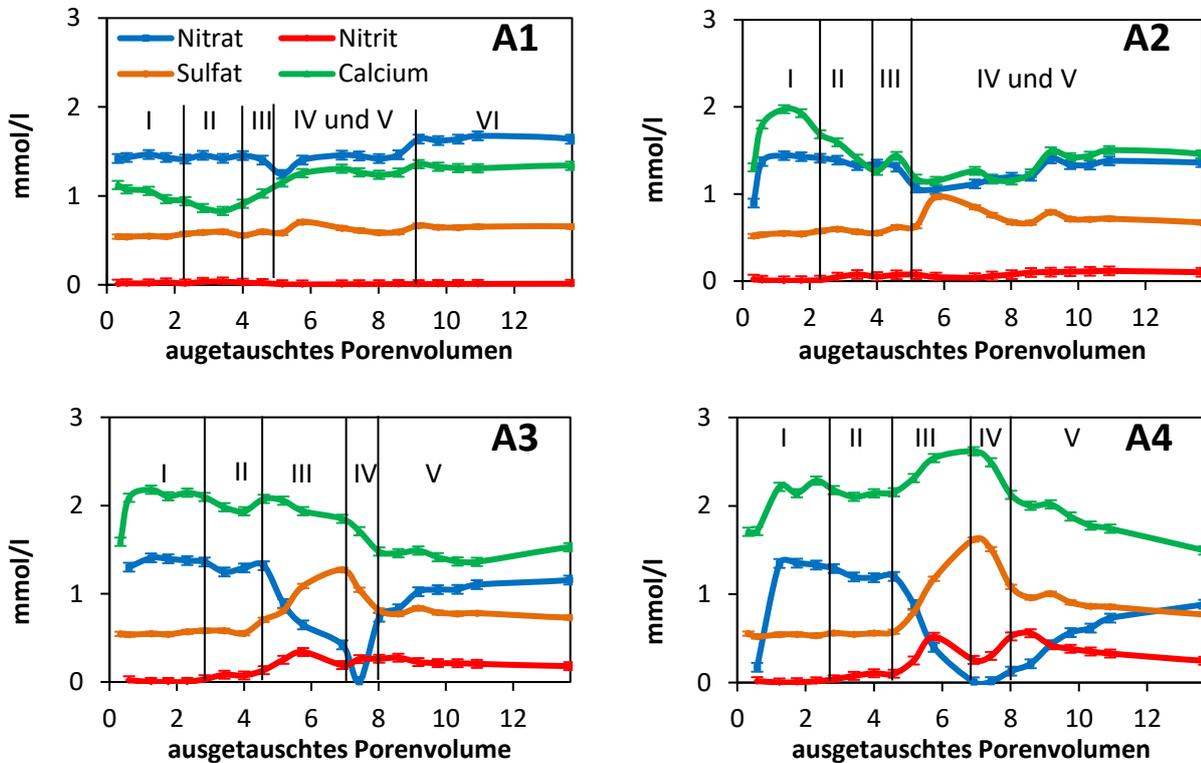


Abbildung 51 Konzentration von Nitrat, Nitrit, Sulfat und Calcium an den Ports A1 bis A4 in der Säule II

In den Probenahmeports (A1 – A4) der Säule II wurden Eisenkonzentrationen zwischen 0 und 0,004 mmol/l gemessen. Es konnte kein signifikanter Trend über die Versuchsdauer beobachtet werden.

Abbaukinetik in der Säule II

Zur Differenzierung der Abbaukinetik in der Säule wurden die Ergebnisse der Probennahme ausgewertet. In Abbildung 52 sind Nitrat-, Nitrit-, Sulfat- und Calciumkonzentrationen für ausgewählte Zeitpunkte im Säulenprofil dargestellt (Fließrichtung von unten nach oben, A1 – A4).

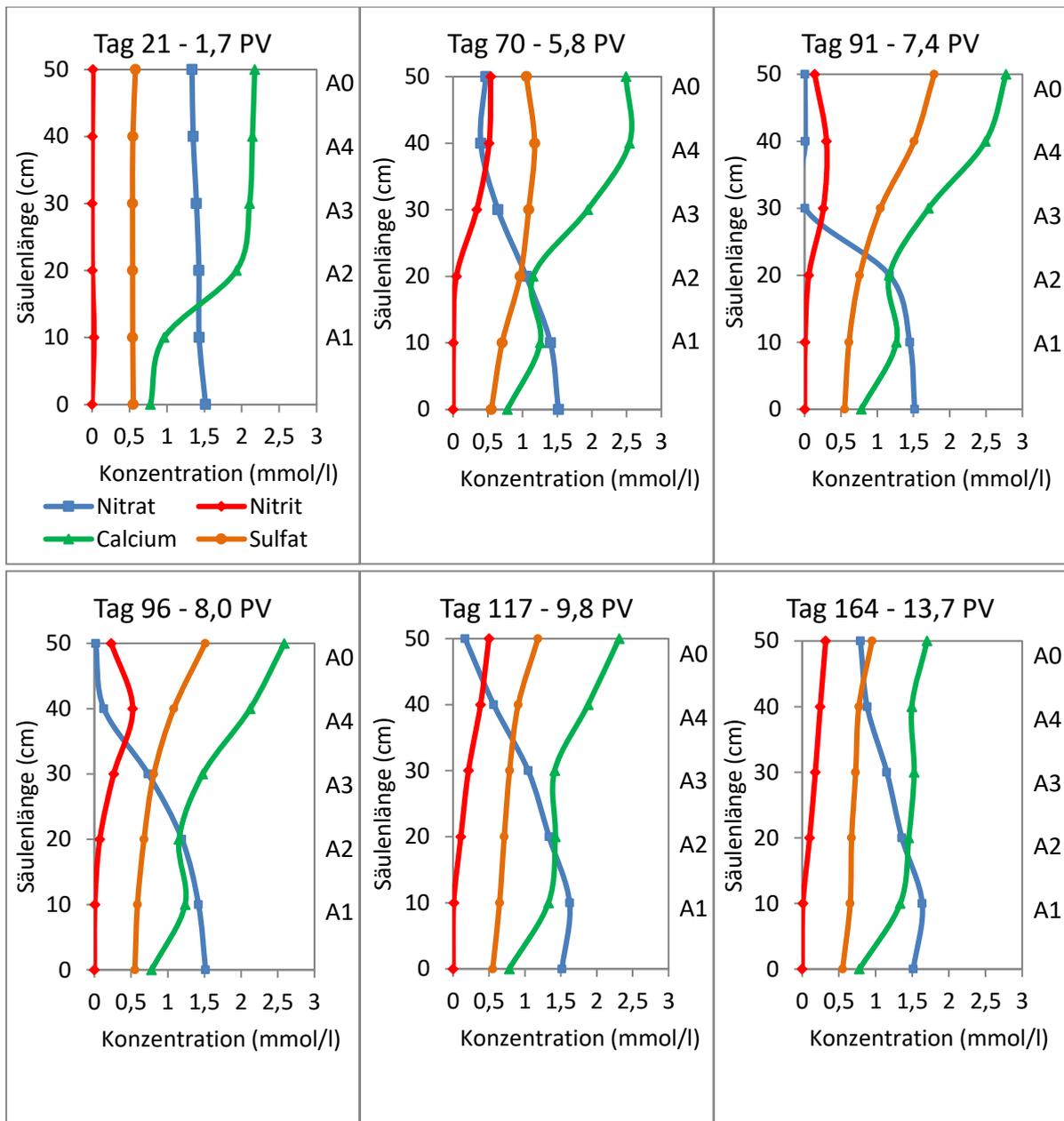


Abbildung 52 Konzentrationen der Ionen Nitrat, Nitrit, Sulfat und im Säulenprofil der Säule II zu ausgewählten Messzeitpunkten (PV = ausgetauschtes Porenvolumen; A1 bis A4 = Probenahmeports, A0 = Auslass). Fließrichtung von unten (A1) nach oben (A0 – Auslass)

Es ist erkennbar, dass im Säulenprofil nach 21 Tagen (entspr. Phase I) noch kein signifikanter Nitratabbau in der Säule stattfand. Allerdings stieg die Calciumkonzentration zwischen dem Port A1 und A2 auf mehr als das Doppelte an.

Im Profil von Tag 70 (entspr. Phase III) ist dagegen ein deutlicher Nitratabbau zwischen Port A1 und A4 erkennbar. Zudem ist ein deutlicher Anstieg der Nitritkonzentration ab Port A3 in Fließrichtung erkennbar.

Am Tag 91 (entspr. Phase IV) ist im Profil ein vollständiger Nitratabbau bis zum Port A3 erkennbar. Dabei wurde der Großteil des Nitrats zwischen Port A2 und A3 abgebaut. Zudem ist erkennbar, dass die Sulfatkonzentration hinter Port A3 deutlich zunahm und am Säulenauslass (A0) ein Maximum von 1,8 mmol/l zeigte.

Am Tag 96 (entspr. Ende der Phase IV, Übergang zu Phase V) ist erkennbar, dass ein vollständiger Nitratabbau bis zum Port A4 bzw. A0 stattfand. An den darauffolgenden Profilen von Tag 117 und Tag 164 (entsprechend Phase V) ist erkennbar, dass kein vollständiger Nitratabbau innerhalb der Säule mehr stattfand.

In Abbildung 53 ist der prozentuale Nitratabbau vom Säuleneinlass bis zu den jeweiligen Probenahmeports und bis zum Auslass über den Verlauf der Säulenversuche dargestellt.

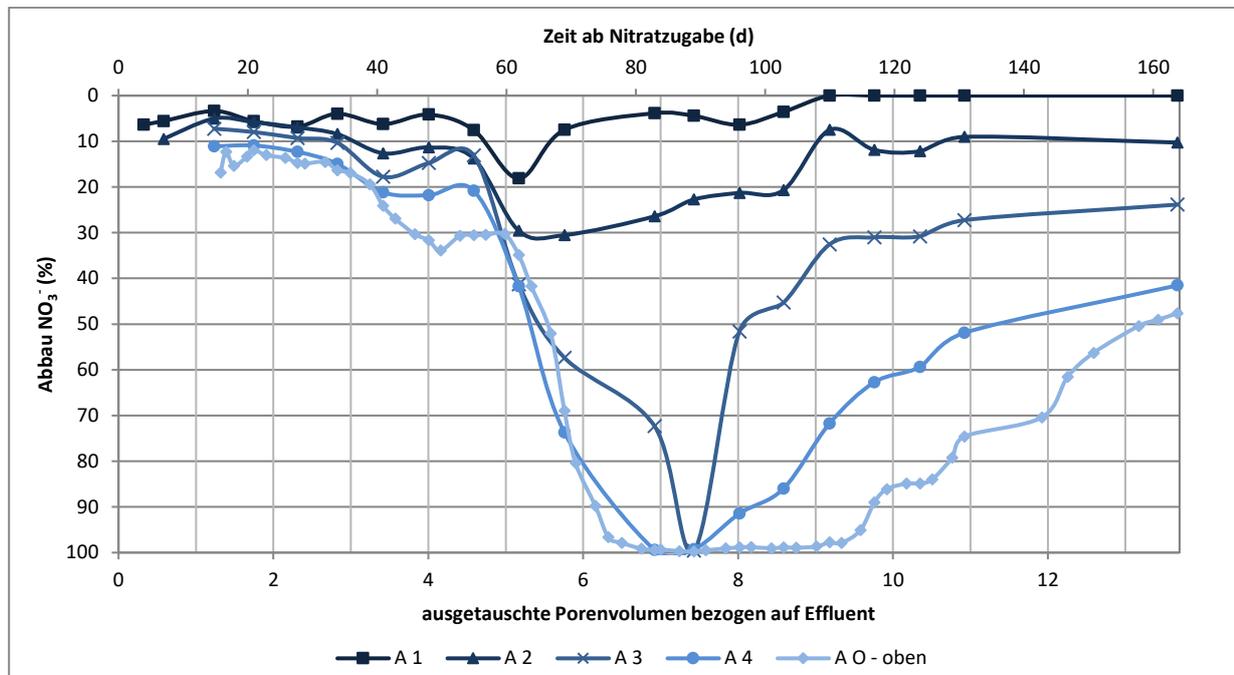


Abbildung 53 Prozentualer Nitratabbau in den Probenahmeports (A1 – A4) sowie am Auslass (A0-oben) in der Säule II über die Versuchsdauer

Bereits unmittelbar nach Nitratzugabe war ein Abbau über die gesamte Säulenlänge von rd. 12% erkennbar. Der maximale Abbau im Port A1 betrug 18,1% nach rd. fünf ausgetauschten Porenvolumen. Anschließend ging der Nitratabbau nach neun Porenvolumen auf 0% zurück. Dies lässt darauf schließen, dass die Nitratabbaukapazität in den ersten 10 cm der Säule nach neun ausgetauschten Porenvolumen (rd. 110 Tagen) vollständig aufgebraucht wurde. In den darüber liegenden Ports war eine ähnliche Entwicklung erkennbar. Im darüber liegenden Port A2 wurden max. 30,5% zwischen fünf und sechs ausgetauschten Porenvolumen abgebaut. Bis zum Port A3 wurden nach rd. 7,5 Porenvolumen 100% des eingegebenen Nitrats abgebaut. In den Ports A4 und A0 konnte dementsprechend ebenfalls ein vollständiger Abbau beobachtet werden, der in Port A4 über ein ausgetauschtes Porenvolumen und in Port A0 über rd. vier ausgetauschte Porenvolumen anhielt.

Die Nitratabbaukinetik wurde von [Michels \(2015\)](#) mit einer Kinetik nullter Ordnung (siehe Kap. 2.7.1) für die Abschnitte zwischen den Probenahmeports berechnet und entsprechen damit dem Nitratabbau für einen Säulenabschnitt von jeweils 10 cm. Hierzu wurde der zwischen den jeweiligen Ports ermittelte Nitratabbau (Differenz zwischen unterem und oberem Probenahmeport bzw. dem Auslass) der Kontaktzeit zwischen den Ports gegenübergestellt. Die Berechnungen wurden für sechs ausgewählte Tage (vgl. Abbildung 52) durchgeführt und sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Hierbei kann vom Abbau im jeweiligen Abschnitt auf die darin stattfindende Abbaukinetik geschlossen werden.

Tabelle 19 Geschwindigkeitskonstanten 0. Ordnung zwischen den einzelnen Probenahmeports A1 bis A4 und dem Effluenten A0 in Säule II (PV = ausgetauschtes Porenvolumen, grün: Abbaupotential vorhanden; orange: Abbaukinetik/-potential lässt nach; rot: kein Abbaupotential mehr vorhanden, Reduktionsmittel vollständig aufgezehrt; blau: ankommende Nitratkonzentration ist Null).

Probenahme-ports Zeit nach Nitratzugabe	Einlass/A1 [mmol/(l·d)]	A1/A2 [mmol/(l·d)]	A2/A3 [mmol/(l·d)]	A3/A4 [mmol/(l·d)]	A4/AO (Auslass) [mmol/(l·d)]
Tag 21 - 1,7 PV	-0,035	-0,001	-0,014	-0,019	-0,006
Tag 70 - 5,8 PV	-0,047	-0,146	-0,170	-0,104	0,030
Tag 91 - 7,4 PV	-0,028	-0,116	-0,486	-0,002	-0,003
Tag 96 - 8,0 PV	-0,040	-0,094	-0,192	-0,252	-0,046
Tag 117 - 9,8 PV	0,00	-0,119	-0,121	-0,201	-0,166
Tag 164 - 13,7 PV	0,00	-0,115	-0,086	-0,112	-0,038

An Tag 21 fand zwischen allen Ports ein geringer Nitratabbau von 0,001 bis 0,035 mmol/(l·d) statt. Es kann davon ausgegangen werden, dass zu diesem Zeitpunkt in der gesamte Säule das Abbaupotential vorhanden war (grüne Markierung in Tabelle 19).

An Tag 70 wurden zwischen den Ports Nitratabbauraten zwischen 0,047 und 0,170 mmol/(l·d) bestimmt. Die höchsten Abbauraten wurden in der Mitte der Säule nachgewiesen. Bis zum Port A4 wurde das Nitrat zu 80% abgebaut. Im verbleibenden Abschnitt (A4/A0) fand, aufgrund der geringen Nitratkonzentration, kein Abbau mehr statt.

An Tag 91 konnte festgestellt werden, dass die Abbaukinetik bis zum Port A1 und zwischen A1 und A2, im Vergleich zum Tag 70 bis zum Port A1 von 0,047 mmol/(l·d) auf 0,028 mmol/(l·d) und zwischen Port A1 und A2 von 0,146 auf 0,116 mmol/(l·d) zurückging. Dies weist darauf hin, dass das Abbaupotential in diesen Bereichen bereits nachließ (orange Markierung in Tabelle 19). Die höchste Abbaukinetik wurde an Tag 91 mit 0,486 mmol/(l·d) in Port A 3 festgestellt. Zwischen dem Port A3 und A4 sowie zwischen A4 und dem Auslass A0 konnte kein signifikanter Nitratabbau (< 0,003 mmol/(l·d)) festgestellt werden, da das gesamte Nitrat in dem davorliegenden Säulenabschnitt reduziert wurde (blaue Markierung in Tabelle 19).

An Tag 117 sank die Abbaukinetik in Port A1 auf 0 mmol/(l·d) ab, was einer vollständigen Aufzehrung der verfügbaren Reduktionsmittel (Abbauvermögen) entspricht (gelbe Markierung). Die Abbaurate lag zwischen Port A3 und A4 bei 0,252 mmol/(l·d).

An Tag 164 war das Abbauvermögen an jedem Messpunkt mit Abbauraten von <0,086 mmol/(l·d) nahezu erschöpft, wobei der Abbau in den ersten 10 cm vollständig zum Erliegen kam.

Entwicklung der Sulfat- und Nitrat isotopie

Insgesamt wurden sieben Isotopenmessungen des $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ in der Wasserphase durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt. Darin ist neben der Sulfat- und Nitratkonzentrationen und den dazugehörigen Isotopenwerten ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ und $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) auch die durchschnittliche Isotopie des Sulfids ($\delta^{34}\text{S-Sulfid}$ (CRS), siehe auch Kapitel 5.2.2) und des

im synthetischen Grundwasser gelösten Sulfats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (syn. GW)) dargestellt. Die Isotopenwerte des im Wasser gelösten Sulfats halten sich zunächst bei konstanten Konzentrationen auf etwa 8,2‰, was der ursprünglichen Isotopie des synthetischen Grundwassers am Einlass entspricht. Bei steigender Sulfatkonzentration sinken die $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Werte bis zur maximalen Sulfatkonzentration auf -5,2‰. Somit werden die untersuchten Proben im Vergleich zum relativen Standard über den Versuchszeitraum isotopisch leichter und nähern sich den Sulfid-(CRS)-Isotopenwerten des Sedimentes stetig an. Dies lässt darauf schließen, dass der Anstieg der Sulfatkonzentration aus der Oxidation von Sulfiden stammt und somit autotrophe Denitrifikation stattfand.

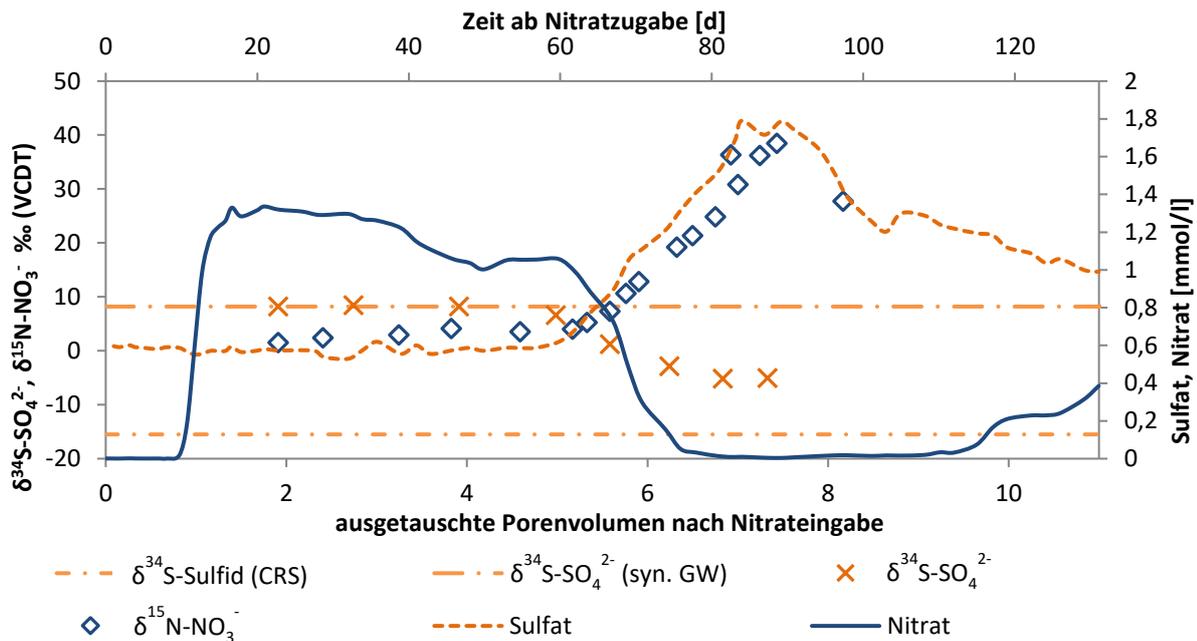


Abbildung 54 Isotopie des beim Säulenversuch (Säule II) gelösten Sulfats und Nitrats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ und $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) mit Konzentrationsverlauf sowie des im ursprünglichen synthetischen Grundwasser gelösten Sulfats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (syn. GW)) und der Isotopie der Sulfide ($\delta^{34}\text{S-Sulfid}$ (CRS))

Die Nitratisotopie zeigt im Gegenzug einen deutlichen Anstieg der mit dem Nitratabbau einhergeht. Zu Beginn lagen die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte bei 0,5 – 2,5‰ und stiegen im Verlauf des Versuchs auf bis zu 38,4‰ (Abbildung 54). Der Anreicherungsfaktor nach der Rayleigh-Gleichung (Gleichung 5, Kapitel 2.6.1) ergab Werte von $\epsilon = -8,9$ bis $-3,9$ ‰. In Abbildung 55 sind die errechneten Anreicherungsfaktoren im Vergleich zum Abbaufortschritt (gemessene Nitratkonz./ursprüngliche Nitratkonz.) dargestellt. Für die Phase II und III ergeben sich demnach Anreicherungsfaktoren zwischen $\epsilon = -8,9$ bis $-7,3$ ‰ während sich für Phase IV deutlich höhere Anreicherungsfaktoren von $\epsilon = -6,9$ bis $-5,0$ ‰ ergeben. Die Unterschiede in den Fraktionierungs- bzw. Anreicherungsfaktoren in Phase II, III und IV weisen auf unterschiedliche Bakterienstämme bzw. auf unterschiedliche Abbauprozesse in Phase II und III hin (vergleiche Kapitel 2.6.2). Dabei stellt Phase III die Übergangsphase dar.

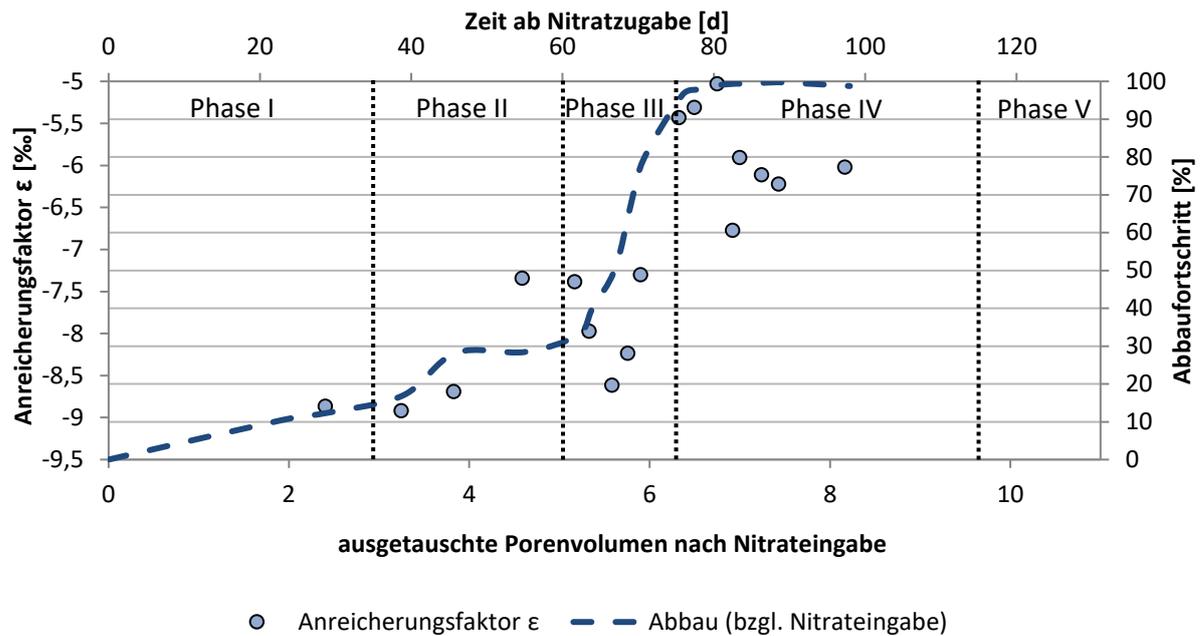


Abbildung 55 Anreicherungsfaktor ϵ im Vergleich zum Nitratabbau in den Phasen des Säulenversuchs (Säule II)

Des Weiteren ist das Verhältnis zwischen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werten in den verschiedenen Phasen des Säulenversuchs unterschiedlich. In der Phase I und II liegt das Verhältnis deutlich $>1:1$, während es sich in Phase III verringert und in Phase III (bis auf einen Wert) deutlich kleiner ist als $0,5:1$. Dies gibt ebenfalls einen Hinweis auf unterschiedliche Bakterienstämme bzw. Abbauprozesse in Phase II und IV, während Phase III eine Übergangsphase darstellt (Abbildung 56). Dabei weisen Werte $>1:1$ wahrscheinlich auf heterotrophen Abbau und Werte $<0,5:1$ auf autotrophen Abbau hin (siehe Kapitel 2.6.2).

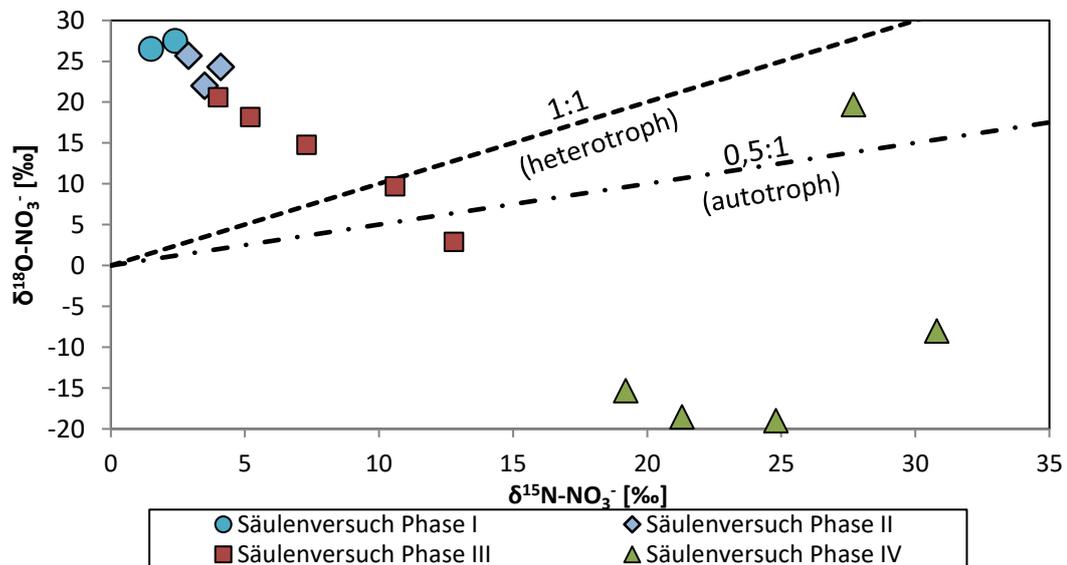


Abbildung 56 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in den verschiedenen Phasen des Säulenversuchs (Säule II) im Vergleich zum Isotopenverhältnis von $1:1$ (heterotroph) und $0,5:1$ (autotroph) der Denitrifikation mit „*Sulfurimonas gotlandica*“ nach [Frey et al. \(2014\)](#)

5.3.3. Reaktives Transportmodell – Abbauprozesse und Abbaupotential in Säule II

Die in dem Säulenversuch der Säule II gewonnenen Ergebnisse wurden mithilfe eines reaktiven 1-D Transportmodells mit der Software HP1 modelliert (siehe Kap. 4.7.3).

Zum Aufbau des numerischen Modells wurde eine inverse Modellierung der Bromidkonzentration (Bromid-Durchbruchskurve zum Versuchsbeginn) durchgeführt. Die Durchbruchskurve des Bromids wurde bereits mithilfe der analytischen Formel (Kap. 4.7.2) zur Ermittlung der Materialeigenschaften und hydraulische Parameter unter Kap. 5.3.2 ausgewertet, was einen Vergleich der beiden Methoden ermöglicht.

1. Vereinfachtes Modell unter Berücksichtigung von ausschließlich autotrophem Abbau

Modellaufbau, Ermittlung der hydraulischen Parameter mittels inverser Modellierung

Zur Auswertung der Bromid-Durchbruchskurve wurden 30 Messwerte verwendet, wobei die Datenpunkte 1 bis 3 zehnfach und die Datenpunkte 4 bis 6 fünffach gewichtet wurden um eine bessere Anpassung des Kurvenverlaufs an die Datenpunkte zu generieren. Es wurde eine Säulenlänge von 50 cm angenommen, welche die Gesamtsäulenlänge der Säule von 51,5 cm abzgl. einer angenommenen Setzung des Sedimentmaterials von rd. 1,5 cm annimmt. Die Setzung des Säulenmaterials ist in [Michels \(2015\)](#) beschrieben. Die inverse Modellierung erfolgte mit 15 Iterationsschritten.

Die Ergebnisse der inversen Modellierung sind in Abbildung 57 dargestellt.

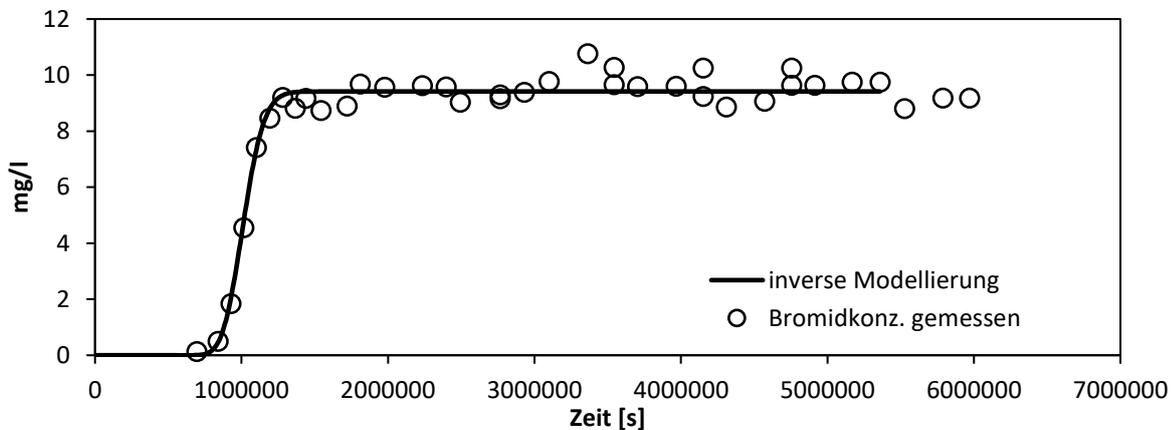


Abbildung 57 Grafische Darstellung der Ergebnisse der inversen Modellierung mit HP1, basierend auf der Bromid-Durchbruchskurve zu Beginn des Versuchs in Säule II

Anhand der inversen Modellierung wurde für die Säule II eine Porosität von $n = 0,623$ (62,3%); eine Dispersivität (Dispersionslänge) von $\alpha = 0,003$ m sowie ein Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f = 1,36 \cdot 10^{-3}$ m/s bestimmt. Die mit der inversen Modellierung bestimmte Porosität ist in diesem Fall minimal größer (rd. 3,3%) als der mittels analytischer Lösung bestimmte Wert (vgl. Kap. 5.3.2).

