

Heterogenität der Denitrifikation in einem pleistozänen Aquifer der norddeutschen Tiefebene

M. PÄTSCH, W. WALTHER und K. HEBLACK

Abstract

Heterogeneity of denitrification in a pleistocene aquifer in Northern German low plain area

The covered subject of the investigations was drilled sediment material from the aquifer of the catchment area of well field A, waterworks Thußfeld. Physical and chemical investigations, as grain size distribution analyses, determination of loss of ignition and determination of carbon and sulphur species were carried out. The aquifer is hydraulically relatively uniform but geochemically heterogeneous. Carbon species and sulphur species are distributed heterogeneously over the depth and over the area. Batch- and column experiments were carried out to determine the nitrate turnover of the material sampled from different locations and different depths (between 3 and 40 m below surface). The nitrate turnover processes shows, as the sulphur species, a marked depth distribution. In surface-near zones (< 14 m below surface) smaller values were examined than in deep zones (14 to 35 m below surface) of the aquifer. A zone of reactivity is to be expected below that interface of about 14 m below surface.

Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen war erbohrtes Gesteinsmaterial aus dem Aquifer des Einzugsgebietes der Fassung A des Wasserwerks Thußfeld. Am Material wurden physikochemische Untersuchungen, wie Kornverteilungsanalysen, Glühverlustbestimmung und Ermittlung von Kohlenstoff- und Schwefelspezies ausgeführt. Der Aquifer ist hydraulisch homogen, geochemisch jedoch ausgeprägt heterogen. Kohlenstoffspezies und Schwefelspezies sind vertikal und horizontal heterogen verteilt. Das Nitratabbauverhalten des Gesteinsmate-

rials unterschiedlicher Lokationen und Teufenbereiche (zwischen 3 und 40 Meter unter Gelände) wurde mittels batch- und Säulenversuchen ermittelt. Das Abbauverhalten zeigt eine ausgeprägte Tiefenverteilung. Dabei werden in oberflächennahen Bereichen (< 14 m unter Gelände) geringere Werte als in tiefen Bereichen (14 bis 35 m unter Gelände) des Aquifers erreicht. Eine reaktive Zone ist erst ab einem Grenzhorizont ab etwa 14 m unter Gelände zu erwarten.

Anlass

Zahlreiche Regionen werden seit fünf Jahrzehnten landwirtschaftlich intensiv genutzt. Dabei ist besonders die Veredlungswirtschaft hervorzuheben, deren Nährstoffüberschüsse auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebracht werden. In den Grundwasserlandschaften Nordeuropas werden deshalb oft hohe Konzentrationen von Nährstoffen, z.B. Nitrat festgestellt. Eine Wasserver-

sorgung ist dann häufig nur möglich, weil Wasser gefördert wird, das älter als 50 Jahre ist oder weil im Untergrund Umsatzprozesse ablaufen, die die Nitratkonzentrationen unter dem Trinkwasserstandard halten. Die verschiedenen Prozesse der Denitrifikation sind generell bekannt. Ansätze zur Beschreibung der Heterogenität der Umsatzprozesse und deren Lebensdauer bei gegebener Eintrags- und Strömungssituation im Grundwasser wurden bislang wenig behandelt. An einem Beispiel aus der Norddeutschen Tiefebene wird gezeigt, welche Umsatzreaktionen ablaufen und wie das dafür notwendige reaktive Material im Untergrund verteilt ist.

Hintergrund

Das Untersuchungsgebiet liegt in der Region Vechta / Cloppenburg in der Norddeutschen Tiefebene. Es entspricht dem Einzugsgebiet der Rohwasserfassung A (27 km²) des Wasserwerks Thußfeld (Abbildung 1).