Das Modell wurde schrittweise an die Messergebnisse angepasst. Dazu wurde bei der ersten Anpassung der Pyritgehalt (FeS_2), die Parameter der Gleichung des Modells zur Pyritoxidation sowie einer Adaptionsphase (Lag-Time) variiert. Für den zweiten Anpassungsschritt wurden

zwei Eisensulfidphasen (Pyritea und Pyriteb) und dazugehörige Kinetikraten (Nitreda und Nitredb) definiert und zur Berücksichtigung des Bakterienwachstums angepasst.

Zur Modellierung der Versuchsergebnisse wurde die Gleichung zur Pyritoxidation nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) verwendet (Kapitel 2.7.3). Dabei wurde, aufgrund der konstanten Temperaturen von rd. 20°C während der Versuche, die Temperaturkorrektur unberücksichtigt gelassen. Die Anpassung der Parameter erfolgte über die in Gleichung 21 (Kapitel 4.7.2) dargestellten Parameter (parm1 bis 4).

Der Modellaufbau ist zudem unter Kapitel 4.7.3 erläutert.

Erster Anpassungsschritt

Im ersten Anpassungsschritt (Anpassung an den Verlauf der Nitratkonzentration) wurde ein FeS_2 -Gehalt von rd. 120 mg-S/kg (entspr. 0,00225 mol/Liter) ermittelt. Dies entspricht in etwa dem höchsten in der Bohrung des Jägersburger Waldes gefundenen CRS-Gehalt und liegt etwa 44 mg-S/kg über den mittels CRS-Verfahren in der Probe JW 25 – 26 gemessenen Werten (Kapitel 5.2.1, Tabelle 18). Die Parameter wurden mit $\text{parm1} = 0,01$, $\text{parm2} = 0,12$, $\text{parm3} = -0,511$ und $\text{parm4} = 400$ angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 dargestellt.

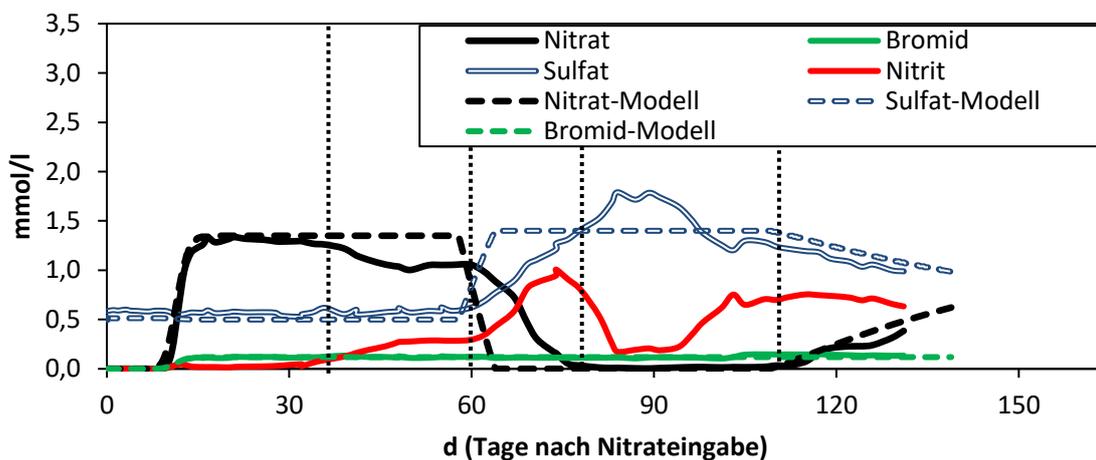


Abbildung 58 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonzentration mit Kinetik nach ([Prommer & Stuyfzand, 2005](#)); $\text{FeS}_2 = 0,00225$ mol (rd. 120 mg-S/kg); $\text{parm1} = 0,01$; $\text{parm2} = 0,12$; $\text{parm3} = -0,511$; $\text{parm4} = 400$

Unter der Annahme eines Sulfidgehalts von 76 mg-S/kg (entsprechend der Messung mittels CRS-Methode, Kap. 5.2.1, Tabelle 18) sowie den gleichen Parametern wie im ersten Anpassungsschritt ergibt sich der in Abbildung 59 dargestellte Verlauf. Dabei zeigt sich, dass unter Annahme dieses Sulfidgehalts der Wiederanstieg der Nitratkonzentration (entspr. Phase V, siehe Kap. 5.3.2) und somit die Aufzehrung des Abbauvermögens der 0,5 m langen Säule deutlich früher, bei rd. 75 Tagen nach Nitratzugabe beginnen würde.

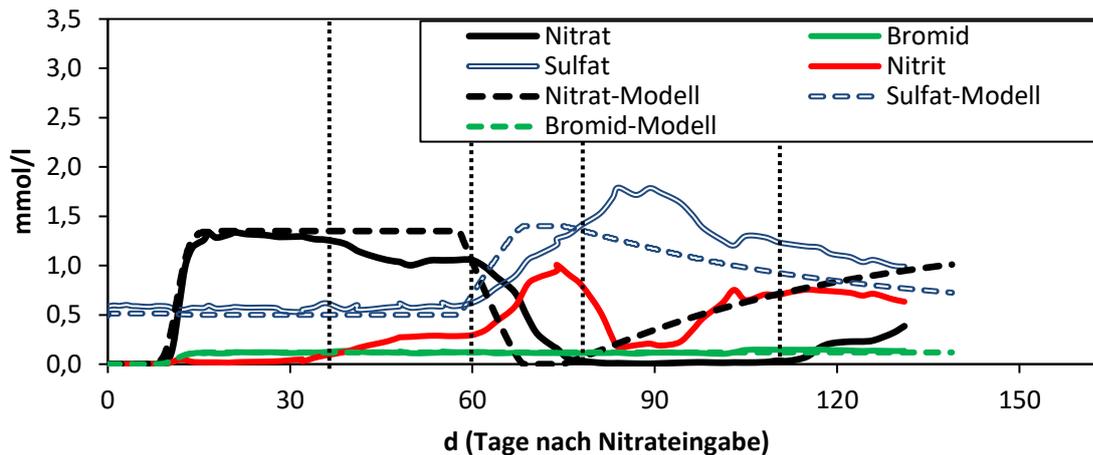


Abbildung 59 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonz., Kinetik nach (Prommer & Stuyfzand, 2005); $\text{FeS}_2 = 0,0013898 \text{ mol}$ (rd. 76 mg-S/kg); parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,511; parm4 = 400

Zweiter Anpassungsschritt

Im zweiten Anpassungsschritt (siehe Kapitel 4.7.3) wurde für die Phase Pyritea (FeS_2), durch Anpassung an die Messergebnisse, ein Gehalt von 0,0011 Mol/l (entspr. rd. 60 mg-S/kg) ermittelt. Die Parameter für die Pyritoxidation (Prommer & Stuyfzand, 2005) wurden mit parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,54 und parm4 = 370 angepasst. Die Lag-Time wurde für die Rate Pyritea mit $t = 2,7 \cdot 10^6 \text{ sek.}$ (rd. 31Tage) gewählt. Die Konstante k_{Nitreda} betrug 0,001.

Für die Phase Pyriteb (FeS_2) wurde, durch Anpassung an die Messergebnisse, ein Gehalt von 0,004 Mol/l (entspr. rd. 219 mg-S/kg) ermittelt. Die Parameter für die Pyritoxidation (Prommer & Stuyfzand, 2005) wurden mit parm1 = 0,001; parm2 = 0,29; parm3 = -0,6 und parm4 = 500 angepasst. Die Lag-Time wurde für die Rate Pyritea mit $t = 5,3 \cdot 10^6 \text{ sek.}$ (rd. 31Tage) gewählt. Die Konstante k_{Nitreda} betrug 0,00105. Die Ergebnisse dieses Modells sind in Abbildung 60 dargestellt.

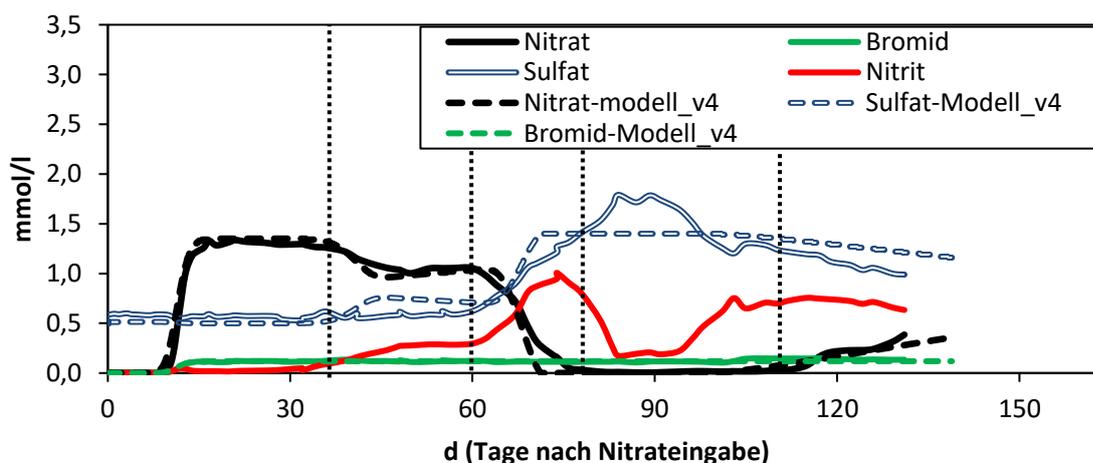


Abbildung 60 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonz., Kinetik nach (Prommer & Stuyfzand, 2005); mit zweistufigen verschiedenen Phasen Pyritea ($\text{FeS}_2 = 0,0011 \text{ mol}$ (rd. 60 mg-S/kg); parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,54; parm4 = 370; $k_{\text{Nitreda}} = 0,001$, Lag-Time = $2,7 \cdot 10^6 \text{ sek.}$) und Pyriteb ($\text{FeS}_2 = 0,004 \text{ mol}$ (rd. 219 mg-S/kg); parm1 = 0,001; parm2 = 0,29; parm3 = -0,6; parm4 = 500; $k_{\text{Nitreda}} = 0,00105$, Lag-Time = $5,3 \cdot 10^6 \text{ sek.}$)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit diesem zweistufigen Ansatz der Nitratabbau besser dargestellt werden kann. Allerdings wird deutlich, dass der Sulfatanstieg bereits in Phase II und somit zu früh einsetzt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Phase II keinen autotrophen Abbau (mit Sulfatbildung), sondern wahrscheinlich einen heterotrophen Abbau darstellt. Dies lässt sich, neben der konstanten Sulfatkonzentration, auch aus der konstanten Sulfat-Isotopie schließen.

Interpretation

Anhand des ersten Anpassungsschritts (Kinetik zur Pyritoxidation nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#)) wird bereits deutlich, dass der Anteil an Reduktionsmitteln mit rd. 120 mg-S/kg über dem Gehalt liegt der mittels CRS-Verfahren in den Sedimenten aus 25 – 26 m u. GOK (JW 25 - 26) bestimmt wurde. Dabei konnte mit diesem vereinfachten Ansatz keine Anpassung an die einzelnen Phasen (Phase I und II) und den Verlauf der Nitratkonzentration während dieser Phasen erzielt werden. Der einsetzende Nitratabbau stellt nur grob gemittelt den tatsächlich gemessenen Verlauf der Nitratkonzentration dar. Der beginnende Wiederanstieg der Nitratkonzentration lässt sich mit diesem Modell vom Zeitpunkt sowie vom Verlauf allerdings vergleichsweise passend abbilden.

Im Vergleich zu den Untersuchungen von [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) ist der in den hier untersuchten Sedimenten ermittelte Eisensulfidgehalt deutlich geringer. Allerdings ist die Reaktivität, die durch den Parameter 4 (parm4) ausgedrückt wird, in den hier durchgeführten Versuchen vergleichsweise hoch. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ($A_{\text{pyr}}/V_{\text{pyr}}$), ergibt sich nach [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#) aus dem Produkt des Pyritgehalts (C_{pyr}) und dem Faktor „ k_{pyr} “. Aufgrund der geringen Eisensulfidkonzentration ist der Faktor k_{pyr} in den hier durchgeführten Versuchen bzw. der modellhaften Anpassung rd. 2- bis 3-mal größer. Im Gegenzug ist der Parameter 1 (parm1) deutlich verringert. Dies spricht dafür, dass der Pyritgehalt selbst einen vergleichsweise kleinen Einfluss auf die Kinetik hat. Des Weiteren ist auch der Einfluss der Nitratkonzentration (parm2) sowie des pH-Werts (Parm3) vergleichsweise geringer als in der o. g. Veröffentlichung.

Anhand des zweiten Anpassungsschritts (Annahme von zwei unterschiedlich gut verfügbaren Eisensulfidphasen) zur Anpassung an den zweistufigen Abbau in Form von Phase II „beginnende Nitritakkumulation“ und Phase III „Übergangsphase“ konnte durch die Annahme von zwei verschiedenen „Bakterienstämmen“ eine deutlich bessere Anpassung an die Modellergebnisse erzielt werden. Hierzu wurden zwei identische Eisensulfid-Phasen (Pyritea und Pyriteb) definiert, die sich durch die dazugehörige Abbaukinetik (Nitreda und Nitredb) unterscheiden.

Mit der Eisensulfid-Phase Pyritea und der Kinetik Nitreda wurden zur Anpassung an die Phase II (Tag-35 – 60) 60 mg-S/kg ermittelt. Dabei stimmen die Parameter in etwa mit den Parametern des ersten Anpassungsschritts überein, wobei eine erhöhte Verfügbarkeit des Reduktionsmittels (erhöhter Faktor k_{pyr}) bei diesem Anpassungsschritt ermittelt wurde.

Mit der zweiten Eisensulfid-Phase Pyriteb und der Kinetik Nitredb (Anpassung an Phase III bis V, Abbildung 60 ab Tag 60) ist der Einfluss des Pyritgehalts auf die Kinetik deutlich kleiner und der Parameter 1 (Parm 1) um Faktor 10 geringer. Des Weiteren ist der Einfluss der Nitratkonzentration auf die Kinetik deutlich größer. Die Verfügbarkeit des Eisensulfids (als Faktor k_{pyr}) ist ebenfalls deutlich geringer als in der vorangegangenen Phase. Daraus ergibt sich eine vergleichsweise hohe benötigte Eisensulfidkonzentration von rd. 219 mg-S/kg.

Tabelle 20 Vergleich der Parameter und Interpretation der verschiedenen Anpassungsschritte mit den Ergebnissen aus [Prommer & Stuyfzand \(2005\)](#)

Parameter	Prommer & Stuyfzand (2005)	1. Anpassung	2. Anpassung	
			Nitreda	Nitredb
parm1	0,67	0,01	0,01	0,001
parm2	0,5	0,12	0,12	0,29
parm3	-0,11	-0,511	-0,54	-0,6
parm4	805 - 3910	400	370	500
C_{pyr} , Pyritgehalt [mmol/kg]	7 - 34	1,17* - 1,87	0,94	3,41
k_{pyr} [$A_{\text{pyr}}/V_{\text{pyr}} = C_{\text{pyr}} \cdot k_{\text{pyr}}$]	115	215 - 325	394	146

Aus diesen Ergebnissen lässt sich interpretieren, dass in der Phase II leicht verfügbare Reduktionsmittel abgebaut wurden. Da allerdings kein Anstieg der Sulfatkonzentration in dieser Phase festgestellt werden konnte (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 60), ist es wahrscheinlich, dass es sich in der Phase II „beginnende Nitritakkumulation“ nicht um einen autotrophen Abbau mit Eisensulfiden, sondern um einen heterotrophen Abbau mit gut verfügbarem organischen Kohlenstoff C_{org} oder eine Kombination aus beiden Reaktionen handelt.

2. Reaktives Transportmodell nach [Knabe et al. \(2018\)](#)

In dem reaktiven Transportmodell nach [Knabe et al. \(2018\)](#) wurde anhand der Bromid-Durchbruchskurve eine Porosität von $n = 0,54$ (54%), eine Dispersivität (Dispersionslänge) von $\alpha = 0,003$ m sowie ein Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s bestimmt. Unterschiede zwischen diesen Parametern (bzgl. Porosität und Durchlässigkeitsbeiwert) und den Ergebnissen des weiter oben beschriebenen vereinfachten Modellansatzes sind im Wesentlichen auf unterschiedliche Annahmen bzgl. der Säulenlänge zurückzuführen. In [Knabe et al. \(2018\)](#) wurde die gesamte Säulenlänge von 51,5 cm berücksichtigt (siehe Kapitel 4.7.3), woraus sich im Zuge der inversen Modellierung die etwas geringere Porosität und auch der geringerer k_f -Wert ergab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der k_f -Wert keinen Einfluss auf die Modellergebnisse hat, da die Strömungsgeschwindigkeit durch die Randbedingungen (Volumenstrom am Säuleneingang und Säulenausgang) definiert ist.

Im Gegensatz zum oben beschriebenen vereinfachten Modellansatz, basieren die Ergebnisse des reaktiven Transportmodells auf einer inversen Modellierung der Nitrat-, Nitrit und Sulfatkonzentrationen am Auslass und an den Probenahmeports und berücksichtigt sowohl den heterotrophen, als auch den autotrophen Nitratabbau und somit beide zur Verfügung stehenden Elektronendonatoren. Dabei wurde nicht nur die vollständige Reaktion von Nitrat zu N_2 , sondern auch die Akkumulation des Zwischenproduktes Nitrit berücksichtigt. Zudem wurde der Transport der Mikroorganismen berücksichtigt, wobei zwischen mobilen und gebundenen Mikroorganismen unterschieden wurde.

Der Modellaufbau ist in Kapitel 4.7.3 erläutert. Die Modellergebnisse für den Auslass (Effluent) sind in Abbildung 61 dargestellt.

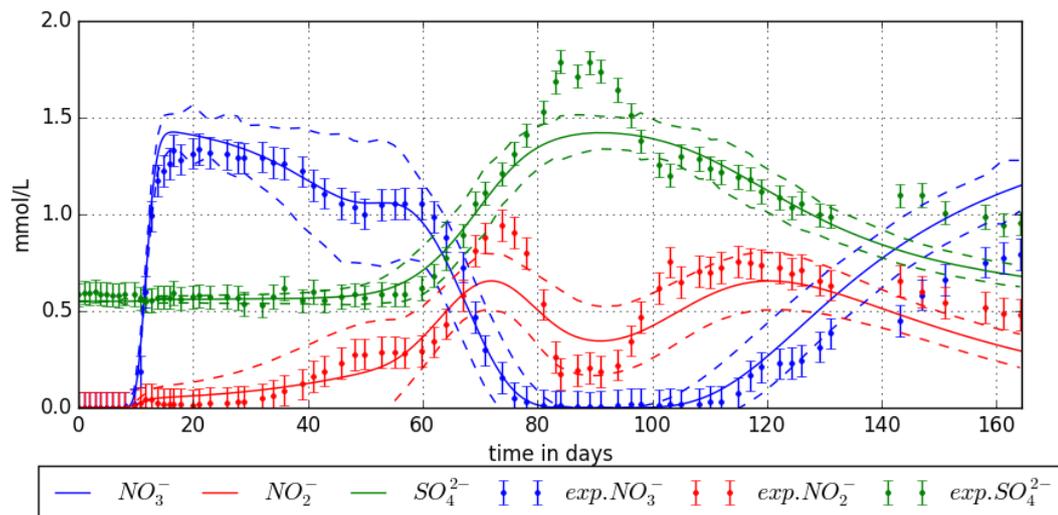


Abbildung 61 Ergebnis der Modellierung nach [Knabe et al. \(2018\)](#) am Auslass (durchgezogene Linie) mit dem 95% Konfidenzintervall (gestrichelte Linie) und den tatsächlichen Messwerten (Punkte mit Fehlerbalken).

Die Ergebnisse der Modellierung passen für den Zeitraum von 40 bis 120 Tagen vergleichsweise genau zu den tatsächlichen Messergebnissen. Allerdings wird die Nitratkonzentration nach 120 Tagen deutlich überschätzt. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Sulfatkonzentrationen deutlich besser wiedergegeben werden als in den vereinfachten Ansätzen (vgl. Abbildung 58 und Abbildung 60). Doch auch hier wird der „Sulfatpeak“ zwischen den Tagen 80 und 95 unterschätzt. Zwischen den Tagen 100 bis 140 konnte wiederum eine hohe Übereinstimmung zwischen den Modellergebnissen und den Messwerten erreicht werden. Nach 140 Tagen wird die Sulfatkonzentration durch das Modell wieder deutlich unterschätzt.

Die Modellergebnisse für die Probenahmeports sind in Abbildung 62 dargestellt. Durch das Modell wird der Nitratabbau und somit auch die Sulfatkonzentration im unteren Bereich der Säule etwas unterschätzt. Im Bereich von Port A2 gibt das Modell in etwa den gemessenen Nitratabbau mit einem Nitratminimum sowie einem Sulfatmaximum bei 90 Tagen wieder. Die Sulfatkonzentration wird in allen Probenahmeports unterschätzt. Es ist zudem erkennbar, dass in den Ports die Nitratkonzentration nach Tag 90 bis Tag 130 unterschätzt und die Sulfatkonzentration überschätzt wird. Insgesamt zeigt das Modell für Port A3 somit einen stärkeren autotrophen Abbau als er durch die Messwerte belegt werden könnte, während der heterotrophe Abbau vergleichsweise gut wiedergegeben wird.

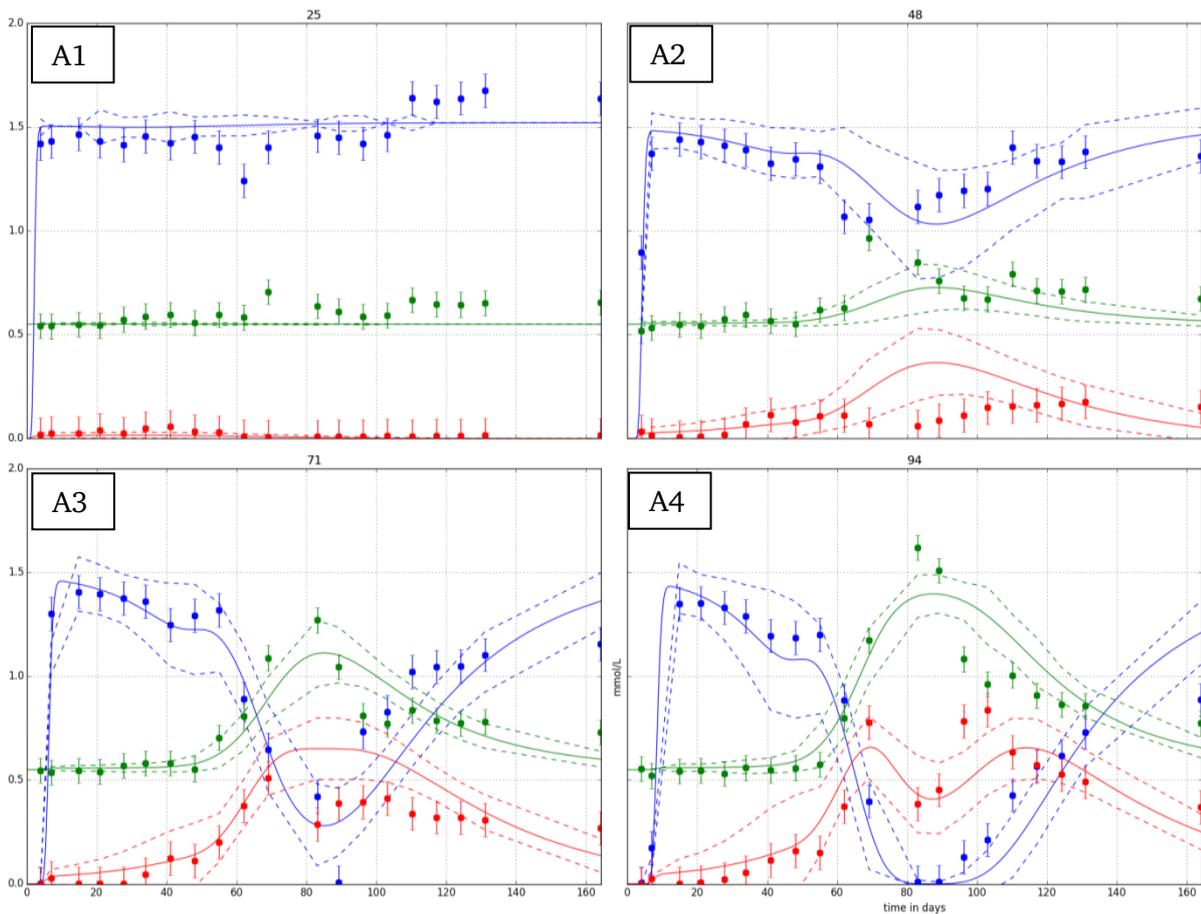


Abbildung 62 Ergebnis der Modellierung nach [Knabe et al. \(2018\)](#) an den Probenahmeports (durchgezogene Linie) mit dem 95% Konfidenzintervall (gestrichelte Linie) und den tatsächlichen Messwerten mit Fehlerbalken (95% Konfidenz).

Interpretation

Die Ergebnisse des Modells nach [Knabe et al. \(2018\)](#) zeigen deutlich, dass eine Anpassung nur unter Berücksichtigung des heterotrophen und autotrophen Abbaus möglich ist. In Abbildung 63 sind die über die Versuchsdauer ermittelten Abbauraten für den autotrophen und heterotrophen Nitratabbau dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass der heterotrophe Abbau deutlich eher einsetzt, aber geringere Abbauraten zeigt. Die Abbauraten des autotrophen Nitratabbaus liegen deutlich darüber und das Abbauvermögen hält länger vor. In Abbildung 64 sind die mit dem Modell über die Versuchsdauer ermittelten Abbauraten dargestellt. Darin sind die Raten für die vollständige Reaktion (total) sowie für zwei Abbauschritte dargestellt. Schritt a berücksichtigt die Reduktion von Nitrat zu Nitrit. Schritt b berücksichtigt die Reduktion von Nitrit zu N_2 (siehe Kapitel 2.3.1 und 4.7.3).

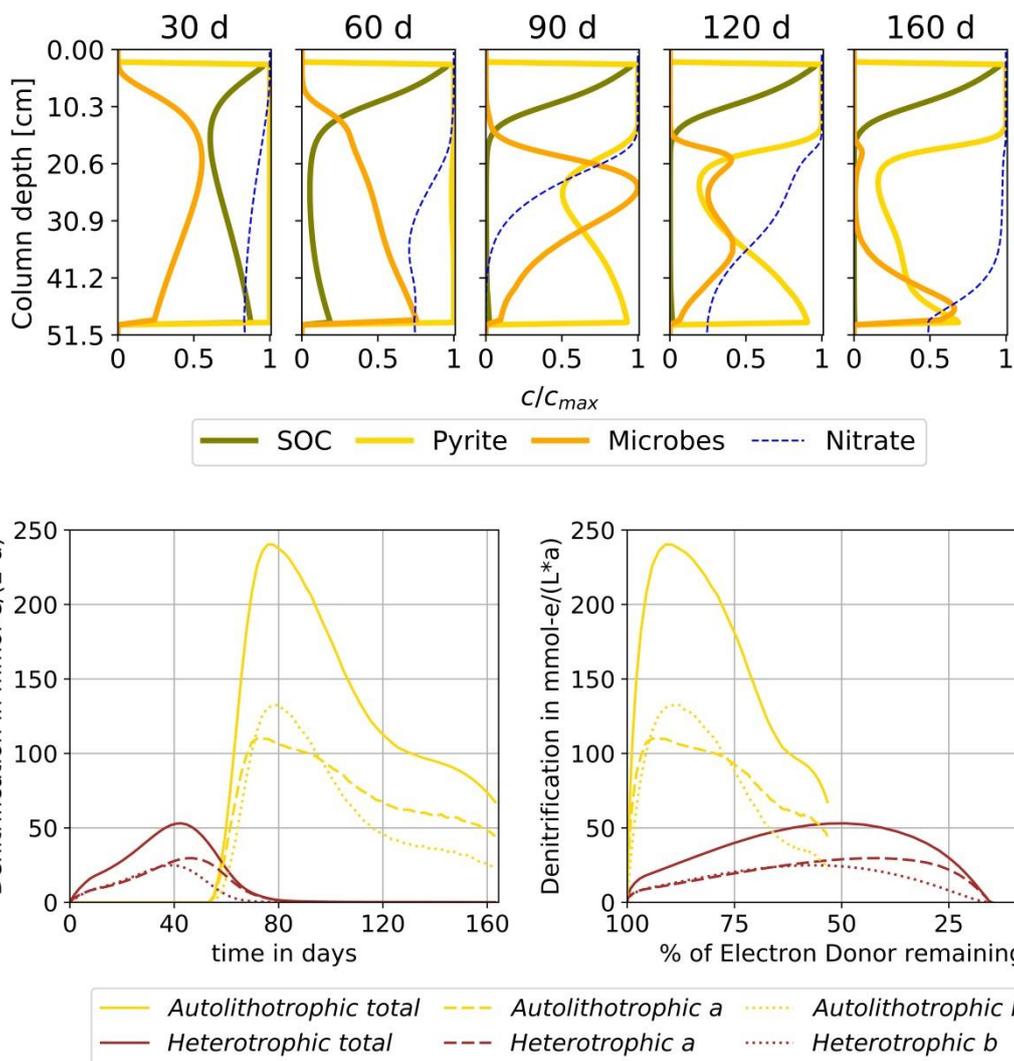


Abbildung 63 oben: Verteilung der Mikroorganismen und der Reduktionsmittel (gelöster Kohlenstoff – SOC und Pyrit) in der modellierten Säule zu fünf verschiedenen Zeitpunkten im Vergleich zur Nitratkonzentration
 unten: Auto- und heterotrophe Abbauraten während der Säulenversuche gegenüber der Zeit (rechte Seite) und des verbleibenden Abbauvermögens (Elektronendonatoren) aufgetragen aus [Knabe et al. \(2018\)](#)

Aus den o. g. Ergebnissen lässt sich schließen, dass zu Beginn der Versuche (Phase II) gut verfügbarer organischer Kohlenstoff abgebaut wurde. Der Anteil an gut verfügbarem organischem Kohlenstoff kann auf rd. 15 – 20 mg-C/kg geschätzt werden und entspricht somit <1% des im Sediment vorhandenen organischen Kohlenstoffs.

5.3.4. Diskussion zum Nitratabbauvermögen

Batchversuche

Identifizierung von Oxidations- und Lösungsprozessen in den Batchversuchen

In Abbildung 35 ist deutlich erkennbar, dass, trotz der Unterschiede beim Nitratabbau zwischen den Sedimenten des Jägersburger Waldes aus 25 - 26 m und 35 - 36 m Tiefe, eine nahezu identische Entwicklung der Sulfatkonzentration und ein identischer Verlauf der Hydrogencarbonatkonzentration zu beobachten war. Dabei konnte im Verlauf der Batchversuche ein deutlich höherer Sulfatanstieg beobachtet werden, als er allein durch autotrophen Nitratabbau nach Gleichung 2 hätte erklärt werden können (siehe Abbildung 38). Dies zeigt, dass sowohl die Sulfatkonzentration als auch die Entwicklung der Hydrogencarbonatkonzentration in den Batchversuchen nicht durch den Nitratabbau, sondern durch andere kinetische Prozesse dominiert bzw. überlagert wurde.

Die Entwicklung der Hydrogencarbonatkonzentration ist dabei, in den Kalk- bzw. TIC-reichen Flugsanden des Hessischen Rieds, durch das Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht bestimmt.

Eine mögliche Ursache für die erhöhten Sulfatkonzentrationen könnte Sauerstoff (bspw. undichte Gefäße) sein, der zu einer zusätzlichen Oxidation von Sulfiden geführt hat. Gegen den Eintrag von Sauerstoff spricht allerdings, dass der Nitratabbau nur unter anaeroben Bedingungen stattfindet (fakultativ anaerob, vgl. Kapitel 2.3.1), so dass der Zutritt von Sauerstoff den Nitratabbau hätte hemmen müssen. Eine weitere Erklärung für die erhöhten Sulfatkonzentrationen besteht in der Lösung weiterer Schwefelspezies. Wie bereits bei der Diskussion unter Kapitel 5.2.3 erwähnt, können die nichtsulfidischen Anteile des Schwefels als organischer und anorganischer (carbonatisch gebundener Schwefel, CAS) sowie elementarer Schwefel vorliegen. Wobei die Ergebnisse der Feststoffuntersuchung unter Kapitel 5.2 darauf hinweisen, dass ein signifikanter Anteil der Schwefelspezies in Form von leicht löslichen, möglicherweise carbonatisch gebundenem Schwefel (CAS) vorliegt. Diese Schwefelspezies löst sich insbesondere bei sinkenden pH-Werten ([Tessier et al., 1979](#)). In den Extraktionsversuchen (vgl. Kapitel 5.2.1) konnte ein hoher Anteil an Sulfat, zusammen mit Calcium, bei niedrigen pH-Werten extrahiert werden. Des Weiteren haben die Extraktionsversuche der Batchversuche (Kap. 5.3.1, Abbildung 40) gezeigt, dass ein großes „Reservoir“ an Schwefel vorhanden ist, welches bei niedrigen pH-Werten extrahierbar ist. Sinkende pH-Werte, die diese Lösungsreaktion begünstigen, gehen auch mit der in Gleichung 3 (Kap. 2.3.1) beschriebenen konsekutiven Oxidation von Eisen(II) einher. Dies könnte auch erklären, warum keine signifikante Abnahme des pH-Werts beobachtet wurde wie sie nach der o. g. Gleichung 3 zu erwarten gewesen wäre. Die Entwicklung des pH-Werts war in den nitrathaltigen Versuchen sowie den Kontrollversuchen (nitratfrei) nahezu gleich. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Regulierung des pH-Werts und somit die Freisetzung des „überschüssigen“ Sulfats in den Versuchen nicht an den Nitratabbau gebunden, sondern unabhängig davon stattfand. Ein starker Sulfatanstieg wurde somit auch in Kontrollversuchen mit deionisiertem Wasser beobachtet (Abbildung 39, Kapitel 5.3.1 - Kontrollversuche). Dabei konnte in den nitrathaltigen Versuchen ein stärkerer Sulfatanstieg beobachtet werden als in den nitratfreien Versuchen (siehe Abbildung 64). In den Versuchen mit Material aus dem Jägersburger Wald aus 25 - 56 m Tiefe konnte nach einer Versuchsdauer von 90 Tagen in der zweiten Versuchsreihe mit nitrathaltigem Wasser 36 mg/l (0,37 mmol/l) mehr Sulfat gemessen werden als in Versuchen mit nitratfreiem Wasser. Da der einzige wesentliche Unterschied zwischen

beiden Versuchen in der Nitratkonzentration lag, kann angenommen werden, dass dieses Sulfat allein aus der Oxidation von Eisensulfid/Disulfid (Pyrit) durch Nitrat stammt. Anhand der Stöchiometrie von Gleichung 2 lag der Anteil des autotrophen Abbaus an dem gesamten gemessenen Nitratabbau bei etwa 40%.

Zudem zeigten sich auch Unterschiede in der Schwefelisotopie des Sulfats zwischen den nitratfreien und nitrathaltigen Versuchen. Ausgehend von der in Kapitel 2.6.3 erläuterten Annahme, dass bei der Oxidation von Sulfiden keine signifikante Fraktionierung im Ausgangsstoff und Endprodukt stattfindet (Seal, 2006; Vaughan, 2006) kann auch dieser messbare Unterschied zur Ermittlung des Anteils an autotrophem Nitratabbau genutzt werden.

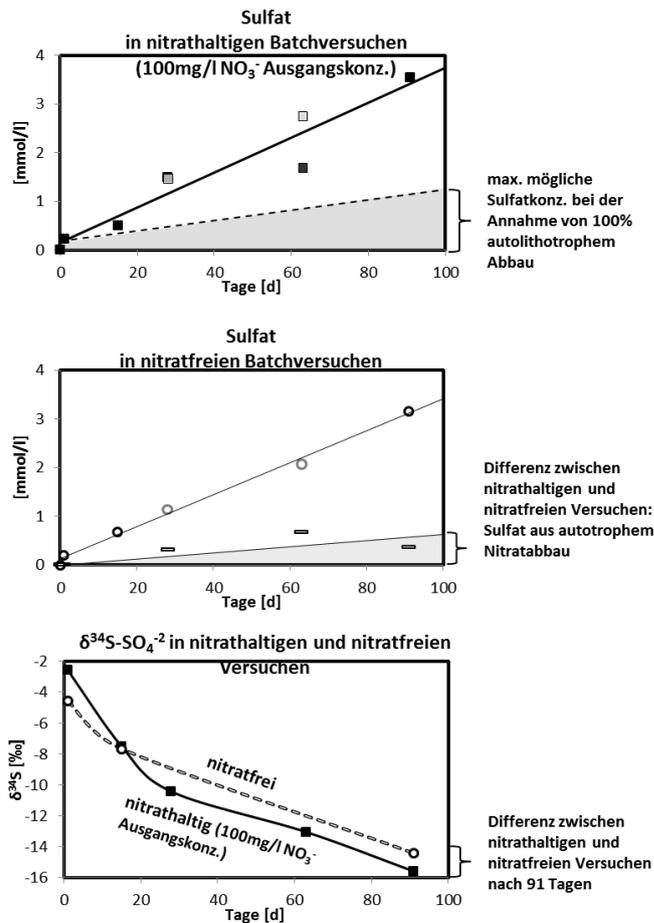


Abbildung 64 Entwicklung der Sulfatkonzentration und -isotopie nitrathaltigen und nitratfreien Batchversuchen mit Sedimenten des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) mit einer Dauer von 91 Tagen;

Oben: Sulfatanstieg in der 2. Versuchsreihe (nitrathaltig) mit dem berechneten maximalen Sulfatanstieg unter der Annahme von 100% autotrophem Nitratabbau (grauer Bereich unter der gestrichelten Linie).

Mitte: Sulfatanstieg in der 3. Versuchsreihe (nitratfrei) mit der Differenz zu den Ergebnissen der 2. Versuchsreihe (mit Regressionsgerade).

Unten: Entwicklung der Isotopie des gelösten Sulfats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$) in beiden Versuchsreihen. Bei der 2. Versuchsreihe (nitratfrei) wurde die Sulfatisotopie nur am 1., 2. und 5. Replikat bestimmt.

Die Ergebnisse der Schwefelisotopenuntersuchungen ($\delta^{34}\text{S}$ [‰] gegenüber VSMOW -Vienna Standard Mean Ocean Water) sowohl der Fest- als auch der Wasserphase zeigen eine negative Isotopensignatur der Sulfide (Pyrit) in den Sedimenten ($\delta^{34}\text{S-Sulfid-Messwerte: } -15 \pm 5\text{‰}$ als Mittelwert \pm Standardabweichung, $n = 12$) sowie eine starke Abnahme der $\delta^{34}\text{S-Sulfat-Werte}$ in der Wasserphase über den Verlauf der Batchversuchsreihe.

Unter der Annahme, dass die am Anfang (Tag 1) gemessenen Werte leicht lösliche Sulfate repräsentieren, welche sich nach dem Gefrietrocknen im Porenraum abgelagert haben (Fällung und Sorption), und die Sulfate aus der Sulfidoxidation sowie der oben beschriebenen Lösung von carbonatisch gebundenem Schwefel (CAS) oder anderen Sulfatquellen sukzessive hinzukommen, kann anhand der Entwicklung der Sulfatisotopie und -konzentration in der Wasserphase die Entwicklung der Oxidations- und Lösungsprozesse interpretiert werden. Die zu Anfang gelösten (leicht löslichen) Sulfate repräsentieren demnach die ursprüngliche Sulfat-Hintergrundkonzentration im Grundwasser, die sich u.a. aus atmosphärischer Deposition, Düngemitteln und Sulfidoxidation im Grundwasserleiter zusammensetzt. Dies kann eine Erklärung für die vergleichsweise hohen Werte von -2.6‰ sein.

Die Isotopie der Festphase zeigte über die gesamte Versuchsdauer erwartungsgemäß keine deutliche Veränderung (tendenzielle Zu- oder Abnahme). Nach einer Versuchsdauer von 90 Tagen ist der $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat-Wert der Versuchsreihe mit nitrathaltigem Wasser um ca. $1,2\text{‰}$ geringer als in der Versuchsreihe mit nitratfreiem Wasser. Unter Berücksichtigung der am Feststoff gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfid-Isotopensignatur, kann der Verbrauch des Eisensulfids/-disulfids (Pyrits) und daraus der Anteil der autotrophen Denitrifikation bestimmt werden. Rechnerisch ergibt sich ein Verbrauch von etwa 42 mg-S/kg Sulfid und ein Anteil an der autotrophen Denitrifikation von ca. 33 mg/l Nitrat und somit ebenfalls etwa 40% des über die Versuchsdauer abgebauten Nitrats.

Bei den o. g. Ergebnissen ist allerdings zu beachten, dass es große Unsicherheiten durch den hohen Gehalt an Sulfaten aus anderen Quellen (außer der Sulfidoxidation) gibt. Des Weiteren ist die heterogene Verteilung und Reaktivität der Sulfide bei den durchgeführten Batchversuchen ein Problem, da es trotz der Homogenisierung der Sedimente (vgl. Kap. 4.6.1) zu deutlichen Unterschieden zwischen den Replikaten kommen kann.

Anteil der Sulfidoxidation – Interpretation der Festphasenanalytik

Die Entwicklung der Sulfid- und TOC-Gehalte in den Sedimenten konnte, wie oben beschrieben, aufgrund der Bestimmungsgrenzen, mithilfe der TOC- und CRS-Analytik nicht genau nachvollzogen werden. Allerdings konnte zwischen den Kontrollversuchen (nitratfrei) und den Versuchen mit nitrathaltigem Wasser nach 91 Tagen Versuchsdauer ein Unterschied von rd. 14 mg-S/kg gemessen werden. Unter der Annahme, dass diese Differenz auf autotrophen Abbau nach Gleichung 2 und Gleichung 3 zurückzuführen ist, wurden demnach rd. $40\text{ mg Nitrat pro Liter}$ abgebaut. Dies entspricht in etwa den o. g. 40% . Diese Annahme deckt sich in etwa mit der Interpretation des Sulfatanstiegs in der Wasserphase (siehe oben).

Des Weiteren lieferten auch die Ergebnisse der XANES – Analytik Hinweise darauf, dass über die Versuchsdauer ein signifikanter Anteil der Sulfide zu Sulfaten oxidiert wurde. Wie unter Kapitel 5.3.1 (Abschnitt: Untersuchung der Festphase – XANES) beschrieben wurde, nahm die Signalstärke des Pyrits (FeS_2) bis zum Versuchsende um rd. 12% ab bzw. die des Sulfats (Na_2SO_4) um rd. 32% zu (vgl. Abbildung 41). Unter der Annahme, dass bei den Versuchen der größte Teil des aus dem Sulfid entstandenen Sulfats mit der Wasserphase entfernt wurde, so dass im Rückstand nur ein geringer Teil (entsprechend dem Haft- und Porenwasser) im Sediment verbleiben konnte und der Anteil an Sulfat im Feststoff näherungsweise konstant ist („Reservoir“ an extrahierbarem Sulfat, vgl. Extraktionsversuche Kap. 5.3.1, Abbildung 40), kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass rd. 12% des Sulfids oxidiert wurden. Dies entspricht rd. $9,1\text{ mg-S/kg}$ und würde einem Nitratabbau von rd. 21 mg/l bzw. rd. 22%

des gesamten Nitratabbaus in den Batchversuchen entsprechen. Bei dieser Auswertung der Ergebnisse bleibt allerdings die Veränderung der Sulfatgehalte im Sediment (Lösungs- und Desorptionsprozesse) unberücksichtigt. Da der Sulfatgehalt im Sediment über die Versuchsdauer durch Lösungsprozesse (wahrscheinlich Lösung von CAS siehe Kapitel 5.2) abnahm, ist davon auszugehen, dass die Abnahme des Sulfidgehalts höher als 12% war und der Anteil an autotrophem Abbau bei > 22% lag.

Bei den Ergebnissen der XANES – Analytik ist allerdings zu beachten, dass diese lediglich Rückschlüsse auf das Verhältnis zwischen den verschiedenen Schwefelspezies im Sediment und keine direkte Quantifizierung der Gehalte zulässt. Die zur Auswertung verwendeten Referenzmaterialien Na_2SO_4 und FeS_2 (Pyrit) dienen dabei der Identifizierung aller Sulfat- und Schwefelspezies im Sediment. Es wurde somit davon ausgegangen, dass mit der Na_2SO_4 -Referenz auch alle Sulfate erfasst werden. Das gleiche gilt für die FeS_2 (Pyrit)-Referenz und die verschiedenen Sulfide im Sediment. Weitergehende Versuche zur Auswertung unter Berücksichtigung von elementarem Schwefeln und organischen Schwefelverbindungen als Referenz lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Unter Berücksichtigung dieser relativ großen Unsicherheiten können die oben berechneten > 22% autotropher Abbau nur als Orientierung dienen.

Abbaukinetik im Vergleich zum theor. Abbaupotential und den Abbauprozessen

In den Batchversuchen mit den Sedimenten des Jägersburger Walders (25 – 26 m u. GOK) wurden in der 1. und 2. Versuchsreihe die höchsten Nitratabbauraten (nullter Ordnung: 5,6 - 10,4 mmol/(kg*a)) aller Sedimente gemessen. Die Sedimente aus 35 - 36m Tiefe zeigten im Vergleich deutlich geringere, aber dennoch messbare Abbauraten. Bei Versuchen mit den Sedimenten aus der Bohrung Eschollbrücken konnte kein Abbau festgestellt werden. Die Sedimente des Jägersburger Waldes unterscheiden sich dabei von den Sedimenten aus der Bohrung Eschollbrücken vor allem anhand ihres CRS-Gehaltes (siehe Kap. 5.2.2.). Zudem zeigen die Sedimente mit der höchsten Abbaukinetik aus 25 - 26 m Tiefe einen deutlich höheren TOC-Gehalt. Es lässt sich somit darauf schließen, dass sowohl der Sulfid- als auch der TOC-Gehalt einen signifikanten Einfluss auf die Abbaukinetik haben. Dabei wurde die höchste Kinetik in den Sedimenten mit dem höchsten TOC-Gehalt beobachtet (Jägersburger Wald aus 25 – 26 m Tiefe). Allerdings lässt sich bei den Versuchen mit in diesen Sedimenten, anhand der Wasser- und Feststoffanalysen, auf einen Anteil von ca. 40% autotrophem Abbau schließen. Der Anteil an Sulfid (gemessen als CRS) macht in diesen Sedimenten nur 1,5% des e⁻-äquivalent Gesamtgehalts des theoretisch vorhandenen Abbaupotentials aus (siehe Tabelle 18, Kap. 5.2.2). Demnach ist davon auszugehen, dass das als CRS gemessene autotrophe Nitratabbaupotential deutlich gegenüber dem als TOC gemessenen heterotrophen Abbaupotential dominiert und einen wesentlichen Einfluss auf die Abbaukinetik hat.

Einflüsse auf die gemessenen Abbauraten

Insbesondere die in den Sedimenten des Jägersburger Waldes aus 25 - 26 m Tiefe gemessenen Abbauraten sind im Vergleich zu Ergebnissen anderer Versuche ([Jorgensen et al., 2009](#); [Korom et al., 2012](#); [Pätsch, 2006](#); [Smith et al., 1996](#); [Tesoriero et al., 2000](#)) vergleichsweise hoch (siehe auch Tabelle 5, Kap. 2.8). Dies lässt sich z. T. durch die im Vergleich zum Grundwasserleiter erhöhten Temperaturen von konstant 25°C während der Versuche erklären. Die Temperaturabhängigkeit der Denitrifikationsrate beruht dabei auf der Zunahme der Enzymaktivität bei steigender Temperatur. Im Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C

kann eine Erhöhung um 10°C zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit führen ([Pätsch, 2006](#); [Ryden, 1985](#)). Des Weiteren wurde die Reaktionskinetik sehr wahrscheinlich durch die ständige Bewegung (Schütteltisch) sowie das hohe Wasser/Sediment-Verhältnis beeinflusst. Die bei 25°C gemessenen Abbauraten sind somit erwartungsgemäß höher als im Grundwasserleiter, können aber relativ zueinander verglichen werden.

Säulenversuche

Nitratabbau in den Sedimenten aus dem Gebiet Eschollbrücken (quartäre Flugsande)

In der Säule I, mit Material aus der Bohrung nördlich v. Eschollbrücken (GE 1170), mit einem TOC-Gehalt von 845 mg-C/kg und einem Sulfid- (CRS)-Gehalt von 30 mg-S/kg konnte nach zwei bis vier ausgetauschten Porenvolumen (rd. 20 – 60 Tage) lediglich ein geringer Nitratabbau von 0,3 mmol/l (rd. 20%) sowie eine geringfügige Nitritakkumulation beobachtet werden. Danach konnte kein weiterer Abbau beobachtet werden und das Abbauvermögen somit als erschöpft angesehen werden. Dies gibt Hinweise darauf, dass das gemessene Abbaupotential in Form von TOC und Sulfid nur ein geringes Abbauvermögen aufweist. Eine Abnahme des Nitrates durch Nitratassimilation (Nitratreduktion zu Ammonium, siehe Kap. 2.3.1) kommt, aufgrund der geringen Ammoniumkonzentration (maximal 0,04 mmol/l), kaum in Betracht. Da die Sulfatkonzentration über die Versuchsdauer konstant blieb und die abnehmende Hydrogencarbonatkonzentration durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht reguliert wurde (und somit keinen direkten Rückschluss auf heterotrophen Abbau zulässt), ist davon auszugehen, dass es sich vorwiegend um heterotrophen Abbau handelte. Aufgrund der geringen Gehalte an Sulfat sowie dem kaum messbaren Nitratabbau, wurden keine weitergehenden Untersuchungen zur Identifizierung der Abbauprozesse (bspw. Untersuchung der Isotopie) vorgenommen.

Die Beobachtungen lassen darauf schließen, dass der Abbau überwiegend heterotroph stattfand und die als CRS gemessenen Sulfide kein Abbauvermögen aufweisen. Zudem liegt ein Großteil des organischen Kohlenstoffs wahrscheinlich refraktär vor und steht ebenfalls nicht für den Nitratabbau zur Verfügung. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der Batchversuchsreihe, in denen ebenfalls kein Abbau in den Sedimenten aus dem Gebiet Eschollbrücken beobachtet werden konnte. Ob das Abbauvermögen im Laufe der vergangenen Jahre im Grundwasserleiter aufgebraucht wurde oder von vornherein (bedingt durch die Sedimentgenese) kein Abbauvermögen vorlag, kann anhand der Ergebnisse nicht eindeutig ermittelt werden.

Nitratabbau in den Sedimenten des Jägersburger Waldes (Rand des Oberen Tons)

In der Säule II, mit Material aus der Bohrung im Jägersburger Wald (25 – 26 m u. GOK), mit einem TOC-Gehalt von 3.246,5 mg-C/kg und einem Sulfid (CRS)-Gehalt von 123 – 150 mg-S/kg, waren über die Versuchsdauer mehrere deutlich differenzierbare Abbauphasen erkennbar (siehe Kap. 5.3.2, Abbildung 48 und Abbildung 49).

Die Nitratkonzentration war bereits nach einem ausgetauschten Porenvolumen in jedem Probenahmeport geringer als die Eingangskonzentration (rd. 0,22 mmol/l), wobei eine Sorption von Nitrat nicht als Ursache für diesen Effekt in Betracht kommt, da diese nur in sauren eisenoxidreichen, tonhaltigen Grundwasserleitern eine Rolle spielt (siehe Kap. 2.3 sowie [Appelo & Postma \(2005\)](#), [Pätsch \(2006\)](#) und [Konrad \(2006\)](#)).

Es ist daher davon auszugehen, dass bereits in dieser frühen Phase ein geringfügiger Nitratabbau stattfand. Die Abbauraten (0. Ordnung,) sind mit rd. 0,001 bis 0,035 mmol/l (zwischen den Probenahmeports, siehe Tabelle 19) vergleichsweise gering. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Bakterien erst an die veränderten Bedingungen anpassen mussten (Adaptionsphase). Nach [Rivett et al. \(2008\)](#) brauchen Mikroorganismen nur wenige Stunden, um die Enzyme zur Denitrifikation zu aktivieren. Allerdings kann die Adaptionszeit, laut [Eschenbach & Well \(2013\)](#), bei einem Erstkontakt mit Nitrat auch einige Tage in Anspruch nehmen. In den Versuchen mit den Sedimenten des Jägersburger Waldes dauerte die Adaption für die heterotrophen Denitrifikation bis zu 15 Tage, und die zur autotrophen Denitrifikation circa 60 Tage ([Michels, 2015](#)). Zum einen kann die Ursache darin bestehen, dass die Sedimente im Grundwasserleiter bisher keiner Nitratkontamination ausgesetzt waren, zum anderen könnte aber auch die lange Probenlagerung eine Rolle gespielt haben.

Nach der Adaptionsphase war in der Phase II eine Verdopplung des Nitratabbaus zu beobachten. Neben dem Anstieg der Nitritkonzentration war auch ein Anstieg der Hydrogencarbonatkonzentration zu beobachten. Da die Sulfatkonzentration und Sulfatisotopie konstant blieben, kann auf heterotrophen Nitratabbau geschlossen werden. Dies wird zum einen durch die Entwicklung der Nitrat- und Sulfatisotopie und deren Fraktionierungs- bzw. Anreicherungsfaktoren (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56) und zum anderen durch das reaktive Transportmodell [Knabe et al. \(2018\)](#) (Kapitel 5.3.3) bestätigt. Die leichte Absenkung der Calciumkonzentration um rd. 0,1 mmol/l ist wahrscheinlich auf die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zurückzuführen und kompensiert dabei teilweise den, durch den heterotrophen Abbau bedingten, Anstieg der Hydrogencarbonatkonzentration. Dies würde den aus stöchiometrischer Sicht zu geringen Anstieg der Hydrogencarbonatkonzentration erklären.

Ab der darauffolgenden Übergangsphase (Phase III zu Phase IV) stieg die Sulfatkonzentration deutlich um etwa 1,2 mmol/l und erreichte in Phase IV ihr Maximum. Zudem ist ein Abfall der Sulfatisotopie erkennbar. Unter Berücksichtigung der Isotopie der Sulfide im Sediment und im gelösten Sulfat (siehe Kap. 5.2.2) spricht dies, wie bei den Batchversuchen, für eine autotrophe Denitrifikation. Zudem weist auch die Entwicklung der Fraktionierungs- bzw. Anreicherungsfaktoren des Nitrats (siehe Kapitel 5.3.2, Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56) auf eine Umstellung zum autotrophen Nitratabbau hin. Allerdings wurden auch bei diesen Versuchen (wie in den Batchversuchen) eine höhere Sulfatkonzentration beobachtet als sie allein durch die Stöchiometrie des autotrophen Nitratabbaus nach Gleichung 2 und Gleichung 3 (Kap. 2.3.1) erklärbar wäre. Dies wird auch durch die Ergebnisse des reaktiven Transportmodells (Kapitel 5.3.3) bestätigt. Der Sulfatpeak zwischen Tag 85 und 90 wird vom Modell nicht wiedergegeben und ist vermutlich auf diese Lösungsprozesse zurückzuführen. Es kann davon ausgegangen werden, dass hier die bei den Batchversuchen beobachteten und oben diskutierten pH-abhängigen Prozesse (u. A. Lösung von CAS) verantwortlich sind. Des Weiteren wurden nur sehr geringe Eisenkonzentrationen knapp oberhalb der Nachweisgrenze gemessen. Dies deutet darauf hin, dass die o. g. Gleichung 3 abläuft und eine Fällung des Eisens als Eisen(III)-hydroxid durch Nitrat stattfindet ([Rohmann & Sontheimer, 1985](#)). Es wurden jedoch auch durch Sauerstoff bedingte Eisenausfällungen im Schlauch des Säuleneffluenten beobachtet, welche ebenfalls einen Einfluss auf die messbare Eisenkonzentration hatten. Des Weiteren ist auch eine partielle Ausfällung in Form von Siderit (FeCO_3) denkbar ([Michels, 2015](#)). Der in den Versuchen beobachtete Anstieg von Mangan (Abbildung 45) kann, nach [Kölle](#)

[et al. \(1983\)](#), ebenfalls einen Rückschluss auf die Oxidation von Pyrit liefern, da Mangan (in reduzierter Form) in Vergesellschaftung mit Pyrit auftreten kann.

Der für den autotrophen Abbau (nach Gleichung 2 und Gleichung 3, Kap. 2.3.1) zu erwartende Abfall des pH-Werts ist auch in den Säulenversuchen nicht zu beobachten. Dies kann auf den vergleichsweise hohen TIC-Gehalt und die damit einhergehende Pufferung durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Lösung von Carbonaten) zurückgeführt werden. Dies erklärt auch den Anstieg der Calciumkonzentration mit der Phase III (Beginn der autotrophen Denitrifikation).

Die pH-Werte lagen über die Versuchsdauer in einem für die nitratabbauenden Mikroorganismen optimalen (leicht alkalischen) Bereich (siehe Kapitel 2.4.2 und Abbildung 5). Ein signifikanter Einfluss des pH-Werts auf die Mikroorganismen bzw. die Aktivität der Reduktasen während der Versuche ist somit nahezu auszuschließen.

Der Anstieg der Nitritkonzentration während der Adaptionsphase (Phase II) und der Übergangsphase von heterotrophem zu autotrophem Abbau (Phase III) lässt sich damit erklären, dass die Nitratreduktase A (B) (siehe Kapitel 2.3.1 und Abbildung 3) zum Abbau von Nitrat zum Zwischenprodukt NO_2^- zuerst gebildet wurde, während die Bildung der Nitritreduktase erst bei einer bestimmten Nitritkonzentration einsetzt. Ähnliches war bei nachlassendem autotrophem Nitratabbau am Ende der Phase IV bzw. Anfang Phase V zu beobachten. Hohe Nitritkonzentrationen bzw. die Anreicherung von Zwischenprodukten des Nitratabbaus im Grundwasser können somit auf einen Adaptionsprozess (Wechsel zwischen heterotrophem und autotrophem Abbau) bzw. auf nachlassenden Nitratabbau hinweisen.

Verfügbarkeit des Abbaupotentials und Erschöpfung des Abbauvermögens

Die Erschöpfung des Abbauvermögens tritt nach rd. 117 Tagen mit Phase V ein. Dabei kommt es am Auslass zum Durchbruch des Nitrats. Da in dieser Phase auch ein deutlicher Rückgang des Sulfatgehalts stattfand, markiert diese Phase im Wesentlichen die Erschöpfung des autotrophen Abbauvermögens im Sediment. Die Rate des heterotrophen Nitratabbaus (Phase II) geht bereits nach Tag 40 deutlich zurück und kommt bei Tag 80 (Maximum des autotrophen Abbaus) völlig zum Erliegen (siehe Abbildung 63).

Anhand des ersten Anpassungsschritts mit dem vereinfachten Modell (Kapitel 5.3.3) wurde ein Bedarf an Sulfid von rd. 120 mg-S/kg ermittelt. Dieser Wert liegt deutlich über dem Gehalt, der mittels CRS-Verfahren in den Sedimenten JW 25 - 26 bestimmt wurde (siehe Kapitel 5.2.2). Dabei ist zu beachten, dass das Messverfahren (CRS) unter bestimmten Umständen nicht alle Sulfidspezies erfasst (siehe Kapitel 4.3.3). Von [Knipp \(2012\)](#) wurden Wiederfindungsraten im Bereich von 45 -60% nachgewiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Verfügbarkeit der Sulfide für den autotrophen Nitratabbau sehr hoch ist und wahrscheinlich über 50% liegt. Für den heterotrophen Nitratabbau in Phase II des Säulenversuchs wurden hingegen lediglich 15 - 20 mg-C/kg verbraucht. Dies entspricht <1% des gemessenen TOC-Gehalts (siehe Kapitel 5.2). Die Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs für den heterotrophen Abbau ist somit wesentlich geringer als die Verfügbarkeit der Sulfide für den autotrophen Abbau. Nach [Bosch et al. \(2011\)](#) kann die unterschiedliche Verfügbarkeit u. a. auf die Kristallinität und Oberflächenstruktur der Reduktionsmittel zurückgeführt werden.

Ob es nach dem Abklingen des autotrophen Nitratabbaus wieder zu einem Einsetzen des heterotrophen Abbaus mit schlechter verfügbarem organischem Kohlenstoff kommen kann,

lässt sich anhand der Ergebnisse der Säulenversuche nicht bestätigen. Die Ergebnisse des reaktiven Modells nach [Knabe et al. \(2018\)](#) weisen eher darauf hin, dass es keine weitere Phase mit heterotrophem Abbau gibt.

6. Abbauprozesse und Abbauraten im Anstrom verschiedener Messstellen

Durch die Identifizierung der Redoxzonen und der Quantifizierung der Nitratreinträge bzw. des Nitratabbaus (Kap. 5.1) sowie durch die Charakterisierung der Sedimente (Kap. 5.2) können die in den Batch- und Säulenversuche (Kap. 5.3) beobachteten Prozesse auf die Messstellen bzw. die Fließpfade, durch Auswertung der Ergebnisse der Wasseranalysen (Tabelle 16 unter Kap. 5.1), übertragen werden.

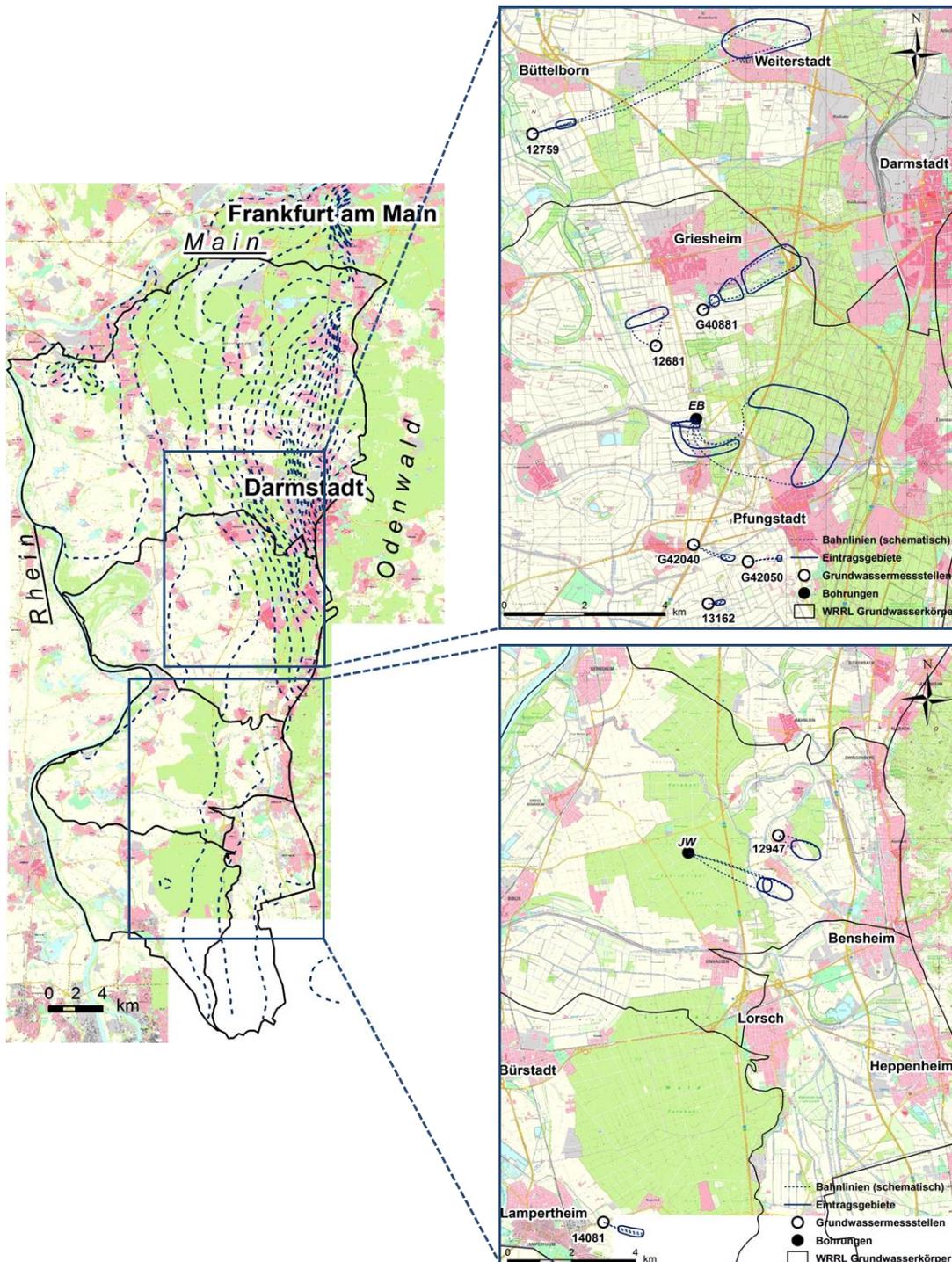


Abbildung 65 Zustromverhältnisse zu den Filterstrecken der acht ausgewählten Messstellen (Untersuchung von Nitratreintrag und Abbau, Kap. 5.1.2) sowie der Bohrungen in Eschollbrücken EB und im Jägersburger Wald (JW) (Modellergebnisse basierend auf [BGS \(2012\)](#) nach [Weber et al. \(2015\)](#))

In Abbildung 65 sind die modellierten Zustrombedingungen (Modellbeschreibung Kap. 4.7.1) zu den im Mai 2013 ausgewählten acht Grundwassermessstellen sowie den Bohrungen im Jägersburger Wald und Eschollbrücken dargestellt.