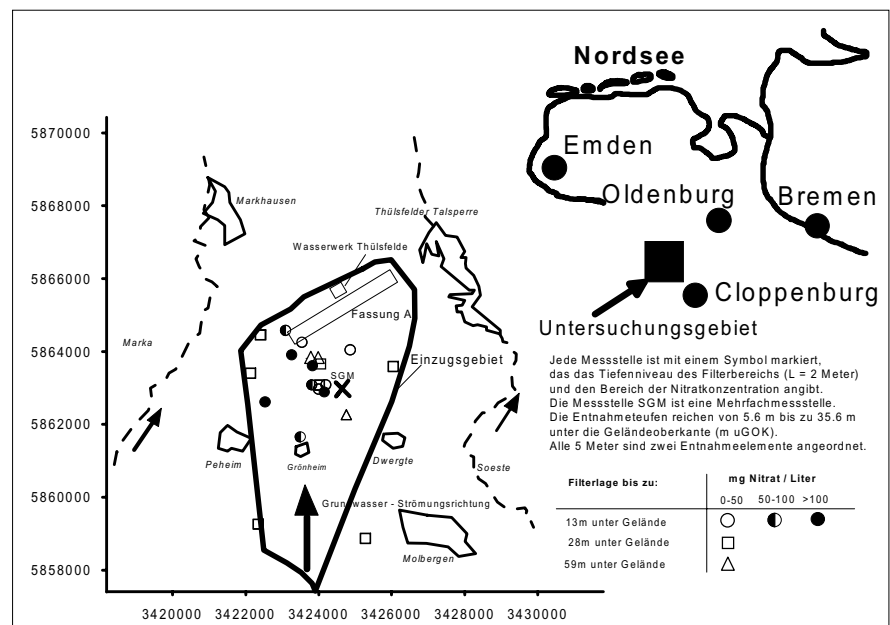


Abbildung 1: Karte des Thußfelder Untersuchungsgebietes mit den Standorten der Beobachtungsmessstellen im Vorfeld.

Autoren: Dipl.-Ing. Matthias PÄTSCH, Karl-Marx-Straße 1, D-38104 BRAUNSCHWEIG, Univ.-Prof. Dr. Ing. Wolfgang WALTHER und Dipl.-Chem. Kerstin HEBLACK, Institut für Grundwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden, Karcher-Allee 8, D-01069 DRESDEN

Pro Jahr werden dort bis zu 6 Millionen m³ aus 17 Brunnen gefördert. Die Filterstrecken der Brunnen liegen zwischen 30 und 80 m unter der Geländeoberkante (m uGOK). Der Eigentümer und Betreiber der Anlage ist der Oldenburgisch-Ostfriesische Wasserverband (OOWV).

Das Einzugsgebiet der Fassung A ist gegenwärtig mit 55% landwirtschaftlicher Nutzfläche bedeckt. Die Region gehört zu den am intensivsten landwirtschaftlich genutzten Gebieten in Deutschland. Nach Untersuchungen aus dem Jahr 1994 beträgt der Stickstoff-Überschuss in der Region etwa 180 kg N/ha*a. Im Einzugsgebiet wechseln auf engem Raum hohe Nitrat-Konzentrationen (bis zu 300 mg/l NO₃⁻), mit niedrigen Konzentrationen (bis zu 0,1 mg/l NO₃⁻). In den Brunnen der Wasserfassung A rangiert der pH-Wert zwischen 5 und 5,7 die Nitratkonzentration liegt zwischen 0,1 und 1,3 mg/l NO₃⁻. Trotz der hohen Belastung ist die Wasserversorgung aus dem Einzugsgebiet noch möglich, weil Wasser gefördert wird, das zum Teil älter als 40 Jahre ist und weil in einigen Bereichen des Untergrundes noch Umsatzprozesse ablaufen, die die Nitratkonzentrationen unter dem Grenzwert halten. Dafür sind überwiegend die heterotroph-chemoorganotrophe Denitrifikation mit organischem Kohlenstoff und die autotroph-chemolithotrophen Denitrifikation mit reduzierten Schwefelverbindungen verantwortlich (siehe hierzu z.B. EPPINGER und WALRAEVENS, 1998; KÖLLE, 1983; POSTMA et al., 1991; HISCOCK et al., 1991; VAN BEEK, 1990).

Geologie

Im Gebiet reichen quartäre und tertiäre Ablagerungen bis in Tiefen von ca. 100 - 170 m. Oberflächennah stehen überwiegend glazifluviale Sande und räumlich relativ eng begrenzt Geschiebelehme an. Die tieferen Schichten bis ca. 100 m werden im wesentlichen von Feinsanden gebildet, die eine Mächtigkeit von 30 bis 50 m erreichen. Teilweise können Mittel- und Grobsandeinlagerungen vorkommen. In den Sanden ist ein nahezu einheitlicher Grundwasserkörper ausgebildet. Die Mächtigkeit des oberen Grundwasserraumes beträgt zwischen ca. 70 m und 120 m. Die Grundwasser-

flurbstände liegen zwischen 0.3 und 10 m. Die hydraulische Leitfähigkeit K kann mit ca. $3 \cdot 10^{-4}$ m/s angegeben werden. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit) wurde zu durchschnittlich 80 m/a ermittelt.