Die Modellierung der Grundwasserströmung im Anstrom der untersuchten Grundwassermessstellen hat gezeigt, dass diese überwiegend von landwirtschaftlich genutzten Flächen mit Fließzeiten zwischen 3 bis 53 a angeströmt werden ([Weber et al., 2015](#)). Eine Ausnahme bildet Messstelle 12681, die bei Fließzeiten von 25 - 30 a im Abstrom von Niedermoorböden liegt.

Anhand des über die N₂/Ar-Methode berechneten Nitratabbaus (siehe Kapitel. 5.1) und unter Nutzung der mit dem Grundwasserströmungsmodell berechneten Fließzeiten, lassen sich über die Fließzeit gemittelte Abbauraten zwischen < 0,01 und 0,49 mmol/(l·a) berechnen (Tabelle 21). Die Größenordnung, der so bestimmten Raten, sind mit den in Tabelle 5 (Kapitel 2.8) zusammengefassten Abbauraten aus anderen wissenschaftlichen Arbeiten vergleichbar ([Böhlke et al., 2002](#); [Tesoriero & Puckett, 2011](#); [Zhang et al., 2012](#); [Zhang et al., 2009](#)).

Wie in den Batch- und Säulenversuchen beobachtet werden konnte, lassen sich die auf dem Fließpfad ablaufenden Nitratabbauprozesse nicht allein anhand der Konzentration der Endprodukte (HCO₃⁻ und SO₄²⁻) nach Gleichung 1 bis Gleichung 3 (Kapitel 2.3.1) identifizieren, da der Hydrogencarbonatgehalt in den carbonatreichen Flugsanden durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt wird und der Sulfatgehalt durch Düngemittel, atmosphärische Einträge oder andere Sulfatquellen (CAS) beeinflusst wird (siehe auch Kapitel 5.2 - 5.3). Nach Gleichung 2 (Kapitel 2.3.1) werden durch den autotrophen Abbau von 1 mg/l Nitrat ca. 1,1 mg/l SO₄²⁻ gebildet. Da die im Grundwasser gemessenen Sulfatkonzentrationen (Tabelle 16, Kap. 5.1.2) den ermittelten Nitratabbau (Ergebnisse der N_{2Exzess}-Messungen) um mehr als Faktor 1,1 übersteigen, muss somit von weiteren Sulfatquellen ausgegangen werden.

Die Nitritkonzentrationen in den Grundwasserproben lagen mit <0,005 mmol/l (bzw. <0,23 mg/l) deutlich unter den Werten, die in den Säulenversuchen beobachtet wurden und konnten daher keinen Hinweis auf Adaptionprozesse (Wechsel zwischen heterotrophem und autotrophen Abbau) bzw. auf einen nachlassenden Nitratabbau im Grundwasserleiter liefern (siehe Kapitel 5.3.4 und 3.5.5). Höchstwahrscheinlich sind die mikrobiologischen Prozesse im Grundwasserleiter aufgrund der langen Fließzeiten, im Gegensatz zu den Säulenversuchen, soweit im Gleichgewicht (Bildung von Nitrat- und Nitritreduktasen, vgl. Abbildung 3), dass sich diese Phasen nicht anhand von Zwischenprodukten des Nitratabbaus erkennen lassen.

Die aus der Sulfidoxidation stammenden Sulfate können anhand ihrer leichteren Isotopie gegenüber Sulfaten aus anderen Quellen identifiziert werden. In Abbildung 66 sind die δ³⁴S- und δ¹⁸O-SO₄²⁻-Werte im Vergleich zu typischen Isotopenverhältnissen von Düngemitteln und Sulfidoxidation nach [Knöller et al. \(2005\)](#) sowie die im Rahmen der vorliegenden Studie gemessenen Sulfidisotopie (CRS) der Sedimentproben JW aus 25 - 26 m u. GOK (δ³⁴S-Wert -15.5‰ VCDT (n = 11, σ = 2.9‰)) dargestellt.

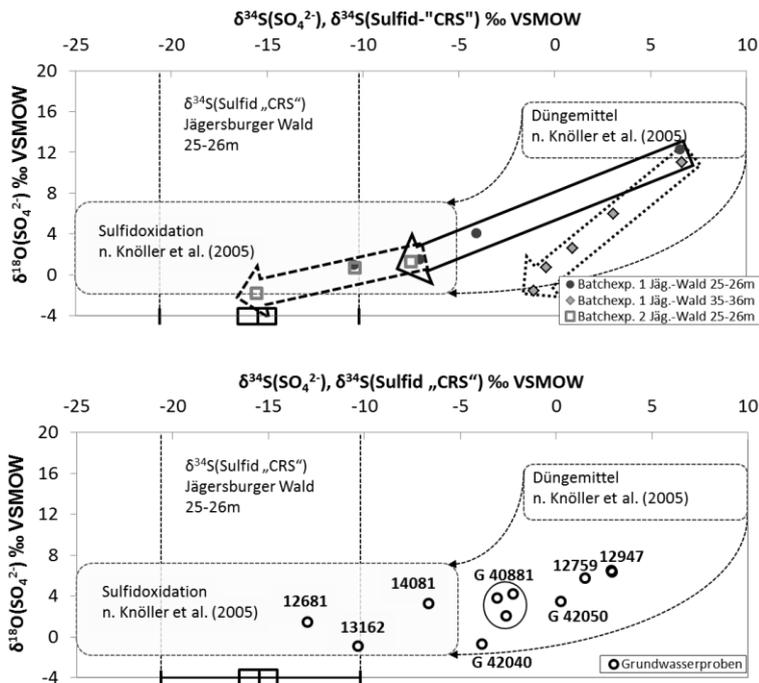


Abbildung 66 Gemessene $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-} in Wasserproben der acht ausgewählten Messstellen im Vergleich zur gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfid-Isotopie der Sedimentproben JW und publizierten Daten zur Düngemittel-Isotopie und Sulfid-Isotopie nach [Knöller et al. \(2005\)](#).

Mit den vorhandenen Informationen ist somit eine vollständige Beschreibung der Eintragungssituation, Fließzeiten und Abbauprozesse auf dem Fließpfad möglich. Von heterotrophem Abbau kann ausgegangen werden, wenn vergleichsweise geringe Sulfatgehalte mit einer schweren Isotopie auftreten, wie bspw. in der Messstelle 12947 (Tabelle 21), die oberhalb des Oberen Tons verfiltert ist oder wenn keine Unterschiede zwischen Bereichen mit und ohne Nitratabbau in einer Messstelle zu erkennen sind. In Abbildung 67 ist der Nitratreintrag und -abbau auf dem Fließpfad im Anstrom von zwei Messstellen schematisch dargestellt. Darin zeigt die, am westlichen Rand des Oberen Tons, befindliche Messstelle 40881 (Anstrom von Osten aus Bereichen oberhalb des Oberen Tons, siehe Abbildung 71), trotz des zunehmenden Nitratabbaus mit der Tiefe, keine signifikanten Änderungen in der Sulfatkonzentration und -isotopie (Abbildung 67 A). Autotropher Abbau ist dagegen an erhöhten Sulfatkonzentrationen sowie einer leichten Sulfat-S-Isotopie zu erkennen, wie bspw. in Messstelle 14081 (Abbildung 67 B).

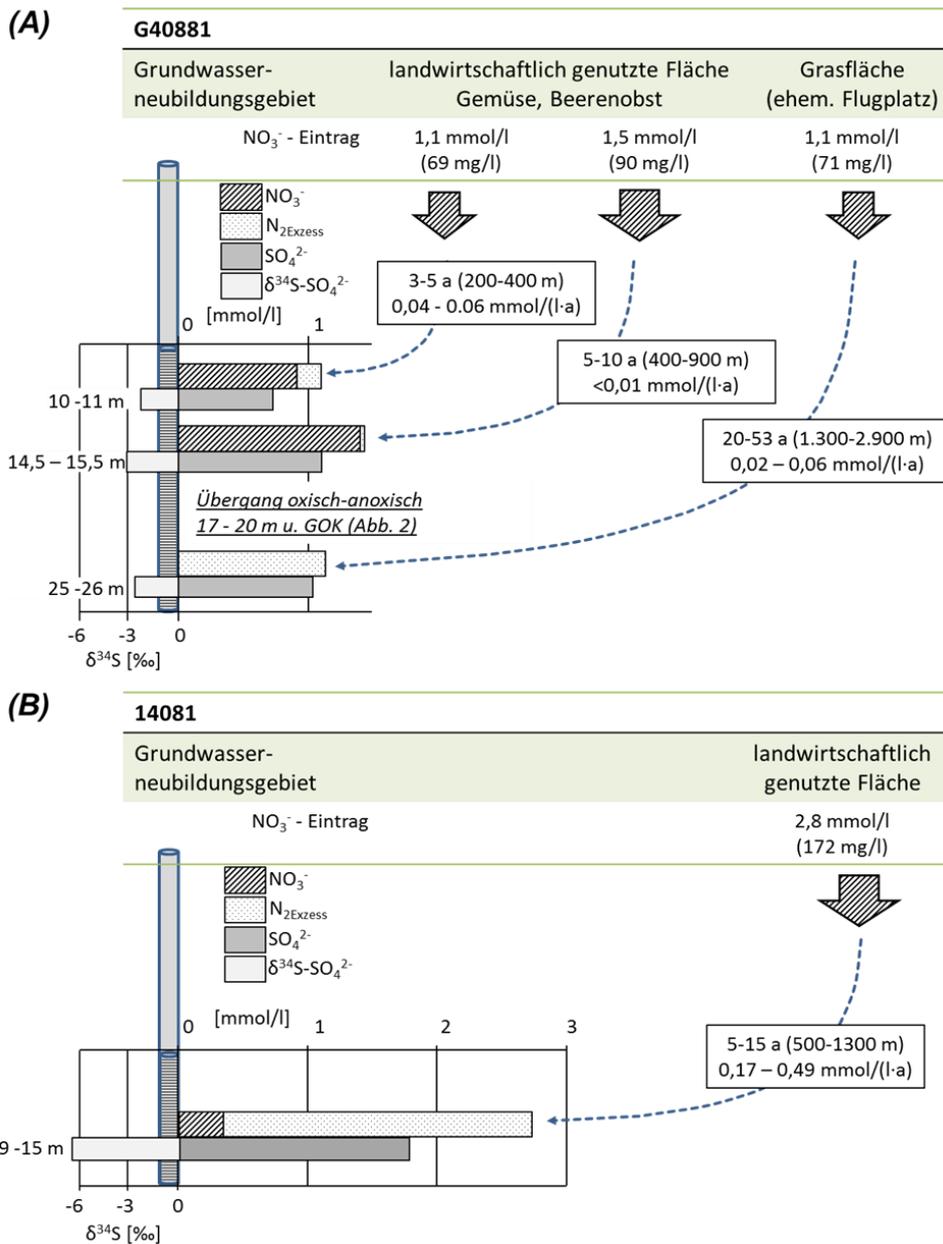


Abbildung 67 Schematische Darstellung des Nitratsintrags und -abbaus auf dem Fließpfad im Anstrom von zwei unterschiedlichen Grundwassermessstellen (A): G40881 mit dominierend heterotrophem Abbau und vergleichsweise geringen Abbauraten (B): 14081 mit überwiegend autotrophem Abbau und hohen Abbauraten

Zudem ist der hohe Nitrat-Eintrag von ca. 250 mg/l und die sehr hohe Sulfat-Konzentration von 405 mg/l mit einer leichten Sulfatisotopie in der Messstelle 12681 wahrscheinlich auch auf die Belüftung und Mineralisierung der Niedermoorflächen im Anstrom in den 1980er Jahren zurückzuführen. Messstellen, in denen bei geringem Nitratabbau hohe Sulfatgehalte mit hoher (schwerer) Sulfatisotopie zu finden sind, weisen auf einen hohen Anteil anderer isotopisch schwerer Sulfatquellen (Düngemittel, atmosphärische Deposition) neben dem autotrophen Abbau hin. Dabei ist vor allem bei geringeren Sulfatkonzentrationen < 200 mg/l keine Korrelation zwischen der Sulfatkonzentration und den $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ - Werten in den Grundwasserproben erkennbar ($r^2 = 0,221$; $n = 9$, Abbildung 68) und deswegen von einem signifikanten Anteil an Sulfaten aus anderen Quellen auszugehen.

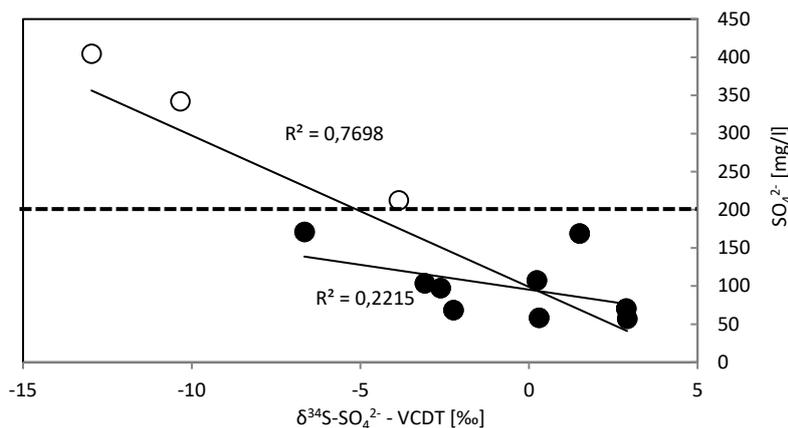


Abbildung 68 Zusammenhang zwischen Sulfatkonzentration (ober- und unterhalb von 200 mg/l) und der Sulfatisotopie in den Grundwasserproben.

Zur Berechnung des autotrophen Anteils am Gesamtnitratabbau auf dem Fließpfad (Tabelle 21) wurde ein $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von $-15,5\text{‰}$ (Mittelwert aus den Messungen an JW 25 - 26 m, Kapitel 5.2.2) für die Sulfidoxidation angenommen. Für Sulfat aus anderen Quellen (Sulfatdüngung, atmosphärische Deposition sowie ggf. Lösung von Sulfatphasen) wurde eine Spanne von -5 (max. $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ für Sulfidoxidation nach [Knöller et al. \(2005\)](#)) bis 3‰ (höchster $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Wert in den untersuchten Grundwasserproben) angenommen. Aufgrund der hohen Spannweite der Daten war eine Differenzierung der Sulfatquellen bei geringem Nitratabbau < 2 mg/l (GWM 13162, G40881 und G42050) bzw. einem zu hohen Gehalt an SO_4^{2-} aus anderen Quellen (GWM G42040) nicht möglich (Tabelle 21). Obwohl der hohe TOC-Gehalt der Sedimentproben, mit einem Anteil von $83,2 - 98,5\%$ (Elektronenäquivalent nach [Postma et al. \(1991\)](#), siehe Kapitel 5.2.3), eine Dominanz des heterotrophen Abbaus im Hessischen Ried suggeriert, zeigen die Fließpfade mit heterotrophen Abbau die geringsten Abbauraten ($< 0,07$ mmol/(l·a)) (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21 Berechnete durchschnittliche Abbauraten im Vergleich zum Anteil des autotrophen Abbaus am Gesamtnitratabbau entlang der Fließstrecke

Messstelle		Messergebnisse						
Name	Filterstrecke [m u. GOK]	beprobtes Intervall [m u. GOK]	Fließzeit [a]	Nitratabbau [mg/l]	Gesamt-Abbauraten über den Fließpfad [mmol/(l·a)]	$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$ [‰]	Anteil des autotrophen Abbaus (induziert durch $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$)
12759	5,0 - 8,0	-	8 - 14	44	0,05 - 0,09	+1,5	+5,8	autotroph $< 25\%$
12681	18,2 - 19,2	-	25 - 30	248	0,13 - 0,16	-13	+1,5	autotroph $> 80\%$
14081	9,0 - 15,0	-	5 - 15	151	0,16 - 0,49	-6,7	+3,3	autotroph 15 - 55%
12947	8,7 - 13,7	9,0 - 10,0	8 - 18	24	0,02 - 0,05	+2,9	+6,4	heterotroph
		12,0 - 13,0		35	0,02 - 0,07	+2,9	+6,5	heterotroph
G40881	9,0 - 45,0	10,0 - 11,0	3 - 5	12	0,04 - 0,06	-2,2	+4,2	heterotroph
		14,5 - 15,5		2	$< 0,01$	-3,1	+3,8	n. b. (geringer NO_3^- - Abbau)
		25,0 - 26,0		71	0,02 - 0,06	-2,6	+2,1	heterotroph
G42050	18,2 - 19,2	-	ca. 15	2	$< 0,01$	+0,2	+3,5	n. b. (geringer NO_3^- - Abbau)
G42040	17,8 - 18,8	-	15 - 18	34	0,03 - 0,04	-3,9	-0,7	n. b. (zu viel SO_4^{2-} aus anderen Quellen)
13162	9,6 - 11,6	-	5 - 10	2	$< 0,01$	-10,3	-0,9	n. b. (geringer NO_3^- - Eintrag)

Dabei berücksichtigen die Elektronenäquivalente nicht die unterschiedliche Verfügbarkeit (bedingt durch Kristallinität und Oberflächenstruktur) der verschiedenen Reduktionsmittel und

deren Einfluss auf die Abbaukinetik, wie sie auch von [Bosch et al. \(2011\)](#) beschrieben werden. Dass die Verfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs in den Sedimenten deutlich geringer ist als die der Sulfide, konnte durch die Batch- und Säulenversuche gezeigt werden (siehe Kapitel 5.3.4). Die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen lassen darauf schließen, dass die Beobachtungen aus den Batch- und Säulenversuchen auch auf die Grundwasserleiter übertragbar sind und der als TOC gemessene organische Kohlenstoff (C_{org}) überwiegend refraktär und somit schlecht verfügbar vorliegt. Die höchsten Abbauraten zeigen demnach Fließpfade mit autotrophen Abbau ($0,05 - 0,49 \text{ mmol}/(\text{l}\cdot\text{a})$). Die Dominanz des autotrophen Abbaus, trotz geringer Sulfidgehalte, weist auf die gute Verfügbarkeit der Eisensulfidverbindungen (u.a. framboidaler Pyrit) hin.

7. Fazit und Ausblick

Ein autotrophes Abbaupotential in Form von Sulfiden konnte in den Sedimentproben im Hessischen Ried nur in vergleichsweise geringen Gehalten und einer räumlich heterogenen Verteilung nachgewiesen werden. Die höchsten Gehalte waren im Bohrkern Jägersburger Wald in dem hydraulisch gering durchströmten Bereich des Oberen Tons bzw. unterhalb dieses Trennhorizonts zu finden. Diese Tiefenverteilung lässt vermuten, dass ein ggf. ehemals vorhandenes Abbaupotential in den oberen Bereichen des Grundwasserkörpers, oberhalb des Oberen Tons, durch die Durchströmung nitrathaltigen Grundwassers bereits weitgehend oxidiert und damit aufgezehrt wurde.

Die Versuche zur Bestimmung des relativ verfügbaren Nitratabbauvermögens (Kapitel 5.3) haben gezeigt, dass der heterotrophe Nitratabbau eher eine untergeordnete Rolle spielt. Der heterotrophe Abbau setzte in dem Säulenversuch mit den Sedimenten des Jägersburger Waldes (JW 25 – 26, Säule II) zwar als erstes ein, zeigte aber nur eine vergleichsweise geringe Abbaukinetik und ein geringes Abbauvermögen. Die daran anschließenden Phasen mit autotrophem Abbau leisteten (trotz vergleichsweise geringer CRS-Gehalte, siehe Kapitel 5.2.2) einen deutlich größeren Beitrag zum Nitratabbau. Das heterotrophe Abbaupotential (gemessen als TOC) wies in den Sedimenten des Jägersburger Waldes nur eine geringe Verfügbarkeit von <1% auf. Da auch die Grundwasseruntersuchungen nahelegen, dass die Sulfide deutlich besser verfügbar sind und somit der autotrophe Nitratabbau am stärksten von einer Aufzehrung betroffen ist, kann eine vereinfachte Prognose des nachlassenden Nitratabbauvermögens auf die Aufzehrung der Sulfide beschränkt werden.

Die Geschwindigkeit, mit der das vorhandene Nitratabbaupotential aufgezehrt wird und die Nitratfront entlang der Fließpfade im Grundwasserleiter voranschreitet, lässt sich somit in erster Näherung anhand des gemessenen autotrophen Abbaupotentials in Form von CRS (siehe Kapitel 4.3.3) abschätzen. Dazu kann angenommen werden, dass bei der langsamen Fließgeschwindigkeit des Grundwassers und der hohen Kinetik des autotrophen Nitratabbaus eine vollständige Reaktion mit dem vorhandenen sulfidischen Abbaupotential entlang der Fließpfade stattfindet, wobei das an org. Kohlenstoff (TOC bzw. C_{org}) gebundene Abbaupotential aufgrund der geringeren Reaktionskinetik bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt wird. Die Aufzehrung ist in diesem Fall allein von der Höhe der Nitrat-Einträge und der Fließgeschwindigkeit des nitratbelasteten Grundwassers abhängig (s. a. [Weber et al. \(2015\)](#); [Wisotzky \(2015\)](#)).

7.1. Verlagerung der Redoxfront

Die Ergebnisse der Multiparametermessung zur Identifizierung der Redoxzonen haben gezeigt, dass im Hessischen Ried Bereiche mit überwiegend oxischen Bedingungen und anoxischen Bedingungen zu finden sind, wobei ein Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke in zwei Messstellen festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 5.1.1). In Abbildung 27 (Kapitel 5.1.1) ist der Verlauf der Redoxzonierung im Hessischen Ried schematisch dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass sich mit hohen Nitratreinträgen eine Verschiebung der Redoxfront in Fließrichtung einstellt, wenn die Reduktionsmittel (insb. die für den autotrophen Abbau verantwortlichen Sulfide) verbraucht sind.

Ein vereinfachte Abschätzung der Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront kann anhand des Flächenbilanzüberschusses bzw. Nitratreintrags [$\text{kg-N}/(\text{ha}\cdot\text{a})$], der Grundwasserneubildung GWN [mm/a] sowie des autotrophen Abbaupotentials (gemessen als CRS) unter Annahme

bestimmter Aquiferparameter (effektive Porosität n_{eff} , Korndichte $\rho_{sed.}$) durchgeführt werden (siehe [Weber et al. \(2015\)](#)). Dabei kann davon ausgegangen werden, dass das Grundwasser unter stationären Bedingungen pro Zeiteinheit ein konstantes Volumen durchströmt. Dieses Volumen ergibt sich aus der Grundwasserneubildung (GWN), der Eintragsfläche F und der effektiven Porosität nach Gleichung 33.

$$V_{EV} = \frac{GWN \cdot F}{n_{eff} \cdot 1000 \left[\frac{mm}{m} \right]} \quad \text{Gleichung 33}$$

$$\left(\begin{array}{l} V_{EV} = \text{Volumenstrom des über die Fläche eingetragenen Grundwassers im Grundwasserleiter [m}^3/\text{a]}, \\ F = \text{Eintragsfläche [m}^2\text{]}, GWN = \text{Grundwasserneubildung } \left[\frac{mm}{a} \right], n_{eff} = \text{effektive Porosität [-]} \end{array} \right)$$

Das in diesem Volumen V_{EV} (für ein Jahr) zur Verfügung stehende Nitratabbauvermögen lässt sich aus dem CRS-Gehalt, der Porosität, der Korndichte und unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung sowie der Stöchiometrie des autotrophen Nitratabbaus (Gleichung 2) und der konsekutiven Reaktion mit Fe(II) (Gleichung 3) nach Gleichung 34 berechnen:

$$N_p = \frac{CRS}{32060 \left[\frac{mg}{mol} \right]} \cdot \rho_{sed.} \cdot (1 - n_{eff}) \cdot V_{EV} \cdot \frac{10}{15} \quad \text{Gleichung 34}$$

$$\left(\begin{array}{l} N_p = \text{Abbauvermögen [mol/a]} \\ CRS = \text{Sulfidgehalt als chromred. Schwefel (siehe Kap. 4.3.3) [mg/kg]}, \rho_{sed.} = \text{Korndichte [k]}, \\ n_{eff} = \text{effektive Porosität [-]} \end{array} \right)$$

Der Wert N_p gibt somit die Stoffmenge [mol] an Nitrat an, die bei einem Eintrag von einem Jahr abgebaut werden kann.

Der Jährliche Nitratreintrag (Nitratfracht M_{Nitrat}) kann wiederum aus dem Flächenbilanzüberschuss berechnet werden, wenn zuvor die Denitrifikationsleistung der Böden bzw. der ungesättigten Zone abgezogen wird (Gleichung 35).

$$M_{Nitrat} = \frac{1000 \left[\frac{g}{kg} \right] \cdot (FBÜ - \text{Denitr. Boden}) \cdot F}{14,0067 \left[\frac{g}{mol} \right] \cdot 10000 \left[\frac{m^2}{ha} \right]} \quad \text{Gleichung 35}$$

$$\left(\begin{array}{l} M_{Nitrat} = \text{Nitratfracht [mol/a]}, FBÜ = N - \text{Flächenbilanzüberschuss [kg/(a \cdot ha)]} \\ \text{Denitr. Boden} = \text{Denitrifikationsleistung der Böden [kg/(a \cdot ha)]}, F = \text{Eintragsfläche [m}^2\text{]} \end{array} \right)$$

Die Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront v_{Front} ergibt sich demnach aus dem Verhältnis von Nitratreintrag M_{Nitrat} zu Abbauvermögen N_p multipliziert mit der Abstandsgeschwindigkeit v_a nach Gleichung 36.

$$v_{Front} = \frac{M_{Nitrat}}{N_p} \cdot v_a \quad \text{Gleichung 36}$$

$$\left(\begin{array}{l} v_{Front} = \text{Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront [m/s]}, M_{Nitrat} = \text{Nitratfracht [mol/a]} \\ N_p = \text{Abbauvermögen [mol/a]}, v_a = \text{Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers [m/s]} \end{array} \right)$$

In Abbildung 69 ist der Eintrag von Nitrat in Abhängigkeit von der Grundwasserneubildung sowie die Verlagerung der Redoxfront dargestellt.

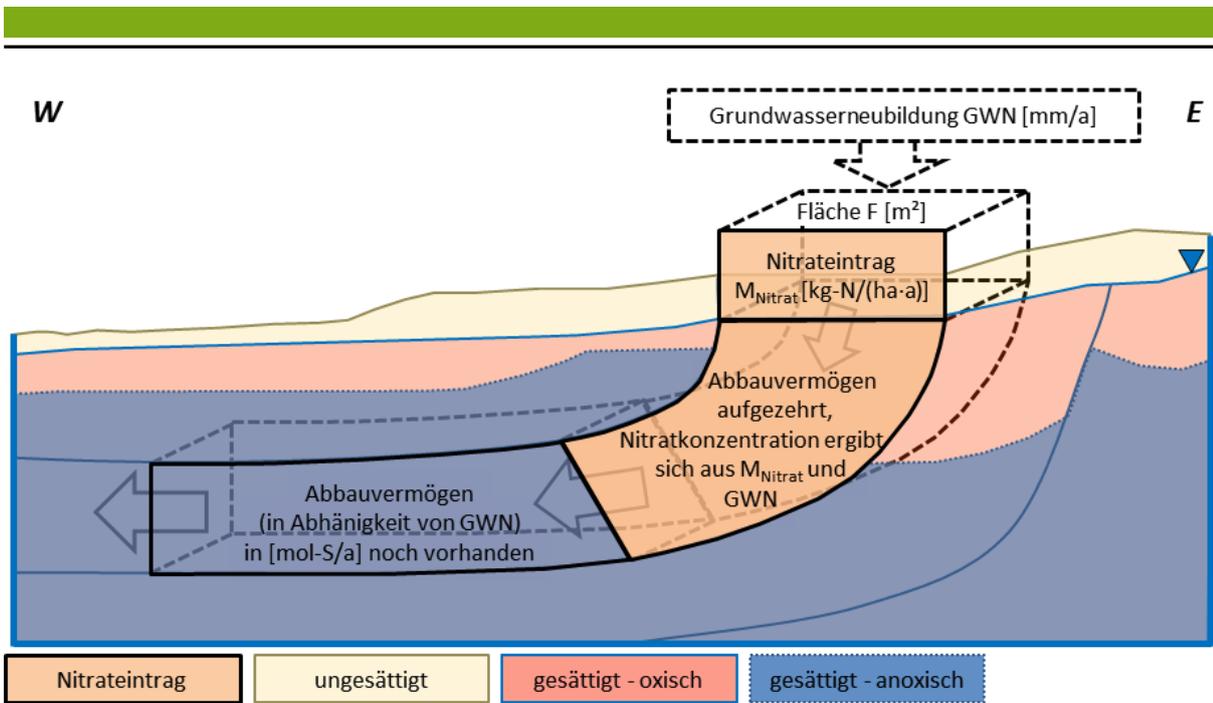


Abbildung 69 Verlagerung der Redoxfront im Grundwasserleiter mit der Fließrichtung entlang von Stromröhren (blau) in Abhängigkeit vom Nitrateintrag, der Grundwasserneubildung und des in den Sedimenten zur Verfügung stehenden Abbaupotentials

Für eine Bandbreite von 25 – 150 mg-S/kg (entspricht den CRS-Gehalten der untersuchten Sedimente, siehe Kapitel 5.2) lässt sich die Geschwindigkeit als Verhältnis von v_{Front} zu v_a in [%] (bzw. als v_{Front} bei $v_a = 0,013$ m/d in [m/d]) in Abhängigkeit des Nitrateintrags in [kg-N/(ha·a)] (bzw. von der Nitratkonzentration bei einer Grundwasserneubildung von 154 mm/a, siehe Kapitel 3.3) aus Abbildung 70 ablesen. Die Abstandsgeschwindigkeit von $v_a = 0,013$ m/d entspricht dabei der durchschnittlichen Grundwasserfließgeschwindigkeit im Hessischen Ried, basierend auf durchschnittlichen k_f -Werten nach [Kupfahl et al. \(1972\)](#).

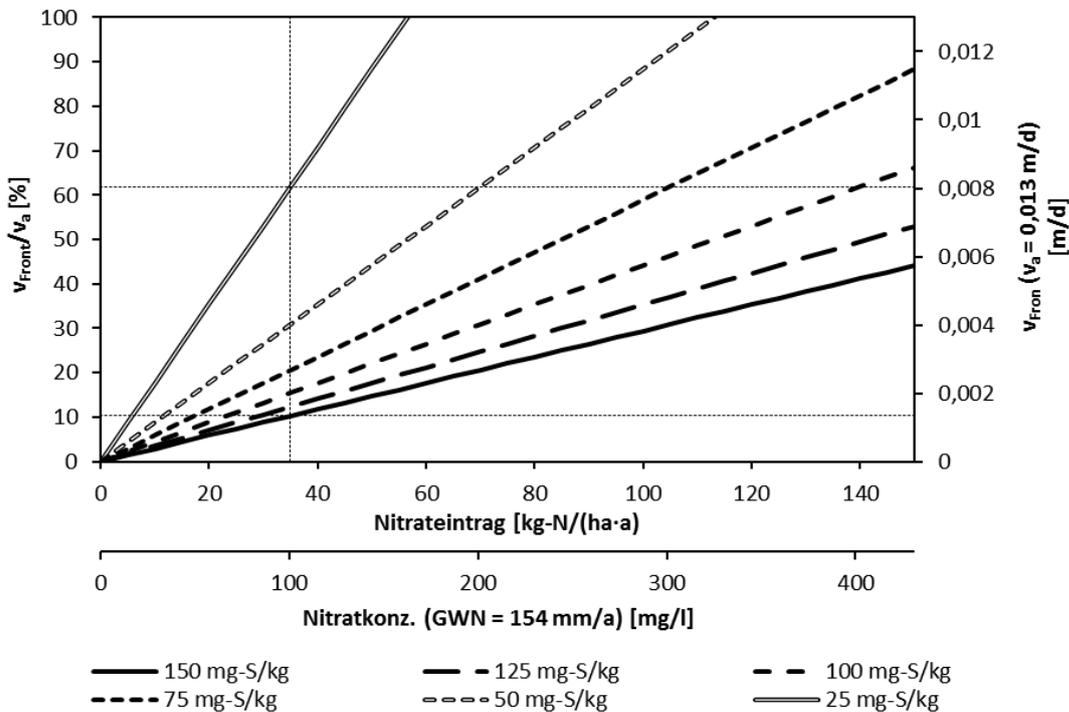


Abbildung 70 Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront als Verhältnis von v_{Front} zu v_a [%] (Primärachse) bzw. als v_{Front} [m/d] bei $v_a = 0,013$ m/d (Sekundärachse) in Abhängigkeit vom Nitrateintrag [kg-N/(ha·a)] bzw. der Nitratkonzentration [mg/l] bei einer Grundwasserneubildung von 154 mm/a.

Unter den o. g. Annahmen kann, für einen Nitrateintrag von 100 mg/l (ca. 35 kg-N/(ha·a)) und einen CRS-Gehalt von 150 mg-S/kg, eine Verlagerungsgeschwindigkeit von ca. 10% der Abstandsgeschwindigkeit und somit bei $v_a = 0,013$ m/d entsprechend ca. 0,0013 m/d bzw. ca. 0,5 m/a abgeschätzt werden. Bei einem geringeren CRS-Gehalt von 25 mg-S/kg ergibt sich eine Verlagerungsgeschwindigkeit von ca. 62% der Abstandsgeschwindigkeit und somit ca. 0,008 m/d bzw. 2,9 m/a. Insbesondere im geringmächtigen oberen Grundwasserleiter, oberhalb des Oberen Tons, bis in eine Tiefe von 20 bis 60 m u. GOK muss daher davon ausgegangen werden, dass das gut verfügbare autotrophe Nitratabbauvermögen durch die Nitrateinträge der vergangenen Jahrzehnte bereits weitgehend aufgebraucht ist.

Im Vergleich zu anderen sandigen Grundwasserleitern beispielsweise den Halterner Sanden (Witten, NRW) mit 0,12 m/a ([Wisotzky, 2011](#)) oder Oostrum (Niederlande) mit 0,025 m/a ([Zhang et al., 2009](#)) muss daher im Hessischen Ried, aufgrund der geringen Sulfidgehalte, mit einer höheren Verlagerungsgeschwindigkeit der Nitratfront gerechnet werden. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass nur ein beschränkter Datensatz zur Sulfidverteilung vorliegt und lokal auch deutlich höhere oder geringere Sulfidgehalte auftreten können. Die Erfassung der Sulfidgehalte mit dem o. g. CRS-Verfahren bei zukünftigen Kernbohrungen im Hessischen Ried könnte dabei eine bessere Einschätzung des regional vorhandenen Abbaupotentials ermöglichen.

7.2. Wirkungsweise der Tonschichten

Die quartären Grundwasserleiter im Hessischen Ried werden durch die Trennhorizonte des Oberen und Unteren Tons in verschiedene Grundwasserstockwerke unterteilt, deren hydraulische Trennwirkung durch Wasserstands-/Druckdifferenzen von mehreren Metern zwischen nahegelegenen Messstellen in den verschiedenen Grundwasserstockwerken belegt ist (siehe Kapitel 3, Abbildung 10). Der hydraulische Gradient zwischen den verschiedenen Stockwerken ist auch wegen der Förderung aus den tiefer gelegenen Bereichen nach unten gerichtet und führt damit zu einer Durchströmung der Tonschichten, die proportional zur vertikalen hydraulischen Leitfähigkeit des Tons ist. Die Bahnlinienberechnungen in [Weber et al. \(2015\)](#) zeigen, dass in Abhängigkeit von der hydraulischen Situation auch die Tonschichten durchströmt werden. Zur Verdeutlichung der Strömungsverhältnisse wurde ein Vertikalschnitt quer durch den Grundwasserkörper GWK 2396_3101 erstellt (siehe Abbildung 71). Darin sind die mit Modell nach [BGS \(2012\)](#) berechneten Stromfäden vom Odenwaldrand bis zum Altrhein am Kühkopf zusammen mit den Filterstrecken der auf diesem Transekt befindlichen Grundwassermessstellen und den dazugehörigen Stromlinien dargestellt. Dabei lässt sich an dem Verlauf der Stromfäden im Zentrum des Vertikalschnittes die Entnahme aus der Brunnengalerie des WW Eschollbrücken als hydraulische Barriere im oberen Grundwasserleiter erkennen. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Stromlinien die Tonlinsen z. T. umströmen, aber auch durchdringen. Da die berechneten Stromfäden auf den Vertikalschnitt projiziert wurden, ist die tatsächliche Fließlänge verkürzt dargestellt und die hydraulischen Gradienten sind gegenüber der Realität überhöht.

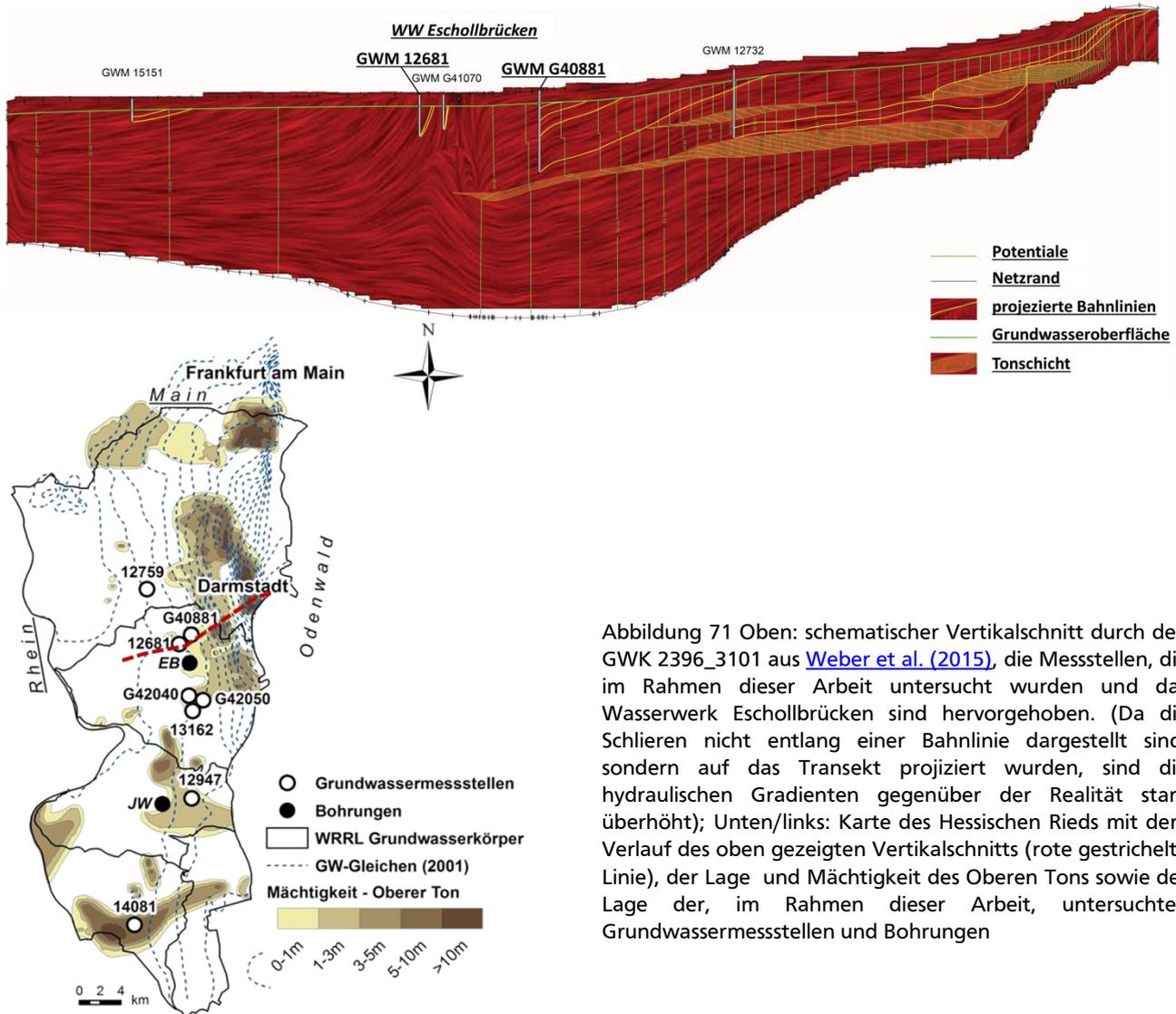


Abbildung 71 Oben: schematischer Vertikalschnitt durch den GWK 2396_3101 aus [Weber et al. \(2015\)](#), die Messstellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden und das Wasserwerk Eschollbrücken sind hervorgehoben. (Da die Schlieren nicht entlang einer Bahnlinie dargestellt sind, sondern auf das Transekt projiziert wurden, sind die hydraulischen Gradienten gegenüber der Realität stark überhöht); Unten/links: Karte des Hessischen Rieds mit dem Verlauf des oben gezeigten Vertikalschnitts (rote gestrichelte Linie), der Lage und Mächtigkeit des Oberen Tons sowie der Lage der, im Rahmen dieser Arbeit, untersuchten Grundwassermessstellen und Bohrungen

In Abbildung 71 ist erkennbar, dass die Messstelle G40881 nur aus Bereichen oberhalb des Oberen Tons angeströmt wird. Da in dieser Messstelle ausschließlich heterotropher Abbau nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 6, Abbildung 67), stellt dies einen Hinweis auf eine Aufzehrung des autotrophen Abbauvermögens oberhalb dieses Trennhorizonts dar.

Nach [Weber et al. \(2015\)](#) wurde für den Oberen Ton, der im Wesentlichen im östlichen Teil des Hessischen Rieds ausgebildet ist (siehe Abbildung 71), in der Modellkalibrierung ein vertikaler k_f -Wert von $1 \cdot 10^{-9}$ m/s ermittelt. Bei einer mittleren Druckdifferenz von ca. 2 m und einer mittleren Mächtigkeit des Oberen Tons von ebenfalls ca. 2 m, resultiert eine Filtergeschwindigkeit im Oberen Ton von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ m/s bzw. ca. 30 mm/a. Für den Unteren Ton ergibt sich aus der o. g. Modellkalibrierung ein vertikaler k_f -Wert von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ m/s. Bei einem hydraulischen Gradienten von ca. 0,2 resultiert eine Filtergeschwindigkeit von ca. 63 mm/a. Dabei ist zu beachten, dass die so berechneten Filtergeschwindigkeiten eine grobe Abschätzung darstellen und stark von den hydraulischen Gradienten bzw. den Förderbedingungen im Hessischen Ried abhängen und lokale Schwankungen aufweisen. Es wird jedoch deutlich, dass der Untere Ton in einem deutlich höheren Maße durchsickert wird als der Obere Ton. Sollte der Untere Ton ein ähnliches Abbauvermögen besitzen wie die

Sedimente des Oberen Tons (JW 25 – 26), kann davon ausgegangen werden, dass dieser Horizont eine wichtige aber auch limitierte Schutzwirkung für die unteren Grundwasserstockwerke darstellt. Außerhalb, d.h. westlich der Verbreitung des Unteren Tons, resultiert im tieferen Aquiferbereich eine Durchmischung von Wässern, die den Unteren Ton passiert bzw. umströmt haben. Die mögliche Schutz- und Reinigungsfunktion des Oberen Tons wirkt wegen der geringeren Ausdehnung (siehe Abbildung 71) nur kleinräumig.

Bei einer Grundwasserneubildungsrate von 154 mm/a kann davon ausgegangen werden, dass rd. 20% des neu gebildeten Grundwassers durch den Oberen Ton und bis zu 40% durch den Unteren Ton sickern ([Weber et al., 2015](#)). Die Tonschichten (Oberer und Unterer Ton) besitzen demnach keine absolute Schutzwirkung, können jedoch wegen ggf. erhöhter C_{org} - und Sulfid-Gehalte ein erhöhtes Nitratabbauvermögen aufweisen. Dies lässt sich auch aus den Ergebnissen der Festphasenanalytik (Kapitel 5.2, Abbildung 29) sowie der Batch und- Säulenversuche (Kapitel 5.3) mit den Ton/Schluff-Sedimenten aus der Bohrung im Jägersburger Wald (25 - 26 m Tiefe) schließen, welche den Rand des Oberen Tons darstellt.

7.3. Ausweisung von Risikogebieten

Die Abschätzung zur Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront macht deutlich, dass das Abbauvermögen in den Sedimenten eine endliche Ressource darstellt. Um der Gefahr einer weiter zunehmenden Nitratbelastung zu begegnen, sind Maßnahmen vor allem in den Neubildungsgebieten zu intensivieren, in denen hohe Nitratreinträge (gemessen am $N_{2Exzess}$) einem begrenzten bzw. nachlassenden autotrophen Nitratabbauvermögen (gemessen an $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$) im Abstrom gegenüberstehen. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen demonstrieren, dass sich durch die Kombination von N_2/Ar -, Sulfat-S-Isotopenmessungen und Strömungsmodellierung, die dominierenden Abbauprozessen vom Nitrat-Eintrag im Neubildungsgebiet bis zur Erfassung in einer Grundwassermessstelle identifizieren lassen. Die Untersuchungen sind auch in der Lage, im Sinne einer Effizienzkontrolle den Erfolg durchgeführter N-Minderungsmaßnahmen im Anstrom einer Messstelle zu überwachen.

Mit den o. g. Feldmethoden in Kombination mit der Festphasenanalytik lassen sich allerdings nur kleinräumige Informationen über die Nitratreinträge und –abbauprozesse sowie das zur Verfügung stehende Abbauvermögen gewinnen. Dies gilt ebenfalls für die Stoffflussmodellierungen nach [Weber et al. \(2015\)](#), welche ebenfalls auf den Anstrombereich einzelner Messstellen beschränkt ist.

Da anhand der bisherigen Daten davon auszugehen ist, dass das Abbauvermögen in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds im Vergleich zu anderen Standorten in Deutschland sehr gering und heterogen verteilt ist bzw. in geringdurchlässigen Ton-/Schluffschichten kaum durchströmt wird und zudem bisher nur eine sehr geringe Datengrundlage existiert, wurden die Risikogebiete nach [Weber et al. \(2015\)](#) ohne Berücksichtigung des Abbauvermögens ausgewiesen. Hierzu wurden nitrat austragsgefährdete Gebiete ausgewiesen und mit Stufen 1 – 5 indiziert (Abbildung 72).

Nitratreintragsgefährdete Gebiete der Stufe 1 sind durch kohlenstoffarme Flugsande, mit geringer Denitrifikationsleitung und hohen Flurabständen gekennzeichnet, in deren Abstrom das nitratbelastete Grundwasser in einer meist oberflächennahen Grundwasserströmung mit vergleichsweise hohen Fließgeschwindigkeiten oberhalb des Oberen Tons strömt. Der lückenhaft verbreitete Obere Ton wird in Gebieten der Stufe 1 kaum durchströmt. Entlang der Fließstrecke findet daher kaum autotropher Nitratabbau statt. Der heterotrophe Nitratabbau

erfolgt aufgrund der geringen Verfügbarkeit des heterotrophen Abbaupotentials (hoher Anteil refraktärem C_{org}) und der relativ hohen Fließgeschwindigkeit unvollständig, so dass Nitratkonzentrationen $> 50 \text{ mg/l}$ im Grundwasserleiter oberhalb des Oberen Tons vorherrschen. Das in der oberen Tonschicht ggf. vorhandene Nitratabbaupotential wird aufgrund der geringen Durchströmung kaum erschlossen.

Im Gegensatz dazu ist der Obere Ton in nitrateintragsgefährdeten Gebieten der Stufen 2 bis 5 nicht oder nur lückenhaft verbreitet (vgl. Abbildung 72 und Abbildung 71). Zudem weist die Grundwasserströmung im Abstrom dieser Gebiete eine stärkere Vertikalkomponente durch Förderung der Wasserwerke auf, so dass nitratbelastete Wässer verstärkt in größere Tiefen verlagert werden. In diesen tieferen Bereichen stehen höhere Sulfidgehalte zur Verfügung, die wahrscheinlich zu einem weitgehend vollständigen autotrophen Abbau führen. Zudem können C_{org} -reiche Ablagerungen des Alt-Neckars in Sedimente des Rheins eingeschaltet sein und zu einem hohen heterotrophen Nitratabbau beitragen (Weber et al., 2015).

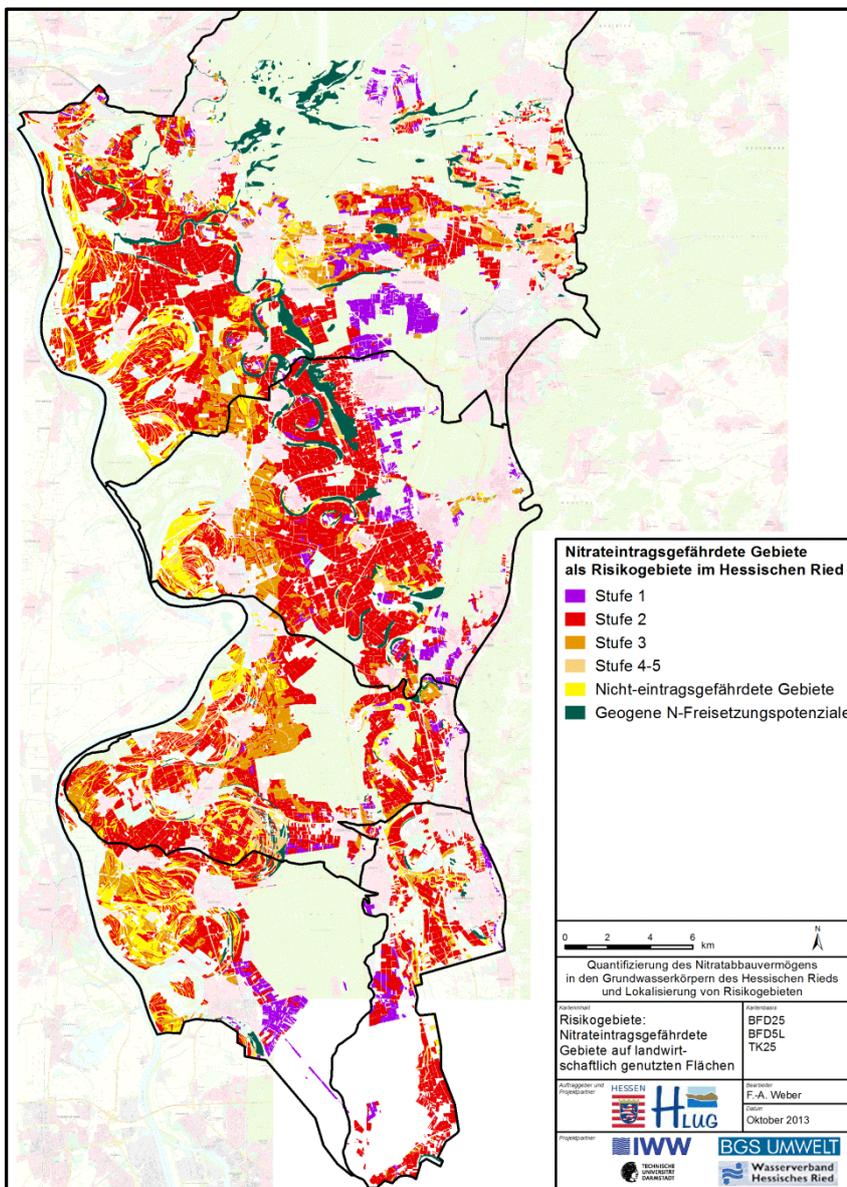


Abbildung 72 Nitrateintragsgefährdete Gebiete als Risikogebiete im Hessischen Ried (Weber et al., 2015)

8. Zusammenfassung – Schlussbetrachtung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit einer Kombination verschiedener methodischer Ansätze das in den Grundwasserleitern des Hessischen Rieds vorhandene Nitratabbaupotential sowie das für den Nitratabbau zur Verfügung stehende Nitratabbauvermögen, die dominierenden Abbauprozesse und deren Kinetik ermittelt werden, um Prognosen zum Nachlassen des Abbauvermögens und möglicherweise ansteigenden Nitratkonzentrationen erstellen zu können.

Durch die Multiparametermessung (Redoxfrontscreening) mit Wasserprobennahmen und der Messung der Haptionen, der Nitrat- und Sulfatisotopie sowie des $N_{2Exzess}$ - Gehalts in Kombination mit einer Modellierung des Einzugsgebiets und der Fließzeiten ließen sich die Nitratabbauprozesse auf dem Fließpfad vollständig aufklären. Über die Messung des $N_{2Exzess}$ konnte das auf dem Fließpfad abgebaute Nitrat bestimmt und somit auch der ursprüngliche Nitrateintrag sowie der Abbaufortschritt auf dem Fließpfad berechnet werden. Über die Messung der Nitratisotope ließ sich ebenfalls der Abbaufortschritt und über die Sulfatisotopie der Anteil an autolithotrophen Nitratabbau abschätzen. Dabei lieferten die Ergebnisse aus der Batch- und Säulenversuche mit Sedimenten aus zwei verschiedenen Bereichen des Hessischen die Grundlage zur Identifizierung der Prozesse im Gelände und der Prognose des nachlassenden Abbauvermögens.

Mittels der Multiparametermessungen (Redoxfrontscreening) in 33 GWM konnten gezeigt werden, dass im Hessischen Ried Bereiche mit überwiegend oxischen Bedingungen und anoxischen Bedingungen zu finden sind. Ein Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke konnte in drei der 33 Messstellen identifiziert werden. Es ist erkennbar, dass die Lage des Redoxsprungs (ähnlich wie die Verteilung der Nitratkonzentration) auch kleinräumig variieren kann. Beispielhaft kann ein überwiegend oxisches Gebiet (mit acht durchgehend oxischen GWM und zwei GWM mit Redoxsprung) im nördlichen Teil des Hessischen Rieds und ein überwiegend anoxisches Gebiet (mit 4 anoxischen und einer oxischen GWM) weiter südlich betrachtet werden (siehe Kap. 5.1.1, Abbildung 27), wobei kein eindeutiger Nord/Süd-Trend erkennbar ist. Tendenziell ist von einer Zunahme der Mächtigkeit der oxischen Zone (bzw. einer Verlagerung des Redoxsprung nach unten) von Ost nach West (In Fließrichtung) auszugehen. Während im überwiegend anoxischen Gebiet im südlichen Teil des Hessischen Rieds durchgehend geringe Nitratkonzentrationen von <10 mg/l gefunden wurden, zeigten die GWM des überwiegend oxischen Gebiets Nitratkonzentrationen bis zu 136,8 mg/l, wobei auch hier in den anoxischen Bereichen (Messstellen mit Redoxsprung) geringe Nitratkonzentrationen von 1,6 bis 14 mg/l gefunden wurden. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Nitrateinträge die Redoxbedingungen und somit auch die Lage der Redoxgrenze im Hessischen Ried stark beeinflussen. Insgesamt ließen sich nur wenige Messstellen finden, in denen ein Redoxsprung im Tiefenbereich der Filterstrecke vorlag. Dies lag vor allem daran, dass die Filterstrecken meist zu kurz waren bzw. der Redoxsprung wahrscheinlich häufig in Tiefen auftritt, in denen auch der Obere Ton als lückenhafter Trennhorizont (ca. 20 - 60 m u. GOK) vorkommt und die meisten GWM entweder ober- oder unterhalb dieses Bereichs verfiltert sind. Des Weiteren war die Lage der gefundenen Redoxgrenze in der Messstelle G 40881 instabil und zeigte bei Wiederholungsmessungen nach mehreren Monaten deutliche Schwankungen was u.a. durch instationäre Fließbedingungen (hervorgerufen durch Probenahmen) und schwankende Nitrateinträge (Nitratfrachten) in Kombination mit einer geringen Abbaukinetik (heterotropher Nitratabbau) erklärt werden kann. Für zukünftige Untersuchungen der Lage und der

langfristigen Verlagerung der Redoxfront, wie sie auch von [Bergmann et al. \(2013\)](#) durchgeführt wurden, sollten daher nach Möglichkeit geeignete Messstellen gebaut werden oder das Redoxpotential direkt im Sediment mittels In-situ Redox-Messungen durchgeführt werden. Redoxsonden der Firma Paleo Terra³ zur tiefenorientierten In-Situ-Messungen des Redoxpotentials im Sediment werden gegenwärtig von der TU-Darmstadt (FB 11) im Rahmen eines Forschungsprojekts erprobt.

Mithilfe der Nitratisotopenmessungen ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte) konnte gezeigt werden, dass die Nitrateinträge im Hessischen Ried überwiegend aus organischen Düngemitteln oder der Nitrifikation von NH_4^+ (aus Boden oder Düngemitteln) stammen. Anhand der N_2/Ar -Messung ($\text{N}_{2\text{Exzess}}$) konnte ermittelt werden, dass zwischen 2 und 248 mg/l Nitrat auf den Fließpfaden zu N_2 abgebaut wurden. Aus der Summe von gelöstem Nitrat (N-NO_3^-) und $\text{N}_{2\text{Exzess}}$ ($\text{N-N}_{2\text{Exzess}}$) ergeben sich daraus Nitrateinträge im Neubildungsgebiet zwischen 2,2 bis 270 mg/l. Der Abbaufortschritt auf dem Fließpfad ist, unabhängig vom Nitrateintrag auf den verschiedenen Fließpfaden, sehr unterschiedlich, was wiederum auf signifikante Unterschiede im Abbauvermögen der Sedimente hinweist. Obwohl ein Zusammenhang zwischen der Nitratisotopie und dem Abbaufortschritt erkennbar ist, ließen sich diese beiden Werte nicht eindeutig korrelieren und somit keine eindeutigen Rückschlüsse von der Nitratisotopie auf den Abbaufortschritt ziehen. Dies wird wahrscheinlich durch unterschiedliche Nitratquellen in den verschiedenen Einzugsgebieten oder variierende Fraktionierungsfaktoren (in Abhängigkeit von Substrat und Bakterienstämmen) sowie dem Einfluss von Transport- und Diffusionsprozessen auf dem Fließpfad verursacht. Zur Bestimmung der Nitrateinträge im Einzugsgebiet sowie des Abbaufortschritts auf dem Fließpfad lieferte somit nur die N_2/Ar -Methode ($\text{N}_{2\text{Exzess}}$ -Messung) belastbare Ergebnisse. Für eine Bestandsaufnahme und zukünftige Untersuchung ist daher ein flächendeckender Einsatz dieser Methode zu empfehlen. Ergänzende Untersuchungen zur Plausibilitätsprüfung des N-Eintrags im Anstrom der Messstellen könnten beispielsweise durch Auswertung historischer Daten oder durch satellitengestützte Fernerkundung erfolgen.

Insgesamt wurden vier Inliner-Kernbohrungen durchgeführt und zur Entnahme von Sedimentproben genutzt. Dabei wurden drei Bohrungen im Gebiet nordwestlich von Eschollbrücken abgeteuft. Dieses Gebiet ist durch eine landwirtschaftliche Flächennutzung geprägt und gehört zu dem Gebiet in dem mittels Redoxfrontscreening überwiegend oxische Bedingungen nachgewiesen werden konnten. Die vierte Bohrung wurde im Jägersburger Wald durchgeführt, dessen Einzugsgebiet hauptsächlich aus Wald besteht in dem seit 1989 eine Grundwasseranreicherung betrieben wird. Die erbohrten Sedimente bestehen in beiden Gebieten hauptsächlich aus sandig bis schluffigen Ablagerungen, wobei in der Bohrung im Jägersburger Wald (JW) der Rand des nach Osten auskeilenden Oberen Tons als 1 m mächtige Ton-/Schluffschicht in 25 - 26 m u. GOK gefunden wurde. Die Festphasenanalytik ergab deutliche Unterschiede bei der Verteilung der Sulfide (CRS) zwischen dem Standort Eschollbrücken und dem Jägersburger Wald. In den Sedimenten der Bohrung Eschollbrücken waren nur geringe bis keine Sulfide nachweisbar, während im Jägersburger Wald ab 18 m u. GOK ein deutlicher Anstieg des Sulfidgehalts auf über 100 mg-S/kg (CRS) festgestellt werden konnte. Insbesondere die Schluffschicht in 25 – 26 m u. GOK (Grenze des Oberen Tons) sowie die darunterliegenden Sedimente zeigten die höchsten Gehalte. Unter der Annahme, dass die Sedimente in Eschollbrücken und dem Jägersburger Wald ursprünglich ähnliche Schwefel- und Sulfidgehalte aufwiesen, kann anhand der unterschiedlichen Flächennutzung im Einzugsgebiet

³ <https://paleoterra.nl/> (14.01.2019)

auf eine Aufzehrung in den Sedimenten in Eschollbrücken sowie den oberen Bereichen der Sedimente des Jägersburger Waldes durch erhöhte Nitratreinträge geschlossen werden. In den Sedimenten des Jägersburger Waldes ließen einzelne framboidale Pyritkristalle identifizieren, welche vergleichsweise große spezifische Oberfläche und somit bessere Verfügbarkeit für die Reaktion mit Nitrat erwarten lassen. Aufgrund der unterschiedlichen Erscheinungsformen und Verfügbarkeit von Eisensulfid/-disulfid weist dies auf eine unterschiedliche Verfügbarkeit des mit der Festphasenanalytik bestimmten Abbaupotentials hin. Es hat sich gezeigt, dass die im Rahmen dieses Projektes validierte Festphasenanalytik dazu geeignet ist, lokale Abbauhorizonte in den Sedimenten zu identifizieren und das theoretische Abbaupotentials in Form von Eisensulfiden zu quantifizieren. Das Verfahren der Probenahme und die o. g. Analysemethoden wurden bereits im Rahmen weiterer Studien angewandt (u.a. vom LLUR – Schleswig-Holstein). Allerdings können Aussagen zur Verfügbarkeit des Abbaupotentials, aufgrund der unterschiedlichen Erscheinungsform der Reduktionsmittel, nur anhand weiterführender Untersuchungen (Nitratabbauversuche) getroffen werden.

Hierzu haben die Ergebnisse der Nitratabbauversuche gezeigt, dass insbesondere organische feinkörnige Sedimente der oberen Tonschicht mit hohen Eisensulfid/-disulfidgehalten ein sehr hohes Nitratabbauvermögen besitzen und die Verfügbarkeit der Sulfide deutlich höher ist als die des organischen Kohlenstoffs. Trotz der im Vergleich zu den CRS-Gehalten ca. 40-mal höheren TOC-Gehalte dominierte der auf Eisensulfid/-disulfid (Pyrit) basierende autotrophe Abbau in den Versuchen. Die Ergebnisse der reaktiven Transportmodellierung der Säulenversuche zeigen dabei eindeutig, dass der heterotrophe Nitratabbau zuerst einsetzt, aber im Verlauf der Versuche ein Wechsel zu autotrophem Abbau stattfindet und der heterotrophe Abbau vollständig zum Erliegen kommt. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die feinkörnigen Sedimente des Oberen Tons, mit denen diese Versuche durchgeführt wurden (Sedimentproben aus der Bohrung im Jägersburger Waldes aus 25 - 26 m u. GOK), aufgrund ihrer eingeschränkten hydraulischen Leitfähigkeit nur eine eingeschränkte Rolle für den Nitratabbau spielen. Die Erkenntnisse der Batch- und Säulenversuche lieferten somit wichtige Erkenntnisse über die hohe Verfügbarkeit der Sulfide bzw. den hohen Anteil an refraktärem organischen Kohlenstoff und das damit eingeschränkte heterotrophe Abbauvermögen. Bei einer flächendeckenden Untersuchung des in Sedimenten vorhandenen Abbaupotentials (gemessen als CRS und TOC) sollten daher begleitend Batch- und Säulenversuche mit Sedimentproben aus repräsentativen Bereichen des Grundwasserleiters durchgeführt werden.

In den Nitratabbauversuchen hat sich zudem gezeigt, dass neben der autotrophen Denitrifikation die Lösung und Desorption von Sulfatphasen zum Anstieg der Sulfatkonzentration beigetragen haben. Eine Bilanzierung des gelösten Sulfats als Reaktionsprodukt der autotrophen Denitrifikation und ein damit verbundener Rückschluss auf die abgelaufenen Prozesse ist daher nur in Kombination mit Isotopenuntersuchungen möglich, da sich die Isotopie der Sulfide nachweislich deutlich von der Isotopie der anderen Sulfatquellen unterscheidet. Zudem haben die Untersuchungen der Sedimente gezeigt, dass es bei den Nitratabbauversuchen nicht zu einer Isotopenfraktionierung in den Sulfiden gekommen ist und somit die Ergebnisse bzw. Aussagen von [Seal \(2006\)](#) und [Vaughan \(2006\)](#) bestätigt. Unter dieser Voraussetzung und bei Kenntnis der Schwefelisotopie der im Sediment vorhandenen Sulfide sowie der weiteren Sulfatquellen in der Umwelt (siehe [Knöller et al. \(2005\)](#)), ist somit eine Quantifizierung des Anteils an autotrophem Nitratabbau möglich.