Untersuchungen und Ergebnisse

Kornverteilungen, Glühverluste, Gesamtkohlenstoff und Schwefelspecies

Im Einzugsgebiet wurden in der unmittelbaren Umgebung von 16 oberflächennah gelegenen Messstellen (bis 20 m uGOK), sowie einer tiefen Messstelle (bis 40 m uGOK), Gesteinsproben entnommen und geophysikalisch bzw. geochemisch untersucht. Für das vorhandene Gestein wurde ein schmales Körnungsband ermittelt, die Hauptgesteinsart ist als Feinsand anzusprechen. Die aus den Körnungslinien ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte K nach BEYER, 1964 zeigen für den Bereich der gesättigten Zone einen relativ homogenen Aufbau des Aquifers. Die Werte der hydraulischen Leitfähigkeit rangieren zwischen $3,0 \cdot 10^{-4}$ und $3,4 \cdot 10^{-6}$, bei einem Mittelwert von $5,4 \cdot 10^{-5}$ [m/s].

Die ermittelten Glühverluste des Sedimentes sind heterogen über die Tiefe verteilt und weisen in bestimmten Tiefen lokale Maximalwerte auf (Abbildung 2).

Für die Gesteinsparameter Glühverlust, Gesamtkohlenstoff, organischer Kohlenstoff, Gesamtschwefelgehalt sowie Disulfidschwefelgehalt wurden Korrelationsanalysen ausgeführt (siehe Tabelle 1). Die Ergebnisse zeigen eindeutig positiv lineare Zusammenhänge für die Parameter Glühverlust vs. Gesamtkohlenstoff und organischen Kohlenstoff, Gesamtkohlenstoff vs. organischen Kohlenstoff, Gesamtschwefelgehalt vs. Disulfidschwefelgehalt und schwache bzw. keine Zusammenhänge für die Parameter Glühverlust und Gesamtkohlenstoffgehalt vs. Gesamtschwefelgehalt und Disulfidschwefelgehalt.

Batch- und Säulenversuche

An ausgewähltem Material wurden batch- und Säulenversuche zum Umsatz von Nitrat durchgeführt. Erste Ergebnisse dieser Untersuchungen mit Bezug auf die Minderung der Nitrat-Konzentrationen in den Versuchsreaktoren während

Tabelle 1: Koeffizienten r der Pearson Korrelation zwischen Gesteinsparametern.

	Korrelationskoeffizienten r			
	C _{tot}	C _{org}	S _{tot}	DS
GV	0,76	0,94	0,56	0,15
C _{tot}	1	0,99	0,36	0,37
S _{tot}	-	-	1	0,99

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

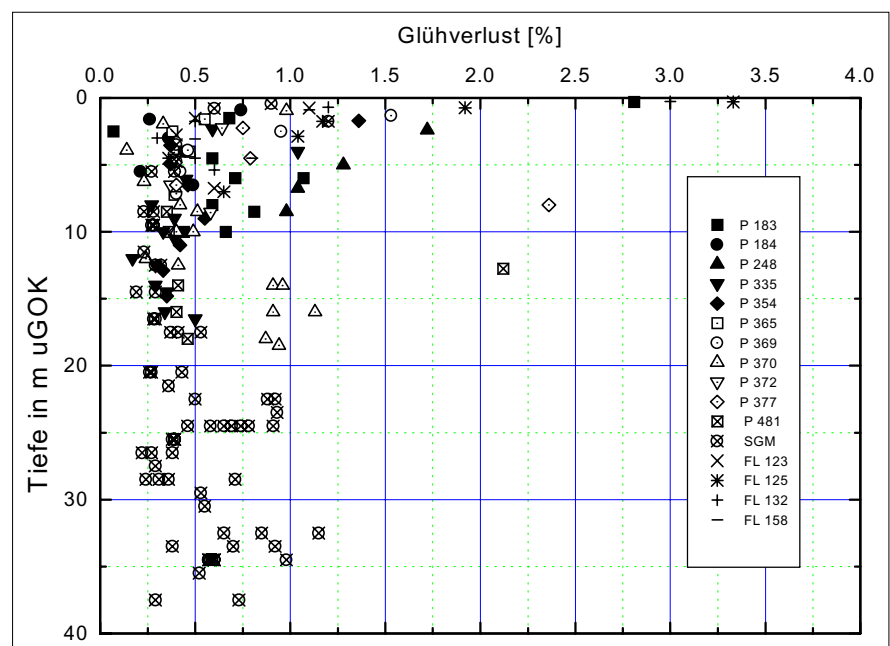


Abbildung 2: Tiefenverteilung der Glühverluste.