Durch die Kombination der Ergebnisse der $N_{2Exzess}$ -Messungen und der Strömungsmodellierung konnten Abbauraten zwischen $<0,01$ und $0,49$ mmol/(l·a) auf den Fließpfaden im Anstrom der

untersuchten Messstellen ermittelt werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass lediglich eine Mindestabbaugeschwindigkeit berechnet werden kann, da nicht bekannt ist, wann der Abbau auf dem modellierten Fließpfad tatsächlich begonnen hat bzw. wie lange das nitrathaltige Wasser vorher durch oxische Bereiche ohne Abbaupotential geflossen ist. Des Weiteren ist im Fall eines vollständigen Abbaus nicht nachvollziehbar, wann der Abbau abgeschlossen war. Unter Umständen können lokale Abbauhorizonte auf dem Fließpfad einen signifikanten Einfluss auf die Abbaukinetik ausüben. Dennoch konnte ein Zusammenhang zwischen den berechneten Mindestabbaugeschwindigkeiten und den mittels Schwefelisotopie ermittelten Anteil an autotrophen Abbau im Hessischen Ried gefunden werden. Dabei zeigten die Fließpfade mit autotrophen Abbau mit $0,05 - 0,49 \text{ mmol}/(\text{l}\cdot\text{a})$ die höchsten Abbauraten (Mindestabbaugeschwindigkeit). Dies weist, wie die Nitratabbauversuche, auf eine Dominanz bzw. eine größere Kinetik des autotrophen Nitratabbaus in den Grundwasserleitern des Hessischen Rieds, trotz deutlich höherer Gehalte an C_{org} (TOC), hin. Es ist anzunehmen, dass vormals verfügbare Formen organischer Kohlenstoff-Verbindungen in den Sedimenten bereits oxidiert wurden und nunmehr refraktäre Formen überwiegen.

Unter der Annahme, dass die mit dem CRS-Verfahren gemessenen Sulfidgehalte vollständig für den Nitratabbau zur Verfügung stehen und der autotrophe Nitratabbau dominiert, wurde die Aufzehrung des Abbauvermögens und damit die Verlagerung der Redoxfront anhand des CRS-Gehalts, der Porosität sowie der Fließgeschwindigkeit (bzw. Grundwasserneubildung) und des Nitratreintrags abgeschätzt. Aufgrund der geringen Sulfidgehalte und der teilweise hohen Nitratreinträge muss demnach im Hessischen Ried von einer Verlagerungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von mehreren Metern pro Jahr ausgegangen werden. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass insbesondere der lückenhaft verbreitete Obere Ton als Trennhorizont, aber auch als lokaler Abbauhorizont, eine wichtige Schutzwirkung aufweist. Trotz der vereinfachenden Annahmen macht die o.g. Berechnung zur Verlagerung der Redoxfront deutlich, dass das Nitratabbauvermögen als endliche Ressource im Grundwasserleiter bei den gegenwärtigen Nitrat-Einträgen in relevanten Raten aufgezehrt wird und dass im Zeithorizont der WRRL insbesondere im oberflächennahen Grundwasserleiter mit einem Nachlassen des Nitratabbauvermögens gerechnet werden muss.

Um Maßnahmen effektiv umsetzen zu können, können Risikogebiete ausgewiesen werden, in denen ein hoher Nitratreintrag einem geringen bzw. nachlassenden Abbauvermögen gegenübersteht. Zur Überwachung wäre in diesem Zusammenhang ein flächenhaftes Monitoring der Nitratreinträge ($N_{2\text{Exzess}}$ -Messungen) und der Sulfatisotopie an den GWM im Hessischen Ried notwendig. Eine flächenhafte Reduzierung der N-Bilanzüberschüsse auf ein umweltverträgliches Maß ist umgehend erforderlich.

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Lage des Hessischen Rieds in Deutschland/Hessen und chemischer Zustand der Grundwasserkörper im Hessischen Ried. Bearbeitet nach http://wrrl.hessen.de „WRRL Bewirtschaftungsplan 2009 - 2015“ (26.01.2018)	2
Abbildung 2 Vereinfachter Stickstoffkreislauf verändert nach (Appelo & Postma, 2005)	6
Abbildung 3 Schema der Denitrifikation mit den beteiligten Enzymen verändert nach (Schlegel & Zaborosch, 1992)	9
Abbildung 4 Sequenz und Energieausbeute (ΔG°) der häufigsten mikrobiell induzierten Redoxreaktionen (verändert nach Stumm & Morgan (1996)) mit dem Prinzip der Redoxzonierung im Grundwasserleiter (verändert nach Appelo & Postma (2005) und Langguth & Voigt (2004)).	13
Abbildung 5 pH/E_H möglich Stabilitätsfelder für mikrobielle Nitratumsatzprozesse (verändert nach Becking et al. (1960))	15
Abbildung 6 Schema der mikrobiell induzierten Eisensulfid und –disulfidbildung in Abhängigkeit von oxischen und anoxischen Verhältnissen im Grundwasserleiter (verändert nach Rickard & Luther (2007), Wilkin & Barnes (1997) und Appelo & Postma (2005))	17
Abbildung 7 Einfache mathematische Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze nach 0., 1. und 2. Ordnung für die Reaktion $A \rightarrow B$ (0. und 1. Ordnung) bzw. $A+A \rightarrow B$ (2. Ordnung), verändert nach Appelo & Postma (2005)	21
Abbildung 8. Mächtigkeit des Quartärs im Hessischen Ried verändert nach Hagedorn (2004)	27
Abbildung 9 Geologische Karte des Hessischen Rieds, GÜK 1 : 200.000	28
Abbildung 10 Hydrogeologische Situation im oberen Grundwasserleiter des Hessischen Rieds; links: Flurabstand und Grundwassergleichen (Stand 2001) ; rechts: Verteilung, Lage und Mächtigkeit des Oberen Tons (Weber et al., 2015)	30
Abbildung 11 Flächengemittelte jährliche Grundwasserneubildung im Hessischen Ried (BGS, 2012)	31
Abbildung 12 Diffuse Stoffeinträge in das Grundwasser (Sickerwasser) unter nitrateintragsgefährdeten Gebieten (rot) und auf Böden mit hoher Denitrifikationsleistung (grün), abgeleitet aus gemessenen Stoffkonzentrationen (1980 - 2011) in 12 GWM im Hessischen Ried (Weber et al., 2015).	34
Abbildung 13 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 2000-2012. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen (Weber et al., 2015)	37
Abbildung 14 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 1990 - 1999. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen (Weber et al., 2015)	38

Abbildung 15 Mittlere Nitrat-Konzentrationen im Messzeitraum 1980 - 1989. Weiße Kreise zeigen Messstellen, für die in diesem Zeitraum keine bzw. zwei oder weniger Messwerte vorliegen (Weber et al. (2015)).	39
Abbildung 16 Schichtung der Nitratbelastung im Hessischen Ried: Mittlere im Zeitraum 2000-2012, Nitrat-Konzentrationen in Grundwassermessstellen in Abhängigkeit der Tiefenlage der Filteroberkante (Weber et al., 2015).	40
Abbildung 17 Lage der Bohrungen (EB – Eschollbrücken, JW - Jägersburger Wald) und der acht zur tiefenorientierten Beprobung ausgewählten Grundwassermessstellen im Hessischen Ried mit hydrogeologischer Situation (5 WRRL Grundwasserkörper, Grundwassergleichen (2001, Intervall 2,5 m) sowie Verbreitung und Mächtigkeit des Oberen Tons)	43
Abbildung 18 Aufbau des Packersystems mit integrierter Tauchpumpe zur tiefenorientierten Probenahme.	44
Abbildung 19 Schema des CRS-Verfahrens (inkl. AVS) nach (Knipp, 2012)	50
Abbildung 20 AVS/CRS-Extraktion der Sulfide zur Ermittlung der isotopischen Zusammensetzung; links: Aufschluss der Sedimentproben in kochender CrCl_2 -Lösung und Überführung des H_2S in Zinkacetatlösung (weißer Niederschlag, ZnS); Mitte: Bildung von Ag_2S durch Zugabe von NH_3 - und AgNO_3 -Lösung zur ZnS -Suspension; rechts: neutral gewaschenes Filtrat – Ag_2S (Abbildung verändert nach Knipp (2012))	55
Abbildung 21 Prinzip der N_2/Ar Methode, Anreicherung von N_2 ($\text{N}_{2\text{Exzess}}$) durch Abbau von Nitrat auf dem Fließpfad und daraus resultierende Änderung des N_2/Ar Verhältnisses im Grundwasser.	61
Abbildung 22 Aufbau und Zusammensetzung der Replikate für die Batchversuche Versuchsreihe 1., 2. mit synthetischem Grundwasser und Kontrollversuch mit deionisiertem Wasser in Zentrifugengefäßen	66
Abbildung 23 Versuchsaufbau, Säule mit Probenahmeports A1 bis A4 und A0 (Abkürzungen: NO_3^- -haltiges synthet. GW = nitrathaltiges synthetisches Grundwasser; N_2 = Stickstoffgas) nach Michels (2015).	67
Abbildung 24 Säule mit Probe-nahmeports (Miniatursaug-kerzen), zu rd. 7 cm befüllt	67
Abbildung 25 Ergebnisse der Multiparametermessungen – Redoxverhältnisse (Redoxpotential) in 33 GWM im Hessischen Ried	77
Abbildung 26 Variation der Redoxgrenze in der Messstelle G40881, Multiparametermessung zu verschiedenen Zeitpunkten	80
Abbildung 27 Bereiche mit überwiegend oxischen Bedingungen (nördlicher Bereich) und überwiegend anoxischen Bedingungen (südlicher Bereich) mit Profilschnitt (DGM1, stark überhöht) durch ausgewählte Messstellen von Ost nach West mit dem Verlauf der gemessenen bzw. vermuteten Redoxgrenze (blau gestrichelt), basierend auf den Ergebnissen der Multiparametermessungen v. August 2012, mit der Lage des gemessenen Grundwasserspiegels (blaue Linie) und der Lage des Oberen Tons (braun).	81

Abbildung 28 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in den Wasserproben von 5 der 8 ausgewählten Messstellen (9 v. 11 Intervalle) im Vgl. zu Nitratquellen nach Kendall et al. (2008) und der Denitrifikation mit „ <i>Sulfurimonas gotlandica</i> “ nach Frey et al. (2014)	83
Abbildung 29 Verteilung und Gehalt von TOC (+) und CRS (\diamond) in den Bohrungen von (A) Eschollbrücken G41473 und (B) Jägersburger Wald G3373.....	84
Abbildung 30 Konzentration des anorganischen (TIC) und organischen Kohlenstoffs (TOC) sowie des Gesamtschwefelgehalts (WDRFA) und Sulfidschwefels (CRS) in den Sedimenten von Eschollbrücken und dem Jägersburger Wald.....	85
Abbildung 31 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (Kapitel 4.4.4) bei pH 8,5 (Schritt 1) und pH 5 (Schritt 2).....	87
Abbildung 32 Ergebnisse der konsekutive Extraktion von Schwefel (Sulfat), Calcium und Eisen mit wässriger pH 5 - Lösung in drei aufeinanderfolgenden Schritten (pH5 I, II und III) mit vorheriger Extraktion mit deionisiertem Wasser (deion. Wasser) an den Sedimenten JW 25 – 26 m, JW 35 – 36 m und EB 24,5 – 25,4 m. Die Berechnung der Feststoffgehalte (mmol/kg) erfolgte anhand des extrahierten Lösungsinhalts (eine Verschleppung der Konzentration durch Haft-/Porenwasser zw. den Schritten bei der Versuchsdurchführung wurde bei der Auswertung/Berechnung mit pauschal 5% berücksichtigt)	88
Abbildung 33 REM–BSE Aufnahmen von Sedimenten des Jägersburger Waldes, Die EDX-Spektren (gemessen auf den hellen Bereichen der BSE-Bildes) bestätigen, dass es sich um eisen-/schwefelhaltige Kristalle handelt. Planare hexagonale Kristalle (vermutl. Pyrrhotin oder Jarosit) wurden in einer Tiefe von 25 – 26 m gefunden (Bild oben), framboidaler Pyrit (Durchmesser ca. 10 μm) wurde in einer Tiefe von 35 - 36 m nachgewiesen (Bild unten).....	89
Abbildung 34 Zusammensetzung der Schwefelspezies in ausgewählten Proben (Zusammenfassung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, der Extraktion mit Dichlormethan und der Festphasenanalytik)	92
Abbildung 35 Entwicklung der Nitrat-, Sulfat- und Hydrogencarbonatkonzentration in Batch-Nitratabbauversuchen der 1. Versuchsreihe (siehe Kap. 4.6.1) mit Bohrkernproben Jägersburger Wald, JW 25 – 26 (■) und JW 35 – 36 (\diamond)	93
Abbildung 36 Entwicklung der Nitrat- und Sulfatkonzentration, der pH-Werte sowie der $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat und $\delta^{15}\text{N}$ -Nitrat -Isotopie in Nitratabbauversuchen der 2. Versuchsreihe (siehe Kap. 4.6.1) mit Bohrkernproben des Jägersburger Waldes, JW 25 - 26 (■ 2. Versuchsreihe, □ zusätzliche Wiederholungsversuche) und Eschollbrücken, EB 24,5 - 25,4 (× 2. Versuchsreihe)) in nitrathaltigem Wasser (100 mg/l Nitrat als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	94
Abbildung 37 Nitratabbaukinetik nullter Ordnung (k_0) der 1. u. 2. Versuchsreihe	94
Abbildung 38 Vergleich von gemessener Sulfatkonzentration zum theoretischen Anteil an gelöstem Sulfat, der sich aus autotropher Denitrifikation unter der Annahme von 100% autotrophem Abbau gebildet haben könnte (berechnet aus abgebautem Nitrat).	96

Abbildung 39 Entwicklung der Sulfatkonz., der $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ -Sulfat-Isotopie, der HCO_3^- -Konzentration und des pH-Wertes in Kontrollversuchen (deionisiertes, sauerstofffreies Wasser) mit den Sedimenten JW 25 - 26 (■) und EB 24,5 - 25,4 (◇)	96
Abbildung 40 Konsekutive Extraktion am originalem Sediment (JW 25 – 26 m) sowie den Sedimenten nach den Batchversuchen (2. Versuchsreihe, JW 25 – 26 m) der Tage 1, 28 und 91.	97
Abbildung 41 Ergebnisse der XANES-Messungen der Sedimente des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) sowie dem Material aus der zweiten Versuchsreihe der Batchversuche (JW 25 - 26 m); oben und rechts die Ergebnisse des “linear combination fitting” und unten links die Entwicklung des molaren Verhältnisses von Sulfiden (FeS_2 (Pyrit) als Referenz) und Sulfaten (Na_2SO_4 als Referenz).....	98
Abbildung 42 Errechnete und gemessene Bromid-Durchbruchskurven bei Durchführung des Tracertests nach Kapitel 4.7.2 (Gleichung 20) am Auslass (Effluent) von Säule I.....	99
Abbildung 43 Konzentrationen der Kationen Nitrat, Nitrit, Sulfat, Hydrogencarbonat und Ammonium am Auslass (Effluent) von Säule I.	100
Abbildung 44 Konzentrationen der Anionen Calcium, Magnesium und Natrium am Auslass (Effluent) von Säule I.	101
Abbildung 45 Eisen- und Mangankonzentrationen und pH-Wert am Auslass (Effluent) von Säule I.....	101
Abbildung 46 Konzentration von Nitrat, Nitrit, Sulfat und Calcium an den Ports A1 bis A4 in der Säule I.....	102
Abbildung 47 Errechnete und gemessene Bromid-Durchbruchskurven bei Durchführung des Tracertests nach Kapitel 4.7.2 (Gleichung 20) am Auslass (Effluent) von Säule II.....	103
Abbildung 48 Konzentrationen der Kationen Nitrat, Nitrit, Sulfat und Hydrogencarbonat sowie der Summe aus Nitrat und Nitrit am Auslass (Effluent) von Säule II. Unterteilung in der Beobachtungen in 5 Phasen.....	103
Abbildung 49 Konzentrationen der Kationen Calcium, Magnesium und Natrium am Auslass (Effluent) von Säule II. Unterteilung der Beobachtungen in fünf Phasen.....	104
Abbildung 50 Eisen- und Mangankonzentrationen und pH-Wert am Auslass (Effluent) von Säule II.....	104
Abbildung 51 Konzentration von Nitrat, Nitrit, Sulfat und Calcium an den Ports A1 bis A4 in der Säule II.....	106
Abbildung 52 Konzentrationen der Ionen Nitrat, Nitrit, Sulfat und im Säulenprofil der Säule II zu ausgewählten Messzeitpunkten (PV = ausgetauschtes Porenvolumen; A1 bis A4 = Probenahmeports, A0 = Auslass). Fließrichtung von unten (A1) nach oben (A0 – Auslass)	107
Abbildung 53 Prozentualer Nitratabbau in den Probenahmeports (A1 – A4) sowie am Auslass (A0-oben) in der Säule II über die Versuchsdauer.....	108

Abbildung 54 Isotopie des beim Säulenversuch (Säule II) gelösten Sulfats und Nitrats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ und $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$) mit Konzentrationsverlauf sowie des im ursprünglichen synthetischen Grundwasser gelösten Sulfats ($\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (syn. GW)) und der Isotopie der Sulfide ($\delta^{34}\text{S-Sulfid}$ (CRS)).....	110
Abbildung 55 Anreicherungsfaktor ϵ im Vergleich zum Nitratabbau in den Phasen des Säulenversuchs (Säule II).....	111
Abbildung 56 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ in den verschiedenen Phasen des Säulenversuchs (Säule II) im Vergleich zum Isotopenverhältnis von 1:1 (heterotroph) und 0,5:1 (autotroph) der Denitrifikation mit „ <i>Sulfurimonas gotlandica</i> “ nach Frey et al. (2014).....	111
Abbildung 57 Grafische Darstellung der Ergebnisse der inversen Modellierung mit HP1, basierend auf der Bromid-Durchbruchskurve zu Beginn des Versuchs in Säule II.....	112
Abbildung 58 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonzentration mit Kinetik nach (Prommer & Stuyfzand, 2005); $\text{FeS}_2 = 0,00225$ mol (rd. 120 mg-S/kg); parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,511; parm4 = 400.....	113
Abbildung 59 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonz., Kinetik nach (Prommer & Stuyfzand, 2005); $\text{FeS}_2 = 0,0013898$ mol (rd. 76 mg-S/kg); parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,511; parm4 = 400.....	114
Abbildung 60 Ergebnisse der Modellierung der Nitrat- und Sulfatkonz., Kinetik nach (Prommer & Stuyfzand, 2005); mit zweistufigen verschiedenen Phasen Pyritea ($\text{FeS}_2 = 0,0011$ mol (rd. 60 mg-S/kg); parm1 = 0,01; parm2 = 0,12; parm3 = -0,54; parm4 = 370; $k_{\text{Nitreda}} = 0,001$, Lag-Time = $2,7 \cdot 10^6$ sek) und Pyriteb ($\text{FeS}_2 = 0,004$ mol (rd. 219 mg-S/kg); parm1 = 0,001; parm2 = 0,29; parm3 = -0,6; parm4 = 500; $k_{\text{Nitreda}} = 0,00105$, Lag-Time = $5,3 \cdot 10^6$ sek.).....	114
Abbildung 61 Ergebnis der Modellierung nach Knabe et al. (2018) am Auslass (durchgezogene Linie) mit dem 95% Konfidenzintervall (gestrichelte Linie) und den tatsächlichen Messwerten (Punkte mit Fehlerbalken).	117
Abbildung 62 Ergebnis der Modellierung nach Knabe et al. (2018) an den Probenahmeports (durchgezogene Linie) mit dem 95% Konfidenzintervall (gestrichelte Linie) und den tatsächlichen Messwerten mit Fehlerbalken (95% Konfidenz).	118
Abbildung 63 oben: Verteilung der Mikroorganismen und der Reduktionsmittel (gelöster Kohlenstoff – SOC und Pyrit) in der modellierten Säule zu fünf verschiedenen Zeitpunkten im Vergleich zur Nitratkonzentration.....	119
Abbildung 64 Entwicklung der Sulfatkonzentration und –isotopie nitrathaltigen und nitratfreien Batchversuchen mit Sedimenten des Jägersburger Waldes (JW 25 - 26) mit einer Dauer von 91 Tagen;	121
Abbildung 65 Zustromverhältnisse zu den Filterstrecken der acht ausgewählten Messstellen (Untersuchung von Nitratreintrag und Abbau, Kap. 5.1.2) sowie der Bohrungen in Eschollbrücken EB und im Jägersburger Wald (JW) (Modellergebnisse basierend auf BGS (2012) nach Weber et al. (2015))	128

Abbildung 66 Gemessene $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$ in Wasserproben der acht ausgewählten Messstellen im Vergleich zur gemessenen $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfid-Isotopie der Sedimentproben JW und publizierten Daten zur Düngemittel-Isotopie und Sulfid-Isotopie nach Knöller et al. (2005).....	130
Abbildung 67 Schematische Darstellung des Nitratreintrags und -abbaus auf dem Fließpfad im Anstrom von zwei unterschiedlichen Grundwassermessstellen (A): G40881 mit dominierend heterotrophem Abbau und vergleichsweise geringen Abbauraten (B): 14081 mit überwiegend autotrophem Abbau und hohen Abbauraten	131
Abbildung 68 Zusammenhang zwischen Sulfatkonzentration (ober- und unterhalb von 200 mg/l) und der Sulfatisotopie in den Grundwasserproben.....	132
Abbildung 69 Verlagerung der Redoxfront im Grundwasserleiter mit der Fließrichtung entlang von Stromröhren (blau) in Abhängigkeit vom Nitratreintrag, der Grundwasserneubildung und des in den Sedimenten zur Verfügung stehenden Abbaupotentials.....	136
Abbildung 70 Verlagerungsgeschwindigkeit der Redoxfront als Verhältnis von V_{Front} zu v_a [%] (Primärachse) bzw. als V_{front} [m/d] bei $v_a = 0,013$ m/d (Sekundärachse) in Abhängigkeit vom Nitratreintrag [kg-N/(ha·a)] bzw. der Nitratkonzentration [mg/l] bei einer Grundwasserneubildung von 154 mm/a.....	136
Abbildung 71 Oben: schematischer Vertikalschnitt durch den GWK 2396_3101 aus Weber et al. (2015), die Messstellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden und das Wasserwerk Eschollbrücken sind hervorgehoben. (Da die Schlieren nicht entlang einer Bahnlinie dargestellt sind, sondern auf das Transekt projiziert wurden, sind die hydraulischen Gradienten gegenüber der Realität stark überhöht); Unten/links: Karte des Hessischen Rieds mit dem Verlauf des oben gezeigten Vertikalschnitts (rote gestrichelte Linie), der Lage und Mächtigkeit des Oberen Tons sowie der Lage der, im Rahmen dieser Arbeit, untersuchten Grundwassermessstellen und Bohrungen	138
Abbildung 72 Nitratreintragsgefährdete Gebiete als Risikogebiete im Hessischen Ried (Weber et al., 2015)	140

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Erscheinungsformen, Quellen u. negative Auswirkungen reaktiver Stickstoffverbindungen in der Umwelt.....	7
Tabelle 2 Vergleich der Gibbsschen Freien Energie von heterotropher und autotropher Denitrifikation.....	13
Tabelle 3 Angaben zum limitierenden Sauerstoffgehalt bei der Denitrifikation nach Wendland & Kunkel (1999)	14
Tabelle 4 Relevante Eisensulfid und -disulfidminerale in Sedimenten, Festphasen im Fe-S System nach Rickard & Luther (2007)	16
Tabelle 5 Überblick über die Spannweite von Denitrifikationsraten in sedimentären Grundwasserleitern in wissenschaftlichen Veröffentlichungen	25
Tabelle 6 Landwirtschaftliche Flächennutzung (LNF) nach Weber et al. (2015)	31
Tabelle 7 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Schwefel mit der WDRFA-Methode nach Knipp (2012).....	49
Tabelle 8 Grenzwerte für die Erfassung von Eisen (Pyrit) mit der WDRFA-Methode nach Knipp (2012)	49
Tabelle 9 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Schwefel mit der CRS-Methode nach Knipp (2012)	52
Tabelle 10 Genauigkeit und Grenzwerte für die Erfassung von Kohlenstoff mit der zweistufigen Verbrennungsmethode (TOC/TIC-Methode) nach Knipp (2012)	53
Tabelle 11 Spezifikationen der zur Multiparametermessung verwendeten Sonden	59
Tabelle 12 Ausgangskonzentration in der Säule und Konzentration am Einlass (synth. Grundwasser).....	75
Tabelle 13 Grundwassermessstellen mit oxischen Bedingungen ($E_H > 200$ mV) innerhalb der Filterstrecke	78
Tabelle 14 Grundwassermessstellen mit anoxischen Bedingungen ($E_H < 200$ mV) innerhalb der Filterstrecke	78
Tabelle 15 Grundwassermessstellen mit Redoxsprung innerhalb der Filterstrecke	79
Tabelle 16 Ergebnisse der Wasseranalysen in acht ausgewählten Messstellen (11 Intervalle), Berechnung des Nitrat-eintrags und Abbaufortschritts anhand der NO_3^- - und $\text{N}_{2\text{Exzess}}$ - Konzentrationen (sortiert nach NO_3^- -Eintrag), (n. b. – nicht bestimmbar)	82
Tabelle 17 Ergebnisse der Dichlormethan-Extraktionsversuche (Extraktion von elementarem Schwefel S(0))	88
Tabelle 18 Gehalt an Sulfiden (CRS) und organischem Kohlenstoff (TOC) in den Sedimenten und deren Anteil am Gesamtgehalt des theoretisch vorhandenen Abbaupotentials (autotroph = CRS und heterotroph = TOC).....	90

Tabelle 19 Geschwindigkeitskonstanten 0. Ordnung zwischen den einzelnen Probenahmeports A1 bis A4 und dem Effluenten A0 in Säule II (PV = ausgetauschtes Porenvolumen, grün: Abbaupotential vorhanden; orange: Abbaukinetik/-potential lässt nach; rot: kein Abbaupotential mehr vorhanden, Reduktionsmittel vollständig aufgezehrt; blau: ankommende Nitratkonzentration ist Null). 109

Tabelle 20 Vergleich der Parameter und Interpretation der verschiedenen Anpassungsschritte mit den Ergebnissen aus Prommer & Stuyfzand (2005) 116

Tabelle 21 Berechnete durchschnittliche Abbauraten im Vergleich zum Anteil des autotrophen Abbaus am Gesamtnitratabbau entlang der Fließstrecke 132

11. Literaturverzeichnis

- André, L., Pauwels, H., Dictor, M. C., Parmentier, M. & Azaroual, M.: Experiments and numerical modelling of microbially-catalysed denitrification reactions. *Chemical Geology* **287**, 171-181, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.06.008> (2011)
- Appelo, C. A. J. & Postma, D.: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Second Edition. (Taylor & Francis, 2005)
- Appelo, C. A. J., Verweij, E. & Schäfer, H.: A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Applied Geochemistry* **13**, 257-268, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00070-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00070-X) (1998)
- Aravena, R. & Robertson, W. D.: Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* **36**, 975-982, doi:10.1111/j.1745-6584.1998.tb02104.x (1998)
- Ballantine, K. A., Groffman, P. M., Lehmann, J. & Schneider, R. L.: Stimulating Nitrate Removal Processes of Restored Wetlands. *Environmental Science & Technology* **48**, 7365-7373, doi:10.1021/es500799v (2014)
- Becking, L. G. M. B., Kaplan, I. R. & Moore, D.: Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. *The Journal of Geology* **68**, 243-284, doi:10.2307/30059218 (1960)
- Bergmann, A., van Straaten, L., van Berk, W., Dietrich, P., Franko, U. & Kiefer, J.: Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern. Abschlussbericht im DVGW F&E-Vorhaben W1/06/08, Bearbeiter: C. Hansen, S. Wilde, F.-A. Weber, S. Häußler (2013)
- Berner, R. A.: Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* **268**, 1-23, doi:10.2475/ajs.268.1.1 (1970)
- BGS. Grundwassermodellrechnungen zum Bewirtschaftungskonzept der Stadtwaldwasserwerke, Phase 2 - Dokumentation des Grundwassermodells. BGS Umwelt, Brandt Gerdes Sitzmann Umweltplanung GmbH. (2012)
- Bisutti, I., Hilke, I. & Raessler, M.: Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **23**, 716-726, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.003> (2004)
- Blume, H. P., Horn, R., Brümmer, G. W., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Schachtschabel, P. & Wilke, B. M.: *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. (Spektrum Akademischer Verlag, 2010)
- BMU: *Die Wasserrahmenrichtlinie - Auf dem Weg zu guten Gewässen*. (Berlin, 2010)
- BMU & BMELV. *Nitratbericht 2008*. Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) & Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), 2008)

-
- BMU & BMELV. Nitratbericht 2012. Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) & Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), 2012)
- BMUB & BMEL. Nitratbericht 2016, Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit sowie für Ernährung und Landwirtschaft. (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) & Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL), 2017)
- Böhlke, J.-K.: Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal* **10**, 153-179, doi:10.1007/s10040-001-0183-3 (2001)
- Böhlke, J. K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G. & Landon, M.: Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. *Water Resources Research* **38**, 10-11-10-26, doi:10.1029/2001wr000663 (2002)
- Bosch, J., Lee, K.-Y., Jordan, G., Kim, K.-W. & Meckenstock, R. U.: Anaerobic, Nitrate-Dependent Oxidation of Pyrite Nanoparticles by *Thiobacillus denitrificans*. *Environmental Science & Technology* **46**, 2095-2101, doi:10.1021/es2022329 (2011)
- Böttcher, J. & Strebel, O.: Die mittlere Nitratkonzentration des Grundwassers in Sandgebieten in Abhängigkeit von der Bodennutzungsverteilung. *Wasser und Boden* **8**, 383-387 (1987)
- Böttcher, J., Strebel, O. & Duynisveld, W. H. M.: Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergesteins-Aquifers. *Geologisches Jahrbuch C* **51**, 40 (1989)
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. & Schmidt, H. L.: Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* **114**, 413-424 (1990)
- Bradley, P. M., Fernandez, M. & Chapelle, F. H.: Carbon limitation of denitrification rates in an anaerobic groundwater system. *Environmental Science & Technology* **26**, 2377-2381, doi:10.1021/es00036a007 (1992)
- Bragan, R. J., Starr, J. L. & Parkin, T. B.: Shallow Groundwater Denitrification Rate Measurement by Acetylene Block. *J. Environ. Qual.* **26**, 1531-1538, doi:10.2134/jeq1997.00472425002600060012x (1997)
- Brandes, J. A. & Devol, A. H.: A global marine-fixed nitrogen isotopic budget: Implications for Holocene nitrogen cycling. *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 1120, doi:10.1029/2001gb001856 (2002)
- Canfield, D. E., Raiswell, R., Westrich, J. T., Reaves, C. M. & Berner, R. A.: The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* **54**, 149-155 (1986)
- Carrey, R., Otero, N., Soler, A., Gómez-Alday, J. J. & Ayora, C.: The role of Lower Cretaceous sediments in groundwater nitrate attenuation in central Spain: Column experiments.

Applied Geochemistry **32**, 142-152,
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.009> (2013)

- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. K. & Hilkert, A.: Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method. *Analytical Chemistry* **74**, 4905-4912, doi:10.1021/ac020113w (2002)
- Clark, I. D. & Fritz, P.: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. (Taylor & Francis, 1997)
- Clement, T. P., Peyton, B. M., Skeen, R. S., Jennings, D. A. & Petersen, J. N.: Microbial growth and transport in porous media under denitrification conditions: experiments and simulations. *Journal of Contaminant Hydrology* **24**, 269-285, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(96\)00014-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(96)00014-9) (1997)
- Dämmgen, U.: Atmospheric nitrogen dynamics in Hesse, Germany, Creating the data base: 1. Bulk deposition of acidifying and eutrophying species. *Landbauforschung Völkenrode* **56(3-4)**, 177-138 (2007)
- Devlin, J. F., Eedy, R. & Butler, B. J.: The effects of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediments from a municipal water supply aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* **46**, 81-97, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(00\)00126-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00126-1) (2000)
- DIN_19528. "Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen," (2009).
- DIN_32645. "Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung " (1994).
- DIN_38402-42. "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)," (2005).
- DIN_51724-2. in Part 2: Species (Berlin (Beuth), 1999)
- DIN_66111. "Partikelgrößenanalyse; Sedimentationsanalyse; Grundlagen," (1989).
- DIN_66165-2. "Partikelgrößenanalyse - Siebanalyse - Teil 2: Durchführung," (1987).
- DIN_EN_13137. "Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten," (2001).
- DIN_ISO_5725-1. "Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe " (1997).
- Ding, L.-J., An, X.-L., Li, S., Zhang, G.-L. & Zhu, Y.-G.: Nitrogen Loss through Anaerobic Ammonium Oxidation Coupled to Iron Reduction from Paddy Soils in a Chronosequence. *Environmental Science & Technology* **48**, 10641-10647, doi:10.1021/es503113s (2014)
- Doherty, J.: *Model-Independent Parameter Estimation User Manual* (Watermark Numerical Computing, 2016)

-
- Duan, W.-M., Coleman, M. L. & Pye, K.: Determination of reduced sulphur species in sediments—an evaluation and modified technique. *Chemical Geology* **141**, 185-194 (1997)
- DVGW. "Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen," *Arbeitsblatt DVGW W 112:2011-10*(2011).
- DVGW. "Möglichkeiten der Effizienzkontrolle von Maßnahmen zur Grundwasser schonenden Bodennutzung am Beispiel des Stickstoffs -Technische Regel. ," *Arbeitsblatt W 104-2*(2013).
- DVWK.: Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. (Verlag Paul Parey, 1989)
- Dyer, S. A.: *Wiley Survey of Instrumentation and Measurement*. (Wiley, 2004)
- Ebeling, J., Näveke Rolf, Wieland Hansjörg & Joachim, W.: Beobachtungen zur Nitratreduktion in pleistozänen Grundwasserleitern. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* **Band 139**, 425 - 433 (1988)
- Eckert, P. & Appelo, C. A. J.: Hydrogeochemical modeling of enhanced benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) remediation with nitrate. *Water Resources Research* **38**, 5-1-5-11, doi:10.1029/2001wr000692 (2002)
- Engelhardt, I., Piepenbrink, M., Trauth, N., Stadler, S., Kludt, C., Schulz, M., Schüth, C. & Ternes, T. A.: Comparison of tracer methods to quantify hydrodynamic exchange within the hyporheic zone. *Journal of Hydrology* **400**, 255-266, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.01.033> (2011)
- Ernstsen, V.: Reduction of nitrate by Fe₂₊ in clay minerals. *The Clay Minerals Society* **44**, 559 - 608 (1996)
- Ernstsen, V., Binnerup, S. J. & Sørensen, J.: Reduction of nitrate in clayey subsoils controlled by geochemical and microbial barriers. *Geomicrobiology Journal* **15**, 195-207, doi:10.1080/01490459809378076 (1998)
- Eschenbach, W. & Well, R.: Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from shorter-term incubation experiments and sediment properties. *Biogeosciences* **10**, 1013-1035, doi:10.5194/bg-10-1013-2013 (2013)
- Fossing, H. & Jørgensen, B. B.: Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry* **8**, 205-222, doi:10.1007/bf00002889 (1989)
- Frey, C., Hietanen, S., Jürgens, K., Labrenz, M. & Voss, M.: N and O isotope fractionation in nitrate during chemolithoautotrophic denitrification by *Sulfurimonas gotlandica*. *Environmental Science & Technology* **48**, 13229-13237, doi:10.1021/es503456g (2014)
- Fritsche, H.-G., Hemfler, M., Kämmerer, D., Leßmann, B., Mittelbach, G., Peters, A., Pöschl, W., Rumohr, S. & Schlösser-Kluger, I.: Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume von Hessen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). *Geol. Jb. Hessen* **130** (2003)

-
- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B. & Cosby, B. J.: The Nitrogen Cascade. *BioScience* **53**, 341-356, doi:10.1641/0006-3568(2003)053[0341:tnc]2.0.co;2 (2003)
- Gorski, C. A., Aeschbacher, M., Soltermann, D., Voegelin, A., Baeyens, B., Marques Fernandes, M., Hofstetter, T. B. & Sander, M.: Redox Properties of Structural Fe in Clay Minerals. 1. Electrochemical Quantification of Electron-Donating and -Accepting Capacities of Smectites. *Environmental Science & Technology* **46**, 9360-9368, doi:10.1021/es3020138 (2012a)
- Gorski, C. A., Klüpfel, L., Voegelin, A., Sander, M. & Hofstetter, T. B.: Redox Properties of Structural Fe in Clay Minerals. 2. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Electron Transfer Irreversibility in Ferruginous Smectite, SWa-1. *Environmental Science & Technology* **46**, 9369-9377, doi:10.1021/es302014u (2012b)
- Gorski, C. A., Klüpfel, L. E., Voegelin, A., Sander, M. & Hofstetter, T. B.: Redox Properties of Structural Fe in Clay Minerals: 3. Relationships between Smectite Redox and Structural Properties. *Environmental Science & Technology* **47**, 13477-13485, doi:10.1021/es403824x (2013)
- Green, C. T., Puckett, L. J., Bohlke, J. K., Bekins, B. A., Phillips, S. P., Kauffman, L. J., Denver, J. M. & Johnson, H. M.: Limited occurrence of denitrification in four shallow aquifers in agricultural areas of the United States. *J. Environ. Qual.* **37**, 994-1009, doi:10.2134/jeq2006.0419 (2008)
- Groffman, P. M., Altabet, M. A., Böhlke, J. K., Butterbach-Bahl, K., David, M. B., Firestone, M. K., Giblin, A. E., Kana, T. M., Nielsen, L. P. & Voytek, M. A.: Methods for Measuring Denitrification: Diverse Approaches to a Difficult Problem. *Ecological Applications* **16**, 2091-2122 (2006)
- Hagedorn, E.-M.: Sedimentpetrographie und Lithofazies der jungtertiären und quartären Sedimente im Oberrheingebiet, Universität Köln, (2004)
- Hansen, C., Bergmann, A., Weber, F.-A., van Straaten, L., Wilde, S., Häußler, S., Rödelberger, M., Dietrich, P. & Franko, U.: Konsequenzen nachlassenden Nitratabbaus in Grundwasserleitern. *ewp - energie wasser praxis* **10**, 44-49 (2011)
- Hansen, H. C. B., Borggaard, O. K. & Sørensen, J.: 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**, 2599-2608, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90131-7](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90131-7) (1994)
- Hansen, H. C. B. & Koch, C. B.: Reduction of nitrate to ammonium by sulphate green rust: activation energy and reaction mechanism. *Clay Minerals* **33**, 87-101, doi:10.1180/000985598545453 (1998)
- Harmel, R.: Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie zur Untersuchung kleiner Substanzmengen staubförmiger Proben. (2001)
- Hayes, J. M.: An Introduction to Isotopic Calculations. *Conference Proceedings* (2004)
- HLUG: Beiträge zur Erstellung einer atmosphärischen Stickstoff-Bilanz für Hessen. (Wiesbaden, 2010)

-
- HMUKLV. Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie in Hessen - Bewirtschaftungsplan 2015-2021. Vol. 1. Auflage (Hessisches Ministerium für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, 2015)
- HMULV: Das Hessische Ried: zwischen Vernässung und Trockenheit. Report No. 9783892742371, (Hess. Ministerium für Umwelt, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz, 2005)
- Hofstetter, T. B., Schwarzenbach, R. P. & Haderlein, S. B.: Reactivity of Fe(II) Species Associated with Clay Minerals. *Environmental Science & Technology* **37**, 519-528, doi:10.1021/es025955r (2002)
- Holocher, J., Peeters, F., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Brennwald, M., Kinzelbach, W. & Kipfer, R.: Experimental investigations on the formation of excess air in quasi-saturated porous media. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 4103-4117, doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00992-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00992-4) (2002)
- Hölting, B. & Coldewey, W. G.: Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie ; 90 Tabellen. (Spektrum Akademischer Verlag, 2009)
- Hoppe, A.: Geowissenschaftlicher Atlas von Hessen. (HLfB, 1999)
- Hornig, C.-S. & Roberts, A. P.: Authigenic or detrital origin of pyrrhotite in sediments?: Resolving a paleomagnetic conundrum. *Earth and Planetary Science Letters* **241**, 750-762, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.008> (2006)
- Jacques, D. & Simunek, J.: User manual of the multicomponent variably-saturated flow and transport model HP1. (SCK-CEN, Boeretang 200, 2400 Mol (Belgium), 2005)
- Jasper, J. T., Jones, Z. L., Sharp, J. O. & Sedlak, D. L.: Nitrate Removal in Shallow, Open-Water Treatment Wetlands. *Environmental Science & Technology*, doi:10.1021/es502785t (2014)
- Jetten, M. S. M., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K. T., Schalk, J., van Dongen, U. G. J. M., van de Graaf, A. A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M. C. M. & Kuenen, J. G.: The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiology Reviews* **22**, 421-437, doi:10.1111/j.1574-6976.1998.tb00379.x (1998)
- Jorgensen, C. J., Jacobsen, O. S., Elberling, B. & Aamand, J.: Microbial Oxidation of Pyrite Coupled to Nitrate Reduction in Anoxic Groundwater Sediment. *Environmental Science & Technology* **43**, 4851-4857, doi:10.1021/es803417s (2009)
- Kana, T. M., Darkangelo, C., Hunt, M. D., Oldham, J. B., Bennett, G. E. & Cornwell, J. C.: Membrane Inlet Mass-Spectrometer for Rapid High-Precision Determination of N-2, O-2, and Ar in Environmental Water Samples. *Analytical Chemistry* **66**, 4166-4170, doi:10.1021/ac00095a009 (1994)
- Kao, S.-J., Hornig, C.-S., Roberts, A. P. & Liu, K.-K.: Carbon-sulfur-iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation. *Chemical Geology* **203**, 153-168, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.007> (2004)
- Kendall, C. & Caldwell, E. A.: in *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (ed Carol Kendall/jeffrey J. McDonnell) 51-86 (Elsevier, 1998)

-
- Kendall, C., Elliott, E. M. & Wankel, S. D.: in *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* 375-449 (Blackwell Publishing Ltd, 2008)
- Kilmer, V. J. & Nearpass, D. C.: The Determination of Available Sulfur in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **24**, 337-340, doi:10.2136/sssaj1960.03615995002400050011x (1960)
- KIT. "ANKA Instrumentation Book, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany," (2012): 91.
- Kludt, C., Weber, F.-A., Bergmann, A., Knöller, K., Berthold, G. & Schüth, C.: Identifizierung der Nitratabbauprozesse und Prognose des Nitratabbaupotenzials in den Sedimenten des Hessischen Rieds. *Grundwasser* **21**, 227-241, doi:10.1007/s00767-015-0317-5 (2016)
- Knabe, D., Kludt, C., Jaques, D., Lichtner, P. & Engelhardt, I.: Development of a fully coupled biogeochemical reactive transport model to simulate 1 microbial oxidation of organic carbon and pyrite under nitrate-reducing conditions. *Water Resources Research* **54**, 9264-9286, doi:10.1029/2018WR023202 (2018)
- Knipp, E.: Charakterisierung des Nitratabbaupotenzials an Bohrkernproben aus dem Hessischen Ried – Methodvalidierung zur Lokalisierung regionaler Abbauhorizonte master thesis, Technical University Darmstadt, (2012)
- Knöller, K., Trettin, R. & Strauch, G.: Sulphur cycling in the drinking water catchment area of Torgau-Mockritz (Germany): insights from hydrochemical and stable isotope investigations. *Hydrological Processes* **19**, 3445-3465, doi:10.1002/hyp.5980 (2005)
- Knöller, K., Vogt, C., Haupt, M., Feisthauer, S. & Richnow, H.-H.: Experimental investigation of nitrogen and oxygen isotope fractionation in nitrate and nitrite during denitrification. *Biogeochemistry* **103**, 371-384, doi:10.1007/s10533-010-9483-9 (2011)
- Knowles, R.: Denitrification. *Microbiological Reviews* **46**, 43-70 (1982)
- Kölle, W.: in *Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen diffuser Nitrateintrag, Fallstudien* (ed Wolfgang Walther) (Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, 1990)
- Kölle, W., Werner, P., Strebel, O. & Böttcher, J.: Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. *Vom Wasser*, 125-147 (1983)
- Konrad, C.: Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschlands, TU Dresden, (2006)
- Korom, S. F.: Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research* **28**, 1657-1668, doi:10.1029/92wr00252 (1992)
- Korom, S. F., Schlag, A. J., Schuh, W. M. & Kammer Schlag, A.: In situ mesocosms: Denitrification in the Elk Valley aquifer. *Ground Water Monitoring & Remediation* **25**, 79-89, doi:10.1111/j.1745-6592.2005.0003.x (2005)
- Korom, S. F., Schuh, W. M., Tesfay, T. & Spencer, E. J.: Aquifer denitrification and in situ mesocosms: Modeling electron donor contributions and measuring rates. *Journal of Hydrology* **432-433**, 112-126, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.02.023> (2012)

-
- Kupfahl, H. G., Meisl, S., Kümmerle, E. & Bodenforschung, H. L. f.: Erläuterungen zur geologischen Karte von Hessen: 1:25000, Blatt Nr. 6217, Zwingenberg a. d. Bergstrasse. (Hessisches Landesamt für Bodenforschung, 1972)
- Langguth, H.-R. & Voigt, R.: Hydrogeologische Methoden. (Springer Berlin Heidelberg, 2004)
- Lee, E. J., Kim, M., Kim, Y. & Lee, K.-K.: Numerical and field investigation of enhanced in situ denitrification in a shallow-zone well-to-well recirculation system. *Ecological Modelling* **220**, 2441-2449, doi:<http://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.06.014> (2009)
- Lehmann, M. F., Reichert, P., Bernasconi, S. M., Barbieri, A. & McKenzie, J. A.: Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2529-2542, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00085-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00085-1) (2003)
- Liao, L., Green, C. T., Bekins, B. A. & Böhlke, J. K.: Factors controlling nitrate fluxes in groundwater in agricultural areas. *Water Resources Research* **48**, W00L09, doi:10.1029/2011wr011008 (2012)
- Marchand, E. A. & Silverstein, J.: Influence of heterotrophic microbial growth on biological oxidation of pyrite. *Environ Sci Technol* **36**, 5483-5490 (2002)
- Marenco, P. J., Corsetti, F. A., Hammond, D. E., Kaufman, A. J. & Bottjer, D. J.: Oxidation of pyrite during extraction of carbonate associated sulfate. *Chemical Geology* **247**, 124-132, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.10.006> (2008)
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. & Tardieux, P.: Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* **62**, 413-430, doi:10.1007/bf02374138 (1981)
- Mariotti, A., Landreau, A. & Simon, B.: ¹⁵N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1869-1878, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90010-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(88)90010-5) (1988)
- Markl, G.: Minerale und Gesteine: Mineralogie – Petrologie – Geochemie. (Springer Berlin Heidelberg, 2008)
- Marnette, E. C. L., Van Breemen, N., Hordijk, K. A. & Cappenberg, T. E.: Pyrite formation in two freshwater systems in the Netherlands. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4165-4177, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90313-L](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(93)90313-L) (1993)
- Matthess, G., Frimmel, F. H., Hirsch, F., Schulz, H. D. & Usdowski, E.: Progress in hydrogeochemistry: organics, carbonate systems, silicate systems, microbiology, models. (Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 1992)
- Michels, U.: Untersuchung der Nitratabbauprozesse und deren Kinetik in quartären Sedimenten des Hessischen Rieds mittels Säulenexperimenten master thesis thesis, Technical University Darmstadt, (2015)

-
- Misra, C., Nielsen, D. R. & Biggar, J. W.: Nitrogen Transformations in Soil During Leaching: II. Steady State Nitrification and Nitrate Reduction¹. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **38**, 294-299, doi:10.2136/sssaj1974.03615995003800020025x (1974)
- Monod, J.: The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Review of Microbiology* **3**, 371-394, doi:doi:10.1146/annurev.mi.03.100149.002103 (1949)
- NLWKN. Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. *Grundwasser* **15**, 40 (2012)
- Nordstrom, D. K.: Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. (Soil Science Society of America, 1982)
- Nriagu, J. O. & Soon, Y. K.: Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 823-834, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90175-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(85)90175-9) (1985)
- Obermann, P.: Hydrochemische/ hydromechanische untersuchungen zum stoffgehalt von grundwasser bei landwirtschaftlicher nutzung. (Vereinigung Deutscher Gewässerschutz, 1982)
- Ottley, C. J., Davison, W. & Edmunds, W. M.: Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1819-1828 (1997)
- Ottow, J. C. G.: Mechanism of iron-reduction by nitrate reductase inducible aerobic microorganisms. *Naturwissenschaften* **56**, 371-371, doi:10.1007/bf00596937 (1969)
- Painter, H. A.: A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. *Water Research* **4**, 393-450, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(70\)90051-5](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(70)90051-5) (1970)
- Pätsch, M.: Analyse des Depots des Nitratumsatzes und dessen Heterogenität im quartären Grundwasserleiter des Wasserwerks Thülsfelde / Emsland. Berücksichtigung bei der Modellierung des Transportes, TU Dresden, (2006)
- Pingitore Jr, N. E., Meitzner, G. & Love, K. M.: Identification of sulfate in natural carbonates by x-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2477-2483, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00142-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(95)00142-5) (1995)
- Pósfai, M. & Dunin-Borkowski, R. E.: Sulfides in Biosystems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 679-714, doi:10.2138/rmg.2006.61.13 (2006)
- Postma, D.: Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 903-908 (1990)
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. & Larsen, F. in *Water Resources Research* Vol. 27 2027-2045 (1991)
- Preiß, I.: Anwendbarkeit einer Screeningmethode zur Bestimmung des Nitratbaupotenzials mittels Redoxprofilmessungen in Grundwassermessstellen im Hessischen Ried master thesis, (2013)

-
- Prietzl, J., Botzaki, A., Tyufekchieva, N., Brettholle, M., Thieme, J. & Klysubun, W.: Sulfur Speciation in Soil by S K-Edge XANES Spectroscopy: Comparison of Spectral Deconvolution and Linear Combination Fitting. *Environmental Science & Technology* **45**, 2878-2886, doi:10.1021/es102180a (2011)
- Prommer, H. & Stuyfzand, P. J.: Identification of Temperature-Dependent Water Quality Changes during a Deep Well Injection Experiment in a Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology* **39**, 2200-2209, doi:10.1021/es0486768 (2005)
- Punmia, B. C. & Jain, A. K.: *Soil Mechanics and Foundations*. (Laxmi Publications Pvt Limited, 2005)
- Ravel, B. & Newville, M.: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537-541, doi:doi:10.1107/S0909049505012719 (2005)
- Rehm, G. W. & Caldwell, A. C.: Sulfur Supplying Capacity of Soils and the Relationship to Soil Type. *Soil Science* **106**, No. 5, 7 (1968)
- Rickard, D. & Luther, G. W.: Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews* **107**, 514-562, doi:10.1021/cr0503658 (2007)
- Rimstidt, J. D. & Vaughan, D. J.: Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 873-880, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01165-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01165-1) (2003)
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W. N. & Bemment, C. D.: Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* **42**, 4215-4232, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.020> (2008)
- Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, Å. Persson, F. S. Chapin, III, E. Lambin, T. M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H. Schellnhuber, B. Nykvist, C. A. De Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sörlin, P. K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R. W. Corell, V. J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J. Foley. *Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity Ecology and Society* **14(2): 32** (2009)
- Rodríguez-Escales, P., Folch, A., van Breukelen, B. M., Vidal-Gavilan, G. & Sanchez-Vila, X.: Modeling long term Enhanced in situ Biotenitrification and induced heterogeneity in column experiments under different feeding strategies. *Journal of Hydrology* **538**, 127-137, doi:<http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.04.012> (2016)
- Rohmann, U. & Sontheimer, H.: *Nitrat im Grundwasser: Ursachen, Bedeutung, Lösungswege*. (DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Inst. d. Univ. Karlsruhe (TH), 1985)
- Rothe, P.: *Die Geologie Deutschlands: 48 Landschaften im Portrait*. Vol. Auflage: 4., erw. u. aktualis. Auflage (September 2012) 256 (Primus, 2012)
- RP-Darmstadt: *Grundwasserbewirtschaftungsplan Hessisches Ried*. . (Darmstadt, 2013)
- Ryden, J. C.: in *Denitrification in the Nitrogen Cycle* (ed Han L. Golterman) 121-134 (Springer US, 1985)

-
- Schlegel, H. G. & Zaborosch, C.: Allgemeine Mikrobiologie, 7. überarbeitete Auflage. (Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1992)
- Seal, R. R.: Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61**, 633-677, doi:10.2138/rmg.2006.61.12 (2006)
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M. & Böhlke, J. K.: A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater. *Analytical Chemistry* **73**, 4145-4153, doi:10.1021/ac010088e (2001)
- Sigman, D. M., Robinson, R., Knapp, A. N., van Geen, A., McCorkle, D. C., Brandes, J. A. & Thunell, R. C.: Distinguishing between water column and sedimentary denitrification in the Santa Barbara Basin using the stable isotopes of nitrate. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **4**, 1040, doi:10.1029/2002gc000384 (2003)
- Smith, R. L., Garabedian, S. P. & Brooks, M. H.: Comparison of Denitrification Activity Measurements in Groundwater Using Cores and Natural-Gradient Tracer Tests. *Environmental Science & Technology* **30**, 3448-3456, doi:10.1021/es960042g (1996)
- Starr, R. C. & Gillham, R. W.: Denitrification and Organic Carbon Availability in Two Aquifers. *Ground Water* **31**, 934-947, doi:10.1111/j.1745-6584.1993.tb00867.x (1993)
- Strebel, O., Böttcher, J. & Duynisveld, W. H. M.: Identifizierung und Quantifizierung von Stoffumsetzungen in einem Sand-Aquifer (Beispiel Fuhrberger Feld). *DVGW Schriftenreihe Wasser* **73**, 55-72 (1992)
- Stumm, W. & Morgan, J. J.: *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* (Wiley, 1996)
- Tabatabai, M. A. & Bremner, J. M.: Distribution of Total and Available Sulfur in Selected Soils and Soil Profiles. *Agronomy Journal* **64**, doi:10.2134/agronj1972.00021962006400010013x (1972)
- Tesoriero, A. J., Liebscher, H. & Cox, S. E.: Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resources Research* **36**, 1545-1559, doi:10.1029/2000wr900035 (2000)
- Tesoriero, A. J. & Puckett, L. J.: O₂ reduction and denitrification rates in shallow aquifers. *Water Resour. Res.* **47**, W12522, doi:10.1029/2011wr010471 (2011)
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851, doi:10.1021/ac50043a017 (1979)
- Trudell, M. R., Gillham, R. W. & Cherry, J. A.: An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. *Journal of Hydrology* **83**, 251-268, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90155-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(86)90155-1) (1986)
- Tucker, M.: *Methoden Der Sedimentologie.* (Springer, 2001)
- Tufenkji, N.: Modeling microbial transport in porous media: Traditional approaches and recent developments. *Advances in Water Resources* **30**, 1455-1469, doi:<http://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.014> (2007)

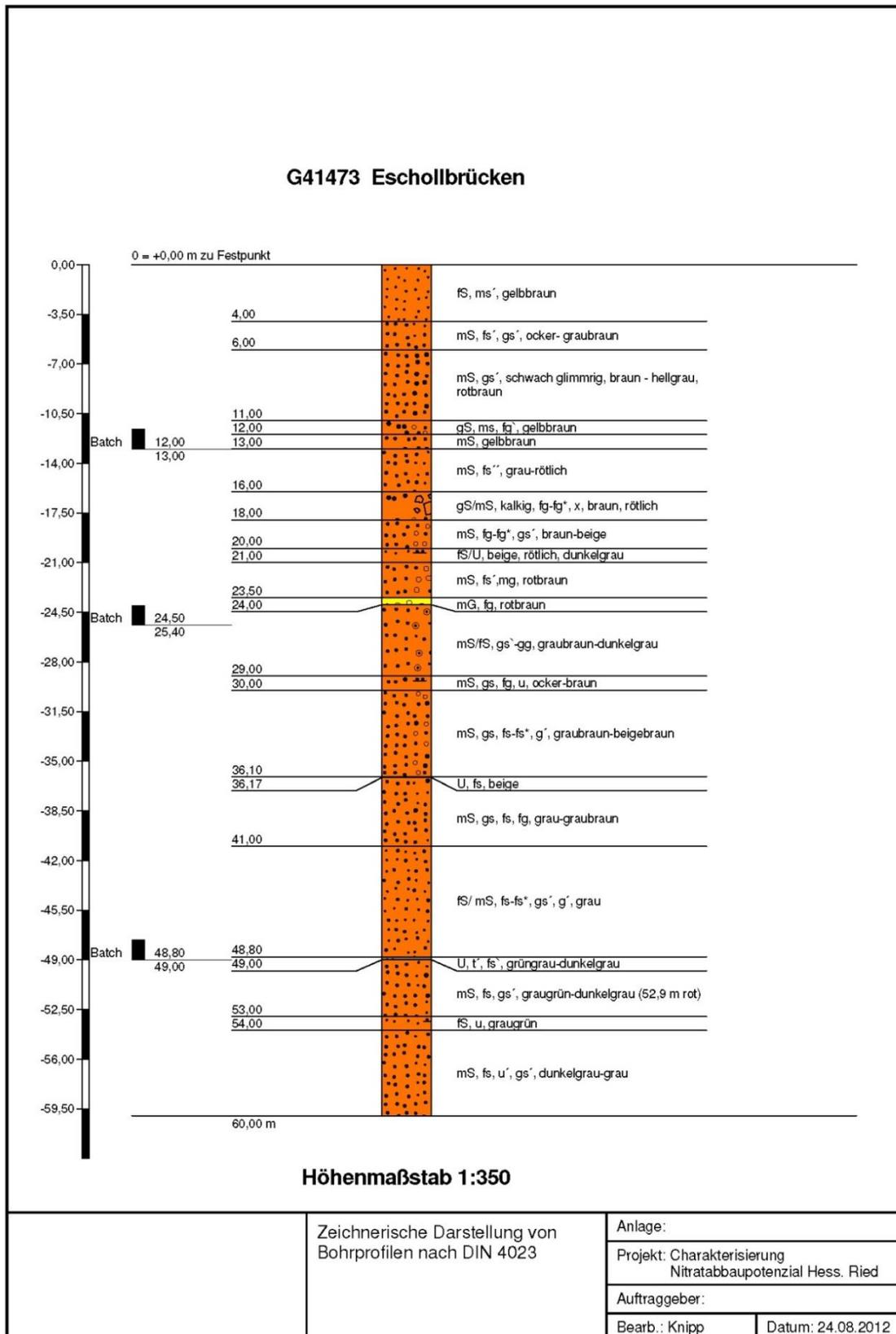
-
- UBA. Bewertung und Optimierung von Grundwasserschutz-Maßnahmenprogrammen nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie. Umweltbundesamt Publikationen **14/2011**, 166 (2011a)
- UBA. Stickstoff - Zuviel des Guten? Broschüren / Faltblätter 42 (2011b)
- UBA. Reaktiver Stickstoff in Deutschland Ursachen, Wirkungen, Maßnahmen. 53 (2015)
- van der Veen, A.: Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten. Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2003)
- Vaughan, D. J.: Sulfide mineralogy and geochemistry. (Mineralogical Society of America, 2006)
- Wagman, D. D.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. (American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1982)
- Weber, F.-A., Bergmann, A., Kämpf, M., Spinola, A., Gerdes, H., Kludt, C., Schüth, C., Allendorf, A., Mikat, H. & Berthold, G.: Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten. Schriftenreihe Grundwasser in Hessen, Heft 1 (2015)
- Weiss, R. F.: The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts **17**, 721-735, doi:[https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9) (1970)
- Wendland, F. & Kunkel, R.: Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes. (Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 1999)
- Weymann, D., Geistlinger, H., Well, R., von der Heide, C. & Flessa, H.: Kinetics of N₂O production and reduction in a nitrate-contaminated aquifer inferred from laboratory incubation experiments. Biogeosciences **7**, 1953-1972, doi:10.5194/bg-7-1953-2010 (2010)
- Weymann, D., Well, R., Flessa, H., von der Heide, C., Deurer, M., Meyer, K., Konrad, C. & Walther, W.: Groundwater N₂O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N₂O accumulation. Biogeosciences **5**, 1215-1226, doi:10.5194/bg-5-1215-2008 (2008)
- Wilkin, R. T. & Barnes, H. L.: Formation processes of framboidal pyrite. Geochim. Cosmochim. Acta **61**, 323-339, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00320-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00320-1) (1997)
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L. & Brantley, S. L.: The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. Geochim. Cosmochim. Acta **60**, 3897-3912, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8) (1996)
- Williamson, M. A. & Rimstidt, J. D.: The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 5443-5454, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90241-0](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90241-0) (1994)
- Wisotzky, F.: Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und Hydrogeochemische Modellierung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen. (Springer, 2011)

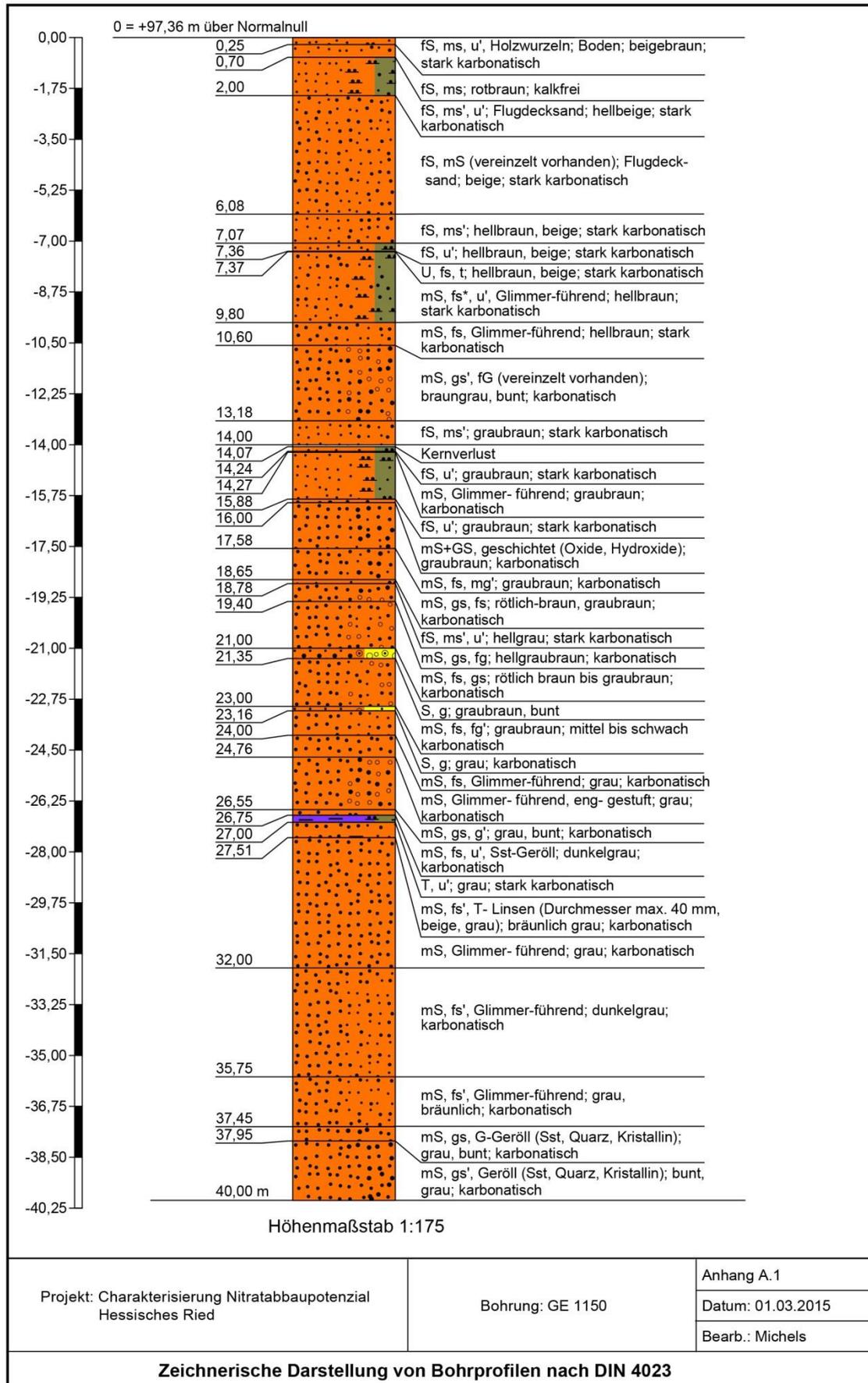
-
- Wisotzky, F.: Bedeutung von Pyritmineralen für die Grundwasserchemie. *Grundwasser*, 1-9, doi:10.1007/s00767-015-0283-y (2015)
- Wisotzky, F., Leson, M., Böddeker, M., Peterwitz, U., Boes, U., Bretthauer, M., Kluge, R., Herzberg, A., Schöpel, M., Meinker, H. & Wessels, P.: Nitratabbaukapazität im Grundwasserleiter der Halterner Sande. *bbr* **06/2011**, 46-52 (2011)
- Wisotzky, F., Wohnlich, S. & Böddeker, M.: Nitratreduktion in einem quartären Grundwasserleiter in Ostwestfalen, NRW. *Grundwasser*, doi:10.1007/s00767-017-0379-7 (2017)
- Wunderlich, A., Meckenstock, R. & Einsiedl, F.: Effect of Different Carbon Substrates on Nitrate Stable Isotope Fractionation During Microbial Denitrification. *Environmental Science & Technology* **46**, 4861-4868, doi:10.1021/es204075b (2012)
- Yu, Z.-G., Göttlicher, J., Steininger, R. & Knorr, K.-H.: Organic sulfur and organic matter redox processes contribute to electron flow in anoxic incubations of peat. *Environmental Chemistry* **13**, 816-825, doi:<https://doi.org/10.1071/EN15091> (2016)
- Zhang, Y.-C., Slomp, C. P., Broers, H. P., Bostick, B., Passier, H. F., Böttcher, M. E., Omoregie, E. O., Lloyd, J. R., Polya, D. A. & Van Cappellen, P.: Isotopic and microbiological signatures of pyrite-driven denitrification in a sandy aquifer. *Chemical Geology* **300-301**, 123-132, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.024> (2012)
- Zhang, Y. C., Slomp, C. P., Broers, H. P., Passier, H. F. & Van Cappellen, P.: Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6716-6726, doi:10.1016/j.gca.2009.08.026 (2009)
- Ziegler, P. A.: European Cenozoic rift system. *Tectonophysics* **208**, 91-111, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(92\)90338-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(92)90338-7) (1992)