Tabelle 2: Ergebnisse von batch- und Säulenversuchen zur Denitrifikation aus Gesteinsmaterial der gesättigten Zone.

Material Probennr.	Teufe muGOK	S _{tot} mg/kg	Abbauleistung Nitrat %
Pi			
T 13.2	9-10	n.b.	11
T 20.2	16-17	n.b.	16
L 21	20-21	100	0
T 26.1	22-23	n.b.	30
L 25 mid	24-25	570	100
T 28.2	24-25	n.b.	80
L 26	25-26	n.b.	50
T 30.2	26-27	n.b.	50
L 29	28-29	2458	n.b.
L 33	32-33	663	100
E 38.1	34-35	n.b.	50
L 35	34-35	3313	n.b.
183	7-9	n.b.	0
370	13-15	340	14
370	15-17	650	77
370	18-19	550	67
P 377	7.0-9.0	529.9	14
P 365	5.5-9.0	17.1	0
P 372	3.5-5.5	15.6	1
P 372	5.5-7.4	10.5	0
P 372	7.6-9.5	32.4	0
P354	2.8-4.3	11.9	0
P354	5.8-7.2	11.8	0
P354	8.0-10.0	23.4	0
P354	10-12	29.2	0
P354	12-13.8	17.2	0
P354	13.8-15.8	11.5	0
P 369	3.0-4.8	17.3	0
P 369	5.0-6.0	11.4	0
P 369	6.0-8.3	21.3	3
P248	7.5-9.5	17.6	3
481	9-11	n.b.	13
481	13-15	n.b.	10
481	15-17	n.b.	12
481	17-19	n.b.	16
483	8-9	n.b.	24
483	12.5-13	n.b.	43

n.b.= nicht bestimmt

der Versuchsdauer sind in *Tabelle 2* dargestellt. Als Maß für die Minderung der Nitratkonzentration wird als Abbauleistung definiert:

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

mit:

C_{END} = Nitrat - Konzentration am Versuchsende [mg/l]

C_{ANF} = Nitrat - Konzentration am Versuchsanfang [mg/l]

Der Massenanteil des Gesamtschwefels, der positiv mit dem Anteil an Disulfidschwefel korreliert, sowie die Abbauleistung sind in der Fläche und über die Tiefe heterogen verteilt. Tendenziell nehmen beide Größen mit der Tiefe zu (*Ab-*

bildung 3). Dieses Verhalten passt gut zu der Identifikation der autotroph-chemolithotrophen Denitrifikation durch Disulfidschwefel als maßgeblicher Prozess im Untersuchungsgebiet.

Fazit

Für die Parameter Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff kann im Untersuchungsgebiet in guter Näherung der einfach zu ermittelnde Parameter Glühverlust als Ersatzparameter angenommen werden. Die Ermittlung der Masse reaktiven Materials (Stoffdepot), das im Aquifer für eine heterotrophe Denitrifikation verfügbar ist, ist nur möglich, wenn es sich bei dem gefundenen organischen Material um leicht metabolisierbaren Kohlenstoff handelt. Da für das untersuchte Gebiet der Nitratabbau mit reduzierten Schwefelverbindungen dominiert, sind noch keine weiteren Untersuchungen ausgeführt worden. Der Glühverlust eignet sich nur bedingt als Indikator für eine potentiell ablaufende autotrophe Denitrifikation (siehe auch Korrelation in *Tabelle 2*). Besser geeignet ist der ebenfalls einfach und wirtschaftlich vertretbar zu ermittelnde Parameter Gesamtschwefelgehalt, der sehr gut mit dem Disulfidschwefelgehalt korreliert (siehe *Tabelle 2*). Im Gebiet werden Gesamtschwefelgehalte zwischen 10 und etwa 3400 mg/kg in der gesättigten Zone gefunden. Aus *Abbildung 3* ergibt sich ein zunehmender Gehalt mit der

Tiefe. Ebenfalls erkennbar ist eine Zonierung des Schwefelgehaltes. Zwei Zonen können betrachtet werden, die Zone 1 von der Grundwasseroberfläche bis 14 m unter Gelände und die Zone 2 von 14 m bis zur maximalen Tiefe von 35 m unter Gelände. In Zone 1 dominieren Schwefelgesamtgehalte < 100 mg/kg, in Zone 2 liegen sie darüber mit einem Maximalwert von ca. 3400 mg/kg. Überträgt man diesen Grenzhorizont zwischen beiden Zonen auf die Darstellung der Tiefenverteilung der Abbauleistung, ergibt sich ein ähnliches Bild. Bis zur Grenztiefe werden Nitrat-Abbauleistungen zwischen 20 und 30 % erreicht, darunter zwischen 30 und 100 %.

Die Auswertungen zu diesen Beobachtungen sind noch nicht abgeschlossen. Schon jetzt ergeben sich für das Untersuchungsgebiet jedoch zweckmäßige Vorschläge, die für die Identifizierung reaktiver Zonen unerlässlich sind. Für die Erfassung der Heterogenität der Umsatzprozesse im Untersuchungsgebiet müssen die Parameter der Grundwasserbeschaffenheit, sowie einfach und wirtschaftlich zu ermittelnde Gesteinsparameter erhoben werden. Dazu eignen sich die Parameter Glühverlust und Schwefelgesamtgehalt in sehr guter Weise. Zum Nachweis der Eignung dieser Ersatzparameter als Indikatoren für eine heterogene Verteilung von Nitratabbaufähigkeit werden zur Zeit Applikationen geostatistischer Ansätze ausgeführt.

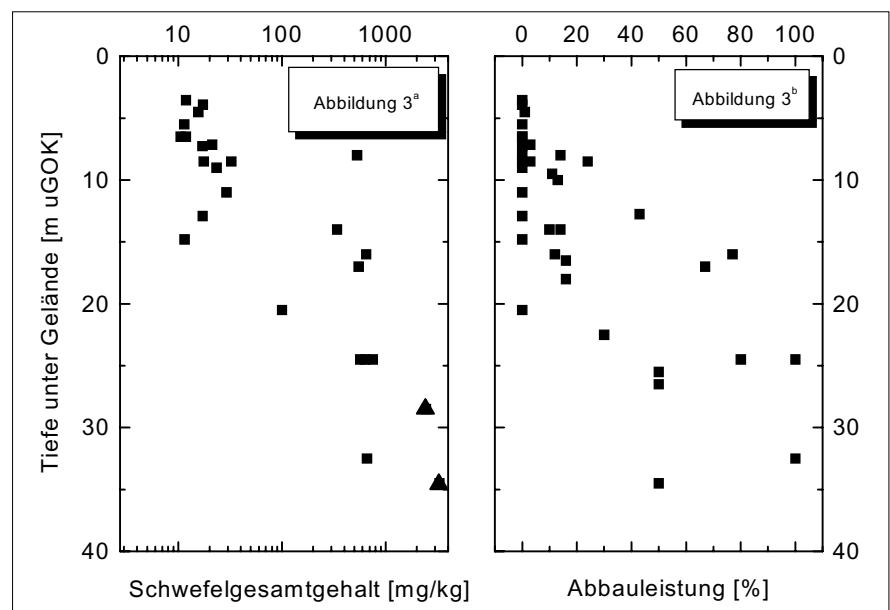


Abbildung 3: ^aTiefenverteilung des Schwefelgesamtgehaltes des Versuchsgesteins. ^bTiefenverteilung der Abbauleistung der batch- und Säulenversuche.

Literatur

- BEYER, 1964: Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilungskurve. WWT 14: Berlin.
- EPPINGER, R. and K. WALRAEVENS, 1998: Mobility and removal of nitrate in heterogeneous Eocene aquifers. Groundwater Quality. Remediation and Protection. Proceedings of the GQ'98 Conference held at Tübingen, Germany, September 1998. IAHS Publ. No. 250. 1998.
- HISCOCK, K.M., J.W. LLOYD and D.N. LERNER, 1991: Review Of Natural And Artificial Denitrification Of Groundwater. Wat.Res. Vol. 25, No. 9, pp. 1099-1111.
- KÖLLE, W., 1983: Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. In: Vom Wasser 61, 125-147.
- POSTMA, D., C. BOESEN, H. KRISTIANSEN and F. LARSEN, 1991: Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modelling. Wat.Resour.Res.27(8). 2027-2045.
- VAN BEEK, C.G.E.M., 1990: Schutz von Trinkwasser-Einzugsgebieten in landwirtschaftlich genutzten Regionen, Erfahrungen in den Niederlanden. In: W. Walther, Hrsg.: Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen. Diffuser Nitratreintrag, Fallstudien, Proceedings Institut für Siedlungswasserwirtschaft, TU Braunschweig, 48, ISSN 0934-9731.

Danksagung

Die Arbeiten wurden unterstützt vom Oldenburgisch-Ostfriesischen-Wasserverband (OOWV); Technischer Leiter: Dipl. - Geol. E. Harms.