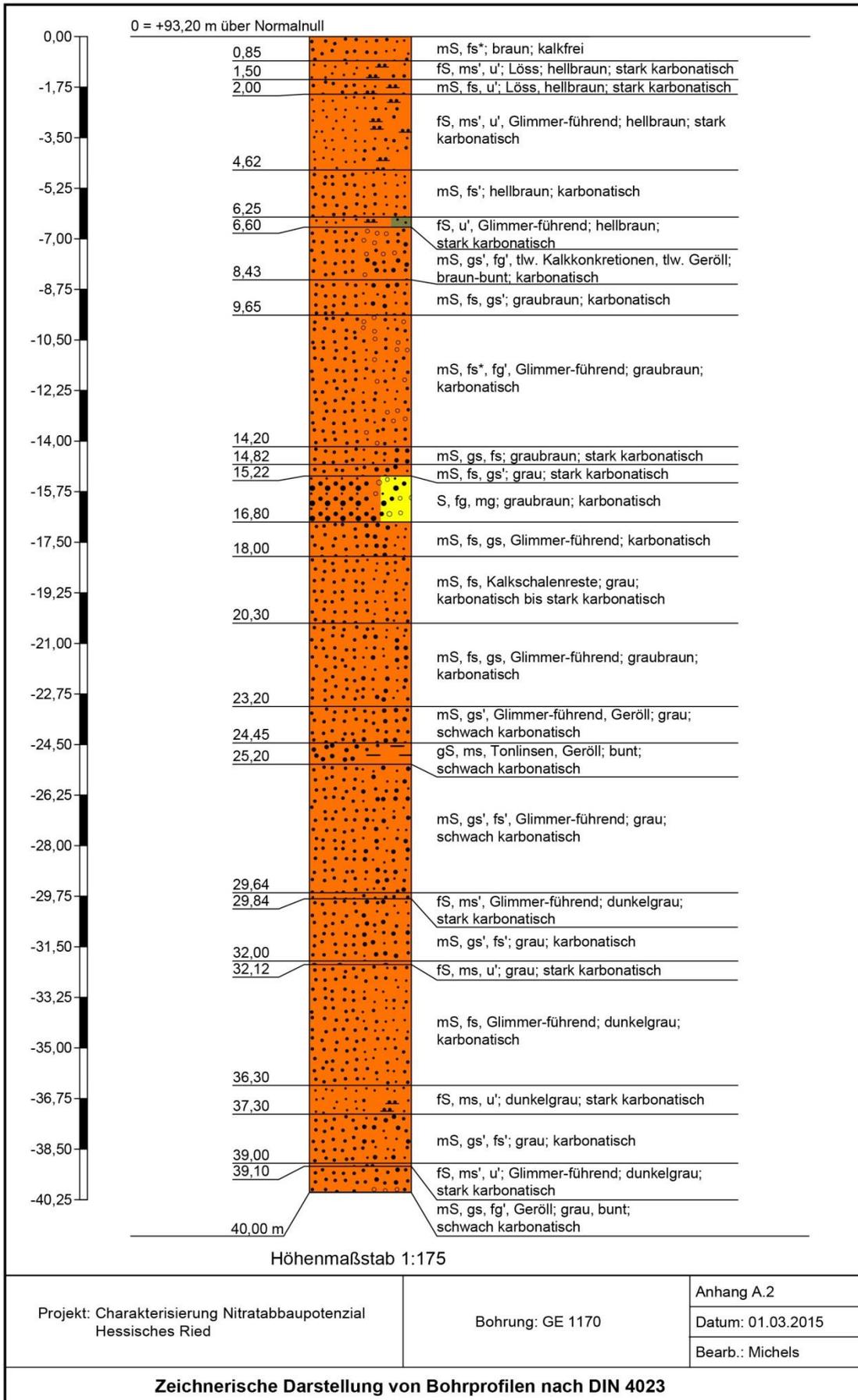
12. Anhang

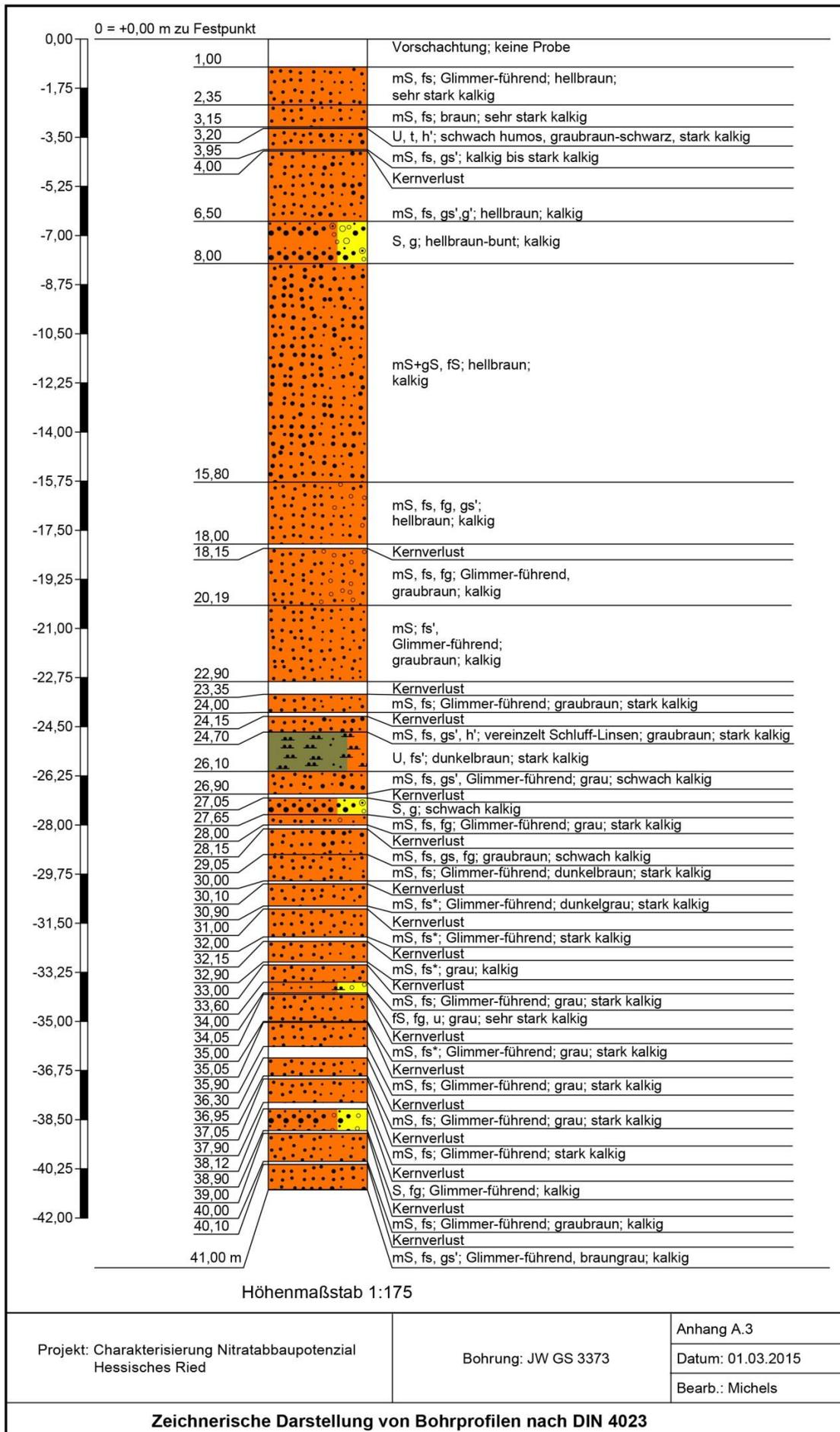
12.1. Anhang 1 – Schichtenverzeichnisse der Bohrungen

Schichtenverzeichnisse ([Knipp \(2012\)](#) und [Michels \(2015\)](#))









12.2. Anhang 2 – Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen

12.2.1. Bohrung Eschollbrücken „G 41473“ (Koordinaten, Gaus-Krüger DHDN, Rechts 34 68 830, Hoch 55 20 900), gebohrt im März 2012

Kohlenstoff-, Gesamtschwefel-, Di-/ Sulfidkonzentrationen

Ansprache	Entnahmetiefe [m u GOK]	mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	mittl. TOC [mg/kg]	mittl. TIC [mg/kg]	mittl. TC [Gew. %]	S _{tot} -Konzentration nach WDRFA [mg/kg]	Sulfid-, Disulfidschwefel - CRS Messung (Eurofins) [mg/kg]
mS; gS', schwach Glimmer	6,0 - 7,0	6,5	1619	13963	1,558	73	3
gS; mS, fG'	11,0 - 12,0	11,5	354	3292	0,365	77	7
braun, ocker, mS	12,0-13,0	12,5	258	3497	0,376	70	2
mS; fS''	13,0 - 15,0	14	393	7181	0,757	86	5
gS; mS, g(kalkig, Quarz, Sandstein)/ Grobsand; ms, fg- stark fg, Geröll	16,0 - 18,0	17	562	2354	0,292	80	7
fS, U (20,4-20,5 und 20,7-20,75)	20,0 - 21,0	20,5	285	4237	0,452	81	5
oxisch, braun, mG,fg	23,5 - 24,0	23,75	458	2032	0,249	83	3
mS; fS /mS; gS' -gG, Kies- vereinzelt vorhanden	24,5 - 25,0	24,75	617	9833,5	1,045	99	3
grau, mS	24,5-25,4	24,95	558	8532,5	0,909	96	5
mS, vorhanden (gS, fG), Schluffstein	29,0 - 30,0	29,5	580,5	10830	1,141	88	4
mS	39,0 - 40,0	39,5	509	5373	0,588	102	16
grau, fS	41,0-42,0	41,5	522	16380	1,690	130	8
U; t', fS'	48,8 - 49,0	48,9	4461,5	41535	4,600	340	2
fS, u	53,0 - 54,0	53,5	825	28400	2,925	253	15

WDRFA-Messergebnisse (6 m bis 24 m u GOK).

Probenbezeichnung	„EB 6,0 - 7,3 m“	„EB 11-12 m“	„EB 12 - 13 m“ (Batchversuch)	„EB 13 - 15 m“	„EB 16 - 18 m“	„EB 20 - 21 m“	„EB 23,5 - 24 m“
Mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	6,5	11,5	12,5	14	17	20,5	23,75
Einheit	[mg/kg]						
SiO ₂	604400	718300	710300	617300	714100	722400	701700
TiO ₂	1100	800	900	1400	700	900	700
Al ₂ O ₃	47100	48100	50400	50500	46900	45400	52300
Al	24927	25456	26673	26726	24821	24027	27679
Fe ₂ O ₃	10100	7500	7400	10400	5800	6600	6600
Fe	7064	5246	5176	7274	4057	4616	4616
MnO	300	100	100	200	100	100	100
Mn	232	77	77	155	77	77	77
MgO	6300	2600	3000	5900	2100	4000	1700
Mg	3799	1568	1809	3558	1266	2412	1025
CaO	78900	24800	26900	65400	17900	26500	16600
Ca	56389	17724	19225	46741	12793	18939	11864
Na ₂ O	10700	12200	12500	11200	9500	9000	9700
K ₂ O	17100	14400	15100	16700	19500	17100	23700
P ₂ O ₅	400	300	400	500	300	400	400

Probenbezeichnung	„EB 6,0 - 7,3 m“	„EB 11-12 m“	„EB 12 - 13 m“ (Batchversuch)	„EB 13 - 15 m“	„EB 16 - 18 m“	„EB 20 - 21 m“	„EB 23,5 - 24 m“
Wc	3970	2710	1560	1520	2590	1500	1920
Co	451	314	184	164	313	172	220
S	73	77	70	86	80	81	83
Cl	139	181	138	156	206	136	255
Cr	n.d.	40	n.d.	39	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	20	22	18	20	21	25	23
Cu	27	24	19	21	19	20	22
Zn	n.d.	n.d.	17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	n.d.	37	39	n.d.	n.d.	43
Rb	59	43	44	56	79	60	94
Sr	189	196	198	209	120	109	122
Zr	34	32	35	43	36	39	32
Ba	330	579	540	370	450	320	689

WDRFA-Messergebnisse (24,5 m bis 54 m u GOK).

Probenbezeichnung	„EB 24,5 - 25,4 m“ (Batchversuch)	„EB 25,4 - 26 m“	„EB 29 - 30 m“	„EB 39 - 40 m“	„EB 41 - 42 m“ (Batchversuch)	„EB 48,8 - 49 m“	„EB 53 - 54 m“
Mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	25	24,75	29,5	39,5	41,5	48,9	53,5
Einheit	[mg/kg]						
SiO2	638900	606700	623900	697900	555800	344600	457100
TiO2	1400	1600	1400	1000	2500	4900	3600
Al2O3	56800	62500	49600	44500	56200	79900	63900
Al	30060	33077	26250	23551	29743	42285	33818
Fe2O3	11000	13500	10900	7800	16400	39400	22300
Fe	7694	9442	7624	5456	11471	27557	15597
MnO	200	200	200	100	300	1000	500
Mn	155	155	155	77	232	774	387
MgO	7300	8800	5100	3700	8100	25400	18200
Mg	4402	5306	3075	2231	4884	15316	10974
CaO	50300	56800	62800	33100	95500	205300	147900
Ca	35949	40595	44883	23656	68253	146727	105703
Na2O	12600	13800	10200	8800	11200	5000	7300
K2O	17700	18900	16500	16800	17700	20100	18000
P2O5	500	500	500	400	600	900	1000
Wc	1220	1140	1250	1960	734	300	522
Co	131	127	139	222	61	n.d.	52
S	96	99	88	102	130	340	253
Cl	139	189	140	150	121	123	122
Cr	60	61	n.d.	38	92	120	66
Ni	40	49	24	31	32	74	41
Cu	27	24	20	22	n.d.	46	27
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	84	47
Se	28	21	25	48	n.d.	n.d.	9
Rb	58	63	57	60	65	91	69
Sr	166	186	202	118	250	474	291
Zr	57	44	40	46	118	101	181
Ba	420	400	360	380	330	270	290

12.2.2. Bohrung Jägersburger Wald „GS 3373“ (Koordinaten, Gaus-Krüger DHDN, Rechts 34 66 220, Hoch 55 07 330), gebohrt im März 2012

Kohlenstoff-, Gesamtschwefel-, Di-/ Sulfidkonzentrationen

Ansprache	Entnahmetiefe [m u GOK]	mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	mittl. TOC [mg/kg]	mittl. TIC [mg/kg]	mittl. TC [Gew. %]	S _{tot} -Konzentration nach WDRFA [mg/kg]	Sulfid-, Disulfidschwefel - CRS Messung (Eurofins) [mg/kg]
mS	6,0 - 7,0	6,5	371	4134,5	0,451	58	2
gS, fG	14,0 - 15,0	14,5	467,5	4296,5	0,476	95	8
mS, GR (Green Rust)	18,0 - 19,0	18,5	499,5	11525	1,202	180	19
graubraun	21,0 - 22,0	21,5	418,5	5483	0,590	216	43
U, t, grau	25,0 - 26,0	25,5	3246,5	32990	3,624	672	76
fS, grau	30,0 - 31,0	30,5	733,5	10765	1,150	448	112
mS, grau	35,0-36,0	35,5	487	10750	1,124	858	123
fS, grau	39,0 - 40,0	39,5	575	14875	1,545	560	117

WDRFA-Messergebnisse (6,0 m bis 22,0 m u GOK).

Probenbezeichnung	„JW 6 – 7 m“	„JW 14 – 15 m“	„JW 18 – 19 m“ (Batchversuch)	„Green Rust, JW 18-19 m“	„JW 21 -22 m“
Mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	6,5	14,5	18,5	18,5	21,5
Einheit	[mg/kg]				
SiO ₂	738700	718400	599600	431600	776200
TiO ₂	700	800	1900	10700	800
Al ₂ O ₃	37800	47500	69700	118400	44900
Al	20005	25138	36887	62660	23762
Fe ₂ O ₃	5200	6200	15300	18800	6200
Fe	3637	4336	10701	13149	4336
MnO	100	100	400	1000	100
Mn	77	77	310	774	77
MgO	2600	3100	9900	15900	3400
Mg	1568	1869	5969	9587	2050
CaO	26100	27300	67100	178800	35200
Ca	18653	19511	47956	127787	25157
Na ₂ O	7400	9800	13900	3100	8700
K ₂ O	16200	19000	23200	12900	16900
P ₂ O ₅	300	300	600	600	400
Wc	1560	1620	975	793	1490
Co	199	187	100	73	177
S	58	95	180	4495	216
Cl	141	233	146	651	135
Cr	n.d.	44	54	488	n.d.
Ni	20	19	29	34	25
Cu	21	17	19	39	21
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	69	n.d.
Se	31	n.d.	20	n.d.	37
Rb	57	68	77	62	59
Sr	92	128	203	336	107
Zr	36	36	63	218	34
Ba	390	430	570	340	250

WDRFA- Messergebnisse (26,0 m bis 40,0 m u GOK).

Proben- bezeichnung	„JW 25 – 26 m“		„JW 30 – 31 m“	„JW 35 -36 m“ (Batchversuch)	„JW 39 – 40 m“
	(Batchversuch) (Knipp, 2012)	(Säule II – Säulenversuch) (Michels, 2015)			
Entnahme- tiefe [m u GOK]	25,5		30,5	35,5	39,5
Einheit	[mg/kg]				
SiO ₂	414000	414000	616200	620200	561000
TiO ₂	4200	4200	1100	1400	1600
Al ₂ O ₃	72700	72700	48900	55700	56800
Al	38475	38470	25879	29478	30060
Fe ₂ O ₃	38900	38900	10500	11700	14300
Fe	27207	27210	7344	8183	10002
MnO	900	900	200	200	300
Mn	697	420,79	155	155	232
MgO	21300	21300	5900	8200	9800
Mg	12843	12840	3558	4944	5909
CaO	167800	167800	60100	65000	88100
Ca	119926	119930	42953	46455	62964
Na ₂ O	7700	7700	10100	9700	11100
K ₂ O	18700	18700	18500	20300	18100
P ₂ O ₅	1100	1100	400	600	600
Wc	333	n.d.	1140	1030	700
Co	n.d.	n.d.	125	112	65
S	672	672	448	858	560
Cl	134	134	137	193	118
Cr	91	91	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	65	65	26	29	35
Cu	42	42	26	18	20
Zn	64	64	n.d.	n.d.	32
Se	n.d.	n.d.	22	22	11
Rb	78	78	61	71	61
Sr	411	411	1798	185	237
Zr	140	140	34	53	43
Ba	370	370	390	400	400

Siebrückstände JW 25–26 m (Säule II – Säulenversuch)

Maschenweite (mm)	Kornstufen (mm)	Einzelrückstand (g)	Einzelrückstand (%)	Siebdurchgang (Gew.-%)
2,0	> 2,0			100
1,0	1,0 – 2,0	2,7	0,54	99,45
0,5	0,5 – 1,0	5,9	1,18	98,27
0,25	0,25 – 0,5	9,4	1,88	96,39
0,125	0,125 – 0,25	49,4	9,89	86,5
0,063	0,063 – 0,125	222,5	44,57	41,93
< 0,063	0,0 – 0,063	209,3	41,93	

12.2.3. Bohrungen nördlich von Eschollbrücken „GE 1150“ (RW: 34 69 313; HW: 55 22 681) gebohrt im März 2014 und

Kohlenstoff-, Gesamtschwefel-, Di-/ Sulfidkonzentrationen

Ansprache	Entnahmetiefe [m u GOK]	mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	mittl. TOC [mg/kg]	mittl. TIC [mg/kg]	mittl. TC [Gew. %]	S _{tot} -Konzentration nach WDRFA [mg/kg]	Sulfid-, Disulfidschwefel - CRS Messung (Eurofins) [mg/kg]
mS, Glimmerführend, grau; karbonatisch	28,0 – 29,0	28,5	702	24820	2,552	126	< 10 (2)
mS, fs', Glimmerführend; dunkelgrau, karbonatisch	34,0 – 35,0	34,5	764	26170	2,693	133	< 10 (3)

WDRFA-Messergebnisse ([Michels, 2015](#))

Probenbezeichnung		GE 1150 28 – 29 m	GE 1150 34–35 m
Entnahmetiefe [m u GOK]		28,0 – 29,0	34,0 – 35,0
SiO ₂	Gew.-%	50,80	48,16
TiO ₂	Gew.-%	0,14	0,16
Al ₂ O ₃	Gew.-%	4,17	4,63
Fe ₂ O ₃	Gew.-%	0,99	1,16
MnO	Gew.-%	0,03	0,03
MgO	Gew.-%	0,92	1,09
CaO	Gew.-%	11,69	12,16
Na ₂ O	Gew.-%	0,80	0,90
K ₂ O	Gew.-%	1,40	1,53
P ₂ O ₅	Gew.-%	0,05	0,05
Si	g/kg	237,51	225,17
Ca	g/kg	83,55	86,91
Al	g/kg	22,07	24,50
Fe	g/kg	6,92	8,11
Mg	g/kg	5,55	6,57
Na	g/kg	5,93	6,68
K	g/kg	11,62	12,70
Mn	mg/kg	140,26	140,26
P	mg/kg	218,18	218,18
Ti	mg/kg	839,61	959,56
S	mg/kg	126	133
Cl	mg/kg	105	113
Cr	mg/kg	44	61
Ni	mg/kg	26	33
Cu	mg/kg	n. d.	26
Zn	mg/kg	28	27
Rb	mg/kg	49	56
Sr	mg/kg	230	258
Zr	mg/kg	53	60
Ba	mg/kg	310	330

12.2.4. Bohrungen nördlich von Eschollbrücken „GE 1170“ (RW: 34 68 592; HW: 55 21 521), gebohrt im März 2014

Kohlenstoff-, Gesamtschwefel-, Di-/ Sulfidkonzentrationen

Ansprache	Entnahmetiefe [m u GOK]	mittlere Entnahmetiefe [m u GOK]	mittl. TOC [mg/kg]	mittl. TIC [mg/kg]	mittl. TC [Gew. %]	S _{tot} -Konzentration nach WDRFA [mg/kg]	Sulfid-, Disulfidschwefel - CRS Messung (Eurofins) [mg/kg]
mS, fs, gs', Glimmerführend, graubraun; stark kalkig	23,0 – 24,0	23,5	722	8584	0,931	182	12
mS, fs*, Glimmerführend, grau; stark kalkig	34,0 – 35,0	34,5	845	36830	3,768	219	30
mS, fs, Glimmerführend, grau; stark kalkig	36,0 – 37,0	36,5	1524	41740	4,326	776	65

WDRFA-Messergebnisse

Probenbezeichnung		GE 1170 23 – 24 m	GE 1170 34–35 m „Säule I – Säulenversuch“	GE 1170 36–37 m
Entnahmetiefe [m u GOK]		23,0 – 24,0	34,0 – 35,0	36,0 – 37,0
SiO ₂	Gew.-%	60,89	43,81	39,84
TiO ₂	Gew.-%	0,13	0,14	0,25
Al ₂ O ₃	Gew.-%	5,91	4,23	4,66
Fe ₂ O ₃	Gew.-%	1,15	1,32	1,89
MnO	Gew.-%	0,03	0,05	0,07
MgO	Gew.-%	0,77	1,04	1,76
CaO	Gew.-%	4,87	16,16	17,77
Na ₂ O	Gew.-%	1,37	0,85	0,72
K ₂ O	Gew.-%	1,97	1,38	1,36
P ₂ O ₅	Gew.-%	0,04	0,06	0,08
Si	g/kg	284,69	204,83	186,27
Ca	g/kg	34,81	115,49	127,00
Al	g/kg	31,28	22,39	24,66
Fe	g/kg	8,04	9,23	13,22
Mg	g/kg	4,64	6,27	10,61
Na	g/kg	10,16	6,31	5,34
K	g/kg	16,35	11,46	11,29
Mn	mg/kg	140,26	233,77	327,28
P	mg/kg	174,54	261,81	349,08
Ti	mg/kg	779,64	839,61	1 499,31
S	mg/kg	182	219	776
Cl	mg/kg	127	118	106
Cr	mg/kg	63	n. d.	70
Ni	mg/kg	34	24	32
Cu	mg/kg	22	26	27
Zn	mg/kg	26	29	39
Rb	mg/kg	70	48	50
Sr	mg/kg	159	322	330
Zr	mg/kg	37	171	123
Ba	mg/kg	430	220	300

Siebrückstände GE 1170 34–35 m (Säule I – Säulenversuch)

Maschenweite (mm)	Kornstufen (mm)	Einzelrückstand (g)	Einzelrückstand (%)	Siebdurchgang (Gew.-%)
2,0	> 2,0			100
1,0	1,0 – 2,0	2,7	0,46	99,56
0,5	0,5 – 1,0	5,1	0,86	98,7
0,25	0,25 – 0,5	11,2	1,89	96,81
0,125	0,125 – 0,25	53,4	8,99	87,82
0,063	0,063 – 0,125	481,5	81,05	6,77
< 0,063	0,0 – 0,063	34,7	5,84	0,93

12.3. Anhang 3 – Zusammenstellung der untersuchten Grundwassermessstellen

Bezeichnung (ID), Lage (Koordinaten: Gaus-Krüger DHDN) und Ausbau der untersuchten Grundwassermessstellen sowie Zusammenfassung der Ergebnisse der Multiparametermessungen (Multiparametersonde „YSI Professional Plus“) in 33 Grundwassermessstellen. Die 8 Messstellen, in denen im Rahmen der Studie Grundwasserprobenahmen durchgeführt wurden, sind fett markiert.

ID	Rechts	Hoch	Multiparametermessung (Mittelwerte, Intervall 0,5 m)								
			FOK [m u. GOK]	FUK [m u. GOK]	Datum	T [°C]	pH	DO [mg/l]	Eh [mV]	ELF [µS/cm]	NO ₃ ⁻ [mg/l]
G42040	3.468.760	5.517.760	17,80	18,80	-	-	-	-	-	-	-
G42050	3.470.120	5.517.330	18,20	19,20	-	-	-	-	-	-	-
13162	3.469.130	5.516.280	9,60	11,60	-	-	-	-	-	-	-
12681	3.467.830	5.522.730	18,20	19,20	-	-	-	-	-	-	-
12759	3.464.760	5.528.030	5,00	8,00	-	-	-	-	-	-	-
Multiparametermessung, anoxisch Eh < 200 mV											
11781	3.463.189	5.536.031	3,00	11,00	04.07.'12	9,7	7,9	0,1	196	714	2,1
11880	3.469.079	5.530.026	26,00	32,00	04.07.'12	12,5	7,7	0,1	136	998	5,7
12473	3.454.900	5.525.760	2,00	49,00	26.06.'12	12,1	7,2	0,2	199	994	1,6
12511	3.462.730	5.528.456	6,00	10,00	27.07.'12	11,0	6,8	0,1	190	1009	1,7
13025	3.469.793	5.511.215	6,00	10,00	27.07.'12	11,0	7,0	0,0	114	1131	6,0
13470	3.460.000	5.499.520	10,00	15,00	26.06.'12	11,5	7,3	0,0	177	1147	1,5
13581	3.473.590	5.497.960	6,00	10,00	04.07.'12	11,1	6,8	0,2	137	847	3,6
13676	3.469.050	5.499.950	10,00	13,00	16.07.'12	11,8	7,0	0,8	120	745	6,1
13704	3.468.770	5.500.920	10,00	13,00	16.07.'12	12,2	7,1	0,1	147	691	4,1
13801	3.471.240	5.504.660	9,00	15,00	16.07.'12	11,4	6,9	0,2	185	1197	5,1
15153	3.467.590	5.517.870	5,00	8,00	27.07.'12	12,5	6,8	0,2	186	1177	3,3
HW3373	3.466.220	5.507.330	21,00	24,00	12.09.'12	22,0	7,4	0,5	172	376	2,5
Multiparametermessung, oxisch Eh > 200mV											
12101	3.473.230	5.540.070	13,00	20,00	04.07.'12	10,0	7,7	4,3	257	339	54,0
12559	3.473.860	5.519.160	15,50	18,50	16.07.'12	11,7	7,2	6,5	235	592	48,4
12592	3.473.270	5.520.540	25,00	29,00	16.07.'12	11,1	7,6	9,2	268	1380	66,8
12739	3.472.520	5.526.070	18,00	21,00	16.07.'12	11,5	7,5	1,6	230	549	4,1
12924	3.462.168	5.516.172	3,80	10,80	26.06.'12	12,2	7,2	2,6	308	830	15,8
13032	3.464.320	5.511.390	7,00	12,00	26.06.'12	11,7	7,3	1,2	309	839	16,0
13496	3.455.900	5.504.050	5,00	20,00	26.06.'12	11,6	7,3	0,1	218	1080	2,8
14081	3.463.560	5.495.680	9,00	15,00	26.06.'12	11,5	7,3	0,1	398	946	39,3
15146	3.459.625	5.539.723	6,00	10,00	27.07.'12	11,4	7,1	2,5	343	597	5,7
15151	3.464.038	5.521.708	7,00	10,00	27.07.'12	12,9	7,0	0,1	334	901	4,7
HW 12706	3.472.330	5.523.810	23,00	26,00	16.07.'12	10,3	7,8	10,2	235	544	36,4
HW 40621	3.472.845	5.524.399	16,00	36,00	02.08.'12	12,4	7,6	8,9	405	1684	33,9
HW 40890	3.470.980	5.523.847	10,00	34,00	02.09.'12	11,0	6,9	3,9	535	661	136,8
HW 40901	3.470.486	5.523.455	7,00	29,00	02.09.'12	11,3	7,0	7,7	362	1257	45,3
HW 40910	3.468.419	5.523.679	5,30	19,30	02.08.'12	11,9	7,5	2,8	370	1348	124,9
WHR 3100	3.465.120	5.509.545	5,10	7,10	24.05.'12	12,7	7,2	1,0	380	719	2,1
WHR 3111	3.464.923	5.509.541	5,10	7,10	24.05.'12	11,8	7,1	3,6	326	671	4,7
WHR 3112	3.464.923	5.509.541	13,10	15,10	24.05.'12	12,1	7,3	1,8	326	550	0,9

Multiparametermessung (Mittelwerte, Intervall 0,5 m)											
ID	Rechts	Hoch	FOK [m u. GOK]	FUK [m u. GOK]	Datum	T [°C]	pH	DO [mg/l]	Eh [mV]	ELF [μS/cm]	NO ₃ ⁻ [mg/l]
Multiparametermessung, Redoxsprung (Mittelwerte in der Filterstrecke ober- und unterhalb des Redoxsprungs)											
12947	3.469.039	5.507.872	8,70 (Redoxsprung 13,00m)	13,70	16.07.'12	12,8	6,8	0,1	273	929	28,7
						12,9	6,8	0,1	44	937	3,9
G40881	3.468.997	5.523.634	9,00 (Redoxsprung 18,00m)	45,00	12.11.'13	11,8	7,7	6,6	220	572	19,0
						11,4	7,8	0,3	159	634	1,6
G41351	3.469.523	5.521.378	8,00 (Redoxsprung 13,00m)	60,00	02.09.'12	11,1	6,7	3,7	207	580	35,0
						10,7	7,0	1,7	122	469	14,0